

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
COORDENADORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
CIÊNCIA DOS MATERIAIS

ANÁLISE DOS MÉTODOS DE PRECIPITAÇÃO E PRECIPITAÇÃO EM EMULSÃO NA
PRODUÇÃO DE *MASTERBATCH*, PARA POSTERIOR OBTENÇÃO DE
NANOCOMPÓSITOS DE PA6/GNP.

Mateus da Fonseca Pereira

Orientador: Prof^a. Dr^a. Janaina da Silva Crespo

Coorientador: Dr. Tiago Marcelo Reis

Caxias do Sul, 2024

Mateus da Fonseca Pereira

ANÁLISE DOS MÉTODOS DE PRECIPITAÇÃO E PRECIPITAÇÃO EM EMULSÃO NA
PRODUÇÃO DE *MASTERBATCH*, PARA POSTERIOR OBTENÇÃO DE
NANOCOMPÓSITOS DE PA6/GNP.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Janaina da Silva Crespo

Coorientador: Dr. Tiago Marcelo Reis

Caxias do Sul, 2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

P436a Pereira, Mateus da Fonseca

Análise dos métodos de precipitação e precipitação em emulsão na produção de *masterbatch*, para posterior obtenção de nanocompósitos de PA6/GNP. [recurso eletrônico] / Mateus da Fonseca Pereira. – 2024.

Dados eletrônicos.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2024.

Orientação: Janaina da Silva Crespo.

Coorientação: Tiago Marcelo Reis.

Modo de acesso: World Wide Web

Disponível em: <https://repositorio.ucs.br>

1. Nanocompósitos (Materiais). 2. Poliamidas. 3. Precipitação (Química). 4. Grafeno. 5. Materiais - Propriedades mecânicas.. I. Crespo, Janaina da Silva, orient. II. Reis, Tiago Marcelo, coorient. III. Título.

CDU 2. ed.: 620.3

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)
Márcia Servi Gonçalves - CRB 10/1500

Mateus da Fonseca Pereira

ANÁLISE DOS MÉTODOS DE PRECIPITAÇÃO E PRECIPITAÇÃO EM EMULSÃO NA
PRODUÇÃO DE *MASTERBATCH*, PARA POSTERIOR OBTENÇÃO DE
NANOCOMPÓSITOS DE PA6/GNP.

Dissertação de Mestrado submetido à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção de título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Caxias do Sul, 21 de novembro de 2024

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Janaina da Silva Crespo
Orientadora
Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Dr. Tiago Marcelo Reis
Coorientador
Sulbras Moldes e Plásticos

Prof^a. Dr^a. Rosmary Nichele Brandalise
Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Prof^a. Dr^a. Eveline Bischoff
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul (IFRS)

Dr. Renan Demori
Universidade de Caxias do Sul (UCS)

AGRADECIMENTOS

À minha esposa, Patrícia Jesus da Fonseca, pelo companheirismo, cumplicidade e paciência, e por me dar suporte durante toda minha trajetória acadêmica. Sempre ao meu lado, celebrando cada vitória conquistada, e também a cada derrota, dando conselhos e me incentivando para que nunca desistisse.

À minha orientadora, Dr^a. Janaina da Silva Crespo, pelos ensinamentos, por todo tempo dedicado me auxiliando durante a realização deste trabalho e pela paciência.

Ao meu coorientador, Dr. Tiago Marcelo Reis, que me acompanhou durante todas as etapas deste trabalho, por me incentivar a ingressar no mestrado e pela amizade. Sempre me motivou para que buscasse adquirir novos conhecimentos e habilidades, o que foi fundamental para o meu desenvolvimento pessoal e acadêmico.

Ao Dr. Renan Demori, pelas caracterizações, colaborações e sugestões, que contribuíram de forma significativa para a qualidade deste trabalho.

Ao Dr. Guilhermino José Macêdo Fachine e Dr. João Maia pelas caracterizações que contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos professores do PPGMAT que contribuíram para o meu desenvolvimento acadêmico durante as disciplinas.

À CAPES, pela bolsa, possibilitando a realização deste mestrado.

À empresa Sulbras Moldes e Plásticos Ltda. e à FINEP, pelos recursos que possibilitaram a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

RESUMO	11
ABSTRACT	12
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 OBJETIVO GERAL	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 NANOTECNOLOGIA	4
3.2 NANOMATERIAIS	4
3.3 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS	6
3.3.1 Grafeno	8
3.3.2 Poliamida 6	11
3.3.3 Métodos de obtenção dos nanocompósitos poliméricos	14
3.3.4 Nanocompósitos de poliamida com grafeno	18
4 MATERIAIS E MÉTODOS	20
4.1 MATERIAIS	22
4.2 MÉTODOS	22
4.2.1 Micronização	22
4.2.2 Obtenção do <i>masterbatch</i> por meio da mistura por solução	23
4.2.3 Filtração e secagem dos <i>masterbatches</i>	26
4.2.4 Obtenção do nanocompósito por meio da mistura no estado fundido	26
4.2.5 Injeção dos corpos de prova	28
4.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	29
4.3.1 Caracterização da morfologia	29
4.3.2 Caracterização das propriedades térmicas	30
4.3.3 Caracterização reológica	30
4.3.4 Caracterização das propriedades mecânicas	31
4.3.5 Análise estatística	31
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS <i>MASTERBATCHES</i>	33
5.1.1 Microscopia eletrônica de varredura	34
5.1.2 Termogravimetria	37
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS	40
5.2.1 Microscopia eletrônica de varredura	41
5.2.2 Reologia	44
5.2.3 Calorimetria exploratória diferencial	46

5.2.4 Resistência à tração e deformação nominal na ruptura	49
5.2.5 Resistência ao impacto	56
5.2.6 Resistência à flexão e módulo de elasticidade	58
5.2.7 Análise dinâmico-mecânica	64
6 CONCLUSÃO	68
REFERÊNCIAS	70
ANEXO 1	77
ANEXO 2	81

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Tipos de nanomateriais e suas classificações dimensionais. Adaptado de (SALEH, 2020)..	6
Figura 2 – Diferentes tipos de cargas em escala nanométrica. Adaptado de (FU et al., 2019).	7
Figura 3 – Grafeno 2D como precursor para outras estruturas gráficas. Adaptado de (GEIM; NOVOSELOV, 2007).	9
Figura 4 – Representação de alguns tipos de grafeno com base em seu tamanho lateral médio, número de camadas e razão atômica C/O. Adaptado de (WICK et al., 2014).	10
Figura 5 – Diferentes tipos de poliamida. Adaptado de (KAUSAR, 2019).	12
Figura 6 – Síntese da poliamida 6. Adaptado de (SASTRI, 2010).	13
Figura 7 – Representação esquemática dos nanocompósitos. Adaptado de (ESPÍNDOLA; ZLOPASA; PICKEN, 2023).	14
Figura 8 – Obtenção de placas poliméricas a partir de nanocompósito de policarbonato (PC) e sílica pirogênica (FS), produzido por mistura no estado fundido. Adaptado de (YADAV et al., 2017).	15
Figura 9 – Nanocompósito de poliimida (PI) obtido via polimerização <i>in-situ</i> de dianidrido piromelítico (PMDA), 4,4'-Oxidianilina (ODA) e nanocarga. Adaptado de (AI et al., 2020).	16
Figura 10 – Nanocompósito de poliamida 6 com grafeno obtido através da técnica de mistura por solução combinada com mistura no estado fundido (REN et al., 2019).	17
Figura 11 – Fluxograma da produção dos <i>masterbatches</i> .	20
Figura 12 – Fluxograma da produção dos nanocompósitos.	21
Figura 13 – Identificação das amostras.	22
Figura 14 – a) Micronização da PA6, b) PA6 micronizada.	23
Figura 15 – Método de precipitação em emulsão. a) PA6/GNP com adição do óleo mineral, b) formação de emulsão, c) precipitação do <i>masterbatch</i> .	25
Figura 16 – Método de precipitação. a) precipitação durante agitação, b) <i>masterbatch</i> precipitado.	25
Figura 17 – Filtração e secagem dos materiais. a) e b) filtração à vácuo, c) e d) amostras dos <i>masterbatches</i> M-E/G0,22 e M-E/G0,52, respectivamente, após secagem em forno mufla.	26
Figura 18 – Obtenção dos nanocompósitos por mistura no estado fundido. a) homogeneizador termocinético, b), c) e d) Câmara de mistura com PA6 e 5% de <i>masterbatch</i> para produção dos nanocompósitos.	27
Figura 19 – a) injetora pneumática de bancada, b) modelo de corpos de prova para ensaio de resistência à tração, c) modelo de corpos de prova para ensaio de resistência ao impacto, flexão e análise dinâmico-mecânica (DMA).	29
Figura 20 – Fluxograma da análise estatística realizada.	32
Figura 21 – <i>Masterbatches</i> produzidos. a) M-E/G0,22, b) M-E/G0,52, c) M-P/G0,22 e d) M-P/G0,52.	33
Figura 22 – Curvas de TG dos <i>masterbatches</i> .	39
Figura 23 – DTG dos <i>masterbatches</i> .	39
Figura 24 – Micrografias no MEV da PA6 micronizada. a) 80x, b) 250x e c) 1kx de magnificação.	34
Figura 25 – Micrografias no MEV dos <i>masterbatches</i> produzidos pela rota de precipitação em emulsão. Magnificação, a) 250x e b) 1kx para o M-PA6-E, c) 250x e d) 1kx para o M-E/G0,22 e e) 250x e f) 1kx para o M-E/G0,52.	35
Figura 26 – Micrografias no MEV dos <i>masterbatches</i> produzidos pela rota de precipitação. Magnificação, a) 250x e b) 1kx para o M-PA6-P, c) 250x e d) 1kx para o M-P/G0,22 e e) 250x e f) 1kx para o M-P/G0,52.	36
Figura 27 – Viscosidade complexa das amostras estudadas.	44
Figura 28 – Módulo de perda das amostras estudadas.	45
Figura 29 – Módulo de armazenamento das amostras estudadas.	45
Figura 30 – Termograma de DSC de fusão para as amostras.	47
Figura 31 – Termograma de DSC de cristalização para as amostras.	47
Figura 32 – MEV da PA6. Magnificação de 250x, 1kx e 5kx para a), b) e c), respectivamente.	41

Figura 33 – MEV dos nanocompósitos da rota de precipitação em emulsão. Magnificação, a) 1kx e b) 5kx para o PA6-E, c) 1kx e d) 5kx para o E/G0,011 e e) 1kx e f) 5kx para o E/G0,026.	42
Figura 34 – MEV dos nanocompósitos da rota de precipitação. Magnificação, a) 1kx e b) 5kx para o PA6-P, c) 1kx e d) 5kx para o P/G0,011 e e) 1kx e f) 5kx para o P/G0,026.....	43
Figura 35 – Resistência à tração das amostras.	51
Figura 36 – Deformação nominal na ruptura das amostras.	54
Figura 37 – Resistência ao impacto das amostras.	57
Figura 38 – Resistência à flexão das amostras.	60
Figura 39 – Módulo de elasticidade das amostras.....	63
Figura 40 – Curvas de módulo de armazenamento em função da temperatura das amostras.	65
Figura 41 – Curvas de deformação em função da temperatura das amostras.	65
Figura 42 – Curvas de $\tan\delta$ em função da temperatura das amostras.	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição dos <i>Masterbatches</i> produzidos.	23
Tabela 2 – Composição e tempo de mistura dos nanocompósitos produzidos.	28
Tabela 3 – Dados do TG dos <i>masterbatches</i>	40
Tabela 4 – Dados do comportamento de fusão e cristalização das amostras.	48
Tabela 5 – Estatística descritiva da resistência à tração.	49
Tabela 6 – Verificação dos pressupostos para ANOVA de resistência à tração.	49
Tabela 7 – ANOVA a um fator da resistência à tração.	50
Tabela 8 – Teste Post-Hoc de Games-Howell da resistência à tração.	51
Tabela 9 – Estatística descritiva da deformação nominal na ruptura.	53
Tabela 10 – Verificação dos pressupostos para ANOVA da deformação nominal na ruptura.	53
Tabela 11 – ANOVA a um fator da deformação nominal na ruptura.	54
Tabela 12 – Teste Post-Hoc de Tukey da deformação nominal na ruptura.	55
Tabela 13 – Estatística descritiva da resistência ao impacto.	56
Tabela 14 – Verificação dos pressupostos para ANOVA da resistência ao impacto.	56
Tabela 15 – ANOVA a um fator da resistência ao impacto.	57
Tabela 16 – Teste Post-Hoc de Games-Howell da resistência ao impacto.	57
Tabela 17 – Estatística descritiva da resistência à flexão.	58
Tabela 18 – Verificação dos pressupostos para ANOVA da resistência à flexão.	59
Tabela 19 – ANOVA a um fator da resistência à flexão.	59
Tabela 20 – Teste Post-Hoc de Games-Howell da resistência à flexão.	60
Tabela 21 – Estatística descritiva do módulo de elasticidade.	61
Tabela 22 – Verificação dos pressupostos para ANOVA do módulo de elasticidade.	62
Tabela 23 – ANOVA a um fator do módulo de elasticidade.	62
Tabela 24 – Teste Post-Hoc de Tukey do módulo de elasticidade.	63
Tabela 25 – Dados da análise de DMA para as amostras.	66

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Cálculo da massa de óleo residual.....	37
Equação 2 – Cálculo do teor de GNP.....	38
Equação 3 – Cálculo do grau de cristalinidade.	48

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi desenvolver *masterbatches* de poliamida 6 (PA6) com diferentes teores de nanoplaquetas de grafeno (GNP), por meio da técnica de mistura por solução e empregando duas diferentes rotas de precipitação na etapa de remoção do solvente, a precipitação convencional e precipitação em emulsão. Os *masterbatches* obtidos foram diluídos em 5% em massa na PA6 e utilizados para a produção de nanocompósitos de PA6/GNP por mistura no estado fundido. Os materiais produzidos foram caracterizados por ensaios mecânicos, térmicos, reológicos e morfológicos. Os resultados revelaram melhoria em propriedade mecânica para os nanocompósitos de PA6/GNP, mais especificamente em resistência à tração, resistência à flexão e módulo de elasticidade com melhoria de até 26,8%, 19% e 30,3%, respectivamente. Na análise dinâmico-mecânica (DMA), a maioria das amostras com grafeno apresentaram melhoria significativa no módulo de armazenamento para 23°C e 100°C, também apresentaram aumento nos valores da temperatura de deflexão térmica (HDT). Em síntese, os resultados evidenciaram que a adição de nanoplaquetas de grafeno e a escolha da rota de precipitação possuem relevância nas propriedades dos nanocompósitos estudados. A rota de precipitação se mostrou mais atrativa para melhorias em propriedades mecânicas e térmicas, por outro lado a rota de emulsão ofereceu vantagem reológicas e térmicas. Sendo assim, os nanocompósitos de PA6/GNP possuem potencial para aplicações que exigem maior rigidez e tração, bem como aplicações em elevadas temperaturas.

Palavras-chaves: Nanocompósitos poliméricos, poliamida 6 (PA6), nanoplaquetas de grafeno (GNP), precipitação, propriedades mecânicas.

ABSTRACT

The objective of this work was to develop polyamide 6 (PA6) masterbatches with different contents of graphene nanoplatelets (GNP), using the solution mixing technique and employing two different precipitation routes during the solvent removal step, the conventional precipitation and emulsion precipitation. The obtained masterbatches were diluted at 5% by weight in PA6 and used to produce PA6/GNP nanocomposites by melt mixing. The produced materials were characterized through mechanical, thermal, rheological, and morphological tests. The results revealed improvements in the mechanical properties of the PA6/GNP nanocomposites, specifically in tensile strength, flexural strength, and modulus of elasticity, with improvements up to 26.8%, 19%, and 30.3%, respectively. In dynamic mechanical analysis (DMA), most of the graphene samples showed a significant improvement in the storage modulus at 23°C and 100°C, they also showed increased values of heat deflection temperature (HDT). In summary, the results highlighted that the addition of graphene nanoplatelets and the choice of precipitation route are relevant to the properties of the studied nanocomposites. The precipitation route proved to be more attractive for improvements in mechanical and thermal properties, while the emulsion route offered rheological and thermal advantages. Therefore, the PA6/GNP nanocomposites have potential for applications requiring greater stiffness and tensile strength, as well as for high-temperature applications.

Keywords: Polymer nanocomposites, polyamide 6 (PA6), graphene nanoplatelets (GNP), precipitation, mechanical properties.

1 INTRODUÇÃO

Nanocompósitos poliméricos são uma classe de materiais avançados formado pela incorporação de nanopartículas em uma matriz polimérica. Essas nanopartículas podem ser classificadas de acordo com as suas dimensões, zero-dimensional (0D), uni-dimensional (1D) e bi-dimensional (2D). Um ponto marcante na pesquisa sobre nanocompósitos poliméricos foi quando a Toyota em 1990 produziu um nanocompósito de poliamida 6 e argila, o estudo apresentou melhorias significativas em propriedades mecânicas e foi aplicado em peças automotivas (AKPAN et al., 2018; FU et al., 2019). Atualmente os nanocompósitos poliméricos são usados amplamente em diversas indústrias (ABUBAKRE et al., 2023; AL RASHID et al., 2021).

A poliamida 6 (PA6) é um termoplástico semicristalinos classificado como polímero de engenharia e é utilizado em aplicações aeroespaciais, defesa, peças automotivas e embalagens, pois possui boa resistência mecânica, tenacidade, rigidez, resistência ao impacto e resistência à abrasão. Recentemente a PA6 tem sido incluída em pesquisas visando modificações para o aumento da sua performance, para torná-la um material aprimorado aumentando a sua gama de aplicações (HUANG et al., 2020; PISANI et al., 2021).

Uma das maneiras de melhorar a performance da PA6 é a utilização de grafeno, para obtenção de nanocompósitos de PA6/Grafeno. O grafeno é uma nanopartícula bi-dimensional de estrutura hexagonal com propriedades únicas como, condutividade elétrica e térmica, alta resistência mecânica, flexibilidade e grande área superficial. Este nanomaterial quando incorporado de maneira bem dispersa e distribuída na matriz polimérica, resulta em aumento de suas propriedades (KORKEES et al., 2021; MADHAD et al., 2021).

O processamento desempenha um papel fundamental para garantir uma boa incorporação de nanocarga em polímeros, dentre as principais técnicas para obtenção de nanocompósitos poliméricos estão, mistura no estado fundido, mistura por solução e polimerização *in-situ* (HARITO et al., 2019).

Um método promissor para se obter nanocompósitos poliméricos com grafeno é a mistura por solução, onde a nanopartícula é dispersa em um solvente, utilizando métodos como sonicação, e este mesmo solvente é utilizado para solubilizar o polímero. Na etapa seguinte a nanocarga dispersa é incorporada no polímero solubilizado, em seguida o nanocompósito pode ser obtido por meio de precipitação/coagulação ou evaporação do solvente (NAYAK; K. MAHATO; C. RAY, 2019).

Este trabalho tem como finalidade a produção de nanocompósitos de PA6 com nanoplaquetas de grafeno (GNP) e, por meio da técnica de mistura por solução, avaliar qual o melhor método para a etapa de remoção do solvente e como estes métodos auxiliam na incorporação do grafeno na matriz polimérica, analisando as propriedades mecânicas, térmicas, reológicas e morfológicas do nanocompósito obtido. Os métodos avaliados no presente estudo para a remoção de solvente são os de precipitação e precipitação em emulsão. Com isso, o estudo visa melhorar a distribuição e dispersão do GNP na matriz polimérica de PA6 para que resulte em um nanocompósito com propriedades superiores.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste estudo é desenvolver, por duas rotas distintas, *masterbatches* de PA6/GNP que serão utilizados para obtenção dos nanocompósitos, bem como, avaliar as propriedades mecânicas, térmicas, reológicas e morfológicas dos nanocompósitos produzidos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver duas metodologias distintas (precipitação e precipitação em emulsão) utilizando a técnica de mistura por solução para produção dos *masterbatches* de PA6/GNP;
- Elaborar nanocompósitos de PA6/GNP, com diferentes teores de nanoplaquetas de grafeno, a partir dos *masterbatches*;
- Verificar a influência das duas rotas de obtenção dos *masterbatches* nas propriedades mecânicas, térmicas, reológicas e morfológicas dos *masterbatches* e nanocompósitos obtidos.
- Avaliar o efeito dos diferentes teores de GNP nas propriedades mecânicas, térmicas, reológicas e morfológicas dos *masterbatches* e nanocompósitos obtidos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 NANOTECNOLOGIA

Para que uma tecnologia seja considerada de escala nano, é necessário haver controle ou reestruturação da matéria em níveis atômico e moleculares em uma faixa de dimensional de 1 a 100 nm (BHUSHAN, 2017; MALIK; MUHAMMAD; WAHEED, 2023).

Os estudos de nanopartículas não é algo recente e teve início antes de 1925, onde Richard Zsigmondy, laureado com prêmio Nobel, propôs o termo nanômetro para caracterizar o tamanho de partícula. Em 1959 durante o encontro da *American Physical Society*, Richard Feynman, laureado com prêmio Nobel em 1965, introduziu o conceito de manipulação da matéria a nível atômico. Esta conceituação serviu como embasamento para diversos avanços da ciência nesta área, e por conta disto ele é considerado o pai da nanotecnologia moderna (HULLA; SAHU; HAYES, 2015).

A nanotecnologia engloba nanomanufatura, nanomateriais, e aplicações de sistemas físicos, químicos e biológicos em uma escala que vai de átomos ou moléculas para dimensões submicrons, quando estas nanoestruturas são aplicadas e combinadas com sistemas de larga escala podem ocasionar mudanças drásticas nas propriedades, ajudando a solucionar problemas com inovações disruptivas na ciência. Algumas aplicações incluem o desenvolvimento de materiais inteligentes (“*Smart Materials*”), processos de nanomanufatura, avanços eletrônicos, sistema de transporte de fármacos, tecnologias envolvendo energia e tratamento de água, biotecnologia e segurança nacional (BHUSHAN, 2017).

3.2 NANOMATERIAIS

Nanomateriais (NMs), são materiais que possuem pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica variando entre 1 e 100 nm. Os materiais bases, utilizados para obtenção dos nanomateriais, possuem características que independem do seu tamanho, mas no caso dos NMs é diferente, pois o seu pequeno tamanho aumenta a área superficial que influi no aperfeiçoamento de diversas propriedades como, química, elétrica, biológica, mecânica e óptica. Entretanto, se não estabilizados durante sua formação ou aplicação em materiais, os NMs possuem a tendência de se aglomerar, uma vez que sua grande razão entre a área

superficial e o volume aumentam sua energia e reatividade superficial e para amenizar isto ocorre o processo de aglomeração (KARAK, 2019; SALEH, 2020).

Os NMs podem ser sintetizados por duas vertentes a *top-down* e a *bottom-up*. No método *top-down* o material base, em escala macroscópica, é “quebrado” até atingir a escala nanométrica, utilizando principalmente métodos físicos como, moinho de bolas, ablação a laser e outras (PRASAD et al., 2018).

No método *bottom-up* envolve a construção de nanomateriais a partir de átomos ou moléculas. Nesse processo, os componentes químicos são montados e organizados para formar estruturas maiores e mais complexas em escala nanométrica. Esta abordagem utiliza métodos como, deposição atômica de camadas, método sol-gel, sínteses, automontagem molecular e outras (PRASAD et al., 2018).

Para os NMs suas dimensões são de extrema importância e por consequência é a sua principal categorização. Isso é crucial no entendimento de suas características específicas e potenciais campos de aplicação. Acerca das suas dimensões, diversos estudos classificam em 4 grupos, *0-dimensional* (0D), *1-dimensional* (1D), *2-dimensional* (2D) e *3-dimensional* (3D) (SALEH, 2020).

Materiais com todas as suas dimensões, largura, espessura e comprimento na escala nanométrica (abaixo de 100 nm), são os nanomateriais *0-dimensional*. Caso uma destas dimensões estejam acima da escala nanométrica, são os nanomateriais *1-dimensional*. Se apenas uma dimensão possui o tamanho nanométrico, são os nanomateriais *2-dimensional*. Apesar do 3D não possuir suas dimensões em escala nanométrica, eles são considerados nanoestruturados pois na sua estrutura possuem o 0D, 1D ou 2D (POKROPIVNY; SKOROKHOD, 2007; KARAK, 2019). Alguns exemplos de nanomateriais estão na Figura 1 abaixo:

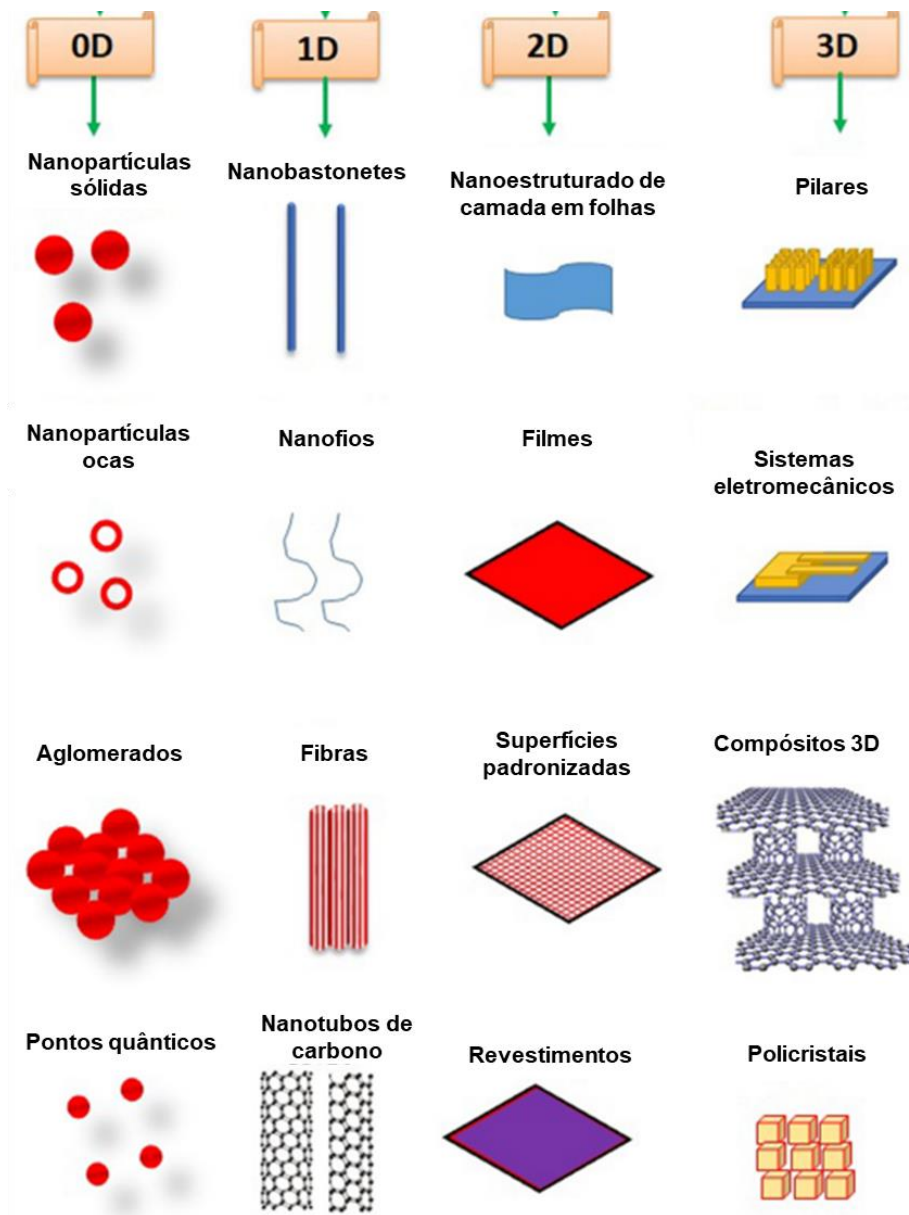


Figura 1 – Tipos de nanomateriais e suas classificações dimensionais. Adaptado de (SALEH, 2020).

3.3 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Nanocompósito representa uma classe de material multifásico onde, uma das fases presente possui pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica (10^{-9} m). Os nanocompósitos são constituídos de uma matriz que é a fase contínua, esta pode ser um material cerâmico, metálico ou polimérico e também possuem um ou mais materiais de reforço, as nanocargas, sendo estes a fase dispersa (descontínua) e são utilizados os nanomateriais 0D, 1D e 2D (OMANOVIĆ-MIKLIČANIN et al., 2020).

Os nanocompósitos possuem como principal vantagem em relação aos compósitos a capacidade de alcançar melhorias em propriedades com baixas concentrações de nanopartículas. Enquanto compósitos necessitam de proporções significativas de material reforçador para obter melhorias notáveis, os nanocompósitos com a utilização de até 5% em massa de nanopartículas demonstram ganhos substanciais que se igualam ao uso de 20% a 30% em massa de material reforçador em compósitos convencionais, tornando a utilização de nano-cargas uma opção atraente e promissora (IDUMAH; OBELE, 2021).

A incorporação de nano-cargas como nanopartículas esféricas, nanofolhas, nanofibras, nanotubos (Figura 2) e entre outras em uma matriz contínua, resulta em propriedades diferentes e aprimoradas em comparação com os seus componentes individuais. Essa estrutura oferece vantagens significativas, como melhorias nas propriedades de resistência mecânica, condutividade e estabilidade térmica, condutividade elétrica, propriedade óptica, propriedade antichama, propriedade antibactericida e resistência química (NASKAR; KEUM; BOEMAN, 2016; PAUL; ROBESON, 2008).

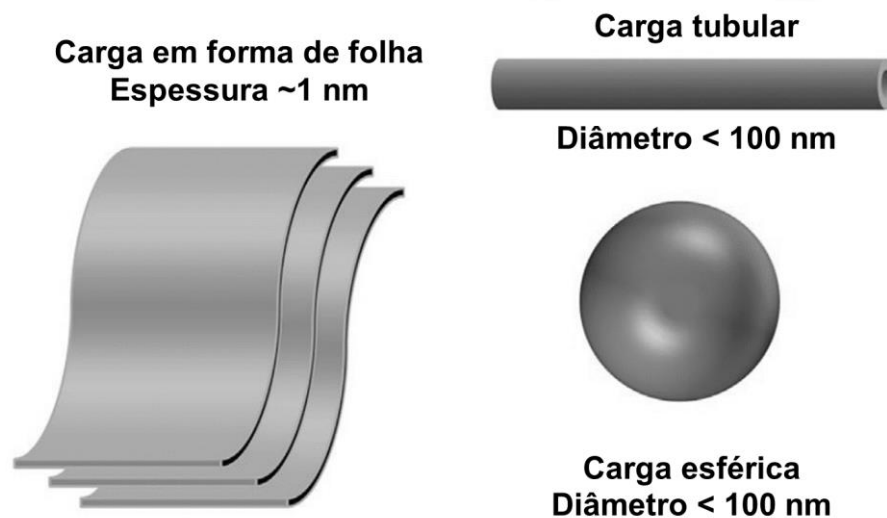


Figura 2 – Diferentes tipos de cargas em escala nanométrica. Adaptado de (FU et al., 2019).

A depender da matriz, os nanocompósitos podem ser classificados em diferentes classes. Dentre estas classes temos os nanocompósitos cerâmicos, metálicos e poliméricos. (SHAMEEM et al., 2021).

Os nanocompósitos poliméricos são particularmente interessantes, pois a eles pode ser adicionada uma nova gama de nano-cargas que proporcionam melhorias enquanto mantém a facilidade de processamento e produção dos polímeros e têm atraído grande atenção devido à

sua versatilidade e ampla aplicação (WINEY; VAIA, 2007). Esses materiais consistem na incorporação de nanopartículas em uma matriz polimérica, como polietileno (PE), polipropileno (PP), poliuretano (PU), poliamida (PA) ou outras. As nanopartículas podem ser de diferentes naturezas, como fulereno (partícula 0D), nanotubo de carbono (nanofibra 1D), argilas, nitreto de boro e grafeno (nanofolhas 2D). Essa combinação confere propriedades únicas aos nanocompósitos poliméricos, em especial as nanofolhas 2D, pois possuem uma elevada área superficial (SUN et al., 2021).

Entre as nanopartículas frequentemente utilizadas em nanocompósitos poliméricos, o grafeno tem atraído bastante atenção nos últimos anos devido as suas propriedades mecânicas, térmicas, óticas, elevada área superficial e condutividade elétrica. Por conta disso o grafeno, quando bem disperso e distribuído de forma homogênea e com uma boa interação interfacial na matriz polimérica, espera-se um incremento nas propriedades dos polímeros (KUMAR; SHARMA; DIXIT, 2020).

Além disto, as propriedades finais dos nanocompósitos de grafeno dependem da configuração em que se encontra esta nanopartícula, como o número de camadas, tamanho lateral e defeitos. O grafeno também pode se aglomerar na matriz polimérica, devido suas interações por força de van der Waals, e isso ocasiona perda em propriedades para o nanocompósito (SUN et al., 2021).

Para a obtenção de nanocompósitos poliméricos é necessário a utilização de técnicas que auxiliam na melhoria da dispersão e distribuição das nanopartículas na matriz polimérica. Algumas das principais técnicas utilizadas são: mistura no estado fundido, mistura por solução e polimerização *in-situ*. O processamento dos nanocompósitos é crucial para alcançar as propriedades finais desejadas. Além disso, a interface entre as nanopartículas e a matriz polimérica também influencia significativamente nas propriedades desejadas (FU et al., 2019).

3.3.1 Grafeno

Novoselov e Geim, foram os primeiros a isolar o grafeno, evidenciado em seu artigo publicado em 2004. O isolamento do grafeno foi realizado utilizando um método que envolve o uso de fita adesiva para realizar clivagem mecânica a partir do grafite até que restasse apenas uma camada de átomos de carbono (NOVOSELOV et al., 2004).

O grafeno é um dos alótropos cristalinos mais simples do carbono, ele é um material bidimensional e de espessura monoatômica, sua estrutura cristalina é hexagonal plana e

formada por ligações de carbonos com hibridização sp^2 . Neste tipo de hibridização as ligações covalentes σ são formadas pelos orbitais $2s$, $2p_x$, e $2p_y$, enquanto a ligação π é formada pelo orbital $2p_z$. Outro fator importante é o fato das ligações σ do tipo sp^2 do grafeno monocamada serem mais resistentes do que as do tipo sp^3 carbono-carbono do diamante, uma vez que elas possuem uma distância interatômica menor de $\approx 1,42 \text{ \AA}$ (TIWARI et al., 2020; YANG et al., 2018).

Segundo Geim e Novoselov, a partir do grafeno 2D é possível construir materiais grafiticos de diferentes dimensionalidades. Pode ser embrulhado para obter-se o fulereno 0D, enrolado para formação de nanotubos de carbono 1D e empilhado para formar o grafite 3D (Figura 3) (GEIM; NOVOSELOV, 2007).

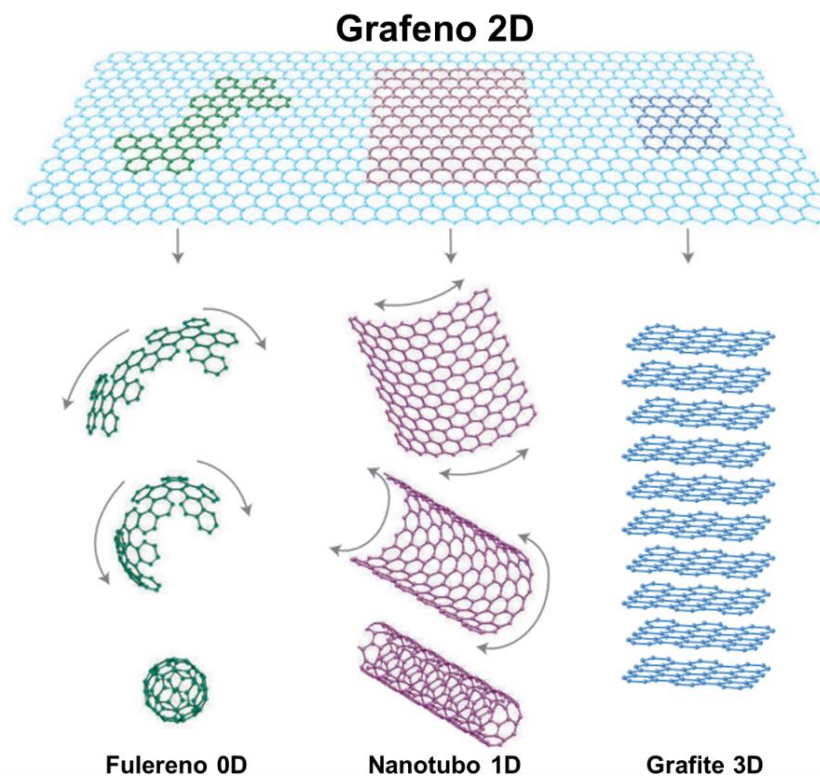


Figura 3 – Grafeno 2D como precursor para outras estruturas grafiticas. Adaptado de (GEIM; NOVOSELOV, 2007).

O grafeno é um material de alto interesse na ciência e na tecnologia por causa do seu potencial de revolucionar uma variedade de campos, devido as suas propriedades singulares. Dentre suas propriedades estão, resistência a ruptura de 42 N/m , módulo de Young de $\approx 1 \text{ TPa}$, área superficial teórica com $2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, condutividade térmica de $\approx 5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$,

transmitância ótica de $\approx 97,7\%$ e mobilidade de elétrons acima de $200.000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ em baixas temperaturas (SUN; FANG; HU, 2020; ZHU et al., 2010).

Há uma diversidade de nanomateriais baseado em grafeno, então para uma melhor distinção, os tipos de grafeno podem ser classificados por algumas principais características como: número de camadas, tamanho lateral médio e a razão atômica de carbono e oxigênio (C/O) (Figura 4) (WICK et al., 2014).

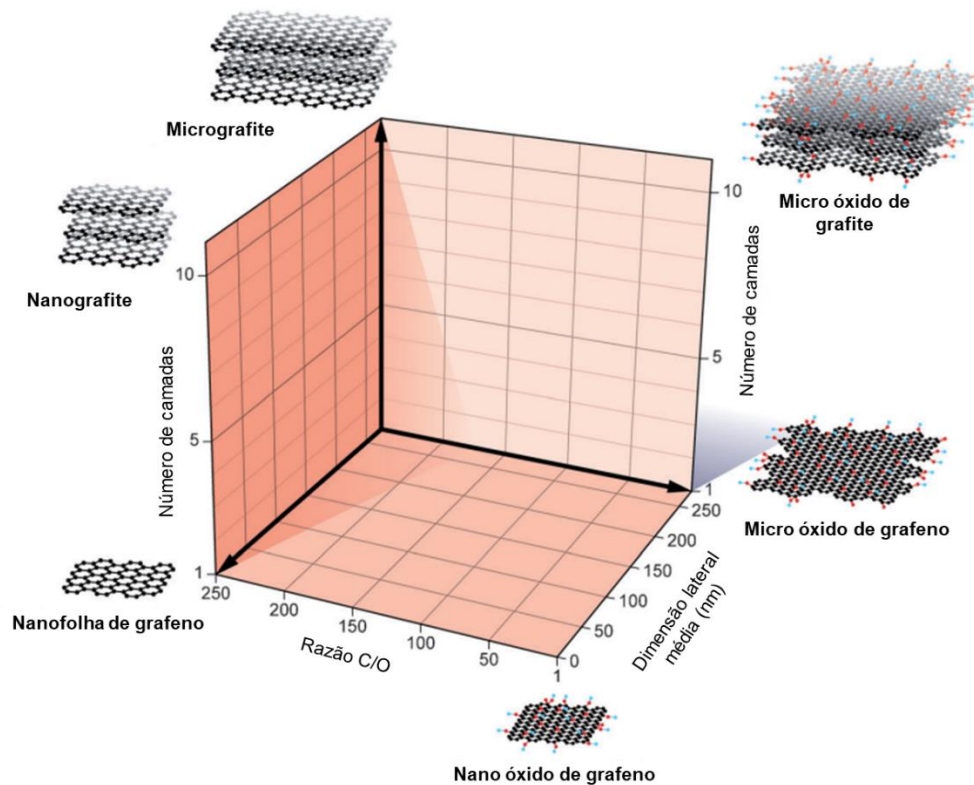


Figura 4 – Representação de alguns tipos de grafeno com base em seu tamanho lateral médio, número de camadas e razão atômica C/O. Adaptado de (WICK et al., 2014).

Em 2017 foi criada, para evitar inconsistência nas definições, a ISO ISO/TS 80004-13:2017 que padronizou a nomenclatura de materiais 2D, classificando alguns tipos de grafeno com base em sua quantidade de camadas e quantidade de oxigênio.

Sendo estes:

- Grafeno monocamada: grafeno com apenas uma camada;
- Grafeno bicamada: grafeno com duas camadas bem definidas empilhadas;
- Grafeno tricamada: grafeno com três camadas bem definidas empilhadas;
- Grafeno de poucas camadas: grafeno com 3 a 10 camadas bem definidas empilhadas;

- Nanoplaquetas de grafeno: grafeno com tamanho lateral de 10 nm a 10 μm e espessura de 1 a 3 nm;
- Óxido de grafeno;
- Óxido de grafeno reduzido.

Os processos de síntese para obtenção do grafeno podem ser divididos em duas categorias, a *top-down* e *bottom-up*. Na *bottom-up* utiliza-se o carbono como o precursor até a obtenção do grafeno. No *top-down* o grafeno é obtido, com utilização de diferentes métodos, a partir do grafite (KUMAR et al., 2021).

Na categoria *top-down* os métodos utilizados são: esfoliação mecânica, esfoliação em fase líquida, esfoliação eletroquímica, processo de oxidação-esfoliação química, redução química e arco de descarga. A categoria *bottom-up* envolve alguns métodos como: deposição química em fase vapor (CVD), crescimento epitaxial, pirólise, síntese química e síntese de grafeno a laser (FARJADIAN et al., 2020; KUMAR et al., 2021).

3.3.2 Poliamida 6

A poliamida, também conhecida como nylon, foi sintetizada pela primeira vez em 1929 pelo químico Carothers na DuPont, e introduzida ao mercado como cerdas de escovas de dente de poliamida 6,6 (PA66) (KOHAN, 1995; CANEVAROLO, 2006; MARK, 2014).

Sua aplicação ganhou uma certa atenção durante a Segunda Guerra Mundial (1939 – 1945), porém sua aplicação ganhou maior escala em 1950 sendo o primeiro polímero de engenharia, já que possui altas propriedades como resistência mecânica, térmica, química e a abrasão (CANEVAROLO JR, 2006; KOHAN, 1995; MARK, 2014).

As poliamidas alifáticas são polímeros termoplásticos semicristalinos e possuem na sua cadeia o grupo funcional amida (-CONH-) (MARK, 2014). A depender dos monômeros utilizados é possível obter diferentes tipos de poliamidas, como poliamida 4,6 (PA46), poliamida 6 (PA6), poliamida 6,6 (PA66), poliamida 6,10 (PA610), poliamida 6,12 (PA612), poliamida 11 (PA11) e poliamida 12 (PA12) (CANEVAROLO JR, 2006). A nomenclatura das poliamidas se origina a partir do número de átomos de carbono presente na diamina seguido do número de átomos de carbono presente no diácido (SASTRI, 2010). Alguns tipos de poliamidas estão representados na Figura 5.

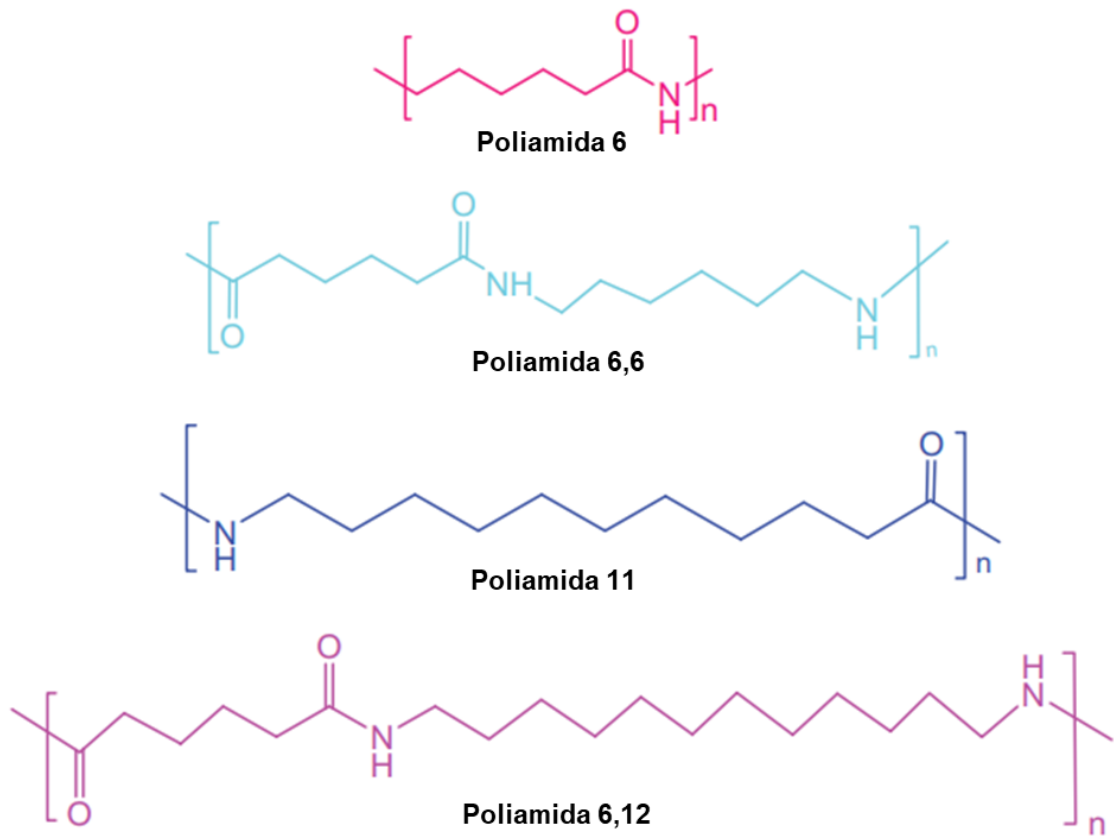


Figura 5 – Diferentes tipos de poliamida. Adaptado de (KAUSAR, 2019).

Polímeros semicristalinos são compostos por uma fase cristalina e uma fase amorfa. A estabilidade térmica, resistência química, dureza e propriedades elétricas são atribuídas a poliamida devido a sua fase cristalina. Enquanto o alongamento e resistência ao impacto são atribuídas a sua fase amorfa (MARK, 2014).

A poliamida 6 pode ser sintetizada pela abertura de anel, catalítica ou por hidrólise, da ϵ -caprolactama para obter-se o ácido ϵ -aminocapróico que rapidamente realiza a polimerização por condensação para obtenção da PA6 (SASTRI, 2010). Reação conforme Figura 6:

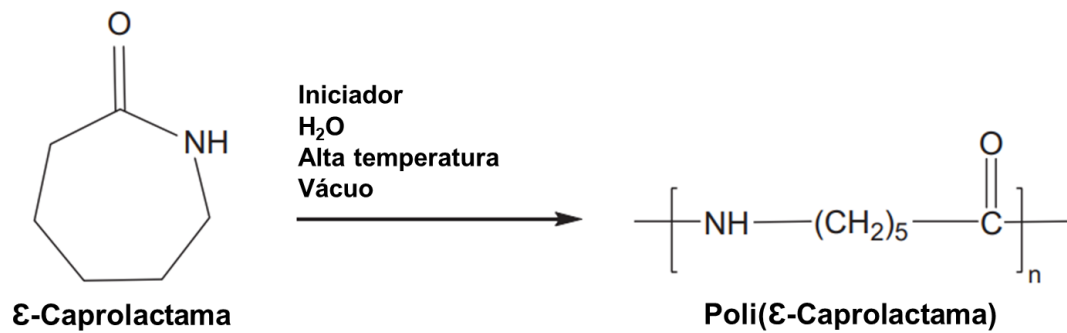


Figura 6 – Síntese da poliamida 6. Adaptado de (SASTRI, 2010).

A estrutura cristalina da PA6 é devido as interações químicas do tipo ligações de hidrogênio entre os grupos funcionais amida, sendo o motivo do seu elevado ponto de fusão (MARK, 2014). A cristalinidade e a estrutura cristalina são fundamentais nas propriedades físicas deste polímero (MURTHY, 2006). Algumas das fases cristalinas monoclinicas da PA6 já foram identificadas por estudos: α , α' , β e γ . Sendo a fase α termodinamicamente estável e a fase β cineticamente favorável (MURTHY, 2006).

Outra característica importante da poliamida é seu comportamento higroscópico. A absorção de umidade faz com que as ligações de hidrogênio entre as cadeias sejam interrompidas para que seja realizado este tipo de interação com as moléculas de água. Normalmente esta absorção ocorre pela fase amorfa da poliamida, agindo como plastificante e melhorando resistência ao impacto e flexibilidade deste polímero. Porém tende a diminuir as propriedades conferidas pela fase cristalina (BENAARBIA; CHRYSOCHOOS; ROBERT, 2014; MURTHY, 2006). A absorção de umidade vai depender muito ao tipo de ambiente em que a poliamida está exposta, pois parâmetros como umidade relativa, temperatura, tempo de exposição e até o tipo da poliamida irão influenciar na taxa de umidade absorvida (KOHAN, 1995).

A poliamida 6 possui um vasto campo de aplicação que incluem: filmes, containers, equipamentos, interruptores, bobinas, ferramentas, peças automobilísticas e entre outras (GALANTY, 1999). Apesar de possuir propriedades satisfatórias, estas ainda possuem espaço para melhorias visando suprir mais demandas do mercado. Uma das alternativas, para o aperfeiçoamento destas propriedades, seria a utilização de nanomateriais visando a produção de nanocompósitos de base PA6 (KAUSAR, 2019).

3.3.3 Métodos de obtenção dos nanocompósitos poliméricos

A técnica utilizada para produção de nanocompósitos poliméricos, ou a combinação delas, é de extrema importância, pois irá implicar na dispersão e interação interfacial final obtida entre o nanomaterial e a matriz polimérica (FU; YAO; YANG, 2015). A dispersão do nanomaterial na matriz influenciará no tipo de estrutura dos nanocompósitos, que para cargas 2D lamelares como o grafeno, podem formar 3 diferentes tipos (Figura 7) (ESPÍNDOLA; ZLOPASA; PICKEN, 2023).

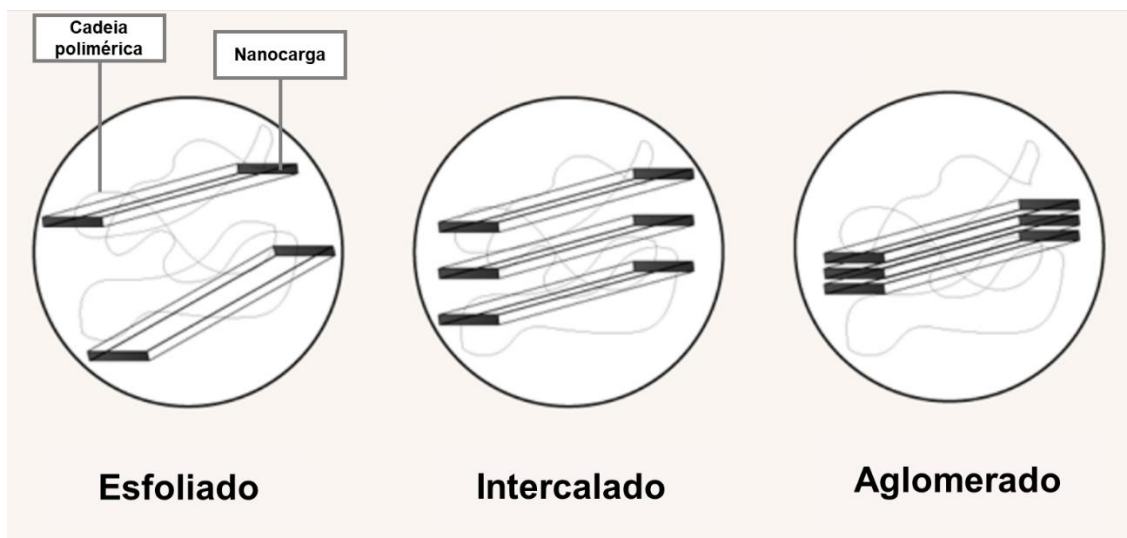


Figura 7 – Representação esquemática dos nanocompósitos. Adaptado de (ESPÍNDOLA; ZLOPASA; PICKEN, 2023).

A estrutura de fase aglomerada é a que possui menor interação interfacial entre a nanopartícula e a matriz, pois ocorre formação de aglomerados, que pode ser ocasionado por incompatibilidade dos materiais ou processamento. Na estrutura intercalada há uma tendência de dispersão, possui melhor interação interfacial que a anterior. A estrutura esfoliada apresenta ótima dispersão e distribuição da nanopartícula na matriz, sendo o melhor cenário em questão de interação interfacial para nanocompósitos com cargas lamelares (POTTS et al., 2011).

As técnicas comumente utilizadas para produção de nanocompósitos poliméricos são, polimerização *in-situ*, mistura no estado fundido e mistura por solução.

3.3.3.1 Mistura no estado fundido

A produção dos nanocompósitos poliméricos por esta técnica ocorre pela mistura da nanopartícula e a matriz polimérica no estado fundido, podendo envolver cisalhamento, fluxo elongacional ou ambos com a utilização de equipamentos de mistura (extrusora, misturador interno, injetora, etc.) visando uma homogeneidade no material, para obtenção de um nanocompósito com boa dispersão e distribuição uniforme (DUC; SON, 2020). Na Figura 8 é possível observar um equipamento que possibilita a mistura por fusão.

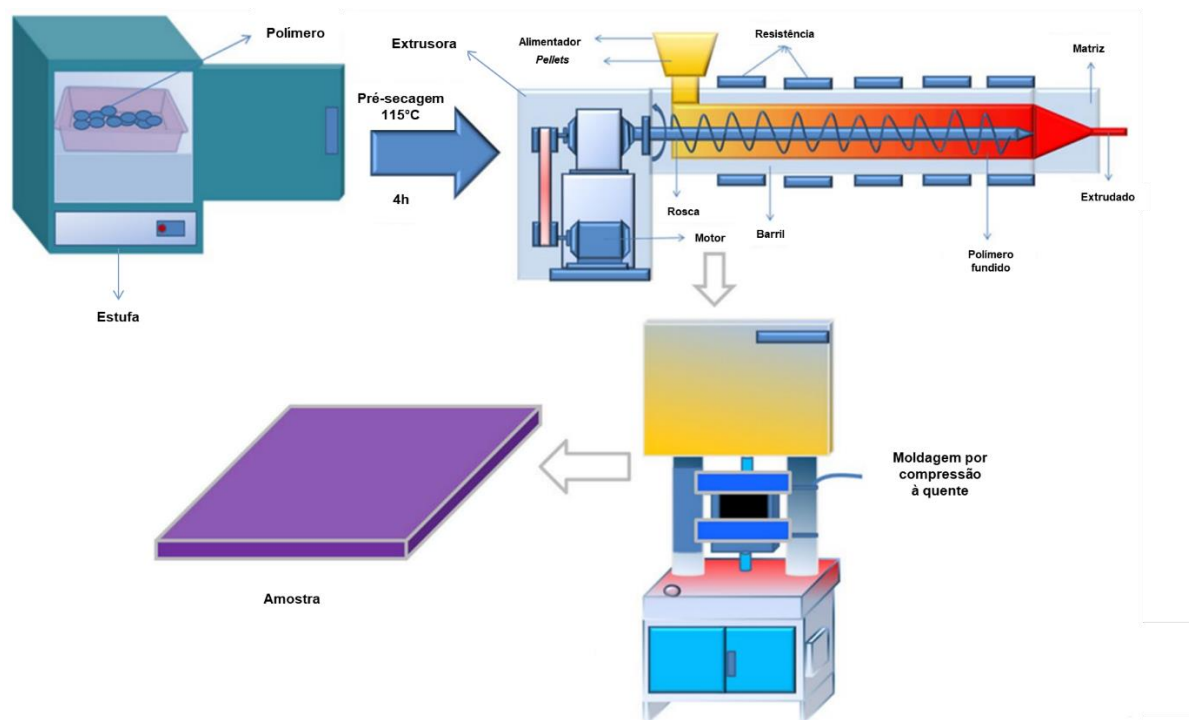


Figura 8 – Obtenção de placas poliméricas a partir de nanocompósito de policarbonato (PC) e sílica pirogênica (FS), produzido por mistura no estado fundido. Adaptado de (YADAV et al., 2017).

3.3.3.2 Polimerização *in-situ*

Nessa técnica a nanopartícula é inicialmente dispersada no monômero com baixa viscosidade, permitindo que os monômeros se adsorvam na superfície da nanopartícula. Em seguida é realizado o processo de polimerização e durante este processo as cadeias poliméricas formadas auxiliam na dispersão e distribuição da nanocarga. A formação de nanocompósitos esfoliados é altamente beneficiado por esta técnica, formando uma ótima interação interfacial (CHEN et al., 2018). Exemplificação da técnica de polimerização *in-situ* para obtenção de nanocompósitos de poliimida na Figura 9.

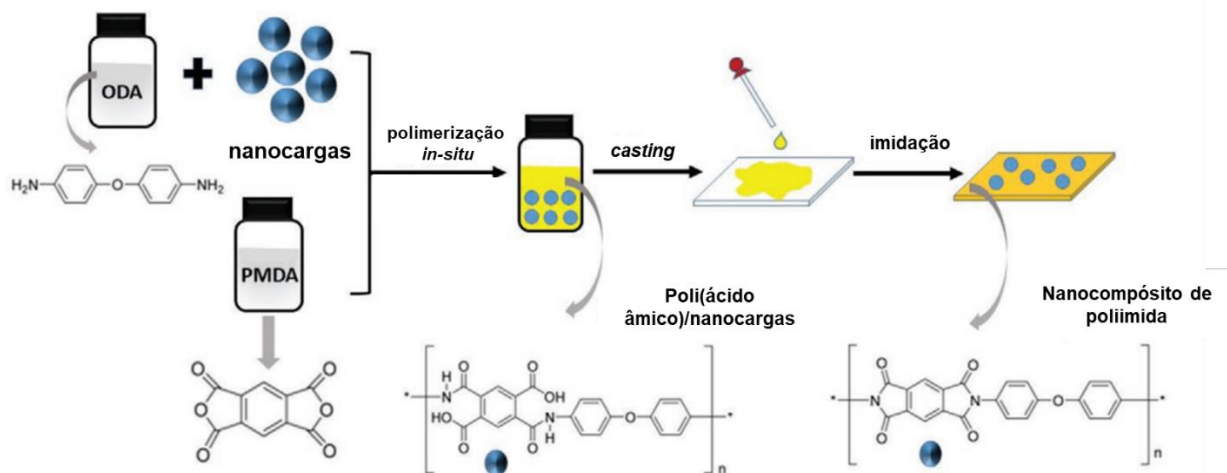


Figura 9 – Nanocompósito de poliimida (PI) obtido via polimerização *in-situ* de dianidrido piromelítico (PMDA), 4,4'-Oxidianilina (ODA) e nanocarga. Adaptado de (AI et al., 2020).

3.3.3.3 Mistura por solução

Está é uma técnica simples que consiste na mistura da matriz polimérica e nanocarga em meio a um solvente orgânico. Inicialmente é preparado uma solução de polímero, utilizando um solvente adequado para isto, em seguida é realizada a dispersão da nanocarga em um solvente, geralmente o mesmo utilizado para solubilização do polímero, para que depois ambas as soluções sejam misturadas com auxílio de equipamentos de homogeneização em fase líquida, geralmente ultrassom, permitindo uma melhor incorporação da nanocarga na matriz polimérica. A etapa final para obtenção do nanocompósito é a remoção do solvente, que pode ser realizado por evaporação ou precipitação (LAWAL, 2020; PINTO et al., 2023). A Figura 10 apresenta a utilização desta técnica em conjunto com mistura no estado fundido para obtenção de nanocompósito de PA6 com grafeno.

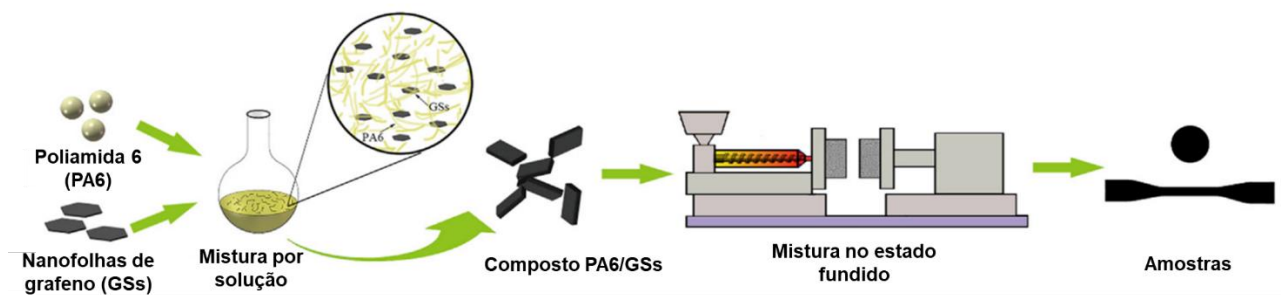


Figura 10 – Nanocompósito de poliamida 6 com grafeno obtido por meio da técnica de mistura por solução combinada com mistura no estado fundido (REN et al., 2019).

Neste método é necessário se considerar as interações intermoleculares entre nanocarga-polímero, nanocarga-solvente e polímero-solvente, para que haja uma boa dispersão e distribuição da nanocarga na matriz polimérica. Por isto, é necessário que as interações entre nanocarga e polímero sejam maiores que as outras citadas (TAJIK et al., 2021). Similarmente a polimerização *in-situ*, este tipo de técnica favorece a obtenção de nanocompósitos com estrutura intercalada e/ou esfoliada.

Em relação a remoção dos solventes, diversos estudos utilizam diferentes métodos como evaporação em emulsão, precipitação/coagulação e evaporação. O método escolhido irá influenciar diretamente na forma, estrutura e tamanho das partículas finais obtidas (ZANROSSO; PIAZZA; LANSARIN, 2020; HUANG et al., 2023; LIU et al., 2020; REN et al., 2019).

Quando utilizado métodos como a precipitação/coagulação, que envolvem a adição de um não-solvente para solubilizar o solvente a ser removido, geralmente os estudos relatam formação de borra ou grandes partículas, sendo necessário o uso posterior de um equipamento para redução destas partículas (DE MELO et al., 2018). Com o crescimento de grânulo para formação de borra ou grandes partículas deve se levar em consideração que há uma possível facilitação de uma má distribuição e/ou dispersão da nanocarga (FADIL et al., 2022).

Métodos que envolvem emulsão com controle de parâmetros como velocidade de agitação, formação apropriada de emulsão e tempo de adição do não-solvente na etapa de remoção do solvente são interessantes devido ao maior controle das partículas que serão formadas, que se bem manipuladas pode permitir que a nanopartícula dispersa no processo de incorporação não se aglomere e tenha uma boa distribuição na matriz polimérica (FADIL et al., 2022).

3.3.4 Nanocompósitos de poliamida com grafeno

Diversos estudos sobre nanocompósitos de poliamida com grafeno (PA/G) foram realizados, obtendo-se melhorias significativas em suas propriedades. Estas pesquisas tem o intuito de criar, por meio dos nanocompósitos de PA/G, um novo material de alta performance, utilizando diferentes técnicas de processamento como as mencionadas na seção anterior (MADHAD; VASAVA, 2022).

Outro fator importante reportado em diversos estudos, é a realização prévia da dispersão do grafeno, sendo o ultrassom o equipamento mais comumente utilizado nas pesquisas sobre nanocompósitos de PA/G. Esta dispersão deve ser levada em consideração, pois evita que o grafeno utilizado na pesquisa se aglomere novamente devido as suas interações π - π (GONG et al., 2015; HWANG et al., 2016; ZOTTI et al., 2022).

O ultrassom é um equipamento que gera cavitação acústica, a qual se forma em um meio líquido quando a pressão em um ponto fica menor que a pressão de vaporização, ocasionando o aparecimento de bolhas, quando colapsadas estas bolhas produzem localmente uma alta pressão e temperatura. Este equipamento é amplamente utilizado para dispersão de nanomateriais em meio aquoso e pode ser utilizado em diferentes estágios de preparação do grafeno. Para obtenção de nanocompósitos poliméricos com grafeno, um fator importante a se considerar, é a utilização do ultrassom no estágio de incorporação da nanocarga na matriz polimérica quando possível, que permitirá uma melhor dispersão e distribuição do grafeno na matriz polimérica (RUČIGAJ et al., 2022; XIONG et al., 2023).

Zhang e colaboradores em 2019, produziram em seu trabalho nanocompósitos de PA6 com óxido de grafeno funcionalizado (FGO) na forma de fibras. A dispersão do FGO foi realizada em água utilizando banho ultrassônico, após secagem, o FGO foi utilizado para obtenção do *masterbatch* de PA6/grafeno. Este *masterbatch* foi diluído, por meio de mistura no estado fundido, na matriz de PA6 em diferentes concentrações, a diluição com 0,5% em massa de FGO apresentou os melhores resultados, com um ganho de 31,6% e 33,6% em resistência à tração e módulo de elasticidade respectivamente, e também indicou que a fibra pode prevenir o crescimento de bactérias (ZHANG et al., 2019).

Arigbabowo e colaboradores em 2023, utilizaram em seus estudos a técnica de mistura no estado fundido, para obtenção de filamento de PA6 com até 6% em massa de nanoplaquetas de grafeno (GNP). O estudo consistiu em dispersar o GNP na matriz polimérica, por meio de cisalhamento intensivo, utilizando uma extrusora duplarrosca com uma configuração de rosca

apropriada para este uso e alimentação lateral, para adição do GNP na PA6 já no estado fundido. Segundo os autores, eles obtiveram bons ganhos em propriedade elétrica adicionando um percentual de 2% da nanocarga na matriz polimérica, tornando este material promissor para aplicações de descargas eletrostáticas. Outra melhoria foi nas propriedades de resistência à tração, módulo de elasticidade e módulo em flexão, atingindo aumentos de 9,7%, 61,4% e 55,9% respectivamente (ARIGBABOWO; OMER; TATE, 2023).

Outro estudo relata aumentos expressivos em condutividade térmica em conjunto com incrementos em propriedades mecânicas com nanocompósitos de PA6 possuindo até 20% em massa de nanofolhas de grafeno (GSs). A metodologia utilizada foi um processamento duplo que combinou a técnica de mistura por solução, visando melhorar a dispersão da carga na matriz polimérica, com a mistura no estado fundido. Também foi utilizado o ultrassom para dispersar o GSs antes de incorporá-lo no polímero. As melhorias em condutividade térmica foram gradativas atingindo até 1167% para o nanocompósito com 20% de GSs, 271% em módulo de elasticidade para o mesmo percentual e com perda de 3,57% em resistência à tração, o maior ganho em tração foi observado para o nanocompósito com 4% de GSs (REN et al., 2019).

A técnica de mistura por solução também foi utilizada no estudo realizado por Lee e colaboradores em 2023, onde os mesmos produziram nanocompósitos de PA6 possuindo até 5% em massa de óxido de grafeno (GO) graftizado com MXene (uma classe de materiais inorgânicos bidimensionais) e avaliaram o efeito destas nanocargas híbridas na matriz polimérica. Os incrementos em propriedades reportados no trabalho, utilizando 0,2% de MXene-g-GO, foram de 42% e 44% em resistência à tração e módulo de elasticidade, respectivamente comparados com a PA6 virgem. O módulo de armazenamento realizado por análise dinâmico-mecânica (DMA) demonstrou um aumento crescente em relação a PA6 virgem (LEE et al., 2023).

Nanocompósitos de poliamida 6 com grafeno têm sido objeto de extensas pesquisas, visando aprimoramentos nas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas. Estas pesquisas exploram a utilização de diferentes teores de grafeno, tanto em baixas quanto em altas concentrações, bem como o estado da dispersão desta nanocarga para incorporação na matriz polimérica, com o propósito de ampliar significativamente o campo de aplicações da poliamida 6 (LIAO; YU; LI, 2023; LUIZ; OLIVEIRA; CANTO, 2023).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais e metodologias utilizadas para obtenção dos *masterbatches* de poliamida 6 com grafeno pela rota de precipitação em emulsão e pela rota de precipitação, bem como seus respectivos nanocompósitos, conforme ilustrado nos fluxogramas (Figura 11 a Figura 13).

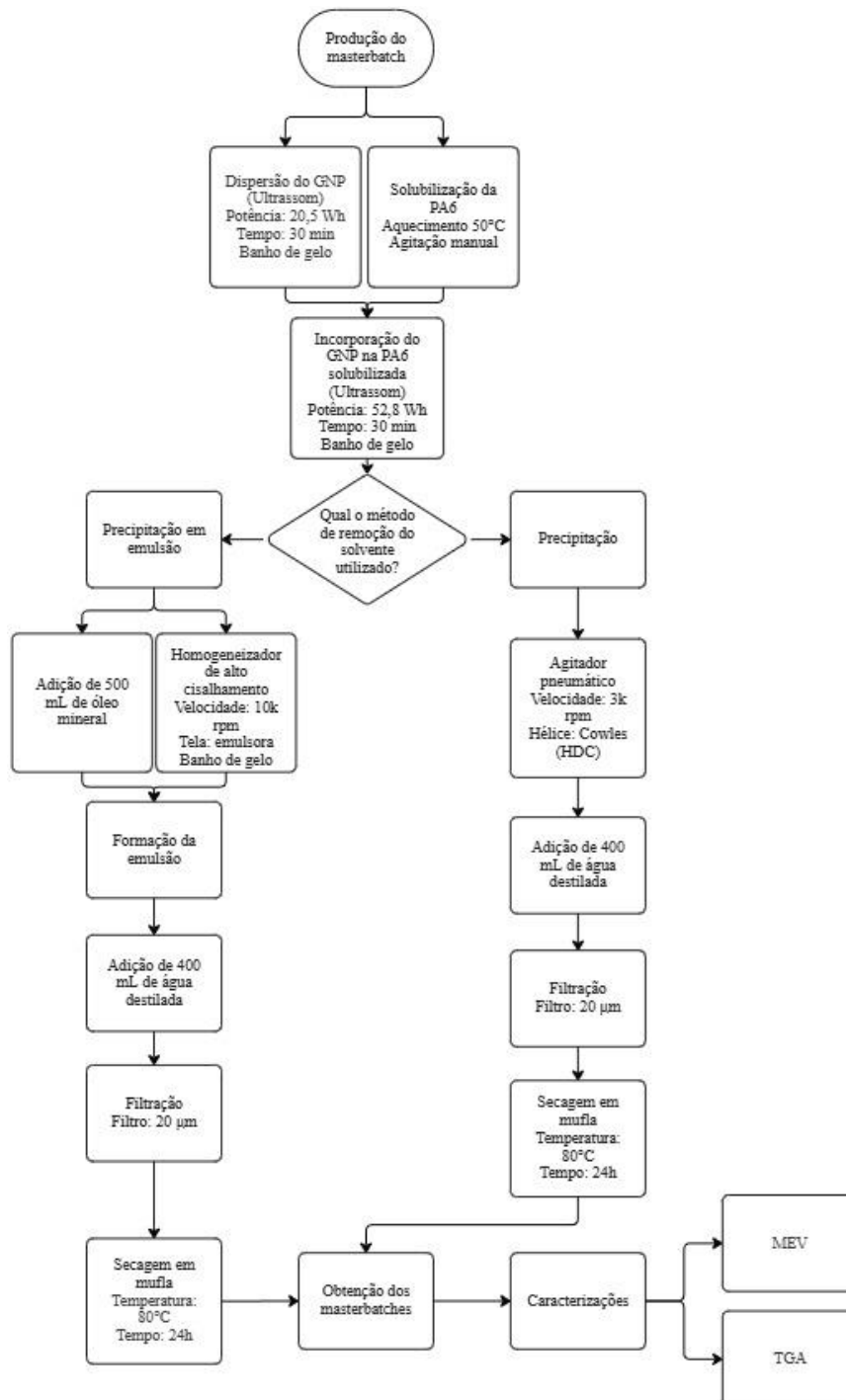


Figura 11 – Fluxograma da produção dos *masterbatches*.

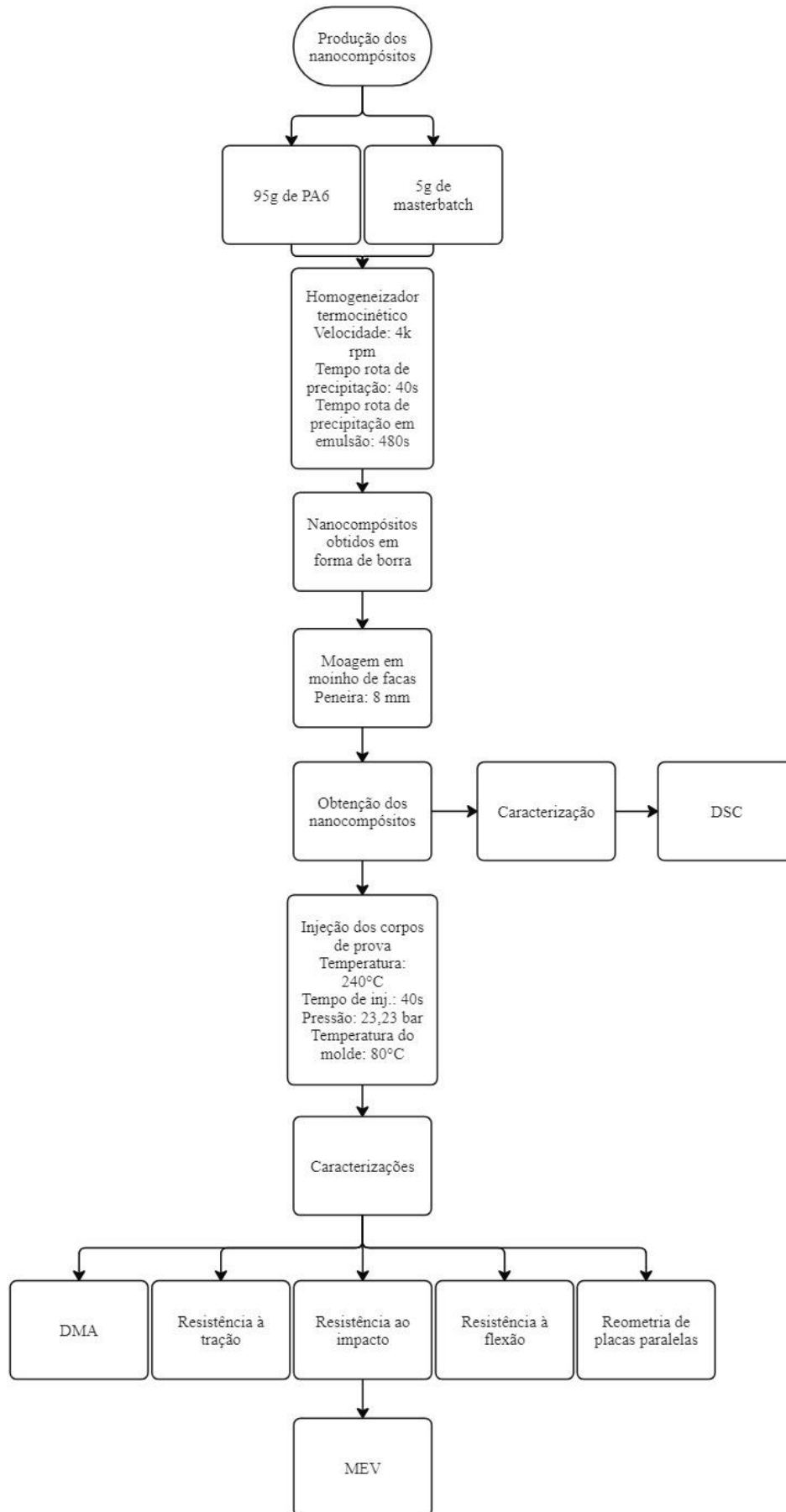


Figura 12 – Fluxograma da produção dos nanocompósitos.

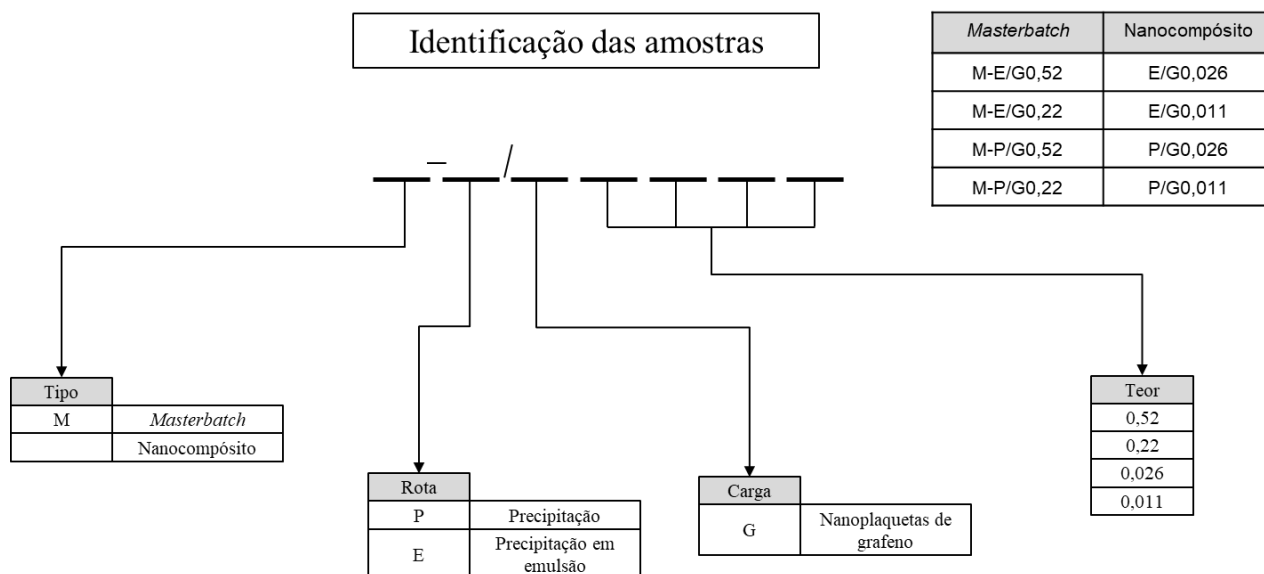


Figura 13 – Identificação das amostras.

4.1 MATERIAIS

A poliamida 6 (PA6) utilizada foi fornecida pela empresa Lanxees, grade Durethan B30S 000000. As especificações do material se encontram no ANEXO 1.

O ácido metanoico (HCOOH) 85% P.A. de densidade $1,22 \text{ g/cm}^3$ foi fornecido pela empresa Neon.

As nanoplaquetas de grafeno (GNP) utilizadas foram a GNP UGZ1004 fornecidas pela empresa UCSGRAPHENE. As especificações e caracterizações da nanopartícula se encontra no ANEXO 2.

O óleo mineral grau USP (*United States Pharmacopeia*) foi fornecido pela empresa MQ Química.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Micronização

Para facilitar a solubilização da PA6 no ácido metanoico 85%, realizou-se uma redução de tamanho da partícula pelo processo de micronização do polímero, utilizando um micronizador da marca AX Plásticos com uma peneira possuindo abertura de 1,25 mm, conforme ilustrado na Figura 14.



Figura 14 – a) Micronização da PA6, b) PA6 micronizada.

4.2.2 Obtenção do *masterbatch* por meio da mistura por solução

Os *masterbatches* foram produzidos por duas diferentes rotas (Tabela 1), tendo em comum as etapas de solubilização da PA6, dispersão das GNP e incorporação das GNP na PA6 solubilizada.

Tabela 1 – Composição dos *Masterbatches* produzidos.

<i>Masterbatch</i>	PA6 (g)	Ácido metanoico (mL)	GNP (g)	Óleo mineral residual* (g)	Total** (g)
M-PA6-E	25	150	0	20	45
M-PA6-P	25	150	0	0	25
M-E/G0,52	25	150	0,25	22,6	47,8
M-E/G0,22	25	150	0,125	32,7	57,8
M-P/G0,52	25	150	0,13	0	25
M-P/G0,22	25	150	0,055	0	25

*: Não foi possível realizar a retirada total do óleo mineral, a quantidade presente no *masterbatch* foi identificada por termogravimetria (TG).

** : A partir destes valores é possível calcular o percentual de GNP presente nos *masterbatches*.

Inicialmente em um béquer de 250 mL adicionou-se 25 g de PA6 e 100 mL de ácido metanoico. Esta mistura foi aquecida em uma placa térmica a 50°C e agitada manualmente até a solubilização completa da PA6.

Em seguida, foi preparada a dispersão das GNP em ácido metanoico, em um ultrassom da marca Hielscher com frequência de 24,5 KHz. Para isso utilizou-se um béquer de 100 mL onde foi colocado, para os *masterbatch* de menor concentração, 0,125 g de GNP para a precipitação em emulsão e 0,055 g de GNP para a precipitação. Para os *masterbatches* de maior concentração, utilizou-se 0,25 g de GNP para a precipitação em emulsão e 0,13 g de GNP para a precipitação.

Todas as dispersões foram realizadas em 50 mL de ácido metanoico por sonicação e em banho de gelo utilizando um ultrassom com amplitude de 50%, 100% de pulso por 30min e atingindo uma potência total para cada dispersão de 20,5 Wh.

Em seguida verteu-se a dispersão do GNP na PA6 solubilizada e esta mistura foi sonificada, em banho de gelo, por 30min no ultrassom com amplitude de 50%, 100% de pulso e atingindo uma potência total para cada dispersão de 52,8 Wh, para a incorporação do GNP na matriz polimérica.

Para remoção do solvente e obtenção dos *masterbatches* foram utilizadas duas diferentes técnicas descritas abaixo.

Precipitação em emulsão

Para obtenção dos *masterbatches* pelo método de precipitação em emulsão (Figura 15), na mistura por solução de PA6/GNP adicionou-se 500 mL de óleo mineral e em seguida foi submetido a uma agitação constante com banho de gelo em um homogeneizador de alto cisalhamento, da marca Silverson modelo L5, utilizando como estator uma tela emulsora e uma velocidade de 10000 rpm para a formação de emulsão.

Devido a diferença de solubilidade entre PA6, ácido metanoico, óleo mineral e água destilada, utilizou-se 400 mL de água destilada adicionada lentamente e sob agitação constante na mistura, para solubilizar o ácido metanoico e provocar a precipitação em emulsão dos *masterbatches* M-E/G.

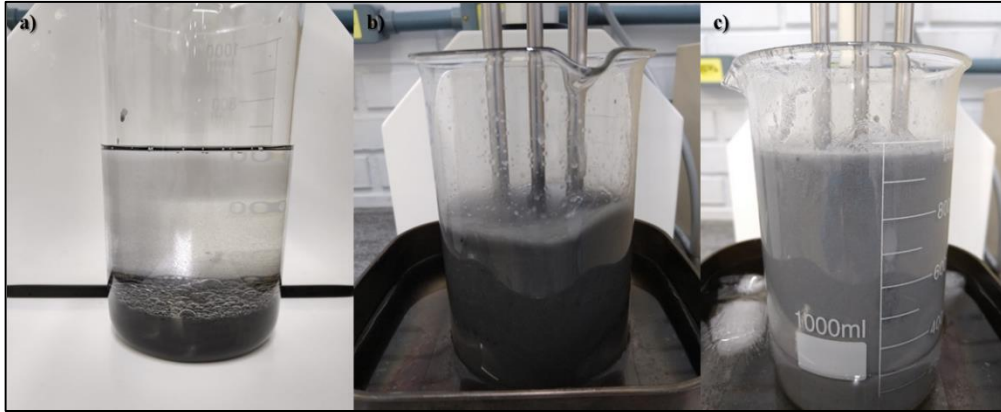


Figura 15 – Método de precipitação em emulsão. a) PA6/GNP com adição do óleo mineral, b) formação de emulsão, c) precipitação do *masterbatch*.

Precipitação

Para obtenção dos *masterbatches* pelo método de precipitação (Figura 16), a mistura por solução de PA6/GNP foi submetido a uma agitação constante em um agitador pneumático utilizando uma hélice tipo disco cowles (HDC) e uma velocidade de 2900 rpm.

Devido a diferença de solubilidade entre PA6, ácido metanoico e água destilada, utilizou-se 400 mL de água destilada que foi adicionada lentamente e sob agitação constante na mistura, para solubilizar o ácido metanoico e provocar a precipitação dos *masterbatches* M-P/G.

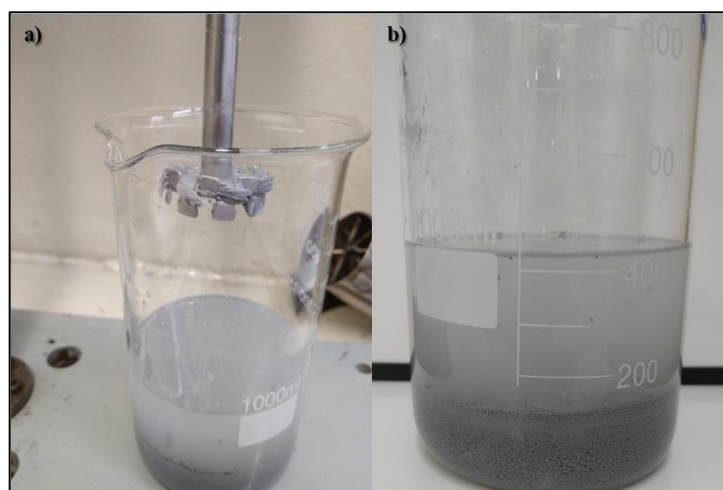


Figura 16 – Método de precipitação. a) precipitação durante agitação, b) *masterbatch* precipitado.

4.2.3 Filtração e secagem dos *masterbatches*

Todos os *masterbatches* obtidos foram filtrados à vácuo e lavados com água destilada, até atingir um pH neutro garantindo a remoção do ácido metanoico. A abertura do filtro utilizado foi de 20 μm , utilizando como apoio para não rompimento, outro filtro com abertura de 177 μm . Por fim os materiais foram levados ao forno mufla a 80°C por 24h para secagem. A filtração e os materiais após secagem estão ilustrados na Figura 17.

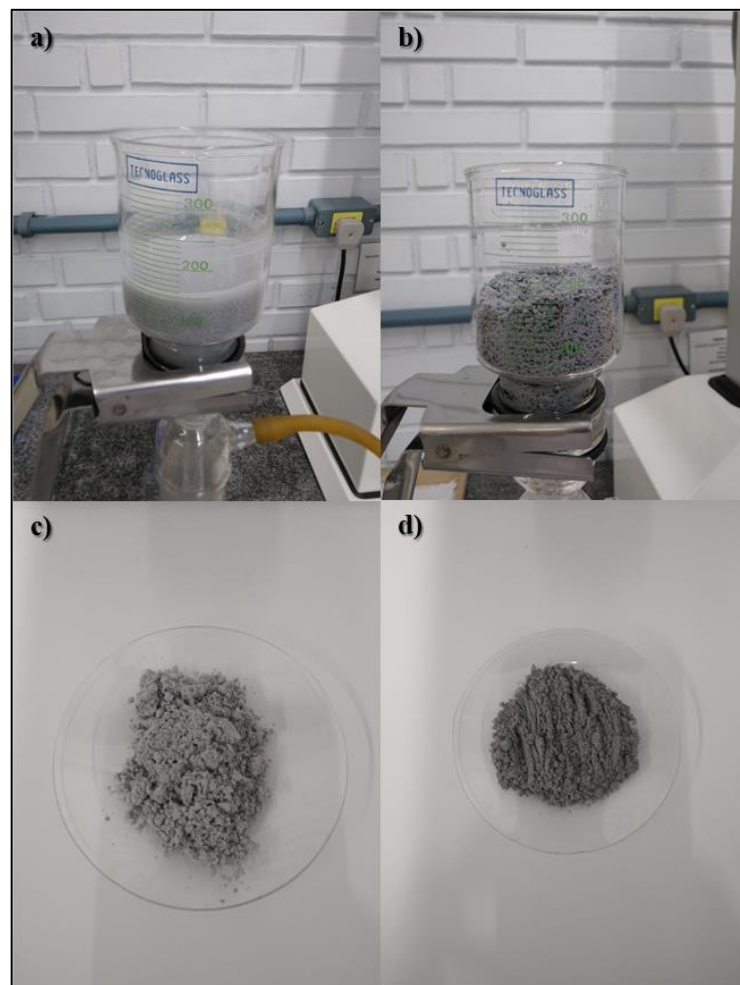


Figura 17 – Filtração e secagem dos materiais. a) e b) filtração à vácuo, c) e d) amostras dos *masterbatches* M-E/G0,22 e M-E/G0,52, respectivamente, após secagem em forno mufla.

4.2.4 Obtenção do nanocompósito por meio da mistura no estado fundido

A PA6 utilizada como matriz polimérica foi previamente desumidificada em um desumidificador de ar comprimido da marca Wittman, utilizando como parâmetro temperatura

de desumidificação de 80°C e ponto de orvalho de -60°C até atingir uma umidade abaixo de 0,2%, conforme indicação do fornecedor. Para análise da umidade foi utilizado um analisador de umidades da marca OHAUS modelo MB27, com parâmetros de temperatura 140°C e tempo de 10 minutos.

A produção dos nanocompósitos (Figura 18) e da PA6 pura por meio da mistura no estado fundido, foi realizada com um homogeneizador termocinético, da marca MH, utilizando uma velocidade de 4000 rpm. Por conta da capacidade da câmara do equipamento de 120 mL, foi necessário realizar três misturas para cada nanocompósito, visando a obtenção de 300 g de material. A Tabela 2 as composições das amostras do estudo e o tempo médio de mistura.

Os nanocompósitos foram obtidos em forma de borras plásticas e para a moagem foi utilizado um moinho de facas da marca Fresar com uma peneira de abertura de 8 mm.



Figura 18 – Obtenção dos nanocompósitos por mistura no estado fundido. a) homogeneizador termocinético, b), c) e d) Câmara de mistura com PA6 e 5% de *masterbatch* para produção dos nanocompósitos.

Tabela 2 – Composição e tempo de mistura dos nanocompósitos produzidos.

Amostras	PA6 (%)	Masterbatch (%)	Tempo de mistura médio (s)
PA6	100	0%	40
PA6-E	95	5% do M-PA6-E	450
PA6-P	95	5% do M-PA6-P	45
E/G0,026	95	5% do M-E/G0,52	480
E/G0,011	95	5% do M-E/G0,22	480
P/G0,026	95	5% do M-P/G0,52	40
P/G0,011	95	5% do M-P/G0,22	40

4.2.5 Injeção dos corpos de prova

As amostras (PA6, PA6-E, PA6-P, E/G0,026, E/G0,011, P/G0,026, P/G0,011) para a injeção foram previamente desumidificados em um desumidificador de ar comprimido da marca Wittman, utilizando como parâmetro temperatura de desumidificação de 80°C e ponto de orvalho de -60°C até atingir uma umidade abaixo de 0,05% e para análise da umidade foi utilizado um analisador de umidades da marca OHAUS modelo MB27, com parâmetros de temperatura 140°C e tempo de 10 minutos.

O processo de moldagem por injeção foi utilizado para obtenção dos corpos de provas (Figura 19) para os ensaios de resistência à tração, resistência ao impacto, resistência à flexão e análise dinâmico-mecânica (DMA) que serão detalhados nos subcapítulos a seguir.

Os corpos de prova foram injetados em uma injetora pneumática de bancada da marca MAQ-INJET, utilizando como parâmetro uma temperatura de 240°C, tempo de injeção de 40s, pressão de injeção de 23,23 bar e temperatura de molde de 80°C a 100°C, conforme o recomendado pelo fornecedor (Lanxess) da PA6.

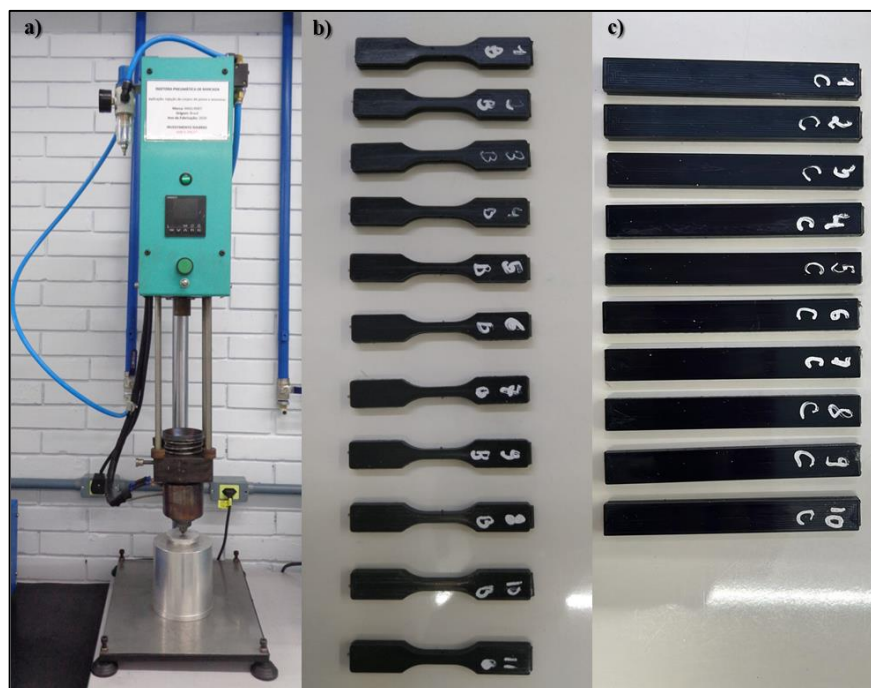


Figura 19 – a) injetora pneumática de bancada, b) modelo de corpos de prova para ensaio de resistência à tração, c) modelo de corpos de prova para ensaio de resistência ao impacto, flexão e análise dinâmico-mecânica (DMA).

4.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

Para realização dos métodos de caracterização envolvendo corpos de prova, realizou-se um tratamento higroscópico prévio destes nas empresa Sulbras Moldes e Plásticos Ltda.. Esse tratamento consiste em submergir os corpos de prova logo após a injeção em água destilada a 23°C por 72h e depois de retirados da água, secar e deixá-los sob condicionamento em câmara climática ou ambiente controlado a 23°C e 50% de umidade relativa por 24h, visando atingir a condição de equilíbrio da PA6 (23°C e 50% UR) que é em torno de 3% de umidade, para posterior realização dos ensaios.

4.3.1 Caracterização da morfologia

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada com o objetivo de avaliar a morfologia dos materiais produzidos. As análises foram realizadas no LCMIC da UCS em um equipamento MIRA3 TESCAN. Analisou-se a superfície dos *masterbatches* e a superfície da fratura dos corpos de prova que foram utilizados no ensaio de resistência ao impacto dos

nanocompósitos. As amostras foram depositadas sobre *stubs* de MEV e recobertas com ouro. A detecção ocorre por elétrons secundários e a energia de aceleração será mantida constante em 10 kV para todas as magnificações.

4.3.2 Caracterização das propriedades térmicas

As análises dinâmico-mecânicas (DMA) foram realizados nos Laboratórios da Case Western Reserve University em um equipamento T.A. modelo QA800 operando em modo de “*dual cantilever*”. As amostras utilizadas possuíam dimensões de 35,0 x 10,0 x 4,0 mm, obtidos por meio de moldagem por injeção. As medidas foram realizadas com frequência de 1Hz e amplitude da deformação de 0,10% em perfil de temperatura na faixa de -20°C até 200°C com taxa de aquecimento de 3°C/min.

As análises de calorimetria exproatória diferencial (DSC) foram realizadas nos Laboratórios da Case Western Reserve University em um equipamento T.A. DSC250 *discovery* em atmosfera de nitrogênio (50 mL/min). Com amostras contendo cerca de 7 mg para serem acomodadas em cadinhos de alumínio e submetidas a dois ciclos de aquecimento (30°C a 280°C) e um de resfriamento (280°C a 30°C) a 10 °C/min. Para remoção da história térmica foi utilizado isoterma de 1 minuto. Os dados de temperaturas de fusão (T_m), cristalização (T_c) e grau de cristalização (X_c) foram obtidos após o primeiro aquecimento.

As termogravimetrias (TG) foram realizadas com o intuito de avaliar a estabilidade térmica dos *masterbatches*. Esta análise foi realizada nos Laboratórios da Case Western Reserve University em um equipamento T.A. TGA550 *discovery*. As amostras contendo em torno de 10 mg foram submetidas a um aquecimento de 30°C até 700°C com taxa de aquecimento de 20°C/min sob atmosfera de nitrogênio gasoso (vazão de 50mL/min).

4.3.3 Caracterização reológica

As análises reológicas foram realizadas nos Laboratórios da Case Western Reserve University em um reometro de placas paralelas T.A. Ares-G2. As amostras foram analisadas na temperatura de 230°C no limite linear de viscoelasticidade com valor de tensão de 1% e frequência de 1Hz; utilizando a geometria de placas paralelas de 25mm e espaçamento entre placas de 1mm.

4.3.4 Caracterização das propriedades mecânicas

O ensaio de resistência à tração foi realizado na empresa Sulbras Moldes e Plásticos Ltda., utilizando corpos de prova, segundo norma ASTM-D638 Tipo V, para cada formulação. Os corpos de prova foram posicionados lateralmente e presos em garras nas duas extremidades utilizando uma máquina universal de ensaios EMIC DL2000 com uma célula de carga de 30kN, com uma velocidade de 50 mm/min até ruptura, conforme norma ASTM-D638. Nesse ensaio foram obtidos os valores de resistência à tração no escoamento e deformação nominal na ruptura.

O ensaio de resistência ao impacto IZOD foi realizado no LAMAT da UCS, utilizando corpos de prova para cada formulação, segundo norma ISO 180. Os corpos de prova foram entalhados em um entalhador seguindo a mesma norma.

Em seguida os corpos de prova foram posicionados lateralmente em um equipamento de CEAT modelo Resil 25, utilizando um martelo de 1J.

O ensaio de resistência à flexão foi realizado no LAMAT da UCS, utilizando corpos de prova para cada formulação, seguindo norma ISO 178. Os corpos de prova foram posicionados horizontalmente em um suporte e foram ensaiados utilizando uma máquina universal de ensaios EMIC DL2000 com uma célula de carga de 2kN, com uma velocidade de 2mm/min, seguindo a mesma norma. Nesse ensaio foram obtidos os valores de resistência à flexão e módulo de elasticidade.

4.3.5 Análise estatística

Uma análise estatística foi aplicada para os resultados de ensaios mecânicos, com o intuito de se obter uma resposta de maior confiabilidade e com significância estatística de 95% acerca do comparativo entre os nanocompósitos e a influência do processamento na matriz polimérica (PA6). A análise seguiu conforme o fluxograma na Figura 20. Para realizar esta análise utilizou-se um software gratuito o JAMOVI versão 2.3.28.

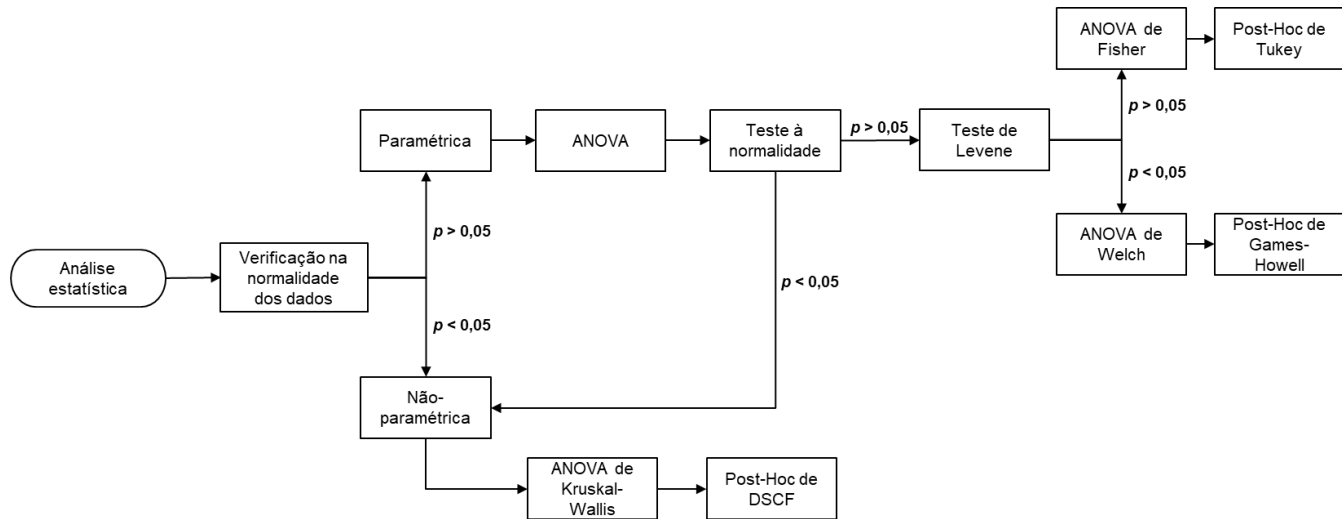


Figura 20 – Fluxograma da análise estatística realizada.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS *MASTERBATCHES*

Nesta seção serão apresentados os resultados de termogravimetria (TG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos *masterbatches* produzidos.

Como é possível observar os *masterbatches* obtidos pela rota de precipitação em emulsão Figura 21 (a) e (b) possuem a aparência de um pó com tamanhos mais uniformes, enquanto que os *masterbatches* obtidos pela rota de precipitação Figura 21 (c) e (d) se apresentam como grânulos maiores e de tamanhos mais variados.

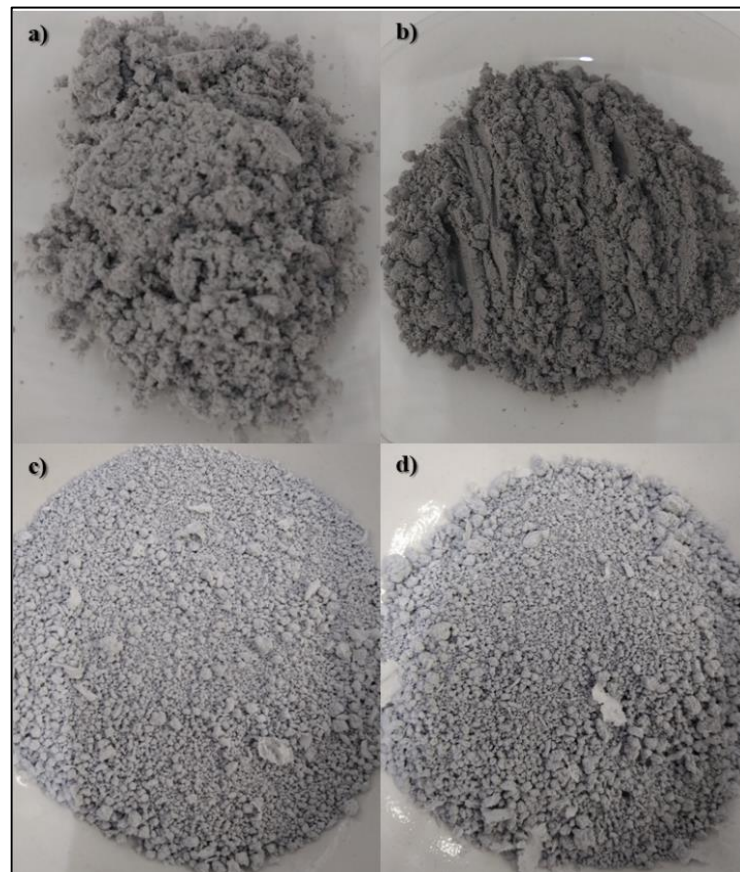


Figura 21 – *Masterbatches* produzidos. a) M-E/G0,22, b) M-E/G0,52, c) M-P/G0,22 e d) M-P/G0,52.

5.1.1 Microscopia eletrônica de varredura

Nas Figura 22 a Figura 24 estão as imagens da microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizada para analisar a morfologia da PA6 micronizada e dos *materbatches* produzidos pela rota de precipitação em emulsão (M-E/G0,22 e M-E/G0,52) e pela rota de precipitação (M-P/G0,22 e M-P/G0,52).

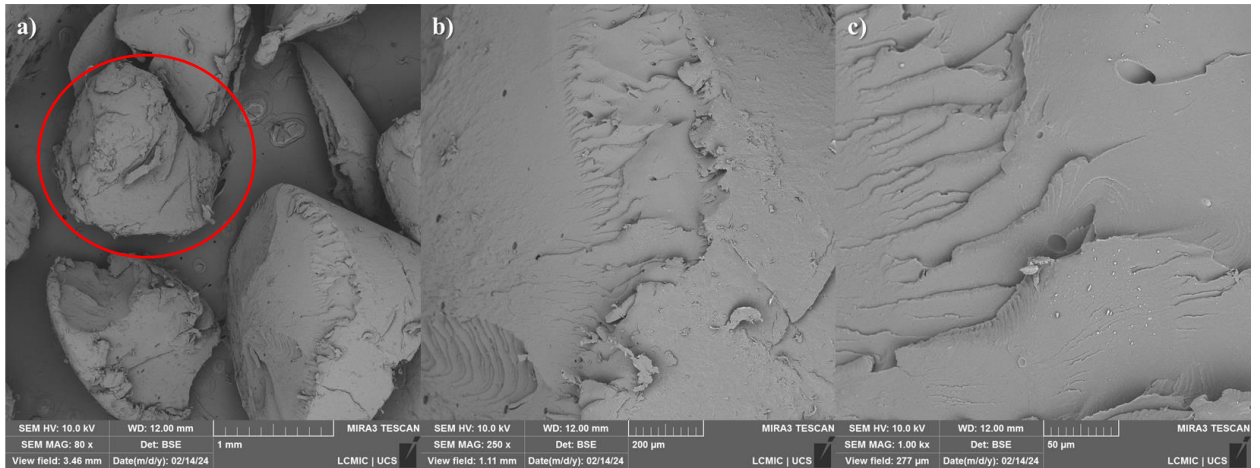


Figura 22 – Micrografias no MEV da PA6 micronizada. a) 80x, b) 250x e c) 1kx de magnificação.

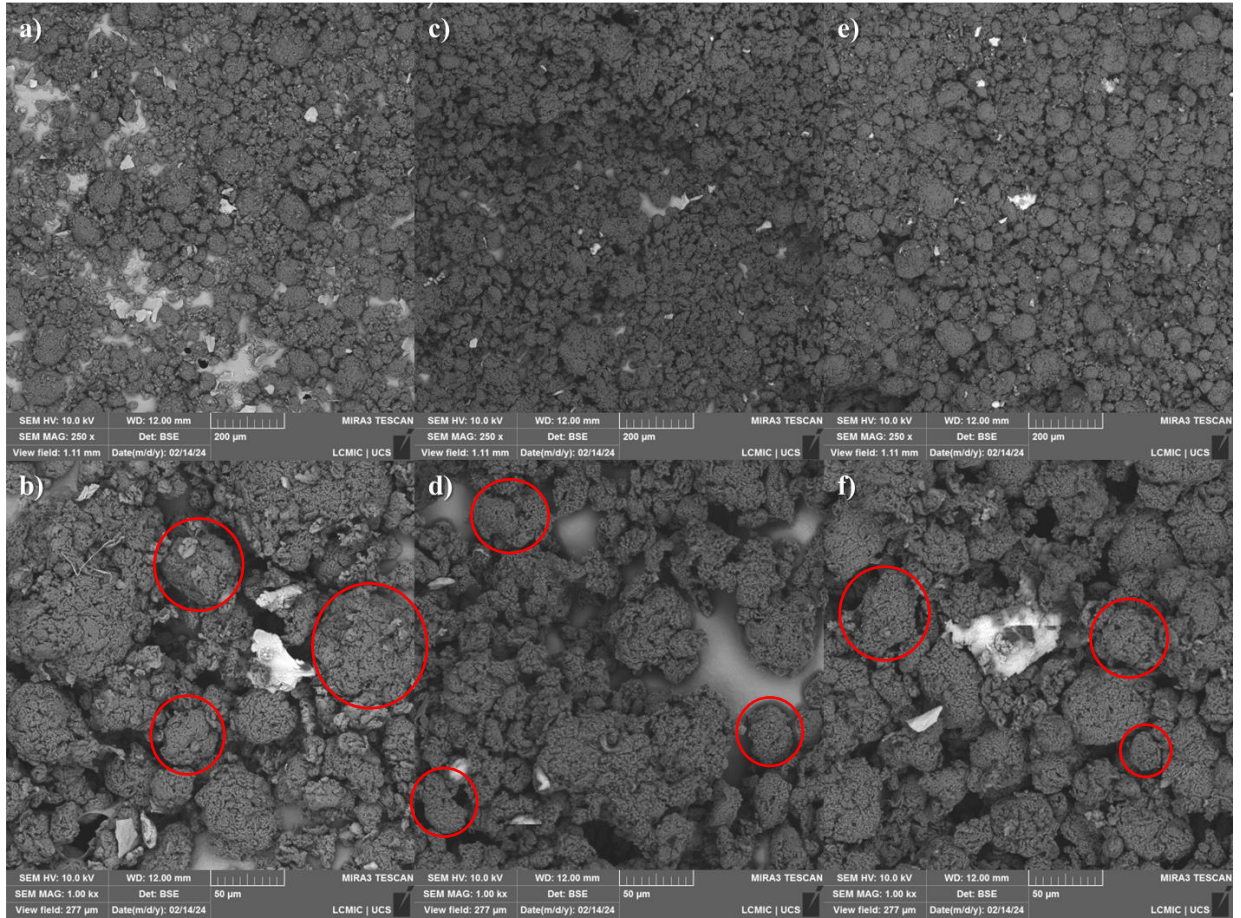


Figura 23 – Micrografias no MEV dos *masterbatches* produzidos pela rota de precipitação em emulsão. Magnificação, a) 250x e b) 1kx para o M-PA6-E, c) 250x e d) 1kx para o M-E/G0,22 e e) 250x e f) 1kx para o M-E/G0,52.

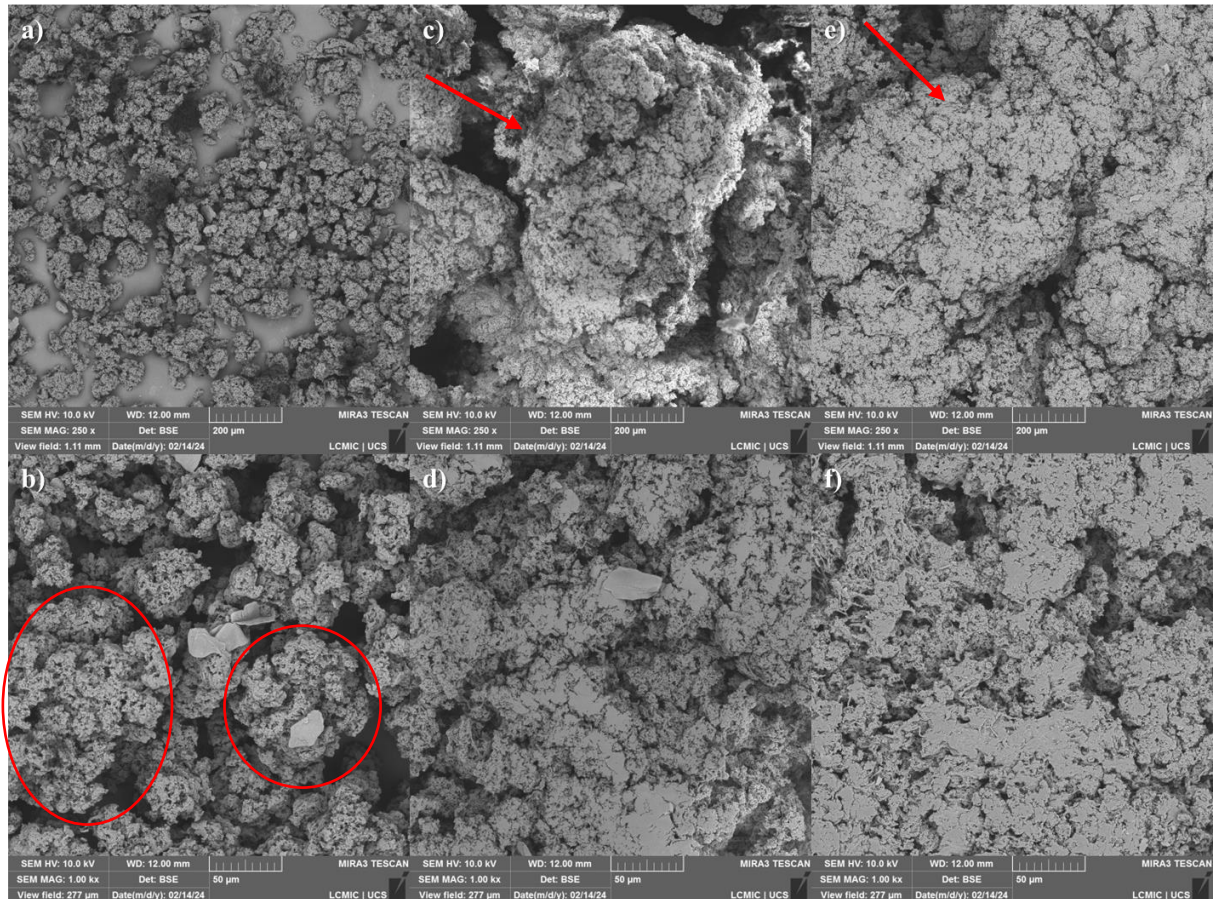


Figura 24 – Micrografias no MEV dos *masterbatches* produzidos pela rota de precipitação. Magnificação, a) 250x e b) 1kx para o M-PA6-P, c) 250x e d) 1kx para o M-P/G0,22 e e) 250x e f) 1kx para o M-P/G0,52.

A microscopia da PA6 micronizada (Figura 22), utilizada na etapa de mistura por solução, foi realizada para ser utilizada como base comparativa para o tamanho de partícula atingida nos *masterbatches* produzidos a partir da mesma. Foi possível observar que com 80x de magnificação que a PA6 micronizada possui partículas na faixa milimétrica como destacado na Figura 22 (b), (d) e (f).

Todos os *masterbatches* produzidos pela rota de precipitação em emulsão apresentaram similares morfologia e tamanho de partícula. Em relação a PA6 micronizada houve uma grande redução no tamanho das partículas. Na Figura 23 temos magnificações de 250x e 1kx das amostras e foi possível observar que os *masterbatches* desta rota possuem tamanhos de partículas variados sendo alguns menores que 50 μm e outros entre 50 e 100 μm conforme destacado na Figura 23 (a).

Na Figura 24 temos *masterbatches* produzidos pela rota de precipitação com magnificações de 250x e 1kx, estes apresentaram similaridades na sua morfologia, porém em

tamanho de partícula se diferenciaram. No *masterbatch* de controle deste processo (M-PA6-P) as partículas ficaram com tamanho menor que 200 μm e maior que 50 μm , Figura 24 (b), enquanto os *masterbatches* M-P/G0,22 e M-P/G0,52 aparentam ser, em sua maioria, aglomerados com tamanhos milimétricos conforme destacado na Figura 24 (c) e (e).

Em um comparativo entre as duas rotas, foi observado que por meio da rota de precipitação em emulsão foi possível atingir uma melhor redução de tamanho dos *masterbatches*, bem como uma maior uniformidade nos tamanhos.

5.1.2 Termogravimetria

Na Figura 25 e Figura 26 estão ilustradas as análises térmicas dos *masterbatches* produzidos e os dados obtidos a partir desta análise estão na Tabela 3. Utilizando-se o TG foi possível calcular o teor de grafeno presente nos *masterbatches* M-E/G0,22 e M-E/G0,52. Foi observado que durante a produção dos *masterbatches* da rota de precipitação em emulsão, que a etapa de filtração não foi possível realizar a total remoção do óleo mineral. Por meio do teor de degradação do óleo mineral na faixa de 50 a 280°C, foi possível calcular o percentual remanescente de óleo mineral nos *masterbatches* e assim com a massa de GNP e PA6 conhecida, foi possível calcular o teor de grafeno presente na amostra conforme Equação 1 e Equação 2.

Inicialmente, calculou-se a massa de óleo residual em casa amostra da rota de precipitação em emulsão, utilizando dados da Tabela 1 e Tabela 3, para então obter-se a massa total da amostra considerando 100% de rendimento:

$$m_{\text{óleo}}(g) = \frac{\text{Teor de perda do óleo (\%)}}{\text{Percentual de PA6 + GNP (\%)}} \times m_{\text{PA6+GNP}}(g) \quad (1)$$

Para o M-PA6-E:

$$m_{\text{óleo}} = \frac{44,4}{55,6} \times 25$$

$$m_{\text{óleo}} = 20g$$

Para o M-E/G0,22:

$$m_{\text{óleo}} = \frac{56,6}{43,4} \times 25,125$$

$$m_{\text{óleo}} = 32,7\text{g}$$

Para o M-E/G0,52:

$$m_{\text{óleo}} = \frac{47,3}{52,7} \times 25,25$$

$$m_{\text{óleo}} = 22,6\text{g}$$

Em seguida, calculou-se o teor de GNP presente nos *masterbatches* da rota de precipitação em emulsão:

$$\text{Teor de GNP (\%)} = \frac{m_{\text{GNP}}(\text{g})}{m_{\text{total}}(\text{g})} \times 100 \quad ()$$

Para o M-E/G0,22:

$$\text{Teor de GNP (\%)} = \frac{0,125}{57,8} \times 100$$

$$\text{Teor de GNP (\%)} = 0,22\%$$

Para o M-E/G0,52:

$$\text{Teor de GNP (\%)} = \frac{0,25}{47,8} \times 100$$

$$\text{Teor de GNP (\%)} = 0,52\%$$

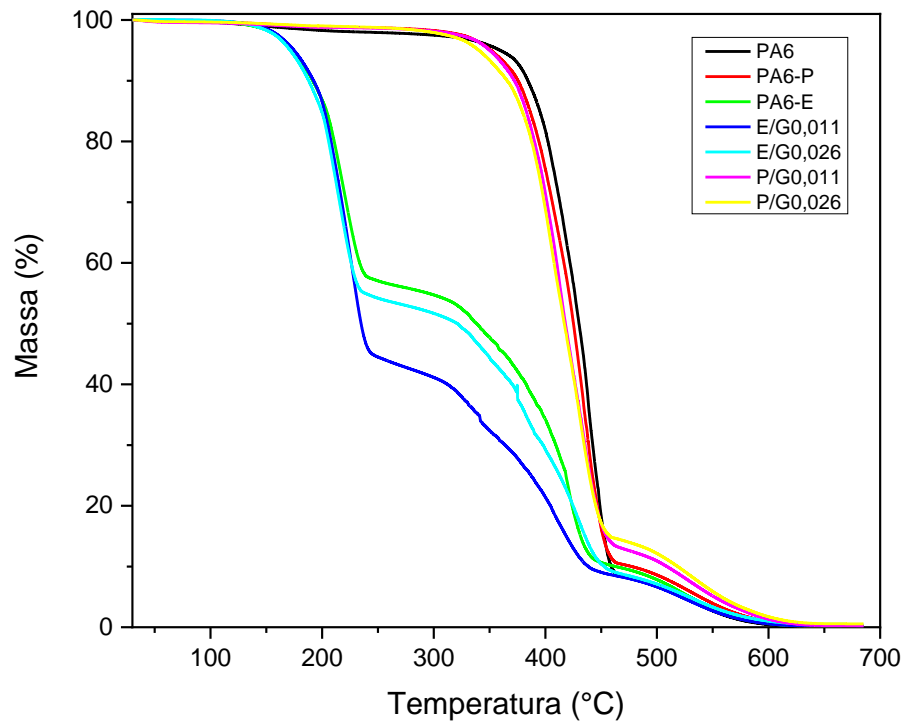


Figura 25 – Curvas de TG dos *masterbatches*.

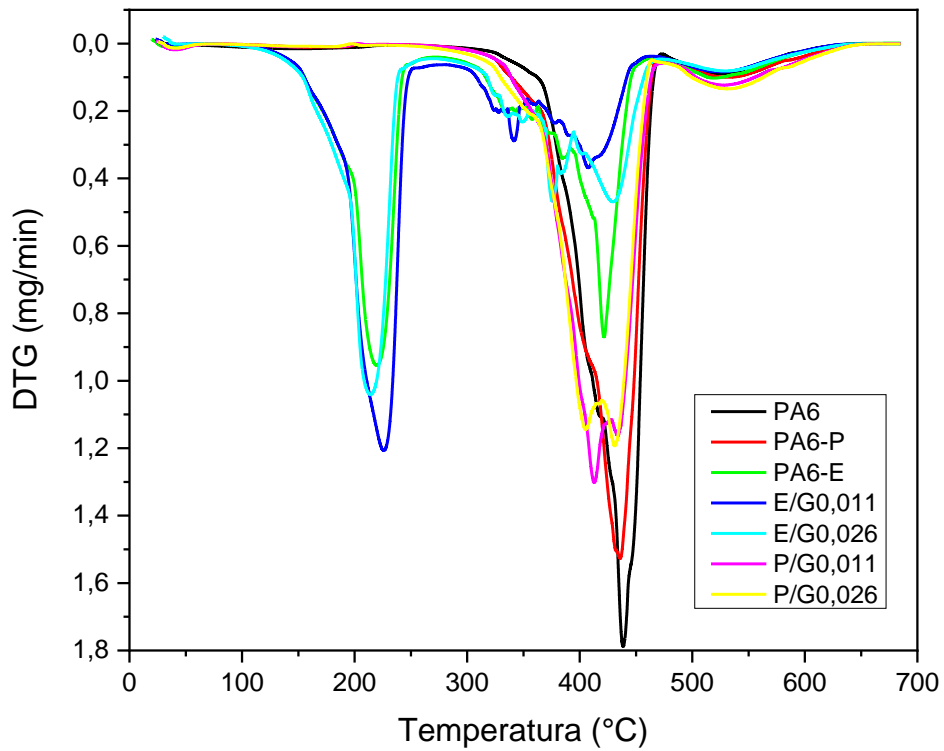


Figura 26 – DTG dos *masterbatches*.

Tabela 3 – Dados obtidos das curvas de TG dos *masterbatches*.

<i>Masterbatches</i>	Faixa de Temperatura (°C)	Teor de Perda (%)	Faixa de Temperatura (°C)	Teor de Perda (%)	Faixa de Temperatura (°C)	Teor de Perda (%)	Resíduo a 700 °C (%)
PA6	50-300	2,5	300-470	90,6	470-650	8,2	0,049
M-PA6-E	50-280	44,4	280-465	45,8	465-650	9,7	0,204
M-PA6-P	50-300	1,8	300-470	88,9	470-650	10,1	0,051
M-E/G0,22	50-280	56,6	280-465	34,1	465-650	8,2	0,172
M-E/G0,52	50-280	47,3	280-465	44,5	465-650	8	0,462
M-P/G0,22	50-300	1,7	300-470	85,9	470-650	12,4	0,259
M-P/G0,52	50-300	1,9	300-470	84,4	470-650	13,3	0,548

Nos *masterbatches* produzidos utilizando como método de remoção do solvente a precipitação em emulsão (M-PA6-E, M-E/G0,22, M-E/G0,52) há um alto teor de degradação de 44,4%, 56,6% e 47,3% na faixa de temperatura 50 a 280°C, que é proveniente do óleo mineral presente nestes materiais, devido a sua utilização para formação da emulsão (SOUZA; AL-TABBAA, 2018).

Para os *masterbatches* elaborados utilizando como método de remoção do solvente a precipitação (M-PA6-P, M-P/G0,22, M-P/G0,52) e também para a PA6, ocorreu um baixo teor de perda na faixa de 50 a 300°C. Na faixa de 280 a 470°C todos os materiais possuem um alto teor de perda, sendo esta atribuída a degradação da PA6 (LEE et al., 2020). As nanoplaquetas de grafeno apresentaram boa estabilidade na faixa de temperatura analisada por termogravimetria, exibindo apenas uma mínima perda de massa, aproximadamente 0,5%, na faixa de 300 a 600°C conforme indicado no laudo apresentado no ANEXO 2.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

Nesta seção serão apresentados os resultados das propriedades mecânicas, reologia, calorimetria exploratória diferencial (DSC) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos nanocompósitos produzidos a partir da incorporação de 5% dos seus respectivos *masterbatches*, utilizando como base polimérica a PA6. Este percentual na diluição foi escolhido para que os nanocompósitos de baixa concentração possuam 0,011% de teor de grafeno e os de alta concentração 0,026% de teor de grafeno. Com o baixo teor de grafeno nos nanocompósitos, busca-se um aumento em propriedade sem haja um elevado aumento em custo, visto que o grafeno ainda é um material de custo elevado.

5.2.1 Microscopia eletrônica de varredura

Realizou-se uma microscopia eletrônica de varredura (MEV) para analisar a morfologia de superfície da fratura de impacto da PA6 e dos nanocompósitos reforçados com GNP. As imagens estão representadas nas Figura 27 a Figura 29.

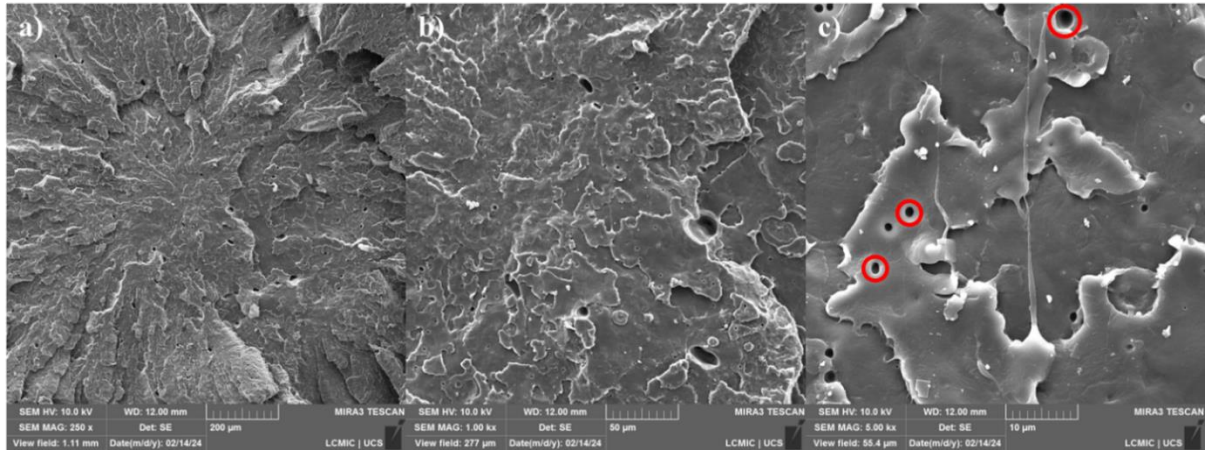


Figura 27 – MEV da PA6. Magnificação de 250x, 1kx e 5kx para a), b) e c), respectivamente.

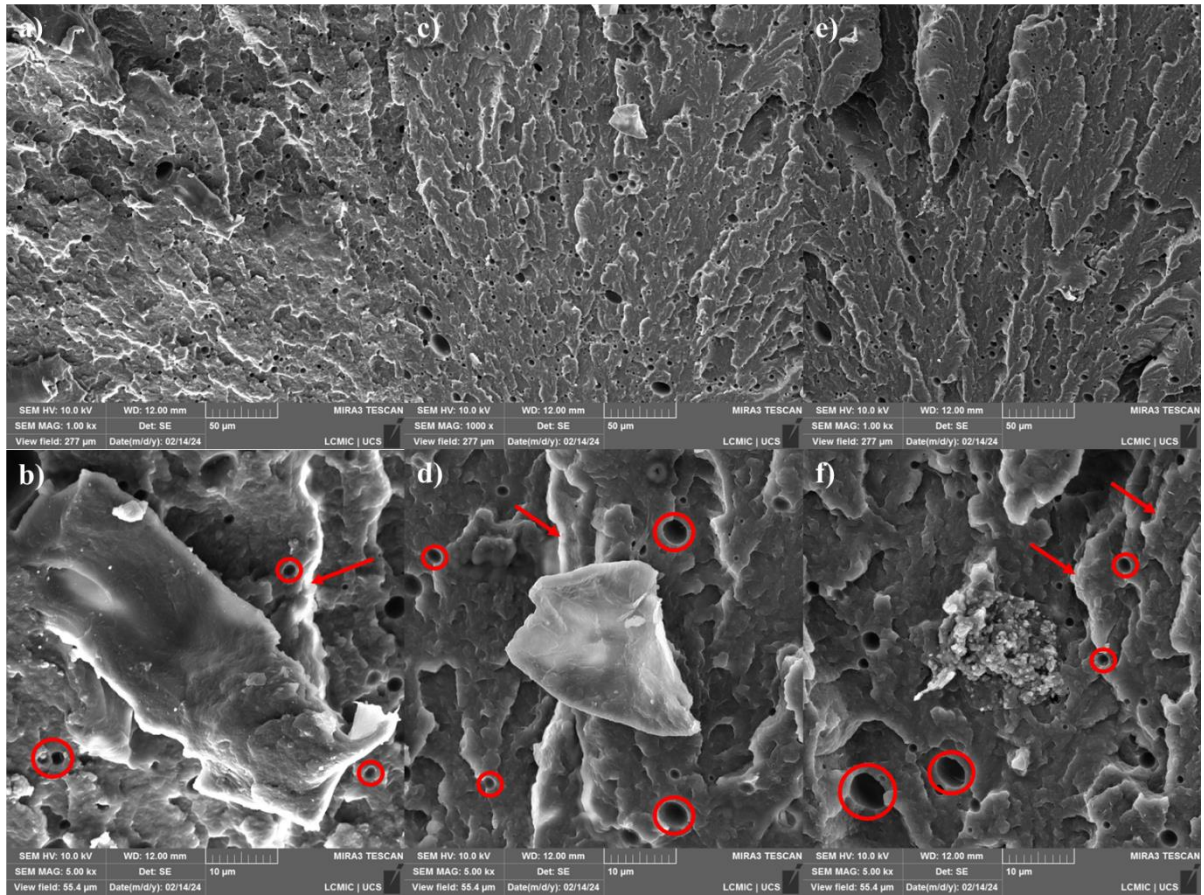


Figura 28 – MEV dos nanocompósitos da rota de precipitação em emulsão. Magnificação, a) 1kx e b) 5kx para o PA6-E, c) 1kx e d) 5kx para o E/G0,011 e e) 1kx e f) 5kx para o E/G0,026.

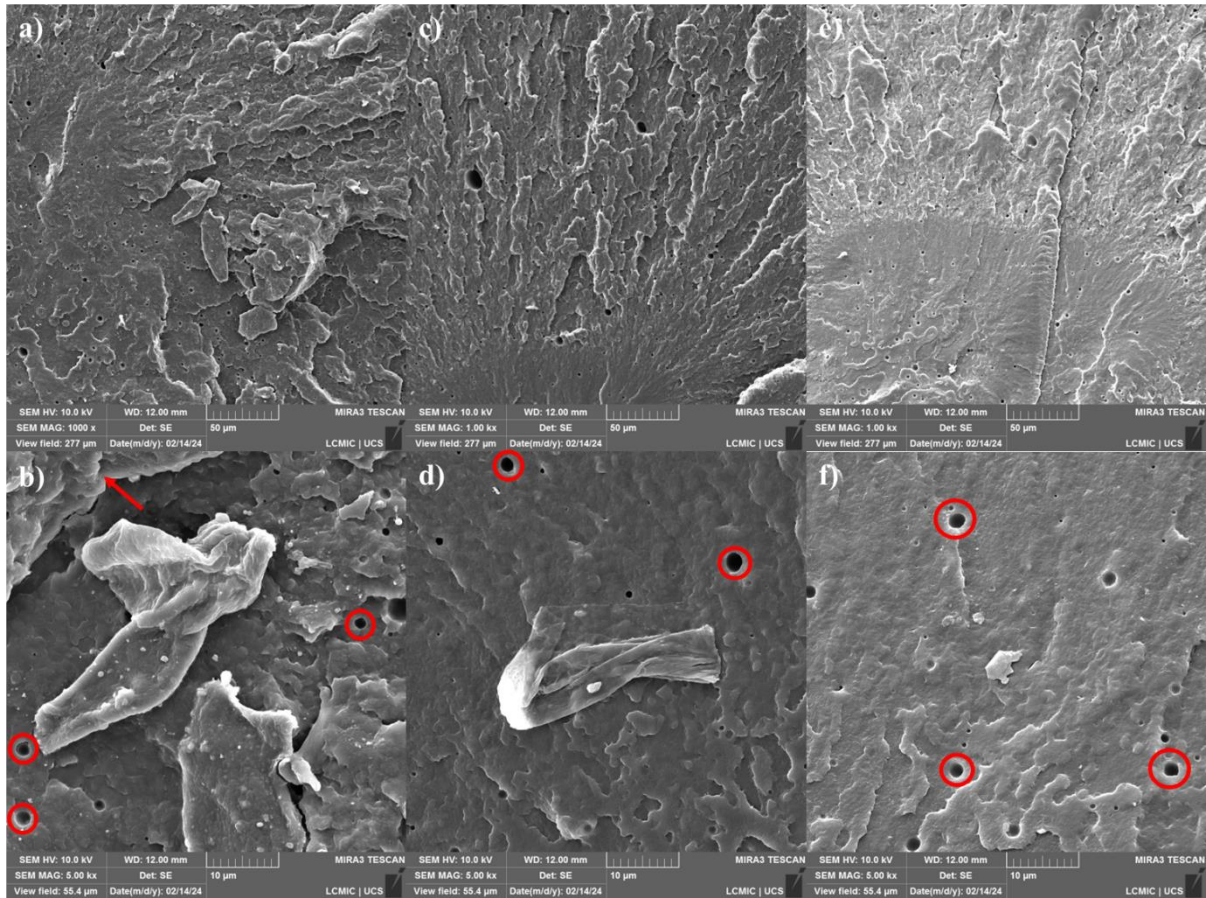


Figura 29 – MEV dos nanocompósitos da rota de precipitação. Magnificação, a) 1kx e b) 5kx para o PA6-P, c) 1kx e d) 5kx para o P/G0,011 e e) 1kx e f) 5kx para o P/G0,026.

Analisando a morfologia da superfície de fratura para a PA6 (Figura 27) observa-se a formação de superfície mais lisa, característica de um comportamento de fratura frágil. Na imagem de maior magnificação observou-se presença de bolhas de ar na matriz, possivelmente isso ocorreu devido a presença de umidade durante o processamento de moldagem por injeção, ou por conta dos parâmetros utilizados na injetora de bancada.

Para as amostras de controle e reforçadas com grafeno pela rota de precipitação em emulsão (Figura 28) é possível visualizar uma superfície rugosa e aumento na presença de cavidades que são mais acentuadas no maior teor de grafeno utilizado (0,026%), indicativo de uma morfologia com maior ancoramento mecânico. As amostras obtidas pela rota de precipitação (Figura 29) apresentaram superfície de fratura lisa assim como as PA6, porém com maior intensidade de cavidades observadas. A visualização de aglomerados de GNP pode ter sido dificultada pelo uso de concentração muito baixa ou por estar bem disperso na matriz polimérica.

5.2.2 Reologia

Os resultados da análise reológica dos nanocompósitos estudados estão apresentados nas Figura 30 a Figura 32.

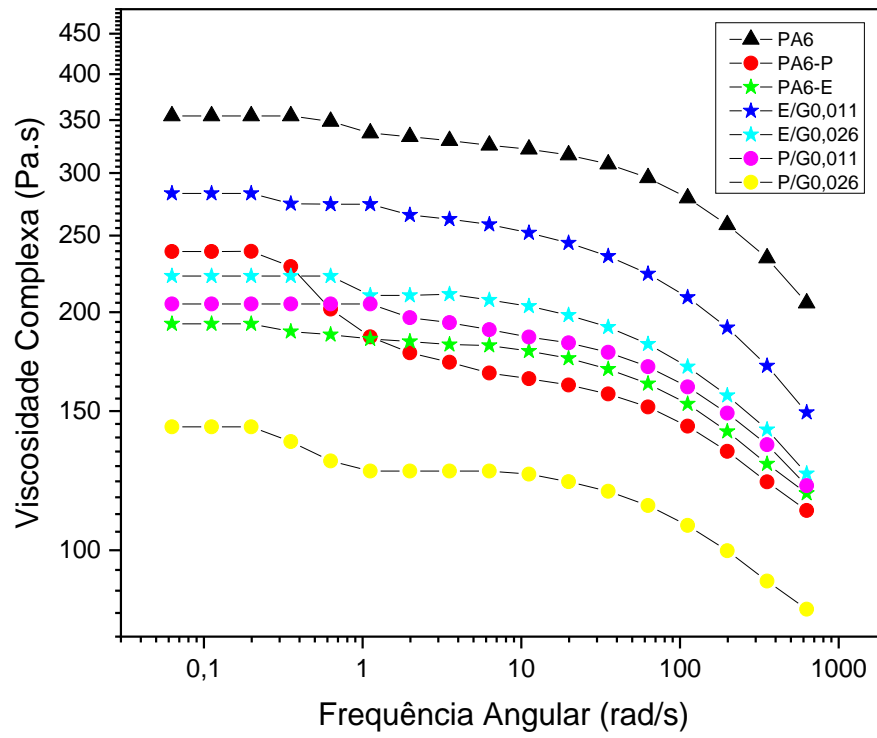


Figura 30 – Viscosidade complexa das amostras estudadas.

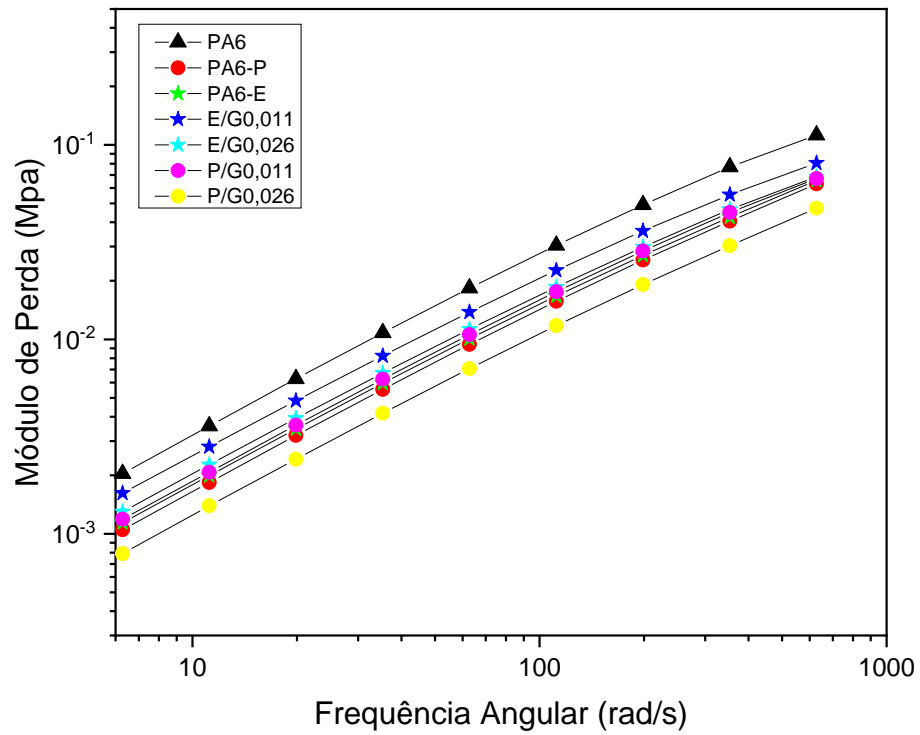


Figura 31 – Módulo de perda das amostras estudadas.

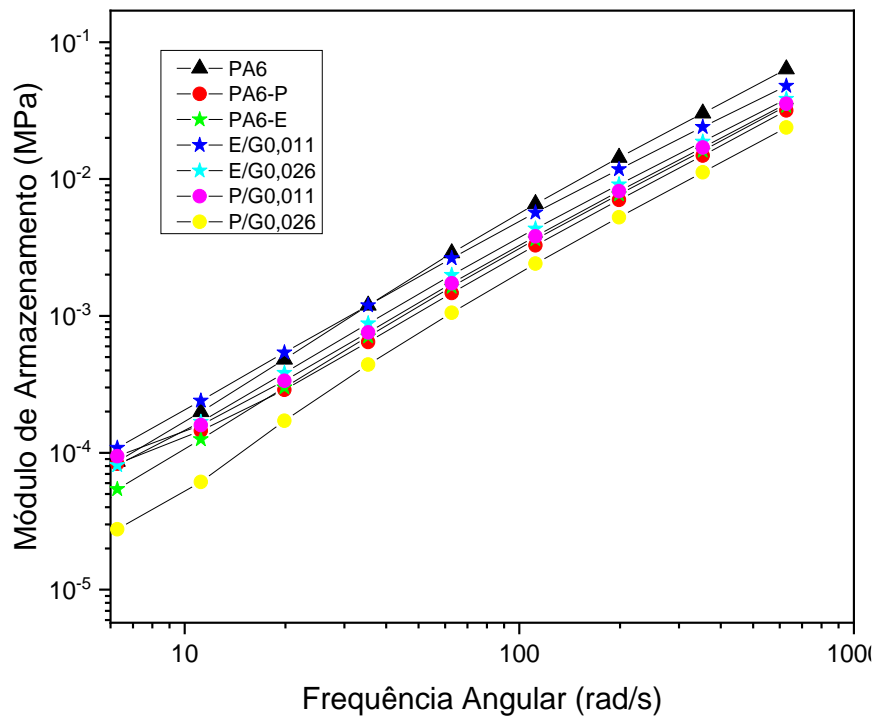


Figura 32 – Módulo de armazenamento das amostras estudadas.

A variação da viscosidade complexa em função da frequência para a PA6, as amostras de controle e os nanocompósitos estão apresentados na Figura 30. Todas as amostras obtiveram uma diminuição expressiva da viscosidade em altas frequências, caracterizando um comportamento pseudoplástico (XU et al., 2020).

A PA6 apresentou viscosidade mais elevada que os grupos de controle e os nanocompósitos. Como a degradação das cadeias poliméricas não foram evidenciadas nas análises térmicas, a redução na viscosidade pode ser atribuída ao óleo mineral, lubrificante natural, e também ao GNP que pode estar facilitando o deslizamento das cadeias poliméricas atuando também como lubrificante, refletindo na redução da viscosidade complexa (KASHI et al., 2016).. Com a adição de grafeno foi possível observar uma maior viscosidade complexa para as amostras com teor de 0,011% em relação as amostras com teor de 0,026%.

Em um comparativo entre as rotas de precipitação estudadas é visível que técnica de precipitação em emulsão apresentou uma viscosidade complexa maior. Isso pode ser atribuído a uma melhor interação da nanocarga com a matriz polimérica, obstruindo o movimento das cadeias e dificultando seu escoamento (CAKAL SARAC et al., 2021).

Entretando os resultados de módulo de armazenamento (Figura 31) e de perda (Figura 32) para as amostras estudadas não apresentaram diferenças, sendo assim a rota de precipitação ou o teor de GNP utilizado não tiveram impacto significativo. Isso indica que o grafeno não alterou as propriedades elásticas ou de dissipação de energia no estado fundido.

5.2.3 Calorimetria exploratória diferencial

Os resultados da análise de DSC das amostras estudadas estão apresentados nas Figura 33 e Figura 34 e na Tabela 4.

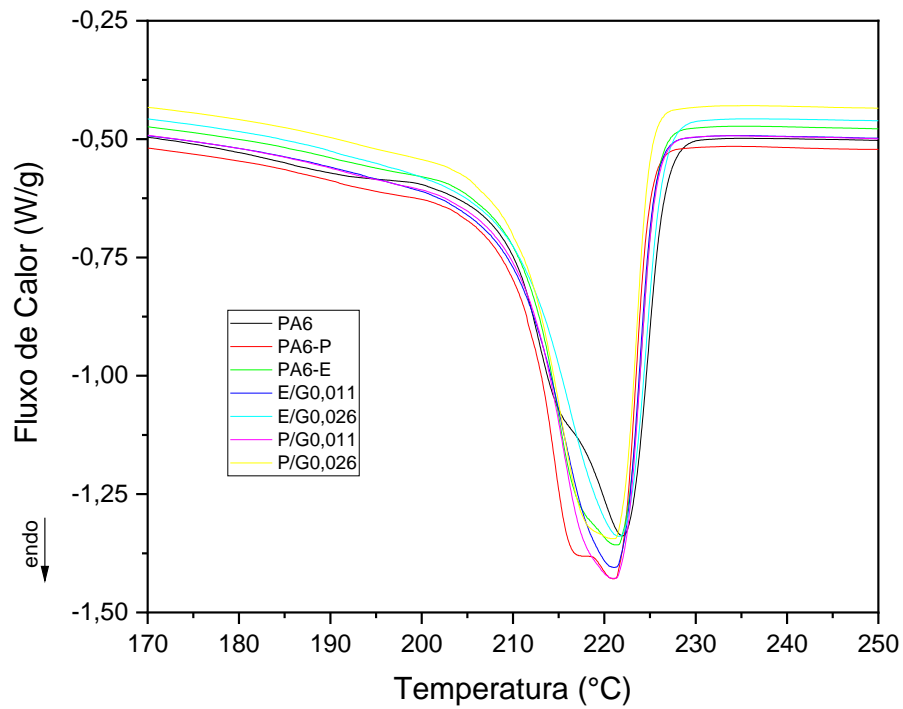


Figura 33 – Curvas de DSC indicando a temperatura de fusão para as amostras.

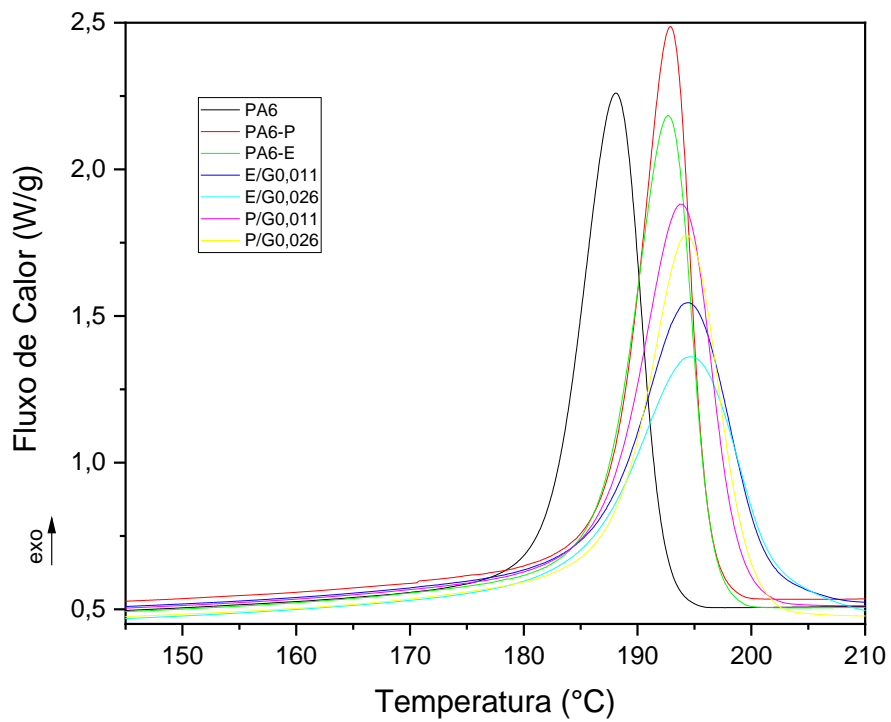


Figura 34 – Curvas de DSC indicando a temperatura de cristalização para as amostras.

Tabela 4 – Dados do comportamento de fusão e cristalização das amostras.

Amostra	2° Aquecimento			Resfriamento	
	T _m (°C)	ΔH (J/g)	X _c (%)	T _c (°C)	ΔH (J/g)
PA6	207	80,23	33,4	192	92,38
PA6-P	209	81,88	34,1	196	95,51
PA6-E	209	79,95	33,3	196	92,45
E/G0,011	208	81	33,9	201	90,93
E/G0,026	208	81,42	34	202	91,41
P/G0,011	209	82,92	34,7	199	94,2
P/G0,026	209	80,09	33,5	200	92,44

Os valores do grau de cristalinidade (X_c) para a PA6, os grupos de controle e os nanocompósitos reforçados com grafeno foram calculados de acordo com a Equação (3):

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H^{\circ}m(1 - \alpha)} \times 100 \quad (3)$$

Onde, ΔH_m é a entalpia de fusão da amostra, $\Delta H^{\circ}m$ é a entalpia padrão de fusão da PA6 100% cristalina, que é 240 J/g, e α é a fração em massa de GNP presente no nanocompósito (UEMATSU et al., 2020).

A partir dos dados obtidos é perceptível que os nanocompósitos estudados não apresentaram diferenças em termos de fusão (T_m) (Figura 33) ou grau de cristalinidade (X_c) (Tabela 4) quando comparados com a PA6 e os grupos de controle. Entretanto, os picos de fusão apresentam “ombros” no seu comportamento para as amostras PA6, PA6-P e PA6-E, o que sugere a presença de diferentes populações cristalinas na matriz polimérica, correspondente às fases α e γ . A ausência destes “ombros” nas amostras que possuem GNP, indica que a nanopartícula atuou como agente nucleante no processo de cristalização, promovendo uma estrutura mais uniforme com formação predominante da fase γ (DE MELO et al., 2018).

No comportamento de cristalização (Figura 34) é possível identificar um leve incremento da temperatura de cristalização (T_c) dos nanocompósitos. Este efeito, evidencia novamente, um indicativo de que o grafeno está atuando como agente nucleante heterogêneo na matriz polimérica (DE MELO et al., 2018; YANG et al., 2018b; YU et al., 2020). Também é perceptível que os nanocompósitos E/G0,011 e E/G0,026 possuem T_c mais elevada que os nanocompósitos P/G0,011 e P/G0,026, indicando uma melhor dispersão do GNP na matriz

polimérica das amostras provenientes da rota de precipitação em emulsão, o que corrobora com o que foi evidenciado na viscosidade complexa para estas amostras (YANG et al., 2018b).

5.2.4 Resistência à tração e deformação nominal na ruptura

A Tabela 5 apresenta os dados de estatística descritiva referente aos resultados de resistência à tração no escoamento (MPa) para os nanocompósitos produzidos.

Tabela 5 – Estatística descritiva da resistência à tração.

Código	N	Média	Desvio-padrão	p Shapiro-Wilk
PA6	6	40,6	0,1	0,08
PA6-E	9	48,1	0,3	0,08
PA6-P	9	49,4	0,6	0,52
E/G0,011	7	49,7	0,5	0,23
E/G0,026	11	49,9	0,3	0,09
P/G0,011	11	51,5	0,3	0,79
P/G0,026	8	50,8	0,8	0,97

Nota: N é o número de corpos de prova.

De acordo com os dados obtidos foi possível constatar que todos os grupos apresentam uma distribuição normal, pois quando o valor p do teste de Shapiro-Wilk apresenta-se maior que 0,05 indica, com confiança de 95%, que a distribuição está normal. Por conta disso foi realizado uma análise de variância a um fator paramétrica (ANOVA) e a verificação dos pressupostos dessa análise apresentam-se conforme Tabela 6.

Tabela 6 – Verificação dos pressupostos para ANOVA de resistência à tração.

Teste à Normalidade (Shapiro-Wilk)		
	W	p
Resistência à tração (MPa)	0,97	0,12

Teste à Homogeneidade de Variâncias (Levene)

	F	gl1	gl2	p
Resistência à tração (MPa)	4,38	6	54	0,001

A partir da verificação de pressupostos identificou-se que a ANOVA atende o teste à normalidade, pois o valor p para o teste de Shapiro-Wilk foi maior que 0,05, quando isto acontece é permitido dar continuidade com uma ANOVA paramétrica, caso contrário seria necessário utilizar uma ANOVA não-paramétrica.

Em relação ao teste à homogeneidade de variâncias (teste de Levene) as amostras não apresentaram homogeneidade, pois o valor p , em destaque na Tabela 6, foi menor que 0,05 indicando que as variâncias são heterogêneas. Portanto para a ANOVA foi utilizado o teste de Welch que é o recomendado para variâncias heterogêneas (Tabela 7), caso as variâncias fossem homogêneas o teste mais indicado seria o de Fisher.

Para Post-Hoc de comparações múltiplas foi utilizado o teste de Games-Howell que é recomendado para variâncias heterogêneas conforme Tabela 8, com a finalidade de avaliar se as diferenças observadas são significativas com um intervalo de confiança de 95%. Os resultados foram representados graficamente conforme Figura 35.

Tabela 7 – ANOVA a um fator da resistência à tração.

ANOVA a um fator (Welch)				
	F	gl1	gl2	p
Resistência à tração (MPa)	4041	6	22,5	< 0,001

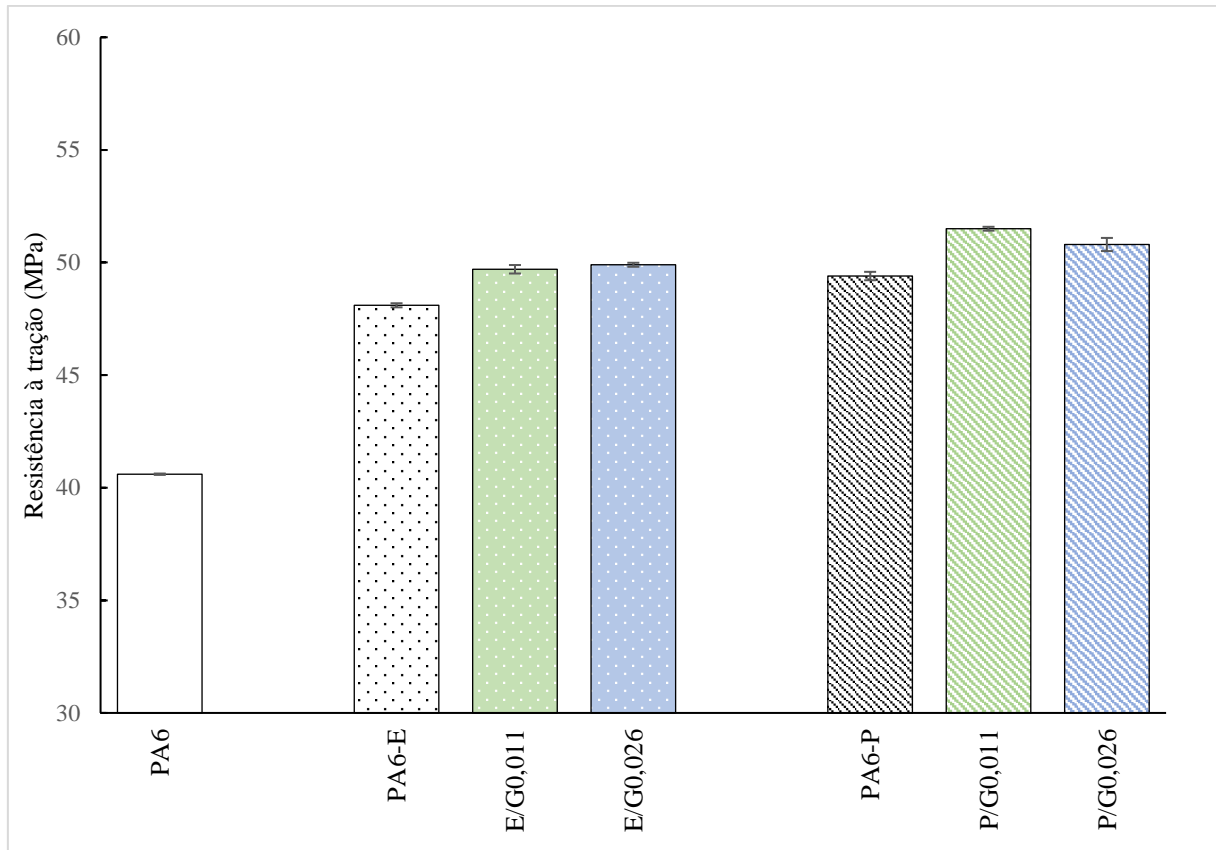


Figura 35 – Resistência à tração das amostras.

Tabela 8 – Teste Post-Hoc de Games-Howell da resistência à tração.

		PA6	PA6-E	PA6-P	E/G0,011	E/G0,026	P/G0,011	P/G0,026
PA6	Diferença média	—	-7,46	-8,82	-9,11	-9,28	-10,86	-10,19
	<i>p</i>	—	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
PA6-E	Diferença média		—	-1,36	-1,65	-1,82	-3,40	-2,73
	<i>p</i>		—	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
PA6-P	Diferença média			—	-0,29	-0,46	-2,04	-1,37
	<i>p</i>			—	0,916	0,351	< 0,001	0,023
E/G0,011	Diferença média				—	-0,17	-1,75	-1,08
	<i>p</i>				—	0,979	< 0,001	0,098
E/G0,026	Diferença média					—	-1,58	-0,91
	<i>p</i>					—	< 0,001	0,145
P/G0,011	Diferença média						—	0,67
	<i>p</i>						—	0,385
P/G0,026	Diferença média							—
	<i>p</i>							—

Os resultados em destaque na Tabela 8, são estatisticamente significativos com um intervalo de confiança de 95% quando $p < 0,05$. Os valores negativos indicam que as amostras

da coluna horizontal apresentam melhorias em relação as amostras da coluna vertical, podendo ser estatisticamente significativo ou não. Caso esses valores sejam positivos indicam que as amostras da coluna vertical apresentam ganhos em relação as amostras da coluna horizontal, que podem ser estatisticamente significativos ou não.

Analisando os dados obtidos nota-se que todas as amostras testadas obtiveram um incremento estatisticamente significativo na resistência à tração quando comparado com a PA6. Isto é devido ao processamento da PA6 pelos métodos de mistura por solução e mistura no estado fundido, refletindo assim em incrementos em resistência à tração (SU; LIN; LIN, 2007).

Em relação a poliamida 6 processada pela rota de emulsão (PA6-E) todas as amostras possuem um aumento estatisticamente significativo inclusive a poliamida 6 processada pela rota de precipitação (PA6-P). Essa perda de 2,7% em relação a PA6-P pode ser ocasionada devido ao óleo mineral presente nas amostras produzidas pela rota de emulsão, óleos geralmente atuam como um plastificante, o que diminui a tensão no escoamento (ERNZEN et al., 2016). A PA6-P está estatisticamente igual aos nanocompósitos de grafeno obtidos pela rota de emulsão e estatisticamente diferente dos nanocompósitos de grafeno obtidos pela rota de precipitação.

As amostras contendo 0,011% de grafeno na rota de emulsão (E/G0,011) e as amostras contendo 0,026% de grafeno na mesma rota (E/G0,026) apresentam ganhos significativos de 3,3% e 3,7%, respectivamente, em relação a PA6-E. Na rota por precipitação as amostras com 0,011% de grafeno (P/G0,011) e as amostras com 0,026% de grafeno (P/G0,026) apresentam melhorias significativas de 4,2% e 2,8%, respectivamente, em relação a PA6-P.

Foi descrito por Karatas e colaboradores em 2019, que utilizaram de 0,1% - 0,5% de nanoplaquetas de grafeno para produção de nanocompósitos de PA6,6, que os aumentos em propriedades observados podem ser devido a orientação dos planos basais das GNP, dispersas e distribuídas na matriz polimérica, ao longo do eixo de tensão. Quando a tensão é aplicada as ligações covalentes C-C do GNP, que estão no mesmo sentido da tensão, absorvem uma quantidade significativa do estresse gerado pelo ensaio fazendo com que essa ação se reflita no aumento da resistência à tração do nanocompósito de grafeno (KARATAS et al., 2019).

A queda no ganho percentual referente ao nanocompósito P/G0,026, pode ser um indicativo de que a rota por precipitação não consiga atingir uma boa dispersão e distribuição de maiores teores de GNP na matriz polimérica, refletindo em perda de propriedade. As análises de DSC e reologia, já demonstraram um indicativo de que os nanocompósitos da rota de precipitação em emulsão possuem melhor dispersão do GNP na matriz polimérica, o que pode ser justificava para o aumento em propriedade com maior teor de grafeno.

Por meio do ensaio de tração também foram obtidos resultados referentes a deformação nominal na ruptura (%). Na Tabela 9 estão os dados de estatística descritiva dos nanocompósitos produzidos.

Tabela 9 – Estatística descritiva da deformação nominal na ruptura.

Código	N	Média	Desvio-padrão	p Shapiro-Wilk
PA6	6	227	32	0,86
PA6-E	9	110	31	0,48
PA6-P	9	103	22	0,96
E/G0,011	7	115	34	0,08
E/G0,026	11	103	23	0,11
P/G0,011	11	63	17	0,35
P/G0,026	8	66	19	0,37

Nota: N é o número de corpos de prova.

Os dados apresentados mostraram que todas as amostras apresentaram uma distribuição normal, pois o valor p para o teste de Shapiro-Wilk apresenta-se maior que 0,05. Por conta disso foi realizado uma análise de variância a um fator paramétrica (ANOVA) e a verificação dos pressupostos dessa análise conforme Tabela 10.

Tabela 10 – Verificação dos pressupostos para ANOVA da deformação nominal na ruptura.

Teste à Normalidade (Shapiro-Wilk)		
	W	p
Deformação nominal na ruptura (%)	0,98	0,45

Teste à Homogeneidade de Variâncias (Levene)				
	F	gl1	gl2	p
Deformação nominal na ruptura (%)	0,79	6	54	0,58

A partir da verificação de pressupostos foi possível verificar que a ANOVA atende o pressuposto de normalidade com o valor $p > 0,05$ para o teste de Shapiro-Wilk. No teste à homogeneidade de variâncias (teste de Levene) as amostras apresentaram homogeneidade, sendo o valor $p > 0,05$. Portanto para a ANOVA foi utilizado o teste de Fisher (Tabela 11) e para o Post-Hoc de comparações múltiplas foi utilizado o teste de Tukey conforme Tabela 12, com a finalidade de avaliar, com um intervalo de confiança de 95%, se as diferenças observadas

são significativas. Os resultados foram representados em um gráfico de barras conforme Figura 36.

Tabela 11 – ANOVA a um fator da deformação nominal na ruptura.

ANOVA a um fator (Fisher)

	F	gl1	gl2	p
Deformação nominal na ruptura (%)	32	6	54	< 0,001

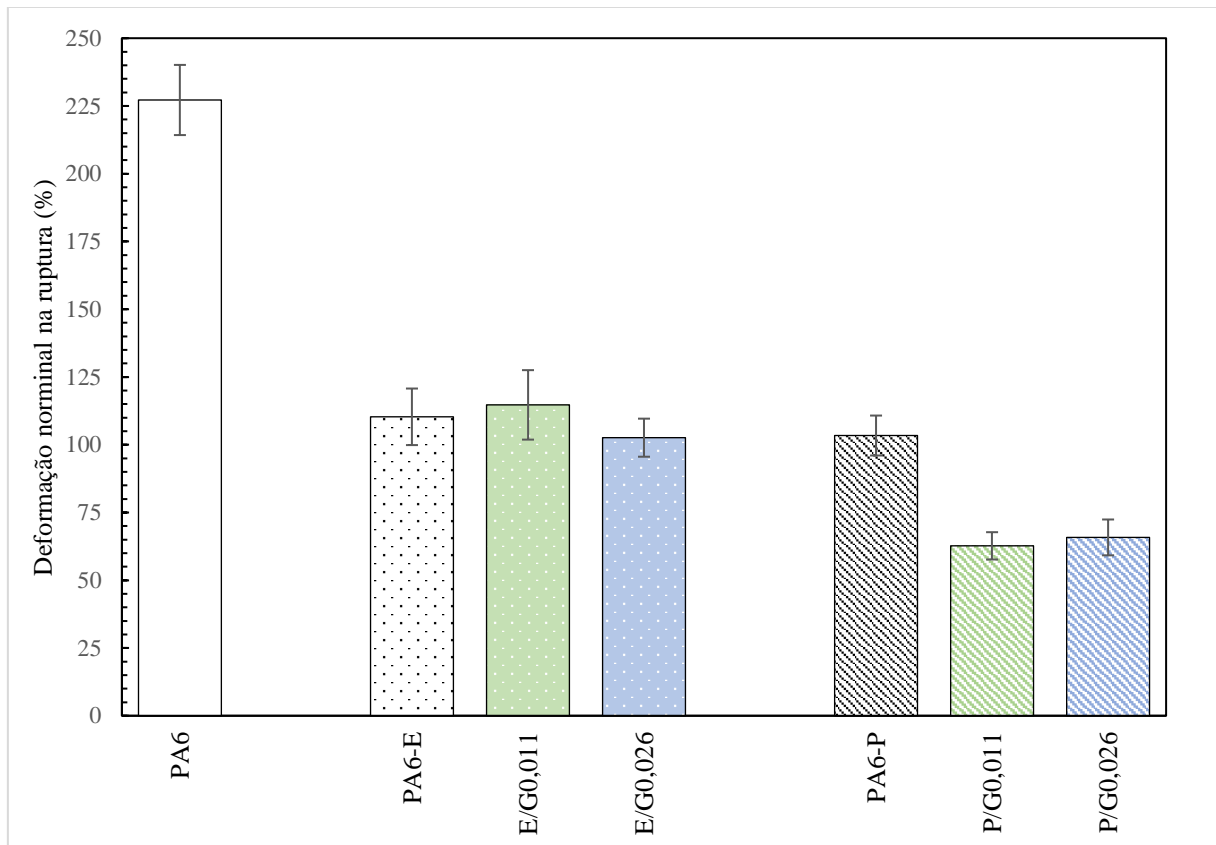


Figura 36 – Deformação nominal na ruptura das amostras.

Tabela 12 – Teste Post-Hoc de Tukey da deformação nominal na ruptura.

		PA6	PA6-E	PA6-P	E/G0,011	E/G0,026	P/G0,011	P/G0,026
PA6	Diferença média	—	117,0	123,8	112,5	124,6	164,5	161,4
	<i>p</i>	—	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
PA6-E	Diferença média		—	7,0	-4,3	7,8	47,7	44,6
	<i>p</i>		—	0,997	1	0,993	0,002	0,01
PA6-P	Diferença média			—	-11,3	0,8	40,7	37,6
	<i>p</i>			—	0,972	1	0,012	0,049
E/G0,011	Diferença média				—	12,1	52,0	48,9
	<i>p</i>				—	0,954	0,001	0,007
E/G0,026	Diferença média					—	39,9	36,8
	<i>p</i>					—	0,008	0,041
P/G0,011	Diferença média						—	-3,08
	<i>p</i>						—	1
P/G0,026	Diferença média							—
	<i>p</i>							—

Todas as amostras apresentaram uma queda estatisticamente significativa na deformação nominal na ruptura em um comparativo com a PA6. Esta perda pode ser atribuída a rigidez conferida aos nanocompósitos pelas nanoplaquetas de grafeno, influenciando diretamente na deformação (KIZILTAS et al., 2021). A PA6-E e os nanocompósitos obtidos pela mesma rota possuem ganhos estatisticamente significativo, apenas em comparação aos nanocompósitos de grafeno obtidos pela rota de precipitação.

Para as amostras E/G0,011 e E/G0,026 não houve diferenças estatisticamente significativas em relação a PA6-E. Para as amostras obtidas pela rota de precipitação P/G0,011 e P/G0,026 apresentaram perdas estatisticamente significativas de 39,4% e 36,4% em relação a PA6-P, indicando uma possível aglomeração ou fraca interação entre a carga e a matriz (LEE et al., 2020; YOU et al., 2018).

Em um comparativo entre as rotas de processamento, os nanocompósitos E/G0,011 e E/G0,026, quando comparados aos nanocompósitos pela rota de precipitação com os mesmos teores de grafeno, apresentam incrementos na deformação nominal na ruptura de 82,9% e 55,9%, respectivamente. Isto está em concordância com a morfologia dos nanocompósitos apresentados no MEV, a rota de precipitação possui uma ruptura frágil enquanto a rota de precipitação em emulsão, com sua superfície rugosa, apresenta maior ancoramento das nanoplaquetas de grafeno na matriz polimérica, proporcionando uma maior interação entre as fases, resultando em maior capacidade de deformação antes da ruptura.

5.2.5 Resistência ao impacto

Na Tabela 13 estão representados os dados de estatística descritiva referente aos resultados de resistência ao impacto (J/m) para os nanocompósitos produzidos.

Tabela 13 – Estatística descritiva da resistência ao impacto.

Código	N	Média	Desvio-padrão	p Shapiro-Wilk
PA6	9	83	5,0	0,53
PA6-E	9	31	3,9	0,99
PA6-P	9	37	4,1	0,53
E/G0,011	9	36	2,0	0,75
E/G0,026	9	33	2,2	0,09
P/G0,011	9	34	3,0	0,32
P/G0,026	9	35	5,1	0,11

Nota: N é o número de corpos de prova.

Analisando os dados apresentados todas as amostras apresentaram uma distribuição normal, pois o valor p para o teste de Shapiro-Wilk apresenta-se maior que 0,05. Por conta disso foi realizado uma análise de variância a um fator paramétrica (ANOVA) e a verificação dos pressupostos dessa análise conforme Tabela 14.

Tabela 14 – Verificação dos pressupostos para ANOVA da resistência ao impacto.

Teste à Normalidade (Shapiro-Wilk)		
	W	p
Resistência ao impacto (J/m)	0,98	0,60

Teste à Homogeneidade de Variâncias (Levene)				
	F	gl1	gl2	p
Resistência ao impacto (J/m)	2,56	6	56	0,03

A partir da verificação de pressupostos foi possível verificar que a ANOVA atende o pressuposto de normalidade com o valor $p > 0,05$ para o teste de Shapiro-Wilk. Em relação ao teste à homogeneidade de variâncias (teste de Levene) as amostras não apresentaram homogeneidade, já que o valor p , em destaque na Tabela 14, foi menor que 0,05. Portanto para a ANOVA foi utilizado o teste de Welch (Tabela 15) e para o Post-Hoc de comparações múltiplas foi utilizado o teste de Games-Howell conforme Tabela 16, com a finalidade de avaliar se as diferenças observadas são significativas com um intervalo de confiança de 95%. Os resultados foram representados graficamente conforme Figura 37.

Tabela 15 – ANOVA a um fator da resistência ao impacto.

ANOVA a um fator (Welch)

	F	gl1	gl2	p
Resistência ao impacto (J/m)	120	6	24,5	< 0,001

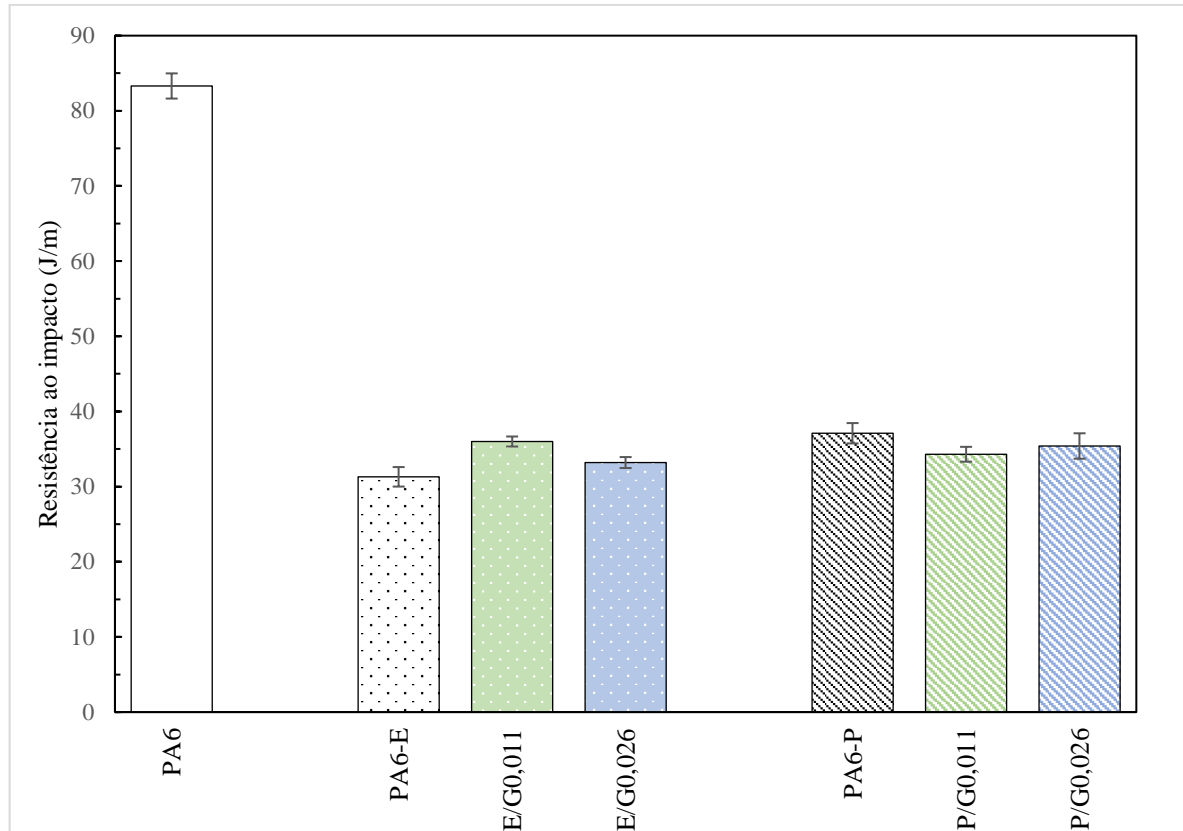


Figura 37 – Resistência ao impacto das amostras.

Tabela 16 – Teste Post-Hoc de Games-Howell da resistência ao impacto.

		PA6	PA6-E	PA6-P	E/G0,011	E/G0,026	P/G0,011	P/G0,026
PA6	Diferença média	—	52,0	46,2	47,3	50,1	49,0	47,9
	<i>p</i>	—	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
PA6-E	Diferença média	—	—	-5,9	-4,7	-1,9	-3,1	-4,1
	<i>p</i>	—	—	0,08	0,08	0,84	0,53	0,49
PA6-P	Diferença média	—	—	—	1,2	3,9	2,8	1,7
	<i>p</i>	—	—	—	0,98	0,22	0,65	0,98
E/G0,011	Diferença média	—	—	—	—	2,8	1,6	0,6
	<i>p</i>	—	—	—	—	0,14	0,81	1,00
E/G0,026	Diferença média	—	—	—	—	—	-1,1	-2,2
	<i>p</i>	—	—	—	—	—	0,96	0,88
P/G0,011	Diferença média	—	—	—	—	—	—	-1,1
	<i>p</i>	—	—	—	—	—	—	1,00
P/G0,026	Diferença média	—	—	—	—	—	—	—
	<i>p</i>	—	—	—	—	—	—	—

Conforme os dados apresentados, houve uma perda estatisticamente significativa de todas as amostras produzidas em relação a PA6. Para os nanocompósitos, isto ocorre pois o grafeno é uma nanocarga rígida e isso ocasiona uma maior fragilidade no nanocompósito ocasionando diminuição na resistência ao impacto do material (KIZILTAS et al., 2021). Porém quando analisadas apenas entre os nanocompósitos de grafeno e a poliamida 6 obtida por cada uma das rotas propostas, apenas a PA6-E apresenta uma perda estatisticamente significativa quando no comparativo com as outras amostras. As diferentes rotas de processamento da PA6 sem a adição de grafeno demonstraram uma diferença significativa entre elas, tendo a PA6-P uma menor perda em comparação com a PA6-E.

5.2.6 Resistência à flexão e módulo de elasticidade

Na Tabela 17 estão representados os dados de estatística descritiva referente aos resultados de resistência à flexão (MPa) para os nanocompósitos produzidos.

Tabela 17 – Estatística descritiva da resistência à flexão.

Código	N	Média	Desvio-padrão	p Shapiro-Wilk
PA6	5	44,7	0,2	0,95
PA6-E	5	44,2	0,2	0,12
PA6-P	5	46,5	0,3	0,63
E/G0,011	5	49,1	0,9	0,76
E/G0,026	5	51,8	0,6	0,71
P/G0,011	5	48,4	0,4	0,61
P/G0,026	5	53,2	0,5	0,37

Nota: N é o número de corpos de prova.

Por meio dos dados obtidos foi possível constatar que todas as amostras apresentam uma distribuição normal, pois o valor p para o teste de Shapiro-Wilk apresenta-se maior que 0,05. Por conta disso foi realizado uma análise de variância a um fator paramétrica (ANOVA) e a verificação dos pressupostos dessa análise conforme Tabela 18.

Tabela 18 – Verificação dos pressupostos para ANOVA da resistência à flexão.

Teste à Normalidade (Shapiro-Wilk)		
	W	p
Resistência a flexão (MPa)	0,98	0,65

Teste à Homogeneidade de Variâncias (Levene)				
	F	gl1	gl2	p
Resistência a flexão (MPa)	3,47	6	28	0,01

A partir da verificação de pressupostos foi possível verificar que a ANOVA atende o pressuposto de normalidade com o valor $p > 0,05$ para o teste de Shapiro-Wilk. Em relação ao teste à homogeneidade de variâncias (teste de Levene) as amostras não apresentaram homogeneidade, já que o valor p , em destaque na Tabela 18, foi menor que 0,05. Portanto para a ANOVA foi utilizado o teste de Welch (Tabela 19) e para o Post-Hoc de comparações múltiplas foi utilizado o teste de Games-Howell conforme Tabela 20, com a finalidade de avaliar se as diferenças observadas são significativas com um intervalo de confiança de 95%. Os resultados foram representados graficamente conforme Figura 38.

Tabela 19 – ANOVA a um fator da resistência à flexão.

ANOVA a um fator (Welch)				
	F	gl1	gl2	p
Resistência a flexão (MPa)	316	6	12	< 0,001

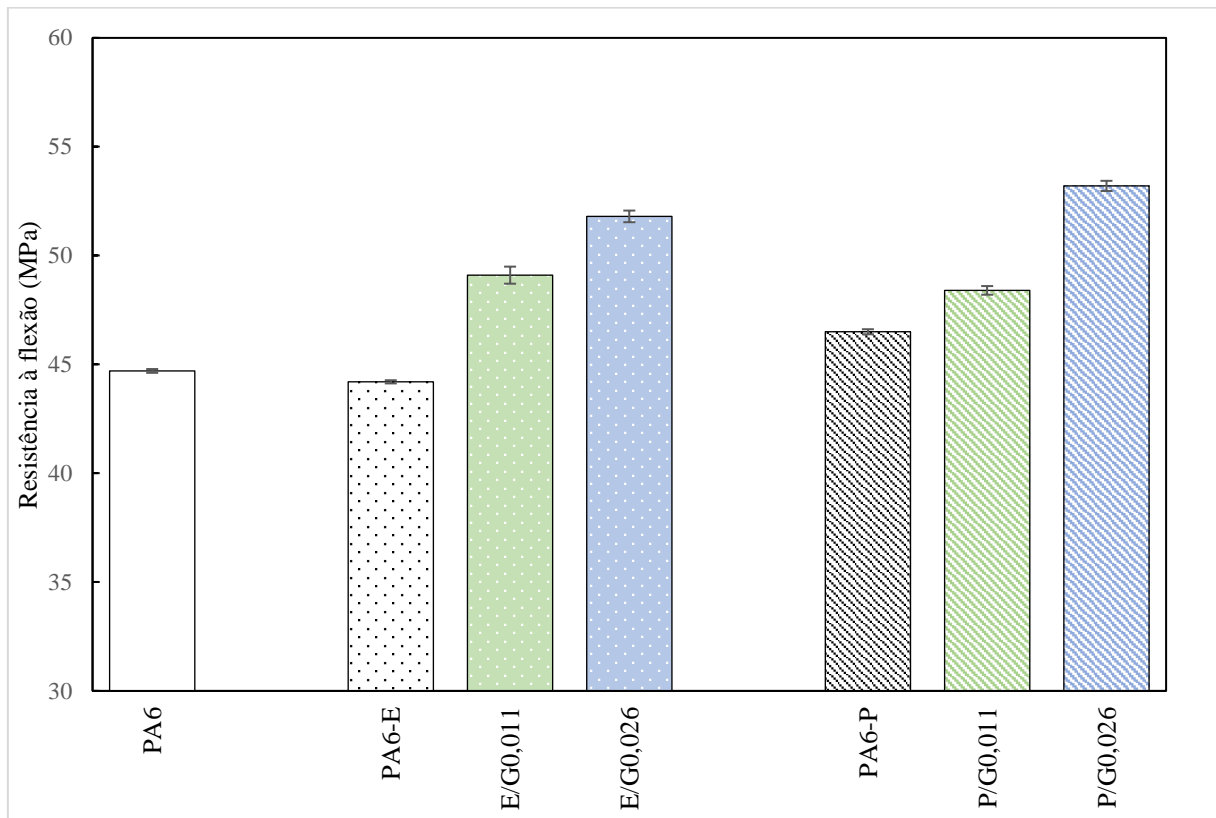


Figura 38 – Resistência à flexão das amostras.

Tabela 20 – Teste Post-Hoc de Games-Howell da resistência à flexão.

		PA6	PA6-E	PA6-P	E/G0,011	E/G0,026	P/G0,011	P/G0,026
PA6	Diferença média	—	0,51	-1,75	-4,39	-7,10	-3,67	-8,55
	<i>p</i>	—	0,024	<0,001	0,002	<0,001	<0,001	<0,001
PA6-E	Diferença média		—	-2,25	-4,90	-7,60	-4,18	-9,05
	<i>p</i>		—	<0,001	0,001	<0,001	<0,001	<0,001
PA6-P	Diferença média			—	-2,64	-5,35	-1,92	-6,80
	<i>p</i>			—	0,013	<0,001	0,001	<0,001
E/G0,011	Diferença média				—	-2,71	0,72	-4,15
	<i>p</i>				—	0,007	0,671	<0,001
E/G0,026	Diferença média					—	3,43	-1,45
	<i>p</i>					—	<0,001	0,037
P/G0,011	Diferença média						—	-4,87
	<i>p</i>						—	<0,001
P/G0,026	Diferença média							—
	<i>p</i>							—

Em comparação a PA6 todas as amostras apresentam um aumento estatisticamente significativo, apenas a PA6-E apresenta uma redução na propriedade. A PA6-P também está

estatisticamente diferente de todas as amostras, os nanocompósitos de grafeno de ambas as rotas possuem ganhos significativos em relação a PA6-P.

Os nanocompósitos da rota de emulsão E/G0,011 e E/G0,026 apresentam ganhos significativos de 11,1% e 17,2%, respectivamente, em relação a PA6-E. Na rota por precipitação os nanocompósitos P/G0,011 e P/G0,026 apresentam ganhos significativos de 4,1% e 14,4%, respectivamente, em relação a PA6-P.

A partir do estudo Yang e colaboradores, que utilizaram 0,5% de nanoplaquetas de grafite para produção de nanocompósitos de PA6, foi possível atribuir os ganhos observados nos nanocompósitos de grafeno a maneira que estes foram processados, prevenindo a aglomeração do GNP e melhorando a sua dispersão e distribuição na matriz polimérica, o que permite a transferência parcial do estresse, que foi gerada no ensaio de resistência à flexão, para a nanocarga. Ainda no estudo de Yang e colaboradores, estes justificam que as nanopartículas podem formar interações temporárias com a cadeia polimérica, ocasionando em um melhoramento pontual na resistência do material (YANG et al., 2018).

Por meio do ensaio de flexão também foram obtidos resultados referentes ao módulo de elasticidade. Na Tabela 21 estão os dados de estatística descritiva dos nanocompósitos produzidos.

Tabela 21 – Estatística descritiva do módulo de elasticidade.

Código	N	Média	Desvio-padrão	p Shapiro-Wilk
PA6	5	885	20	0,98
PA6-E	5	929	31	0,53
PA6-P	5	947	60	0,33
E/G0,011	5	1086	14	0,90
E/G0,026	5	1101	27	0,27
P/G0,011	5	1001	61	0,19
P/G0,026	5	1153	34	0,46

Nota: N é o número de corpos de prova.

Os dados apresentados mostram que todas as amostras apresentam uma distribuição normal, pois o valor p para o teste de Shapiro-Wilk apresenta-se maior que 0,05. Por conta disso foi realizado uma análise de variância a um fator paramétrica (ANOVA) e a verificação dos pressupostos dessa análise conforme Tabela 22.

Tabela 22 – Verificação dos pressupostos para ANOVA do módulo de elasticidade.

Teste à Normalidade (Shapiro-Wilk)		
	W	p
Resistência a flexão (MPa)	0,94	0,07

Teste à Homogeneidade de Variâncias (Levene)				
	F	gl1	gl2	p
Resistência a flexão (MPa)	1,98	6	28	0,10

A partir da verificação de pressupostos foi possível verificar que a ANOVA atende o pressuposto de normalidade com o valor $p > 0,05$ para o teste de Shapiro-Wilk. No teste à homogeneidade de variâncias (teste de Levene) as amostras apresentaram homogeneidade, sendo o valor $p > 0,05$. Portanto para a ANOVA foi utilizado o teste de Fisher (Tabela 23) e para o Post-Hoc de comparações múltiplas foi utilizado o teste de Tukey conforme Tabela 24, com a finalidade de avaliar, com um intervalo de confiança de 95%, se as diferenças observadas são significativas. Os resultados foram representados em um gráfico de barras conforme Figura 39.

Tabela 23 – ANOVA a um fator do módulo de elasticidade.

ANOVA a um fator (Fisher)				
	F	gl1	gl2	p
Resistência a flexão (MPa)	32,8	6	28	< 0,001

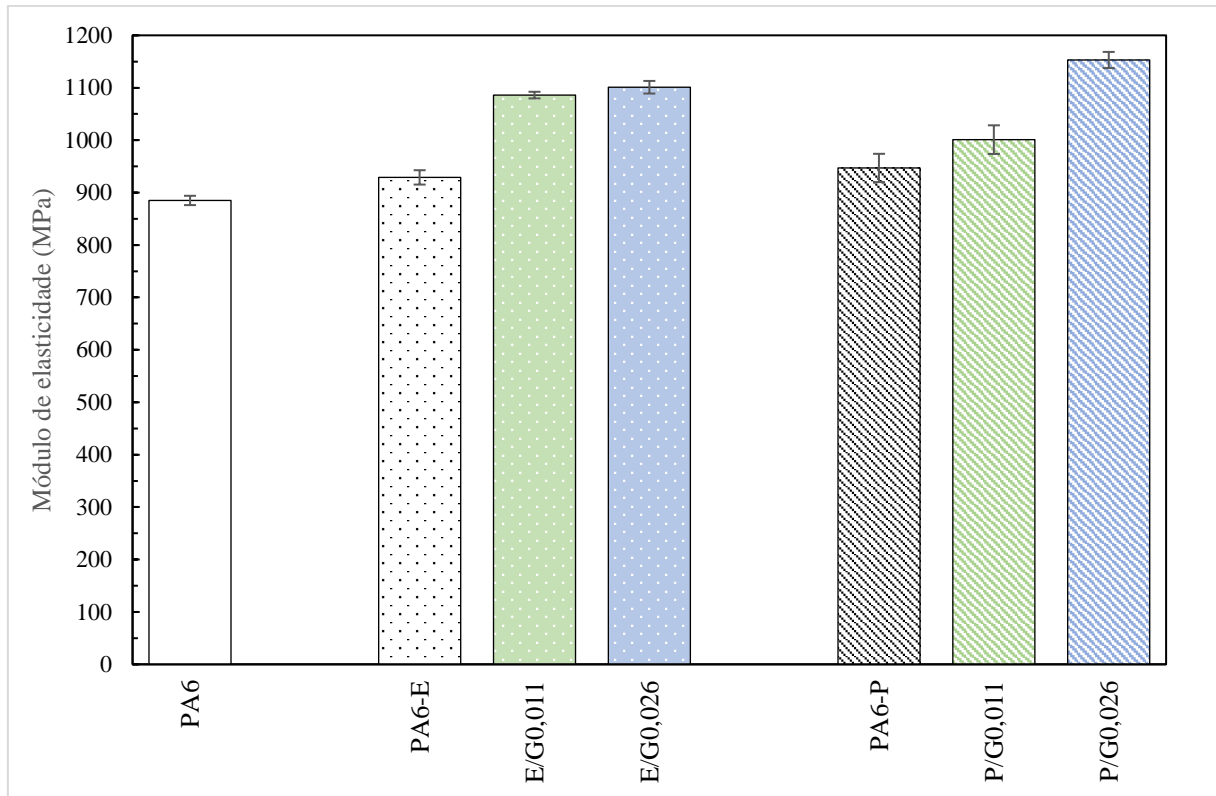


Figura 39 – Módulo de elasticidade das amostras.

Tabela 24 – Teste Post-Hoc de Tukey do módulo de elasticidade.

		PA6	PA6-E	PA6-P	E/G0,011	E/G0,026	P/G0,011	P/G0,026
PA6	Diferença média	—	-44,50	-62,20	-202,00	-216,60	-116,10	-268,80
	<i>p</i>	—	0,564	0,198	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
PA6-E	Diferença média		—	-17,60	-157,00	-172,10	-71,50	-224,20
	<i>p</i>		—	0,991	< 0,001	< 0,001	0,095	< 0,001
PA6-P	Diferença média			—	-140,00	-154,50	-53,90	-206,60
	<i>p</i>			—	< 0,001	< 0,001	0,343	< 0,001
E/G0,011	Diferença média				—	-14,70	85,80	-66,90
	<i>p</i>				—	0,997	0,026	0,138
E/G0,026	Diferença média					—	100,60	-52,10
	<i>p</i>					—	0,006	0,382
P/G0,011	Diferença média						—	-152,70
	<i>p</i>						—	< 0,001
P/G0,026	Diferença média							—
	<i>p</i>							—

Em comparação a PA6, todos nanocompósitos de PA6/GNP apresentam um aumento estatisticamente significativo, e a PA6-E e PA6-P estão estatisticamente iguais em relação PA6 e entre elas.

Os nanocompósitos da rota de emulsão E/G0,011 e E/G0,026 apresentam ganhos significativos de 16,9% e 18,5%, respectivamente, em relação a PA6-E. Na rota por precipitação os nanocompósitos P/G0,011 e P/G0,026 apresentam ganhos significativos de 5,7% e 21,6%, respectivamente, em relação a PA6-P. Em diferentes estudos é relatado que quando há adição de uma nanocarga rígida na matriz polimérica o módulo de elasticidade na flexão aumenta (FU et al., 2020; KIZILTAS et al., 2021; MARDLIN et al., 2022).

Com base nas propriedades mecânicas analisadas, a técnica de mistura por solução utilizando o método de remoção de solvente por precipitação demonstra, até o momento, ser a rota mais atraente, mais especificamente o nanocompósito P/G0,026. Pois possui maiores ganhos, em resistência à tração, resistência à flexão e módulo de elasticidade, quando comparado com o método de remoção de solvente por precipitação em emulsão.

A rota de precipitação em emulsão apresentou ganhos em deformação nominal na ruptura quando se compara os nanocompósitos de grafeno de cada rota. Tendo em vista que a rota de precipitação em emulsão também obteve ganhos em resistência mecânica, isto é um indicativo da possibilidade de adição de uma nanocarga para ganhos em resistência mecânica, sem que haja perda em alongamento.

5.2.7 Análise dinâmico-mecânica

Os resultados da análise de DMA das amostras estudadas estão apresentados nas Figura 40 a Figura 42 e Tabela 25.

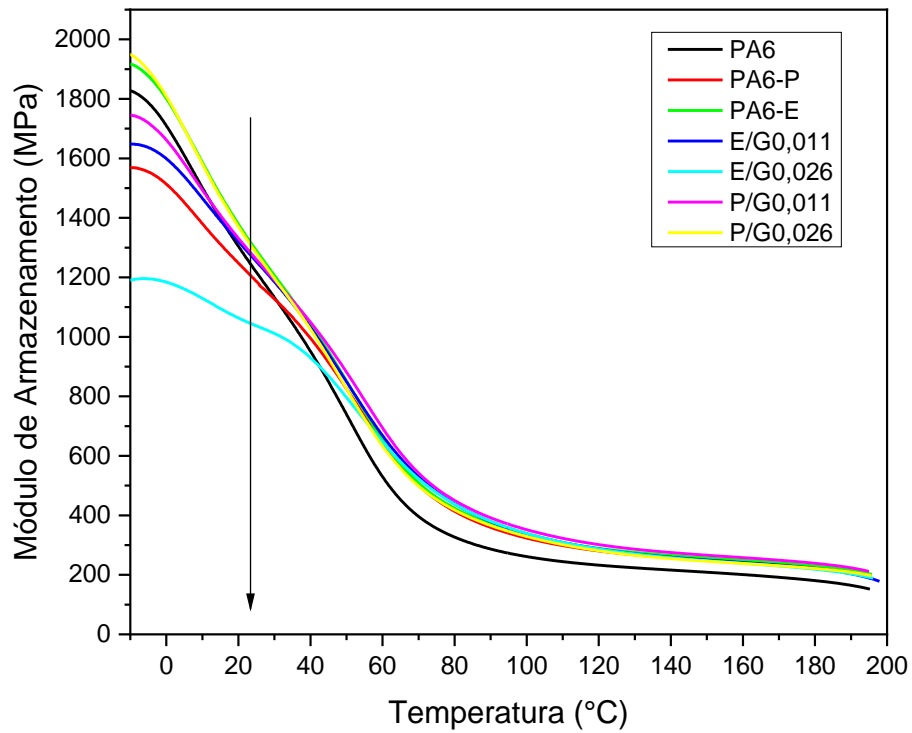


Figura 40 – Curvas de módulo de armazenamento em função da temperatura das amostras.

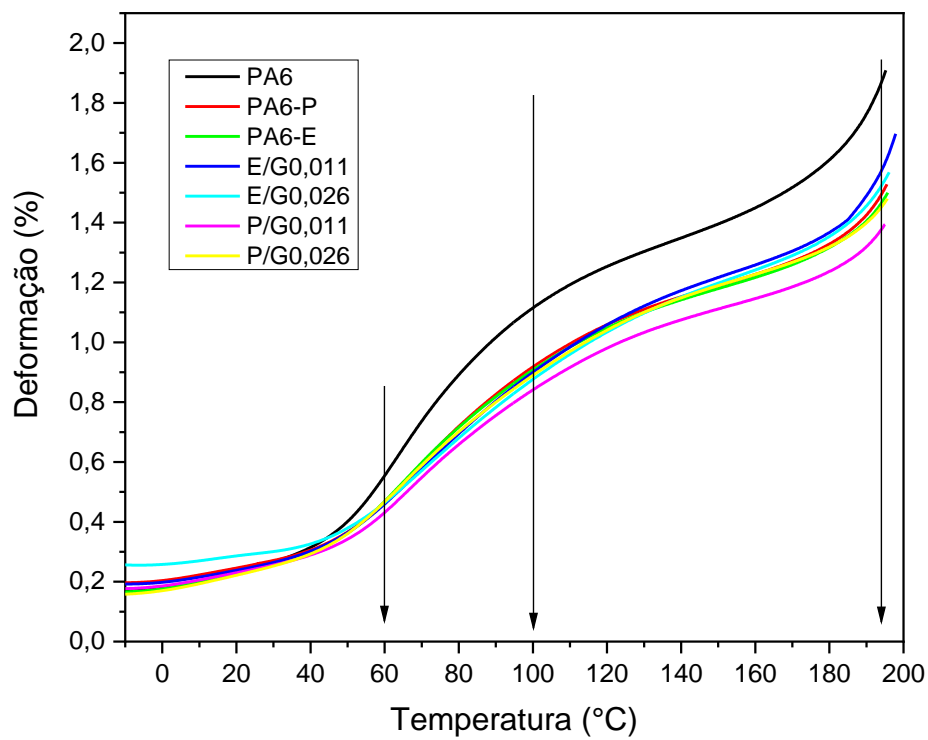


Figura 41 – Curvas deformação em função da temperatura das amostras.

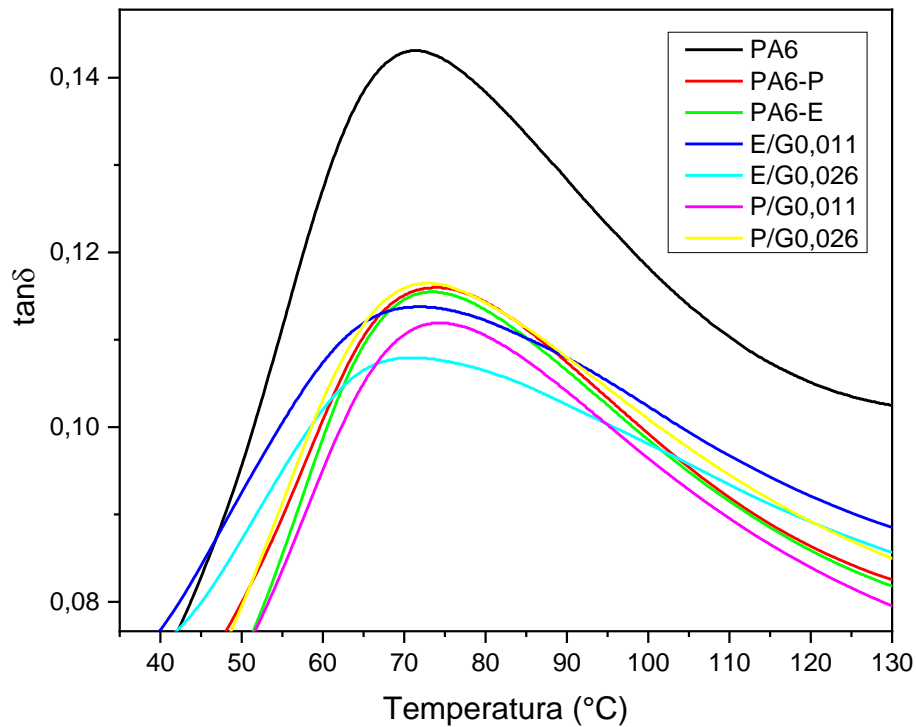


Figura 42 – Curvas de $\tan\delta$ em função da temperatura das amostras.

Tabela 25 – Dados da análise de DMA e HDT para as amostras.

Amostra	$\tan\delta$ (°C)	Módulo de Armazenamento				HDT (°C)	Resistência à Deformação				
		23°C (MPa)	23°C (%)	100°C (MPa)	100°C (%)		60°C (mm)	100°C (mm)	100°C (%)	200°C (mm)	200°C (%)
PA6	71,3	1243	0%	261	0%	47,4	0,55	1,12	0%	1,9	-
PA6-P	73,9	1206	-3%	323	24%	51,4	0,46	0,92	18%	1,5	19%
PA6-E	73,2	1317	6%	334	28%	52,7	0,46	0,90	20%	1,5	21%
E/G0,011	72,0	1274	2%	338	30%	52,9	0,46	0,90	20%	1,6	12%
E/G0,026	70,9	1045	-16%	339	30%	49,9	0,46	0,87	22%	1,5	18%
P/G0,011	74,2	1282	3%	351	34%	54,4	0,43	0,84	25%	1,3	27%
P/G0,026	72,8	1307	5%	329	26%	51,2	0,46	0,89	21%	1,4	23%

Com os resultados obtidos de módulo de armazenamento (Figura 40 e Tabela 25) é possível constatar se houve ganhos em rigidez nos materiais estudados. É observado um leve incremento na rigidez das amostras na temperatura de 23°C, quando comparados com a PA6, exceto a amostra controle da rota de precipitação (PA6-P) que obteve uma leve perda de 3% e o nanocompósito da rota de precipitação em emulsão (E/G0,026) com uma perda de 16%. Ao longo do aumento da temperatura observa-se um aumento em rigidez para todas as amostras e na temperatura de 100°C as amostras obtiveram ganhos de 24% à 34% em relação a PA6. Para

os resultados de temperatura de deflexão térmica (HDT), todas as amostras apresentaram ganhos nos valores de HDT de 2,5°C à 7°C, sendo o maior incremento do nanocompósito da rota de precipitação com menor teor de grafeno (P/G0,011).

Estes ganhos em rigidez indicam que as nanoplaquetas de grafeno possuem uma interação interfacial com a PA6 que dificulta a movimentação das cadeias poliméricas, ocasionando em um melhoramento na rigidez (SABET, 2024).

A deformação das amostras em relação ao aumento da temperatura (Figura 41 e Tabela 25) foi analisada para 100°C e 200°C, pois a partir de 100°C que os nanocompósitos de grafeno apresentam uma maior diferença em relação a PA6. Na temperatura de 100°C as amostras apresentam uma resistência à deformação de 18% à 25%. Para a temperatura de 200°C as amostras apresentaram ganhos de resistência à deformação de 12% à 27%. Esta propriedade está relacionada com a rigidez do material, pois quanto mais rígido o material maior será sua resistência a deformação.

Os valores obtidos para $\tan\delta$ estão diretamente relacionados à temperatura de transição vítrea (T_g) das amostras em estudo. A PA6 apresentou um valor de 71,3°C para $\tan\delta$ e as amostras de controle PA6-P e PA6-E apresentaram valores superiores de 73,9°C e 73,2°C, respectivamente. As amostras contendo grafeno obtiveram diminuição nos valores de $\tan\delta$ quando comparados com os seus respectivos grupos de controle. Exceto a amostra P/G0,011 que obteve um leve incremento de 0,3°C, sendo um indicativo de melhor interação com a matriz polimérica que ocasionou em um entravamento da cadeia polimérica dificultando a mobilidade das cadeias (CHEN et al., 2019; YU et al., 2020).

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram desenvolvidos *masterbatches* de poliamida 6 com nanoplaquetas de grafeno utilizando duas rotas distintas, precipitação e precipitação em emulsão. Estas rotas fazem parte da etapa de remoção do solvente na técnica de mistura por solução. A partir da diluição de 5% dos *masterbatches* em PA6, foi produzido os nanocompósitos de PA6/GNP por mistura no estado fundido. Os materiais produzidos foram avaliados em suas propriedades mecânicas, térmicas, reológicas e morfológicas.

Os *masterbatches* foram analisados por termogravimetria para avaliação da estabilidade térmica, os *masterbatches* da rota de precipitação em emulsão apresentaram perda em na faixa de 50°C à 280°C constatando a presença do óleo mineral utilizado nesta rota. Em termos de tamanho de partícula os *masterbatches* da rota de precipitação em emulsão apresentaram partículas menores.

Nas propriedades reológicas após a PA6, os nanocompósitos de grafeno com teor de 0,011% apresentaram maior viscosidade complexa. Em um comparativo entre as rotas propostas, a rota de precipitação em emulsão demonstrou viscosidade superior. Em relação aos módulos de armazenamento e de perda não houve diferenças significativas entre as amostras.

As análises de DSC revelaram um aumento na temperatura de cristalização (T_c) dos nanocompósitos de PA6/GNP, indicando uma participação do grafeno como agente nucleante. Para a temperatura de fusão e grau de cristalinidade das amostras não ocorreu alteração.

Nas propriedades mecânicas os nanocompósitos obtiveram na maioria das propriedades uma melhoria em relação à PA6, com exceção da resistência ao impacto e deformação nominal na ruptura. Outro fator importante é que os processamentos ao quais os nanocompósitos foram submetidos já trouxeram ganhos para a PA6, constatado pelas amostras de controle realizadas.

As amostras com grafeno também revelaram ganhos em propriedades mecânicas. Para a resistência a tração o nanocompósito da rota de precipitação com teor de 0,011% apresentou o maior ganho. Entretanto a rota de precipitação em emulsão demonstrou um incremento progressivo conforme o aumento no teor de grafeno.

Para as propriedades de resistência à flexão e do módulo de elasticidade todos os nanocompósitos apresentaram ganhos proporcionais ao aumento do teor de grafeno. A amostra da rota de precipitação apresentou os maiores ganhos para ambas propriedades do ensaio de flexão quando comparado com a PA6. Para deformação nominal na ruptura e resistência ao

impacto, todas as amostras obtiveram perdas em relação a PA6. As amostras com grafeno da rota de precipitação em emulsão conseguiram reter as perdas na deformação nominal na ruptura em relação ao grupo de controle, diferentemente da rota de precipitação que ao adicionar o grafeno ocasionou em uma maior perda.

Os ensaios de DMA demonstraram que todas as amostras apresentaram ganhos no módulo de armazenamento quando comparados a PA6, tanto para temperatura ambiente (23°C) quanto para altas temperaturas (100°C), sendo os ganhos a 100°C mais expressivos. Também apresentaram aumentos nos valores de HDT e um leve deslocamento na temperatura de transição vítrea (T_g), observado pelos valores de $\tan\delta$.

A partir dos resultados conclui-se que a adição de grafeno e a escolha da rota na etapa de remoção do solvente influenciaram diretamente nas propriedades dos nanocompósitos estudados. A utilização da rota de precipitação apresentou incrementos em propriedades mecânicas e térmicas, entretanto a rota de emulsão teve destaques nas propriedades reológicas e térmicas. Sendo assim, os nanocompósitos de PA6/GNP possuem potencial para aplicações que exigem maior rigidez e tração, bem como aplicações em elevadas temperaturas.

REFERÊNCIAS

ABUBAKRE, O. K. et al. **Carbon nanotube-reinforced polymer nanocomposites for sustainable biomedical applications: A review.** *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* Elsevier B.V., , 1 jun. 2023.

AI, D. et al. Tuning Nanofillers in In Situ Prepared Polyimide Nanocomposites for High-Temperature Capacitive Energy Storage. *Advanced Energy Materials*, v. 10, n. 16, 1 abr. 2020.

AKPAN, E. I. et al. Design and Synthesis of Polymer Nanocomposites. Em: **Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles: Synthesis, Properties, and Applications.** [s.l.] Elsevier, 2018. p. 47–83.

AL RASHID, A. et al. **Additive manufacturing of polymer nanocomposites: Needs and challenges in materials, processes, and applications.** *Journal of Materials Research and Technology* Elsevier Editora Ltda, , 1 set. 2021.

ARIGBABOWO, O. K.; OMER, L.; TATE, J. Fused filament fabrication of polyamide 6 nanographene composite for electrostatic discharge applications. *Materials Science and Engineering: B*, v. 287, 1 jan. 2023.

BENAARBIA, A.; CHRYSOCHOOS, A.; ROBERT, G. Influence of relative humidity and loading frequency on the PA6.6 cyclic thermomechanical behavior: Part I. mechanical and thermal aspects. *Polymer Testing*, v. 40, p. 290–298, 2014.

BHUSHAN, B. Introduction to Nanotechnology. Em: [s.l.] Springer, Berlin, Heidelberg, 2017. p. 1–19.

CAKAL SARAC, E. et al. Scalable fabrication of high-performance graphene/polyamide 66 nanocomposites with controllable surface chemistry by melt compounding. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 138, n. 10, 10 mar. 2021.

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos Polímeros.** 2. ed. São Paulo: Artiber editora, 2006.

CHEN, W. et al. A critical review on the development and performance of polymer/graphene nanocomposites. *Science and Engineering of Composite Materials*, v. 25, n. 6, p. 1059–1073, 2018.

CHEN, Y. et al. Noncovalent functionalization of carbon nanotubes via co-deposition of tannic acid and polyethyleneimine for reinforcement and conductivity improvement in epoxy composite. *Composites Science and Technology*, v. 170, p. 25–33, 20 jan. 2019.

DE MELO, C. C. N. et al. Analysis of nonisothermal crystallization kinetics of graphene oxide - reinforced polyamide 6 nanocomposites. *Thermochimica Acta*, v. 667, p. 111–121, 10 set. 2018.

DOSSIN ZANROSSO, C.; PIAZZA, D.; LANSARIN, M. A. PVDF/ZnO composite films for photocatalysis: A comparative study of solution mixing and melt blending methods. **Polymer Engineering and Science**, v. 60, n. 6, p. 1146–1157, 1 jun. 2020.

DUC, B. N.; SON, Y. 2020 DUC. Enhanced dispersion of multi walled carbon nanotubes by an extensional batch mixer in polymer-MWCNT nanocomposites. **Composites Communications**, v. 21, p. 100420, 2020.

ERNZEN, J. R. et al. Structure and properties relationship of melt reacted polyamide 6/malenized soybean oil. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 8, 20 fev. 2016.

ESPÍNDOLA, S. P.; ZLOPASA, J.; PICKEN, S. J. Systematic Study of the Nanostructures of Exfoliated Polymer Nanocomposites. **Macromolecules**, v. 56, n. 18, p. 7579–7586, 26 set. 2023.

FADIL, Y. et al. Synthesis of graphene-based polymeric nanocomposites using emulsion techniques. **Progress in Polymer Science**, v. 125, p. 101476, 2022.

FARJADIAN, F. et al. Recent Developments in Graphene and Graphene Oxide: Properties, Synthesis, and Modifications: A Review. **ChemistrySelect**, v. 5, n. 33, p. 10200–10219, 7 set. 2020.

FU, S. et al. 2019 FU. Some basic aspects of polymer nanocomposites A critical review. **Nano Materials Science**, v. 1, n. 1, p. 2–30, 2019.

FU, X. et al. Graphene/polyamide-6 microsphere composites with high electrical and mechanical performance. **Composites Part C: Open Access**, v. 2, 1 out. 2020.

FU, X.; YAO, C.; YANG, G. Recent advances in graphene/polyamide 6 composites: A review. **RSC Advances**, v. 5, n. 76, p. 61688–61702, 2015.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, n. 3, p. 183–191, 2007.

GONG, L. et al. Nylon-6/Graphene composites modified through polymeric modification of graphene. **Composites Part B: Engineering**, v. 73, p. 49–56, 2015.

HARITO, C. et al. **Polymer nanocomposites having a high filler content: Synthesis, structures, properties, and applications**. **Nanoscale** Royal Society of Chemistry, , 21 mar. 2019.

HUANG, H. et al. Morphological, mechanical and thermal properties of PA6 nanocomposites Co-Incorporated with Nano-Al₂O₃ and graphene oxide fillers. **Polymer**, v. 188, 3 fev. 2020.

HUANG, J. et al. Preparation of microcellular polycaprolactone/cellulose nanocrystal/carbon black conductive composites using the Pickering emulsion method combined with supercritical batch foaming technology. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 140, n. 43, 15 nov. 2023.

HULLA, J. E.; SAHU, S. C.; HAYES, A. W. **Nanotechnology: History and future. Human and Experimental Toxicology** SAGE Publications Ltd, , 1 dez. 2015.

HWANG, S. H. et al. Effects of process parameters and surface treatments of graphene nanoplatelets on the crystallinity and thermomechanical properties of polyamide 6 composite fibers. **Composites Part B: Engineering**, v. 100, p. 220–227, 1 set. 2016.

IDUMAH, C. I.; OBELE, C. M. Understanding interfacial influence on properties of polymer nanocomposites. **Surfaces and Interfaces**, v. 22, p. 100879, 1 fev. 2021.

KARAK, N. Fundamentals of Nanomaterials and Polymer Nanocomposites. Em: **Nanomaterials and Polymer Nanocomposites: Raw Materials to Applications**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 1–45.

KARATAS, E. et al. Synergetic effect of graphene nanoplatelet, carbon fiber and coupling agent addition on the tribological, mechanical and thermal properties of polyamide 6,6 composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 163, p. 730–739, 15 abr. 2019.

KASHI, S. et al. Electrical, thermal, and viscoelastic properties of graphene nanoplatelet/poly(butylene adipate-co-terephthalate) biodegradable nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 27, 15 jul. 2016.

KAUSAR, A. Trends in graphene reinforced polyamide nanocomposite for functional application: A review. **Polymer-Plastics Technology and Materials**, v. 58, n. 9, p. 917–933, 2019.

KIZILTAS, A. et al. Graphene nanoplatelet reinforcement for thermal and mechanical properties enhancement of bio-based polyamide 6, 10 nanocomposites for automotive applications. **Composites Part C: Open Access**, v. 6, p. 100177, 2021.

KOHAN, M. I. **Nylon Plastics Handbook**. New York: Hanser/Gardner Publications, 1995.

KORKEES, F. et al. Functionalised graphene effect on the mechanical and thermal properties of recycled PA6/PA6,6 blends. **Journal of Composite Materials**, v. 55, n. 16, p. 2211–2224, 1 jul. 2021.

KUMAR, A.; SHARMA, K.; DIXIT, A. R. A review on the mechanical and thermal properties of graphene and graphene-based polymer nanocomposites: understanding of modelling and MD simulation. **Molecular Simulation**, v. 46, n. 2, p. 136–154, 22 jan. 2020.

KUMAR, N. et al. Top-down synthesis of graphene: A comprehensive review. **FlatChem**, v. 27, p. 100224, 1 maio 2021.

LAWAL, A. T. Recent progress in graphene based polymer nanocomposites. **Cogent Chemistry**, v. 6, n. 1, p. 1833476, 1 jan. 2020.

LEE, D. E. et al. Polyamide 6/MXene-grafted graphene oxide hybrid nanocomposites. **Iranian Polymer Journal (English Edition)**, v. 32, n. 4, p. 377–388, 1 abr. 2023.

LEE, K. P. M. et al. Low-defect graphene–polyamide-6 composites and modeling the filler–matrix interface. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 18, 10 maio 2020.

LIAO, H.; YU, T.; LI, Y. Rheological properties of graphene oxide/polyamide 6 composites. **Polymer Composites**, v. 44, n. 12, p. 8683–8692, 1 dez. 2023.

LIU, Y. et al. Formulation of Nanoparticles Using Mixing-Induced Nanoprecipitation for Drug Delivery. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 9, p. 4134–4149, 4 mar. 2020.

LUIZ, G. M.; OLIVEIRA, G. H. M.; CANTO, L. B. Development of polyamide 6-graphene oxide nanocomposite and direct-joining with aluminum alloy for lightweight engineering applications. **Polymer Engineering and Science**, 2023.

MADHAD, H. V. et al. **Graphene/graphene nanoplatelets reinforced polyamide nanocomposites: A review**. **High Performance Polymers** SAGE Publications Ltd, , 1 nov. 2021.

MADHAD, H. V.; VASAVA, D. V. Review on recent progress in synthesis of graphene–polyamide nanocomposites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 35, n. 4, p. 570–598, 1 abr. 2022.

MALIK, S.; MUHAMMAD, K.; WAHEED, Y. **Nanotechnology: A Revolution in Modern Industry**. **Molecules** MDPI, , 1 jan. 2023.

MARDLIN, K. et al. Polyamide composites containing graphene nanoplatelets produced via thermomechanical exfoliation. **Composites Science and Technology**, v. 225, 7 jul. 2022.

MARK, H. F. **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**. 3. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, 2014. v. 15

MURTHY, N. S. Hydrogen bonding, mobility, and structural transitions in aliphatic polyamides. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 44, n. 13, p. 1763–1782, 1 jul. 2006.

NASKAR, A. K.; KEUM, J. K.; BOEMAN, R. G. Polymer matrix nanocomposites for automotive structural components. **Nature Nanotechnology**, v. 11, n. 12, p. 1026–1030, 1 dez. 2016.

NAYAK, R. K.; MAHATO, K.; RAY, B. Processing of Polymer-Based Nanocomposites. Em: **Reinforced polymer composites: processing, characterization and post life cycle assessment**. [s.l.: s.n.]. p. 55–75.

NOVOSELOV, K. S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.

OMANOVIĆ-MIKLIČANIN, E. et al. Nanocomposites: a brief review. **Health and Technology**, v. 10, n. 1, p. 51–59, 1 jan. 2020.

PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. **Polymer nanotechnology: Nanocomposites**. PolymerElsevier BV, , 7 jul. 2008.

PINTO, G. M. et al. **From two-dimensional materials to polymer nanocomposites with emerging multifunctional applications: A critical review**. **Polymer Composites** John Wiley and Sons Inc, , 1 mar. 2023.

PISANI, W. A. et al. Computational Prediction of Mechanical Properties of PA6-Graphene/Carbon Nanotube Nanocomposites. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 125, n. 28, p. 15569–15578, 22 jul. 2021.

POKROPIVNY, V. V.; SKOROKHOD, V. V. Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science. **Materials Science and Engineering C**, v. 27, n. 5- 8 SPEC. ISS., p. 990–993, set. 2007.

POTTS, J. R. et al. 2011 POTTS. Graphene-based polymer nanocomposites. **Polymer**, v. 52, n. 1, p. 5–25, 2011.

PRASAD, S. et al. Engineered nanomaterials: Nanofabrication and surface functionalization. Em: **Emerging Applications of Nanoparticles and Architectural Nanostructures: Current Prospects and Future Trends**. [s.l.] Elsevier Inc., 2018. p. 305–340.

REN, Y. et al. A double mixing process to greatly enhance thermal conductivity of graphene filled polyamide 6 composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 126, p. 105578, 1 nov. 2019.

RUČIGAJ, A. et al. Influence of the ultrasound cavitation intensity on reduced graphene oxide functionalization. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 90, 1 nov. 2022.

SABET, M. Boosting polyamide 6: a comparative study on graphene and graphene oxide for improved mechanical and thermal properties. **Polymer-Plastics Technology and Materials**, 2024.

SALEH, T. A. **Nanomaterials: Classification, properties, and environmental toxicities. Environmental Technology and Innovation** Elsevier B.V., , 1 nov. 2020.

SASTRI, V. R. Engineering Thermoplastics. Em: **Plastics in Medical Devices**. [s.l.] Elsevier, 2010. p. 121–173.

SHAMEEM, M. M. et al. A brief review on polymer nanocomposites and its applications. **Materials Today: Proceedings**, v. 45, p. 2536–2539, 2021.

SOUZA, L.; AL-TABBAA, A. Microfluidic fabrication of microcapsules tailored for self-healing in cementitious materials. **Construction and Building Materials**, v. 184, p. 713–722, 30 set. 2018.

SU, K. H.; LIN, J. H.; LIN, C. C. Influence of reprocessing on the mechanical properties and structure of polyamide 6. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 192–193, p. 532–538, 1 out. 2007.

SUN, X. et al. Recent Progress in Graphene/Polymer Nanocomposites. **Advanced Materials**, v. 33, n. 6, 1 fev. 2021.

SUN, Z.; FANG, S.; HU, Y. H. 3D Graphene Materials: From Understanding to Design and Synthesis Control. **Chemical Reviews**, v. 120, n. 18, p. 10336–10453, 23 set. 2020.

TAJIK, S. et al. Recent developments in polymer nanocomposite-based electrochemical sensors for detecting environmental pollutants. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 60, n. 3, p. 1112–1136, 27 jan. 2021.

TIWARI, S. K. et al. Graphene research and their outputs: Status and prospect. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 5, n. 1, p. 10–29, 1 mar. 2020.

UEMATSU, H. et al. Mechanical behavior of unidirectional carbon fiber-reinforced polyamide 6 composites under transverse tension and the structure of polyamide 6 among carbon fibers. **Polymer Journal**, v. 52, n. 10, p. 1195–1201, 1 out. 2020.

WICK, P. et al. Classification framework for graphene-based materials. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 53, n. 30, p. 7714–7718, 21 jul. 2014.

WINEY, K. I.; VAIA, R. A. Polymer nanocomposites. **MRS Bulletin**, v. 32, n. 4, p. 314–322, 2007.

XIONG, G. et al. Effect of power ultrasound assisted mixing on graphene oxide in cement paste: Dispersion, microstructure and mechanical properties. **Journal of Building Engineering**, v. 69, 15 jun. 2023.

XU, M. et al. Toughening mechanism of long chain branched polyamide 6. **Materials and Design**, v. 196, 1 nov. 2020.

YADAV, R. et al. Structural and Thermal Stability of Polycarbonate Decorated Fumed Silica Nanocomposite via Thermomechanical Analysis and In-situ Temperature Assisted SAXS. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, 1 dez. 2017.

YANG, G. et al. Structure of graphene and its disorders: a review. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 19, n. 1, p. 613–648, 31 dez. 2018a.

YANG, Y. et al. Facile preparation of polyamide 6/exfoliated graphite nanoplate composites via ultrasound-assisted processing. **Polymer Engineering and Science**, v. 58, n. 10, p. 1739–1745, 1 out. 2018b.

YOU, J. et al. Highly thermally conductive and mechanically robust polyamide/graphite nanoplatelet composites via mechanochemical bonding techniques with plasma treatment. **Composites Science and Technology**, v. 160, p. 245–254, 2018.

YU, X. et al. Fabrication of polyamide 6 nanocomposites reinforced by the exfoliated graphene. **Plastics, Rubber and Composites**, v. 49, n. 7, p. 281–288, 8 ago. 2020.

ZHANG, Y. et al. Functional & enhanced graphene/polyamide 6 composite fiber constructed by a facile and universal method. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 123, p. 149–157, 2019.

ZHU, Y. et al. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications. **Advanced Materials**, v. 22, n. 35, p. 3906–3924, 15 set. 2010.

ZOTTI, A. et al. Polymer nanocomposites based on Graphite Nanoplatelets and amphiphilic graphene platelets. **Composites Part B: Engineering**, v. 246, 1 nov. 2022.

ANEXO 1



Datasheet

Durethan B30S 000000

PA 6, non-reinforced, injection molding

ISO Shortname: ISO 16396-PA 6.,GR,S14-030

Property	Test Condition	Unit	Standard	guide value ¹	
				d.a.m.	cond.
Rheological properties					
Molding shrinkage, parallel	150x105x3; 270 °C / WZ 80 °C; 500 bar	%	acc. ISO 294-4	1.02	
Molding shrinkage, transverse	150x105x3; 270 °C / WZ 80 °C; 500 bar	%	acc. ISO 294-4	1.16	
Post- shrinkage, parallel	150x105x3; 120 °C; 4 h	%	acc. ISO 294-4	0.32	
Post- shrinkage, transverse	150x105x3; 120 °C; 4 h	%	acc. ISO 294-4	0.4	
Mechanical properties (23 °C/50 % r. h.)					
C Tensile modulus	1 mm/min	MPa	ISO 527-1,-2	3000	1000
C Yield stress	50 mm/min	MPa	ISO 527-1,-2	80	40
C Yield strain	50 mm/min	%	ISO 527-1,-2	4.0	20
C Nominal strain at break	50 mm/min	%	ISO 527-1,-2	20	> 50
C Tensile creep modulus	1 h	MPa	ISO 899-1	800	
C Tensile creep modulus	1000 h	MPa	ISO 899-1	600	
C Charpy impact strength	23 °C	kJ/m ²	ISO 179-1eU	N	N
C Charpy impact strength	-30 °C	kJ/m ²	ISO 179-1eU	N	N
C Charpy notched impact strength	23 °C	kJ/m ²	ISO 179-1eA	< 10	20
C Charpy notched impact strength	-30 °C	kJ/m ²	ISO 179-1eA	<10	<10
Izod impact strength	23 °C	kJ/m ²	ISO 180-1U	N	N
Izod impact strength	-30 °C	kJ/m ²	ISO 180-1U	N	N
Izod notched impact strength	23 °C	kJ/m ²	ISO 180-1A	< 10	30
Flexural modulus	2 mm/min	MPa	ISO 178-A	2900	850
Flexural strength	2 mm/min	MPa	ISO 178-A	110	35
Flexural strain at flexural strength	2 mm/min	%	ISO 178-A	6.0	8.0
Flexural stress at 3.5 % strain	2 mm/min	MPa	ISO 178-A	95	25
C Puncture maximum force	23 °C	N	ISO 6603-2	5900	
C Puncture maximum force	-30 °C	N	ISO 6603-2	7300	
C Puncture energy	23 °C	J	ISO 6603-2	90	
C Puncture energy	-30 °C	J	ISO 6603-2	85	
Ball indentation hardness		N/mm ²	ISO 2039-1	140	50
Thermal properties					
C Melting temperature	10 °C/min	°C	ISO 11357-1,-3	222	
C Temperature of deflection under load	1.80 MPa	°C	ISO 75-1,-2	60	
C Temperature of deflection under load	0.45 MPa	°C	ISO 75-1,-2	160	
C Temperature of deflection under load	8.00 MPa	°C	ISO 75-1,-2	45	
Vicat softening temperature	50 N; 120 °C/h	°C	ISO 306	200	



Datasheet

Durethan B30S 00000

Property	Test Condition	Unit	Standard	guide value ¹	
				d.a.m.	cond.
C Coefficient of linear thermal expansion, parallel	23 to 55 °C	10 ⁻⁶ /K	ISO 11359-1,-2	1.0	
C Coefficient of linear thermal expansion, transverse	23 to 55 °C	10 ⁻⁶ /K	ISO 11359-1,-2	1.1	
C Burning behavior UL 94	1.5 mm	Class	UL 94	V-2	
C Burning behavior UL 94	0.4 mm	Class	UL 94	V-2	
C Oxygen index	Method A	%	ISO 4589-2	26	
Resistance to heat (ball pressure test)		°C	IEC 60695-10-2	210	
Glow wire test (GWFI)	2.0 mm	°C	IEC 60695-2-12	750	
Burning behavior US-FMVSS302	>=1.0 mm		ISO 3795	passed	
C Vicat softening temperature	50 N; 50 °C/h	°C	ISO 306	200	
Electrical properties (23 °C/50 % r. h.)					
C Relative permittivity	100 Hz	-	IEC 60250	4.0	15
C Relative permittivity	1 MHz	-	IEC 60250	3.5	4.0
C Dissipation factor	100 Hz	10 ⁻⁴	IEC 60250	170	2000
C Dissipation factor	1 MHz	10 ⁻⁴	IEC 60250	200	1200
C Volume resistivity		Ohm·m	IEC 62631-3	1E13	1E10
C Surface resistivity		Ohm	IEC 62631-3	1E14	1E13
C Electric strength	1 mm	kV/mm	IEC 60243-1	30	30
C Comparative tracking index CTI	Solution A	Rating	IEC 60112	600	
Comparative tracking index CTI M	Solution B	Rating	IEC 60112	600 M	
Other properties (23 °C)					
C Water absorption (Saturation value)	Water at 23 °C	%	ISO 62	10	
C Water absorption (Equilibrium value)	23 °C; 50 % RH	%	ISO 62	3	
C Density		kg/m ³	ISO 1183	1140	
Bulk density		kg/m ³	ISO 60	700	
Processing conditions for test specimens					
C Injection molding-Melt temperature		°C	ISO 294	270	
C Injection molding-Mold temperature		°C	ISO 294	80	
Processing recommendations					
Drying temperature dry air dryer		°C	-	80	
Drying time dry air dryer		h	-	2-6	
Residual moisture content		%	Acc. to Karl Fischer	0.03-0.12	
Melt temperature (Tmin - Tmax)		°C	-	260-280	
Mold temperature		°C	-	80-100	

Notes

¹ Typical properties: these are not to be construed as specifications



Datasheet
Durethan B30S 000000

C These property characteristics are taken from the CAMPUS plastics data bank and are based on the international catalogue of basic data for plastics according to ISO 10350.



Datasheet Durethan B30S 000000

Disclaimer

Standard Disclaimer

The manner in which you use and the purpose to which you put and utilize our products, technical assistance and information (whether verbal, written or by way of production evaluations), including any suggested formulations and recommendations, are beyond our control. Therefore, it is imperative that you test our products, technical assistance and information to determine to your own satisfaction whether they are suitable for your intended uses and applications. This application-specific analysis must at least include testing to determine suitability from a technical as well as health, safety and environmental standpoint. Such testing has not necessarily been done by us. Unless we otherwise agree in writing, all products are sold strictly pursuant to the terms of our standard conditions of sale. All information and technical assistance is given without warranty or guarantee, and is subject to change without notice. It is expressly understood and agreed that you assume and hereby expressly release us from all liability, in tort, contract or otherwise, incurred in connection with the use of our products, technical assistance and information. Any statement or recommendation not contained herein is unauthorized and shall not bind us. Nothing herein shall be construed as a recommendation to use any product in conflict with patents covering any material or its use. No license is implied or in fact granted under the claims of any patent.

Typical Properties

Property data is provided as general information only. Property values are approximate and are not part of the product specifications.

Flammability

Flammability results are based on small-scale laboratory tests for purposes of relative comparison and are not intended to reflect the hazards presented by this or any other material under actual fire conditions.

Health and Safety

Appropriate literature has been assembled which provides information concerning the health and safety precautions that must be observed when handling Envalior products mentioned in this publication. Before working with these products, you must read and become familiar with the available information on their hazards, proper use, and handling. This cannot be overemphasized. Information is available in several forms, e.g., material safety data sheets (MSDS) and product labels. Consult your Envalior representative or contact the Product Safety and Regulatory Affairs Department. For materials that are not Envalior products, appropriate industrial hygiene and other safety precautions recommended by their manufacturer(s) must be followed.

Regulatory Compliance

Some of the end uses of the products described in this brochure must comply with applicable regulations, such as the FDA, NSF, USDA and CPSC. If you have any questions on the regulatory status of any Envalior engineering thermoplastic, consult your Envalior representative or contact the Regulatory Affairs Manager.

Color and Visual Effects

Type and quantity of pigments or additives used to obtain certain colors and special visual effects can affect mechanical properties.

© Envalior Performance Materials LLC | Pittsburgh, PA 15275

ANEXO 2



Folha de dados técnicos Technical Data Sheet

Nome comercial: Grafeno UGZ-1004

Data de emissão: 08.11.2021

Versão 1.3

Data de revisão: 06.02.2022

Página 1 de 5

1. Descrição do produto

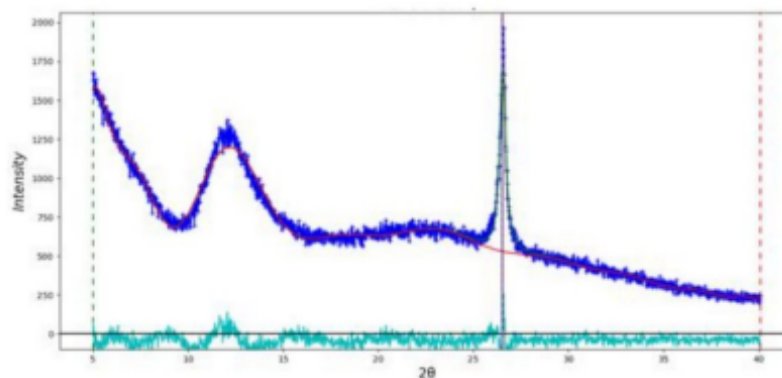
O Grafeno UGZ-1004 da UCSGRAPHENE consiste em nanoplaquetas de grafeno (*graphene nanoplatelets*) (NPG) em forma de pó produzido por esfoliação em fase líquida. O grafeno UGZ-1004 pode ser aplicado em tintas e vernizes, lubrificantes, revestimentos, polímeros, cerâmicas, metais, energia, construção civil, agricultura, entre outras aplicações.

2. Apresentação do produto

Cor	Cinza escura	
Aspecto	Pó	
Odor	Inodoro	
Composição		
Carbono (% em massa)	>95	Obtido através da análise elementar
Enxofre (% em massa)	0,1	Obtido através da análise elementar
Oxigênio (% em massa)	2,72	Obtido por diferença através da análise elementar
Umidade (% em massa)	0,5	ASTM C562-15
Cinzas (% em massa)	0,28	ASTM C561-16
Área superficial específica (BET)	26,09 m ² /g	ISO TS 21356-1
Percentual remanescente da análise de Pureza de carbono (%)	0,08	ISO/DTS 11308

3. Caracterização

3.1 Difração de raios X (DRX)



Padrão de DRX para o Grafeno UGZ-1004 (UCSGRAPHENE)



UCSGRAPHENE

Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130 - Bairro Petrópolis - CEP 95070-560 - Bloco 71 - Caxias do Sul/RS
(54) 3218.2570 | ucsgraphene@ucs.br | ucsgraphene.com.br

Nome comercial: Grafeno UGZ-1004

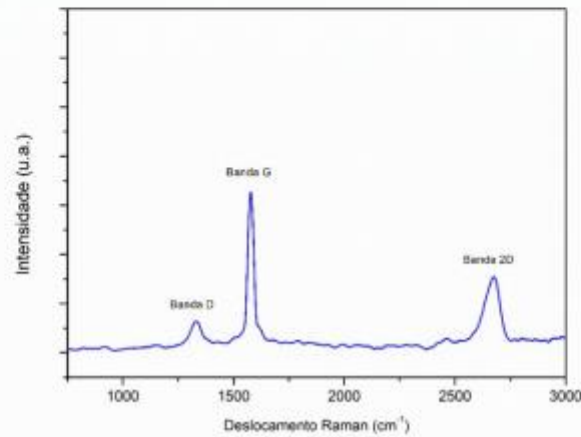
Data de emissão: 08.11.2021

Data de revisão: 06.02.2022

Versão 1.3

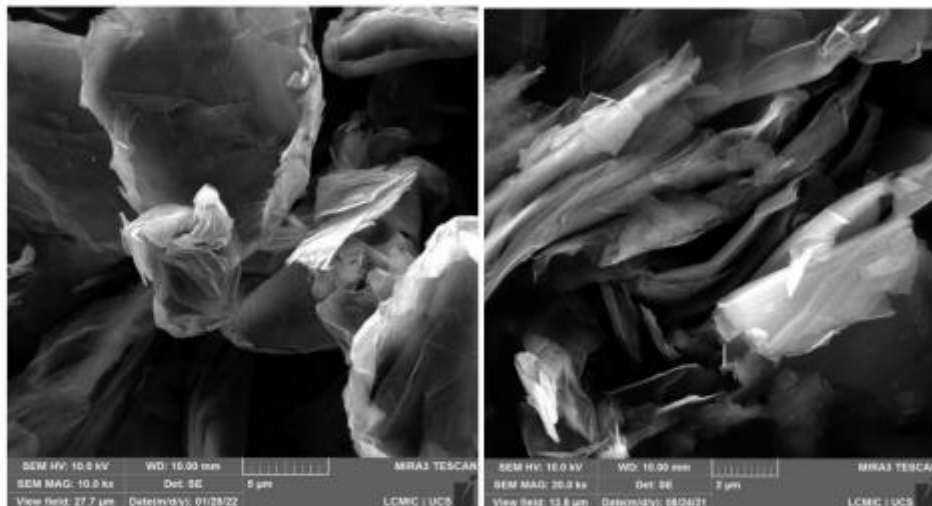
Página 2 de 5

3.2 Espectroscopia Raman



Espectro Raman obtido para o Grafeno UGZ-1004 (UCSGRAPHENE)

3.3 Microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (MEV-FEG)



Imagens de MEV-FEG obtidas para o Grafeno UGZ-1004 (UCSGRAPHENE)



Folha de dados técnicos

Technical Data Sheet

Nome comercial: Grafeno UGZ-1004

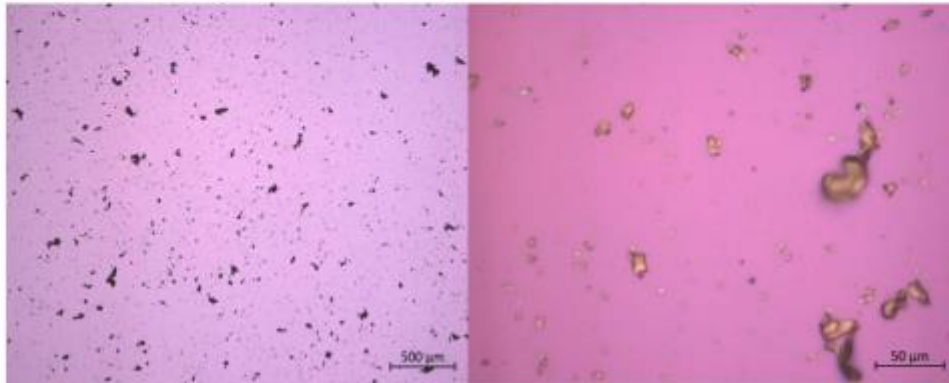
Data de emissão: 08.11.2021

Versão 1.3

Data de revisão: 06.02.2022

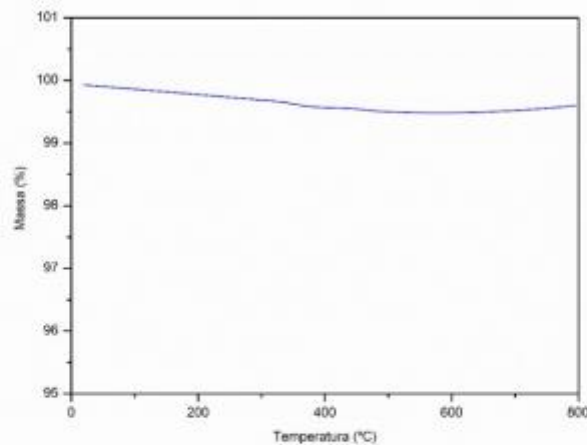
Página 3 de 5

3.4 Microscopia óptica (MO)



Imagens de MO obtidas para o Grafeno UGZ-1004 (UCSGRAPHENE)

3.5 Análise termogravimétrica (TGA)



Termograma obtido para o Grafeno UGZ-1004, sob atmosfera inerte (N₂) (UCSGRAPHENE)



Folha de dados técnicos Technical Data Sheet

Nome comercial: Grafeno UGZ-1004

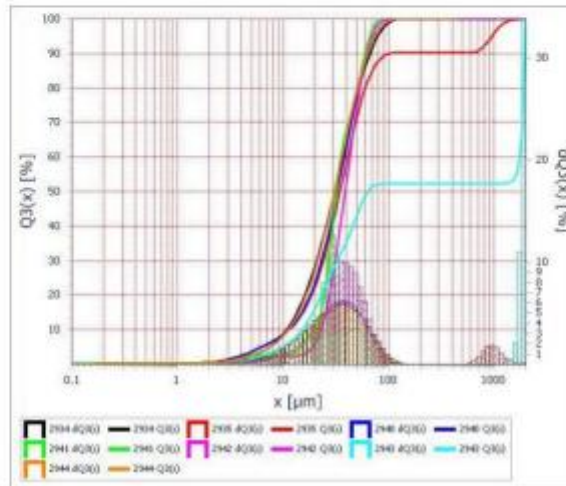
Data de emissão: 08.11.2021

Versão 1.3

Data de revisão: 06.02.2022

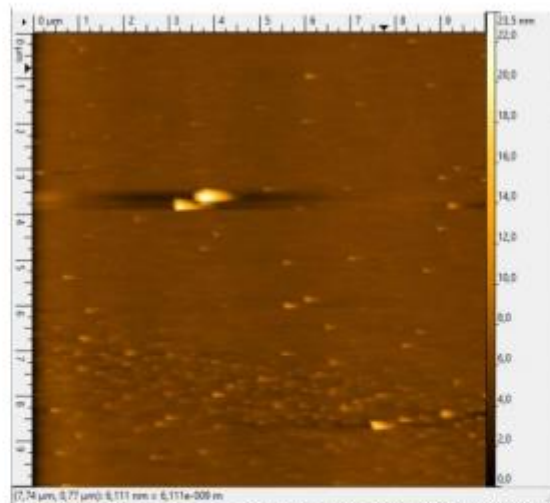
Página 4 de 5

3.6 Distribuição do tamanho de partícula



Distribuição do tamanho de partícula para o Grafeno UGZ-1004 (UCS GRAPHENE)

3.6 Microscopia de força atômica



Microscopia de força atômica para o Grafeno UGZ-1004 (UCS GRAPHENE)



Folha de dados técnicos Technical Data Sheet

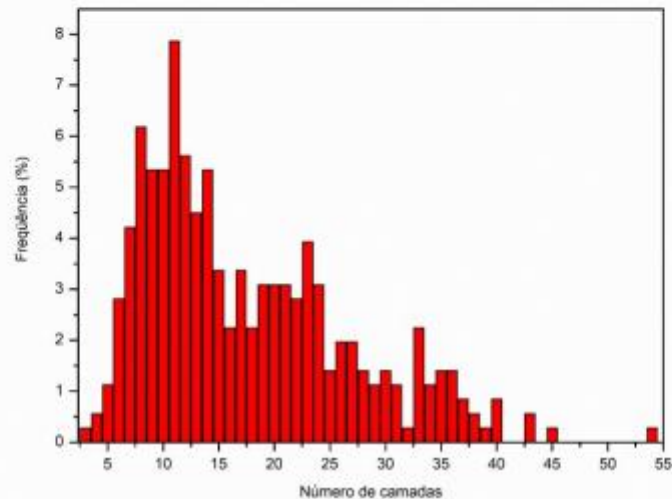
Nome comercial: Grafeno UGZ-1004

Data de emissão: 08.11.2021

Data de revisão: 06.02.2022

Versão 1.3

Página 5 de 5



Distribuição do número de camadas para o Grafeno UGZ-1004 (UCSGRAPHENE)

4. Medidas de segurança e armazenamento

4.1 Armazenar em local seco protegido da luz.

4.2 Utilizar equipamento de proteção individual: luvas, óculos, sapato fechado com antiderrapante, avental e máscara de proteção contra poeira

Para informações adicionais, consultar a ficha de segurança (*Safety Data Sheet*) deste material, ou entrar em contato com a UCSGRAPHENE.

Observações:

As informações contidas nesta folha de dados técnicos são valores típicos e não representam valores de especificação.

As informações apresentadas nesse documento podem sofrer alterações à medida que forem realizadas as análises, sem aviso prévio.

A UCSGRAPHENE não se responsabiliza pelo transporte, armazenamento, manipulação, aplicação ou uso do produto.

As informações contidas nesta folha de dados técnicos não são certificados de garantia, sendo apenas para informações do produto, e não implicam na garantia de comercialização ou adequação a uma finalidade específica.



UCSGRAPHENE

Rua Francisco Getúlio Vargas, 830 - Bairro Petrópolis - CEP 95070-560 - Bloco 71 - Caxias do Sul/RS
(54) 3298.2570 | ucsgraphene@ucs.br | ucsgraphene.com.br