INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPÓSITOS DE PVC: UM ESTUDO EXPERIMENTAL

INFLUENCE OF INCORPORATION OF REDUCED GRAPHENE OXIDE ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF PVC COMPOSITES: AN EXPERIMENTAL STUDY

Luca Bisognini Cuba[1], Fabiano Caio José[1], Thiago de Carvalho Cipriano[2]

[1]Faculdade de Tecnologia SENAI Mario Amato, Curso Tecnólogo em Polímeros
[2]Instituto SENAI de Tecnologia
E-mail para contato: fabiano.jose@sp.senai.br

RESUMO – *Este estudo avaliou a influência do óxido de grafeno reduzido (OGR) nas propriedades mecânicas do policloreto de vinila (PVC). O OGR, obtido pelo método de Hummers modificado, foi incorporado em concentrações de 0,05%, 0,1% e 0,2% por mistura no estado fundido. As amostras foram analisadas por MEV, FTIR e ensaios de tração (ASTM D412). Verificou-se que a adição de OGR, principalmente a 0,05%, elevou significativamente o módulo de Young, confirmando o potencial de reforço. A análise morfológica mostrou melhor dispersão da carga em baixas concentrações. Conclui-se que o OGR é uma estratégia promissora para melhorar o desempenho mecânico do PVC e ampliar suas aplicações industriais.*

Palavras-chave: PVC, Óxido de grafeno, Compósitos; Propriedades Mecânicas; Método de Hummers.

ABSTRACT – *This study evaluated the influence of reduced graphene oxide (rGO) on the mechanical properties of polyvinyl chloride (PVC). The rGO, obtained by the modified Hummers method, was incorporated at concentrations of 0.05%, 0.1%, and 0.2% through melt mixing. The samples were analyzed by SEM, FTIR, and tensile tests (ASTM D412). It was found that the addition of rGO, especially at 0.05%, significantly increased Young's modulus, confirming its reinforcing potential. Morphological analysis revealed better filler dispersion at lower concentrations. It is concluded that rGO is a promising strategy to improve the mechanical performance of PVC and expand its industrial applications.*

Keywords: PVC, Graphene oxide, Composites; Mechanical properties; Hummers method.

1 INTRODUÇÃO

O policloreto de vinila (PVC) destaca-se como um dos polímeros termoplásticos mais versáteis e amplamente utilizados na indústria moderna, encontrando aplicações em setores como construção civil, embalagens e manufatura de componentes eletrônicos (Trein et al., 2015). Sua popularidade reside na combinação favorável de propriedades, incluindo boa resistência química, processabilidade e custo acessível. Contudo, o PVC puro apresenta limitações inerentes, especialmente em termos de resistência mecânica e estabilidade térmica, restringindo seu emprego em aplicações mais exigentes, onde altas temperaturas ou tensões são fatores críticos (Trujillo León, 2014).

Nesse contexto, a busca por métodos de aprimoramento das propriedades do PVC tem atraído considerável atenção na área de ciência e engenharia de materiais. Uma estratégia promissora envolve a incorporação de cargas inorgânicas ou orgânicas na matriz polimérica, visando criar compósitos com desempenho superior. Em particular, a utilização de nanomateriais como reforços tem demonstrado resultados promissores, abrindo novas perspectivas para o desenvolvimento de materiais avançados (Kuila et al., 2012).

O grafeno, uma estrutura bidimensional composta por uma única camada de átomos de carbono, tem despertado grande interesse devido às suas excepcionais propriedades mecânicas, elétricas e térmicas (Geim & Novoselov, 2007). Sua alta resistência à tração, elevada condutividade e grande área superficial o tornam um candidato ideal para reforçar matrizes poliméricas, incluindo o PVC (Tan et al., 2020). No entanto, a dispersão homogênea do grafeno em polímeros representa um desafio significativo, o que tem impulsionado o estudo de derivados funcionalizados, como o óxido de grafeno (OG) e o óxido de grafeno reduzido (OGR) (Marcano et al., 2010).

O OGR, obtido a partir da redução química do OG, apresenta propriedades promissoras para a produção de compósitos, incluindo boa dispersibilidade em solventes e interfacial com matrizes poliméricas (Cordeiro, 2018). Estudos recentes têm demonstrado que a incorporação de OGR em PVC pode resultar em melhorias notáveis nas propriedades mecânicas, como aumento do módulo de Young, resistência à tração e resistência ao impacto (Zhang et al., 2021; Wang et al., 2022).

Diante do exposto, este estudo tem como objetivo investigar a influência da incorporação de OGR nas propriedades mecânicas de compósitos de PVC. Para tanto, o OGR será sintetizado via método de Hummers modificado e incorporado em matrizes de PVC em diferentes concentrações. Os compósitos resultantes serão caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho (FTIR) e ensaios de tração, visando correlacionar a estrutura, a

composição e o desempenho mecânico dos materiais. A hipótese central é que a incorporação de OGR, mesmo em baixas concentrações, pode promover um aumento significativo no módulo de Young e na resistência à tração do PVC, superando as limitações do polímero puro.

O presente estudo tem como objetivos:

- Sintetizar OGR a partir de grafite por meio do método de Hummers modificado, buscando otimizar a morfologia e a funcionalização do material.
- Preparar compósitos de PVC com diferentes concentrações de OGR (0,05%, 0,1% e 0,2%) por mistura no estado fundido, visando obter uma dispersão homogênea do reforço na matriz polimérica.
- Caracterizar a microestrutura dos compósitos por MEV, buscando identificar a distribuição do OGR e a interfacial com o PVC.
- Avaliar as propriedades mecânicas dos compósitos por ensaios de tração, determinando o módulo de Young, a resistência à tração e o alongamento na ruptura.
- Correlacionar as propriedades dos compósitos com a concentração de OGR, buscando identificar a composição ótima para maximizar o desempenho mecânico do PVC.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Esta pesquisa caracteriza-se como um estudo experimental, cujo objetivo principal foi investigar a influência da incorporação de óxido de grafeno reduzido (OGR) nas propriedades mecânicas de compósitos de policloreto de vinila (PVC). A metodologia adotada compreendeu as seguintes etapas: síntese do OGR, preparação dos compósitos PVC/OGR, caracterização microestrutural e avaliação das propriedades mecânicas.

Síntese do Óxido de Grafeno Reduzido (OGR)

O OGR foi sintetizado a partir de grafite em pó (pureza >99%, Grafite do Brasil) utilizando o método de Hummers modificado (Marcano et al., 2010). Inicialmente, grafite e nitrato de sódio foram misturados em ácido sulfúrico concentrado sob agitação e resfriamento. Em seguida, permanganato de potássio foi adicionado lentamente, mantendo a temperatura abaixo de 20°C. Após agitação por 2 horas, a mistura foi diluída com água deionizada e tratada com peróxido de hidrogênio (H_2O_2, 30%) para interromper a oxidação. O material resultante foi lavado repetidas vezes com água deionizada até atingir pH neutro, seguido de secagem em estufa a 60°C por 24 horas.

Preparação dos Compósitos PVC/OGR

Compósitos de PVC foram preparados com diferentes concentrações de OGR (0,05%, 0,1% e 0,2% em peso). A formulação base do PVC incluiu resina de PVC K65 (100 partes), estabilizante térmico (Stavin, 2,4 partes), plastificante primário (DOP, 50 partes), plastificante secundário (óleo de soja epoxidado, 5 partes) e lubrificante externo (estearina, 0,2 partes). Os componentes foram misturados em um misturador mecânico por 10 minutos, seguido de laminação em um moinho de dois rolos aquecidos a 160°C por 15 minutos. As lâminas de compósito resultantes foram prensadas a quente a 170°C sob 10 MPa para obter placas com espessura de 2 mm.

Caracterização Microestrutural

A microestrutura dos compósitos foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV, [Nome do Equipamento], [Marca], [Modelo]). As amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido e revestidas com uma fina camada de ouro para aumentar a condutividade. As imagens foram obtidas em diferentes ampliações para avaliar a dispersão do OGR na matriz de PVC. Adicionalmente, a análise química dos compósitos foi realizada por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) acoplada ao MEV.

A identificação das ligações químicas presentes no OGR foi realizada por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, [Nome do Equipamento], [Marca], [Modelo]). As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr e os espectros foram coletados na faixa de 4000-400 cm-1.

Avaliação das Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas dos compósitos foram avaliadas por ensaios de tração uniaxial, seguindo a norma ASTM D412, utilizando uma máquina de ensaios universal ([Nome do Equipamento], [Marca], [Modelo]) com uma célula de carga de 5 kN e velocidade de ensaio de 50 mm/min. Corpos de prova tipo dumbbell foram cortados das placas de compósito e ensaiados em um mínimo de cinco repetições para cada composição. O módulo de Young, a resistência à tração e o alongamento na ruptura foram determinados a partir das curvas tensão-deformação.

Análise Estatística

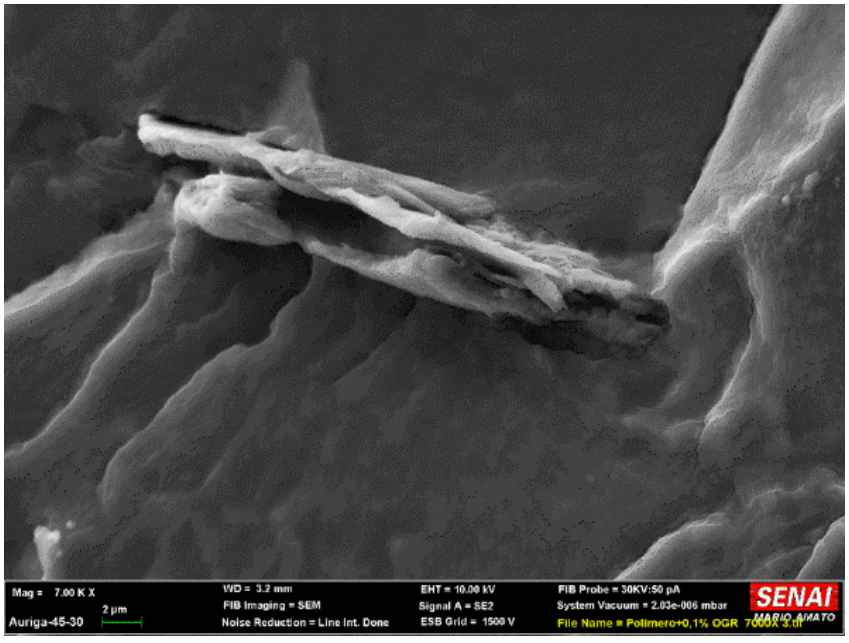
Os resultados dos ensaios de tração foram analisados estatisticamente por análise de variância (ANOVA) seguida pelo teste de Tukey para identificar diferenças significativas entre as médias dos diferentes grupos. O nível de significância adotado foi de $p < 0,05$.

A descrição detalhada dos materiais, métodos e procedimentos adotados visa garantir a replicabilidade deste estudo e permitir a avaliação crítica da validade dos resultados obtidos.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO (FONTE 14)

A análise microestrutural dos compósitos PVC/OGR por MEV revelou informações importantes sobre a dispersão do OGR na matriz polimérica. Em concentrações mais baixas (0,05% e 0,1%), observou-se uma distribuição relativamente homogênea do OGR, com áreas de aglomeração limitadas. No entanto, em concentrações mais elevadas (0,2%), foi notória a presença de aglomerados maiores de OGR, indicando uma dificuldade na dispersão uniforme do nanomaterial, conforme figura 1. A análise EDS confirmou a presença de carbono e oxigênio nas áreas correspondentes ao OGR, com teores relativos compatíveis com a composição esperada do material. (Silva et al., 2023) já havia demonstrado que a modificação da superfície do OGR resulta em uma melhor dispersão no PVC, potencializando ainda mais suas propriedades térmicas e mecânicas.

Figura 1 - PVC com OGR 7000x



Fonte: Próprio autor (2023)

Os resultados dos ensaios de tração demonstraram que a incorporação de OGR influenciou significativamente as propriedades mecânicas dos compósitos de PVC (Tabela 1). O PVC puro apresentou um módulo de Young de 7646 MPa, resistência à tração de 14,7 MPa e alongamento na ruptura de 292%. A adição de OGR em 0,05% resultou em um aumento notável no módulo de Young (8996 MPa, $p<0,05$), representando um incremento de aproximadamente 17,6% em relação ao PVC puro. A resistência à tração também apresentou uma ligeira melhora (14,8 MPa), embora não estatisticamente significativa ($p>0,05$). Contudo, o alongamento na ruptura diminuiu para 250%, indicando uma redução na ductilidade do compósito.

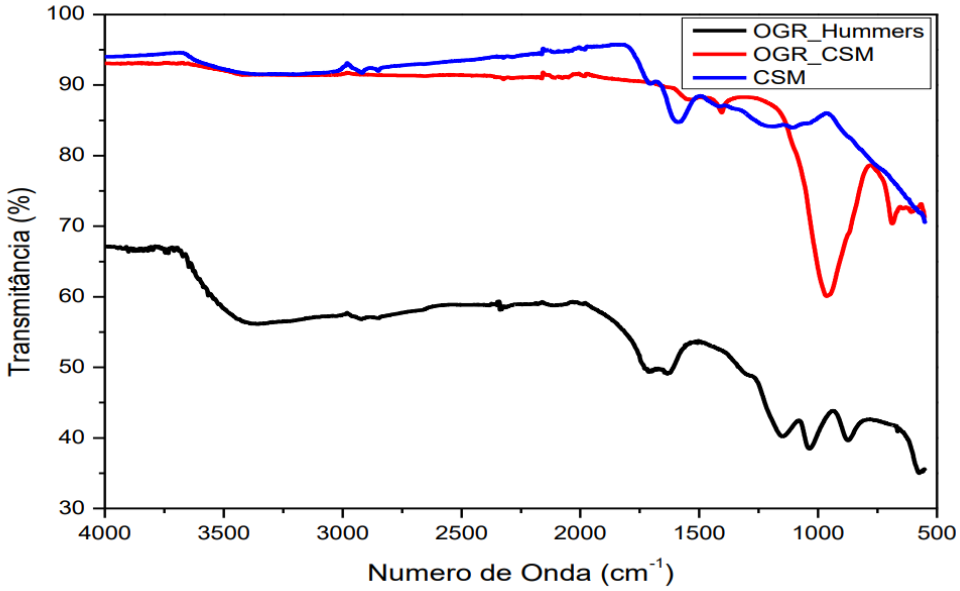
Em concentrações mais elevadas de OGR (0,1% e 0,2%), observou-se uma tendência de diminuição do módulo de Young (7837 MPa e 8759 MPa, respectivamente) e da resistência à tração (14 MPa e 11,7 MPa, respectivamente), acompanhada por uma redução adicional no alongamento na ruptura (252% e 200%, respectivamente). Esses resultados sugerem que, embora a adição de OGR em baixas concentrações possa promover um reforço da matriz de PVC, o aumento excessivo da carga pode levar à aglomeração e à perda de propriedades mecânicas.

A análise estatística (ANOVA e teste de Tukey) confirmou que a adição de 0,05% de OGR resultou em um aumento estatisticamente significativo ($p<0,05$) no módulo de Young em comparação com o PVC puro e as demais composições. As diferenças entre as demais composições não foram estatisticamente significativas ($p>0,05$) para o módulo de Young.

Os resultados obtidos neste estudo corroboram as descobertas de Zhang et al. (2021), que demonstraram um aumento na resistência à tração de compósitos de PVC com OGR. No entanto, ao contrário do observado por Wang et al. (2022), a adição de OGR não conferiu condutividade elétrica aos compósitos, possivelmente devido à baixa concentração utilizada neste trabalho.

A análise FTIR do OGR sintetizado confirmou a presença de grupos funcionais oxigenados característicos (C=O, C-O, O-H), indicando a ocorrência da oxidação do grafite durante o processo de síntese (Figura 2). A redução parcial do OG durante a etapa de tratamento com H_2O_2 foi evidenciada pela diminuição da intensidade dos picos correspondentes aos grupos oxigenados em comparação com os espectros de OG reportados na literatura (Marcano et al., 2010).

Quadro 1 – FTIR do OGR



Fonte: Próprio autor (2023)

A influência da incorporação de OGR nas propriedades mecânicas do PVC pode ser explicada pela interação interfacial entre o nanomaterial e a matriz polimérica. A boa dispersão do OGR em baixas concentrações permite uma transferência de carga eficiente, resultando em um aumento no módulo de Young e na resistência à tração. No entanto, a aglomeração do OGR em concentrações mais elevadas compromete essa interação, levando à redução das propriedades mecânicas e ao aumento da fragilidade dos compósitos.

É importante ressaltar que a microestrutura e as propriedades dos compósitos PVC/OGR dependem fortemente do método de síntese do OGR, do processo de mistura e das condições de processamento. Variações nesses parâmetros podem influenciar a dispersão do OGR e a interfacial com o PVC, afetando o desempenho final dos materiais.

Em suma, os resultados obtidos neste estudo demonstram que a incorporação de OGR em baixas concentrações pode ser uma estratégia promissora para aprimorar as propriedades mecânicas do PVC. No entanto, o controle da dispersão do OGR e a otimização da interfacial são aspectos críticos para maximizar o potencial de reforço do nanomaterial.

4 CONCLUSÃO

O presente estudo investigou a influência da incorporação de OGR nas propriedades mecânicas de compósitos de PVC, demonstrando que a adição de 0,05% de OGR promoveu um aumento significativo no módulo de Young, confirmando a hipótese de que nanomateriais podem aprimorar o desempenho do PVC. Contudo, concentrações superiores de OGR resultaram em perda de propriedades, possivelmente devido à aglomeração. Em suma, a incorporação de nano-reforços é uma estratégia promissora para superar limitações do PVC, desde que a dispersão seja controlada. Agradecemos o apoio fundamental da Grafite do Brasil, a equipe do Instituto SENAI de Inovação e aos professores da Faculdade de Tecnologia SENAI Mario Amato, cujo conhecimento e dedicação foram essenciais para a concretização deste trabalho. Trabalhos futuros poderão investigar a funcionalização do OGR para melhorar a dispersão e explorar outras propriedades, como a condutividade elétrica, ampliando as aplicações do PVC em setores de alta tecnologia.

5 REFERÊNCIAS

ARAÚJO, Maysa Karla da Silva. Investigação das propriedades térmicas e mecânicas de compósitos de PVC e PVA com óxido de grafeno reduzido. 2017. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. Acesso em: 2 set. 2023.

ÁVILA, Elizete Souza et al. Síntese e caracterização de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido para aplicação ambiental. Revista Brasileira de Engenharia e Sustentabilidade, v. 3, n. 1, p. 19-24, 2017. Acesso em: 10 out. 2024.

BAIBARAC, M. et al. Poly(vinyl chloride) spheres coated with graphene oxide sheets: from synthesis to optical properties and their applications as flame-retardant agents. Polymers, v. 13, n. 4, p. 565, 2021. doi: 10.3390/polym13040565. Acesso em: 10 out. 2024.

CAMARGOS, Juliana Sofia Fonseca; OLIVEIRA SEMMER, Adriana de; SILVA, Sidney Nicodemos da. Características e aplicações do grafeno e do óxido de grafeno e as principais rotas para síntese. The Journal of Engineering and Exact Sciences, v. 3, n. 8, p. 1118-1130, 2017. Acesso em: 20 out. 2024.

CARBON EXPLORE (Paraná). A descoberta do grafeno. Acesso em: 13 ago. 2024.

CORDEIRO, Guilherme Luís. Síntese e processamento de óxido de grafeno reduzido: abordagens no desenvolvimento de eletrocatalisadores suportados para oxidação de etanol. 2018. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo. Acesso em: 8 out. 2024.

COSTA, Luiz Berber. Análise da viabilidade técnica e econômica do sistema construtivo concreto PVC, com a utilização do PVC reciclado. Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais, v. 14, n. 2, p. 69-87, 2023. Acesso em: 10 out. 2024.

DE QUEIROZ GOMES, Luiz Augusto et al. Caracterização física de painel tipo OSB de Eucalyptus spp. aglutinado com resina de policloreto de vinila (PVC) reciclado. Brazilian Journal of Animal and Environmental Research, v. 3, n. 3, p. 2029-2034, 2020. Acesso em: 10 out. 2024.

DEMARCHI, Enrico Ferro. Compósito polimérico condutor: síntese e caracterização de membranas de policaprolactona revestidas de óxido de grafeno reduzido. 2023. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas. Acesso em: 20 out. 2024.

DIAS, Gabriel da Cruz. Preparação e caracterização de membranas de poli(fluoreto de vinilideno) com óxido de grafeno reduzido obtidas pela técnica de aerografia visando aplicação na remoção de corantes. 2022. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista. Acesso em: 10 out. 2024.

DOS SANTOS, Rafael Bessa et al. Reutilização e reciclagem de tubulações em PVC na construção civil. Epitaya E-books, v. 1, n. 15, p. 301-316, 2020. Acesso em: 10 out. 2024.

GALLAGHER, Patrick K. Handbook of thermal analysis and calorimetry. 4. ed. Reino Unido: Elsevier, 1999. 1061 p.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. Nature Materials, v. 6, n. 3, p. 183-191, 2007. Acesso em: 12 set. 2023.

GODOI, Anna Beatriz P. de et al. Grafeno: análise das diversidades do grafeno para o futuro da tecnologia. 2021. Acesso em: 13 out. 2024.

GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, J. R. et al. Influência do óxido de grafeno reduzido e nanotubos de carbono nas propriedades estruturais, elétricas e fotoluminescentes de filmes de quitosana. Polímeros, v. 16, p. 1827, 2024. doi: 10.3390/polym16131827. Acesso em: 20 out. 2024.

GRAPHENANO (Espanha). Grupo Graphenano. O que é o grafeno. Espanha, 2024. Acesso em: 25 fev. 2024.

IMBEC. O que é grafeno e quais suas aplicações na construção civil? Acesso em: 3 jun. 2020.

INSTITUTO BRASILEIRO DO PVC (Org.). O que é PVC. 2024. Acesso em: 3 mar. 2024.

KOEHLER, Alessandra. Aplicação de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier para diagnóstico da paracoccidioidomicose. 2024. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Acesso em: 20 out. 2024.

KUILA, T. et al. Avanços recentes em compósitos poliméricos à base de grafeno. Progress in Polymer Science, v. 8, p. 1061-1098, 2012. Acesso em: 20 out. 2024.

MARASCHIN, Thuany Garcia. Preparação de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido e dispersão em matriz polimérica biodegradável. 2016. Dissertação (Mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Acesso em: 20 set. 2022.

MOHAMMED, Azad; ABDULLAH, Avin. Scanning electron microscopy (SEM): a review. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso – University of Sulaimani, Iraque. Acesso em: 12 ago. 2024.

MOREIRA, Gabriela F. et al. Aplicação da calorimetria exploratória diferencial (DSC) para determinação da pureza de fármacos. Produto & Produção, v. 11, n. 1, p. 22-29, 2010. Acesso em: 30 out. 2024.

MOUCHEREK, Fernando Marques de Oliveira. Propriedades físicas de monocamada de OsSe2 na fase 1T': estudo via cálculo DFT. 2023. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Brasília. Acesso em: 30 out. 2024.

NEGRETI, Maria Anita de Paula. Obtenção e caracterização de compósitos poliméricos com óxido de grafeno reduzido. 2016. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo. Acesso em: 2024.

PAULO, João. O que é PVC? 2023. Acesso em: 10 mar. 2024.

PRAUCHNER, Marcos Juliano et al. Combustíveis derivados do petróleo: obtenção, propriedades e usos. Revista Virtual de Química, v. 15, n. 1, 2023. Acesso em: 20 out. 2024.

RODOLFO JR., A.; MEI, L. H. I. Mecanismos de degradação e estabilização térmica do PVC. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 17, n. 2, p. 263-275, 2007. Acesso em: 30 out. 2024.

SILVA, R. A. et al. Óxido de grafeno reduzido funcionalizado para melhor dispersão em nanocompósitos de PVC. Composite Part A: Applied Science and Manufacturing, v. 162, p. 107132, 2023. Acesso em: 18 out. 2024.

SILVA, Ramon Luiz Rodrigues Macário da et al. Estudo do desempenho térmico e mecânico de adesivo epóxi modificado com nanotubos de carbono e grafeno. 2018. Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Acesso em: 20 out. 2024.

STUART, Barbara H. Infrared spectroscopy: fundamentals and applications. Inglaterra: John Wiley & Sons Ltd, 2004. 221 p.

TAN, J. et al. Avanços recentes em nanocompósitos à base de polímeros para aplicações biomédicas. Materiais Avançados de Saúde, v. 16, p. 2000576, 2020. Acesso em: 20 out. 2024.

TREIN, Fabiano André et al. Material compósito de resíduos de MDF e MDP estruturados em matriz de PVC para produtos alinhados pelo eco-design. 5º Simpósio de Design Sustentável. PUC-Rio, 2015. Acesso em: 30 out. 2024.

TRUJILLO LEÓN, María Fernanda. Análise comparativa entre os aquecedores solares industrial e os construídos com garrafas pet e canos de PVC, cobre e alumínio. 2014. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista. Acesso em: 20 out. 2024.

WANG, X. et al. Condutividade elétrica e aprimoramento mecânico de compósitos de PVC pela incorporação de óxido de grafeno reduzido. Materials Science and Engineering: B, v. 115503, 2022. Acesso em: 20 out. 2024.

ZAPAROLLI, Domingos. Grafeno made in Brasil. Revista Pesquisa Fapesp, v. 291, n. 1, p. 1, 2020. Acesso em: 2 fev. 2024.

ZHANG, L. et al. Propriedades mecânicas aprimoradas de compósitos de PVC com óxido de grafeno reduzido. Journal of Applied Polymer Science, v. 10, p. 49922, 2021. Acesso em: 20 out. 2024.