

NANOCOMPÓSITOS EPÓXI E NANOPLAQUETAS DE GRAFENO FUNCIONALIZADAS COM SAIS METÁLICOS POR TRATAMENTO HIDROTERMAL

Marielen Longhi[1,2]; Lídia Kunz Lazzari[1,2]; Patricia Rocio Durañona Aznar; Ademir José Zattera[1,2]

1- *Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias (PGPROTEC), Universidade de Caxias do Sul (UCS), Caxias do Sul, RS*
2- *LABAT – Laboratório de Bateriais, Universidade de Caxias do Sul (UCS), Caxias do Sul, RS*

Palavras-Chave: Nanoplaquetas de Grafeno, Nanocompósitos, Epóxi

Introdução

Os nanocompósitos poliméricos à base de resina epóxi têm recebido crescente atenção para aplicações estruturais e de proteção superficial devido à combinação de elevada resistência mecânica, estabilidade química, adesão a substratos metálicos e facilidade de processamento. Entretanto, a presença de poros, defeitos e caminhos preferenciais para a difusão de água e espécies iônicas pode comprometer o desempenho de revestimentos epóxi, especialmente em ambientes corrosivos. Nesse contexto, a incorporação de nanomateriais bidimensionais, particularmente as nanoplaquetas de grafeno (*graphene nanoplatelets – GNPs*), tem sido investigada como estratégia para modificar as propriedades da matriz polimérica. A elevada área superficial, estrutura lamelar e baixa permeabilidade do grafeno podem aumentar o caráter de barreira do revestimento, dificultando a penetração de eletrólitos e espécies agressivas. Estudos experimentais demonstram que a incorporação de pequenas quantidades de GNPs pode melhorar significativamente a resistência à corrosão e a durabilidade de revestimentos epóxi SUN et al., (2025); AGHILI et al., (2021); KOPSIDAS et al., (2021).

Apesar dessas vantagens, o desempenho dos nanocompósitos GNP/epóxi depende fortemente da dispersão das nanoplaquetas e da interação entre a nanocarga e a matriz. Concentrações elevadas de grafeno podem favorecer a formação de aglomerados, introduzir heterogeneidades e, em determinadas condições, estabelecer caminhos eletricamente condutivos que prejudicam a proteção anticorrosiva. Kopsidas et al. (2021) observaram que baixos teores de GNP foram mais favoráveis à resistência à corrosão, enquanto concentrações mais elevadas aumentaram os danos após exposição a solução de NaCl. De maneira semelhante, estudos de longa duração mostraram que aproximadamente 1% em massa de GNP pode proporcionar uma combinação favorável entre propriedades mecânicas, resistência à abrasão e

proteção contra corrosão, evidenciando a importância do controle da concentração e da distribuição da nanocarga na matriz epóxi CHEN et al., (2011); ZHONG et al., (2026); SUN et al., (2025).

Uma estratégia promissora para modificar as características superficiais das GNPs consiste na utilização de precursores metálicos associados a tratamentos hidrotermais. A presença de sais metálicos pode favorecer processos de nucleação e crescimento de espécies metálicas ou óxidos metálicos sobre as estruturas grafênicas, criando interfaces híbridas com propriedades químicas, elétricas e superficiais distintas das GNPs não modificadas. Trabalhos anteriores demonstraram, por exemplo, a obtenção de compósitos de nanoplaquetas de grafeno com óxidos de Ag, Co e Cu a partir de soluções contendo nitratos metálicos, mostrando que as condições de síntese podem controlar a formação e a distribuição das espécies inorgânicas sobre o grafeno. Além disso, sistemas contendo precursores de Ni e Co e grafeno vêm sendo obtidos por rotas hidrotermais, evidenciando o potencial dessa abordagem para promover a integração entre fases metálicas/inorgânicas e estruturas de carbono SUN et al., (2025); AGHILI et al., (2021); KOPSIDAS et al., (2021).

A funcionalização das GNPs com diferentes espécies metálicas pode, portanto, representar uma alternativa para ajustar a interação nanocarga–epóxi e modificar simultaneamente propriedades de transporte, condutividade, estabilidade e comportamento interfacial. Resultados recentes também demonstram que a associação entre grafeno, espécies de prata e resinas epóxi pode produzir alterações significativas na estrutura e nas propriedades superficiais do nanocompósito; em um estudo recente, $AgNO_3$ e óxido de grafeno foram incorporados a uma resina epóxi à base de água, permitindo a formação *in situ* de rGO e nanopartículas de prata durante a cura fotoinduzida. Mais recentemente, GNPs incorporadas a sistemas epóxi demonstraram potencial para combinar propriedades de barreira, proteção anticorrosiva e recuperação após dano, reforçando a importância da engenharia da interface entre grafeno e matriz polimérica ZHONG et al., (2026); KOPSIDAS et al., (2021); WASINEE et al., (2025); ZHANGLIN et al., (2024).

Nesse contexto, o presente trabalho propõe o desenvolvimento de nanocompósitos de matriz epóxi contendo nanoplaquetas de grafeno modificadas com nitrato de prata ($AgNO_3$), nitrato de cobre ($Cu(NO_3)_2$), nitrato de níquel ($Ni(NO_3)_2$) e nitrato de cobalto ($Co(NO_3)_2$) por tratamento hidrotermal. A utilização de diferentes precursores metálicos permite investigar a influência da natureza química da espécie incorporada à superfície das GNPs sobre a estrutura e as propriedades do nanocompósito. A abordagem busca contribuir para o desenvolvimento de materiais multifuncionais, nos quais a combinação entre a estrutura bidimensional do grafeno, a fase metálica/inorgânica e a matriz epóxi possa resultar em melhorias nas propriedades interfaciais e no desempenho funcional do material.

Material e Métodos

Para execução desta pesquisa foram utilizadas Nanopartículas de grafeno comerciais da UCSGRAFENE modificadas com nitrato de prata ($AgNO_3$), nitrato de cobre ($Cu(NO_3)_2$), nitrato de níquel ($Ni(NO_3)_2$) e nitrato de cobalto ($Co(NO_3)_2$) por tratamento hidrotermal. Para obter os nanocompósitos e o revestimento, a Huntsman Advanced Materials forneceu uma resina epóxi diglicidil éter de bisfenol-A - Araldite GY-260 e um agente de reticulação poliamina cicloalifática modificada - Aradur 2963BR.

Para o tratamento hidrotérmico do grafeno, utilizou-se a seguinte metodologia: adicionou-se a uma cápsula de tratamento hidrotérmico (HTC) de 100 mL, 3 g de Grafeno, 30 mL de água deionizada, 0,7 g do nitrato metálico utilizado (prata, cobre, níquel e cobalto) e 0,4 g de Imidazol. Os reagentes foram levados a estufa por 6 horas a 180ºC. A metodologia baseou-se em testes preliminares e em estudos relacionados ao tema. (ZHANGLIN L. *et al.,* 2024; WASINEE P. *et al.,* 2025).

O ensaio de resistência ao impacto dos revestimentos orgânicos foi realizado de acordo com a norma ASTM D2794-93, com o equipamento Heavy-Duty Impact Tester, da BYK Gardner, utilizando uma força de impacto de 1 kg/50 cm.

A resistência à corrosão dos filmes foi avaliada submetendo as amostras a uma força de impacto de 50 kg. A região danificada foi colocada em contato com uma solução eletrolítica de NaCl a 3,5% (p/v) usando a Técnica Eletroquímica Cíclica Acelerada (ACET). A polarização catódica foi conduzida a -2 V por 20 min. Para as medidas de impedância, foi utilizada uma faixa de frequência entre 1000 kHz e 10 mHz e uma amplitude de perturbação senoide de 10 mV. As amostras permaneceram em contato com o eletrólito e foram submetidas a 6 ciclos da técnica baseada na ISO 17463:2014 (EN). A caracterização morfológica foi realizada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um equipamento JEOL - JSM-6510LV.

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta os mapas de distribuição elementar obtidos por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) para as nanoplaquetas de grafeno (GNPs) funcionalizadas com Ag, Co, Cu e Ni após o tratamento hidrotermal. A região predominante em tonalidade azul-esverdeada está associada à matriz carbonácea das nanoplaquetas, enquanto as regiões de maior intensidade e coloração amarelada/alaranjada evidenciam a presença e a concentração localizada das espécies metálicas. De modo geral, os mapas confirmam a incorporação dos metais às GNPs, porém com diferentes padrões de distribuição superficial. Essa diferença é particularmente relevante, pois a distribuição das espécies metálicas pode influenciar a dispersão das GNPs na matriz epóxi, a interação interfacial e, consequentemente, as propriedades mecânicas e eletroquímicas dos nanocompósitos. AHMADI-MOGHADAM B. et al., (2015).

Para a GNP-Ag, observa-se uma distribuição relativamente ampla das regiões de maior intensidade, com diferentes pontos enriquecidos em prata ao longo da estrutura das

nanoplaquetas. Esse comportamento sugere que o tratamento hidrotermal favoreceu a deposição das espécies contendo Ag sobre a superfície carbonácea, embora também sejam observadas regiões de maior concentração, indicando possível formação de domínios ou agregados ricos em prata. A presença de regiões metálicas distribuídas sobre a superfície das GNPs pode modificar a energia superficial e as interações entre as nanoplaquetas e a matriz epóxi. Entretanto, a formação de aglomerados metálicos pode produzir regiões de heterogeneidade e concentração de tensão. Essa característica pode ser particularmente importante para interpretar os resultados de resistência ao impacto, uma vez que grandes domínios de partículas podem atuar como pontos de nucleação ou desvio de trincas.

O mapa correspondente à GNP-Co apresenta um comportamento mais localizado, com uma região central de elevada intensidade atribuída ao cobalto, contrastando com a distribuição predominantemente carbonácea do restante da amostra. Esse resultado indica uma distribuição menos homogênea das espécies de Co, com tendência à formação de um domínio enriquecido no metal. Esse tipo de distribuição pode estar relacionado à nucleação e ao crescimento preferencial das espécies de cobalto durante o tratamento hidrotermal. Para a GNP-Cu, observa-se também uma região enriquecida em cobre, porém com distribuição aparentemente mais extensa ao redor de um domínio central. A intensidade elevada nessa região sugere uma quantidade significativa de espécies contendo Cu concentradas sobre as nanoplaquetas. Já a GNP-Ni apresenta uma região enriquecida em níquel mais localizada e relativamente concentrada, embora seja possível observar a presença do elemento em áreas adjacentes. A comparação entre Cu e Ni indica, portanto, que a natureza do cátion metálico e as condições de nucleação durante a síntese hidrotermal podem resultar em diferentes padrões de deposição sobre as GNPs. Essas diferenças são importantes porque a funcionalização não modifica apenas a composição química das nanoplaquetas, mas também sua morfologia, distribuição superficial e interação com a matriz polimérica.

De forma geral, os mapas de EDS evidenciam que a funcionalização hidrotermal produz distribuições distintas de Ag, Co, Cu e Ni sobre as GNPs, sendo observadas regiões de maior concentração para todos os sistemas. Entre as formulações analisadas, a Ag apresenta uma distribuição visualmente mais disseminada, enquanto Co e Cu apresentam domínios metálicos mais concentrados e o Ni apresenta uma região enriquecida mais localizada.

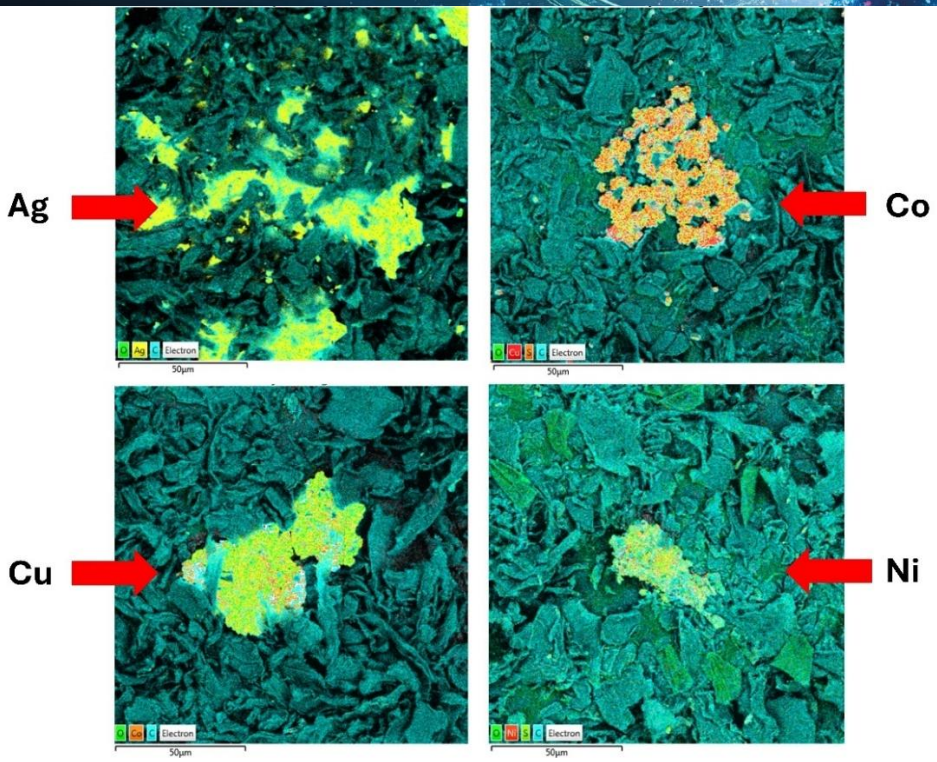


***Figura 1**:EDS mapeamento por cor dos metais incorporados.*

A resistência ao impacto dos filmes aplicados em painéis de alumínio AA7075 também foi avaliada. Conforme pode ser visualizada na Figura 2.

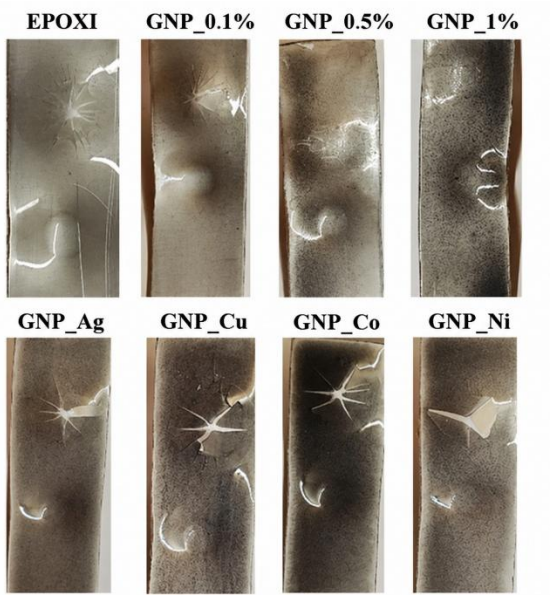


***Figura 2**: Teste de resistência ao impacto para as amostras avaliadas.*

De maneira geral, as imagens indicam que a incorporação e a funcionalização das GNPs modificam o mecanismo de fratura da matriz epóxi, tornando a propagação das trincas mais complexa. A presença de trincas ramificadas, mudanças de direção e regiões de dano localizado pode ser associada a mecanismos de dissipação de energia, incluindo *crack deflection*, *crack branching*, *crack pinning* e possíveis interações interfaciais entre as nanoplaquetas e a matriz. Entretanto, a partir das imagens não é possível determinar quantitativamente qual formulação apresentou a maior resistência ao impacto. Para estabelecer essa conclusão, são necessários os valores de energia absorvida, resistência ao impacto ou tenacidade obtidos no ensaio. As imagens podem ser utilizadas como evidência morfológica para explicar os resultados quantitativos. Assim, caso os valores experimentais confirmem maior energia absorvida para uma das formulações funcionalizadas, o comportamento poderá ser relacionado à maior eficiência da interface GNP/epóxi em promover desvio e dissipação da energia associada à propagação das trincas JALALVAND, M. et al (2015).

A Figura 3 apresenta os diagramas de módulo da impedância eletroquímica, em função da frequência para os nanocompósitos contendo 0,5% de nanoplaquetas de grafeno (GNP) e GNP funcionalizadas com Co, Ag, Cu e Ni, após 24 e 480 horas de exposição ao eletrólito. O módulo da impedância em baixas frequências é um parâmetro particularmente relevante para avaliar a capacidade de proteção de revestimentos, uma vez que valores elevados módulo da impedância indicam maior resistência à transferência de espécies iônicas através do revestimento e, consequentemente, maior eficiência de barreira. De modo geral, observa-se uma redução do módulo de impedância para todas as formulações após 480 h, indicando que a exposição prolongada ao eletrólito promove alterações na estrutura e/ou nas interfaces dos nanocompósitos.

Após 24 h, o revestimento contendo apenas GNP 0,5% apresentou o maior módulo de impedância, atingindo aproximadamente $\log |Z| \approx 8\ \Omega \cdot cm^2$ em baixas frequências. Esse resultado indica uma elevada capacidade inicial de barreira, possivelmente associada à estrutura lamelar das nanoplaquetas de grafeno, que pode aumentar a tortuosidade do caminho percorrido pelo eletrólito através da matriz epóxi. Entre os sistemas funcionalizados, o material contendo GNP-Ag apresentou o maior valor de impedância, próximo de $\log |Z| \approx 6{,}0\ \Omega \cdot cm^2$, seguido por GNP-Cu, GNP-Ni e GNP-Co. Destaca-se, entretanto, o comportamento significativamente inferior do sistema contendo GNP-Co, cujo módulo de impedância permaneceu em torno de $\log |Z| \approx 3{,}7\ \Omega \cdot cm^2$. Essa diferença sugere que a funcionalização das GNPs com diferentes espécies metálicas exerce influência importante sobre a estrutura da interface nanocarga/matriz e sobre os mecanismos de transporte de espécies através do revestimento.

Após 480 h de exposição, observa-se uma alteração importante no comportamento eletroquímico. O sistema contendo GNP 0,5% não funcionalizada ainda apresenta o maior módulo de impedância, aproximadamente $\log |Z| \approx 6{,}0\ \Omega \cdot cm^2$, embora tenha ocorrido uma redução de cerca de duas ordens de magnitude em relação às 24 h. Entre as GNP

funcionalizadas, os maiores valores foram observados para GNP-Ni e GNP-Ag, ambos próximos de log |Z| ≈ 4,4 – 4,5 Ω·cm², enquanto GNP-Cu apresentou aproximadamente 4,2 Ω·cm² e GNP-Co cerca de 4,0 Ω·cm². A redução de com o tempo indica que a exposição prolongada favorece a penetração de água e espécies iônicas, podendo promover plastificação, absorção de eletrólito, aumento da permeabilidade e desenvolvimento de caminhos preferenciais de transporte no revestimento. É importante destacar que, embora os sistemas funcionalizados apresentem menor inicial que a GNP não modificada, a diferença entre as formulações após 480 h torna-se consideravelmente menor, indicando uma aproximação dos comportamentos eletroquímicos durante a exposição prolongada.

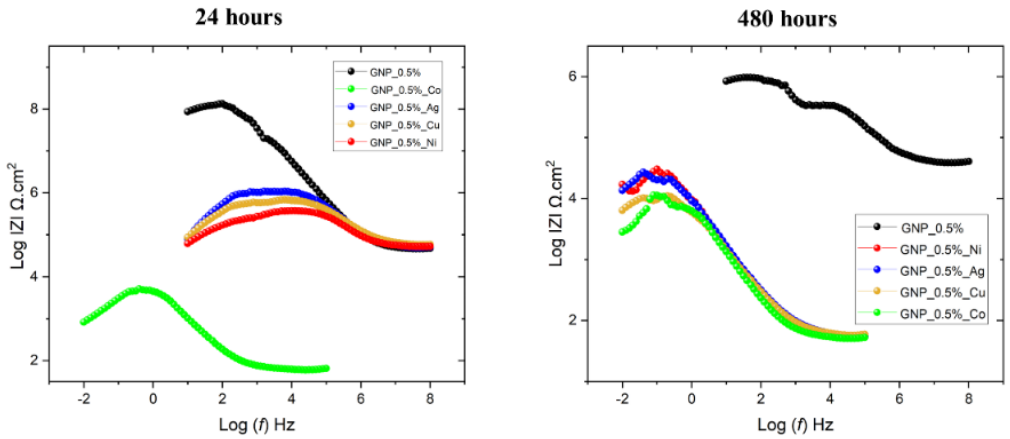


Figura 3: *Curvas de Bode para 24 e 480 horas de imersão em NaCl para os filmes contendo grafeno tratado com diferentes metais em proporções de 0.5% m/m.*

Conclusões

Os resultados demonstraram que a funcionalização hidrotermal das nanoplaquetas de grafeno (GNP) com Ag, Cu, Co e Ni promove alterações na estrutura e no desempenho dos nanocompósitos epóxi. A análise por EDS confirmou a presença dos elementos metálicos e evidenciou diferentes padrões de distribuição sobre as GNPs, indicando que a natureza do metal influencia sua deposição e a interação com a matriz polimérica.

A resistência ao impacto mostrou que a incorporação das GNPs modifica a propagação das trincas, favorecendo mecanismos de desvio, ramificação e dissipação de energia. Entretanto, o aumento da concentração de GNP não promoveu melhoria contínua, indicando a existência de uma concentração adequada e a necessidade de evitar aglomerações. A funcionalização com os diferentes metais também alterou o padrão de dano, evidenciando a importância da interface GNP/epóxi.

Na avaliação eletroquímica, o nanocompósito com 0,5% de GNP não funcionalizada apresentou o maior módulo de impedância, aproximadamente log |Z| = 8 Ω·cm² após 24 h,

mantendo o melhor desempenho de barreira após 480 h. Entre as GNP funcionalizadas, Ag e Ni apresentaram os maiores valores de impedância após a exposição prolongada.

Assim, os resultados indicam que a funcionalização metálica das GNPs possibilita ajustar as propriedades dos nanocompósitos epóxi, sendo o desempenho dependente da natureza e distribuição das espécies metálicas. A correlação entre EDS, resistência ao impacto e EIS evidencia a importância da estrutura e da interface GNP/epóxi para o desempenho final, demonstrando o potencial desses materiais para aplicações que requerem resistência mecânica e estabilidade eletroquímica

Agradecimentos

LABAT – Laboratório de Bateriais (Universidade de Caxias do Sul)

LCOR – Laboratório de Corrosão (Universidade de Caxias do Sul)

Fapergs – Pelo financiamento desta pesquisa

Referências

AGHILI M., YAZDI M. K., RANJBAR Z., JAFARI S. H., Anticorrosion performance of electro-deposited epoxy/ amine functionalized graphene oxide nanocomposite coatings, **Corr. Sci**., 179, 2021.
AHMADI-MOGHADAM B., M. SHARAFIMASOOLEH, S. SHADLOU, F. TAHERI, Effect of functionalization of graphene nanoplatelets on the mechanical response of graphene/epoxy composites, **Mat. & Des.** 66, 142-149, 2015.

CHEN S., ZHU J., WANG X., An in situ oxidation route to fabricate graphene nanoplate–metal oxide composites, **J. of Solid Sta. Chem**., 184, 1393-1399, 2011.

JALALVAND, M.; SHOCKRAVI, A.; ABOUTORABI, A.; GOHARSHADI, E. K. Effect of functionalization of graphene nanoplatelets on the mechanical response of graphene/epoxy composites. **Materials & Design,** 66, 142–149, 2015.

KOPSIDAS S., OLOWOJOBA G. B., KINLOCH A. J., TAYLOR A. C., Examining the effect of graphene nanoplatelets on the corrosion resistance of epoxy coatings, **Inter. J. of Adhes. and Adhes**., 104, 2021.
SUN W, OZDOGAN M, ONCEL N, ZHAO JX. Facile Synthesis of 3D NC-rGO@Ni-Foam Nanonetwork as a Binder-Free Hybrid Electrode Material for Ultrahigh Capacitance Applications. **ACS Omega**. 10(16):16457-16471, 2025.

WASINEE P., THANAPAT J.A., PREEYANUCH S., KULPRIYA P., NATEE S., JEDSADA M., CHALATHORN C., TANAGORN S., PEERASAK P., High-specific capacitance, binder-free composite electrodes prepared from carbon dots embedded in copper oxide-nickel oxide nanowires grown on nickel foam for asymmetric supercapacitors, **J. of Electro. Chem.**, 976, 118792, 2025.



ZHANGLIN LIU, MUKESH KUMAR AWASTHI, JUNYUAN GUO, JINGUANG HU, LI ZHAO, MEI HUANG, DONG TIAN, YANZONG ZHANG, FEI SHEN, Fully utilizing the organic and inorganic fractions in rice husk for electrode materials towards an excellent asymmetric solid-state supercapacitor, **J. of Pow. Sour.**, 591, 2024.

ZHONG J., KAUR G., THOMAS S., GRESIL M., Self-healing and graphene-reinforced epoxy vitrimer coatings with corrosion resistance recovery and glycolysis-enabled recyclability, **Progr. in Org. Coat**., 210, 2026.