



UnB

Universidade de Brasília

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

Laboratório de Pesquisa em Polímeros e Nanomateriais

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**NANOCOMPÓSITOS DE BORRACHA NATURAL E
NANOCARBONOS**

Aluna: Taynara Ferreira da Silva

Orientadora: Prof. Dra. Maria José Araújo Sales

Co-orientador: Prof. Dr. Leonardo Giordano Paterno

Brasília, DF

2017

TAYNARA FERREIRA DA SILVA

NANOCOMPÓSITOS DE BORRACHA NATURAL E NANOCARBONOS

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade de Brasília, como requisito para a obtenção do título de Mestre.

Orientadora: Prof. Dra. Maria José Araújo Sales
Co-orientador: Prof. Dr. Leonardo Giordano Paterno

Brasília, DF

2017

FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação do (a) aluno (a) **Taynara Ferreira da Silva**, matrícula nº **15/0170475**, intitulada “**Nanocompósitos de Borracha Natural e Nanocarbons**”, apresentada no (a) Auditório Azul do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 15 de dezembro de 2017.

Prof.^a Dra. Maria José Araújo Sales
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Dra. Ana Paula Pinho Rodrigues Leal
Membro Titular (PNUD)

Prof. Dr. Fabricio Machado Silva
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof. Dr. Artemis Marti Ceschin
Membro Suplente (ENE/UnB)

Em 15 de dezembro de 2017.

Esta dissertação é dedicada aos meus pais:

Maria Ferreira da Silva – Uma grande mulher e excelente mãe, que sempre acreditou em mim, apesar de todas as adversidades.

José de Anchieta Martins - Um grande homem e excelente pai, que sempre me apoiou até o atual momento da minha vida acadêmica.

Agradecimentos

À minha orientadora e amiga Prof. Dra. Maria José Araújo Sales pela grande dedicação, paciência e apoio durante todos esses anos, especialmente, ao decorrer do mestrado. Seu apoio e dedicação foram essenciais para a formação da pessoa e profissional que sou.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Leonardo Giordano Paterno por sua dedicação e apoio, sua participação foi de fundamental importância para o desenvolvimento do trabalho e dos conhecimentos obtidos até o momento.

Ao Prof. Dr. Rafael L. Quirino (Chemistry Department, Georgia Southern University, USA) por ceder gentilmente os nanotubos de carbono (CNT) e os nanotubos de carbono funcionalizados (FCNT), além de auxiliar nas análises dos nanocompósitos e oferecer sugestões para o desenvolvimento do trabalho.

Ao Dr. Sanclayton Moreira (PPGF/UFGA) pelos esclarecimentos sobre as técnicas FT-Raman e Raman.

Ao MSc Rodolfo A. L. Cavalcante autor da dissertação base deste trabalho, além de ceder o líquido da castanha de caju (CNSL) usado neste estudo.

Ao Prof. Dr. Floriano Pastore (LATEQ/IQ/UnB) por ceder o látex que foi usado em todo o trabalho.

À MSc Eng. Liliane N. da Silva pelas análises DSC feitas no Laboratório de Cromatografia do Instituto de Geociências da UFGA.

À Central Analítica do Instituto de Química (CAIQ) – UnB e aos seus técnicos e estagiários pela ajuda com as análises DRX, TG/DTG e UV-VIS.

Ao Dr. Luís Miguel Ramírez Rivera pelas análises FTIR feitas no Instituto de Física – IF/UnB.

À Dra. Graziela Telles pelas análises FT-Raman e Raman feitas no Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Altas Pressões – PPGF/UFGA.

Ao meu colega Leonardo Sisino de Abreu pelas análises de Potencial Zeta feitas no Laboratório de Tecnologia em Medicamento, Alimentos e Cosméticos – FAR/FS/UnB.

À aluna de ProIC Raquel S. Schimicoscki pela ajuda com as análises TG/DTG e determinação de densidade dos nanocompósitos.

“Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável para aprender a conhecer a influência libertadora da beleza do reino do espírito, para o seu próprio prazer pessoal e para o proveito da comunidade à qual o seu futuro trabalho pertencer.”

Albert Einstein

SUMÁRIO

Lista de figuras.....	XI
Lista de tabelas.....	XVIII
Lista de siglas e abreviaturas.....	XXI
Resumo.....	XXIV
Abstract.....	XXV
Capítulo 1.....	1
1. Introdução e objetivos.....	2
1.1. Introdução.....	2
1.2. Objetivo geral.....	3
1.3. Objetivos específicos.....	3
Capítulo 2.....	5
2. Revisão teórica.....	6
2.1. Borracha Natural (BN) - <i>Natural Rubber</i> (NR).....	6
2.2. Líquido da Castanha de Caju (LCC) - <i>Cashew Nut Shell Liquid</i> (CNLS).....	7
2.3. Nanocarbonos.....	9
2.3.1. Óxido de Grafeno (OG) - <i>Graphene Oxide</i> (GO).....	10
2.3.2 Nanotubos de carbono (NTC) – <i>Carbon nanotubes</i> (CNT).....	12
2.3.2.1. Funcionalização de CNT – FCNT.....	14
2.4. Nanocompósitos de NR e Nanocarbonos.....	15
2.4.1. Interações matriz e reforço.....	16
2.4.2. Propriedades mecânico-dinâmicas.....	18
2.4.3. Percolação.....	20
Capítulo 3.....	22
3. Parte experimental.....	23
3.1. Materiais.....	23
3.2. Instrumentos.....	23
3.3. Metodologias.....	24
3.3.1. Preparação do GO.....	24
3.3.2. Preparação do FCNT.....	26

3.3.3. Preparação dos nanocompósitos de nanocarbono.....	27
3.3.4. Análises por DSC (Calorimetria exploratória diferencial).....	28
3.3.5. Análises por TG (Termogravimetria).....	29
3.3.6. Análises por espectroscopia no FTIR (Infravermelho com transformada de Fourier).....	29
3.3.7. Análises por espectroscopia de espalhamento FT-Raman (Raman por transformada de Fourier).....	29
3.3.8. Análises por espectroscopia de espalhamento Raman.....	29
3.3.9. Análises por UV-VIS (Ultravioleta Visível).....	30
3.3.10. Análises por Potencial Zeta (ζ).....	30
3.3.11. Análises por DRX (Difração de raios X).....	30
3.3.12. Análises por MEV (Microscopia eletrônica de varredura).....	30
3.3.13. Imagens ópticas dos nanocompósitos.....	30
3.3.14. Análise por DMA (Análise dinâmico-mecânica).....	30
3.3.15. Análise por reometria.....	31
3.3.16. Determinação da densidade dos nanocompósitos.....	31
Capítulo 4.....	32
4. Resultados e Discussões.....	33
4.1. Caracterização da NR (Látex e NR).....	33
4.1.1. Análises por DSC.....	33
4.1.2. Análise por TG.....	34
4.1.3. Análises por espectroscopia no FTIR.....	35
4.1.4. Análise por espectroscopia de espalhamento FT-Raman.....	37
4.1.5. Análise por espectroscopia de espalhamento Raman.....	38
4.1.5. Análises por Potencial Zeta (ζ).....	40
4.2. Caracterização do CSNL.....	40
4.2.1. Análises por DSC.....	40
4.2.2. Análise por TG.....	41
4.2.3. Análises por espectroscopia no FTIR.....	42
4.2.4. Análises por espectroscopia de espalhamento FT-Raman.....	43
4.2.5. Análises por espectroscopia de espalhamento Raman.....	44
4.3. Caracterização do GO.....	45
4.3.1. Análises por espectroscopia no FTIR.....	45

4.3.2. Análises por espectroscopia de espalhamento FT-Raman.....	46
4.3.3. Análises por espectroscopia de espalhamento Raman.....	47
4.3.4. Análises por UV-VIS.....	50
4.3.5. Análises por Potencial Zeta (ζ).....	51
4.3.6. Análises por DRX.....	51
4.3.7. Análise por MEV	52
4.4. Caracterização do CNT e FCNT.....	54
4.4.1. Análises por espectroscopia de espalhamento FT-Raman.....	54
4.4.2. Análises por espectroscopia de espalhamento Raman.....	55
4.4.3. Análise por MEV.....	57
4.5. Caracterização dos nanocompósitos NR/nanocarbonos.....	59
4.5.1. Análises por DSC.....	59
4.5.1.1. NR/CNT.....	59
4.5.1.2. NR/FCNT.....	62
4.5.1.3. NR/GO.....	64
4.5.2. Análises por TG.....	66
4.5.2.1. NR/CNT.....	67
4.5.2.2. NR/FCNT.....	71
4.5.2.3. NR/GO.....	73
4.5.3. Análises por espectroscopia no FTIR.....	75
4.5.3.1. NR/CNT.....	75
4.5.3.2. NR/FCNT.....	76
4.5.3.3. NR/GO.....	77
4.5.4. Análises por espectroscopia de espalhamento FT-Raman.....	77
4.5.4.1. NR/CNT.....	77
4.5.4.2. NR/FCNT.....	78
4.5.4.3. NR/GO.....	79
4.5.5. Análises por espectroscopia de espalhamento Raman.....	80
4.5.5.1. NR/CNT.....	80
4.5.5.2. NR/FCNT.....	81
4.5.5.2. NR/GO.....	82
4.5.6. Análises por UV-VIS.....	83
4.5.7. Análise por MEV.....	85
4.5.8. Imagens ópticas dos nanocompósitos.....	87

4.5.9. Análise por DMA.....	90
4.5.9.1. NR/CNT.....	91
4.5.9.2. NR/FCNT.....	94
4.5.4.2. NR/GO.....	97
4.5.10. Análise por reometria.....	100
4.6.11. Determinação da densidade dos nanocompósitos.....	103
Capítulo 5.....	104
5. Conclusões e perspectivas.....	105
5.1. Conclusões.....	105
5.2. Perspectivas.....	105
Capítulo 6.....	107
Anexos.....	114

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química do poli(<i>cis</i> -1,4-isopreno).	6
Figura 2. Constituintes do CNSL bruto.....	8
Figura 3. Reação de descarboxilação do ácido anacárdico.....	8
Figura 4. Etapas de obtenção do “grafeno” a partir do grafite.....	11
Figura 5. Representações características de deformação dos CNT.....	13
Figura 6. Representação da aglomeração dos CNT (em amarelo) dispersos em polietileno (em diferentes tonalidades de azul). Imagem gerada por computador.....	14
Figura 7. Representação das abordagens utilizadas para funcionalização de CNT.....	15
Figura 8. Esquema das interações NR/CNT via fosfolipídios.....	16
Figura 9. Representação do efeito de depleção em compósitos NR/CNT.....	17
Figura 10. Esquema cinético de aglomeração das partículas do reforço na matriz.....	18
Figura 11. Gráfico do comportamento dinâmico de tensão-deformação.....	19
Figura 12. Esquema de uma rede polimérica onde ocorre percolação.....	21
Figura 13. Fluxograma da síntese do GO pelo método de Hummers e Offeman com adaptações.....	24
Figura 14. Esquema do processo de oxidação do grafite, seguido da esfoliação para formação de folhas individuais de óxido de grafeno.....	26
Figura 15. Esquema do processo de funcionalização do CNT para formação FCNT.....	26
Figura 16. Fluxograma da preparação dos nanocompósitos.....	27
Figura 17. Curvas de DSC do látex e NR.....	33
Figura 18. Curvas TG e DTG do látex e NR.....	35

Figura 19. Espectros no FTIR do látex e da NR.....	36
Figura 20. Espectros de espalhamento FT-Raman do látex e da NR.....	37
Figura 21. Espectros de espalhamento Raman do látex e da NR.....	39
Figura 22. Ilustração esquemática de uma partícula de NR no látex.....	40
Figura 23. Curvas de DSC do CNSL.....	41
Figura 24. Curvas TG e DTG do CNSL.....	41
Figura 25. Espectro no FTIR do CNSL.....	42
Figura 26. Espectro de espalhamento FT-Raman do CNSL.....	43
Figura 27. Espectro de espalhamento Raman do CNSL.....	44
Figura 28. Espectro no FTIR do GO.....	45
Figura 29. Vibrações Raman das ligações dos carbonos com hibridização sp^2 : banda D (direita) e banda G (esquerda).....	46
Figura 30. Espectro de espalhamento FT-Raman do GO.....	47
Figura 31. Espectro de espalhamento Raman do GO.....	48
Figura 32. Bandas de vibrações Raman do GO após ajuste da Lorentziana....	49
Figura 33. Esquema mostrando um laser “monocromático” atravessando uma solução aquosa contendo partículas suspensas em movimento browniano....	49
Figura 34. Espectro de absorção no UV-VIS do GO.....	50
Figura 35. Representação dos níveis eletrônicos de energia e transições.....	51
Figura 36. Difratoograma de DRX do GO.....	52
Figura 37. Micrografia obtida por MEV do GO. Ampliação de 462x.....	53
Figura 38. Micrografia obtida por MEV do GO. Ampliação de 3000x.....	53
Figura 39. Micrografia obtida por MEV do GO. Ampliação de 5970x.....	54
Figura 40. Espectros de espalhamento FT-Raman do GO.....	55
Figura 41. Espectros de espalhamento Raman dos CNT e FCNT.....	56

Figura 42. Micrografias obtidas por MEV dos: (A) CNT (ampliação de 3490x) e (B) FCNT (ampliação de 4600x).....	57
Figura 43. Micrografias obtidas por MEV dos: (A) CNT (ampliação de 37300x) e (B) FCNT (ampliação de 36000x).....	58
Figura 44. Micrografias obtidas por MEV dos: (A) CNT e (B) FCNT. Ampliação: 140000x.....	58
Figura 45. Curvas DSC da NR e dos nanocompósitos NR/CNT com diferentes espessuras.....	60
Figura 46. Curvas DSC da NR e dos nanocompósitos NR/CNT com diferentes proporções de CNT.....	61
Figura 47. Curvas DSC da NR e dos nanocompósitos NR/FCNT com diferentes espessuras.....	62
Figura 48. Curvas DSC da NR e dos nanocompósitos NR/FCNT com diferentes proporções de FCNT.....	63
Figura 49. Curvas DSC da NR e dos nanocompósitos NR/GO com diferentes espessuras.....	64
Figura 50. Curvas DSC da NR e dos nanocompósitos NR/GO com diferentes proporções de GO.....	65
Figura 51. Comportamento do abaixamento crioscópico para os nanocompósitos.....	66
Figura 52. Curvas TG e DTG dos nanocompósitos NR/CNT com diferentes espessuras, em atmosfera de N ₂ , taxa de aquecimento 10 °C·min ⁻¹	67
Figura 53. Curvas TG e DTG dos nanocompósitos NR/CNT com diferentes espessuras, em atmosfera de ar sintético, taxa de aquecimento 10 °C·min ⁻¹ ...	68
Figura 54. Curvas TG e DTG da NR e dos nanocompósitos NR/CNT com diferentes proporções de CNT, em atmosfera de N ₂ , taxa de aquecimento 10 °C·min ⁻¹	69

Figura 55. Curvas TG e DTG da NR e dos nanocompósitos NR/CNT com diferentes proporções de CNT, em atmosfera de ar sintético, taxa de aquecimento 10 °C·min ⁻¹	70
Figura 56. Curvas TG e DTG da NR e dos nanocompósitos NR/FCNT com diferentes espessuras e proporções de FCNT, em atmosfera de N ₂ , taxa de aquecimento 10 °C·min ⁻¹	71
Figura 57. Curvas TG e DTG da NR e dos nanocompósitos NR/FCNT com diferentes espessuras e proporções de FCNT, em atmosfera de ar sintético, taxa de aquecimento 10 °C·min ⁻¹	72
Figura 58. Curvas TG e DTG da NR e dos nanocompósitos NR/GO com diferentes espessuras e proporções de GO, em atmosfera de N ₂ , taxa de aquecimento 10 °C·min ⁻¹	73
Figura 59. Curvas TG e DTG da NR e dos nanocompósitos NR/GO com diferentes espessuras e proporções de GO, em atmosfera de ar sintético, taxa de aquecimento 10 °C·min ⁻¹	74
Figura 60. Espectros no FTIR da NR e dos nanocompósitos NR/CNT.....	76
Figura 61. Espectros no FTIR das NR e dos nanocompósitos NR/FCNT.....	76
Figura 62. Espectros no FTIR das NR e dos nanocompósitos NR/GO.....	77
Figura 63. Espectros de espalhamento FT-Raman das NR e dos nanocompósitos NR/CNT.....	78
Figura 64. Espectros de espalhamento FT-Raman das NR e dos nanocompósitos NR/FCNT.....	78
Figura 65. Espectros de espalhamento FT-Raman das NR e dos nanocompósitos NR/GO.....	79
Figura 66. Espectros de espalhamento Raman da NR e dos nanocompósitos NR/CNT.....	80
Figura 67. Espectros de espalhamento Raman da NR e dos nanocompósitos NR/FCNT.....	81

Figura 68. Espectros de espalhamento Raman da NR e dos nanocompósitos NR/GO.....	82
Figura 69. Espectros de transmitância no UV-VIS dos nanocompósitos com espessura de 0,4 mm.....	84
Figura 70. Espectros de transmitância no UV-VIS dos nanocompósitos com espessura de 0,8 mm.....	84
Figura 71. Micrografia obtida por MEV do controle NR. Ampliação: 400x.....	85
Figura 72. Micrografia obtida por MEV do controle NR. Ampliação: 1000x.....	86
Figura 73. Micrografia obtida por MEV do nanocompósito NR/FCNT 0,5%. Ampliação: 400x.....	86
Figura 74. Micrografia obtida por MEV do nanocompósito NR/FCNT 0,5%. Ampliação: 1000x.....	86
Figura 75. Imagem óptica do controle NR com ampliação de 100x. No canto superior direito, foto digital da NR.....	87
Figura 76. Imagem óptica do nanocompósito NR/CNT 0,1% com ampliação de 100x. No canto superior direito, foto digital do NR/CNT 0,1%.....	87
Figura 77. Imagem óptica do nanocompósito NR/FCNT 0,1% com ampliação de 100x. No canto superior direito, foto digital do NR/FCNT 0,1%.....	88
Figura 78. Imagem óptica do nanocompósito NR/GO 0,1% com ampliação de 100x. No canto superior direito, foto digital do NR/GO 0,1%.....	88
Figura 79. Imagens ópticas dos nanocompósitos (A) NR/CNT 0,5% e (B) NR/CNT 1,0%. Ampliação: 100x.....	89
Figura 80. Imagens ópticas dos nanocompósitos (A) NR/FCNT 0,5% e (B) NR/FCNT 1,0%. Ampliação: 100x.....	89
Figura 81. Imagens ópticas dos nanocompósitos (A) NR/GO 0,5% e (B) NR/GO 1,0%. Ampliação: 100x.....	89
Figura 82. Comportamento viscoelástico em polímeros.....	90

Figura 83. Curvas $\tan \delta$ <i>versus</i> T da NR e dos nanocompósitos NR/CNT com diferentes espessuras.....	91
Figura 84. Curvas $\tan \delta$ <i>versus</i> T da NR e dos nanocompósitos com diferentes proporções de CNT.....	92
Figura 85. Curvas Log E' <i>versus</i> T da NR e dos nanocompósitos NR/CNT com diferentes espessuras.....	93
Figura 86. Curvas Log E' <i>versus</i> T da NR e dos nanocompósitos NR/CNT com diferentes proporções de CNT.....	93
Figura 87. Curvas $\tan \delta$ <i>versus</i> T da NR e dos nanocompósitos NR/FCNT com diferentes espessuras.....	94
Figura 88. Curvas $\tan \delta$ <i>versus</i> T da NR e dos nanocompósitos NR/FCNT com diferentes proporções de FCNT.....	95
Figura 89. Curvas Log E' <i>versus</i> T da NR e dos nanocompósitos NR/FCNT com diferentes espessuras.....	96
Figura 90. Curvas Log E' <i>versus</i> T da NR e dos nanocompósitos NR/FCNT com diferentes proporções de FCNT.....	97
Figura 91. Curvas $\tan \delta$ <i>versus</i> T da NR e dos nanocompósitos NR/GO com diferentes espessuras.....	98
Figura 92. Curvas $\tan \delta$ <i>versus</i> T da NR e dos nanocompósitos com diferentes proporções de GO.....	98
Figura 93. Curvas Log E' <i>versus</i> T da NR e dos nanocompósitos NR/GO com diferentes espessuras.....	99
Figura 94. Curvas Log E' <i>versus</i> T da NR e dos nanocompósitos NR/CNT com diferentes proporções de GO.....	99
Figura 95. Esquema de funcionamento de um reômetro rotacional de corpo cilíndrico.....	101
Figura 96. Curvas G' <i>versus</i> T e G'' <i>versus</i> T do controle NRd.....	101

Figura 97. Curvas G' versus T e G'' versus T do nanocompósito NR/FCNT 1,0%.....	102
Figura 98. Curvas G' versus T e G'' versus T do nanocompósito NRd/GO 0,1%.....	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição típica do látex.....	7
Tabela 2. Principais constituintes encontrados no tCNSL.....	8
Tabela 3. Aplicações possíveis com base nas propriedades dos nanocarbonos.....	9
Tabela 4. Descrição dos nanocompósitos produzidos.....	28
Tabela 5. Valores das T _g obtidos por DSC para o látex e NR.....	34
Tabela 6. Parâmetros obtidos por TG, DTG e DTA para o látex e NR.....	35
Tabela 7. Atribuições das bandas de absorção no FTIR do látex e da NR.....	36
Tabela 8. Atribuições das bandas de absorção por espalhamento FT-Raman do látex e da NR.....	38
Tabela 9. Atribuições das bandas de absorção por espalhamento Raman do látex e da NR.....	39
Tabela 10. Parâmetros obtidos por Potencial Zeta (ζ) para o látex.....	40
Tabela 11. Parâmetros obtidos por DSC e DTA para o CNSL.....	41
Tabela 12. Parâmetros obtidos das curvas TG, DTG e DTA para o CNSL.....	42
Tabela 13. Atribuições das bandas de absorção no FTIR do CSNL.....	43
Tabela 14. Atribuições das bandas de absorção por espalhamento FT-Raman do CSNL.....	44
Tabela 15. Atribuições das bandas de absorção por espalhamento Raman do CNSL.....	45
Tabela 16. Atribuições das bandas de absorção no FTIR do GO.....	46
Tabela 17. Atribuições das bandas de absorção por espalhamento FT-Raman do GO.....	47
Tabela 18. Atribuições das bandas de absorção por espalhamento Raman do GO.....	50
Tabela 19. Parâmetros obtidos por Potencial Zeta (ζ) para o GO.....	51
Tabela 20. Atribuições das bandas de absorção por espalhamento FT-Raman dos CNT e FCNT.....	55
Tabela 21. Atribuições das bandas de absorção por espalhamento Raman do CNT e FCNT.....	56
Tabela 22. Valores das T _g , T _m e ΔH_m obtidos por DSC para a NR e os nanocompósitos NR/CNT com diferentes espessuras.....	61

Tabela 23. Valores das T_g , T_m e ΔH_m obtidos por DSC para a NR e os nanocompósitos NR/CNT com diferentes proporções de CNT.....	62
Tabela 24. Valores das T_g , T_m e ΔH_m obtidos por DSC para a NR e os nanocompósitos NR/FCNT com diferentes espessuras.....	63
Tabela 25. Valores das T_g , T_m e ΔH_m obtidos por DSC para a NR e os nanocompósitos NR/FCNT com diferentes proporções de FCNT.....	64
Tabela 26. Valores das T_g , T_m e ΔH_m obtidos por DSC para a NR e os nanocompósitos NR/GO com diferentes espessuras.....	65
Tabela 27. Valores das T_g , T_m e ΔH_m obtidos por DSC para a NR e os nanocompósitos NR/GO com diferentes proporções de GO.....	66
Tabela 28. Parâmetros obtidos das curvas TG e DTG para os nanocompósitos NR/CNT com diferentes espessuras, em atmosfera de N_2	67
Tabela 29. Parâmetros obtidos das curvas TG e DTG para os nanocompósitos NR/CNT com diferentes espessuras, em atmosfera de ar sintético.....	68
Tabela 30. Parâmetros obtidos das curvas TG e DTG para a NR e os nanocompósitos NR/CNT com diferentes proporções de CNT, em atmosfera de N_2	69
Tabela 31. Parâmetros obtidos das curvas TG e DTG para a NR e os nanocompósitos NR/CNT com diferentes proporções de CNT, em atmosfera de ar sintético.....	70
Tabela 32. Parâmetros obtidos das curvas TG e DTG para a NR e os nanocompósitos NR/FCNT com diferentes espessuras e proporções de FCNT, em atmosfera de N_2	71
Tabela 33. Parâmetros obtidos das curvas TG e DTG para a NR e os nanocompósitos NR/FCNT com diferentes espessuras e proporções de FCNT, em atmosfera de ar sintético.....	72
Tabela 34. Parâmetros obtidos das curvas TG e DTG para a NR e os nanocompósitos NR/GO com diferentes espessuras e proporções de GO, em atmosfera de N_2	74
Tabela 35. Parâmetros obtidos das curvas TG e DTG para a NR e os nanocompósitos NR/GO com diferentes espessuras e proporções de GO, em atmosfera de ar sintético.....	75
Tabela 36. Atribuições das bandas de absorção por espalhamento Raman do CNT e dos nanocompósitos NR/CNT.....	81
Tabela 37. Atribuições das bandas de absorção por espalhamento Raman do FCNT e dos nanocompósitos NR/FCNT.....	82
Tabela 38. Atribuições das bandas de absorção por espalhamento Raman do GO e dos nanocompósitos NR/GO.....	83

Tabela 39. Valores das T_g por DMA dos nanocompósitos com diferentes espessuras para a NR e os NR/CNT.....	91
Tabela 40. Valores das T_g por DMA dos nanocompósitos com diferentes proporções de CNT.....	92
Tabela 41. Valores das T_g por DMA das NR e dos nanocompósitos NR/FCNT com diferentes espessuras.....	95
Tabela 42. Valores das T_g por DMA da NR e dos nanocompósitos com diferentes proporções de FCNT.....	96
Tabela 43. Valores das T_g por DMA da NR e dos nanocompósitos NR/GO com diferentes espessuras.....	98
Tabela 44. Valores das T_g por DMA da NR e dos nanocompósitos NR/GO com diferentes proporções de GO.....	99
Tabela 45. Densidades dos nanocompósitos obtidas a partir da norma ABNT MB-11936-1977.....	103

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- ABNT** – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ATR** – Reflectância total atenuada (*Attenuated total reflectance*)
- BN** – Borracha Natural
- CAIQ** – Central Analítica do Instituto de Química
- CCA** – *Cluster-cluster aggregation*
- CNSL** – Líquido da castanha de caju (*Cashew nut shell liquid*)
- CNT** – Nanotubos de carbono (*Carbon nanotubes*)
- DMA** – Análise dinâmico-mecânica (*Dynamic mechanical analysis*)
- DRC** – Teor de borracha seca (*Dry rubber content*)
- DRX** – Difração de raios X
- DSC** – Calorimetria exploratória diferencial (*Differential scanning calorimetry*)
- DTA** – Análise calorimétrica diferencial (*Differential thermal analysis*)
- DTG** – Termogravimetria derivada (*Derivative thermogravimetry*)
- E'** – Módulo de armazenamento (*Storage modulus*)
- E''** – Módulo de perda (*Loss modulus*)
- EMBRAPA** – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
- FAR** – Departamento de Farmácia
- FCNT** – Nanotubos de carbono funcionalizados (*Functional carbon nanotubes*)
- FS** – Faculdade de Ciências da Saúde
- FT-Raman** – Raman por transformada de Fourier (*Fourier transform – Raman*)
- FTIR** - Infravermelho com transformada de Fourier (*Fourier transform infrared*)
- G'** – Módulo de cisalhamento
- G''** – Módulo de deformação
- IF** – Instituto de Física
- IQ** – Instituto de Química
- ISO** – Organização Internacional para padronização (*International Organization for Standardization*)
- GNS** – Grafite com nanodimensões (*Graphite of nanosurfaces*)
- GO** – Óxido de grafeno (*Graphene oxide*)
- LATEQ** – Laboratório de Tecnologia Química
- LabPoIN** – Laboratório de Pesquisa em Polímeros e Nanomateriais
- LCC** – Líquido da Castanha de Caju

LPF – Laboratório de Produtos Florestais

LTMAC – Laboratório de Tecnologia em Medicamentos, Alimentos e Cosméticos

MB – Método de ensaio brasileiro

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MWCNT – nanotubos de carbono de parede múltipla (*Multi-walled carbon nanotubes*)

NBR – Norma brasileira

NR – Borracha natural (*Natural rubber*)

NTC – Nanotubos de carbono

OG – Óxido de grafeno

OGR – Óxido de grafeno reduzido

PPGF – Programa de Pós-Graduação em Física

ProIC – Programa de Iniciação Científica

RG0 – Óxido de grafeno reduzido (*Reduced graphene oxide*)

SDS – Dodecil sulfato de sódio (*Sodium dodecyl sulphate*)

SEM – Scanning electron microscopy

SWCNT – nanotubos de carbono de parede simples (*Single-walled carbon nanotubes*)

TBS – Teor de borracha seca

tCNSL - Líquido da castanha de caju técnico (*Technical cashew nut shell liquid*)

T_d – Temperatura de decomposição onde a velocidade de decomposição é máxima

T_{endset} – Temperatura do final da decomposição.

T_g – Temperatura de transição vítrea (Glass transition temperature)

T_m – Temperatura de fusão (*Melting temperature*)

TG – Termogravimetria

TGA – Analisador termogravimétrico

T_{onset} – Temperatura do início da decomposição.

TSC – Teor de sólidos totais (*Teor solids content*)

UFPA – Universidade Federal do Pará

UnB – Universidade de Brasília

UV-VIS – Ultravioleta-visível

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons por raios X (*X-ray photoelectron spectroscopy*)

RESUMO

Pesquisas recentes demonstram o grande potencial do uso de reforços nanométricos em borracha natural (NR), devido à alta relação de aspecto, condutividade elétrica e resistência abrasiva, incrementando a sua versatilidade para potenciais aplicações. Este trabalho apresenta o estudo das mudanças nas propriedades mecânicas e elétricas da NR proveniente da *Hevea brasiliensis*, pela adição de 0,1%; 0,5% e 1% (m/m) de nanocarbonos na produção de nanocompósitos. Os nanomateriais com proporção NR/nanocarbono 0,1% foram produzidos em duas espessuras diferentes, 0,4 mm e 0,8 mm. Os nanocarbonos usados foram nanotubos de carbono (CNT), nanotubos de carbono funcionalizados (FCNT) e óxido de grafeno (GO). Os nanocarbonos foram dispersos na matriz com o auxílio de um compatibilizante natural, o líquido da castanha de caju (CNSL), material rico em grupos fenólicos com caráter anfifílico. A funcionalização do CNT foi confirmada por espectroscopia de espalhamento FT-Raman e Raman. Os ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC) evidenciaram variações nos processos endotérmicos, de acordo com os nanocarbonos usados. As curvas termogravimétricas (TG) indicaram a estabilidade térmica e homogeneidade dos nanocompósitos. Nos espectros de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), verificou-se a presença de todos os grupos funcionais característicos da NR, CNSL, CNT, FCNT e GO nos nanocompósitos. Os espectros de espalhamento FT-Raman e Raman mostraram o deslocamento das bandas D e G nos nanocompósitos. A morfologia dos nanocompósitos foi observada por imagens ópticas, pois os nanocarbonos não foram visualizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As curvas por análise dinâmico-mecânica (DMA) se mostraram mais sensíveis às variações da T_g , comparadas ao DSC. Também, pelas curvas DMA somadas às curvas reométricas, foi evidenciada uma variação no módulo de armazenamento (E'), $\tan \delta$ e módulo de cisalhamento (G') para as diferentes proporções usadas de nanocarbonos, conforme descrito na literatura.

Palavras-chave: Borracha natural, líquido da castanha de caju, óxido de grafeno, nanotubos de carbono, nanocompósitos.

ABSTRACT

Recent research has demonstrated the great potential of the use of nanometric reinforcements in natural rubber (NR), due to its high aspect ratio, electrical conductivity and abrasive resistance, increasing its versatility for potential applications. This work presents the study of the changes in the mechanical and electrical properties of NR from *Hevea brasiliensis*, by the addition of 0.1 wt% 0.5 wt% and 1.0 wt% of nanocarbons in the production of nanocomposites. Nanomaterials with NR/nanocarbon 0.1 wt% ratio were produced in two different thicknesses, 0.4 mm and 0.8 mm. The nanocarbons used were carbon nanotubes (CNT), functionalized carbon nanotubes (FCNT) and graphene oxide (GO). The nanocarbons were dispersed in the matrix with the aid of a natural compatibilizer, cashew nut liquid (CNSL), a material rich in amphiphilic phenolic groups. Functionalization of CNT was confirmed by FT-Raman and Raman scattering spectroscopy. The differential scanning calorimetry (DSC) tests evidenced variations in the endothermic processes, according to the nanocarbon used. The thermogravimetric (TG) curves indicated the thermal stability and homogeneity of the nanocomposites. In the Fourier Transform Infrared (FTIR) absorption spectra, all functional groups characteristic of NR, CNSL, CNT, FCNT and GO were observed in the nanocomposites. The FT-Raman and Raman scattering spectra showed the displacement of the D and G bands in the nanocomposites. The nanocomposite morphology was observed by optical images, since nanocarbons were not visualized by scanning electron microscopy (SEM). Dynamic-mechanical analysis (DMA) curves were more sensitive to T_g variations, compared to DSC. Also, by the DMA curves added to the rheometric curves, a variation in the storage modulus (E'), $\tan \delta$ and shear modulus (G') was shown for the different proportions used of nanocarbons, as described in the literature.

Key words: Natural rubber, Cashew nut shell liquid, graphene oxide, carbon nanotubes, nanocomposites.

Capítulo 1

Introdução e Objetivos

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Introdução

Atualmente, é de conhecimento geral que o preenchimento de uma matriz polimérica com um reforço acarreta uma mudança estrutural em sua rede, variando suas propriedades. Na literatura, encontram-se suposições de que a formação dessa nova rede estrutural depende das forças de atração entre os agregados do reforço, entre as moléculas do polímero e das interações entre as moléculas do polímero e os agregados do reforço.¹⁻³ Dessa forma, o uso de reforços tornou-se uma técnica fundamental para a melhoria de propriedades térmicas, mecânicas e elétricas dos polímeros.^{1,4-6}

Nos últimos vinte anos, o preenchimento de elastômeros com nanomateriais, como nanotubos de carbono e silicatos estratificados em camada, foram estudados com o objetivo de substituir ou complementar os reforços tradicionais, como negro de fumo, fibras e sílicas.^{2,3,5-7}

A borracha natural (NR) pode ser considerada um dos polímeros biológicos de maior importância, além de oferecer excelentes propriedades físicas e químicas, destacando sua flexibilidade e elasticidade.^{1,7} A composição da NR é o *cis*-1,4-isopreno, além de grupos monofosfatos e difosfatos ligados a fosfolipídios por ligações de hidrogênio e proteínas, em pequena quantidade. Essas substâncias permitem interações entre a NR e reforços polares, entretanto, devido ao grande caráter apolar da matriz é necessário o uso de um compatibilizante.¹

O líquido da castanha de caju (CNSL) é uma fonte natural renovável de uma mistura de diferentes compostos fenólicos, obtido do cajueiro (*Anacardium occidentale* L.). O seu extrato bruto possui uma composição que varia da localização geográfica da árvore, sendo, geralmente, composto por ácido anacárdico, cardanol e cardol.⁴ Todos os três compostos fenólicos presentes no CNSL possuem cadeias laterais alifáticas com diferentes graus de insaturação, dando a esses grupos um caráter anfifílico, aumentando a compatibilidade entre a NR e os reforços.^{4,8}

O uso de nanomateriais, como nanocarbonos, para reforço de elastômeros e polímeros em geral é uma grande promessa, devido às suas excelentes propriedades físicas, por exemplo, sua elevada área superficial e a anisotropia

(relação de aspecto).^{3,5} Dessa forma, há um interesse significativo em desenvolver técnicas de dispersão eficazes, assim como a investigação do uso de nanocarbonos para o reforço de elastômeros, principalmente, em borrachas não polares como a NR, material de grande interesse tecnológico.²

1.2. Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é a preparação de nanocompósitos de NR com nanocarbonos, seguida pela análise de suas propriedades. Os nanomateriais usados serão nanotubos de carbono (CNT), nanotubos de carbono funcionalizados (FCNT) e óxido de grafeno (GO), que são nanomateriais excelentes ao proporcionarem à NR melhores propriedades mecânicas e acrescentarem à matriz polimérica outras propriedades, por exemplo, elétricas. Sendo assim, a finalidade do projeto é o estudo do efeito de percolação de nanocarbonos em NR e a sua influência nas propriedades mecânicas da NR.

1.3. Objetivos Específicos

- Caracterizar o látex por calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TG)/termogravimetria derivada (DTG)/análise calorimétrica diferencial (DTA), espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de espalhamento Raman e FT-Raman e Potencial Zeta (ζ).
- Caracterizar a NR por DSC, TG/DTG/DTA, espectroscopia de absorção no FTIR e espectroscopia de espalhamento Raman e FT-Raman.
- Caracterizar o CNLS por DSC, TG/DTG/DTA, espectroscopia de absorção no FTIR e espectroscopia de espalhamento Raman e FT-Raman.
- Caracterizar o GO por FTIR, espectroscopia de espalhamento Raman e FT-Raman, absorção no UV-VIS, Potencial Zeta (ζ), difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- Caracterizar os CNT e FCNT por espectroscopia de espalhamento Raman e FT-Raman e MEV.
- Caracterizar os nanocompósitos por DSC, TG/DTG/DTA, FTIR, espectroscopia de espalhamento Raman e FT-Raman, absorção no UV-VIS,

MEV, imagens ópticas, análise dinâmico-mecânica (DMA), análise reométrica e determinação da densidade.

- Estudar a influência mecânica dos nanocarbonos na NR e sugerir aplicações para os materiais.

Capítulo 2
Revisão Teórica

2. REVISÃO TEÓRICA

2.1. Borracha Natural (BN) - *Natural Rubber (NR)*

O primeiro contato que o homem teve com a borracha natural, NR, ocorreu com a seringueira, *Hevea brasiliensis*, descoberta por espanhóis e portugueses, no século XVI.⁶ O extrato da árvore, uma emulsão de poli(*cis*-1,4-isopreno) em água, conhecida como látex após coagulação e secagem, gera a NR. Ao chegar à Europa, a NR recebeu esse nome por possuir capacidade de apagar marcas de lápis. Durante o período de 1827 a 1915, conhecido como o ciclo da borracha na Amazônia, o Brasil foi o maior produtor e exportador da NR. Entretanto, até a descoberta da sua vulcanização em 1839 por Charles Goodyear, a NR não se destacou por sua aplicação, apesar de suas características de alta elasticidade e flexibilidade.^{6,9}

A NR, quimicamente conhecida como o poli(*cis*-1,4-isopreno), (Figura 1) é um polímero orgânico natural, com alta massa molar. Sua flexibilidade deriva das duplas ligações carbono-carbono presentes em seus monômeros. Além disso, sua alta reatividade possibilita a ocorrência de reações posteriores por meio dessas duplas residuais. Por outro lado, acarreta uma baixa estabilidade térmica, conseqüente de reações com o oxigênio presente no ar, catalisada pela temperatura ambiente.⁶

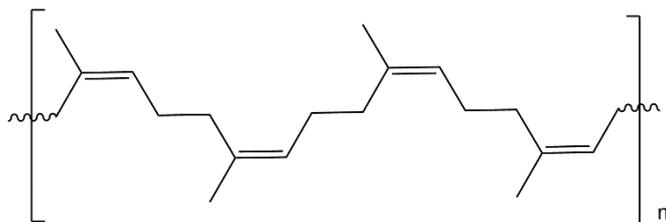


Figura 1. Estrutura química do poli(*cis*-1,4-isopreno).

A isomeria *cis* da NR origina uma conformação não regular do tipo novelo, mantendo sua elasticidade e flexibilidade mesmo em altas deformações. Por ser constituída, majoritariamente, por cadeias flexíveis a NR é classificada como elastômero: polímero que à temperatura ambiente pode ser deformado até duas vezes em relação ao seu comprimento inicial, retornando ao tamanho original após retirada a tensão aplicada. Durante a deformação, são mantidas a

boa resistência mecânica e o módulo de elasticidade. O retorno ao seu comprimento inicial ocorre rápido e totalmente.^{6,10}

Devido à origem vegetal, há presença de vários componentes na NR. Entre eles, aminoácidos, proteínas, carboidratos, lipídios neutros e polares e substâncias inorgânicas que podem modificar a reatividade química, além das propriedades físicas e mecânicas. A Tabela 1 descreve a composição típica do látex.¹⁰

Tabela 1. Composição típica do látex.¹⁰

Componente	Quantidade (%)
<i>Cis</i> -1,4-poliisopreno	33,0
Proteínas	1,0 - 1,5
Resinas	1,0 - 1,5
Cinzas	< 1,0
Açúcares	< 1,0
Água	60,0

2.2. Líquido da Castanha de Caju (LCC) - *Cashew Nut Shell Liquid (CNSL)*

O líquido da castanha de caju, CNSL, é um subproduto da indústria da castanha de caju. Atualmente, os principais produtores da castanha de caju são Gana, Índia, Tanzânia, Holanda, Indonésia, Brasil e Vietnã.^{4,11,12} Obtida do cajueiro (*Anacardium occidentale* L.), a castanha de caju gera um líquido viscoso e escuro, uma fonte natural renovável rica em fenóis de cadeias longas saturadas e insaturadas: ácido anacárdico, cardanol e cardol (Figura 2). O extrato bruto do CNSL possui uma concentração de ácido anacárdico que varia de 70 a 80%. De acordo com a extração, sua obtenção pode ser feita de duas formas, gerando o CNSL extraído por solvente, ou CNSL técnico (tCNSL). A extração do tCNSL é realizada em conchas de torrefação que, dependendo das condições de torrefação, pode apresentar altos teores de cardanol.

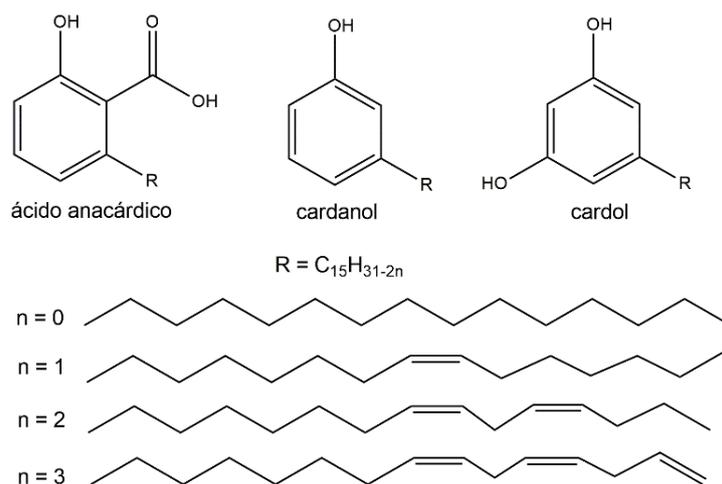


Figura 2. Constituintes do CNSL bruto.⁴

Alguns estudos prévios demonstraram que o tCNSL é constituído principalmente de cardanol (Tabela 2). A descarboxilação do ácido anacárdico produz o anacardol, que ao ser hidrogenado converte-se em cardanol (Figura 3), durante a torrefação a 180 °C.^{4,8,13,14}

Tabela 2. Principais constituintes encontrados no tCNSL.⁸

Componente	Quantidade (%)
Cardol saturado	25,72
Cardanol monoinsaturado	24,28
Cardanol diinsaturado	14,39
Cardol monoinsaturado	4,23
Ácido anacárdico monoinsaturado	1,79
Cardanol saturado	1,59
Demais componentes*	28,00

*Diversos esteróis naturais e triacantanos, comumente presente em vegetais, os quais não são de interesse para o estudo.

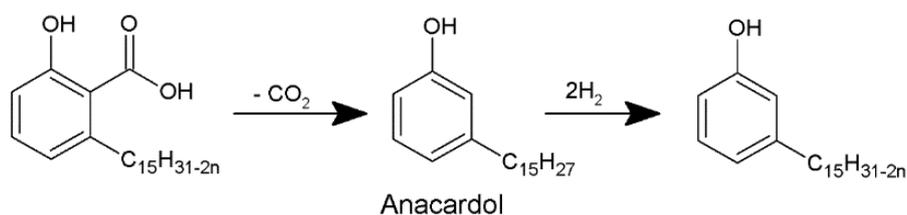


Figura 3. Reação de descarboxilação do ácido anacárdico.⁴

Uma característica interessante do CNSL é que ele gera um grupo diversificado de compostos com forte caráter anfílico.⁸ Por exemplo, as cadeias laterais alifáticas de cardanol, geralmente, possuem duas ou três

ligações duplas que podem reduzir o efeito polar de reforços e, conseqüentemente, aumentar a compatibilidade com a NR em compósitos. Além disso, a presença de longas cadeias alifáticas acarreta uma plastificação interna, conferindo uma flexibilidade à matriz.⁴ Outro ponto favorável é sua habilidade de doar prótons, que pode servir como inibidor de radicais livres e antioxidante. A presença de insaturações na longa cadeia lateral potencializa os efeitos antioxidantes, uma vez que o grupo alila tem a capacidade de interceptar radicais alquil e peroxil.^{4,8}

2.3. Nanocarbonos

Os nanocarbonos podem ser definidos como partículas com escalas nanométricas à base, predominantemente, de carbono, com características relevantes, entre elas: grande área superficial, forma controlável, biocompatibilidade, boa estabilidade térmica e mecânica, destacando sua superfície funcionalizável.¹⁵

Nanocarbonos, como CNT e GO, possuem propriedades excepcionais. Algumas possibilidades de aplicações dos nanocarbonos com base em suas propriedades estão descritas na Tabela 3.

Tabela 3. Aplicações possíveis com base nas propriedades dos nanocarbonos.¹⁶

Projeção	Aplicações em grande escala	Aplicações específicas
Atual	Aditivos de eletrodo em baterias	Pontas de sondas de varredura
	Compósitos (materiais esportivos) Compósitos (descarga eletrostática)	Aplicações médicas (cateteres)
Em 5 anos	Baterias e supercapacitores	Canhão de elétrons
	Compósitos multifuncionais	Fontes de raios X
	Eletrodos para células a combustível (suporte para catalisador)	Sistemas de teste com base em arranjos de sondas
	Filmes condutores transparentes	Contato de conjunto de nanocarbonos
	Dispositivos emissores de campo	Sensores a base de nanocarbonos
	Corantes a base de nanocarbonos para impressão	Dispositivo de memória eletromecânica Sistemas de gerenciamento térmico
Em 10 anos	Cabos de transmissão a base de nanocarbonos	Nanoeletrônica Biosensores
	Compósitos estruturais (indústria automobilística e aeroespacial)	Membranas de filtração/separação
	Dispositivos fotovoltaicos	Sistema de entrega de fármacos

Por exemplo, a mobilidade de elétrons superior a $25000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pode ser usada na produção de televisores e monitores de computador de tela plana, lâmpadas incandescentes com maior eficiência e tempo de vida útil. Sua excelente impermeabilidade aos gases os torna um sensível detector. O alto módulo de Young de 1,0 TPa é usado em compósitos a fim de aumentar a rigidez de plásticos e metais, como o aço.^{17,18}

2.3.1. Óxido de Grafeno (OG) - *Graphene Oxide* (GO)

O óxido de grafite é um nanomaterial não estequiométrico obtido pela forte oxidação do grafite. Esse material é conhecido desde 1859, quando foi sintetizado pela primeira vez por B. C. Brodie.¹⁹ O interesse de vários pesquisadores surgiu após a descoberta de que a dispersão do óxido de grafite em solventes polares gerava folhas soltas de óxido de grafeno (GO), tornando o GO o principal precursor na síntese do grafeno (Figura 4). Estruturalmente, o grafeno é a base de todas as substâncias gráficas de carbono, sendo composto por uma monocamada de carbonos com hibridização sp^2 , arranjados em uma estrutura com aparência de favo de mel. Consequentemente, a estrutura do GO é derivada do grafeno, com sua superfície repleta de grupos funcionais tais como grupos epóxi, carboxílicos e hidroxila, resultando em uma estrutura composta por uma mistura de carbono com hibridização sp^2 e sp^3 .^{17,20-23}

Comumente, três modelos são usados para a síntese do GO, com algumas adaptações das metodologias de Brodie,¹⁹ Staundemeier,²⁴ e Hummers *et al.*²⁵ Para todos os métodos, durante a oxidação, um espaçamento é gerado entre as folhas e simultaneamente grupos epóxi, carboxila e hidroxila são formados na superfície e arestas das folhas. O método de Hummers é o menos perigoso na execução, porém, o uso do KMnO_4 e H_2SO_4 gera contaminantes (manganês, potássio e enxofre) de difícil remoção. Por outro lado, a técnica de Brodie gera um material com maior pureza, entretanto há riscos de explosão durante a síntese.^{17,20}

O interesse generalizado no grafeno se deve às suas propriedades excepcionais aplicáveis em diversos campos. Uma única folha de grafeno sem defeito é descrita como um material com propriedades especiais. Por exemplo, módulo de Young de 1,0 TPa e resistência intrínseca de $42 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ (aplicações

em materiais compósitos), condutividade térmica $4840\text{-}5300\text{ W (m}\cdot\text{K)}^{-1}$ e mobilidade de elétrons superior a $25000\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ (aplicações em optoeletrônicos, supercapacitores e fotocatalise), excelente impermeabilidade aos gases (aplicações em sensores), uma área específica de $2630\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (aplicações em carreadores de medicamentos).^{17,18,20,23}

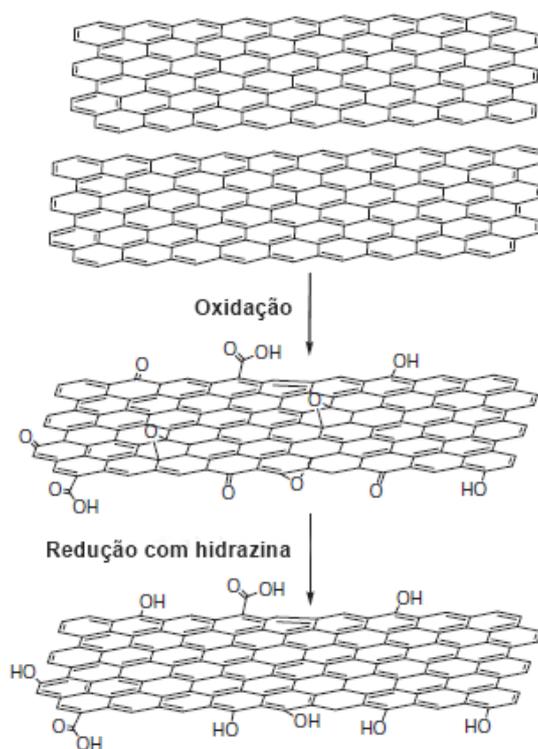


Figura 4. Etapas de obtenção do “grafeno” a partir do grafite.²⁶

As propriedades relevantes do GO surgem da sua estrutura eletrônica híbrida, uma vez que ela possui ambos os estados π condutores, domínios sp^2 e sp^3 . Estudos teóricos²⁷ descrevem a possibilidade de mudanças das propriedades do GO, por meio de mudanças da proporção de átomos de carbono sp^2/sp^3 . A presença de átomos de carbono sp^3 gera um deslocamento do nível de Fermi para valores de energia inferiores, ou seja, desloca o orbital HOMO, orbital ocupado com maior energia, para energias inferiores gerando uma abertura no *band gap*.^{20,27} Trabalhos anteriores descrevem fenômenos de confinamento quântico no GO, devido à formação de ilhas com carbonos sp^2 nas regiões de carbono com hibridização sp^3 .²⁰

Na área de produção de materiais nanocompósitos, a sua incorporação em polímeros tende a melhorar suas propriedades originais. Devido a uma maior área de superfície, o grafeno e o grafite com nanodimensões (*Graphite of*

nanosurfaces – GNS) têm maior potencial como reforço do que os nanotubos de carbono. No entanto, sua grande área superficial pode ser um problema para sua dispersão na matriz polimérica. A presença dos grupos funcionais na superfície do GO é uma solução para o problema de dispersão em diversas matrizes poliméricas, além da possibilidade de modificação e funcionalização desses grupos para compatibilizar com diversos materiais.^{20,21,28}

Diversas metodologias têm sido propostas para a construção de estruturas em camadas ou porosas a partir de folhas individuais de grafeno, seguidas pela sua dispersão na matriz.^{5,29,30} Ambos, o óxido de grafite e o GO podem ser facilmente reduzidos a grafeno por técnicas de redução química ou térmicas adequadas, para serem obtidos materiais à base de grafeno com grande superfície específica, rede 3D condutora, propriedades elétricas excepcionais e propriedades mecânicas comparáveis a outros derivados de grafeno, como grafeno estabilizado por surfactantes.^{17,20,21,28}

2.3.2 Nanotubos de carbono (NTC) – *Carbon nanotubes* (CNT)

Os nanotubos de carbono (CNT) são partículas com dimensões moleculares, composta por folhas “perfeitas” de grafite enroladas em cilindros ocos. Existem dois tipos de CNT: de parede simples (*Single-walled carbon nanotubes* – SWCNT), com o diâmetro variando entre 0,5 e 2 nm; e de parede múltipla (*Multi-walled carbon nanotubes* – MWCNT), com diâmetros de 2 a 50 nm. As propriedades portadoras e condutoras dos nanotubos são complementadas pelo comprimento de persistência - a distância entre uma das extremidades do tubo e um determinado ponto, no qual a energia térmica seria suficiente para produzir uma flexão significativa no nanotubo, ou seja, é uma medida da distância ao longo do nanotubo sobre a qual a orientação da cadeia fica descorrelacionada, dando informações sobre a elasticidade/rigidez da molécula³¹ - e pelas conformações variadas e estáveis que adotam.

Os CNT possuem de 10 a 50 ligações C-C por unidade de repetição. Em função das ligações C-C serem uma das mais fortes encontradas na natureza, elas conferem aos CNT um caráter extremamente forte. Suas características de deformação são excepcionais: os CNT são elásticos podendo ser dobrados, torcidos, achatados e emaranhados sem quebrar (Figura 5). A combinação da alta rigidez local com sua elasticidade regional dá origem ao comprimento de

persistência. Para os SWCNT, o comprimento de persistência é da ordem de dezenas a centenas de micrômetros. Para os MWCNT esse comprimento é substancialmente maior.³²



Figura 5. Representações características de deformação dos CNT.³²

A estrutura ligada covalentemente, com dimensões nanométricas e flexibilidade mecânica torna os CNT diferentes dos reforços tradicionais, como fibras de carbono ou vidro, que são relativamente grandes e quebradiços. Os nanotubos são de tamanho molecular comparável em dimensões laterais e relação de aspecto às cadeias de polímeros. Sua grande área superficial pode modificar o entrelaçamento das cadeias, morfologia e cristalinidade de um polímero. Propriedades básicas, como força mecânica, excedem as das demais fibras, contudo, possuem baixa densidade. Os CNT conduzem calor e eletricidade tão eficientemente quanto os metais.³² Dependendo da razão de aspecto, há a possibilidade de construir uma via conectiva por toda a matriz, ocorrendo percolação. De modo geral, os CNT são usados como reforço para aumentar a rigidez, resistência e tenacidade, além de fornecer outras propriedades como capacidade térmica e elétrica.³²

Atualmente, um dos maiores desafios do uso dos CNT como reforço de polímeros é a dispersão completa e uniforme, uma vez que o nanomaterial tende a formar aglomerados (Figura 6).^{2,32,33} A aglomeração resulta das forças intermoleculares, forças de van der Waals, que impossibilitam sua utilização em diversas aplicações.² Esses blocos de nanotubos persistem, a menos que sejam aplicadas elevadas forças de cisalhamento, que podem comprometer suas propriedades por dano ao reforço. Outros problemas, como baixa solubilidade na maioria dos solventes e polímeros e a alta viscosidade da mistura polímero/nanotubos são destacados. No entanto, já foram

desenvolvidas inúmeras abordagens que permitem a obtenção de misturas polímero/CNT.^{32,33}

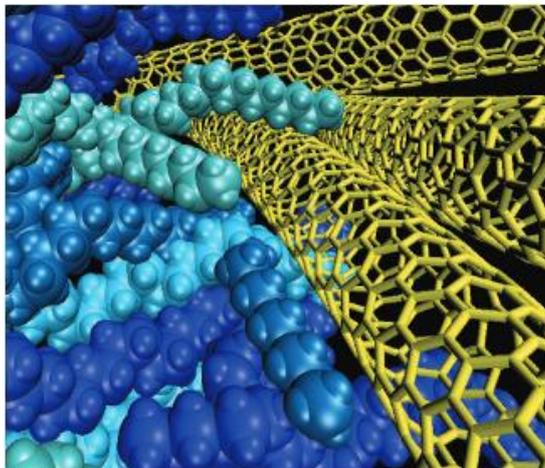


Figura 6. Representação da aglomeração dos CNT (em amarelo) dispersos em polietileno (em diferentes tonalidades de azul). Imagem gerada por computador.³²

2.3.2.1. Funcionalização de CNT – FCNT

Devido à baixa solubilidade dos nanotubos em diversos solventes e na maioria dos polímeros, metodologias têm sido criadas para modificar quimicamente a superfície de CNT (Figura 7).^{2,32,33} Algumas abordagens aplicadas são:

- a) inserção de grupos à superfície dos CNT por meio de ligações covalentes (oxidação controlada com ácido fortes ou peróxidos orgânicos, cicloadição de íletos azometinos ou nitrilas, reação com compostos diazônicos, reações radicalares, ozonização, funcionalização redutiva, etc.);
- b) envolvimento dos CNT com surfactantes (catiônicos, aniônicos e não aniônicos) ou polímeros (DNA e polímeros bifuncionais);
- c) adsorção de estruturas aromáticas nas paredes dos CNT.

A primeira técnica (a) é bastante agressiva e pode atribuir defeitos às estruturas dos nanotubos, além de comprometer suas propriedades elétricas, térmicas e mecânicas. Contudo, as demais metodologias (b e c) causam poucas alterações nas estruturas e condutividade dos CNT. Trabalhos realizados nessa área mostraram que tais modificações costumam ser mais limpas e controláveis.³²

Então, a funcionalização de nanotubos de carbono é um processo desafiador, devido à sua estrutura “quase perfeita”. Por sua superfície ser

repleta de ligações sp^2 , eles se tornam praticamente inertes, havendo dificuldades em ancorar outros grupos, consequência da ausência de defeitos.^{32,33,34}

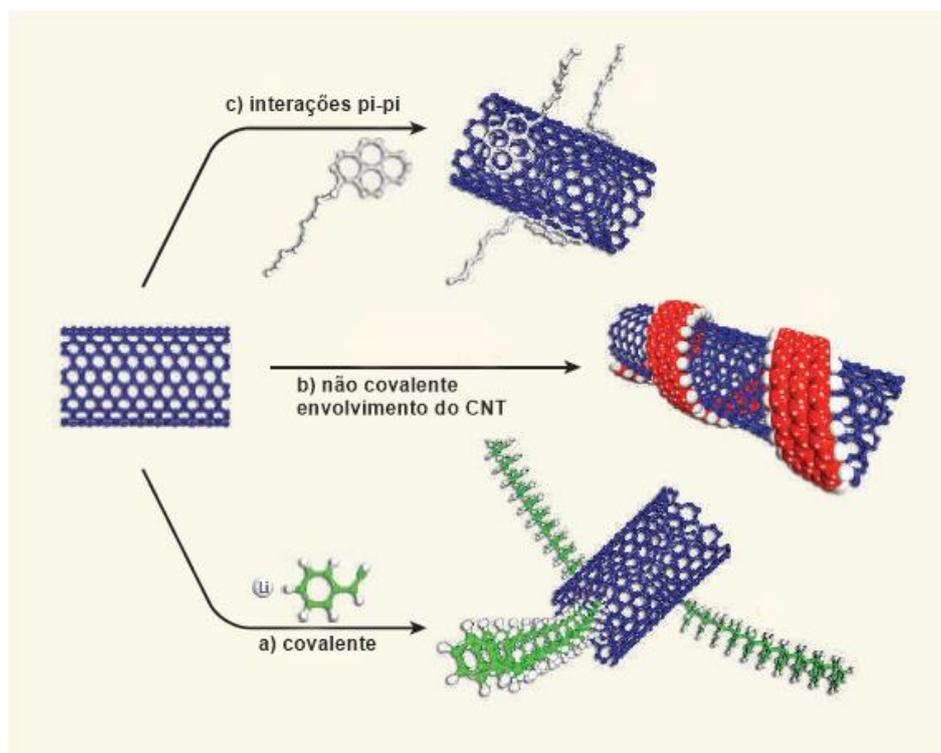


Figura 7. Representação das abordagens utilizadas para funcionalização de CNT.³²

2.4. Nanocompósitos de NR e Nanocarbonos

Os polímeros atraem a produção industrial por serem materiais leves, com excelente resistência à corrosão e isolamento elétrico, além de outras vantagens.³⁵

Nanocompósitos poliméricos ganharam a atenção de pesquisadores, devido ao seu uso potencial nas indústrias química, mecânica e óptica.^{2,3} O uso de nanomateriais como reforço para elastômeros e polímeros em geral se deve às suas excelentes propriedades físicas, como grande área superficial e alta anisotropia (raio de aspecto).^{1,3,5} Entre seus possíveis usos, estão sensores de gases, revestimentos, produtos farmacêuticos, agente de entrega de medicamentos, diodos emissores de luz, baterias de íons de lítio, células solares e embalagens microeletrônicas.^{2,35}

Atualmente, a utilização de nanocarbonos como reforço em elastômeros é feita por métodos distintos, considerando uma questão importante, o estabelecimento de técnicas de dispersão eficazes.^{2,5} As metodologias usadas

para obter nanocompósitos elastoméricos podem ser divididas em três classes: mistura de solução fundida, polimerização *in situ* e mistura em solução. A obtenção de nanocompósitos pelo método de solução, ou *casting*, é o mais comum, além de ser favorável à dispersão de nanopartículas. Esse método envolve três etapas: dispersão do reforço em solvente compatível com o polímero, adição da suspensão no polímero e evaporação do solvente. Derivados de grafeno podem formar suspensões cineticamente estáveis em água, motivo pelo qual é possível gerar uma metodologia eficaz para a síntese de nanocompósitos com borracha.^{5,36}

2.4.1. Interações matriz e reforço

As novas propriedades mecânicas e dinâmicas dos nanocompósitos são resultantes da mudança estrutural da rede polimérica, que é determinada principalmente pelas forças de atração entre os agregados das nanopartículas, as moléculas do polímero e as interações do reforço com o polímero.¹ Considerando as estruturas químicas do monômero *cis*-1,4-isopreno e dos nanocarbonos, supõe-se que as interações entre a NR e os nanocarbonos são do tipo van der Waals de curto alcance, porém tais interações não explicam as forças atrativas a vários nanômetros. A presença de fosfolípidios e proteínas no látex influencia diretamente a formação estrutural da rede do compósito de NR (Figura 8).

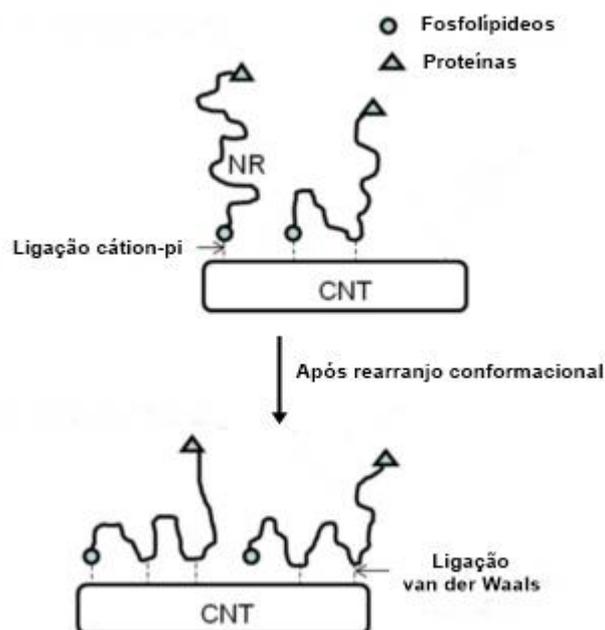


Figura 8. Esquema das interações NR/CNT via fosfolípidios.¹

A proteína, quando presente, diminui a eficiência da dispersão e o acoplamento entre o polímero e o reforço. Enquanto os fosfolipídios agem como ponto de ancoragem, ligando o final da cadeia polimérica com o nanocarbono. Quando ocorre a agitação da solução látex/nanocarbono, o cátion amônio dos fosfolipídios pode interagir com a superfície da nanopartícula por meio de interações cátion- π , formando ligações estáveis, laterais às ligações de van der Waals.¹

Em nanocompósitos coloidais, também são observadas separações de fases impulsionadas pelo processo de floculação das nanopartículas; a força motriz do processo é atribuída ao efeito de depleção.^{1,37} O efeito de depleção surge pela exclusão do polímero da *lacuna* entre os coloides, levando a uma anisotropia em torno dos coloides, induzindo uma força atrativa entre eles.^{1,37} Esta exclusão ocorre quando a distância entre as nanopartículas é menor que o tamanho do polímero.³⁷ A aglomeração das nanopartículas é favorecida pela tendência do sistema de aumentar sua entropia, de acordo com a segunda lei da termodinâmica (Figura 9).

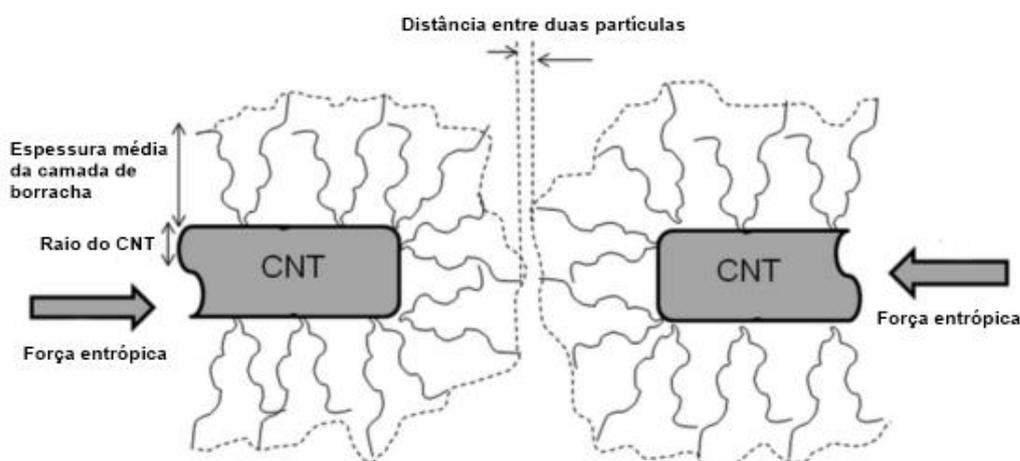


Figura 9. Representação do efeito de depleção em compósitos NR/CNT.¹

O modelo de *cluster-cluster aggregation* (CCA)³⁸ sugere que, quando duas partículas do reforço se aglomeram, são formados um par partícula-partícula e outro polímero-polímero, gerando uma variação na energia potencial o que leva à aglomeração do reforço (Figura 10).¹ As cadeias de poli(*cis*-1,4-isopreno) ao entrarem em contato com as partículas vizinhas ou aglomerados tendem a permanecer juntas, irreversivelmente, pois a energia térmica das partículas coloidais é inferior à energia de interação entre elas.

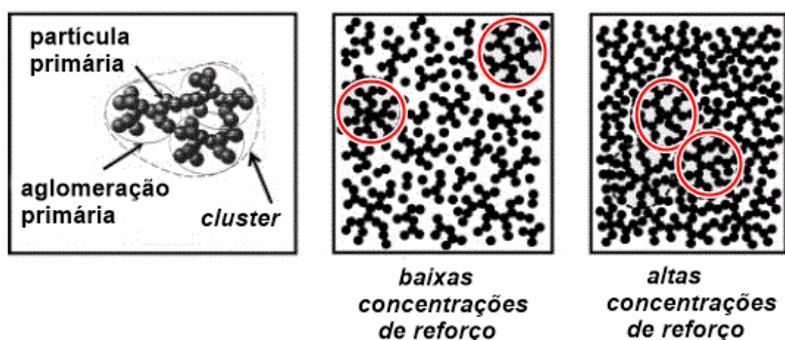


Figura 10. Esquema cinético de aglomeração das partículas do reforço na matriz.³⁸

Para concentrações baixas de reforço, a aglomeração das partículas depende do espaçamento médio entre os emaranhados sucessivos das cadeias da NR, compatibilidade entre a NR e o reforço, tamanho da partícula do reforço (que dará origem à distância entre duas partículas) e arranjo assumido pelas partículas do reforço. Uma vez formado o aglomerado, seu crescimento será regido pela restrição de mobilidade da partícula do reforço dentro da matriz.³⁸

Durante a agitação do sistema látex/nanocarbono, dois processos ocorrem simultaneamente: dispersão e distribuição das nanopartículas. Terminada a agitação, o processo de dispersão é encerrado, enquanto o processo de distribuição continua, levando à floculação das nanopartículas. A aglomeração pode ser descrita em duas etapas: a primeira rápida referente à nucleação e a segunda lenta vinculada ao crescimento dos *clusters* formados na primeira etapa.¹

2.4.2. Propriedades mecânico-dinâmicas

A inserção de reforços em elastômeros modificam significativamente suas propriedades dinâmicas, influenciam o módulo viscoso, elástico e a razão $\tan \delta$, módulo de perda (E'')/módulo de armazenamento(E'),^{38,39} Na literatura, é possível encontrar trabalhos que demonstram a formação de uma rede polimérica preenchida pelo reforço, a partir do acréscimo dos valores do módulo de armazenamento (E').⁴⁰ A presença de partículas na rede polimérica também gera um aumento no módulo de elasticidade, ou módulo de armazenamento, do material, o que decresce seu módulo de deformação, ou módulo de perda, comparado à NR.³⁸ Da mesma forma, a modificação química da superfície de um determinado reforço também é refletida nas propriedades

dinâmicas do compósito, podendo ser observada pela variação dos módulos E' e E'' .³

Considerando a imposição de uma tensão σ , periódica, com uma alternância senoidal a uma frequência ω , em um elastômero com comportamento viscoelástico, a deformação ε responderá de forma senoidal, a fim de aliviar a tensão, entretanto fora de fase (Figura 11).³⁹

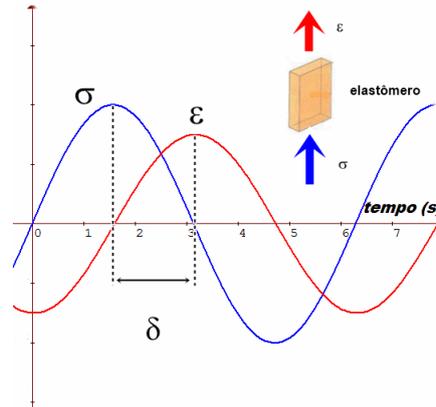


Figura 11. Gráfico do comportamento dinâmico de tensão-deformação.

As equações 1 e 2 descrevem o comportamento da tensão e da deformação

$$\sigma = \sigma_0 \text{sen } \omega t \quad (1)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (2)$$

onde t é o tempo, δ é o ângulo da fase entre σ e ε , e σ_0 e ε_0 são as amplitudes máximas para a tensão e deformação, respectivamente. A deformação também pode ser reescrita em duas componentes

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \text{sen } \omega t \cos \delta + \varepsilon_0 \cos \omega t \text{sen } \delta \quad (3)$$

Como consequência, o comportamento dinâmico de tensão-deformação pode ser descrito em função do módulo E' , que está em fase com a deformação e do módulo E'' , que está 90° fora de fase.³⁹

$$\varepsilon = \sigma_0 E' \text{sen } \omega t + \sigma_0 E'' \cos \omega t \quad (4)$$

sendo

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \quad (5)$$

e

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \text{sen } \delta \quad (6)$$

logo

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (7)$$

O $\tan \delta$, para compósitos, é um indicativo da perda de energia do material, reflexo dos rearranjos e movimentações moleculares que indicam a força da interação entre o polímero e o reforço.^{21,41} Pode-se dizer ainda que a área sob a curva $\tan \delta$ versus T equivale à energia dissipada durante a deformação do material, o que proporciona informações sobre as propriedades viscoelásticas de compósitos.⁴²

2.4.3. Percolação

A modificação de polímeros isolantes pela incorporação de partículas eletricamente condutoras como pós metálicos, grafite, negro de fumo, nanofibras e nanotubos de carbono, permite a sua aplicação em piezo elétricos, adesivos condutivos, roupas e artigos antiestéticos. Com a variação da concentração do reforço na matriz, costuma-se observar uma mudança da condutividade até alcançar uma concentração crítica, na qual ocorre um grande aumento da condutividade do compósito. O fenômeno observado pode ser elucidado pela teoria da percolação.

O grande interesse no uso de reforços à base de carbono para a produção de nanocompósitos condutores é a possibilidade de combinar boa condutividade elétrica com baixo peso específico e fácil processamento.³⁶ Entre os reforços usados para obtenção de nanocompósitos condutores o CNT se destaca por produzir compósitos com excelentes propriedades mecânicas.^{36,43} De acordo com Potts *et al.*⁵ em nanocompósitos de NR com óxido de grafeno reduzido (OGR) - *reduced graphene oxide* (RGO), NR/RGO, feitos por mistura de solução, o confinamento das partículas de RGO entre partículas de látex promovem um “limiar de percolação” inferior a 1% em massa, resultando um grande aumento na condutividade do nanocompósito.

Em um compósito polimérico condutor, formado por uma matriz isolante e um reforço condutor, a condutividade irá depender da concentração de reforço adicionado à matriz. Para baixas concentrações de reforço a uma grande

distância entre as suas partículas, o sistema de condução é limitado. Em uma determinada concentração de reforço, observa-se a condução, pois há aproximação das partículas. Nesse intervalo, a condutividade do compósito varia drasticamente, ocorrendo o limiar de percolação elétrica.³⁶

Em polímeros condutores, a percolação ocorrerá quando forem formados caminhos ininterruptos, permitindo o fluxo da corrente, o que é obtido quando as partículas estão bem dispersas e conectadas (Figura 12).³⁶

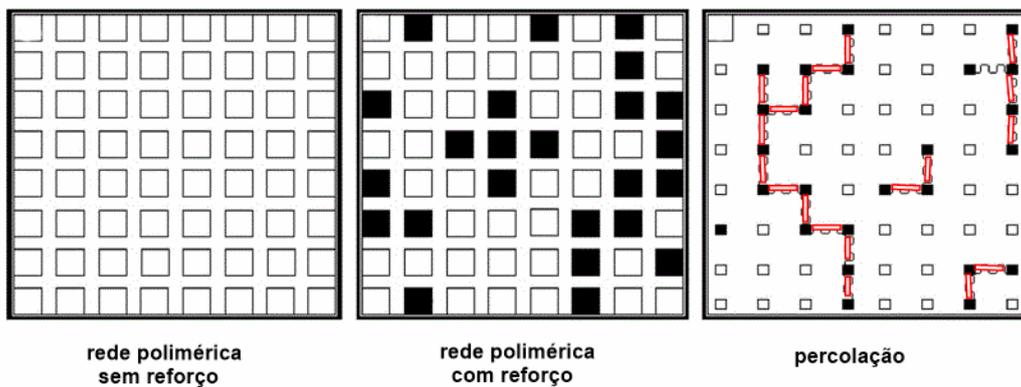


Figura 12. Esquema de um rede polimérica onde ocorre percolação.³⁶

Capítulo 6
Referências

6. REFERÊNCIAS

1. Le, H. H.; Pham, T.; Henning, S.; Klem, J.; Wießner, S.; Stöckelhuber, K. – W.; Das, A.; Hoang, X. T.; Do, Q. K.; Wu, M.; Vennemann, N.; Heinrich, G.; Radusch, H. –*J. Polymer.* **2015**, 73, 111.
2. Abdolmaleki, A. Mallakpour, S.; Azimi, F. *Ultrason. Sonochem.* **2018**, 41, 27.
3. Jong, L. *Mater. Chem. Phys.* **2018**, 203, 156.
4. Chuayjuljit, S.; Rattanametangkool, P.; Potiyaraj, P. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, 104, 1997.
5. Potts, J. R.; Shankar, O.; Du, L.; Ruoff, R. S. *Macromolecules.* **2012**, 45, 6045.
6. Canevaloro Jr., S. V.; *Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros*, 2ª Ed; Artliber Editora; São Paulo, BR, 2006.
7. Zhou, Y.; Ge, L.; Fan, N.; Dai, L.; Xia, M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, 45750.
8. Andrade, T. J. A. S.; Araújo, B. Q.; Citó, A. M. G. L.; Silva, J.; Saffi, J.; Richter, M. F.; Ferraz, A. B. F. *Food Chem.* **2011**, 126, 1044.
9. Baroncini, É. A.; Yadav, S. K.; Palmese, G. R.; Stanzione III, J. R. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, 133, 44103.
10. Nor, H. M.; Ebdon, J. R. *Prog. Polym. Sci.* **1998**, 23,143.
11. <https://atlas.media.mit.edu/en/profile/hs92/080130/>, dados do *The Observatory of Economic Complexity* (OEC), acessado em outubro de 2017.
12. Mattison, C. P.; Cavalcante, J. M.; Gallão, M. I.; Brito, E. S. *Food Chem.* **2018**, 240, 370.
13. Rodrigues, F. H. A.; Feitosa, J. P. A.; Ricardo, N. P. S.; França, F. C. S.; Carioca, J. O. B. *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, 17, 265.
14. Kumar, P. P.; Paramashivappa, R. Vithayathil, P. J.; Rao, P. V. S.; Rao, A. S. *J. Agric. Food Chem.* **2002**, 50, 4705.
15. Ran, F.; Lei, W.; Cui, Y.; Jiao, J.; Mao, Y.; Wang, S.; Wang, S. *J. Colloid Interf. Sci.* **2018**, 511, 57.
16. Brodie, B. C. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **1859**, 149, 249.
17. You, S.; Luzan, S. M.; Szabo, T.; Talyzin. A. V. *Carbon.* **2013**, 52, 171.
18. Krishnamoorthy, K.; Veerapandian, M.; Yun, K.; Kim, S. -J. *Carbon.* **2013**, 53. 38.

19. Saleem, H.; Edathil, A.; Ncube, T.; Pokhrel, J.; Khoori, S.; Abraham, A.; Mittal, V. *Macromol. Mater. Eng.* **2016**, *301*, 231.
20. S. Stankovich, R. D. Piner, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Carbon*. **2006**, *44*, 3342.
21. Yonrapach, A; Cho, J. Y.; Jang, W. K.; Won-Chu, O. *Ultrason. Sonochem.* **2018**, *41*, 267.
22. Staudenmaier, L. *Ber. Dstch. Chem. Ges.* **1898**, *31*, 1481.
23. Hummers Jr., W. S.; Offeman, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80* (6), 1339.
24. Singh, V.; Joung, D.; Zhai, L.; Das, S.; Khondaker, S. I.; Seal, S. *Prog. Mater. Sci.* **2011**, *56*, 1178.
25. Jeong, H. K.; Yang, C. Kim, B. S.; Kim, K. *Europhys. Lett.* **2010**, *92*, 37005.
26. S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Nature*. **2006**, *442*, 282.
27. Zhan, Y.; Lavorgna, M.; Buonocore, G.; Xia, H. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10464.
28. Hernández, M.; Bernal, M. M.; Verdejo, R.; Ezquerro, T. A.; López-Manchado, M. A. *Compos. Sci. Technol.* **2012**, *73*, 40.
29. Crisafuli, F. A. P. Caracterização da interação DNA-cisplatina usando pinça óptica e videomicroscopia. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2012.
30. Ajayan, P; Tour, J. M. *Nature*. **2007**, *447*, 1066.
31. Bystrzejewski, M.; Huczko, A.; Lange, H.; Gemming, T.; Büchner, B.; Rümelli, M. H. *J. Colloid Interf. Sci.* **2010**, *345*, 138.
32. Wang, H. *Curr. Opin. Colloid In.* **2009**, *14*, 364.
33. Zhai, S.; Zhang, P.; Xian, Y.; Zeng, J.; Shi, B. *I. J. Heat Mass Tranfer.* **2018**, *117*, 358.
34. Coelho, P. H. S. L.; Morales, A. R. *Polímeros.* **2017**, *27*,1.
35. Götzelmann, B.; Evans, R.; Dietrich, R. *Phys. Rev. E.* **1998**, *57* (6), 6575.
36. Meier, J. G.; Kuppel, M. *Macromol. Mater. Eng.* **2008**, *293*, 12.
37. Wang, M. *Rubber Chem. Technol.* **1998**, *71*, 520.
38. Payne, A. R. *J. Appl. Polym. Sci.* **1965**, *9*, 2273.
39. Rooj, S.; Das, A.; Stöckelhuber, K. W.; Wießner, S.; Fischer, D.; Reuter, U.; Heinrich, G. *Compos. Sci. Technol.* **2015**, *107*, 36.

40. Bauhofer, W.; Kovacs, J. V. *Compos. Sci. Technol.* **2009**, 69, 1496.
41. Vennenberg, D. C.; Quirino, R. L.; Jang, Y.; Kessler, M. R. *Appl. Mater. Interfaces.* **2014**, 6, 1835.
42. Lee, D. W.; Hong, T.; Kang, D.; Lee, J.; Heo, M.; Kim, J. Y.; Kim, B.; Shin, H. *S. J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 3438.
43. Cavalcante, R. A. L. Efeito da adição do líquido da castanha de caju nas propriedades térmicas, ópticas, mecânicas e morfológicas da borracha natural. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília. 2013.
44. Norma ABNT NBR ISO 126/2011, Látex, Borracha – Determinação do Teor de Borracha Seca.
45. Norma ABNT MB-11936-1977, Determinação do peso específico de plásticos com o uso de picnômetro.
46. Canevaloro Jr., S. V. *Técnicas de caracterização de polímeros*, 1ª Ed; Artliber Editora; São Paulo, BR, 2004.
47. Ruiz, M. A.; Salem, I. I.; Gallardo, V.; Delgado, A. V. *Temochim. Acta.* **1994**, 247, 369.
48. Ortiz-Serna, C.; Díaz-Calleja, R.; Sanchis, M. J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 128, 2269.
49. Vu, Y. T.; Mark, J. E. *Polym-Plast. Technol.* **1999**, 38 (2), 189.
50. Rippel, M. M.; Lay-Then, L.; Leite, C. A. P.; Galembeck, F. *J. Colloid Interf. Sci.* **2003**, 268, 330.
51. Pavia, D. L., Lampman G. M., Kriz, J. S., Introduction to spectroscopy: a guide for students of organic chemistry, 3rd Ed. Thomson Learning™; Washington, USA, 2001.
52. Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. Spectrometric identification of organic compounds, 7th Ed. John Wiley & Sons, Inc. New York, USA, 2005.
53. Haider, K. S. Rubber Soul – The Investigation of Rubber by Vibrational Spectroscopy. Dissertação (Master of Science Program in Polymer Science) – Freie Universität Berlin, Humboldt Universität zu Berlin, Technische Universität Berlin e Universität Postdam, Berlin. 2012.
54. Jackson, K. D. O.; Loadman, M. J. R.; Jones, C. H.; Ellis, G. *Spectrochim. Acta.* **1990**, 46A (2), 217.
55. Bradley, M. S. *Spectroscopy.* **2015**, 30 (11), 42.

56. Schurz, J.; Zaismann, U.; Sommer, F. *J. Macromol. Sci. A.* **1996**, *A33(7)*, 883.
57. Sansatsadeekul, J. Origino f colloidal behavior of natural rubber particles. Dissertação (Master of Science Program in Polymer Science) – Mahidol University, Bangkok. 2006.
58. Sansatsadeekul, J.; Sakdapipanich, J.; Rojruthai, P. *J. Biosci. Bioeng.* **2011**, *111 (6)*, 628.
59. Rios, M. A. S.; Nascimento, T. L.; Santiago, S. N.; Mazzetto, S. E. *Energ. Fuel.* **2009**, *23*, 5432.
60. Papadopoulou, E.; Chrissafis, K. *Thermochim. Acta.* **2011**, *512*, 105.
61. Rodrigues, F. H. A.; França, F. C. F.; Souza, J. R. R.; Ricardo, N. M. P. S.; Feitosa, J. P. A. *Polímeros.* **2011**, *21 (2)*, 156.
62. O'Connor, D. *J. Appl. Polym. Sci.* **1987**, *33*, 1933.
63. Baura, A. G.; Hazarika, S.; Hussain, M.; Misra, A. K. *The Open Food Science Journal.* **2008**, *2*, 85.
64. Tihic, A. Flexibilization of phenolic resin. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) – The Thecnical University of Denmarck, Lyngby. 2004.
65. Vinikanoja, A.; Kauppila, J.; Damlin, P.; Suominen, M.; Kvarnström, C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17 (18)*, 12115.
66. Sun, H.; Yang, Y.; Huang, Q. *Integr. Ferroelectr.* 2011, *128*, 163
67. Lin, Y.; Chen, Y.; Zheng, Z.; Zhu, J.; Wei, Y.; Li, F.; Liu, L. *Compos. Part. A.* **2015**, *70*, 35.
68. Nair, S. T.; Vijayan, P. P.; Xavier, P.; Bose, S.; George, S. C.; Thomas, S. *Compos. Sci. Technol.* **2015**, *116*, 7.
69. Ivanoska-Dacikj, A.; Bogoeva-Gaceva, G.; Rooj, S.; Wießner, S.; Heinrich, G. *Appl. Clay Sci.* **2015**, *118*, 99.
70. Lai, Q.; Zhu, S.; Luo, X.; Zou, M.; Huang, S. *AIP Adv.* **2012**, *2*, 32146.
71. Konkena, B.; Vasudevan, S. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 867.
72. Cullity, B. D. *Elements of X-Ray diffraction*, 1st Ed. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. Massachusetts, USA, 1956.
73. Dedavid, B. A.; Gomes, C. I.; Machado, G. *Microscopia eletrônica de varredura aplicações e preparações de amostra: Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores.* EDIPUCRS. Porto Alegre, Brasil, 2007.
74. Oh, W. Zhang, F. *Asian J. Chem.* **2011**, *23 (2)*, 875.

75. Drewniak, S. Muzyka, R.; Stolarczyk, A.; Pustelny, T.; Kotyczka-Morànska, M.; Setkiewicz, M. *Sensors*. **2016**, *16*, 103.
76. Paulchamy, B.; Arthi G.; Lignesh, B. D. *Nanomed. Nanotechnol.* 2015, *6* (1), 1000253.
77. Babak, F. Abolfazl, H; Alimorad, R.; Parviz, G. *Sci. World J.* **2014**, *vol. 2014*, ID: 276323.
78. Sekar, G.; Murkherjee, A.; Chandrasekaran, N. *Colloids Surfaces B.* **2015**, *128*, 315.
79. Herrera-Basurto, R.; López-Lorente, A. I.; Varcácel, M. *Microchem. J.* **2015**, *122*, 137.
80. Sperling, L. H., *Introduction to Physical Polymer Science*, John Wiley & Sons, New York, USA, 1986.
81. <https://www.malvern.com/br/products/technology/rheometry-rotational>, site da Malvern sobre reometria rotacional, acessado em novembro de 2017.
82. Galindo, M. S. V.; Desenvolvimento de uma metodologia para determinação da viscosidade de solos. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Pontífice Universidade Católica, Rio de Janeiro. 2013.
83. Fernandes, R. R.; Relação entre o limite de viscoelásticidade linear e o limite de escoamento de um material elastoviscoelástico. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba. 2016.

Anexos

Anexo I

As caracterizações da NR e do CNSL foram realizadas pelo aluno Rodolfo Alexandre Lima Cavalcante, durante o seu curso de mestrado, sob orientação da prof. Dra. Maria José Araújo Sales e podem ser consultadas na dissertação de mestrado: Efeito da adição do líquido da castanha de caju nas propriedades térmicas, ópticas, mecânicas e morfológicas da borracha natural.¹ Este material foi introduzido neste trabalho para comparação do resultados obtidos.

Caracterização da NR

Determinação do teor de sólidos totais (TSC)

A determinação do teor de sólido totais (TSC) foi realizada por Cavalcante,¹ no Laboratório de produtos florestais (LPF) - IBAMA, seguindo a norma ABNT NBR ISO 124 – 2012.² Inicialmente foram pesados $2,0 \pm 0,5$ g de látex, seguido por aquecimento a 70 ± 2 °C, durante 16 h. A amostra foi resfriada em um dessecador, até alcançar a temperatura ambiente. Novamente, a amostra foi colocada na estufa, por 30 min e resfriada. O procedimento foi repetido até que a diferença entre as pesagens fosse inferior a 0,5 mg.

O TSC foi obtido pela razão entre a massa inicial de látex/massa final da borracha, em porcentagem.¹

Determinação do teor de borracha seca (DRC)

A determinação do teor de borracha seca (DRC) foi realizada por Cavalcante (2012)¹, no LPF - IBAMA, seguindo a norma ABNT NBR ISO 126 – 2011,³ partindo do resultado obtido para TSC. Previamente, 10 g de látex foram diluídos em água, a fim de reduzir $20 \pm 1\%$ em massa o TSC, em um frasco cônico. Em seguida, adicionou-se 35 ± 5 mL de solução de ácido acético $20 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ durante 5 min. Em banho-maria, favoreceu-se o aquecimento durante 30 min. Comprimiu-se a amostra para formação de uma folha, lavando-a com água corrente e secando na estufa a 70 ± 5 °C, até desaparecimento da cor branca. Em seguida, foi disposta no dessecador e pesada. Novamente, a amostra foi colocada na estufa, por 30 min. e resfriada. O procedimento foi repetido até que a diferença entre as pesagens fosse inferior a 0,1 mg.

O teor foi obtido pela razão entre a massa inicial de látex/massa final da borracha, em porcentagem.¹

Teor de sólidos totais (TSC) e teor de borracha seca (DRC)

O TSC e DRC do látex foram determinados de acordo com as Normas ABNT NBR ISO 124-2012¹ e ABNT NBR ISO 126-2011², respectivamente. Os resultados obtidos se encontram na Tabela 1, concluindo, que 47,21 % de borracha estão presentes no látex. O valor de DRC é importante, pois com esse valor são estimadas as quantidades dos demais reagentes para a produção dos materiais.

Tabela 1. TSC e DRC.¹

Amostra	TSC (%)	DRC (%)
01	49,73	47,26
02	49,95	47,27
03	50,15	47,09
Média	49,94	47,21
Desvio	0,21	0,10

Análise por DSC

A curva DSC da NR (Figura 1) apresentou um processo endotérmico em -66 °C característico da temperatura de transição vítrea (T_g) da NR. Próximo a -32°C existe um pico endotérmico com energia equivalente a 1 J·g⁻¹, provavelmente devido à fusão de algum componente presente no látex.

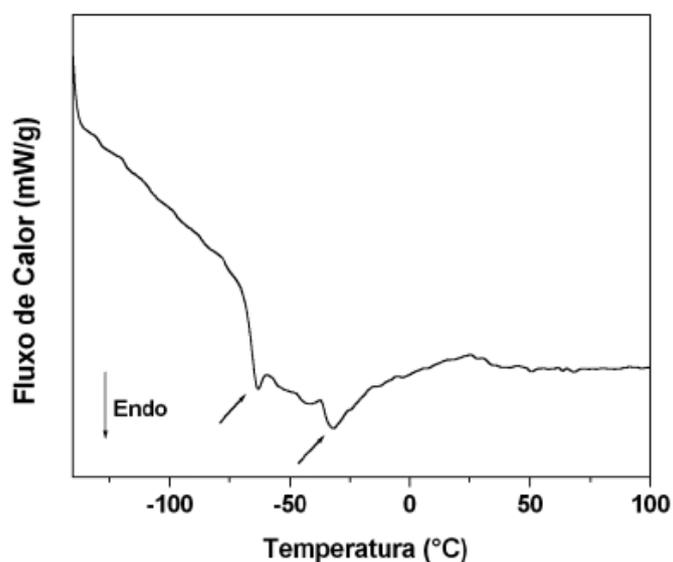


Figura 1. Curva de DSC da NR.¹

Análise por TG

As curvas TG/DTG/DTA da NR (Figura 2) demonstram que a decomposição da NR acontece em uma única etapa entre 300 e 450 °C, devido a decomposição em uma única etapa do poli(*cis*-1,4-isopreno). Também, são observados processos endotérmicos associados a decomposição, sendo visualizada uma absorção de calor de 77 J.g⁻¹. Todas as informações obtidas nos ensaios estão listadas na Tabela 2.

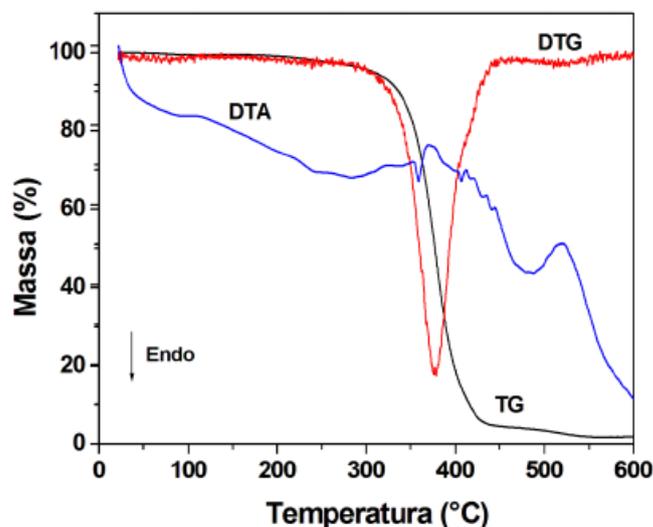


Figura 2. Curvas TG, DTG e DTA da NR.¹

Tabela 2. Parâmetros obtidos por TG, DTG e DTA para a NR.¹

Amostra	T _{onset} (°C)	T _d (°C)	Perda de massa (%)	ΔH (J.g ⁻¹)
NR	350	378	98	77

Análise por espectroscopia no FTIR

O espectro FTIR obtido para a NR está exposto na Figura 3.

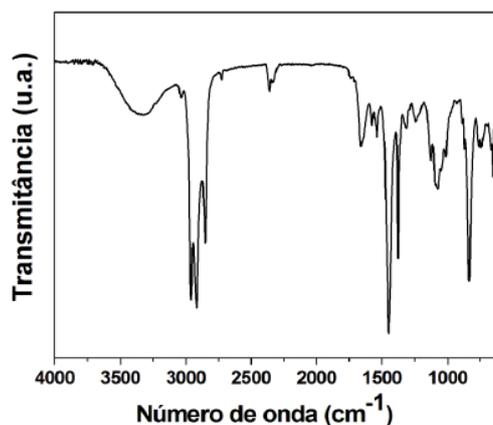


Figura 3. Espectro no FTIR da NR.¹

O espectro apresenta os grupos típicos do poli(*cis*-1,4-isopreno), com exceção da banda do grupo OH em 3350 cm⁻¹, oriundo do conservante NH₄OH, usado para a preservação do látex. Os demais picos se referem às vibrações e deformações das ligações dos grupos CH₃, em 2960 e 1375 cm⁻¹, e CH₂, em 2916 e 1448 cm⁻¹. Também, é visualizada a vibração da ligação do grupo C=C em 1657 cm⁻¹. Todas as atribuições para as principais bandas de absorção da NR estão dispostas na Tabela 3.

Tabela 3. Atribuições das bandas de absorção no FTIR da NR.¹

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições
3350	ν _{O-H}
2960	ν _{C-H} antissimétrico do CH ₃
2916	ν _{C-H} antissimétrico do CH ₂
2851	ν _{C-H} simétrico do CH ₂
1657	ν _{C=C}
1448	δ _{C-H} fora do plano do CH ₂
1375	δ _{C-H} fora do plano do CH ₃
836	δ _{C-H}

Análise por espectroscopia de absorção no UV-VIS

A NR apresentou somente uma banda de absorção no UV-VIS entre 250 e 300 nm (Figura 4). O poli(*cis*-1,4-isopreno) é um polímero conjugado, dessa forma, quando a NR é exposta à radiação UV-vis, ocorre a excitação dos elétrons π para o orbital π*, gerando a banda observada (detalhar).

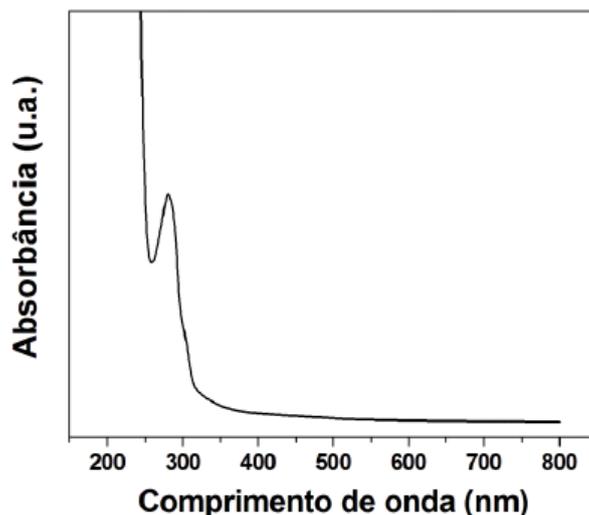


Figura 4. Espectro de absorção no UV-vis da NR.¹

Caracterização do CSNL

Algumas das propriedades físico-químicas do tCSNL estão disponíveis na Tabela 4. Essas informações foram cedidas pela Iracema Indústria e Comercio de Castanha de Caju Ltda, empresa responsável pela produção e distribuição do tCSNL usado.

Tabela 4. Características do CSNL, de acordo com controle de qualidade da empresa.¹

Propriedades	Características
Aparência	Líquido viscoso de cor castanho escuro
Densidade a 25 °C	0,943 – 0,975 g·mL ⁻¹
Viscosidade a 25 °C	200 a 700 cps máximo
Teor de água	1,0% máximo
Matérias estranhas	1,0% máximo
Matérias voláteis	2,0% máximo
Cinzas	1,0% máximo
pH	6,0 mínimo
Ponto de fulgor	230 °C
Tempo de polimerização a 130 °C	10 – 20 minutos
Tempo de endurecimento a 130 °C	7,5 – 16 minutos
Polimerização na proveta a 177 °C	7 minutos – máximo
Solubilidade	Imiscível em água
Poder calorífico	9,310 kcal mínimo/39 a 40 MJ/kg
Enxofre total	< 0,02%

Análise por TG

O CNSL foi submetido a ensaios TG para determinar a sua estabilidade térmica e suas etapas de decomposição (Figura 5). Foram observadas duas etapas distintas de decomposição térmica. A primeira corresponde à decomposição do cardanol, principal constituinte do tCNSL e acontece entre 175 e 350 °C. Entre 400 e 500 °C temos a decomposição dos demais compostos fenólicos.

Durante a primeira etapa de decomposição nota-se uma transição endotérmica com energia igual a 273 J·g⁻¹. Em seguida, ocorrem mais duas transições endotérmicas com ΔH iguais a 60 J·g⁻¹ e 100 J·g⁻¹. Todas as informações obtidas estão na Tabela 5.

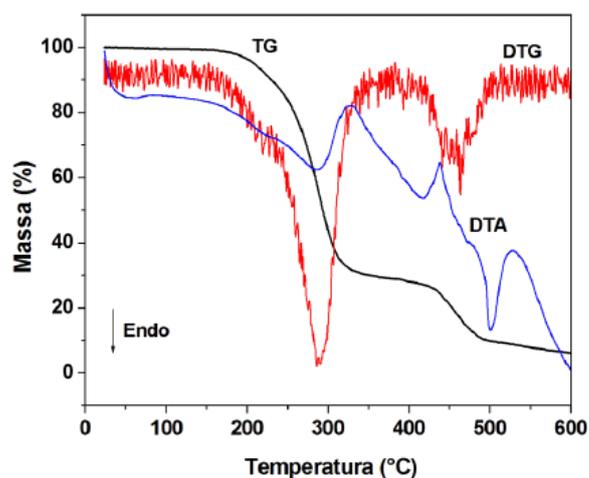


Figura 5. Curvas TG, DTG e DTA do CNSL.¹

Tabela 5. Parâmetros obtidos por TG, DTG e DTA para a CNSL.¹

Amostra	T _{onset} (°C)	T _d (°C)	Perda de massa (%)	ΔH (J·g ⁻¹)
CNSL	279	286	69	273
	451	463	19	60 e 100

Análise por espectroscopia no FTIR

O espectro no FTIR do CNSL (Figura 6) apresenta os picos característicos de uma mistura de cardanóis. Isso é evidenciado pelo pico em 1590 cm⁻¹ referente à ligação C=C do grupo fenol e pelo desaparecimento do pico em 1670-1640 cm⁻¹ indicativo dos grupos C=O presentes no ácido anacárdico. A ausência do ácido anacárdico já era esperada, uma vez que no tCNSL o ácido anacárdico é descarboxilado durante a torrefação, gerando cardanol. Os demais picos se encontram descritos na Tabela 6 e são atribuições típicas do tCNSL.

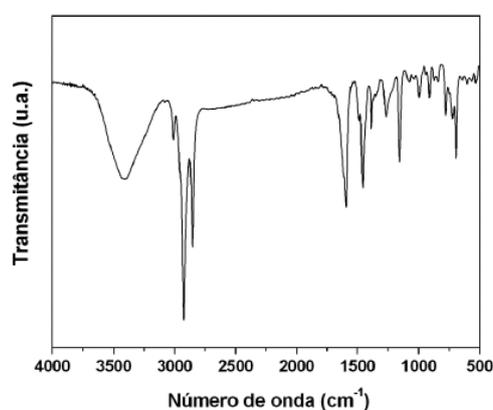


Figura 6. Espectro no FTIR do CNSL.¹

Tabela 6. Atribuições das bandas de absorção no FTIR do CSNL.¹

Número de Onda (cm⁻¹)	Atribuições
3490	ν _{O-H}
3009	ν _{C-H} de cadeia aromática
2926	ν _{C-H} antissimétrico do CH ₂
2853	ν _{C-H} simétrico do CH ₂
1590	ν _{C=C}
1456	ν _{C-H} antissimétrico do CH ₃
1383	δ _{C-H} fora do plano do CH ₃
1265 e 1155	ν _{C-O} do grupo fenol
911	δ _{=C-H}
740	δ _{C-H} de cadeia aromática
659	δ _{C-H} no plano

Referências do Anexo I

1. Cavalcante, R. A. L. Efeito da adição do líquido da castanha de caju nas propriedades térmicas, ópticas, mecânicas e morfológicas da borracha natural. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília. 2013.
2. Norma ABNT NBR ISO 124/2012, Látex, Borracha – Determinação de Sólidos Totais.
3. Norma ABNT NBR ISO 126/2011, Látex, Borracha – Determinação do Teor de Borracha Seca.

Anexo II

As caracterizações do CNT e do FCNT realizadas por Vennenberg *et al.* podem ser consultadas no artigo: Oxidation Behavior of Multiwalled Carbon Nanotubes Fluidized with Ozone.¹ Este material foi introduzido neste trabalho para comparação do resultados obtidos.

Análise por espectroscopia no FTIR

Os espectros do CNT (preto) e FCNT (verde) são apresentados na Figura 1.

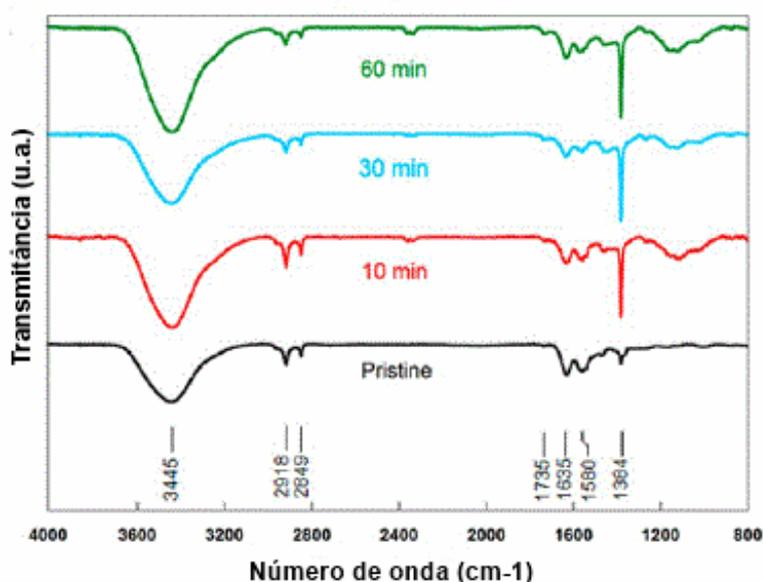


Figura 1. Espectro no FTIR do CNT e FCNT.¹

Em 3445 cm⁻¹ nota-se a banda referente as hidroxilas adsorvidas na superfície do CNT após tratamento com o ozônio (Tabela 1). A vibração antissimétrica e simétrica do metileno é observada em 2918 e 2849 cm⁻¹, respectivamente. Há dois modos de vibração do grupo C=O, o primeiro em 1735 cm⁻¹ típico de ácidos carboxílicos e o segundo em 1635 cm⁻¹ reflexo de derivados do COOH, como quinonas e outros. O modo de vibração em 1580 cm⁻¹ representa as ligações C=C da rede gráfica. O crescimento do pico em 1384 cm⁻¹ é o dobramento das ligações OH, demonstrando a baixa quantidade de OH antes da funcionalização.

Tabela 1. Atribuições das bandas de absorção no FTIR do CNT.¹

Número de Onda (cm ⁻¹)	Atribuições
3345	VO-H
2918	VC-H antissimétrico do CH ₂
2849	VC-H simétrico do CH ₂
1735	VC=O de COOH
1635	VC=O de derivados de COOH
1580	VC=C
1384	δ _{O-H}

Análise por espectroscopia de espalhamento Raman

O espectro de espalhamento Raman do CNT apresenta duas bandas proeminentes. A banda G se encontra em 1575 cm⁻¹, o pico típico da estrutura do grafite (Figura 2). A banda que descreve a desordem induzida por defeito, banda D, em 1354 cm⁻¹. A razão I_D/I_G ficou em torno de 0,95 e representa a densidade de carbonos com hibridização sp³, que corresponde aos sítios defeituosos e os carbonos amorfos da estrutura.

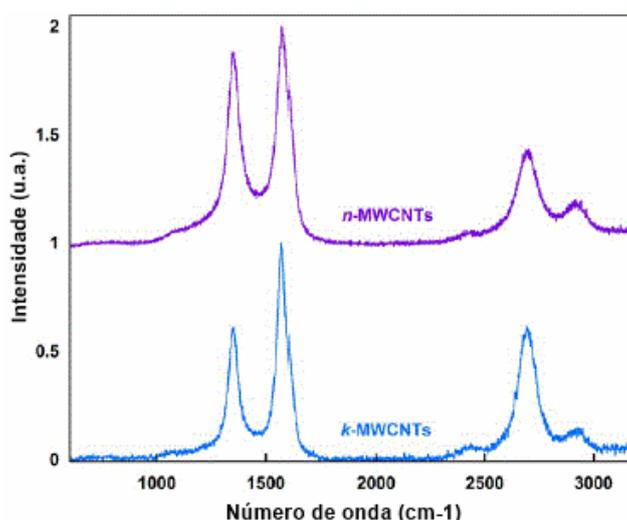


Figura 2. Espectro de espalhamento Raman do CNT.¹

Análise por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (EFX) – X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

O uso do XPS permite entender a natureza das mudanças na composição antes e depois da ozonólise. Os picos encontrados em 532 eV representam fotoelétrons da camada 1s do O. Nitidamente percebe-se que a intensidade do pico aumento com o tempo de exposição ao O₃.

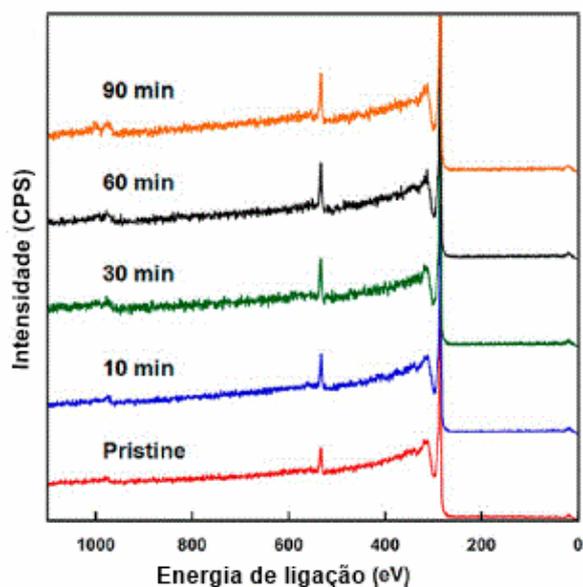


Figura 3. Espectro XPS do CNT. Todos os picos são normalizados para o pico C 1s.¹

As análises quantitativas do XPS se encontram na Figura 4. Os CNT antes da oxidação possuem 2,3% de átomos O. Após 10 min de exposição a O₃ essa quantidade aumenta para 4,2% de átomos. Ao final do processo a concentração de oxigênio na superfície estabilizou em 6,3%. Pelo níveis de oxidação acredita-se que a oxidação ocorre predominantemente nas paredes laterais do CNT.

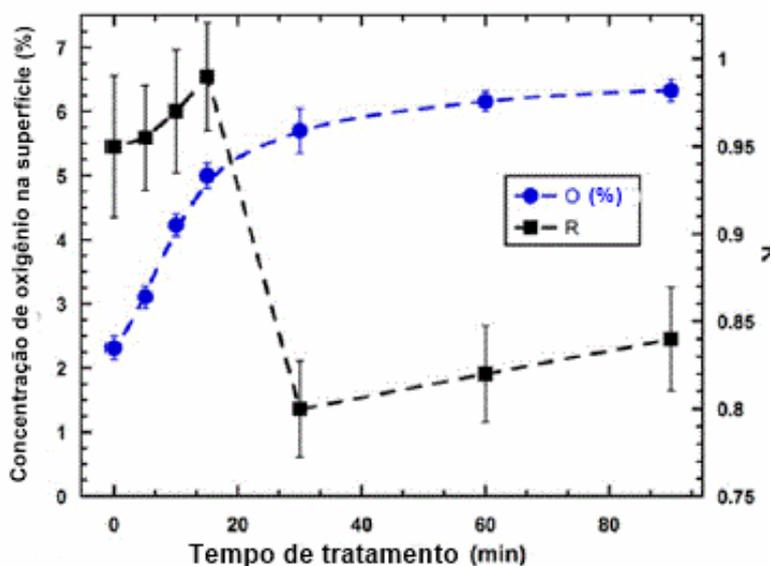


Figura 4. R (ID/IG) obtidos a partir dos espectros Raman e da concentração superficial de oxigênio de CNT.¹

Os valores de R descritos na Figura 4 representam a razão I_D/I_G durante a ozonólise. Antes da funcionalização essa razão era 0,95 ao final ela fica estabilizada em 0,85. A diminuição da razão I_D/I_G ocorre devido a oxidação dos ácidos carboxílicos, gerados do carbono amorfo presente nas paredes do CNT, a CO_2 .

O XPS é muito sensível ao ambiente de ligação dos átomos de carbono e as varreduras de alta resolução do orbital C 1s pode ser usada para identificar e comparar a quantidade de grupos funcionais na superfície do CNT. Os picos referentes aos carbonos com hibridização sp^2 da estrutura gráfica podem ser observado em 284,6 eV (Figura 5). Em 285,5 eV o pico corresponde aos carbono com hibridização sp^3 , defeitos, incluindo hidrocarbonetos. Carbonos ligados a hidroxilas ou éteres são representados pelos picos em 286,4 eV. Ligações com carbonilas estão descritos em 287,3 eV, grupos carboxílicos e ésteres em 288,9 eV e ligações $\pi \rightarrow \pi^*$ em 291,0 eV.

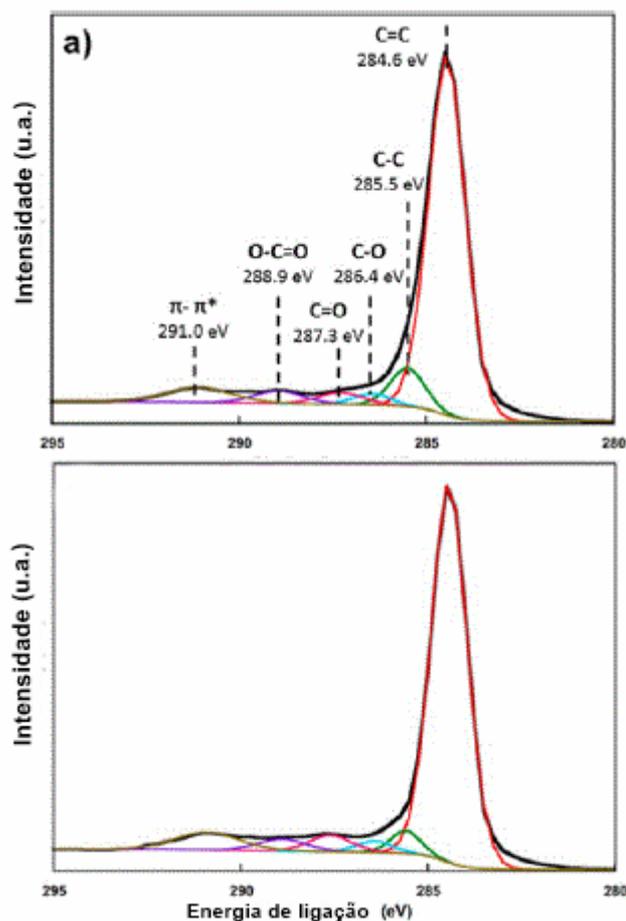


Figura 5. Espectros XPS C 1s de alta resolução (a) antes da funcionalização e (b) após funcionalização.¹

A distribuição relativa dos grupos funcionais portadores de oxigênio presentes na superfície do CNT em função do tempo de ozonólise é resumida na Figura 6. Os aspectos mais importantes para corroborarem a ozonólise é a redução significativa da concentração de carbonos com hibridização sp^2 e o aumento simultâneo de grupos O-C=O (rosa) e C-O (verde).

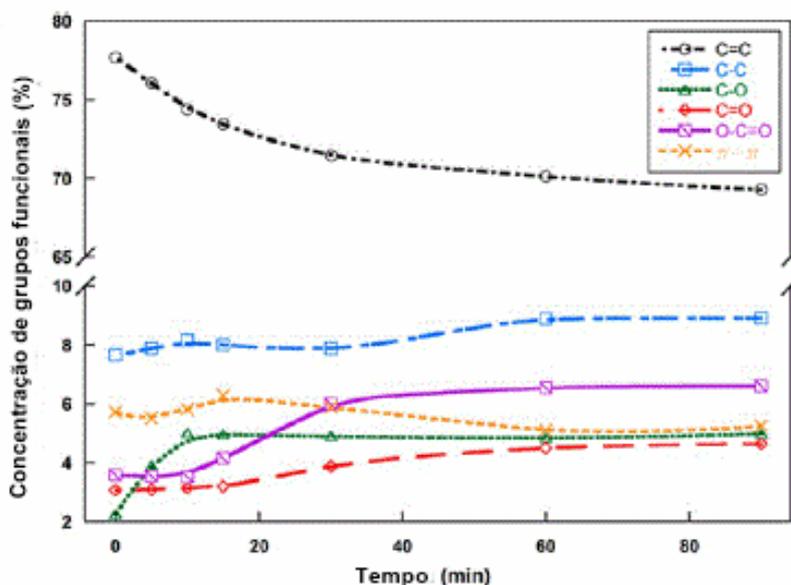


Figura 6. Concentrações relativas de grupos funcionais obtidas a partir de deconvolução dos espectros XPS de alta resolução para o CNT em função do tempo de tratamento.¹

Análise por MEV e microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Os defeitos estruturais e impurezas na superfície dos nanotubos podem afetar sua reatividade e desempenho. Nas micrografias MEV e MET (Figura 3) em (b) é possível observa a presença de carbonos amorfos, indicados pelas setas amarelas. Durante a exposição ao ozônio o diâmetro médio do CNT diminui, como observados em (e) e (f). O que pode ocorrer pela separação física de carbonos através do fluxo de gás, ou por mudanças química, como a remoção de carbono amorfo entre o nanotubos e introdução de grupos funcionais nas paredes laterais (setas vermelhas). Visualiza-se a quebra da paredes externas do CNT (c), enquanto suas paredes internas continuam intactas (d). Tais observações indicam a oxidação das paredes do CNT. A estrutura geral do CNT permaneceu intacta após a ozonólise.

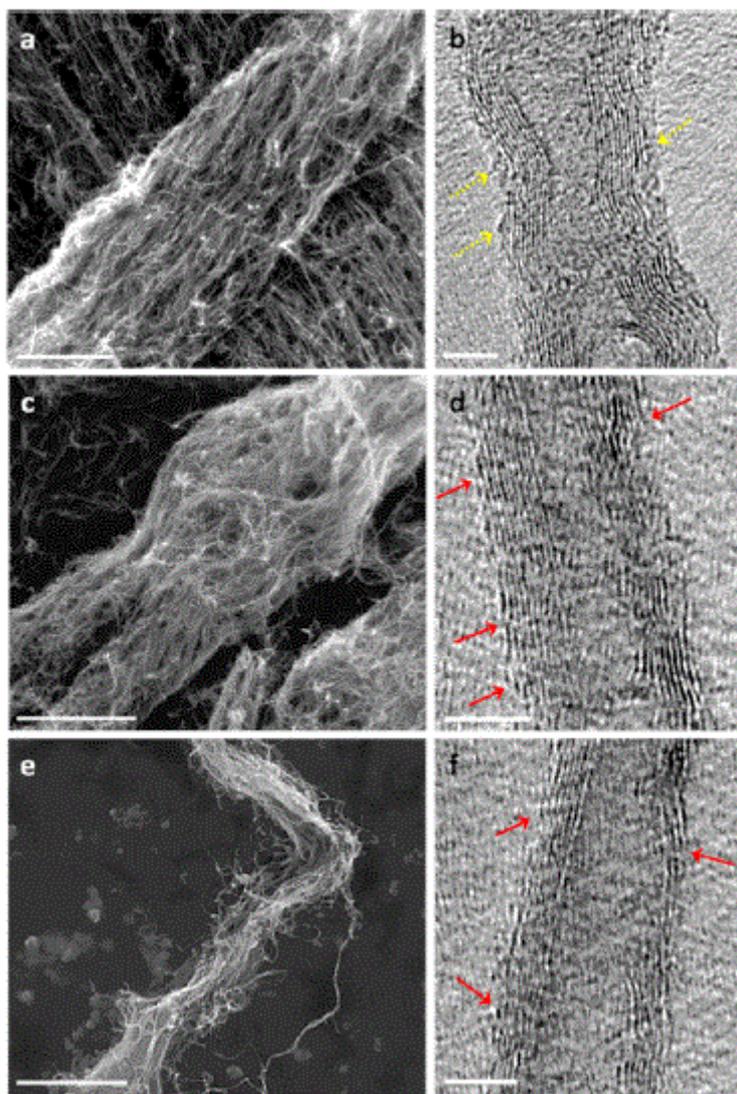


Figura 7. Micrografias MEV (esquerda) e MET (direita): (a) e (b) antes da funcionalização; (c) e (d) exposta a O_3 durante 10 min; e (e) e (f) após 90 min . As escalas representam 5 μm e 5 nm para MEV e MET, respectivamente.¹

Titulação química (método de Boehm)

O método de Boehm é uma técnica de titulação ácido-base otimizada utilizada para determinar a concentração de grupos funcionais próticos. A amostra é adicionada durante 12h três diferentes soluções básicas: NaOH, Na_2CO_3 e $NaHCO_3$ 0,05 M. Após filtração, a amostra é titulada com HCl 0,05 M. Seguida por uma segunda titulação com NaOH 0,05 M.

Os resultados da titulação concordam com os obtidos pelo XPS (Figura 8). Inicialmente a formação de grupos -OH é favorecida, enquanto que os ácidos carboxílicos são gerados após longos tempos de exposição ao O_3 .

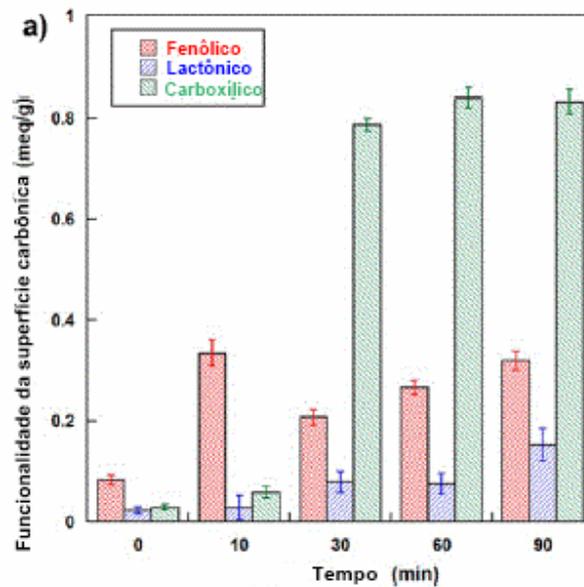


Figura 7. Concentrações de grupos funcionais próticos obtidas a partir da titulação de Boehm do CNT.¹

Referências do Anexo II

1. Vennenberg, D. C.; Quirino, R. L.; Jang, Y.; Kessler, M. R. *Appl. Mater. Interfaces*. **2014**, *6*, 1835.

Anexo III

In: XVI Brazilian MRS Meeting, BQFX, 2017, Gramado-RS.

Dynamic mechanical behavior of natural rubber/nanocarbon composites

Taynara Ferreira Silva¹, Leonardo Giordano Paterno¹, Rafael Lopes Quirino²,
Michael Davis², Maria José Sales¹

¹Universidade de Brasília, ²Georgia Southern University

e-mail: taynarafersil@gmail.com

Recent research has demonstrated the great potential of nanocarbons as fillers in natural rubber (NR) based composites. Nanocarbons such as carbon nanotubes and graphene should increase electrical conductivity, mechanical strength, and abrasive resistance of NR and, therefore, span its range of technological applications. This work investigates the dynamic mechanical behavior of NR (from *Hevea brasiliensis*) films filled with graphene oxide (GO), plain and functionalized carbon nanotubes (CNT and FCNT, respectively). The insertion of fillers into the polymer matrix was accomplished with a compatibilizer, cashew nut shell liquid (CNSL), and prior sonication, which prevents colloids from agglomerating within the matrix. Nanocomposites were prepared by casting a liquid emulsion of NR containing 3 wt% of CNSL, 1 wt% of sodium dodecyl sulfate (SDS) and variable loadings of nanocarbons (0.1 wt%, 0.5 wt%, and 1.0% wt%). The aqueous suspension of NR with compatibilizers and nanocarbons was homogenized with a mechanical stirrer at 2000 rpm for 20 min. The resulting emulsion was poured onto a glass plate and oven-dried at 50°C overnight. Dynamic mechanical analyses (DMA) results showed that the nanocomposite glass transition temperature increases, up to 11°C, after adding the nanocarbons. Tan δ versus T curves indicated that, for larger nanocarbon loadings, there is a greater variation in the storage modulus, suggesting favorable matrix/particle interactions.¹

Acknowledgements: The authors thank CNPq for the financial support. The authors also wish to thank Dra. Artemis M. Ceschin for the coordination of CNPq project (process # 555627/2010-1).

References:

[1] Potts, J. R.; Shankar, O.; Du, L.; and Ruoff, R. S. *Macromolecules* 45, 6045 (2012).

1643

In: XVI Brazilian MRS Meeting, BQPN, 2017, Gramado-RS.

Spectroscopy analysis of natural rubber/nanocarbon composites

Taynara Ferreira Silva¹, Leonardo Giordano Paterno¹, Rafael Lopes Quirino²,
Michael Davis², Sanclayton Moreira³, Graziela Telles³, Maria José Araujo Sales¹

¹Universidade de Brasília, ²Georgia Southern University, ³Universidade Federal do
Pará

e-mail: taynarafersil@gmail.com

Natural rubber (NR) can be considered one of the most important biological polymers. The use of nanomaterials as reinforcement of the NR is due to its excellent physical properties, such as large surface area and high anisotropy (aspect ratio), therefore, span its range of technological applications. This work investigates by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Raman scattering the behavior of NR (from *Hevea brasiliensis*) films filled with graphene oxide (GO), plain and functionalized carbon nanotubes (CNT and FCNT, respectively). The insertion of fillers into the polymer matrix was accomplished with a compatibilizer, cashew nut shell liquid (CNSL), and prior sonication, which prevents colloids from agglomerating within the matrix. Nanocomposites were prepared by casting a liquid emulsion of NR containing 3 wt% of CNSL, 1 wt% of sodium dodecyl sulfate (SDS) and variable loadings of nanocarbons (0.1 wt%; 0.5 wt%, and 1.0 wt%). The aqueous suspension of NR with compatibilizers and nanocarbons was homogenized with a mechanical stirrer at 2000 rpm for 20 min. The resulting emulsion was poured onto a glass plate and oven-dried at 50°C overnight. FTIR spectra presented characteristic bands of the groups present in the composites: $\nu_{\text{O-H}}$ at 3400 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=C}}$ at 1650 cm^{-1} and $\nu_{\text{C-OH}}$ at 1234 cm^{-1} . The insertion of the nanocarbons and CNSL in the matrix generated a broadening of the peak related to the vibration of the O-H bonds, indicating the different OH groups present in the CNSL and GO. Raman spectra showed the overlap of the matrix peaks, CNSL and nanocarbons. With the concentration increase of the nanocarbons in the polymeric matrix, their characteristic peaks become more evident.

Acknowledgements: The authors thank CNPq for the financial support.

Anexo IV

In: Anais do 7º Congresso Brasileiro de Carbono, v.1, pág. 434.



COMPORTAMENTO TÉRMICO DE COMPÓSITOS DE BORRACHA NATURAL E NANOCARBONOS

T.F. Silva^{1*}; L.G. Paterno¹, R.L. Quirino², R. S. Schimicoski, S. Moreira³, G. Telles³, M.J.A. Sales¹

¹ Laboratório de Pesquisa em Polímeros e Nanomateriais, Instituto de Química, Universidade de Brasília; ² Chemistry Department, Georgia Southern University; ³ Instituto de Física, Universidade Federal do Pará

*taynarafersil@gmail.com

Resumo

Pesquisas recentes demonstram o potencial dos nanocarbonos em compósitos com borracha natural (NR). Este trabalho investiga o comportamento térmico de compósitos da NR (*Hevea brasiliensis*) com óxido de grafeno (GO), nanotubos de carbono simples e funcionalizados (CNT e FCNT, respectivamente). Os nanocompósitos foram preparados a partir do látex contendo 3% do líquido da castanha de caju (CNSL), 1% de dodecilsulfato de sódio (SDS) e diferentes proporções de nanocarbonos (0,1%; 0,5% e 1,0% m/m). A homogeneização foi feita com agitador mecânico a 2000 rpm, durante 20 min., e as misturas vertidas sobre placas de vidro e colocadas na estufa a 50°C, por 24 h. As curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) sugerem que o aumento dos nanocarbonos influencia a fusão das proteínas e fosfolipídios presentes na NR, sugerindo interação dos componentes. As curvas termogravimétricas (TG) apresentam um novo processo de decomposição, com a presença dos nanocarbonos, e indicam homogeneidade dos compósitos.

Palavras-chave: Borracha natural, Líquido da castanha de caju, Óxido de grafeno, Nanotubos de carbono, Compósitos

1. Introdução

Na literatura, encontram-se suposições de que a formação de uma nova rede estrutural depende das forças de atração entre os agregados do reforço, entre as moléculas de polímero e das interações entre as moléculas do polímero e os agregados do reforço^[1]. Dessa forma, o uso de reforços tornou-se uma técnica fundamental, para a melhoria de várias propriedades dos polímeros^[1-4].

A borracha natural (NR) da seringueira (*Hevea brasiliensis*) pode ser considerada um dos polímeros biológicos de maior importância. A sua composição é o poli(*cis*-1,4-isopreno), além de grupos monofosfatos e difosfatos ligados a fosfolipídios por ligação hidrogênio e proteínas, em pequena quantidade. Tais substâncias permitem uma pequena interação entre a NR e reforços polares. Entretanto, devido ao grande caráter apolar da matriz é necessário o uso de um compatibilizante^[1,4].

O líquido da casca da castanha de caju (CNSL) é uma fonte natural renovável obtida do cajueiro (*Anacardium occidentale L.*). Três compostos fenólicos presentes no CNSL: ácido anacárdico, cardanol e o cardol, têm cadeias laterais alifáticas com

diferentes graus de insaturação, proporcionando um caráter anfifílico, que aumenta a compatibilidade entre a NR e os reforços^[2,5].

O uso de nanomateriais, como nanocarbonos, para reforço de elastômeros e polímeros em geral é uma grande promessa, devido às suas excelentes propriedades, por exemplo, elevada área superficial e a anisotropia (relação de aspecto)^[3]. Dessa forma, há um interesse significativo em desenvolver técnicas de dispersão eficazes, principalmente, em borrachas não polares como a NR.

O comportamento térmico de um polímero permite desvendar propriedades físico-químicas inerentes do material, permitindo o direcionamento de suas aplicações práticas. Valores como temperatura de transição vítrea (T_g) podem ser utilizados para determinação de propriedades como módulo de elasticidade, coeficiente de expansão, índice de refração e calor específico^[4].

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

O látex usado para a síntese dos compósitos é derivado da *Hevea brasiliensis* do clone RIM 600 da EMBRAPA Cerrados, cedido pelo professor Floriano Pastore (LATEC/IQ/UnB). O CNSL empregado, de grau técnico, foi cedido pela empresa Iracema Indústria e Comércio de Castanhas de Caju LTDA, Fortaleza-CE. O dodecil sulfato de sódio (SDS) 70% foi adquirido da *Sigma-Aldrich*. O óxido de grafeno (GO) foi sintetizado no LabPolN/IQ/UnB. Os nanotubos de carbono simples e funcionalizados (CNT e FCNT, respectivamente) foram cedidos gentilmente pelo Dr. Rafael L. Quirino, professor do *Chemistry Department, Georgia Southern University, USA*.

2.2. Metodologia

O óxido de grafite foi sintetizado pelo método de Hummers e Offeman^[6], com modificações, purificado por centrifugação e diálise, enquanto o GO foi obtido pela suspensão do óxido de grafite em solução de NH_4OH com $\text{pH}=10$, por sonicação.

O FCNT foi obtido pelo método descrito por Vannerbeg *et al*^[7].

Os nanocompósitos foram preparados a partir do látex contendo 3% do líquido da casca da castanha de caju (CNSL), 1% de dodecilsulfato de sódio (SDS) e diferentes proporções de nanocarbonos (0,1%; 0,5% e 1,0% m/m). Para tanto, adicionou-se CNLS e SDS ao nanocarbono e o volume foi completado com água destilada, seguida de sonicação durante 10 min., com amplitude a 30%, sendo 1,0 s de pulso *on* e 1,0 s de pulso *off*. Adicionou-se a suspensão do nanocarbono a 11,27 g de látex, a homogeneização foi feita com agitador mecânico a 2000 rpm, durante 20 min., e as misturas vertidas sobre placas de vidro e colocadas na estufa a 50°C, por 24 h. NR sem a presença do nanocarbono foi preparado como controle.

As análises das amostras por calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas em um calorímetro Shimadzu, Modelo DSC-60 A Plus. Nas corridas, foi usada a faixa de temperatura de -140 a 200°C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio a 100 mL·min⁻¹. Aproximadamente 3 mg das amostras foram acondicionadas em uma cela de alumínio.

As análises das amostras por termogravimetria e termogravimetria derivada (TG/DTG) foram realizadas em um analisador termogravimétrico Shimadzu, Modelo DTG-60H. As corridas foram feitas da temperatura ambiente até 600°C, a 10 °C·min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio e oxidante (30 mL·min⁻¹). 10 mg das amostras, aproximadamente, foram usadas em uma cela de platina.

3. Resultados e Discussões

A Figura 1 apresenta as curvas DSC dos materiais de partida e do controle (NR/SDS/CNSL).

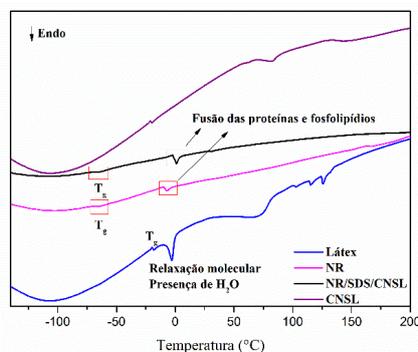


Fig. 1. Curvas DSC do látex, NR, CNSL e NR/SDS/CNSL.

Na curva DSC do látex (Fig. 1) a presença de uma “aparente fusão” associada à transição vítrea é devida à relaxação molecular, que geralmente aparece como uma transição endotérmica próxima ao final da transição vítrea. O efeito da temperatura na estabilidade do látex é notado na curva DSC da NR, pois há o desaparecimento dos picos endotérmicos [8]. O valor da T_g para a NR é aproximadamente 66°C , assim como para o controle (NR/SDS/CNSL). O processo endotérmico após a T_g , para a NR teve uma queda de energia que é associado à fusão das proteínas e fosfolipídios presentes na NR (Tab. 1). Não são observados processos endotérmicos no compatibilizante, CNSL, abaixo de 150°C [9].

As curvas dos compósitos com CNT (Fig. 2) não apresentaram variação significativa da T_g , entre -66°C e -70°C . Entretanto, a adição do nanocarbono influenciou o processo endotérmico, o qual teve seu início em temperaturas inferiores e menor energia associada (Tab. 1).

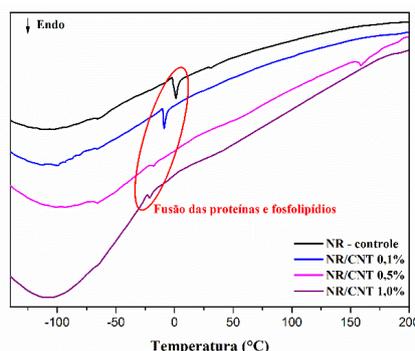


Fig. 2. Curvas DSC dos compósitos com CNT.

Os compósitos com FCNT e GO apresentaram comportamento similar aos com CNT (Figs. 3 e 4). Os resultados encontrados (Tab. 1) sugerem que a presença de nanocarbonos na matriz influencia na fusão dos componentes da borracha. De acordo com Le *et al.* [1], os fosfolipídios agem como ponto de ancoragem ligando o final da cadeia polimérica com o nanocarbono.

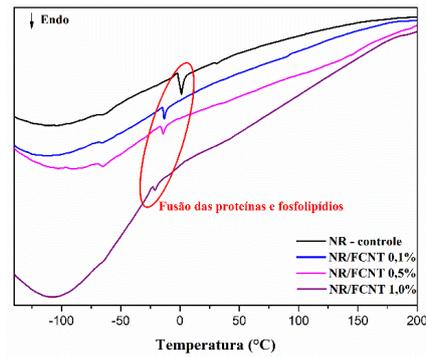


Fig. 3. Curvas DSC dos compósitos com FCNT.

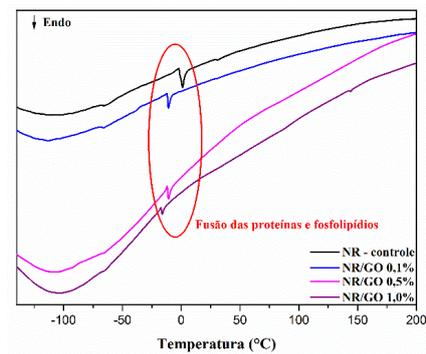


Fig. 4. Curvas DSC dos compósitos com GO.

Nota-se que o efeito observado é mais pronunciado nos compósitos com CNT, que diferem por não possuir grupos carboxilados os quais interagem com o compatibilizante disperso na matriz.

Tab. 1. Parâmetros obtidos por DSC para o processo endotérmico após a T_g .

Amostra	T_{onset} (°C)	Calor ($J \cdot g^{-1}$)
Látex	-6,9	29
NR	-10	3,6
NR/SDS/CNSL	-2,0	8,4
NR/CNT 0,1%	-10	5,1
NR/CNT 0,5%	-22	0,7
NR/CNT 1,0%	-26	0,5
NR/FCNT 0,1%	-15	3,0
NR/FCNT 0,5%	-16	2,4
NR/FCNT 1,0%	-17	0,8
NR/GO 0,1%	-12	3,5
NR/GO 0,5%	-12	2,9
NR/GO 1,0%	-18	1,2

As curvas TG (Figs. 5 e 6) apresentam um novo processo de decomposição térmica, acima de 400 °C, em atmosfera oxidante e inerte. A literatura^[9] sugere que essa etapa é relacionada com a presença do compatibilizante.

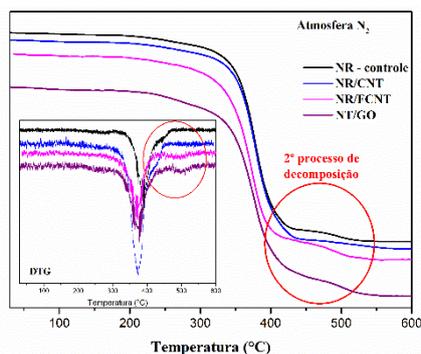


Fig. 5. Curvas TG/DTG dos compósitos em N₂.

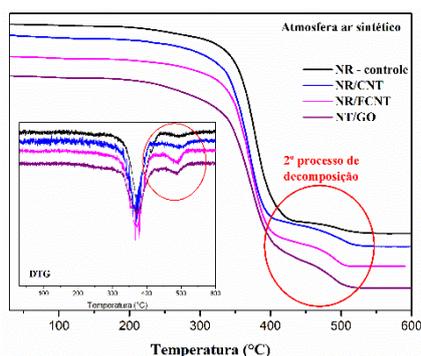


Fig. 6. Curvas TG/DTG dos compósitos em ar sintético.

As curvas TG de todos os compósitos apresentaram comportamento semelhante, indicando uma homogeneidade. O aumento da concentração do reforço não apresentou mudanças significativas. Logo, só foram apresentadas aqui as curvas TG dos NR/nanocarbono 0,1%.

4. Conclusões

As análises calorimétricas dos compósitos de NR/nanocarbonos evidenciaram que a presença de componentes na NR, como fosfolipídios, facilita as interações entre o elastômero e reforços polares. Assim como, as análises termogravimétricas corroboraram a homogeneidade dos compósitos obtidos. Esses dados contribuem para o desenvolvimento de técnicas de dispersão eficazes, as quais podem considerar os efeitos de tais componentes.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, à FINATEC, ao IF-UFPa e ao IQ-UnB.

Referências

- [1] LE, H. H. *et al.* Formation and stability of carbon nano tube network in natural rubber: Effect of non-rubber components. **Polymer**, v. 73, p. 111-121, Jul. 2015.
- [2] CHUAYJULJIT, S. *et al.* Preparation of cardanol-formaldehyde resins from cashew nut shell liquid for the reinforcement of natural rubber. **J. App. Polym. Sci.**, v. 104, p. 1997-2002, 2007.

- [3] POTTS, J. R. *et al.* Processing-morphology-property relationships and composite theory analysis of reduced graphene oxide/natural rubber nanocomposite. **Macromolecules**, v. 45, p. 6045-6055, Jul. 2012.
- [4] CANEVALORO JR., S. V. *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. 2ª ed. São Paulo: Artliber editora. 2006. 282 p.
- [5] ANDRADE, T. J. A. S. *et al.* Antioxidant properties and chemical composition of technical cashew nut shell liquid (tCNSL). **Food Chem.**, v. 126, p. 1044-1048, 2011.
- [6] HUMMERS JR. *et al.* Preparation of graphitic oxide. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 80, n. 6, p. 1139, Mar. 1958.
- [7] VENNENBERG, D. C. *et al.* Oxidation behavior of multiwalled carbon nanotubes fluidized with ozone. **Appl. Mater. Interfaces**, vol. 6, p. 1835-1842, 2014.
- [8] CANEVALORO JR., S. V. *Técnicas de caracterização de polímeros*. 1ª ed. São Paulo: Artliber editora. 2004. 448 p.
- [9] RODRIGUES, F. H. A. *et al.* Comparison between physico-chemical properties of the technical cashew nut shell liquid (CNSL) and those natural extracted from solvent pressing. **Polímeros**, v. 21, n. 2, p. 156-160, 2011.



COMPORTAMENTO ESPECTROSCÓPICO DE COMPÓSITOS DE BORRACHA NATURAL E NANOCARBONOS

T.F. Silva^{1*}; L.G. Paterno¹, R.L. Quirino², M. Davis, S. Moreira³,
G. Telles³, M.J.A. Sales¹

¹ Laboratório de Pesquisa em Polímeros e Nanomateriais,
Instituto de Química, Universidade de Brasília; ² Chemistry
Department, Georgia Southern University; ³ Instituto de
Física, Universidade Federal do Pará

*taynarafersil@gmail.com

Resumo

Pesquisas recentes demonstram o potencial dos nanocarbonos em compósitos com borracha natural (NR). Este trabalho investiga o comportamento espectroscópico de compósitos da NR com óxido de grafeno (GO), nanotubos de carbono simples e funcionalizados (CNT e FCNT, respectivamente). Os nanocompósitos foram preparados a partir do látex contendo 3% do líquido da casca da castanha de caju (CNSL), 1% de dodecilsulfato de sódio (SDS) e diferentes proporções de nanocarbonos (0,1%; 0,5% e 1,0% m/m). A homogeneização foi feita com agitador mecânico a 2000 rpm, durante 20 min., e as misturas vertidas sobre placas de vidro e colocadas na estufa a 50°C, por 24 h. Os espectros FT-Raman mostraram a sobreposição dos picos da matriz, CNSL e nanocarbonos. O aumento da concentração dos nanocarbonos na NR produziu espectros FT-Raman semelhantes aos dos reforços, evidenciando seus picos característicos, como a banda G e D em 1590 cm⁻¹ e 1280 cm⁻¹, respectivamente.

Palavras-chave: Borracha natural, Líquido da castanha de caju, Óxido de grafeno, Nanotubos de carbono, Compósitos

1. Introdução

Na literatura, encontram-se suposições de que a formação de uma nova rede estrutural depende das forças de atração entre os agregados do reforço e das interações entre as moléculas do polímero e os agregados do reforço^[1]. Dessa forma, o uso de reforços tornou-se uma técnica fundamental, para a melhoria de várias propriedades dos polímeros^[1-4].

A borracha natural (NR) da seringueira (*Hevea brasiliensis*) pode ser considerada um dos polímeros biológicos de maior importância. A sua composição é o poli(*cis*-1,4-isopreno), além de grupos monofosfatos e difosfatos ligados a fosfolipídios por ligações hidrogênio e proteínas, em pequena quantidade. Tais substâncias permitem interações entre a NR e reforços polares. Entretanto, devido ao grande caráter apolar da matriz é necessário o uso de um compatibilizante^[1,4].

O líquido da casca da castanha de caju (CNSL) é uma fonte natural renovável obtida do cajueiro (*Anacardium occidentale L.*). Três compostos fenólicos presentes no CNSL: ácido anacárdico, cardanol e o cardol têm cadeias laterais alifáticas com diferentes graus de insaturação, proporcionando um caráter anfifílico, que aumenta a compatibilidade entre a NR e os reforços^[2,5].

O uso de nanomateriais, como nanocarbons, para reforço de elastômeros e polímeros em geral é uma grande promessa, devido às suas excelentes propriedades, por exemplo, elevada área superficial e a anisotropia (relação de aspecto)^[3]. Dessa forma, há um interesse significativo em desenvolver técnicas de dispersão eficazes, principalmente, em borrachas não polares como a NR.

A espectroscopia Raman é uma técnica já estabelecida para caracterização de diversos materiais à base de carbono. Sua importância se deve a uma caracterização detalhada: estrutural, vibracional e eletrônica^[6].

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

O látex usado para a síntese dos compósitos é derivado da *Hevea brasiliensis* do clone RIM 600 da EMBRAPA Cerrados, cedido pelo professor Floriano Pastore (LATEQ/IQ/UnB). O CNSL empregado, de grau técnico, foi cedido pela empresa Iracema Indústria e Comércio de Castanhas de Caju LTDA, Fortaleza-CE. O dodecilsulfato de sódio (SDS) 70% foi adquirido da *Sigma-Aldrich*. O óxido de grafeno (GO) foi sintetizado no LabPolN/IQ/UnB. Os nanotubos de carbono simples e funcionalizados (CNT e FCNT, respectivamente) foram cedidos gentilmente pelo Dr. Rafael L. Quirino, professor do *Chemistry Department, Georgia Southern University, USA*.

2.2. Metodologia

O óxido de grafite foi sintetizado pelo método de Hummers e Offeman^[7], com modificações, purificado por centrifugação e diálise, enquanto o GO foi obtido pela suspensão do óxido de grafite em solução de NH_4OH com $\text{pH}=10$, por sonicação.

O FCNT foi obtido pelo método descrito por Vennerbeg *et al*^[8].

Os nanocompósitos foram preparados a partir do látex contendo 3% do CNSL, 1% de SDS e diferentes proporções de nanocarbons (0,1%; 0,5% e 1,0% m/m). Para tanto, adicionou-se CNSL e SDS ao nanocarbono e o volume foi completado com água destilada, seguida de sonicação, durante 10 min., com amplitude a 30%, sendo 1,0 s de pulso *on* e 1,0 s de pulso *off*. Adicionou-se a suspensão do nanocarbono a 11,27 g de látex, a homogeneização foi feita com agitador mecânico a 2000 rpm, durante 20 min., e as misturas vertidas sobre placas de vidro e colocadas na estufa a 50°C, por 24 h. NR sem a presença do nanocarbono foi preparado como controle.

Os espectros FT-Raman foram realizados em um espectrofotômetro Brucker, Modelo RAM II, o laser de excitação na linha de 1064 nm, potência de operação do laser foi de 30 mW. Os espectros foram gerados por 100 ciclos na região de 100 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} .

3. Resultados e Discussões

Nos espectros FT-Raman (Fig. 1) do látex, NR e do controle (NR/SDS/CNSL) observam-se diversas bandas entre 3040 e 2850 cm^{-1} , referentes às vibrações das ligações dos grupos metila e metileno. Em 1666 cm^{-1} aparece o pico da ligação C=C característico para poli(*cis*-1,4-isopreno). Na região conhecida como “impressão digital”, notam-se os picos característicos das deformações dos grupos $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$, entre 1450 e 1030 cm^{-1} .

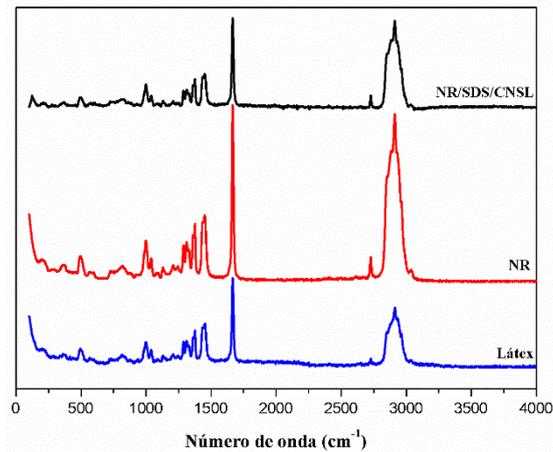


Fig. 1. Espectros FT-Raman do látex, NR e NR/SDS/CNSL.

Nos espectros FT-Raman dos compósitos com CNT (Fig. 2) nota-se a modificação dos picos à medida que a proporção de CNT aumenta. Em, aproximadamente, 1280 cm^{-1} observa-se o deslocamento e modificação da banda referente ao dobramento $=\text{C-H}$ do controle, para valores inferiores sobreposição com a banda D, referente à “desordem” oriunda de carbonos com hibridização sp^3 (Fig. 3).

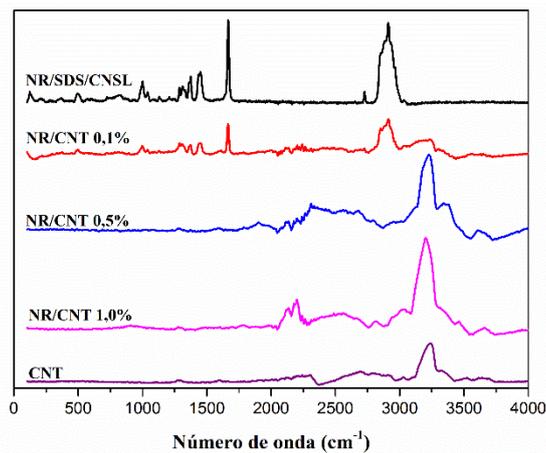


Fig. 2. Espectros FT-Raman dos compósitos com CNT.

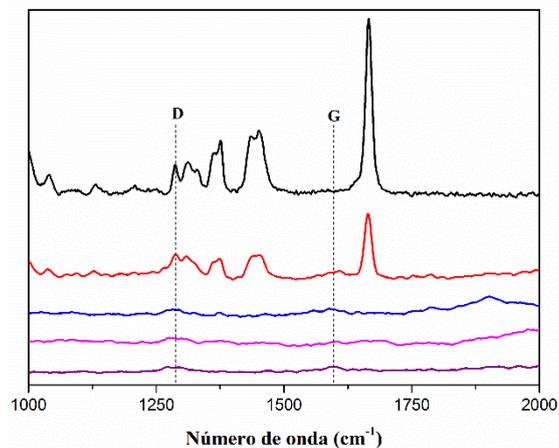


Fig. 3. Ampliação dos espectros FT-Raman dos compósitos com CNT.

Há o aparecimento de uma banda discreta em 1590 cm^{-1} , com a inserção do CNT na matriz, conhecida como banda G que representa a vibração dos elétrons π delocalizados da ligação C=C no plano (Fig. 4)^[6].

Para os compósitos com FCNT foram observados os efeitos similares nos espectros (Figs. 5 e 6).

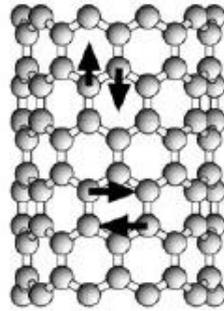


Fig. 4. Deslocamentos atômicos associados a banda G.^[6]

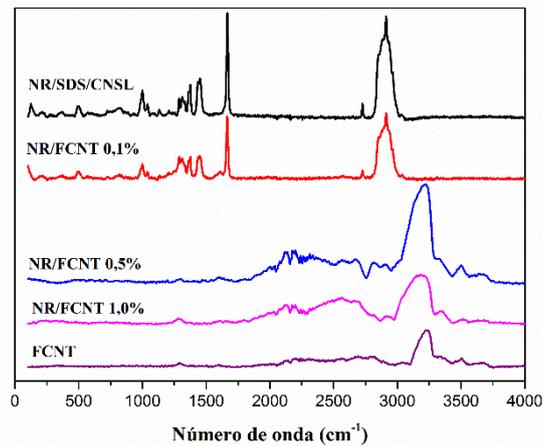


Fig. 5. Espectros FT-Raman dos compósitos com FCNT.

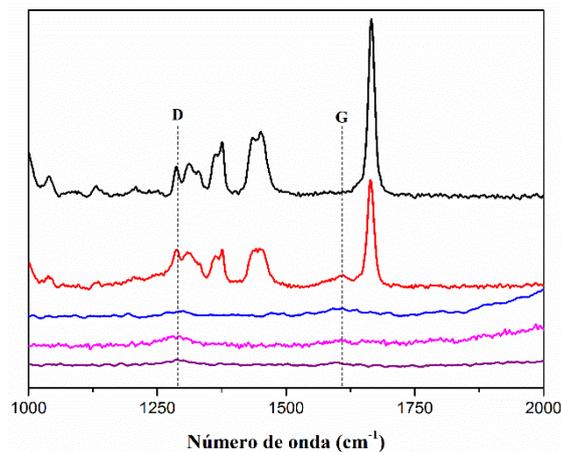


Fig. 6. Ampliação dos espectros FT-Raman dos compósitos com FCNT.

Nos compósitos com GO, a presença dos nanocarbonos ficou bem evidente pelos espectros FT-Raman, onde são vistas claramente as bandas G e D característica do reforço (Figs. 7 e 8). A nitidez das bandas pode ser devida a uma dispersão mais homogênea do GO na matriz, quando comparado aos nanotubos, porém outras caracterizações devem ser consideradas antes de se afirmar tal fato.

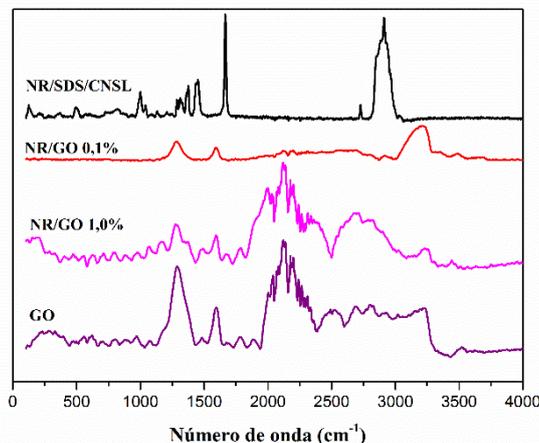


Fig. 7. Espectros FT-Raman dos compósitos com GO.

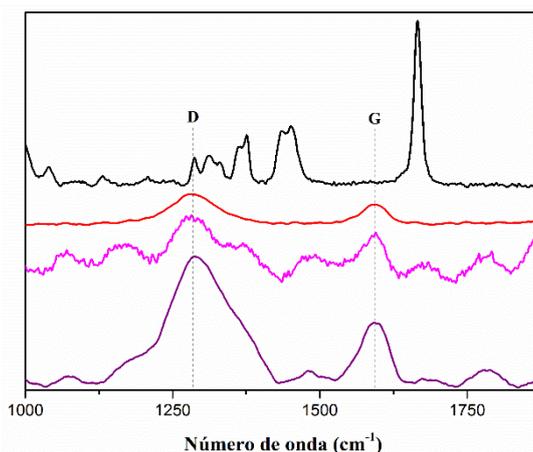


Fig. 8. Ampliação dos espectros FT-Raman dos compósitos com GO.

Os espectros FT-Raman de todos os compósitos apresentaram comportamento semelhante, indicando a mudança do espectro com o aumento da proporção NR/nanocarbono.

4. Conclusões

Os espectros FT-Raman mostraram a sobreposição dos picos da matriz, CNSL e nanocarbonos. O aumento da concentração dos nanocarbonos na NR produziu espectros FT-Raman semelhantes aos dos reforços, evidenciando seus picos característicos, como a banda G e D em 1590 cm^{-1} e 1280 cm^{-1} , respectivamente. Tal efeito é destacado para o GO, o que sugere uma dispersão mais homogênea na matriz polimérica. Esses dados contribuem para o desenvolvimento de técnicas de dispersão eficazes, as quais podem considerar os efeitos apresentados.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, FINATEC, FAP-DF, IF-UFPA e IQ-UnB.

Referências

- [1] LE, H. H. *et al.* Formation and stability of carbono nanotube network in natural rubber: Effect of non-rubber components. **Polymer**, v. 73, p. 111-121, Jul. 2015.
- [2] CHUAYJULJIT, S. *et al.* Preparation of cardanol-formaldehyde resins from cashew nut shell liquid for the reinforcement of natural rubber. **J. App. Polym. Sci.**, v. 104, p. 1997-2002, 2007.
- [3] POTTS, J. R. *et al.* Processing-morphology-property relationships and composite theory analysis of reduced graphene oxide/natural rubber nanocomposite. **Macromolecules**, v. 45, p. 6045-6055, Jul. 2012.
- [4] CANEVALORO JR., S. V. *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. 2ª ed. São Paulo: Artliber editora. 2006. 282 p.
- [5] ANDRADE, T. J. A. S. *et al.* Antioxidant properties and chemical composition of technical cashew nut shell liquid (tCNSL). **Food Chem.**, v. 126, p. 1044-1048, 2011.
- [6] SOUZA FILHO, A. G. *et al.* Raman spectroscopy for probing chemically/physically induced phenomena in carbon nanotubes. **Nanotech.**, v. 14, p. 1130-1139, 2003.
- [7] HUMMERS JR., W. S. *et al.* Preparation of graphitic oxide. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 80, n. 6, p. 1139, Mar. 1958.
- [8] VENNENBERG, D. C. *et al.* Oxidation behavior of multiwalled carbono nanotubes fluidized with ozone. **Appl. Mater. Interfaces**, vol. 6, p. 1835-1842, 2014.