

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

CAROLINA FERREIRA DE MATOS

**MATERIAIS NANOCOMPÓSITOS MULTIFUNCIONAIS
FORMADOS POR LÁTICES POLIMÉRICOS E GRAFENO OU
ÓXIDO DE GRAFENO: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E
PROPRIEDADES**

CURITIBA

2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

CAROLINA FERREIRA DE MATOS

**MATERIAIS NANOCOMPÓSITOS MULTIFUNCIONAIS FORMADOS POR
LÁTICES POLIMÉRICOS E GRAFENO OU ÓXIDO DE GRAFENO: SÍNTESE,
CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES**

Tese apresentada como requisito parcial à
obtenção do grau de Doutor em Química, no
Curso de Pós-Graduação em Química, Setor de
Ciências Exatas, da Universidade Federal do
Paraná.

Aluna: Carolina Ferreira de Matos

Orientador: Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin

Coorientador: Prof. Dr. Fernando Galembeck

CURITIBA

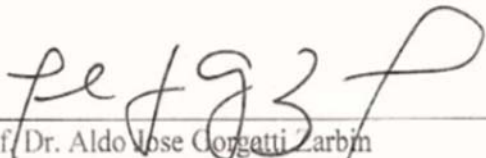
2015

MATERIAIS NANOCOMPÓSITOS MULTIFUNCIONAIS FORMADOS POR LÁTICES
POLIMÉRICOS E GRAFENO OU ÓXIDO DE GRAFENO: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E
PROPRIEDADES

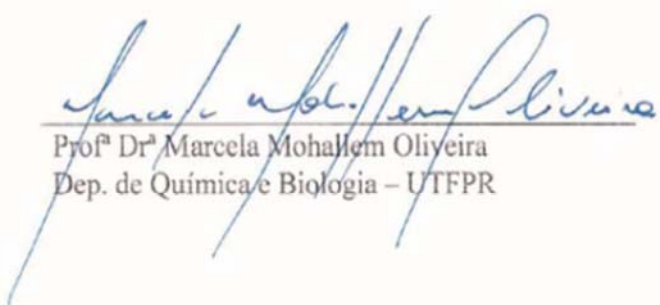
por

CAROLINA FERREIRA DE MATOS


Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-
Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:



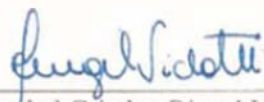
Prof. Dr. Aldo Jose Gorgatti Zabin
Orientador
Dep. de Química – UFPR



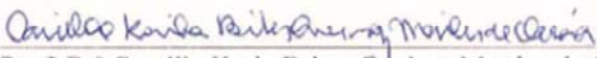
Prof. Dr. Marcela Mohallem Oliveira
Dep. de Química e Biologia – UTFPR



Prof. Dr. Adley Forti Rubira
Dep. de Química – UEM



Prof. Dr. Izabel Cristina Riegel Vidotti Miyata
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Camilla Karla Brites Queiroz Martins de Oliveira
Dep. de Física – UFPR

Curitiba, 27 de março de 2015.

**Dedico esse trabalho
à minha família e a N^a Sra^a
das Graças.**

Agradecimentos

- A Deus e Nossa Senhora das Graças, por todas as oportunidades e bênçãos recebidas.
- Ao Professor Aldo J. G. Zarbin “Chefe” pela orientação, amizade, confiança, enorme paciência e também pelas “excelentes” oportunidades científicas e culturais proporcionadas.
- Ao professor Fernando Galembeck, pela valiosa coorientação, pelo exemplo de cientista e pelas oportunidades de aprendizado.
- Ao Prof. Dr. Ronilson Vasconcelos, à Profa. Dra. Camila K.B.Q. Oliveira e à Profa. Dra. Izabel C. Riegel-Vidotti, por terem participado da banca do Exame de Qualificação;
- Ao Prof. Dr. Adley Rubira, à Profa. Dra. Marcela Mohallem à Profa. Dra. Camila K.B.Q, à Prof. Dra. Izabel C. Riegel-Vidotti, por terem participado da avaliação final deste trabalho como membros da banca examinadora.
- Aos meus pais pelo amor, apoio (emocional e financeiro) e palavras de incentivo desde sempre;
- E à minha irmã pelo incentivo em todos os momentos;
- Ao Iuri pelo amor, amizade, paciência e auxílio na construção de modelos e discussões científicas
- Aos meus bichinhos pela “maravilhosidade”.
- Ao Dr. Carlos Leite e ao Douglas pela ajuda na aquisição das lindas imagens de microscopias eletrônicas de transmissão, que compõem esta tese.
- As professoras Aline D. Lúcio da Universidade Federal de Lavras e Simone S.Alexandre da Universidade Federal de Minas Gerais pelos cálculos teóricos, fundamentais pra compreensão de alguns dos sistemas estudados nessa tese.
- A todos os funcionários do corpo técnico-administrativo e professores do Departamento de Química da UFPR;
- Aos técnicos do IQ-Unicamp, Ana, Douglas e Maria pela ajuda nos aspectos práticos de laboratório.
- Aos amigos da família GQM, Salsis, Prof. Elias, Hildão, Mehél, Foz, Rodriguinho, Samy, Zizi, Mascote, Mah, Victor, Monstrinha, Nipo, Luff, Fábio, Carlão e todos que passaram pelo grupo nesses anos, pela amizade, incansáveis discussões científicas e inúmeros momentos de alegria.

- Aos amigos do grupo do IQ-Unicamp, Leandra, Lucimara, Camila, Thiago, Juliana, Márcia, Shah, Thiago, Yara, Kelly, em especial ao Bichinho (Mirla), pela amizade, discussões científicas e momentos únicos de alegria durante minha estada em Campinas.
- Aos amigos do LABQAM, pelo ótimo ambiente de trabalho, amizade e ajuda neste trabalho.
- Aos amigos do DQ-UFPR e do DINE.
- À CAPES, ao programa PROCAD- CAPES, à Fundação ao INCT-Nanocarbono, e ao povo brasileiro, pelo apoio financeiro.
- A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo

Este trabalho descreve o preparo, caracterização e estudo das propriedades de materiais nanocompósitos multifuncionais obtidos entre a combinação de grafeno ou óxido de grafeno e dois diferentes látices poliméricos: borracha natural e poli (estireno-*co*-acrilato de butila) As estruturas de grafeno utilizadas neste estudo foram obtidas através de modificações na rota de oxidação química de grafite. As dispersões aquosas de óxido de grafeno (1 mg.mL^{-1}) e grafeno (disperso com o auxílio do surfactante brometo de cetil-trimetilânionio - CTAB) foram separadamente misturadas com os látices por meio de agitação magnética. Após evaporação do solvente, os nanocompósitos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET) e microscopia de força atômica (AFM) em diferentes modos; difração de raios X; espectroscopia Raman e espectroscopia de infravermelho. As propriedades térmicas, elétricas e mecânicas foram avaliadas por termogravimetria, medidas de resistividade (quatro pontas) e análises dinâmico-mecânicas, respectivamente. Os resultados indicaram alterações na organização estrutural do polímero em função da quantidade e tipo de nanoestrutura adicionada. A dispersão e a boa aderência entre as nanoestruturas e os polímeros foram mostradas por imagens de AFM, MET e MEV. Diferentes modos de AFM forneceram importantes informações associadas a morfologia, mecanismos de interação e propriedades dos materiais obtidos. A formação de redes interconectadas das nanoestruturas nas matrizes poliméricas proporcionou mudanças significativas em algumas propriedades. Os materiais obtidos apresentaram multifuncionalidade, com novas propriedades elétricas, mecânicas e químicas, moduladas de acordo com a natureza do látex e da espécie de grafeno utilizada, fazendo que esses materiais apresentem um grande potencial para aplicações em um grande número de sistemas.

Palavras-chave: Nanocompósitos, látices poliméricos, grafeno e óxido de grafeno.

Abstract

This work describes the preparation, characterization, and study of the properties of multifunctional nanocomposites materials obtained from the combination of graphene or graphene oxide and two different polymeric latexes: natural rubber and poly (styrene-*co*-butyl acrylate). The graphene species used in this study were obtained by modifying the traditional chemical oxidation of graphite route. Aqueous solutions of graphene oxide (1 mg.mL⁻¹) and graphene (dispersed with the surfactant cetyl trimethyl ammonium bromide - CTAB) were separately mixed with the latexes by magnetic stirring. After evaporation of the solvent, the nanocomposites were characterized by scanning (SEM) and transmission (TEM) electron microscopies and atomic force microscopy (AFM) in different modes; X ray diffraction; Raman spectroscopy and infrared spectroscopy. Thermal, electrical and mechanical properties were evaluated using thermogravimetric analysis (TGA), resistivity measurements (4- points) and dynamic thermal mechanical analysis (DTMA). The results indicate changes in the structural organization of polymer depending on the amount and type of filler on the sample. The good dispersion and adhesion between the nanostructures and the polymers were proved by AFM, TEM and SEM images. Different modes of AFM provided important information related, morphology, interaction mechanisms and properties of the materials obtained. The formation of interconnected filler networks inside the polymer matrices provided significant improvements in some properties. The multifunctional material obtained presented new electrical, mechanical and chemical properties, modulated according to the nature of the latex and the type of graphene specie used, making these materials show a great potential for applications in a large number of systems.

Key-words: Nanocomposites, polymeric latexes, graphene and graphene oxide.

Lista de figuras

Figura 1. Representação esquemática de estruturas de diferentes formas de carbono elementar: (a) diamante; (b) carbono desordenado (amorfo); (c) grafeno; (d) grafite; (e) fulereno-C ₆₀ e (f) nanotubo de carbono.	16
Figura 2. Estrutura do Grafeno.....	18
Figura 3. Diversas formas de arranjo de uma folha de grafeno para formar os nanotubos de carbono, o grafite, ou o fulereno. ²²	19
Figura 4. Representação esquemática da obtenção do grafeno quimicamente reduzido a partir da oxidação do grafite. Figura adaptada de ³⁸	21
Figura 5. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de uma monocamada de rGO mostrando a multiplicidade de domínios na estrutura grafítica. Adaptado da referência ⁴⁰	22
Figura 6. Estrutura do óxido de Grafeno	24
Figura 7. Fotografias de frascos contendo (a) somente água e dispersões de grafeno estabilizadas em soluções aquosas de (b) taurodesoxicolato de sódio hidrato -TDOC, (c) ácido pireno-butírico-PBA (d), 3-[(3-Cloroamidopropil) dimetil amônio]-1-propanosulfonato-CHAPS (e), Brij 700 (f) e P-123. (g) Espectro típico de absorção no UV-Vis de uma dispersão de grafeno em água e (h) Concentração de grafeno em dispersões aquosas alcançados através da utilização de diferentes agentes tensioativos, tal como estimado a partir de medidas de absorção no UV-Vis. Adaptado da referência ⁴⁷	25
Figura 8. Estrutura do poli (<i>cis</i> -1,4-isopreno).	30
Figura 9. Estrutura dos monômeros que compõem o poli (estireno <i>co</i> -acrilato de butila). 37	
Figura 10. Fluxograma geral usado na preparação dos nanocompósitos de látices e espécies de grafeno.	41
Figura 11. Difratoogramas de raios X dos (a) grafite, (b) óxidos de grafite, (c) óxidos de grafeno e (d) grafenos.....	48
Figura 12. Espectros Raman para as amostras de grafite, óxidos de grafite, óxidos de grafeno e grafenos.....	49
Figura 13. Espectros de FTIR-ATR das amostras de GO e rGO utilizados no trabalho....	50
Figura 14. Curvas de TGA das espécies de grafeno utilizadas nesse trabalho (a) GO e rGO1 e (b) GO2 e rGO2, juntamente com a curva do grafite de origem.	51
Figura 15. Imagens de MEV das amostras: (a) GO1; (b) rGO1; (c) GO2 e (d) rGO2.....	53

Figura 16. Imagens de AFM modo topográfico das amostras: (a) GO1; (b) rGO1; (c) GO2 e (d) rGO2.....	54
Figura 17. (a) Espectros de absorção UV-Vis de dispersões aquosas contendo diferentes concentrações de óxido de grafeno, cujas fotografias estão mostradas em (b); e (c) curva analítica construída a partir da interpolação das concentrações dessas dispersões e dos seus máximos de absorção em 228 nm.....	55
Figura 18. Espectros de absorção UV-Vis de dispersões de grafeno em (a) SDS, (b) CTAB e (c) GA em função do tempo de sonicação, e (d) evolução do máximo de absorbância em 260 nm das dispersões coloidais de grafeno em função do tempo de sonicação. .	57
Figura 19. Espectros UV-VIS das dispersões de rGO em soluções aquosas (0.5% m.v ⁻¹) de CTAB, SDS e GA e fotografias dessas dispersões; (a) recém preparadas (2h de ultrassom) e (b) após 1 dia em repouso.	58
Figura 20. Imagens fotográficas (acima) e de microscopia ótica (abaixo) dos nanocompósitos preparados com o látex de borracha natural e rGO disperso nos três diferentes surfactantes.	59
Figura 21. Imagens de MEV de sessões transversais dos nanocompósitos preparados com o látex de NR e rGO disperso nos três diferentes surfactantes: (a-b) GA, (c-d) SDS e (e-f) CTAB.....	60
Figura 22. Imagens de AFM topográficas (a,c,e) e de microscopias de força Kelvin (b,d,f) dos nanocompósitos de látex de borracha natural e rGO disperso nos três diferentes surfactantes: (a-b) GA, (c-d) SDS e (e-f) CTAB. As imagens topográficas e de KFM foram obtidas simultaneamente e correspondem à mesma região.	62
Figura 23. Curvas de TGA, coletadas em atmosfera de ar sintético, da NR pura e nanocompósitos 2NRrGOCTAB, 2NRrGOSDS e 2NRrGOGA (a) e dos controles dos surfactantes e amostras NR/surfactantes sem rGO: (b) NR/CTAB, (c) NR/GA e (d) NR/SDS.	64
Figura 24. Curvas de tan δ em função da temperatura para (a) nanocompósitos com os diferentes surfactantes e (b) nanocompósito NRrGOCTAB, curva deconvoluída.....	66
Figura 25. Curvas comparativas de tan δ em função da temperatura para NR pura, nanocompósitos com os diferentes surfactantes e NR somente com os surfactantes sem rGO (a) CTAB, (b) GA e (c) SDS.	66
Figura 26. Curvas de módulo de armazenamento (a) módulo de perda (b), obtidas por DMA, para a NR e para os nanocompósitos com os diferentes surfactantes.	67

Figura 27. Gráfico comparando os aumentos de E' e E'' , à 20°C, obtidos por DMA para NR e para os nanocompósitos com os diferentes surfactantes. Os valores acima das barras representam as porcentagens de aumento comparado ao NR pura.	67
Figura 28. Fotografias da borracha natural (a) e do <i>PS-co-PBA</i> (b) e seus respectivos nanocompósitos com GO ou rGO.	68
Figura 29. Imagens panorâmicas de MEV da secção de corte transversal do nanocompósitos (a) 2NRGO e (d) 2NRrGO; (b,c) detalhes da superfície da amostra 2NRGO; (e,f) detalhes da superfície da amostra 2NRrGO.	69
Figura 30. Imagens de MEV da secção de corte transversal do nanocompósitos 0.5SAGO (a-c), 2SAGO (e-g) e 5SAGO (h-j).	70
Figura 31. Imagens de MEV da secção de corte transversal do nanocompósitos 0.5SArGO (a-c), 2SArGO (e-f) e 5SArGO (h-i).	71
Figura 32. Imagens de AFM: (a,b) NR pura; (c,d) amostra 5NRGO, (e,f) amostra 5NRrGO (a,c,e) imagens topográficas; (b,d,f) imagens de contraste de fase.	73
Figura 33. Imagens de AFM: (a,b) <i>PS-co-PBA</i> puro; (c,d) amostra 5SAGO, (e,f) amostra 5SArGO (a,c,e) imagens topográficas; (b,d,f) imagens de contraste de fase.	74
Figura 34. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de cortes obtidos por criomicrotomia dos filmes: 2NRrGO (a) e 2NRGO (b).	75
Figura 35. Imagens MET (a,d); imagens topográficas de AFM (b,e); imagens de KFM (c,f); de dispersões diluídas das misturas dos nanocompósitos 1NRGO (a-c) e 1NRrGO (d-f).	77
Figura 36. Imagens MET (a) e mapas elementares: de carbono (b) e de nitrogênio (c) da amostra 1NRrGO recém preparada.	78
Figura 37. Imagens MEV (a, d), imagens topográficas de AFM (b, e) e imagens de KFM (c, f) de dispersões diluídas das misturas dos nanocompósitos 1SArGO (a-c) e 1SAGO (d-f).	78
Figura 38. Espectros Raman (632,8 nm) da borracha natural, GO e rGO e nanocompósitos tipo: (a-c) NRGO e (d-f) NRrGO. (b-e) Detalhes das regiões de 1000 à 1800 cm^{-1} . (c-f) Detalhes das regiões de 2780 à 3050 cm^{-1}	80
Figura 39. Espectros Raman deconvoluídos (Lorentz) (632,8 nm) na região de 1000 à 1800 cm^{-1} ; (a) borracha natural e nanocompósitos; (b) 0,5NRGO, (c) 1NRGO, (d) 2NRGO e (e) GO.	82

Figura 40. Espectros Raman deconvoluídos (Lorentz) (632,8 nm) na região de 1000 à 1800 cm^{-1} nanocompósitos; (a) 0,5NRrGO, (b) 1NRrGO, (c) 2NRrGO, (d) 10NRrGO e (e) rGO	82
Figura 41. Modelo do efeito da secagem do filme de látex na deformação da folha de grafeno.	83
Figura 42. Espectros Raman deconvoluídos (Lorentz) (632,8 nm) na região de 2775 à 3025 cm^{-1} ; (a) borracha natural e nanocompósitos; (b) 0,5NRGO, (c) 1NRGO, (d) 2NRGO, (e) 0,5NRrGO, (f) 1NRrGO e (g) 2NRrGO.	84
Figura 43. (a) Espectros de FTIR-ATR da borracha natural e dos nanocompósitos contendo GO, região de 4000-600 cm^{-1} e (b) detalhe para da região de 3000-2780 cm^{-1}	86
Figura 44. Espectros de FTIR-ATR da borracha natural e dos nanocompósitos contendo rGO (a) de 4000-600 cm^{-1} , detalhes para as regiões de (b) de 1650-1300 cm^{-1} ; (c) de 3050-2780 cm^{-1} e (d) 1200-800 cm^{-1}	86
Figura 45. (a) Espectros de FTIR-ATR da borracha natural e dos nanocompósitos região de 3000-2780 cm^{-1} ; deconvoluções dos espectros da: (b) NR, (c) 0,5NRrGO, (d) 1NRrGO (e) 2NRrGO e (f) 10NRrGO.....	88
Figura 46. Espectros de FTIR-ATR da NR durante diferentes graus de deformação axial, nas regiões de (a) 3000-2780 cm^{-1} e (c) 900 -775 cm^{-1} ; (b) Deconvoluções dos espectros da borracha natural relaxada ($\alpha=0$) e após deformada 400% ($\alpha=4$).	90
Figura 47. Modelos conformacionais da NR usados nos cálculos de estabilidade energética em função do alinhamento da cadeia; (a) modelo curvado e (b) modelo linear.....	91
Figura 48. Exemplos de alguns dos modelos do arranjo do poli (<i>cis</i> -1,4-isopreno) sobre folhas de grafeno em diferentes direções <i>zig-zag</i> (<i>ZZ</i>) e <i>arm chair</i> (<i>AC</i>), usados nos cálculos teóricos.	92
Figura 49. Gráfico correlacionando energia do sistema grafeno/poli (<i>cis</i> -1,4-isopreno) com todas as configurações testadas nos cálculos teóricos com diferentes distâncias entre a folha e o polímero.....	93
Figura 50. Modelos teóricos mais estáveis do arranjo do poli (<i>cis</i> -1,4-isopreno) sobre folhas de grafeno em diferentes direções <i>zig-zag</i> e <i>arm-chair</i>	94
Figura 51. Espectros FTIR-ATR do poli (estireno <i>co</i> -acrilato de butila) e dos nanocompósitos do tipo (a) SArGO juntamente com o do rGO, em (b) e seu detalhe de 3050 à 2780 cm^{-1} e (c) SAGO juntamente com o GO e em (d) seu detalhe de 3050 à 2780 cm^{-1}	96

Figura 52. Espectros Raman da <i>PS-co-PBA</i> e nanocompósitos preparados com (a) rGO e (c) GO. (b) Detalhe da região de 1500-1700 cm^{-1} evidenciada em “a”.....	98
Figura 53. Difratoformas de raios X da borracha Natural e (a) amostras NRrGO juntamente com o CTAB e amostra controle NRCTAB.e (b) amostras NRGO.....	100
Figura 54. Esquema mostrando as duas propostas de alinhamento da cadeia do poli (<i>cis</i> -1,4-isopreno). (I) entre os planos formados pelo alinhamento da parte apolar do CTAB e (II) diretamente sobre a folha do grafeno.	101
Figura 55. (a) Difratoformas de raios X da NR sem deformação ($\alpha=0$) após razão de extensão de $\alpha=4$. (b) grau de cristalinidade dos nanocompósitos tipo NRrGO em função do aumento do teor de rGO.	102
Figura 56. Difratoformas de raios X do <i>PS-co-PAB</i> e dos nanocompósitos (a) SArGO e (b) SAGO.	103
Figura 57. Curvas de TGA da (a) Borracha Natural e dos nanocompósitos tipo NRrGO; (b) NRGO e <i>PS-co-PBA</i> puro e nanocompósitos tipo (c) SAGO e (d) SArGO coletadas em atmosfera de ar sintético.	104
Figura 58. Efeito do aumento da concentração de grafeno e óxido de grafeno na resistividade elétrica dos nanocompósitos de borracha natural (a) e poli (estireno <i>co</i> -acrilato de butila) (b).	106
Figura 59. Curvas de $\tan \delta$ (a,b) e módulo de armazenamento(c) e módulo de perda (e,f) para a NR e nanocompósitos com (b,e) GO e (a) rGO. (d) evolução do módulo de armazenamento (20°C) em função do aumento do teor das espécies de grafeno.....	108
Figura 60. Curvas de $\tan \delta$ (a, b); módulo de armazenamento (c,d) e curvas de módulo de perda (e, f) para o <i>PS-co-PBA</i> puro e nanocompósitos SAGO (a,c,e) e SArGO (b,d,f).	110
Figura 61. Esquema do modo de operação do LFM: cantilever varrendo lateralmente a superfície da amostra e sofrendo uma deformação lateral ao passar por uma região de material diferente.....	112
Figura 62. Imagens de (a) topografia e (b,d) LFM (b) traço (c) retraço da superfície da borracha natural.	113
Figura 63. Imagens de (a,d) topografia e de (b,c) LFM da superfície da amostra 5NRGO (b) traço, (c,e) retraço.	113
Figura 64. Imagens de (a,d) topografia e de (b,c,e) LFM da superfície da amostra 5NRrGO, (b) traço, (c,e) retraço.	114

Figura 65. Imagens de (a,c) topografia e de (b,d,e) LFM da superfície do PS- <i>co</i> -PAB. (b,d) traço, (e) retraço.....	115
Figura 66. Imagens de (a,c) topografia e de (b,d,e) LFM da superfície da amostra 5SAGO, (b,d) retraço, (e) traço.	116
Figura 67. Imagens de (a,c) topografia e de (b,d,e) LFM da superfície da amostra 5SArGO. (b,d) retraço, (e) traço.	117
Figura 68. Representação do princípio de funcionamento do FMM: a sonda oscila em contato com a superfície da amostra e as regiões mais duras provocam uma maior deflexão, aumentando a amplitude do sinal no detector levando a formação da imagem. ¹³⁷	118
Figura 69. Imagens (a, c) topográficas de AFM e (b, d) força modulada das superfícies dos nanocompósitos (a, b) 5NRrGO e (c, d) 5NRGO.....	119
Figura 70. Imagens (a, c) topográficas de AFM e (b, d) força modulada das superfícies dos nanocompósitos (a, b) 5SAGO e (c, d) 5SArGO.	119
Figura 71. Curvas de sorção de xileno para: (a) NR e (c) <i>PS-co-PBA</i> puros e nanocompósitos com GO e rGO. Gráficos mostrando a relação do ganho de massa, após 60 minutos, em função do teor das nanoestruturas nas amostras com (b) NR e (d) <i>PS-co-PBA</i>	120
Figura 72. Imagens fotográficas dos corpos de prova durante o ensaio de sorção polímeros puros e nanocompósitos com 2% de GO ou rGO (a) borracha natural no início (t = 0) e após 60 minutos de sorção de xileno, isopropanol e água (b) <i>PS-co-PBA</i> no início (t = 0) e após 60 minutos de sorção de xileno.....	122
Figura 74. Curvas de sorção de água para (a) NR; (c) <i>PS-co-PBA</i> puros e nanocompósitos com GO e rGO. Gráficos mostrando a relação do ganho de massa, após 60 minutos, em função do teor das nanoestruturas nas amostras com (b) NR e (d) <i>PS-co-PBA</i>	122
Figura 74. Curvas de sorção de isopropanol para (a) NR; (c) <i>PS-co-PBA</i> puros e nanocompósitos com GO e rGO. Gráficos mostrando a relação do ganho de massa, após 60 minutos, em função do teor das nanoestruturas nas amostras com (b) NR e (d) <i>PS-co-PBA</i>	123
Figura 75. Aspecto físico (esquerda) e porcentagem de degradação dos materiais no período de 12 meses.....	124
Figura 76. Espectros FTIR-ATR da (a) borracha natural pura (b) nanocompósito 2NRrGO e (c) nanocompósito 2NRGO em função do tempo de biodegradação.	126

Figura 77. Espectros Raman da (a) borracha natural pura (b) nanocompósito 2NRrGO e (c) nanocompósito 2NRGO em função do tempo de biodegradação..... **126**

Lista de Tabelas

Tabela 1. Resumo das principais técnicas de obtenção de grafeno, com as principais características, vantagens e desvantagens dos materiais obtidos.	23
Tabela 2. Condições de preparo das amostras de nanocompósitos de borracha natural	39
Tabela 3. Condições de preparo das amostras de nanocompósitos com o látex PS- <i>co</i> -PBA	40
Tabela 4. Eventos de perda de massa dos materiais presentes nas reações de obtenção de rGO.	52
Tabela 5. Atribuições tentativas das bandas observadas nos espectros Raman e FTIR das amostras de NR e nanocompósitos de borracha natural.	81
Tabela 6. Posições das bandas dos carbonos no GO e rGO e nanocompósitos (632,8 nm).	83
Tabela 7. Mudanças observadas nas posições das bandas da NR nos espectros Raman em função da adição de 2% de rGO.	85
Tabela 8. Atribuições das bandas associadas aos componentes minoritários do látex de NR identificadas nos espectros FTIR das amostras de NR pura e nanocompósitos.	87
Tabela 9. Mudanças observadas nas posições das bandas da NR nos espectros FTIR-ATR em função da adição de 10% de rGO.	89
Tabela 10. Atribuições tentativas das bandas identificadas nos espectros Raman observadas nos nanocompósitos de poli(estireno <i>co</i> -acrilato de butila).	97
Tabela 11. Atribuições tentativas das bandas identificadas nos espectros Raman observadas nos nanocompósitos de poli(estireno <i>co</i> -acrilato de butila).	99
Tabela 12. Posições e relações entre as bandas dos GO e rGO e nanocompósitos.	99
Tabela 13. Faixas de temperatura de perda de massa e porcentagens de perda de massa determinados a partir das curvas de TGA.	105
Tabela 14. Propriedades mecânicas obtidas por DMA para a borracha natural e nanocompósitos com rGO e GO.	109

Lista de Abreviaturas

AFM- microscopia de força atômica

B.E.T - Brunauer, Emmett e Teller, modelo para determinação da área superficial específica

CTAB- brometo de cetiltriethylamônio

CVD - deposição química de vapor

DMA- análises dinâmico mecânicas

DRX- difratometria de raios X

E' - módulo de armazenamento

E''- módulo de perda

FFM- microscopia de força modulada

FTIR-ATR - espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier acoplada com reflectância total atenuada.

GA- goma arábica

GO- óxido de grafeno

Gr-O- óxido de grafite

KFM- microscopia de força Kelvin

LFM- Microscopia de força lateral

MET-microscopia eletrônica de transmissão

MEV- microscopia eletrônica de varredura

MWCNT- nanotubos de carbono de múltiplas camadas

NR- borracha natural

NRGO nanocompósitos de borracha natural e óxido de grafeno

NRrGO nanocompósitos de borracha natural e óxido de grafeno reduzido

NTC- nanotubos de carbono

PEAD- polietileno de alta densidade

PS-co-PBA - poli(estireno-co-acrilato de butila)

rGO- óxido de grafeno reduzido

SAGO- nanocompósitos de poli(estireno-co-acrilato de butila) e óxido de grafeno

SArGO- nanocompósitos de poli(estireno-co-acrilato de butila) e óxido de grafeno reduzido

SBR - estireno-butadieno

SDS – dodecil sulfato de sódio

SEPM - microscopia de varredura de potencial elétrico

SWCNT- nanotubos de carbono de parede única

$\tan \delta$ - fator de perda ou “*damping*”

T_g - temperatura de transição vítrea

TGA – análises termogravimétricas

Sumário

Agradecimentos.....	5
Resumo	i
Abstract.....	ii
Lista de figuras	iii
Lista de Tabelas.....	x
Lista de Abreviaturas.....	xi
1 INTRODUÇÃO.....	15
1.1 Materiais nanocompósitos multifuncionais	15
1.2 Materiais de carbono.....	16
1.3 Espécies de grafeno.....	18
1.3.1 Métodos de Síntese do Grafeno	20
1.3.2 Óxido de grafeno.....	23
1.4 Dispersão de espécies de grafeno	24
1.4 Nanocompósitos poliméricos com espécies de grafeno.....	26
1.5 Nanocompósitos de látices poliméricos com espécies de grafeno.....	29
1.6 Látex de borracha natural.....	29
1.7 Látices sintéticos.....	32
2 OBJETIVOS.....	34
3 EXPERIMENTAL	35
3.1 Síntese do óxido de grafite (Gr-O).....	35
3.2 Síntese do óxido de grafeno reduzido (rGO).....	35
3.3 Preparo das dispersões aquosas	36
3.3.1 Óxido de grafeno.....	36
3.3.2 Grafeno.....	37
3.4 Preparo dos nanocompósitos.....	37
3.4.1 Nanocompósitos de borracha natural e óxido de grafeno (NRGO)	38
3.4.2 Nanocompósitos de borracha natural e óxido de grafeno reduzido (NRrGO)....	38
3.4.3 Nanocompósitos de PS-co-PBA e óxido de grafeno (SAGO)	39
3.4.4 Nanocompósitos de PS-co-PBA e óxido de grafeno reduzido (SArGO).....	40
3.5 Técnicas de Caracterização.....	41
3.5.1 Difractometria de raios X (DRX)	41
3.5.2 Espectrofotometria UV-Vis	41
3.5.3 Espectroscopia Raman	42
3.5.6 Espectroscopia no infravermelho (FTIR).....	42

3.5.7	Análises termogravimétricas	42
3.5.8	Titulação potenciométrica	42
3.5.9	Medidas de área superficial (B.E.T).....	43
3.5.10	Microscopia eletrônica de varredura	43
3.5.11	Microscopia eletrônica de transmissão	43
3.5.12	Microscopia de força atômica	44
3.5.13	Medidas de resistividade elétrica por técnica das quatro pontas.....	45
3.5.14	Ensaio dinâmico mecânico (DMA).....	45
3.5.15	Ensaio de biodegradabilidade	45
3.5.16	Ensaio de sorção	45
3.5.17	Cálculos teóricos	46
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1	Síntese e caracterização das espécies de grafeno.....	47
4.2	Dispersões das espécies de grafeno em meio aquoso	54
4.2.1	Dispersão do óxido de grafeno.....	54
4.2.2	Dispersão de grafeno em água	56
4.3	Efeito do surfactante em nanocompósitos com rGO e látex de borracha natural.....	59
4.3.1	Morfologia dos nanocompósitos preparados com diferentes surfactantes.....	59
4.3.2	Propriedades	63
4.4	Nanocompósitos de látices de NR e de PS-co-PBA com as espécies de grafeno - efeito do teor da nanoestrutura.....	68
4.4.1	Morfologia.....	68
4.4.2	Caracterização espectroscópica.....	79
4.4.3	Grau de cristalinidade dos nanocompósitos	100
4.4.4	Propriedades dos nanocompósitos	103
4.4.4	Ensaio de sorção	120
4.4.5	Biodegradabilidade	124
5	CONCLUSÕES & PERSPECTIVAS	127
	REFERENCIAS	128

1 INTRODUÇÃO

1.1 Materiais nanocompósitos multifuncionais

Um compósito consiste em um material multifásico, formado pela mistura de dois ou mais componentes com naturezas distintas, que quando juntos apresentam forte caráter sinérgico, imprimindo assim novas propriedades ao material originado da mistura. Um compósito exibe além das propriedades inerentes de cada constituinte, propriedades intermediárias associadas à formação de uma região interfacial. Quando um compósito é formado por ao menos um de seus componentes em escala nanométrica, este passa a ser referido por nanocompósito.¹ Devido à sua estrutura nanométrica, esses materiais nanocompósitos podem apresentar propriedades únicas, diferentes dos compósitos convencionais e dos seus constituintes.

O forte crescimento da utilização de materiais nanocompósitos, nas mais diferentes aplicações, tem sido grandemente influenciado por requisitos de multifuncionalidade, levando à um novo conceito, os chamados materiais nanocompósitos multifuncionais. Os materiais nanocompósitos multifuncionais são aqueles que além de melhorarem uma função primária (propriedade já existente no material) ou apresentar alguma nova função são capazes de executar mais de uma dessas funções simultaneamente ou sequencialmente no tempo.² O exemplo mais clássico de um material multifuncional consiste uma simples peça de cutelaria, o “canivete suíço”, criado pelo exército suíço para que fosse versátil, leve e fácil de transportar, mas que simultaneamente fosse bastante resistente. Ou seja, um único objeto robusto que reúne um variado conjunto de ferramentais capaz de desempenhar diferentes funções.

Está se tornando cada vez mais evidente que os compósitos nanoestruturados podem produzir e/ou melhorar a multifuncionalidade de maneiras que compósitos convencionais não são capazes.³ Isso faz com que a síntese e estudo das propriedades de nanocompósitos multifuncionais tornem-se segmentos com perspectivas fascinantes no campo das mais diversas ciências, gerando novas tecnologias e oportunidades de negócios.

Grande parte dos trabalhos publicados desde 2000 envolvendo o assunto, abordam majoritariamente nanocompósitos poliméricos,⁴⁻⁶ nanomateriais⁷ e nanoestruturas⁸. Já as funções de interesse incluem propriedades estruturais como: força, rigidez, tenacidade à fratura, amortecimento; e propriedade não estruturais como: condutividade elétrica e/ou

térmica, captação e armazenamento de energia, blindagem de interferência eletromagnética (EMI), sensoriamento, reciclabilidade e biodegradação.⁹

Muitos desses estudos são impulsionados diretamente aos materiais usados em aplicações estruturais como nas indústrias automotiva,¹⁰ aeroespacial¹¹ e de eletroeletrônicos, e mais recentemente em aplicações biomédicas^{12, 13} como desenvolvimento de braços robôs, mãos artificiais, garras, biomembranas e transporte de medicamentos.¹⁴

Em se tratando especificamente da obtenção de materiais poliméricos multifuncionais, nanomateriais dos mais diferentes tipos e morfologias têm sido empregados como cargas de preenchimento. Estes materiais em escala nanométrica incluem desde partículas esféricas (como sílica ou titânia), materiais lamelares (tais como silicatos e argilominerais) e diferentes formas de carbono, como carbono amorfo, fibra de carbono, nanotubos de carbono (NTCs) e mais recentemente espécies de grafeno (óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido, nanofitas de grafeno, entre outros).⁵

1.2 Materiais de carbono

O carbono é um dos elementos mais abundantes existentes na natureza (aproximadamente 0,2% em massa) e pode ser encontrado em diversas formas alotrópicas estáveis (Figura 1), que variam do diamante, o carbono amorfo, grafite, nanotubo de carbono, fulereno e o grafeno.¹⁵

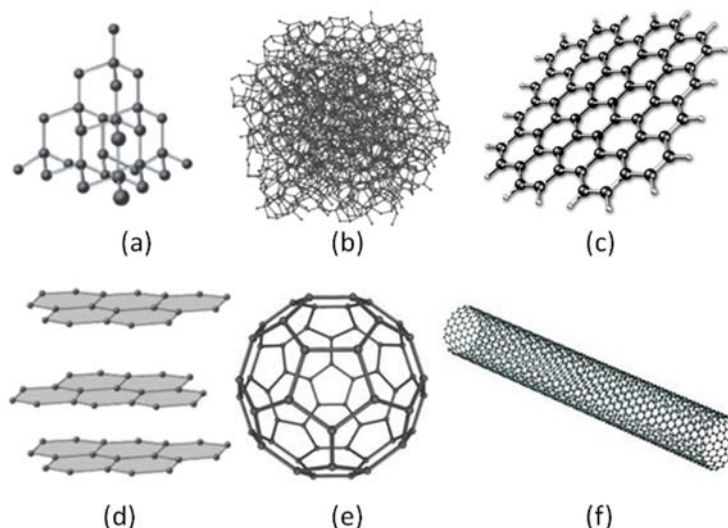


Figura 1. Representação esquemática de estruturas de diferentes formas de carbono elementar: (a) diamante; (b) carbono desordenado (amorfo); (c) grafeno; (d) grafite; (e) fulereno-C₆₀ e (f) nanotubo de carbono.

No diamante (Figura 1a) os átomos de carbono estão covalentemente ligados a outros quatro átomos de carbono formando um tetraedro regular, com distância interatômica de 1,54 Å, apresentando hibridização sp^3 .

O carbono amorfo (Figura 1b) é um tipo de carbono desordenado, podendo apresentar alguma ordem cristalina a curta distância. É caracterizado pela mistura de carbonos tipo sp^3 e sp^2 , contendo ligações incompletas.¹⁶ Historicamente, o termo carbono "amorfo" foi usado para descrever materiais carbonosos encontrados na fuligem e no carvão que não poderiam ser categorizados como diamante ou grafite.

O grafeno (Figura 1c) consiste em uma folha plana de átomos de carbono com hibridização sp^2 , densamente compactados e com espessura de apenas um átomo, configurados em uma estrutura cristalina hexagonal semelhante a favos-de-mel. Mais à frente discutiremos mais detalhadamente esse material.

A estrutura cristalina do grafite (Figura 1d) é formada pelo empilhamento de camadas de grafeno, onde os átomos de carbono são ligados covalentemente, distanciando-se uns dos outros por 1,42 Å. A distância interplanar é de 3,35 Å e as interações existentes são do tipo van der Waals.

Os fulerenos (Figura 1e), apresentados pela primeira vez em 1985 por Kroto *et. al.*,¹⁷ são moléculas altamente estáveis constituídas por átomos de carbono com hibridização sp^2 , onde a forma mais estável é o C_{60} . A estabilidade dos fulerenos (C_{60}) está associada à sua estrutura simétrica que consiste de um icosaedro regular truncado, onde os átomos de carbono estão distribuídos em pentágonos e hexágonos, formando uma espécie de bola de futebol.^{15, 18}

Descritos inicialmente em 1991,¹⁹ os nanotubos de carbono (NTC) (Figura 1f) apresentam propriedades químicas e físicas excepcionais, derivadas da combinação de sua morfologia, estrutura e tamanho. O nanotubo de carbono pode ser representado esquematicamente pelo enrolamento de forma cilíndrica e concêntrica de uma folha de grafeno, de modo a apresentar diâmetro nanométrico e comprimento na ordem de micrômetros ou centímetros. Os NTCs são considerados materiais unidimensionais (1D) modelo, devido à sua alta razão de aspecto (relação comprimento/diâmetro). Do ponto de vista estrutural os NTCs podem ser divididos em duas classes: nanotubos de carbono de camada única ou simples (*SWCNTs- single-walled carbon nanotubes*), formados pelo enrolamento de uma única folha de grafeno e nanotubos de carbono de camadas múltiplas

(*MWCNTs- multi-walled carbon nanotubes*), formados pelo enrolamento de duas ou mais camadas concêntricas de grafeno.

1.3 Espécies de grafeno

O grafeno (Figura 2) em sua essência, consiste em um plano atômico isolado de grafite e sob essa perspectiva, tem sido conhecido teoricamente desde a invenção da cristalografia de raios X. Esse termo “grafeno” foi usado pela primeira vez por Hanns-Peter Boehm em 1962, como sendo uma combinação de grafite e o sufixo-eno. Desde meados dos anos 70, como afirmava Mermin,²⁰ acreditava-se, a partir de evidências matemáticas, que cristais estritamente bidimensionais não seriam termodinamicamente estáveis e portanto impossíveis de serem obtidos. No entanto, em 2004 o grupo de Andre Geim e Konstantin Novoselov da Universidade de Manchester, num processo de “*peeling*” do grafite isolou e caracterizou pela primeira vez monocamadas de grafeno.²¹ Por esse trabalho, e outras contribuições inovadoras com grafeno,^{22,23} Geim e Novoselov receberam em 2010 o Prêmio Nobel de Física.

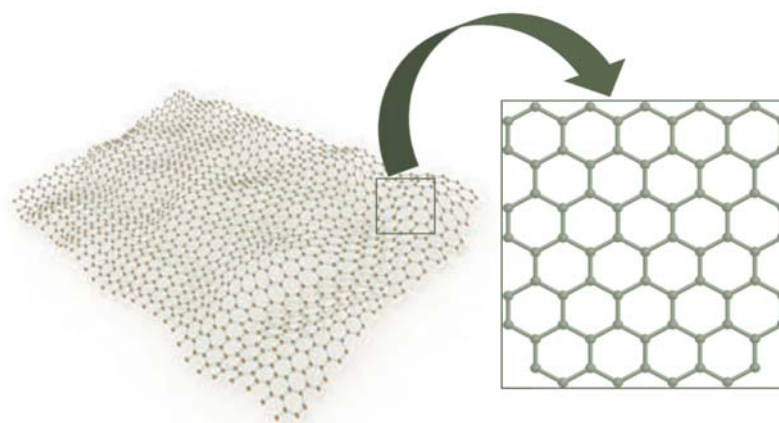


Figura 2. Estrutura do Grafeno

Estruturalmente o grafeno consiste basicamente em uma folha bidimensional formada por hexágonos de átomos de carbono com hibridização sp^2 , em que os átomos de carbono fazem 3 ligações covalentes um com os outros (ligações tipo σ) formando um ângulo de 120° . O outro orbital $2p_z$, que é perpendicular ao plano do grafeno, forma a ligação π . Os elétrons desse orbital p_z estão mais fracamente ligados ao átomo e podem, assim, se locomover na rede cristalina ou serem excitados para níveis eletrônicos mais energéticos.²⁴

Como mostrado na Figura 3, a rede estendida do grafeno pode ser considerado o bloco básico de construção de outros alótropos importantes, como o grafite, o fulereno e os nanotubos de carbono.

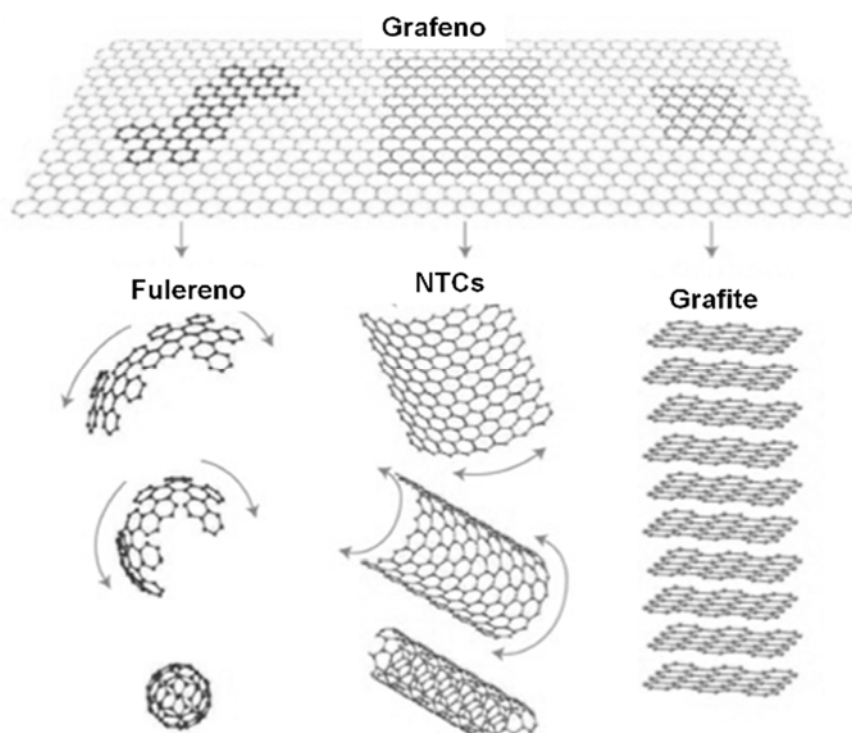


Figura 3. Diversas formas de arranjo de uma folha de grafeno para formar os nanotubos de carbono, o grafite, ou o fulereno.²²

O que mais chama atenção no grafeno é a grande variedade de propriedades únicas e intrigantes que esse material apresenta. Entre os materiais conhecidos, o grafeno é o mais fino; possui resistência mecânica, aproximadamente 100 vezes maior que a do aço, com um módulo de Young chegando a 1TPa, resistência à ruptura chegando à $40 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, atingindo o limite teórico, e podendo ainda ser esticado elasticamente até 20%, valor superior a qualquer outro cristal.²⁵ O grafeno consegue suportar uma densidade de corrente de $250.000 \text{ cm}^2\cdot\text{Vs}^{-1}$,²⁶ seis ordens de grandeza maior que a suportada pelo cobre; apresenta condutividade térmica recorde ($5000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)²⁷ e ainda é impermeável a gases. Apresenta ainda uma elevada transmitância ótica (aproximadamente 97% para uma única folha)²⁸, um efeito Hall quântico anômalo, e muitas outras propriedades intrigantes²⁹.

1.3.1 Métodos de Síntese do Grafeno

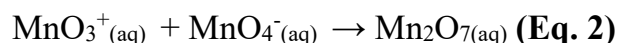
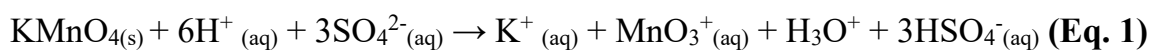
Apesar do intenso interesse e contínuo sucesso experimental ainda existe uma certa dificuldade em produzir de forma confiável amostras de grafeno com alta qualidade e grande quantidade.³⁰ Entre as principais rotas de obtenção do grafeno destacam-se a esfoliação e clivagem mecânica, esfoliação por intercalação de pequenas moléculas, deposição química de vapor (CVD), redução química do óxido de grafeno obtido através da oxidação química do grafite, síntese orgânica e *un-zipping* de nanotubos de carbono.

A esfoliação mecânica é um processo simples onde um grafite disponível comercialmente, pode ter suas folhas separadas mecanicamente de diversas formas como: o processo original, usado por Geim e colaboradores²³ usando fita adesiva; esfoliação usando solventes e ultrassom,³¹ ou ainda através da intercalação de moléculas de surfactantes.³¹ Esses métodos levam à formação de um grafeno de alta cristalinidade, mas com um baixíssimo rendimento.

Rotas como a deposição química de vapor e o crescimento epitaxial a partir do SiC, em sua maioria, resultam amostras de baixa uniformidade e com alta multiplicidade de domínios.³² Ambas as rotas produzem grafeno em baixa quantidade, e necessariamente depositadas em substratos (dos quais o grafeno, em alguns casos, não pode ser removido), inviabilizando o uso desse material em inúmeras aplicações.

Uma forma menos comum é a obtenção de grafeno quimicamente sintetizado, a partir de um precursor de carbono ou ainda através de uma síntese covalente assistida por superfícies.^{33, 34} Esses métodos permitem um elevado controle sobre a estrutura do grafeno produzido, mas, ainda apresentam algumas dificuldades, como limite bastante restrito do tamanho (a maior folha de grafeno, obtido por via química tem um diâmetro de 3,2 nm), e a quantidade de grafeno produzido.^{32, 33}

Alternativas para esses procedimentos incluem os métodos de oxidação química, que diferentemente dos métodos anteriores, são de baixo custo e de grande escalabilidade. Na literatura corrente os métodos mais comumente empregados na oxidação do grafite, visando a produção de grafeno, baseiam-se no procedimento desenvolvido por Hummers e Offeman³⁵ que envolve a combinação de agentes oxidantes como KMnO_4 e H_2SO_4 levando a formação de um super agente oxidante Mn_2O_7 , como mostram as reações equações químicas 1 e 2.³⁶



Variações dessa metodologia empregam ainda a adição de outros oxidantes como HNO_3 , H_2O_2 , KClO_3 e H_2CrO_4 , mudanças nas proporções entre os reagentes, presença de agentes intercalantes ou simplesmente variações nas condições de reação, resultam em óxidos de grafite com diferentes graus de oxidação.³⁷

A Figura 4 apresenta as etapas envolvidas no processo.

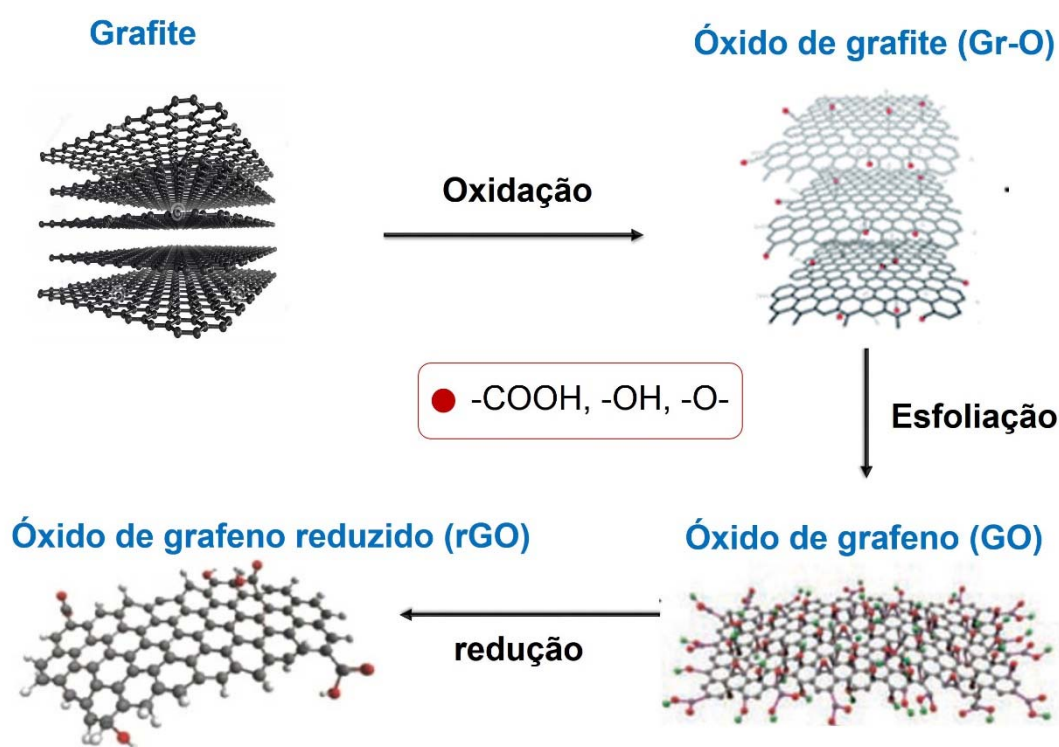


Figura 4. Representação esquemática da obtenção do grafeno quimicamente reduzido a partir da oxidação do grafite. Figura adaptada de ³⁸

Depois de oxidado e esfoliado, seja através de sonicação ou agitação mecânica, o grafite dá origem ao óxido de grafeno (GO), que depois de reduzido leva à formação do chamado óxido de grafeno reduzido (rGO - ou simplesmente grafeno). A redução do óxido de grafeno pode ser realizada através de meios químicos, com agentes redutores como NaBH_4 e hidrazina, meios térmicos ou eletroquímicos. Os três processos levam a produtos que se assemelham em diferentes graus ao grafeno *pristine* obtido por “peeling” do grafite,

particularmente em termos de propriedades elétricas, térmicas e mecânicas, bem como da sua morfologia da superfície.³⁶

Uma característica do grafeno obtido pelo método de Hummers é a presença de um elevado número de defeitos estruturais. Os principais defeitos encontrados consistem principalmente: *i*) na organização dos átomos de carbono na forma de pentágonos e heptágonos, conhecidas como estruturas do tipo *stone waled* (Figura 5), formando “ilhas” de grafeno perfeito (carbonos ligados hexagonalmente a outros carbonos com hibridização sp^2) circundadas de regiões defeituosas (carbonos ligados a outros carbonos com hibridizações diferentes de sp^2) e *ii*) na remanescência de grupamentos oxigenados pós redução.^{39, 40} Esses defeitos topológicos, assim como vacâncias, impurezas e funcionalização, podem introduzir importantes mudanças nas propriedades, principalmente eletrônicas, do grafeno.

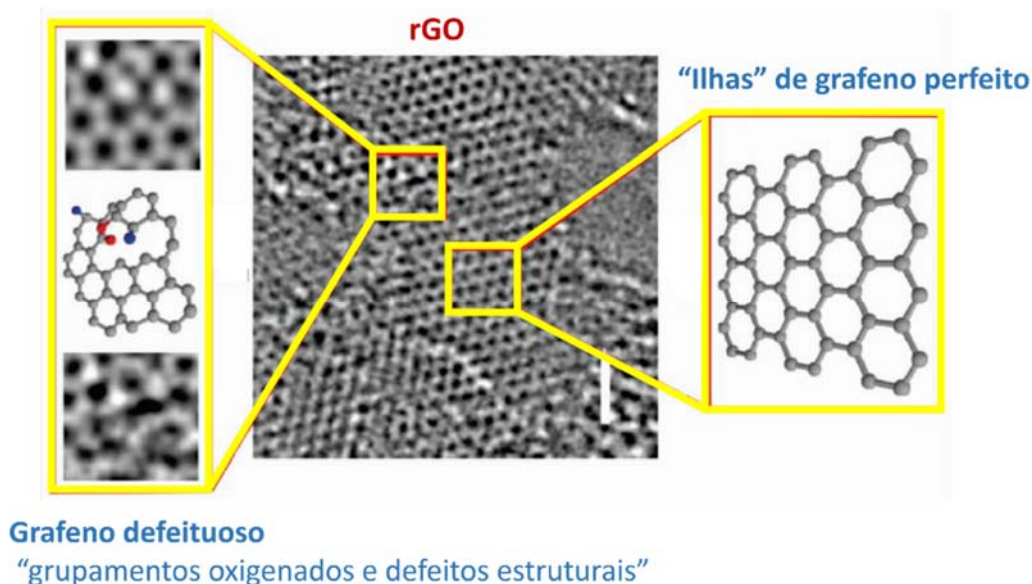


Figura 5. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução de uma monocamada de rGO mostrando a multiplicidade de domínios na estrutura gráfica. Adaptado da referência ⁴⁰.

As principais vantagens desse método são seu baixo custo e escalabilidade massiva. Além disso o material de partida é grafite simples e a técnica pode facilmente ser adaptada para a produção dos "grafenos quimicamente modificados". Um bom exemplo, disso é o óxido de grafeno (GO) que vem ganhando destaque principalmente no desenvolvimento de

materiais compósitos. Uma grande vantagem adicional é que a oxidação química do grafite é considerado o único método de síntese viável para a obtenção em escala industrial de nanocompósitos poliméricos.

A Tabela 1 mostra um resumo das principais técnicas de obtenção de grafeno, com as principais características, vantagens e desvantagens dos materiais obtidos.

Tabela 1. Resumo das principais técnicas de obtenção de grafeno, com as principais características, vantagens e desvantagens dos materiais obtidos.⁴¹

Método	Dimensões mais comuns		Vantagens	Desvantagens
	Espessura	Tamanho médio da folha		
<i>CVD</i>	monocamadas e poucas camadas	até cm	alta qualidade e folhas grandes	pouca quantidade
<i>arco elétrico</i>	mono-bi e poucas camadas	100 nm à poucos μm	produção de até 10g/h	baixo rendimento e presença de impurezas
<i>crescimento epitaxial em SiC</i>	poucas camadas	até cm	alta pureza e folhas grandes	baixíssimo rendimento
<i>unzipping de NTC</i>	múltiplas camadas	poucos μm (nanofitas)	controle do tamanho (depende do NTC usado)	alto custo
<i>redução de GO</i>	múltiplas camadas	μm	grande quantidade	grafeno com defeitos
<i>esfoliação mecânica</i>	monocamadas e poucas camadas	μm à cm	boa qualidade folhas grandes	baixíssimo rendimento
<i>esfoliação mecânica (sonicação)</i>	monocamadas e poucas camadas	μm	baixo custo boa qualidade	difícil separação e baixo rendimento

1.3.2 Óxido de grafeno

A folha de óxido de grafite, chamada de óxido de grafeno (Figura 6), é o produto de esfoliação química de grafite e é conhecida há mais de um século. É essencialmente uma folha de grafeno contendo grupamentos carboxílicos nas bordas e grupos hidroxílicos, fenólicos e principalmente epóxidos no plano basal. O GO é altamente dispersável em inúmeros solventes, principalmente em água, e tal capacidade é atribuída principalmente à sua borda ionizável contendo os grupos $-\text{COOH}$.⁴² A dispersibilidade máxima de óxido de

grafeno em solução varia de 1 a 4 mg por mL de água, fator importante para o processamento e posterior aplicação. Este valor depende tanto do solvente quanto do grau de funcionalização da superfície durante a oxidação. No seu plano basal, o GO é essencialmente hidrofóbico, formado por uma rede de ilhas de anéis policíclicos aromáticos de benzeno não oxidados. Dadas essas características o GO é visto como uma molécula anfifílica, com um plano basal em grande parte hidrofóbico e bordas hidrofílicas.⁴³

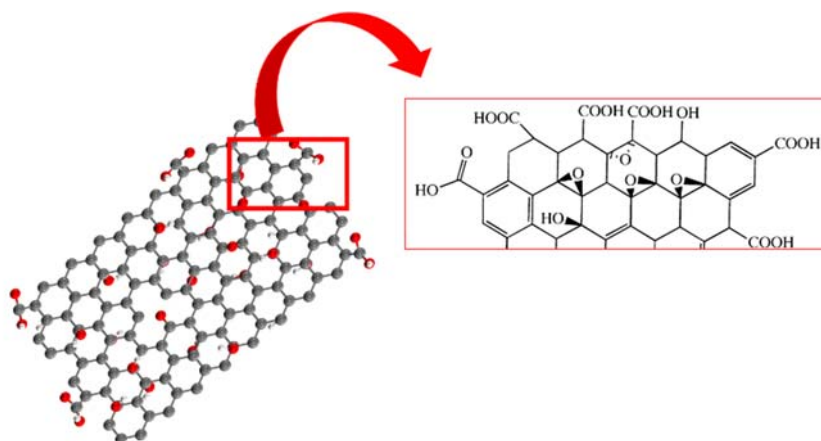


Figura 6. Estrutura do óxido de Grafeno

Graças a essas e outras características o óxido de grafeno tem ganhado destaque, assim como o grafeno, na preparação de inúmeros materiais, como por exemplo, nanocompósitos poliméricos,⁴⁴ sistemas de purificação de água,⁴⁵ como materiais com propriedades bactericidas,⁴⁶ como eletrodos dispositivos fotovoltaicos,⁴⁷ na área biomédica,⁴⁸ entre outros.

1.4 Dispersão de espécies de grafeno

As dispersões de grafeno são geralmente preparadas por meio da esfoliação do óxido de grafite, em meio aquoso ou orgânico, para se obter folhas de óxido de grafeno, e posterior redução química da dispersão. No entanto, esse rGO obtido, devido à grande área superficial e energia de superfície, tende a se aglomerar irreversivelmente, o que o torna difícil de dispersar nos mais diferentes solventes aumentando a dificuldade na aplicação. Nesse sentido uma das vertentes do estudo de grafeno concentra-se exclusivamente no estabelecimento de boas e estáveis dispersões desse material nos mais diversos meios.^{49,50}

⁵¹ No entanto a obtenção de tais dispersões não é um processo trivial, principalmente em se tratando de água como solvente.

Estudos têm demonstrado que o grafeno pode ser estabilizado coloidalmente em meios aquosos e orgânicos, com o auxílio de agentes dispersantes adequados (agentes tensioativos, polímeros, biomoléculas, etc.). Guardia *et. al.*⁵² por exemplo, com auxílio de ultrassonicação, prepararam inúmeras dispersões aquosas de grafeno em uma série de diferentes surfactantes iônicos e não-iônicos (Figura 7), obtendo com sucesso dispersões com concentrações de grafeno próximas à $1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, mostrando a alta eficiência dos surfactantes como dispersante do grafeno.

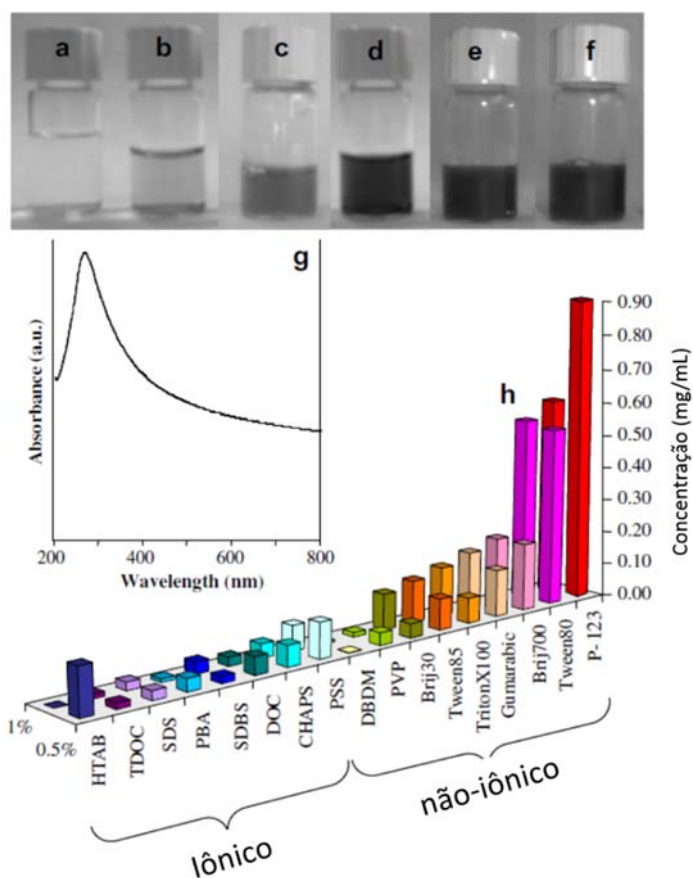


Figura 7. Fotografias de frascos contendo (a) somente água e dispersões de grafeno estabilizadas em soluções aquosas de (b) taurodesoxicolato de sódio hidratado -TDOC, (c) ácido pireno-butírico-PBA (d), 3-[(3-Cloroamidopropil) dimetil amônio]-1-propanosulfonato-CHAPS (e), Brij 700 (f) e P-123. (g) Espectro típico de absorção no UV-Vis de uma dispersão de grafeno em água e (h) Concentração de grafeno em dispersões aquosas alcançados através da utilização de diferentes agentes tensioativos, tal como estimado a partir de medidas de absorção no UV-Vis. Adaptado da referência 47.

Li *et.al.*⁵³ mostraram a possibilidade de formação de dispersões aquosas estáveis através de estabilização eletrostática utilizando hidróxido de amônio, logo após a redução, garantindo assim a produção de uma dispersão contendo um grafeno livre da presença de qualquer substância na sua superfície. Kang *et.al.*⁵⁴ usando um polissacarídeo de uma goma gelana, conseguiram de forma fácil e ambientalmente amigável reduzir e estabilizar o grafeno em uma única etapa, servindo como base para a preparação de nanocompósitos com nanopartículas de Pt, Cu e Au com ótima homogeneidade e potencial aplicações em catálise e armazenamento de energia.

A obtenção de dispersões adequadas, como as apresentadas nos exemplos acima, é fundamental para a produção de um material nanocompósito ideal, uma vez que as espécies de grafeno devem ser homogeneamente dispersas, para que haja uma maior interface entre os componentes e favorecendo o sinergismo entre os mesmos.

1.4 Nanocompósitos poliméricos com espécies de grafeno

Nanocompósitos de poliméricos contendo, carbono amorfo, nanotubos de carbono e argilomineirais, como aditivo, têm sido classicamente utilizados para melhorar propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e de barreira de gás, do polímero. A descoberta do grafeno com sua combinação de extraordinárias propriedades físicas e capacidade de ser disperso em várias matrizes poliméricas abriu novas possibilidades para estes materiais.

Diversos trabalhos vêm sendo dedicados a essa nova classe de materiais nanocompósitos, onde se tem observado aumentos significativos na condutividades elétrica e térmica, nas propriedades mecânicas e na resistência à permeação de gases em vários polímeros após a mistura de pequenas quantidades dessas nanoestruturas.⁵⁵ Muitos desses trabalhos visam somente a obtenção de materiais condutores, ou então o reforço mecânico pela adição dessas nanoestruturas, em diferentes tipos de polímeros. Entretanto, a área mais promissora envolve a adição dessas cargas com o objetivo de se obter materiais com multifuncionalidade.

Nesse contexto, tem havido um esforço imenso para estabelecer as condições mais adequadas para melhorar a interface entre polímero e a nanoestrutura com uma melhor eficiência. Pré-requisitos para a otimização dessas condições são a dispersão eficiente dessas nanoestruturas individuais, e o estabelecimento de uma forte afinidade química (covalente ou não covalente) com a matriz polimérica. Além de facilitar a dispersão dessas

nanoestruturas, as diferentes estratégias de modificação também aumentam a afinidade química entre as mesmas e a matriz polimérica na qual elas estão inseridas, resultando em nanocompósitos com melhores propriedades.⁵⁶

O método mais comum para a preparação de nanocompósitos polímero/espécies de grafeno é em solução. Essa técnica consiste em misturar os dois componentes em um determinado solvente e evaporar o último para formar uma película composta. O protocolo geral para todos os métodos de processamento de solução inclui as seguintes etapas:

- i) dispersão da nanoestrutura de carbono em um meio líquido com uma agitação vigorosa e/ou sonicação; Em geral, a dispersão mais eficiente dessas estruturas durante a primeira etapa é alcançada por meio de sonicação, e dependendo do meio pode ainda contar com o auxílio de um agente surfactante.
- ii) mistura da dispersão com uma solução de polímero;
- iii) evaporação controlada do solvente com ou sem condições de vácuo.

A polimerização *in situ*, outro método amplamente utilizado, envolve a dispersão dessas nanoestruturas sobre um monômero, seguida da polimerização. Dessa forma a dispersão das nanoestruturas de carbono ao longo da matriz pode ser superior à obtida no método em solução. Além disso, métodos de polimerização *in situ* permite a ligação covalente entre as nanoestruturas e a matriz polimérica. Este método é útil na preparação de nanocompósitos com polímeros que não podem ser processados por solução ou fundidos como, por exemplo, polímeros insolúveis em água e termicamente instáveis.⁵⁷

O método chamado *melt mixing* é um método comum e simples, particularmente útil para polímeros termoplásticos. Consiste na mistura mecânica do polímero fundido com as nanoestruturas de carbono através da aplicação de intensas forças de cisalhamento em alta temperatura. Dentre todas as técnicas a *melt mixing* é a uma das mais compatíveis com as atuais práticas industriais.⁵⁸

As três técnicas citadas acima são sem dúvidas as mais estudadas no desenvolvimento de compósitos envolvendo tanto o rGO quanto o GO. Existem outros métodos menos empregados como o *bulk mixing* ou *milled* que consiste na preparação de um pó nanocompósito entre as nanoestruturas e o polímero através da moagem de alta energia para incorporar essas nanoestruturas em matrizes poliméricas, e o *layer-by-layer*, um processo de montagem camada por camada atraídas por interações eletrostáticas e interações de van der Waals.⁵⁹

Uma abordagem relativamente nova para incorporar nanoestruturas de carbono em uma matriz de polímero é baseada no uso da chamada tecnologia de látex.^{4, 60} Um látex consiste numa dispersão coloidal polimérica estável em meio aquoso. As partículas de látex normalmente apresentam geometria aproximadamente esférica e seu diâmetro pode variar de 30 a 1000 nm. A dispersão é concentrada, onde a fração de massa de polímero se encontra na faixa de 0,30 a 0,70 m.m⁻¹. O dispersante é uma solução aquosa que pode conter diferentes solutos tais como surfactantes, polímeros hidrofílicos, eletrólitos e ainda resíduos do monômero.⁶¹

Os látices despertam grande interesse, pois são matérias-primas básicas para a fabricação de inúmeros produtos industriais tais como elastômeros, termoplásticos, tintas, adesivos, revestimentos de papéis e tecidos, entre outros. A necessidade de redução de uso de solventes orgânicos, motivada por razões ambientais, deu aos látices grande destaque devido à sua base aquosa, isenta dos efeitos prejudiciais dos solventes orgânicos utilizados em outros produtos. Os látices podem ser naturais, produzidos por processos metabólicos em certas espécies vegetais, ou podem ser sintéticos, produzidos por polimerização em emulsão ou pela dispersão de polímeros no meio dispersante.

Através da tecnologia do látex é possível dispersar nanoestruturas de carbono na maioria dos polímeros que são produzidos por polimerização em emulsão, ou que possam ser levados à forma de uma emulsão. Ao contrário do que ocorre no sistema de polimerização *in situ*, a adição dessas nanoestruturas com esta técnica é efetuada após o polímero ser sintetizado. A primeira etapa do processo consiste na dispersão e estabilização das nanoestruturas de carbono em uma solução aquosa de surfactante ou no caso do óxido de grafeno diretamente em água, seguida pela mistura dessa dispersão com um polímero na forma de látex. Após o processo de secagem, que pode ser por *casting* (moldagem), por liofilização, ou ainda precipitação seguida por moldagem por compressão, um nanocompósito contendo nanoestruturas de carbono dispersos em uma matriz polimérica pode ser obtido.⁶²

Em geral grande parte dos trabalhos que utiliza a incorporação o grafeno ou óxido de grafeno incorporados a matrizes poliméricas demonstra uma melhora significativa em uma série de propriedades, principalmente elétricas e mecânicas do polímero, e na maioria dos casos, uma melhora bastante representativa em comparação com outros materiais, como materiais lamelares e outras nanopartículas, usados como reforço em condições similares.⁶³

1.5 Nanocompósitos de látices poliméricos com espécies de grafeno

Comparado às outras técnicas utilizadas no preparo de nanocompósitos polímeros/grafeno, são poucos os trabalhos envolvendo o uso de látices. Loos e colaboradores⁶⁰ introduziram a técnica em nanocompósitos de óxido de grafeno reduzido e látex de poliestireno, mostrando grandes ganhos nas propriedades elétricas, como aumento de quase 10 ordens de grandeza na condutividade com um limite de percolação de aproximadamente 0,6 % em massa. Li e colaboradores⁶⁴ mostraram que a inserção de rGO em borracha co-polimérica de estireno-butadieno levou à formação de materiais multifuncionais com baixa permeabilidade a gás, elevadas resistência mecânica, estabilidade térmica e condutividade elétrica. Yan e colaboradores⁶⁵ descreveram a compatibilização de óxido de grafeno e látex de borracha natural com polietileno de alta densidade (PEAD), via um processo de vulcanização, onde o compósito resultante apresentou bons aumentos na resistência à tração (27%) e módulo de tensão a 300% (24%), com somente 1,5 % de GO em massa de polímero seco. Esses são só alguns exemplos de trabalhos onde melhoras importantes nas propriedades são observadas. No entanto, dos poucos trabalhos existentes envolvendo essa classe de materiais, poucos comparam a utilização de GO ou rGO nas propriedades finais de tais materiais nanocompósitos. Espera-se que, devido às propriedades químicas e estruturais de cada uma destas estruturas de grafeno (tais como condutividade elétrica, solubilidade em água, presença de compostos oxigenados, entre outros), diferentes mecanismos de interação com os diferentes látices possam ser observados, influenciando na funcionalidade do material final.

1.6 Látex de borracha natural

O látex de borracha natural (NR) é extraído da árvore *Hevea brasiliensis*, conhecida popularmente como seringueira, originária da Floresta Amazônica. Atualmente plantações de seringueira são encontradas em muitos países tropicais incluindo Tailândia, Indonésia, Malásia, Índia, China, Vietnã e em algumas partes da África. O Brasil também tem plantações de seringueira (aproximadamente 4,8 % do mercado mundial). Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), São Paulo é o maior produtor de borracha do Brasil, sendo que as áreas plantadas cresceram 81% entre 2000 e 2010.⁶⁶ No entanto a produção nacional não é suficiente para abastecer o mercado interno (somente 35%), sendo o Brasil um importador de borracha desde 1951.

No Brasil, o látex de borracha natural foi responsável por um importante ciclo na história econômica e social do país. O *ciclo da borracha*, como foi chamado, teve o seu centro na região amazônica, no final do século XIX. Em tempos de grande crescimento econômico e inovações tecnológicas (com destaque para a invenção do automóvel), o látex logo entrou no foco mundial, levando muita riqueza e proporcionando grande expansão na colonização dessa região. O ciclo da borracha teve seu auge entre 1879 a 1912, tendo depois experimentado uma sobrevida entre 1942 a 1945, durante a segunda guerra mundial. Nesse período que ficou conhecido como “*batalha da borracha*”, em um esforço de guerra com os países aliados, o Brasil produziu mais de 45 mil toneladas anuais de borracha. Esse novo ciclo teve fim com a desocupação dos territórios produtores de látex na Ásia.⁶⁷

A composição química do látex natural recém coletado, como a maioria dos produtos naturais, é bem complexa. Os principais componentes são água e hidrocarbonetos. Os hidrocarbonetos são aproximadamente 33% da massa do látex, e se apresentam como poli (*cis*-1,4-isopreno) (Figura 8) de massa molar média entre 600.000 a 950.000 g.mol⁻¹ e com alto grau de estereoespecificidade.

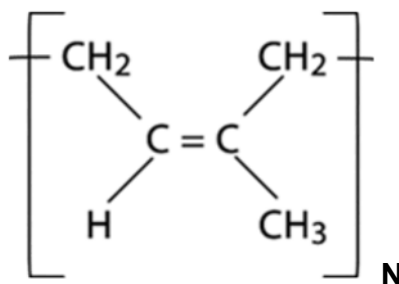


Figura 8. Estrutura do poli (*cis*-1,4-isopreno).

Esse polímero está presente na natureza na forma de partículas coloidais estáveis, esféricas e com diâmetro de 5 a 3000 nm. Além disso, látex natural contém componentes minoritários como proteínas, lipídeos e fosfolipídios, carboidratos, aminoácidos, outros ácidos orgânicos e compostos inorgânicos, além de pequenos teores de outras fases particuladas de estruturas complexas. No látex de borracha natural fresco, a sua estabilidade coloidal deve-se principalmente à presença de proteínas adsorvidas na superfície das partículas. No látex de borracha natural concentrado com alto teor de amônia (adicionada para preservação), a estabilização é atribuída aos ânions graxos e aos resíduos de proteínas adsorvidos na sua superfície.⁶⁸

A borracha natural é um dos mais importantes polímeros bio-sintetizados, apresenta excelentes propriedades físico-químicas. Por isso, a borracha natural vem sendo utilizada em mais de 50 mil produtos, em aplicações como adesivos, pneumáticos, luvas descartáveis, material cirúrgico (tubos intravenosos, seringas, estetoscópios, cateteres e esparadrapos), preservativos, pisos e revestimentos, impermeabilização de fios e tecidos etc. Um exemplo prático da importância da borracha natural está na fabricação de pneus para caminhões, ônibus e aviões, que não podem ser feitos com borracha sintética devido à drástica diminuição de suas propriedades.⁶⁹

A borracha natural apresenta características microestruturais tão impressionantes que seus similares sintéticos nem sequer se aproximam dela. As propriedades mais notáveis da borracha natural, como flexibilidade, impermeabilidade, elasticidade e resistência à corrosão e abrasão, derivam de diversos fatores, envolvendo desde o processo de biossíntese da seringueira que fornece o látex, até uma complexa organização química dos elementos que compõem esse material. O tipo de solo, ocorrência de chuvas e até mesmo a forma como o látex é extraído podem influenciar na composição final da borracha. Segundo Rippel,⁶¹ os fatores decisivos que conferem propriedades tão especiais à borracha natural são as ligações de íons de Ca^{2+} com componentes oxigenados ligados diretamente às cadeias de poliisopreno e a existência de nanopartículas de CaSO_4 , associadas ao látex e compatibilizadas através de componentes protéico-fosfolipídicos.

A incorporação de nanomateriais, como o GO e o rGO, à borracha natural, pode proporcionar melhoria em propriedades como módulo elástico, resistência a solvente e radiação ultravioleta, propriedade de barreira a gases e líquidos, e de resistência à chama. Além disso, o aumento nas propriedades físicas pode ser conseguido com a incorporação de uma quantidade bem menor de material (0,1-5% em massa) em relação à quantidade geralmente empregada para reforçar a borracha (10-30% em massa), já que os nanomateriais apresentam elevada área superficial por unidade de volume e, em consequência disto, uma maior quantidade de pontos disponíveis para interações entre elas e a matriz polimérica.

Hernandes *et. al.*⁷⁰ em nanococompósitos de borracha natural e grafeno funcionalizados preparados por métodos convencionais de moagem, mostraram incrementos significativos em propriedades mecânicas de até 135% no módulo de elasticidade. Potts *et. al.*⁷¹ em um trabalho bastante completo, relacionaram na teoria e experimentalmente, diferentes formas de processamento com a morfologia e propriedades de nanocompósitos rGO/NR. Em outro trabalho os mesmos autores mostraram que a combinação de técnicas

como *milled* e a tecnologia do látex, usadas na incorporação de GO na borracha natural proporciona ótimos ganhos, levando à aumentos no módulo de elasticidade de 5,15 para 10,90 MPa e incrementos de 5 ordens de grandeza na condutividade elétrica de $6,72 \times 10^{-16}$ para $4,50 \times 10^{-11}$ S.m⁻¹, comparados aos polímero puro.⁷²

Exemplos da multifuncionalidade de nanocompósitos de borracha natural/rGO foram apresentados por Wu *et. al.*,⁷³ onde a incorporação de apenas 0.3 % em massa de grafeno proporcionou aumentos de 100% na tensão de deformação, 66% no módulo de elasticidade, com uma redução de 48 % na permeabilidade ao ar. Ponnamma *et. al.*⁷⁴ combinaram o efeito sinérgico entre NTCs e grafeno na preparação de nanocompósitos com a borracha natural, visando aplicação em sensores de solventes. De acordo com a natureza do solvente no qual o compósito era imergido havia uma mudança na condutividade elétrica do material, causada pelo rompimento da rede tridimensional no interior do nanocompósito. Outros trabalhos mostram ainda que a presença de espécies de grafeno nessa matriz, é capaz de acelerar processos bastante conhecidos como a vulcanização⁷⁵ e a cristalização induzida por deformação da borracha natural.^{76, 77}

1.7 Látices sintéticos

Os látices sintéticos são obtidos através da polimerização em emulsão de compostos insaturados polimerizáveis, em meio aquoso. Quando produzidos pela dispersão de um polímero em um líquido, os látex são chamados de artificiais. O processo de obtenção de látices artificiais apresenta diversos problemas de natureza operacional e requer elevados gastos de energia. Isso faz da polimerização em emulsão a principal técnica para a produção de látex em escala industrial. A polimerização em emulsão é uma técnica reacional utilizada para produzir polímeros coloidais a partir de monômeros insaturados via reações iniciadas por radical livre. Essa técnica foi descrita pela primeira vez pela Goodyear Tire e Rubber Co.⁷⁸ no final da década de 1920. No entanto, somente com o início do grande programa de produção de borrachas sintéticas promovido pelo governo dos Estados Unidos durante a segunda guerra mundial é que se acumulou um grande número de informações sobre tal processo, especialmente em literatura de natureza técnica.⁷⁹

Um importante grupo dos látices artificiais são os látices copoliméricos, que apresentam a massa polimérica dispersa formada por dois ou mais tipos de monômeros. Devido às diferentes características estruturais e de solubilidade de cada monômero, em sua grande maioria os copolímeros que formam esses látices são heterogêneos. Os látices

copolímericos apresentam uma vantagem adicional com relação aos formados por homopolímeros, que é a capacidade de combinar as propriedades de dois ou mais diferentes monômeros. As propriedades dos polímeros assim obtidos podem representar a soma, a média, ou ainda podem exceder, de forma sinérgica, as propriedades dos homopolímeros.

A síntese de látices copolímericos permite ainda introduzir outro fator de otimização do conjunto de propriedades do polímero, que é a especificidade morfológica das partículas. Partículas copolímericas de formas pré-determinadas produzem polímeros com distribuições de domínios diferenciadas. Desse modo, é possível obter copolímeros de mesma composição monomérica, mas de diferentes propriedades físicas. As morfologias particulares obtidas em tais sistemas multicomponentes, que podem variar desde *core-shell* até redes interpenetrantes, são responsáveis por propriedades físicas únicas que não alcançadas pela mistura física dos homopolímeros, nem pela copolimerização dos monômeros correspondentes nas mesmas proporções.⁸⁰

Sendo assim diante do exposto até o presente momento fica clara a “enorme gama de possibilidades” de se estudar nanocompósitos formados por GO e rGO e diferentes polímeros, justificando os objetivos deste trabalho.

2 OBJETIVOS

Esta tese teve como objetivo geral o desenvolvimento de rotas de preparação de materiais nanocompósitos multifuncionais formados pela combinação de grafeno ou óxido de grafeno e dois diferentes látices: o de borracha natural e o de poli (estireno *co*-acrilato de butila); a caracterização destes nanocompósitos e a avaliação de suas propriedades.

Como objetivos específicos do trabalho:

- i)* estudo envolvendo a produção de dispersões aquosas estáveis das espécies de grafeno;
- ii)* estudo das condições de processamento e secagem dos nanocompósitos;
- iii)* caracterização por técnicas espectroscópicas e de microscopia, visando estabelecer possíveis interações entre as espécies de grafeno e os polímeros;
- iv)* medidas de propriedades térmicas, elétricas, mecânicas e químicas dos nanocompósitos.
- v)* avaliação da biodegradabilidade dos materiais desenvolvidos.

3 EXPERIMENTAL

3.1 Síntese do óxido de grafite (Gr-O)

O óxido de grafite usado para síntese dos nanocompósitos com látex de borracha natural foi preparado através de um método Hummers modificado.⁸¹ Nesse procedimento 46 mL de H₂SO₄ foram adicionados a um balão redondo de 500 mL contendo 2,0 g de grafite (Graflake 99580 da Nacional de Grafite) e 1,0 g de NaNO₃. A mistura foi mantida em banho de gelo e forte agitação magnética por 15 minutos. Depois disso, 6 g de KMnO₄ foram lentamente adicionados ao sistema e a mistura foi mantida sob forte agitação magnética por 75 minutos. Em seguida 92 mL de água destilada foram adicionados, o sistema foi agitado por mais 10 minutos, seguidos da adição de 280 mL de água destilada quente (aproximadamente 100 °C). Finalmente, 10 mL de uma solução aquosa de H₂O₂ 30% foram adicionados e o sistema foi mantido sob agitação por 30 minutos. O sólido resultante foi separado por filtração, lavado diversas vezes com água destilada até pH neutro e seco a 60 °C por 24 h. O óxido de grafite obtido por essa rota foi denominado Gr-O1.

Para a segunda etapa do trabalho envolvendo o preparo dos nanocompósitos com o látex acrílico foi usada uma nova rota de oxidação do grafite.⁸² Gerando um óxido de grafite mais oxidado que o Gr-O1. Nesse procedimento 60 mL de H₂SO₄ foram adicionados a um balão redondo de 500 mL contendo 1,0 g de grafite (Graflake 99580 da Nacional de Grafite). A mistura foi mantida em banho de gelo e forte agitação magnética por 15 minutos. Depois disso, 3,5 g de KMnO₄ foram lentamente adicionados ao sistema, e a mistura foi mantida sob forte agitação magnética por 120 minutos, sem o banho de gelo. Em seguida 120 mL de água destilada foram adicionados, o sistema foi agitado por mais 10 minutos. Finalmente, 3,0 mL de uma solução aquosa de H₂O₂ 30% foram adicionados e o sistema foi mantido sob agitação por 30 minutos. O sólido resultante foi separado por filtração, lavado primeiramente com 500 mL de água deionizada, 250 mL de uma solução de HCl 10% (v.v⁻¹), 250 mL de etanol, 250 mL de acetona e por fim diversas vezes com água destilada até pH neutro e seco a 60 °C. O óxido de grafite obtido por essa rota foi denominado Gr-O2.

3.2 Síntese do óxido de grafeno reduzido (rGO)

O óxido de grafeno usado nos nanocompósitos com látex de borracha natural foi obtido pela esfoliação de misturas contendo 1 mg do Gr-O1 por mL de água em um banho

de ultrassom (UNIQUE-37kHz) durante 90 minutos. A dispersão resultante foi submetida à centrifugação (3000 rpm) por mais 90 minutos, e o precipitado foi rejeitado. Ao sobrenadante (GO1) foi adicionado borohidreto de sódio (NaBH_4), na proporção de 4 mg para cada mL de dispersão, e a mistura foi então mantida sob refluxo durante 3 h. O sólido preto resultante (rGO1) foi separado por filtração, lavado várias vezes com água destilada e seco a 50 °C por 24h.

Para a obtenção do óxido de grafeno 2 (GO2), usado nos nanocompósitos com o látex acrílico o Gr-O2, foi esfoliado em um ultrassom de sonda (Cole Parmer CP505 - 20 kHz – 500 W) durante 10 minutos, na proporção de 1mg.mL^{-1} . A dispersão o resultante foi submetida a centrifugação (3000 rpm) por 90 minutos, e o precipitado contendo óxido de grafite não esfoliado e folhas de óxido de grafeno com maior número de camadas foi rejeitado. Ao sobrenadante (GO2) foi adicionado borohidreto de sódio (NaBH_4), na proporção de 10 mg para cada mL de dispersão, e a mistura foi então mantida sob refluxo durante 3 horas. O sólido preto resultante (rGO2) foi separado por filtração, lavado diversas vezes com água destilada e seco a 50 °C por 24 horas.

3.3 Preparo das dispersões aquosas

3.3.1 Óxido de grafeno

O GO é facilmente disperso em água no entanto, foi necessário determinar o quanto desse óxido permanece em solução após o processo de centrifugação. As determinações das concentrações de óxido de grafeno realmente dispersas foram realizadas por gravimetria, em soluções preparadas a partir da adição de 5; 10; 30 e 50 mg do óxido de grafite (Gr-O1) em 10 mL de água deionizada. As misturas foram sonicadas por 90 minutos e posteriormente centrifugadas por mais 90 minutos, o precipitado resultante foi seco e a concentração de óxido de grafeno dispersa foi determinada pela diferença entre a massa inicial de óxido de grafite adicionado e a massa do precipitado. Os sobrenadantes, contendo GO1 disperso, foram monitorados por UV-Vis. Seus máximos de absorbância em 228 nm foram correlacionados com as concentrações realmente dispersas para a construção de uma curva analítica. Os pontos foram realizados em triplicata.

3.3.2 Grafeno

Para a dispersão do grafeno em meio aquoso foram testados três diferentes agentes dispersantes: o brometo de cetiltriethylamônio (CTAB), que é um surfactante catiônico; e o dodecil sulfato de sódio (SDS), que é um surfactante aniônico; e a goma arábica (GA) que é um polissacarídeo obtido a partir dos exsudatos do tronco das arvores de acácia, que em pH neutro se comporta como um polieletrólito aniônico em pH maior que 4.⁸³

A primeira parte da caracterização das dispersões aquosas de grafeno consistiu em um estudo para determinar a energia mínima de sonicação necessária para atingir a máxima concentração de grafeno disperso no meio. Dispersões contendo 1 mg.mL⁻¹ do grafeno, preparadas a partir da adição de cerca de 4 mg de grafeno em 4,0 mL de água deionizada, foram sonicadas em um banho de ultrassom (37KHz, 154 W), e durante tempos determinados, alíquotas das amostras foram retiradas e monitoradas por espectroscopia de absorção no UV-Vis.

3.4 Preparo dos nanocompósitos

Nesse trabalho foram utilizados dois látices poliméricos. O primeiro foi um látex de borracha natural concentrado, de alto teor de amônia, fornecido pela empresa Talismã, que o beneficia por centrifugação e adição de amônia. A amostra usada pertence ao lote 92/07. O teor de sólidos desse látex determinado experimentalmente é de (62,4 ± 0,1) %. Esse látex apresentou pH = 12 e potencial Zeta de (-80 ± 4) mV.⁸⁴

O segundo foi um látex comercial, Denvercrl RA-193, que é um copolímero de poli (estireno-*co*-acrilato de butila), representado no texto como PS-*co*-PAB (Figura 9), usado em tintas arquitetônicas à base de água, cujo aspecto a 25 °C é de um líquido branco e viscoso com teor de sólidos de 51 ± 1 %, pH= 9. O diâmetro médio efetivo das partículas de látex e o potencial Zeta são de (117 ± 23) nm e (-48,2 ± 1,3) mV, respectivamente.⁸⁵

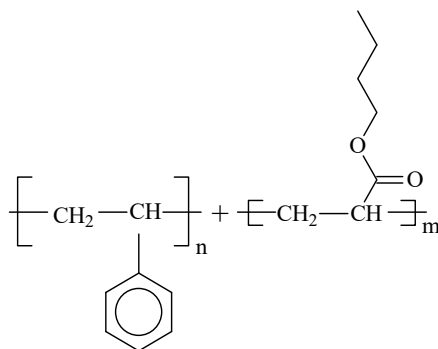


Figura 9. Estrutura dos monômeros que compõem o poli (estireno *co*-acrilato de butila).

3.4.1 Nanocompósitos de borracha natural e óxido de grafeno (NRGO)

Para a síntese dos nanocompósitos de NRGO, o óxido obtido a partir da solução contendo 1 mg mL^{-1} de óxido de grafite (GO1), sonicado e centrifugado (contendo em média $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$), foi concentrado (por evaporação) a um volume 10 vezes menor que o volume inicial, dessa forma a solução final usada na preparação dos nanocompósitos continha aproximadamente 1 mg de óxido de grafeno por mililitro de solução. Volumes adequados dessa solução concentrada foram adicionados ao látex de borracha natural e homogeneizados durante 30 minutos por agitação magnética. Finalmente as misturas foram colocadas em moldes e levadas à estufa, a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ até a completa secagem do material.

3.4.2 Nanocompósitos de borracha natural e óxido de grafeno reduzido (NRrGO)

3.4.2.1 Estudo do efeito do surfactante

Inicialmente aproximadamente 25 mg de rGO1 foram dispersos em 20 mL de cada uma das três soluções ($0,5\% \text{ m.v}^{-1}$) contendo os surfactantes CTAB, SDS ou GA por duas horas em um banho de ultrassom (37KHz , 154 W). A etapa seguinte consistiu na homogeneização das dispersões de grafeno no látex, por agitação magnética (2000 rpm), durante 30 minutos. Em seguida as misturas foram levadas ao banho de ultrassom (37KHz , 154 W), por mais 10 minutos, que além de auxiliar na etapa de mistura, serviu também para a remoção das bolhas formadas durante o processo de agitação. Finalmente, da mesma forma que para os nanocompósitos preparados com o óxido de grafeno, as misturas foram acondicionadas em moldes e levadas a estufa (70°C) até completa secagem do material.

3.4.2.2 Estudo do efeito do teor de rGO

Para esse estudo foram utilizadas diferentes massas de rGO1 dispersos em 20 mL de uma solução de CTAB ($0,5\% \text{ m.v}^{-1}$) por duas horas em um banho de ultrassom (37KHz , 154 W). As etapas subsequentes foram as mesmas utilizadas no estudo do efeito do surfactante.

As condições experimentais utilizadas nas sínteses dos nanocompósitos com látex de borracha natural estão sumarizadas na Tabela 2.

Tabela 2. Condições de preparo das amostras de nanocompósitos de borracha natural

Estudo	Amostra	Massa de látex (g)	Massa de nanoestrutura (mg)
	<i>NR</i>	2,0989	-
teor de rGO	<i>0.1NRrGO</i>	2,0045	1,341
	<i>0.5NRrGO</i>	2,0452	6,321
	<i>1NRrGO</i>	2,0987	12,51
	<i>2NRrGO</i>	2,0767	25,01
	<i>5NRrGO</i>	2,1004	48,97
	<i>10NRrGO</i>	1,0973	47,99
rGO e diferentes surfactantes	<i>2NRrGO CTAB</i>	2,0912	24,23
	<i>2NRrGO GA</i>	2,0078	24,3
	<i>2NRrGO SDS</i>	2,101	24,4
teor de GO	<i>0.1NRGO</i>	2,0089	1,430
	<i>0.5NRGO</i>	2,1009	6,432
	<i>1NRGO</i>	2,0967	13,01
	<i>2NRGO</i>	2,0786	24,98
	<i>5NRGO</i>	2,0764	47,99

As amostras são referidas no trabalho utilizando as seguintes siglas: **NR** de *natural rubber* para a borracha natural sem as nanoestruturas usada como amostra controle; **NRrGO** para os nanocompósitos de borracha natural preparados com óxido de grafeno reduzido e CTAB, e **NRGO** para os nanocompósitos de borracha natural preparados com óxido de grafeno. O número que antecede as siglas representa as porcentagens das nanoestruturas em massa (do polímero seco) adicionada ao compósito. Por exemplo, 0,1NRrGO consiste no nanocompósito preparado com látex de borracha natural e 0,1 % em massa de óxido de grafeno reduzido.

3.4.3 Nanocompósitos de PS-co-PBA e óxido de grafeno (SAGO)

Para a síntese dos nanocompósitos de SAGO, o óxido obtido a partir do óxido de grafite (Gr-O₂), sonicado e centrifugado (contendo em média 0,25 mg.mL⁻¹), foi concentrado (por evaporação) a um volume 4 vezes menor que o volume inicial, dessa forma a solução final usada na preparação dos nanocompósitos continha cerca de 1 mg de óxido de grafeno por mililitro de solução. A concentração real da dispersão final foi sempre aferida usando a curva analítica. Antes do preparo dos nanocompósitos, o pH dessa dispersão concentrada foi ajustado para 9. Volumes adequados dessa solução concentrada foram

adicionados ao látex e homogeneizados durante 60 minutos por agitação magnética, seguidos por mais 10 minutos de sonicação em um ultrassom de banho (37KHz, 154 W), para remoção de bolhas formadas durante o processo de homogeneização. Finalmente as misturas foram colocadas em moldes e levadas à estufa, a 70 °C até a completa secagem do material.

3.4.4 Nanocompósitos de PS-co-PBA e óxido de grafeno reduzido (SArGO)

Para esse estudo foram utilizadas diferentes massas de rGO2 dispersos em 20 mL de soluções (0,5% m.v⁻¹) de CTAB por 10 minutos em um ultrassom de sonda (Cole Parmer CP505 - 20 kHz – 500 W). A etapa seguinte consistiu na homogeneização das dispersões de grafeno no látex, por agitação magnética (2000 rpm), durante 60 minutos. Em seguida a mistura foi levada ao banho de ultrassom (37KHz, 154 W), por mais 10 minutos. Finalmente, da mesma forma que para os nanocompósitos preparados com o óxido de grafeno, as misturas foram acondicionadas em moldes e levadas a estufa (à 70°C) até completa secagem do material. As condições experimentais utilizadas nas sínteses estão sumarizadas na Tabela 3.

Tabela 3. Condições de preparo das amostras de nanocompósitos com o látex PS-co-PBA

Amostra	Massa de látex (g)	Massa de GO/ rGO (mg)
<i>PS-co-PBA</i>	1,6	-
<i>0.5 SArGO</i>	1,6070	4.238
<i>1 SArGO</i>	1,6234	8.545
<i>2 SArGO</i>	1,7001	15.99
<i>5 SArGO</i>	1,6115	39.87
<i>0.5 SAGO</i>	1,6190	4.100
<i>1 SAGO</i>	1,6260	8.032
<i>2 SAGO</i>	1,6601	14.39
<i>5 SAGO</i>	1,6123	38.90

As amostras são referidas no trabalho utilizando as seguintes siglas: **PS-co-PBA** para o polímero puro, usada como amostra controle; **SArGO** para os nanocompósitos de látex PS-co-PBA preparados com óxido de grafeno reduzido e CTAB; **SAGO** para os nanocompósitos de látex PS-co-PBA preparados com óxido de grafeno. O número que antecede as siglas representa as porcentagens das nanoestruturas em massa (do polímero

seco) adicionada ao compósito. Por exemplo, 2SArGO, consiste no nanocompósito preparado com látex *PS-co-PBA* e 2 % em massa de óxido de grafeno reduzido.

A Figura 10 apresenta o fluxograma geral usado na preparação dos nanocompósitos de látices e GO ou rGO.

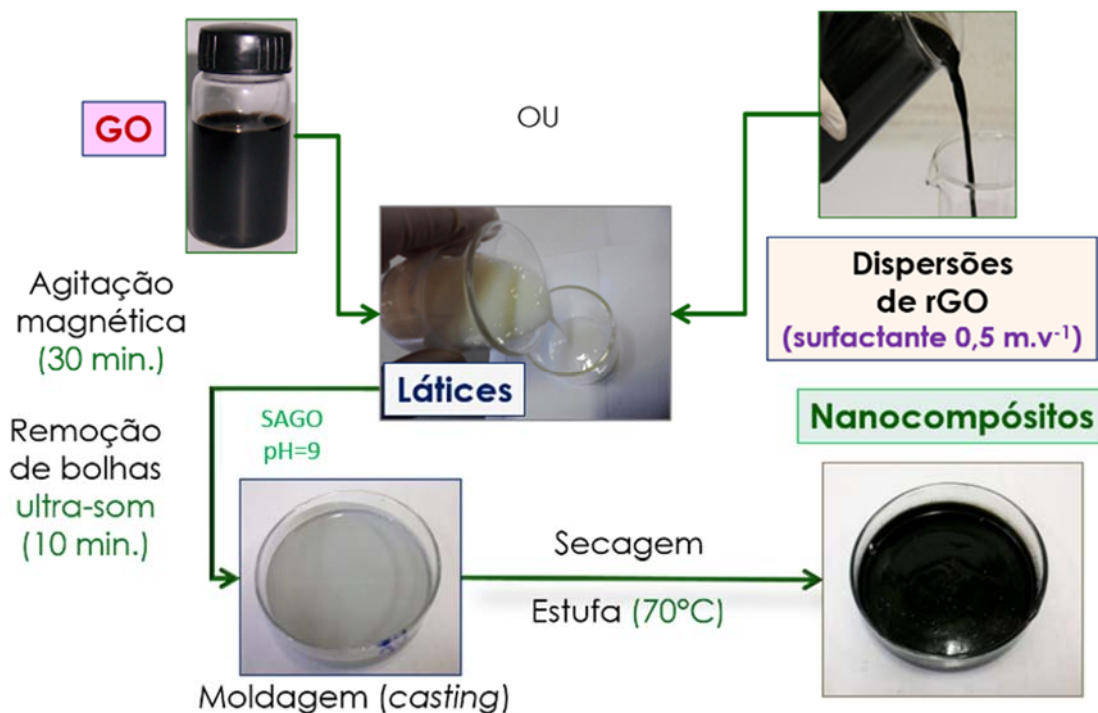


Figura 10. Fluxograma geral usado na preparação dos nanocompósitos de látices e espécies de grafeno.

3.5 Técnicas de Caracterização

3.5.1 Difractometria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um equipamento Shimadzu XRD-6000, com uma radiação Cu- $K\alpha$ ($\lambda = 0,15418$ nm), voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA.

3.5.2 Espectrofotometria UV-Vis

Os espectros de UV-Vis foram obtidos a partir das dispersões de GO e rGO em água e utilizando um espectrofotômetro Shimadzu UV-2450, na faixa de 190-800 nm.

3.5.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos em um equipamento Renishaw Raman Imaging Microscope System 3000 acoplado a um microscópio ótico. Este último foca a radiação incidente em uma área da amostra de aproximadamente $1 \mu\text{m}^2$. Duas linhas de excitação foram utilizadas, laser de He-Ne (632,8 nm) e Ar (514,5 nm). A potência utilizada foi menor que 1 mW.

3.5.6 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

Os espectros de infravermelho das amostras de carbono foram obtidos em um espectrofotômetro FTIR Bio-Rad, Série Excalibur, modelo FTS-4000, com resolução de 4 cm^{-1} . Foram feitas 32 acumulações de espectros para cada medida. As amostras foram preparadas na forma de pastilhas de KBr, previamente seco. As demais amostras foram caracterizadas por FTIR no modo de refletância total atenuada (ATR) em um equipamento Vertex-70 (Bruker), utilizando um acessório de ATR (Pike Technologies). As amostras analisadas foram mantidas em um dessecador, a vácuo, por 72h. Foram realizadas varreduras na região de 600 a 4000 cm^{-1} . Cada espectro foi acumulado 64 vezes, com uma resolução de 4 cm^{-1} .

3.5.7 Análises termogravimétricas

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em um equipamento Q600 SDT (TA Instruments), sob uma atmosfera de ar sintético (100 mL min^{-1}) partindo da temperatura ambiente até $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, a uma taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$.

3.5.8 Titulação potenciométrica

As concentrações de grupamentos ácidos nos dois óxidos de grafeno foram obtidas por meio de titulação potenciométrica, partindo-se de dispersões contendo aproximadamente $0,4 \text{ mg}$ de GO por mL de água das amostras. Às dispersões foram adicionadas quantidades de NaNO_3 , como eletrólito de suporte, até atingir a concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Ainda para eliminar a influência do CO_2 atmosférico, as dispersões foram mantidas sob um fluxo constante de do gás Ar e sob agitação magnética, durante todo o processo de titulação. Uma

solução aquosa de NaOH (de aproximadamente 0,01 mol.L⁻¹, padronizada com biftalato de potássio) foi utilizada como titulante.

3.5.9 Medidas de área superficial (B.E.T)

O ensaio de B.E.T utilizado na determinação das áreas superficiais das espécies de grafeno foi realizada pelo método de adsorção de nitrogênio à temperatura do N₂ líquido (-195,8°C) em um equipamento Quanta Chrom, modelo NOVA 1200, no Instituto LACTEC.

3.5.10 Microscopia eletrônica de varredura

As amostras de carbono e as superfícies fraturadas em N₂ líquido dos nanocompósitos foram analisadas em um microscópio MIRA 3 FEG-SEM. Os filmes foram dispostos em fitas dupla-face de cobre, previamente coladas sobre o porta-amostra. Todas os nanocompósitos e polímeros puros foram metalizadas com cromo. A voltagem da fonte utilizada foi de 15 kV.

3.5.11 Microscopia eletrônica de transmissão

O microscópio eletrônico de transmissão utilizado foi um Zeiss modelo LIBRA 120 (IQ-UNICAMP), operando com aceleração de elétrons de 80 kV. Nessa etapa do trabalho foram analisados os nanocompósitos 1NRrGO e 1NRGO ainda na forma de dispersão sob uma diluição de 20 vezes, pingadas diretamente sobre a tela de cobre. Mapas elementares foram adquiridos usando espectroscopia de eletrônica de imagem (*electron spectroscopy imaging* -ESI). As imagens foram gravadas com uma câmera CCD e tratadas usando o iTEM Universal TEM Imaging Platform. Foram usados valores de perdas de energia característicos para interação de elétrons com C (303 eV) e N (410 eV). Também foram analisados os filmes nanocompósitos 2NRGO e 2NRrGO cortados a frio (-140°C) no ultra-micrótomo (LAICA) usando facas de vidro e de diamante (Drukker), sempre no sentido perpendicular à espessura do filme. Para a análise, os cortes (com ~100 nm de espessura) foram coletados diretamente sobre o porta-amostra. As telas de cobre contendo os cortes foram secas à temperatura ambiente, sob atmosfera de ar, e foram analisadas, no mínimo, após 24 horas.

3.5.12 Microscopia de força atômica

3.5.12.1 Microscopia de contraste de fase

As imagens de topografia e contraste de fase foram obtidas no modo de não-contato, sob atmosfera de ar e em temperatura ambiente, utilizando-se o microscópio SPM modelo 9700 da Shimadzu. A ponteira de Si (Nanoworld) utilizada tem constante de mola de 45 N.m^{-1} e frequência de ressonância nominal de 333 kHz. Foram analisados os polímeros puros e nanocompósitos recém preparados gotejados sobre micas recém clivadas e secos à 70°C por 24h. As varreduras foram feitas em diferentes áreas a uma velocidade de 1 Hz e digitalizadas em 512×512 pixels.

3.5.12.2 Microscopia de força lateral (LFM)

Para as imagens de microscopia de força lateral, os polímeros puros e misturas dos nanocompósitos 5NRGO, 5NRGO, 5SArGO e 5SAGO recém preparadas foram gotejados sobre micas recém clivadas, e secos à 70°C por 24h. As micas contendo os filmes sinterizados foram coladas com fita adesiva dupla face no porta-amostra do microscópio, expondo-se suas superfícies à observação. A varredura foi realizada no sentido perpendicular à direção longitudinal *cantilever*. Utilizou-se o microscópio SPM modelo 9700 (Shimadzu). A ponteira de silício (Nanoworld) com $k= 0.2 \text{ N.m}^{-1}$ e frequência de 23 kHz.

3.5.12.3 Microscopia de força Kelvin (KFM)

As imagens de KFM foram obtidas em nanocompósitos antes da secagem. A mistura foi diluída 20 vezes. Gotículas diluídas foram pingadas em cima de superfícies de mica recém-clivadas e deixadas secar à 30°C . As micas contendo os filmes sinterizados foram coladas com fita de carbono dupla face, no porta-amostra do microscópio, expondo-se suas superfícies à observação. Os padrões eletrostáticos foram obtidos usando ponteiros utilizadas são de Si, recobertas por PtIr (Nanoword).

3.5.12.4 Microscopia de força modulada

Foi utilizada ponta de Si (Nanoword), com uma frequência de 75 kHz e constante de força de $2,8 \text{ N.m}^{-1}$. Filmes das amostras 5NRGO, 5NRGO, 5SArGO e 5SAGO foram preparados gotejando $10 \mu\text{L}$ da dispersão sobre mica recém clivada, deixando secar à temperatura ambiente.

3.5.13 Medidas de resistividade elétrica por técnica das quatro pontas.

Foi utilizado um equipamento JANDEL Universal Probe, com espaçamento entre todas as pontas de 1.0 mm. Uma pressão de 5g por ponta (10 mPa) foi utilizada. A velocidade de descida das pontas foi estabelecida em 0,8 mm.s⁻¹. Os filmes foram cortados em pedaços de 1,0×1,0 cm com espessura de aproximadamente 0,5 mm (medidos com paquímetro para cada amostra). A resistividade foi obtida pela aplicação de uma corrente de 10 nA. As medidas foram obtidas após estabilização da voltagem, comparadas invertendo o sentido da corrente, e realizadas em duplicata, em duas direções da amostra em cada lado do filme. Fatores geométricos, como área, formato e espessura do filme, foram considerados nos cálculos.⁸⁶

3.5.14 Ensaios dinâmico mecânicos (DMA)

As análises dinâmicas mecânicas foram conduzidas no analisador dinâmico mecânico Netzsch modelo 242, utilizando uma frequência de 1 Hz com uma taxa de aquecimento de 3 °C.min⁻¹, em uma atmosfera de nitrogênio a um fluxo de 50 mL.min⁻¹. Os ensaios foram conduzidos segundo a norma ASTM D5026-01, no instituto LACTEC.

3.5.15 Ensaios de biodegradabilidade

Os ensaios de biodegradabilidade foram realizados seguindo a metodologia descrita pela norma ASTM G160-03. O solo utilizado foi preparado a partir da mistura em partes iguais de areia, terra e esterco de cavalo. O solo foi envelhecido durante um período de 3 meses, controlando-se fatores como teor de umidade e pH. A biodegradabilidade da borracha natural pura e dos nanocompósitos 2NRGO e 2NRrGO foram avaliadas durante um período de ano, após intervalos de 3, 6 e 12 meses de degradação. Os corpos de prova foram caracterizados gravimetricamente e estruturalmente por espectroscopias Raman e FTIR-ATR.

3.5.16 Ensaios de sorção

Para os ensaios de intumescimento, amostras quadradas com 1 cm de lado e cerca de 0,5 mm de espessura foram recortadas e suas dimensões foram medidas com um micrômetro. Foram escolhidos três solventes de diferentes polaridades, xileno, isopropanol e água. A

massa inicial das amostras foi determinada antes da imersão nos solventes. Após a imersão, cada amostra foi periodicamente retirada do frasco, o excesso de solvente da superfície foi removido com papel toalha, e a amostra foi submetida à pesagem, tomando também suas dimensões. O ganho de massa em foi calculado a partir das massas medidas conforme a equação abaixo:

$$\text{Ganho de massa} = 100. \left(\frac{m_x - m_i}{m_i} \right)$$

Onde m_i é a massa inicial do compósito e m_x é a massa medida depois de um tempo x de imersão no solvente.

3.5.17 Cálculos teóricos

Com colaboração das professoras Aline D. Lúcio da Universidade Federal de Lavras e Simone S. Alexandre da Universidade Federal de Minas Gerais, a fim de averiguar algumas evidências experimentais, relacionadas à interação entre o rGO e a NR, obtidas por medidas espectroscópicas, foram realizados cálculos *ab-initio* baseados na Teoria do Funcional da Densidade de diversos arranjos geométricos de cadeias da NR depositadas sobre grafeno. Nesses cálculos foram usados uma implementação eficiente no código SIESTA⁸⁷ com correções de van der Waals (VDW-DF) de Dion *et al.*⁸⁸

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese e caracterização das espécies de grafeno

As espécies de grafeno foram obtidas por dois diferentes métodos de oxidação de grafite, a primeira síntese (geradora do GO1 e rGO1) é uma síntese um pouco mais branda, onde o GO obtido contém uma menor quantidade de grupamentos funcionais comparados ao GO2 originado da segunda rota, que é mais oxidante. O fato de ser mais oxidante permite a obtenção de uma maior quantidade das espécies de grafeno, sendo esse o motivo pelo qual foram utilizadas duas diferentes rotas de oxidações do grafite.

Os processos de oxidação de grafite para óxido de grafite e subsequentemente redução do óxido de grafeno a grafeno foram acompanhados por meio de difração de raios X, espectroscopia no infravermelho e espectroscopia Raman e diferentes tipos de microscopia.

Os difratogramas de raios X do grafite, óxido de grafite, óxido de grafeno e grafeno são apresentados na Figura 11. Por meio dos difratogramas, além de detectar as distâncias interplanares nas espécies grafiticas podemos avaliar também o grau de esfoliação de grafeno e do óxido de grafeno. Como mostrado na Figura 11a, o grafite puro apresenta um pico de reflexão (d_{002}) característico e bastante agudo em $2\theta=26,6^\circ$, que corresponde a distância de 0,34 nm entre as folhas de grafeno nessa estrutura. Após a oxidação (Figura 11b), nota-se o aparecimento de um pico em $2\theta\sim 10^\circ$, indicando um aumento no espaço entre as camadas (de até 3 vezes a distância original), devido à intercalação por grupos contendo oxigênio ou ainda por água adsorvida.⁸⁹ Nota-se ainda que a oxidação não foi completa, pois o pico em $2\theta=26,6^\circ$ do grafite, ainda pode ser observado. Após a esfoliação do óxido de grafite e posterior centrifugação o grafite não oxidado é removido (Figura 11c), restando somente o pico em $2\theta=10^\circ$, referente a um empilhamento das folhas de óxido de grafeno, com um espaço entre folhas de aproximadamente 0,9 nm. Este espaçamento pode variar dependendo grau de oxidação, do número de camadas de água no presente entre as camadas de óxido de grafeno e até mesmo da forma de preparação da amostra de GO para a medida de DRX.⁹⁰

Após a redução (Figura 11d), um pico de reflexão largo centrado $2\theta=24,6^\circ$ que pode ser correlacionado com um espaço entre as camadas de 0,36 nm na amostra grafeno, indicando que as folhas de grafeno são fracamente empilhadas apresentando um arranjo diferente do grafite original.⁹¹

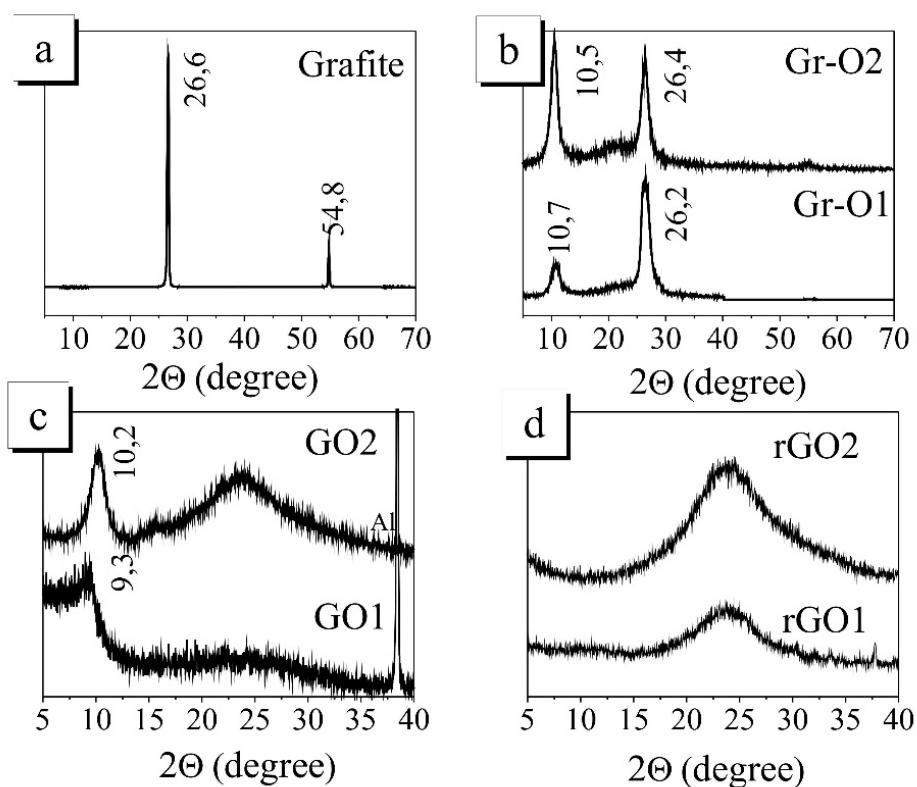


Figura 11. Difratoogramas de raios X dos (a) grafite, (b) óxidos de grafite, (c) óxidos de grafeno e (d) grafenos.

A Figura 12 apresenta os espectros Raman do grafite, dos óxidos de grafite e do grafeno reduzido. Alótropos de carbono apresentam suas impressões digitais em espectroscopia Raman, com a presença das chamadas bandas D, G, D' e G' (ou 2D), em torno de 1350 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} , 1620 cm^{-1} e 2700 cm^{-1} , respectivamente. O sobretom ou ainda a combinação de dois ou mais modos dependendo da condição em que o espectro é adquirido, também pode ser observado, como no caso das bandas D + G (em 2930 cm^{-1}) e G'' (em 3220 cm^{-1}).⁹²

A banda G (ao redor de 1580 cm^{-1}) corresponde ao modo de vibração duplamente degenerado (E_{2g}) dos fônons no centro da zona de Brillouin. Esta banda surge devido à vibração dos átomos de carbono sp^2 no plano. A banda D, está relacionada à falhas na estrutura gráfica (ligações sp^2) e ao efeito de borda, onde as bordas apresentam ligações incompletas elevando ainda mais a intensidade dessa banda.⁹³

A banda G' é sobretom da banda D, que diferentemente da banda D, independe da presença de defeitos. Dessa forma, o aparecimento da banda G' é tratada como uma

impressão digital de materiais cristalinos de carbono, como o grafite, por exemplo. É possível ainda observar as bandas G' e D+G comuns em materiais de carbono.

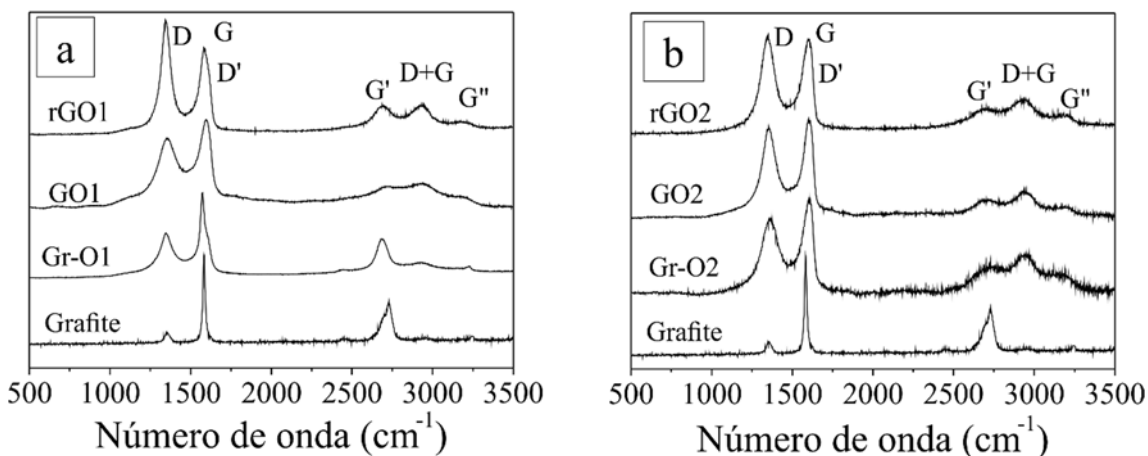


Figura 12. Espectros Raman para as amostras de grafite, óxidos de grafite, óxidos de grafeno e grafenos.

A transição de grafite para outras formas de carbono, como óxido de grafite, óxido de grafeno e grafeno produz efeitos pronunciados no espectro de Raman, especialmente com a relação às intensidades das bandas D e G (relação I_D/I_G). As mudanças mais significativas podem ser observadas nos espectros dos óxidos de grafite e grafeno, com o aparecimento das bandas D e D', e com a redução na intensidade da banda G'. Essas alterações devem-se principalmente à quebra da simetria sp^2 pela inserção de grupamentos hidroxílicos, carboxílicos e epoxílicos na estrutura, durante a oxidação do grafite. Já no espectro do grafeno, além de redução na intensidade da banda G', observa-se um aumento da intensidade relativa entre as bandas D e G. Mais evidente na amostra rGO1, esta relação é associada a um chamado efeito de borda, gerado pelo aumento global do número de planos de borda em função do elevado número de camadas de grafeno “soltas” (não empilhadas como no grafite), e também pelo aumento dos defeitos do tipo *stone wales* (pentágonos e heptágonos) presentes no retículo.^{5,22} De uma forma geral as duas rotas de obtenção das espécies de grafeno, utilizadas nesse trabalho, não apresentaram diferenças significativas entre si, quando avaliadas por essa técnica.

Na Figura 13 são apresentados os espectros de FTIR das amostras de GO e rGO. A banda larga entre 3500 e 3000 cm^{-1} está relacionada aos modos de estiramento da ligação -OH. Essa região é bastante destacada no espectro dos óxidos de grafeno, devido à presença de uma grande quantidade de água adsorvida em sua superfície. As bandas em 2849 e 2919 cm^{-1} correspondem, respectivamente, aos estiramentos antissimétrico e simétrico dos

grupamentos $-CH_2$. Em 1730 cm^{-1} aparecem os modos associados à vibração da ligação $C=O$ em carbonilas e carboxilas, e em 1622 cm^{-1} modos de $C=C$ em aromáticos, ou ainda, mais provavelmente à presença de água. Outras bandas observadas próximo a 1040 , 1116 , 1228 e 1414 cm^{-1} são atribuídas a modos vibracionais da ligação $C-O$ em grupamentos epóxi.⁹⁴ Entretanto, comparando-se as intensidades relativas dos grupos oxigenados dos dois óxidos de grafeno, nota-se menores intensidades destas bandas para a amostra GO1, principalmente as associadas com os grupos carboxil e epoxil, indicando que se trata da amostra com menor grau de funcionalização. Em um trabalho recente Krishnamoorthy e colaboradores⁶ descreveram resultados semelhantes para a oxidação do grafite através de modificações no método original de oxidação do grafite, onde os autores verificaram que o aumento na quantidade de $KMnO_4$ levou a uma maior oxidação no GO, e a uma maior quantidade desse tipo de grupamentos para as maiores quantidades de oxidante.

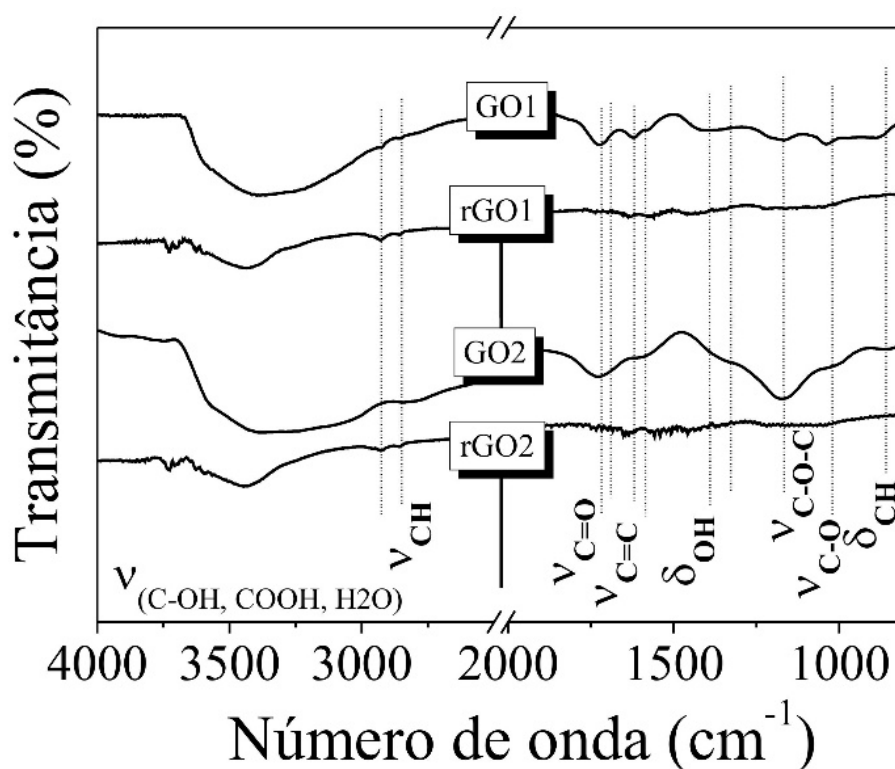


Figura 13. Espectros de FTIR-ATR das amostras de GO e rGO utilizados no trabalho.

O maior grau de funcionalização do GO2 foi comprovado por titulações potenciométricas. A concentração de grupamentos carboxílicos, obtidas por titulação, foi de $(3,5 \pm 0,4)\text{ mol.mg}^{-1}$ e $(5,3 \pm 0,2)\text{ mol.mg}^{-1}$ nas amostras GO1 e GO2, respectivamente. Esse maior grau de oxidação fez com que fosse possível a obtenção de uma quantidade quase 10 vezes maior de GO por volume de dispersão no GO2, comparado ao GO1.

Após a redução química de óxido de grafeno, observa-se uma significativa redução das bandas relacionadas à presença de grupos funcionais oxigenados, onde bandas como as centradas em 1730 e 1116 cm^{-1} desaparecem quase completamente. Mesmo com a redução alguns grupos oxigenados continuam presentes no grafeno, fator que é significativo para nosso trabalho tendo em vista a forma como esses grupos podem interagir com os látices poliméricos. Comparativamente, os espectros de rGOs, mostram-se similares indicando que as estruturas finais desses dois materiais são semelhantes.

As características térmicas das espécies de carbono, em ar sintético, foram avaliadas através de análises termogravimétricas, na Figura 14. Foram observadas diferenças no comportamento térmico entre os materiais obtidos através das duas rotas de oxidação. O grafite, devido à sua alta estabilidade estrutural, é o material de maior estabilidade térmica, exibindo um único evento de perda de massa entre 700-900 $^{\circ}\text{C}$, relacionado a oxidação do seu esqueleto carbônico.

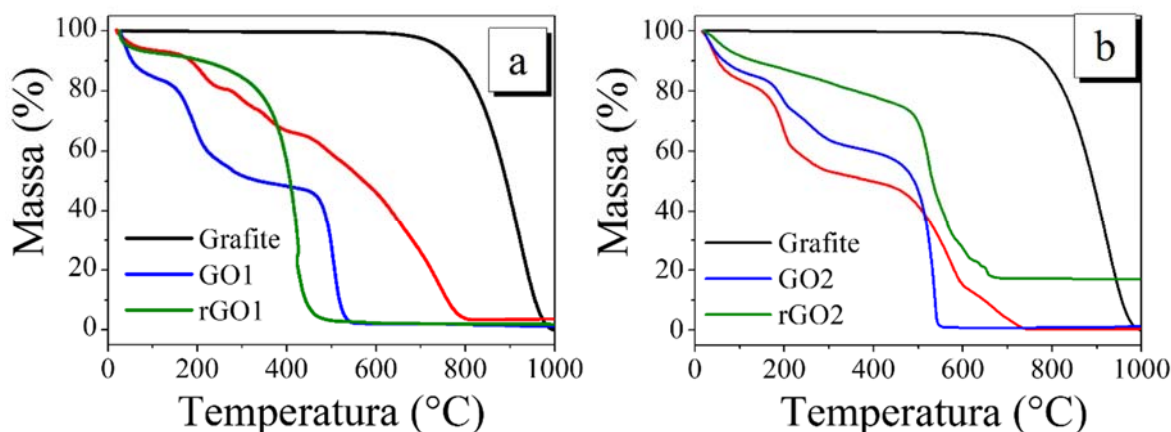


Figura 14. Curvas de TGA das espécies de grafeno utilizadas nesse trabalho (a) GO e rGO1 e (b) GO2 e rGO2, juntamente com a curva do grafite de origem.

As amostras de GO apresentaram vários eventos de perdas de massa: o primeiro, da temperatura ambiente até 100 $^{\circ}\text{C}$, atribuído à perda de água; um segundo entre 100 e 200 $^{\circ}\text{C}$, associado à perda de grupamentos oxigenados (hidroxil, carboxil e epoxil) oriundos da oxidação do grafite; e por fim a combustão da estrutura carbônica, na faixa de 450-550 $^{\circ}\text{C}$. Para as amostras de rGOs observamos dois eventos de perda de massa: o primeiro até 200 $^{\circ}\text{C}$ relativo à eliminação dos grupos oxigenados que remanesceram na estrutura após os processos de redução, e outro evento de perda de massa maior associado à oxidação da estrutura gráfitica, entre 300-450 $^{\circ}\text{C}$ para o rGO1 e entre 450-600 $^{\circ}\text{C}$ para o rGO2,

evidenciando a maior estabilidade térmica do rGO2 em relação ao rGO1. Esta estabilidade provavelmente associada à diferença na quantidade do agente redutor usados na redução dos GOs, uma vez que para a segunda rota dado o maior grau de oxidação dessa amostra uma maior quantidade de NaBH₄ teve que ser adicionada. Ou ainda devido a diferença dos grupamentos presentes nos dois GOs que podem apresentar diferentes reatividades durante a redução, favorecendo um reestabelecimento das duplas ligações do anel mais efetivamente na segunda rota. Os dados extraídos das curvas de TGA destas amostras encontram-se sumarizados na Tabela 4.

Tabela 4. Eventos de perda de massa dos materiais presentes nas reações de obtenção de rGO.

	Eventos de perda de Massa		
	0-100°C (perda de água)	100-300°C (perda de grupos oxigenados)	350-800°C (oxidação da estrutura grafítica)
<i>GO1</i>	16%	32%	52%
<i>rGO1</i>	7%	7%	86%
<i>GO2</i>	15%	47%	60%
<i>rGO2</i>	20%	40%	62% (15% resíduo)

Comparando as amostras analisadas vemos que de uma forma geral as mesmas não apresentaram discrepâncias significativas entre si quanto ao relação ao tamanho de folha, com tamanhos laterais na faixa de 0,5 a 5 µm, como mostram as imagens de MEV (Figura 15). Quanto ao número de folhas (determinado pelo perfil topográfico) por AFM (Figura 16), para as amostras foram observadas GO e rGO contendo desde uma única camada até algumas poucas dezenas (menos de 15 folhas), como mostram os perfis topográficos logo abaixo das imagens de AFM.

Os materiais apresentaram valores de área específica B.E.T. de 316, 110, 114 e 98 m².g⁻¹ para o GO1, rGO1, GO2 e rGO2, respectivamente. Valores bem abaixo do valor teórico para uma espécie de grafeno totalmente esfoliada (~2620 m².g⁻¹),⁹⁵ mas condizentes com espécies de grafeno obtidas pelo método de Hummers. Essa menor área superficial é atribuída a dois motivos; a uma esfoliação incompleta do GO durante a sonicação do Gr-O

ou ainda devido a aglomeração ou precipitação dos rGOs durante a redução, formando regiões cujas as superfícies são inacessíveis ao N_2 usado nas medidas de adsorção.³⁶

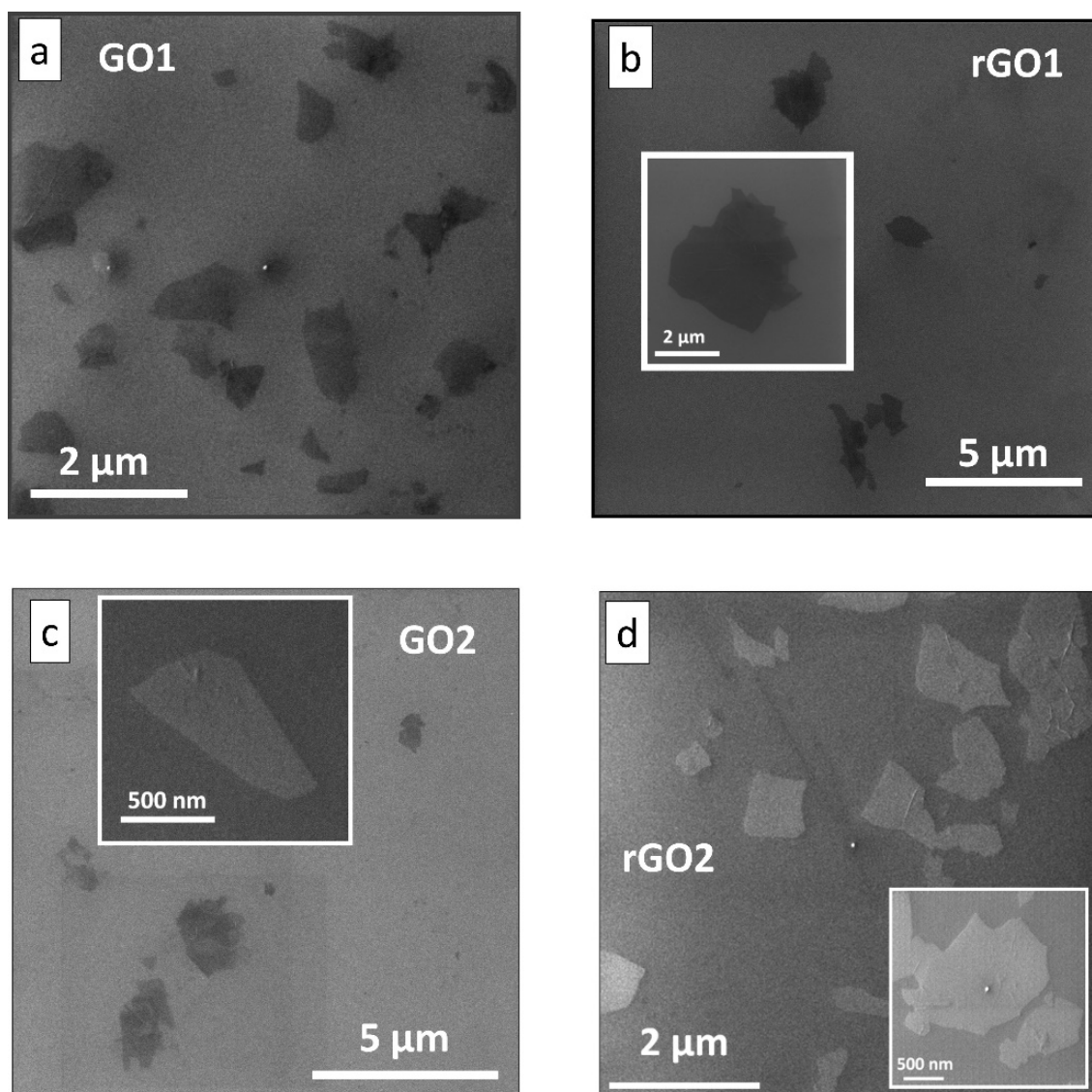


Figura 15. Imagens de MEV das amostras: (a) GO1; (b) rGO1; (c) GO2 e (d) rGO2.

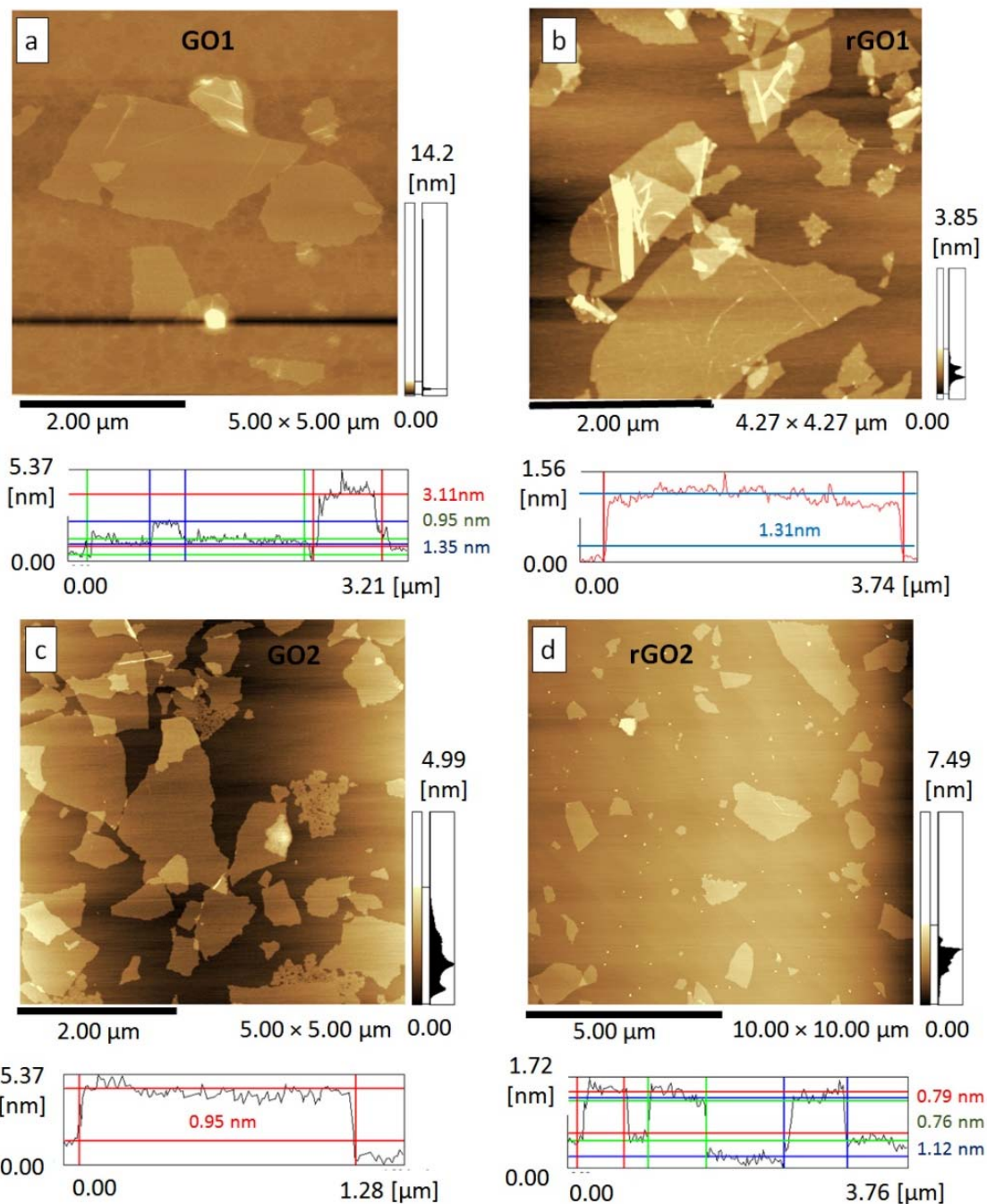


Figura 16. Imagens de AFM modo topográfico das amostras: (a) GO1; (b) rGO1; (c) GO2 e (d) rGO2.

4.2 Dispersões das espécies de grafeno em meio aquoso

4.2.1 Dispersão do óxido de grafeno

Devido à presença de grupamento polares em sua estrutura, o óxido de grafeno é facilmente disperso em água. No entanto, são vários os fatores que podem influenciar a

quantidade de óxido de grafeno realmente esfoliado e disperso a partir do óxido de grafite, tais como: método de obtenção do Gr-O, método de esfoliação (ultrassom ou agitação mecânica), temperatura, tempo e quantidade de energia mecânica fornecida. Conhecer a real concentração de óxido de grafeno presente na dispersão é fundamental para a síntese de nanocompósitos, permitindo estabelecer um controle adequado sobre quantidades de carga adicionada e avaliar sua influência nas propriedades do material. Sendo assim, nesse trabalho desenvolvemos uma metodologia simples, baseada na espectrofotometria de UV-Vis, que nos permite avaliar com uma boa confiabilidade o teor de GO nas dispersões usadas durante todo trabalho.

A Figura 17a apresenta o conjunto de espectros UV-Vis de dispersões aquosas de GO contendo diferentes concentrações dessa nanoestrutura (Figura 17b). Os espectros, típicos de GO apresentam duas bandas características, uma em aproximadamente 300 nm atribuída a transição $n-\pi^*$ da ligação C=O, e outra em na região de aproximadamente 228 nm, associada à transição $\pi-\pi^*$ da ligação C-C de aromáticos, essa mesma banda é observada em 260 nm no material reduzido.

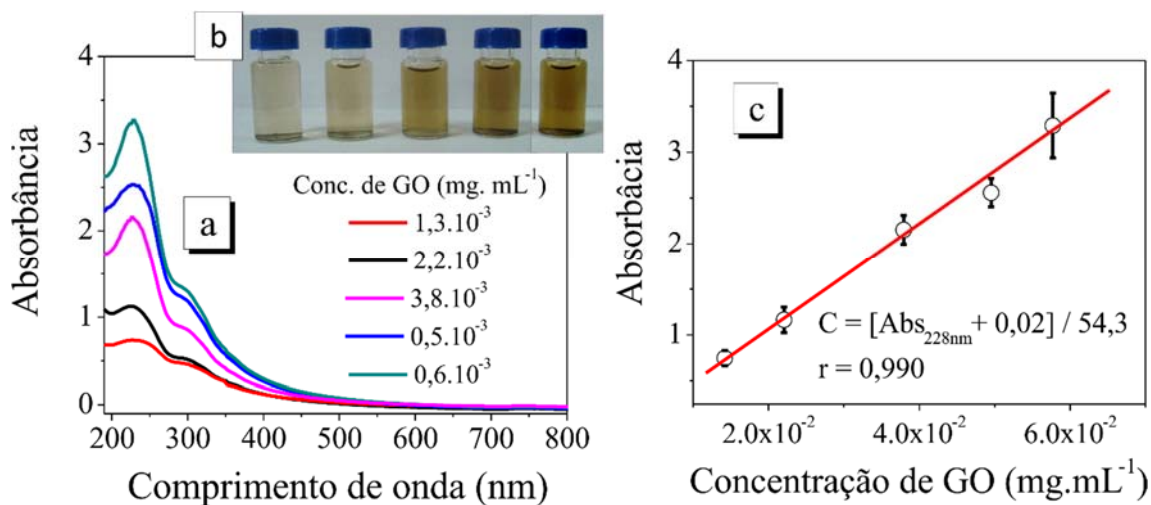


Figura 17. (a) Espectros de absorção UV-Vis de dispersões aquosas contendo diferentes concentrações de óxido de grafeno, cujas fotografias estão mostradas em (b); e (c) curva analítica construída a partir da interpolação das concentrações dessas dispersões e dos seus máximos de absorção em 228 nm.

Os máximos de absorbância em 228 nm foram relacionados com suas respectivas concentrações na construção de uma curva analítica (Figura 17c). A curva obtida apresenta

uma boa correlação linear ($r = 0,990$), o que possibilitou uma boa precisão dos teores de óxido de grafeno obtidas em cada processo de esfoliação do óxido de grafite desse trabalho.

4.2.2 Dispersão de grafeno em água

A dispersidade do grafeno em água é influenciada, basicamente, por dois tipos de interações competitivas: (1) forças de van der Waals entre as folhas de grafeno, e (2) as interações entre as folhas e o meio. Diversos métodos visando a melhora da estabilidade de dispersões de grafeno são descritos na literatura, desde sonicação, funcionalização e uso de surfactantes. Para avaliar a qualidade dessas dispersões, inúmeras técnicas vêm sendo utilizadas, desde espectroscópicas como fluorescência e Raman, técnicas microscópicas como MET, MEV e AFM. No entanto, a espectroscopia de absorção no UV-Vis é descrita como a mais simples e precisa dessas técnicas.

O grafeno isolado apresenta absorção na região de UV-Vis e exibe bandas características, que não são detectadas quando acontece a aglomeração. Essas bandas características permitem o estabelecimento de uma relação direta entre a quantidade de grafeno individualmente disperso em um solvente e a intensidade do espectro de absorção correspondente. Utilizando a espectroscopia de UV-Vis, pode-se também monitorar a dinâmica do processo de dispersão do grafeno, permitindo a determinação do tempo ideal de sonicação.⁵⁰

A primeira etapa do estudo visando dispersões estáveis de grafeno consistiu na avaliação da dinâmica da dispersão dessas nanoestruturas em função do processo de sonicação. A Figura 18 ilustra os espectros UV-Vis de duas diferentes dispersões contendo 0,25 mg de grafeno por mL de soluções de 0,5 % m.v⁻¹ de SDS (Fig. 18a), CTAB (Fig. 18b) e Goma Arábica (Fig. 18c), após diferentes tempos de sonicação.

Após a sonicação os espectros das dispersões apresentaram uma banda em 260 nm atribuída à transição $\pi-\pi^*$ na ligação C=C em aromáticos. Espectros característicos da dispersão de grafeno, semelhantes aos ilustrados na Figura 18, foram descritos por Guardia *et al.*⁹⁶ e Li *et al.*⁵³. No início da sonicação, o grafeno faz parte de agregados fortemente associados, e é evidente a baixa absorção no espectro UV-Vis. Durante a sonicação, a energia mecânica fornecida supera as interações de van der Waals entre as folhas, levando à sua desagregação e conseqüente dispersão. O aumento da quantidade de grafeno disperso resulta em aumentos crescentes nas absorbâncias das dispersões como observado nos espectros nas Figuras 18a-c.

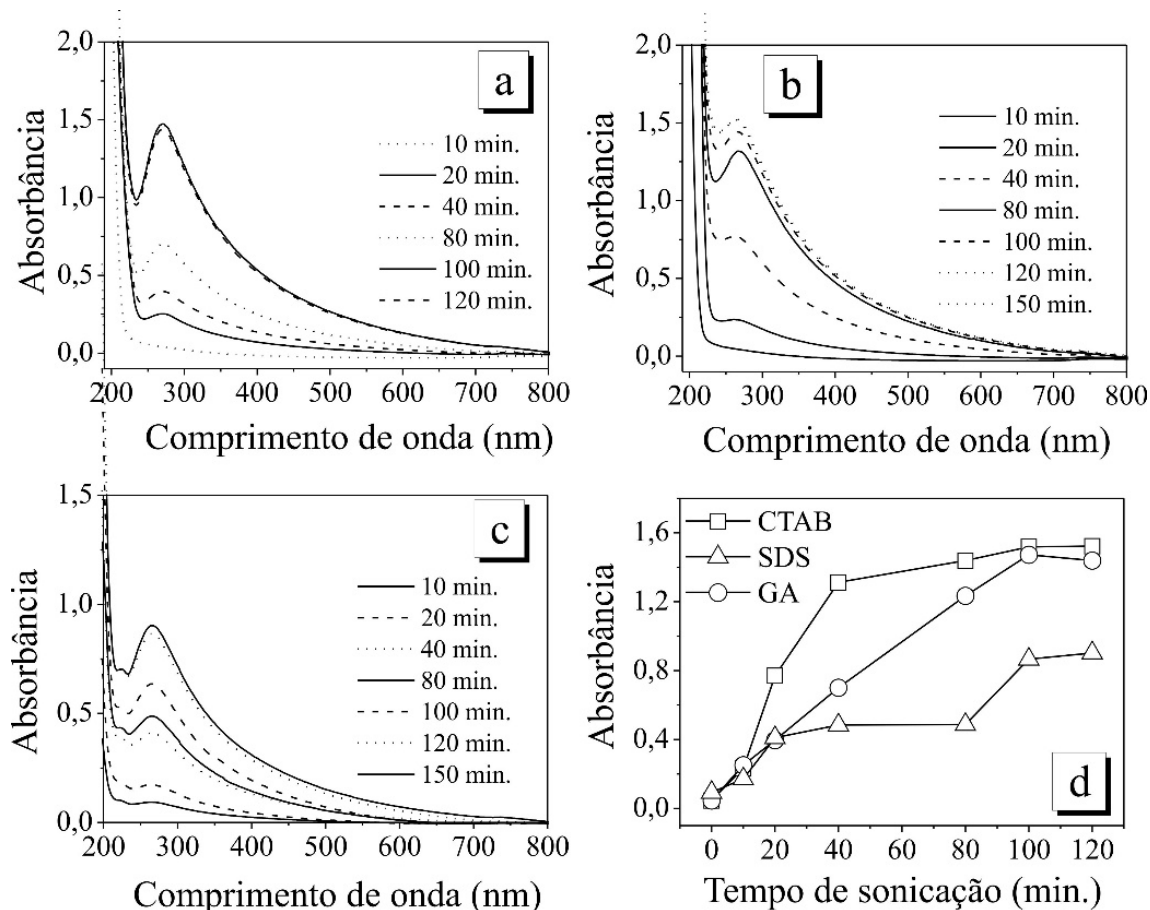


Figura 18. Espectros de absorção UV-Vis de dispersões de grafeno em (a) SDS, (b) CTAB e (c) GA em função do tempo de sonicação, e (d) evolução do máximo de absorbância em 260 nm das dispersões coloidais de grafeno em função do tempo de sonicação.

Em todos os sistemas avaliados foi observado que após 120 minutos de sonicação a absorção máxima possível é alcançada, indicando que boa parte do grafeno foi disperso. Dessa forma, nos demais estudos envolvendo essas dispersões, foram utilizadas dispersões submetidas ao banho de ultrassom durante com pelo menos 2h. A dispersão máxima, alcançada após duas horas de sonicação não significa que 100% do grafeno adicionado foi efetivamente disperso, mas sim que o sistema atingiu o maior grau de saturação.

A Figura 19 apresenta os espectros UV-Vis de dispersões preparadas a partir da sonicação de 0,25 mg de rGO por mL de soluções contendo 0,5 % m.v⁻¹ dos surfactantes CTAB, SDS e GA, recém preparadas e após um dia de repouso, juntamente com as fotografias dessas dispersões. Analisando os espectros concomitantemente com as imagens das dispersões, é evidente que existem diferenças significativas na capacidade dos surfactantes dispersar o grafeno e manter as dispersões estáveis. Por exemplo, a goma

arábica produz uma dispersão fraca e relativamente transparente, o que sugere não ser um bom surfactante para grafeno. Em contraste, os surfactantes iônicos SDS e CTAB são capazes de dispersar quantidades bem maiores de rGO.

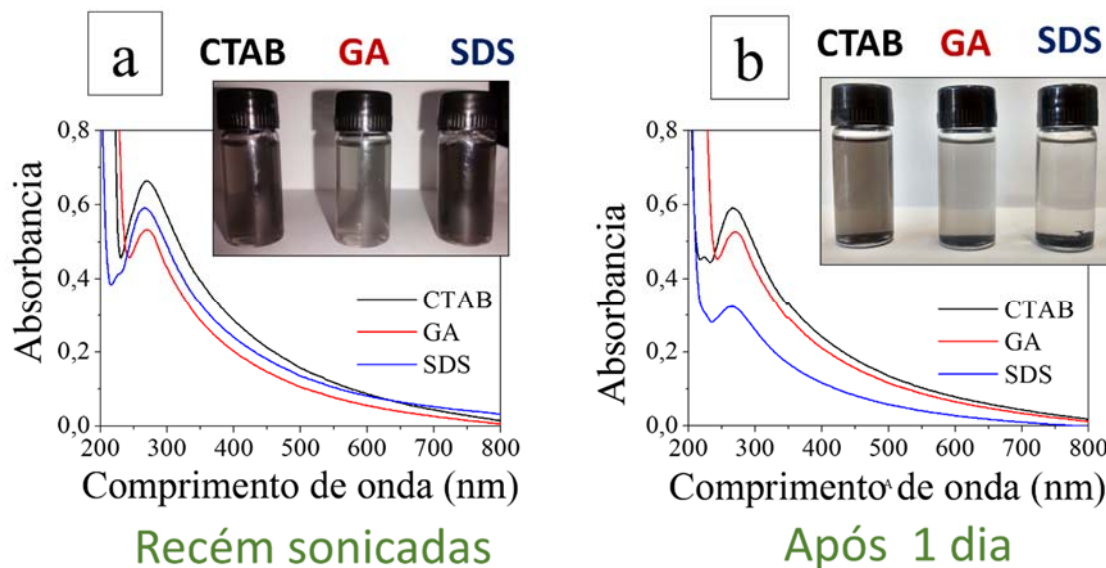


Figura 19. Espectros UV-VIS das dispersões de rGO em soluções aquosas ($0.5\% \text{ m.v}^{-1}$) de CTAB, SDS e GA e fotografias dessas dispersões; (a) recém preparadas (2h de ultrassom) e (b) após 1 dia em repouso.

Mesmo inicialmente sendo uma das melhores, a dispersão com o SDS mostrou-se pouco estável, indicando que presença do surfactante no meio não foi capaz de evitar a precipitação. Acredita-se que esse comportamento é devido à remanescência de grupamentos funcionais na superfície das folhas, como grupamentos carboxílicos e hidroxílicos. Com um maior número de grupamentos sobra menos espaço para o surfactante recobrir a folha, *via* interações apolares. É possível ainda que ocorra interação entre esses grupos funcionais e o sulfato do SDS, deixando a parte hidrofóbica em contato com a água, diminuindo a interação rGO-solvente, e levando à precipitação do grafeno.⁹⁷ Ao final de 24 horas (previsão de tempo máximo para a secagem dos filmes dos nanocompósitos) o sistema que apresentou melhor estabilidade foi a mistura rGO/CTAB.

4.3 Efeito do surfactante em nanocompósitos com rGO e látex de borracha natural

4.3.1 Morfologia dos nanocompósitos preparados com diferentes surfactantes

A Figura 20 apresenta imagens fotográficas e de microscopia ótica dos nanocompósitos preparados com o látex de borracha natural e rGO disperso nos três diferentes surfactantes. Os nanocompósitos apresentam-se na forma de filmes de cerca 0,5 mm de espessura, com diferentes graus de homogeneidade. O compósito preparado com o CTAB foi visivelmente o mais homogêneo, com a presença de pequenos, mas poucos aglomerados. Bem diferente da amostra preparada com a goma arábica, que apresenta regiões contendo grandes agregados de rGO e regiões contendo somente o polímero.

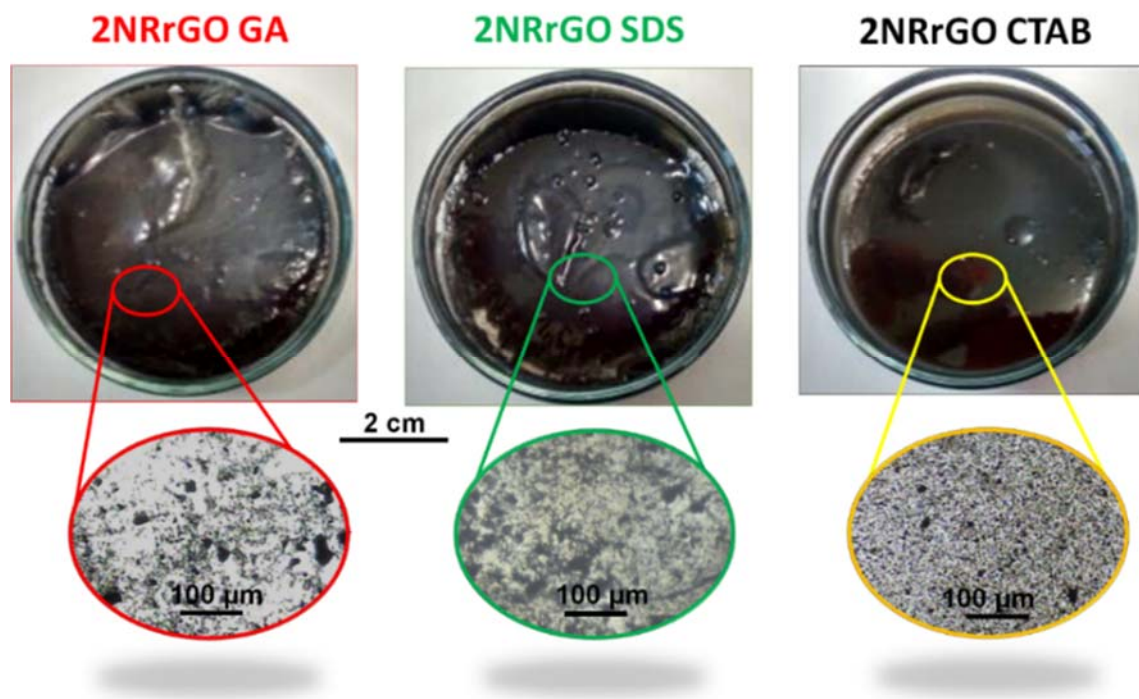


Figura 20. Imagens fotográficas (acima) e de microscopia ótica (abaixo) dos nanocompósitos preparados com o látex de borracha natural e rGO disperso nos três diferentes surfactantes.

Para uma avaliação mais precisa da região interfacial, foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de regiões transversais das amostras fraturadas em N₂ líquido. Os resultados obtidos corroboram os anteriores. Onde no compósito preparado com a goma arábica (Figuras 21 a,b) grandes aglomerados são facilmente vistos já em baixas magnificações. O compósito preparado com o SDS (Figuras 21c,d) apresenta

uma homogeneidade intermediária com a superfície mais rugosa e com alguns agregados. A sessão transversal da amostra preparada com o CTAB (Figuras 21e,f) em toda extensão avaliada mostrou-se bastante lisa e homogênea.

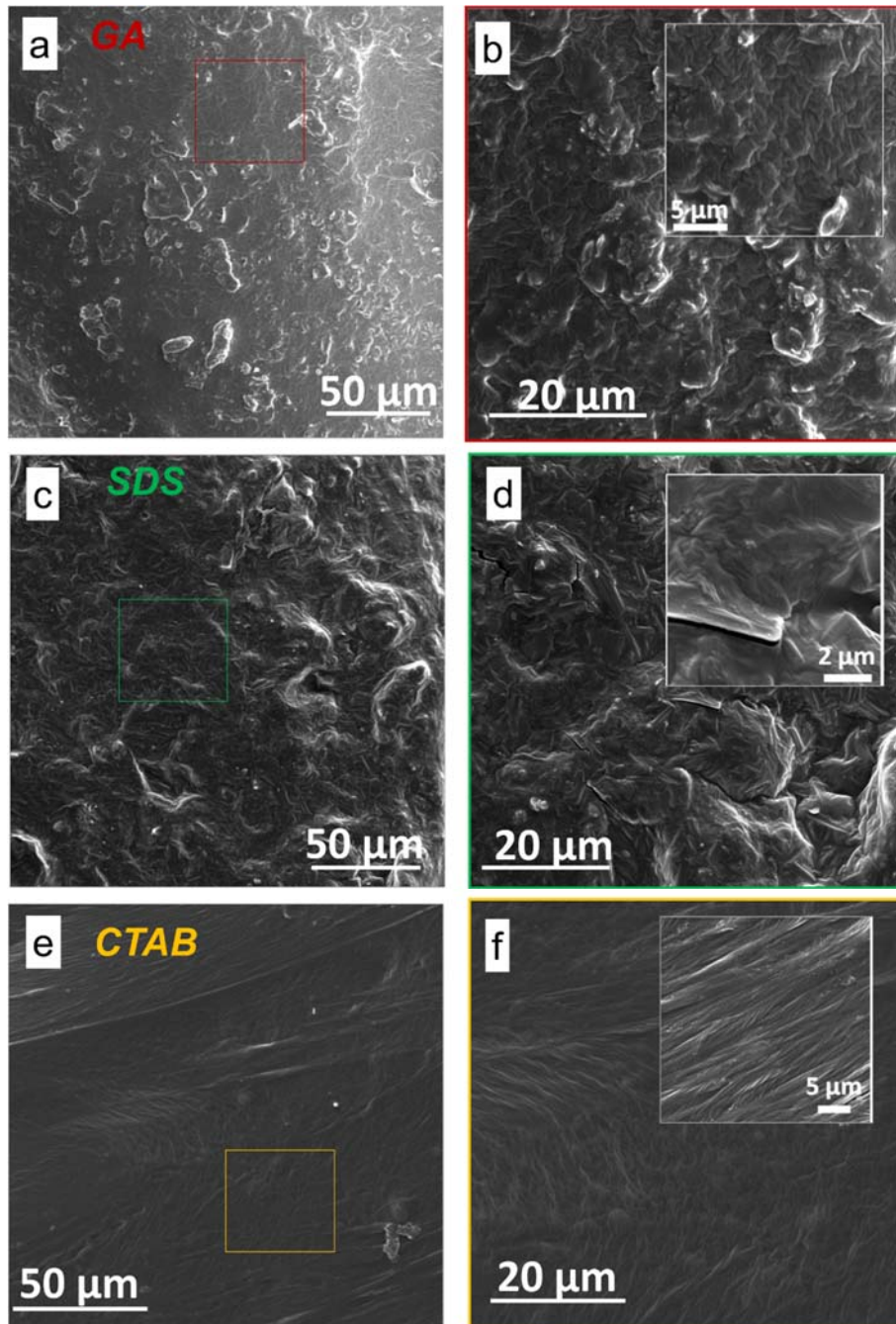


Figura 21. Imagens de MEV de sessões transversais dos nanocompósitos preparados com o látex de NR e rGO disperso nos três diferentes surfactantes: (a-b) GA, (c-d) SDS e (e-f) CTAB.

Para entender um pouco melhor a interação entre o rGO, o surfactante e o látex, os padrões de distribuição de cargas sobre esses componentes da mistura foram avaliados por microscopia de força Kelvin (KFM). A KFM, também conhecida como microscopia de varredura de potencial elétrico (SEPM), é um modo derivado do microscópio de varredura por sonda. Por meio dessa técnica é possível a determinação do potencial elétrico na superfície de uma amostra, baseando-se no método de Kelvin,⁹⁸ com a diferença que no KFM são medidas forças eletrostáticas atuando sobre o *cantilever*, e não a corrente elétrica.

A Figura 22 apresenta as imagens de topografia e os mapas de potenciais elétricos obtidos simultaneamente por KFM. As superfícies analisadas foram preparadas pingando-se gotas diluídas dos nanocompósitos recém-preparados sobre mica. Nas imagens topográficas observa-se além da presença de folhas de grafeno de múltiplas camadas (cerca de 5 nm de altura) algumas partículas de látex, sendo que poucas já em processo de coalescimento. Nas imagens de KFM de todas as amostras observamos que as partículas de látex não são homogêneas em termos da distribuição do potencial elétrico. Nota-se acúmulo de cargas negativas no interior das partículas, e cargas mais positivas na sua interface. Uma partícula contém centenas de moléculas do poli (*cis*-1,4-isopreno) e é envolvida por um filme de proteínas e fosfolipídios. Os fosfolipídios têm carga positiva, enquanto as proteínas têm carga negativa, levando à associação iônica entre os dois tipos de moléculas.⁹⁹

De acordo com Ho¹⁰⁰ a superfície de uma partícula de borracha em meio amoniacal, que é o nosso caso, tem aproximadamente 86% de sua superfície coberta por carboxilatos de ácidos graxos e o restante de carboxilatos de proteínas, que são negativos. No entanto além dessas substâncias orgânicas na interface, ainda há a presença de cátions metálicos (principalmente cálcio, magnésio, potássio e cobre) que juntamente com o íon amônio conferem um caráter mais positivo a essa interface, comparando-se com o interior da partícula. Nas amostras preparadas com a GA e o CTAB há um acúmulo de cargas mais positivas e no SDS negativas sobre as folhas do grafeno, indicando que essas as moléculas surfactantes tendem a permanecer aderidas ao grafeno, mesmo após a mistura, desempenhando assim um papel fundamental no mecanismo de interação eletrostática entre a nanoestrutura e o polímero.

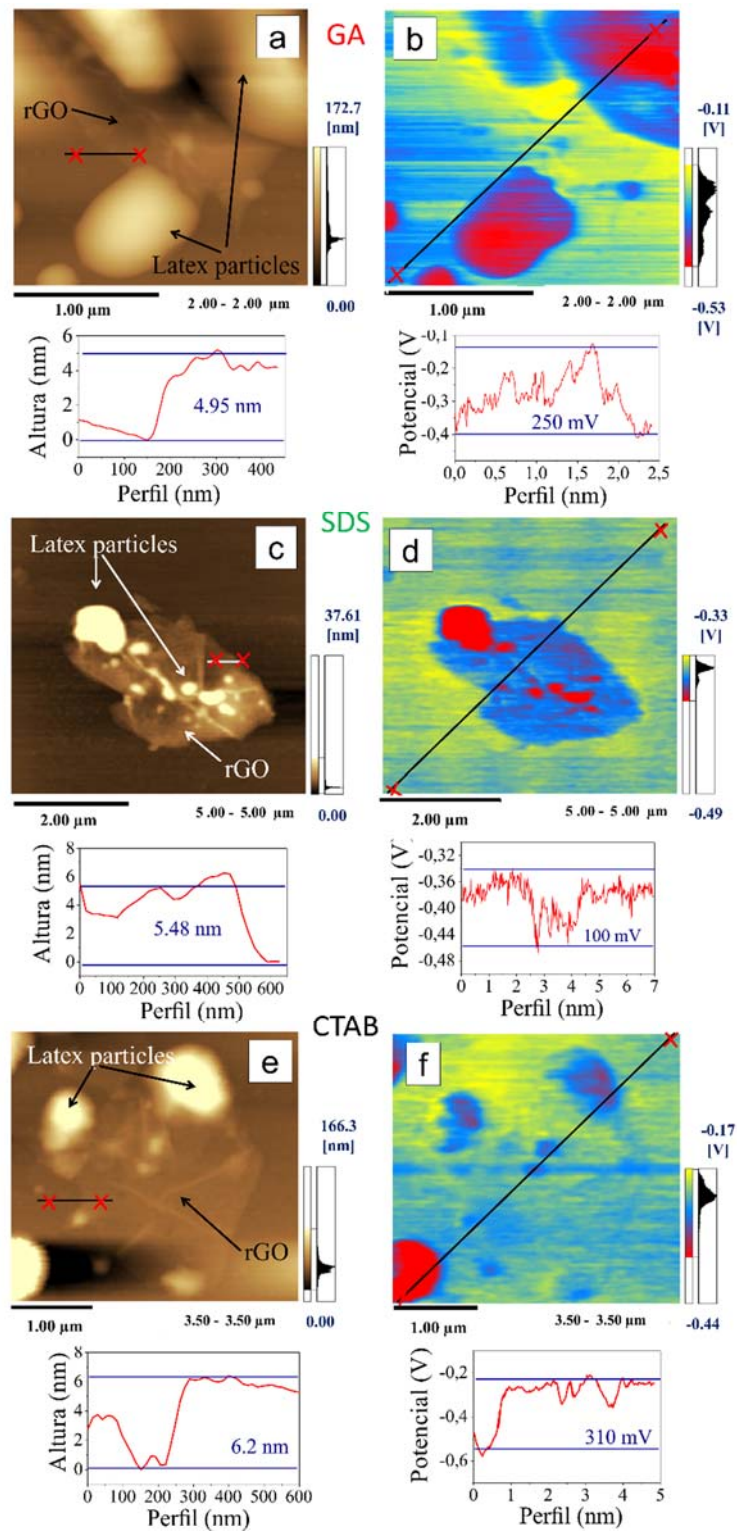


Figura 22. Imagens de AFM topográficas (a,c,e) e de microscopias de força Kelvin (b,d,f) dos nanocompósitos de látex de borracha natural e rGO disperso nos três diferentes surfactantes: (a-b) GA, (c-d) SDS e (e-f) CTAB. As imagens topográficas e de KFM foram obtidas simultaneamente e correspondem à mesma região.

Avaliando-se a variação total do potencial nas diferentes superfícies vemos que para a amostra com CTAB esse delta chega a aproximadamente 310 mV, (perfil Figura 22f), cerca de 60 mV maior do que a amostra com a GA ($\Delta V = 250$ mV), e 150 mV maior que o potencial no SDS ($\Delta V = 100$ mV) (perfil Figura 22d). Esses valores são condizentes com a carga negativa do látex que é o componente majoritário na mistura e com a natureza de carga dos surfactantes. Quanto maior essa diferença de potencial maior é a probabilidade de uma atração eletrostática entre esses componentes, o que explicaria a boa homogeneidade do NRrGOCTAB.

4.3.2 Propriedades

Os efeitos dos surfactantes nas propriedades, elétricas, térmicas e mecânicas dos nanocompósitos também foram avaliados.

Em comparação à NR pura todas as amostras apresentaram diminuição no valor de resistividade elétrica, chegando a uma queda de 4 ordens de grandeza para a amostra 2NRrGOCTAB passando de $10^7 \Omega \text{ cm}$ para o polímero puro para $10^3 \Omega \text{ cm}$ para esse compósito. Para as amostras 2NRrGOSDS e 2NRrGOGA a diminuição foi menor $10^5 \Omega \text{ cm}$ e $10^6 \Omega \text{ cm}$, respectivamente. Nesse tipo de compósito o transporte de corrente elétrica está relacionado à probabilidade de contato entre as folhas de grafeno, que por sua vez está associada à concentração do rGO e ao seu grau de dispersão. Como aqui a concentração é a mesma para as três amostras o fator preponderante nesses valores de resistividade elétrica é a dispersão do rGO, que como visto anteriormente é bem melhor no compósito 2NRrGOCTAB, refletindo no melhor desempenho elétrico desse material.

O efeito dos surfactantes sobre a estabilidade térmica dos nanocompósitos foi avaliado por análise termogravimétrica (TGA). As curvas de TGA da NR pura e dos nanocompósitos com rGO, amostras de NR contendo apenas os surfactantes e surfactantes puros são apresentadas na Figura 23.

Os nanocompósitos apresentaram comportamentos distintos quanto à estabilidade térmica. Quando avaliamos a temperatura máxima, ou seja, a temperatura onde grande parte do material se degrada, vemos que o compósito 2NRrGOCTAB apresenta uma melhor resposta chegando a aumento de 21 °C, comprado à borracha pura. A amostra preparada com a goma arábica também apresentou um aumento de aproximadamente 10 °C, e a amostra com o SDS por sua vez, apenas manteve as características do polímero puro. Embora tenha apresentado máximos de temperatura superiores nos nanocompósitos com CTAB e GA, a

degradação tem início em temperaturas mais baixas que na NR. Esse decréscimo na propriedade está associado no primeiro caso à decomposição, na faixa entre 260-310 °C, do CTAB¹⁰¹ (Figura 23b) e no segundo à decomposição de polissacarídeos presentes na GA entre 250-280 °C (Figura 23c).¹⁰² As temperaturas em que ocorrem os inícios de degradação do nanocompósito e da borracha natural somente com SDS é bastante semelhante à da borracha natural pura, mesmo considerando que o surfactante puro apresenta uma degradação entre 170 e 300 °C.

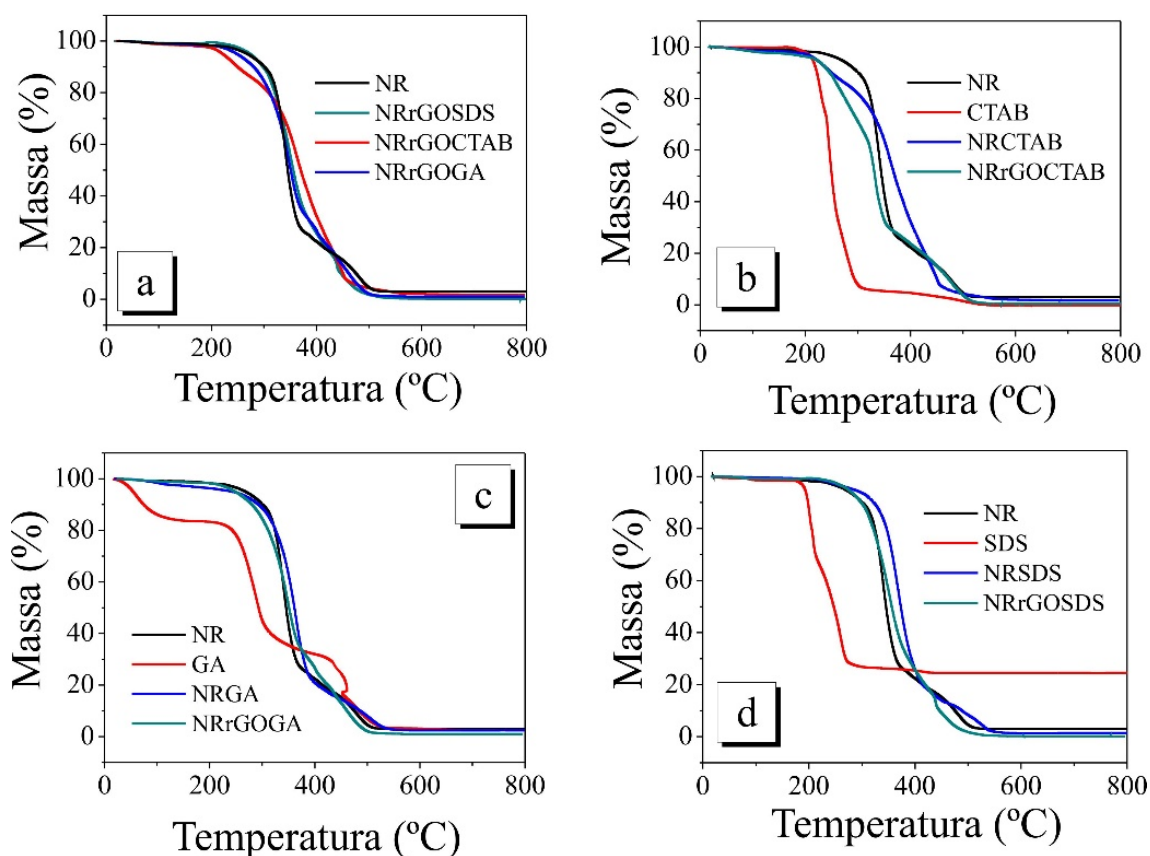


Figura 23. Curvas de TGA, coletadas em atmosfera de ar sintético, da NR pura e nanocompósitos 2NRrGOCTAB, 2NRrGOSDS e 2NRrGOGA (a) e dos controles dos surfactantes e amostras NR/surfactantes sem rGO: (b) NR/CTAB, (c) NR/GA e (d) NR/SDS.

O comportamento mecânico dos nanocompósitos foi avaliado por análise dinâmico-mecânica (DMA). Essa técnica tem como um dos principais objetivos relacionar as propriedades macroscópicas, tais como as propriedades mecânicas, às relaxações moleculares associadas a mudanças conformacionais e a deformações microscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares. A análise dinâmico-mecânica permite a separação

da contribuição elástica e viscosa em materiais viscoelásticos, em função tanto da temperatura como do tempo. Essas informações são obtidas a partir de curvas de módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e fator de perda ou “*damping*” ($\tan \delta$), em função do tempo ou da temperatura, como é o caso desse trabalho. O módulo de armazenamento é uma medida da energia mecânica que o material é capaz de armazenar, em determinadas condições experimentais, na forma de energia potencial ou elástica. O módulo de perda é diretamente proporcional ao calor dissipado durante o experimento. Essa dissipação de calor é atribuída, por exemplo, ao movimento de longos segmentos da cadeia principal, como ocorre na transição vítrea; ou a relaxações de segmentos laterais resultantes, por exemplo, de rotações em torno de ligações químicas, ou a interações com partículas inseridas na matriz polimérica. O fator de perda ou “*damping*” é uma relação direta de E''/E' , e expressa a capacidade de um material em converter energia recebida em energia mecânica.¹⁰³

As propriedades dinâmico mecânicas da borracha pura e de seus nanocompósitos com os diferentes surfactantes e rGO foram estudadas durante um amplo intervalo de temperatura (-120 a 30 °C). A variação do fator de perda ($\tan \delta$) como uma função da temperatura, para todos os materiais estudados está apresentada na Figura 24a. É observado nas curvas de $\tan \delta$ o aparecimento de uma segunda região (como um ombro sobre o pico principal), o que indica a presença de uma nova fase, com uma T_g diferente. A Figura 24b traz como exemplo, um gráfico $\tan \delta$ vs. temperatura, deconvoluído em duas regiões, através do qual podemos observar claramente o aparecimento de um segundo pico com uma T_g mais alta que a do pico principal. Essa nova fase aparece em todas as amostras. Isso pode estar associado ao fato que cargas como algumas partículas são capazes de restringir o fluxo de algumas cadeias de polímero, resultando em um relaxamento incompleto de regiões terminais e parcial das ligações cruzadas nos polímeros não preenchidos, resultando no aparecimento de picos de $\tan \delta$ em temperaturas mais altas. Este resultado pode indicar que as cadeias poliméricas que interagem diretamente em superfícies de material de carga são imobilizadas a partir de um fluxo de relaxamento (difusão cadeia relaxamento/reptação),¹⁰⁴ com características diferentes do restante do polímero que não está diretamente associado às nanoestruturas. Os fatores preponderantes para que isso ocorra são a elevada área de superfície do grafeno, a existência de interações atrativas entre polímero e rGO, e um pequeno espaçamento inter-partículas. A temperatura onde ocorre o aparecimento dessa nova fase (em aproximadamente -64°C) é a mesma para as três amostras, indicando que isso é um efeito relacionado diretamente à presença da nanoestrutura, uma vez que o teor de rGO

é o mesmo nos três nanocompósitos e que a presença somente do surfactante na borracha natural não provoca o mesmo efeito (Figura 25).

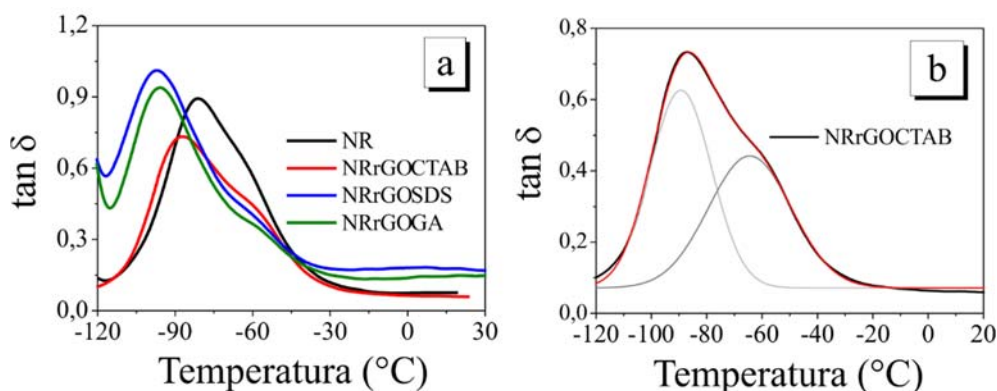


Figura 24. Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura para (a) nanocompósitos com os diferentes surfactantes e (b) nanocompósito NRrGOCTAB, curva deconvoluída.

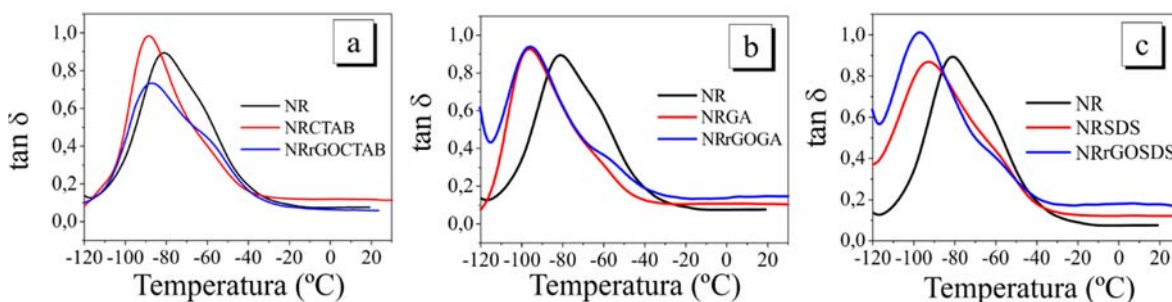


Figura 25. Curvas comparativas de $\tan \delta$ em função da temperatura para NR pura, nanocompósitos com os diferentes surfactantes e NR somente com os surfactantes sem rGO (a) CTAB, (b) GA e (c) SDS.

Para melhor compreensão do processo de reforço, as curvas de módulo de armazenamento e módulo de perda foram plotados em função da temperatura. Podemos observar que para temperaturas acima da T_g os módulos dos materiais nanocompósitos aumentam. A rigidez da NR é melhorada devido à elevada área superficial e alto módulo das nanoestruturas incorporadas, o que resulta num aumento do módulo de armazenamento dos nanocompósitos.

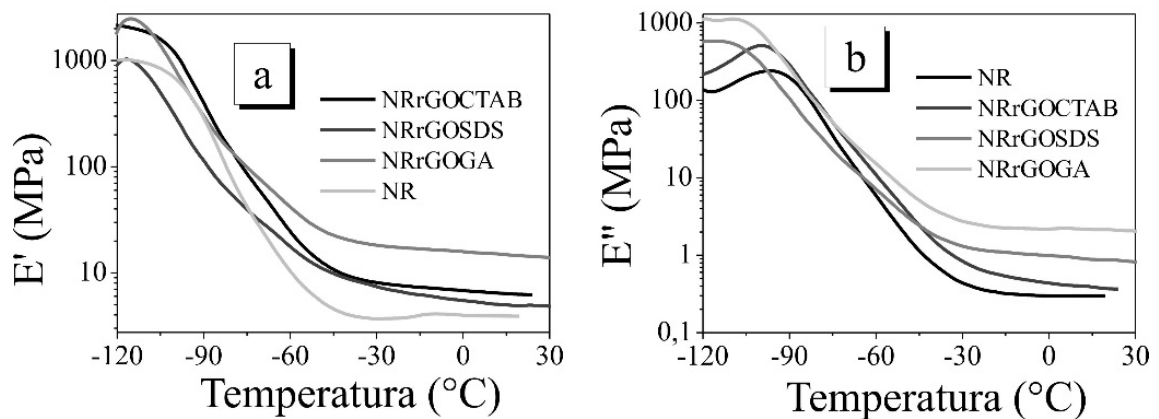


Figura 26. Curvas de módulo de armazenamento (a) módulo de perda (b), obtidas por DMA, para a NR e para os nanocompósitos com os diferentes surfactantes.

Como mostram os dados da Figura 27, a incorporação de 2% em massa de rGO levou a aumentos de 284, 68 e 28% nos módulos de armazenamento e de 624, 31 e 203 % nos módulos de perda para os nanocompósitos com GA, CTAB e SDS respectivamente. Acredita-se que essa boa resposta mecânica dos nanocompósitos com a GA pode estar associado ou à formação de uma blenda entre a GA e a NR, ou a ação da GA como um agente plastificante.

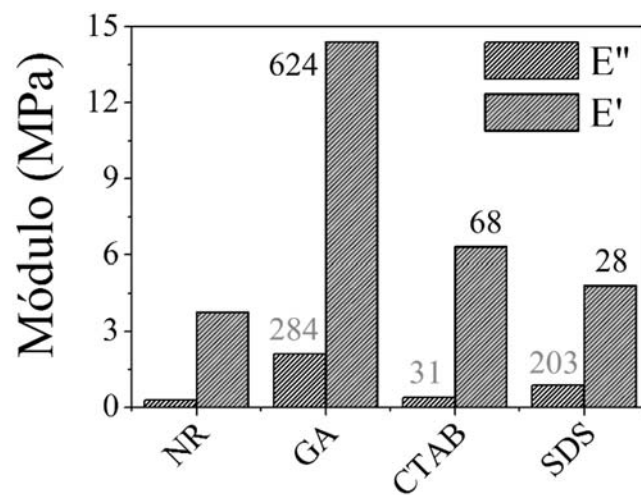


Figura 27. Gráfico comparando os aumentos de E' e E'' , à 20°C, obtidos por DMA para NR e para os nanocompósitos com os diferentes surfactantes. Os valores acima das barras representam as porcentagens de aumento comparado ao NR pura.

Os resultados apresentados e discutidos até o momento indicam que materiais nanocompósitos multifuncionais podem ser preparados através da mistura direta de látex de

borracha natural e diferentes dispersões de rGO em meio aquoso, utilizando surfactantes com diferentes características. Os nanocompósitos, de acordo com a natureza do surfactante, apresentaram distinções nos mecanismos de interações entre os componentes da mistura, e consequentemente diferenças nas propriedades elétricas, térmicas e mecânicas. Ficou evidente nesse estudo a necessidade de uma boa dispersão do rGO na matriz, para se alcançar propriedades adequadas desse tipo de material. Por apresentar uma melhor interação com o látex de borracha natural, nas etapas seguinte do trabalho optou-se por utilizar somente dispersões de rGO com o CTAB.

4.4 Nanocompósitos de látices de NR e de PS-co-PBA com as espécies de grafeno - efeito do teor da nanoestrutura.

4.4.1 Morfologia

As amostras apresentam-se na forma de filmes de cerca 0,5 mm de espessura, visivelmente homogêneas. Alguns filmes dos polímeros puros e nanocompósitos com dimensões de 2×2 cm foram fotografados, e suas imagens estão na Figura 28. Os filmes menos concentrados são translúcidos e possuem transparência de contato, indícios da boa dispersão das nanoestruturas nas matrizes. A presença de aglomerados micrométricos causaria o espalhamento de luz, resultando em opacidade e o aparecimento de pontos mais escuros em determinadas regiões do material. A partir de 0.5% de carga os nanocompósitos tornam-se opacos e visualmente semelhantes à borracha vulcanizada. Comparando os nanocompósitos formados entre os dois diferentes polímeros não são observadas diferenças significativas.

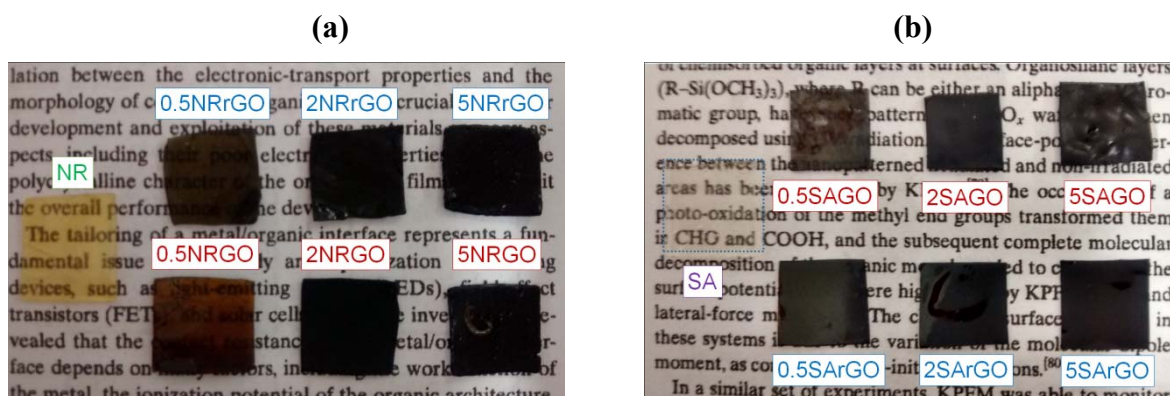


Figura 28. Fotografias da borracha natural (a) e do *PS-co-PBA* (b) e seus respectivos nanocompósitos com GO ou rGO.

Para uma avaliação mais precisa da distribuição dos GO ou rGO nas matrizes poliméricas, foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de microscopia de força atômica (AFM) das amostras. Tanto nas imagens de MEV (Figura 29-31) quanto nas de AFM (Figura 32 e 33) é evidente a melhor compatibilidade das nanoestruturas na borracha natural, onde as superfícies analisadas mostraram-se bastante homogêneas e sem a presença de folhas isoladas, aglomerados de rGO ou GO, mostrando uma eficiência na dispersão no filme. Essa homogeneidade foi observada em todos os nanocompósitos de NR, independente do teor de e tipo da nanoestruturas no material.

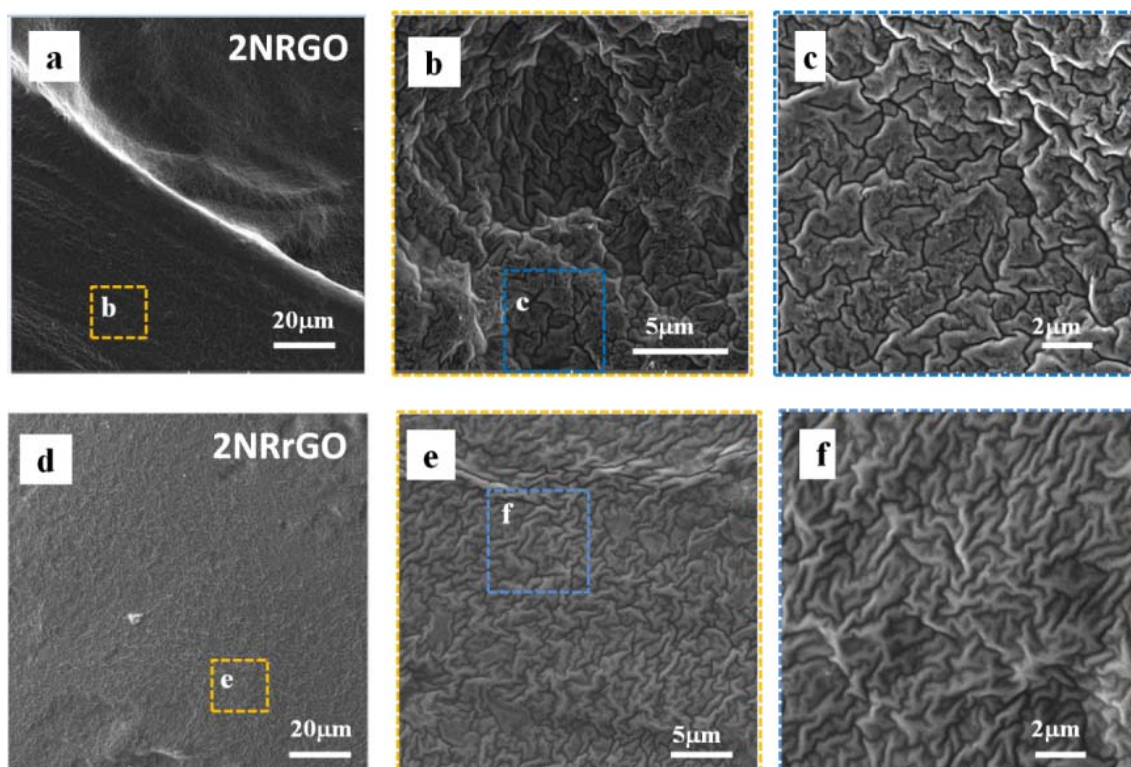


Figura 29. Imagens panorâmicas de MEV da secção de corte transversal do nanocompósitos (a) 2NRGO e (d) 2NRrGO; (b,c) detalhes da superfície da amostra 2NRGO; (e,f) detalhes da superfície da amostra 2NRrGO.

A Figura 30 mostra um conjunto de imagens dos nanocompósitos tipo SAGO. De uma forma geral nota-se nas imagens que os padrões de fratura das superfícies são fortemente dependentes do teor de preenchimento do polímero, com um aumento na rugosidade em função do aumento da concentração de GO.

A superfície analisada do compósito 0.5SAGO mostra-se bastante homogênea sem a presença de grandes aglomerados. Na amostra 2SAGO já é possível visualizar alguns pontos

mais claros (Figura 30f), possivelmente agregados de GO ou ainda algum Gr-O remanescente do processo de centrifugação. Na Figura 30g mostra uma folha de GO aderida à superfície fraturada, e ainda parcialmente coberta pelo polímero, o que mostra a boa adesão dos componentes.

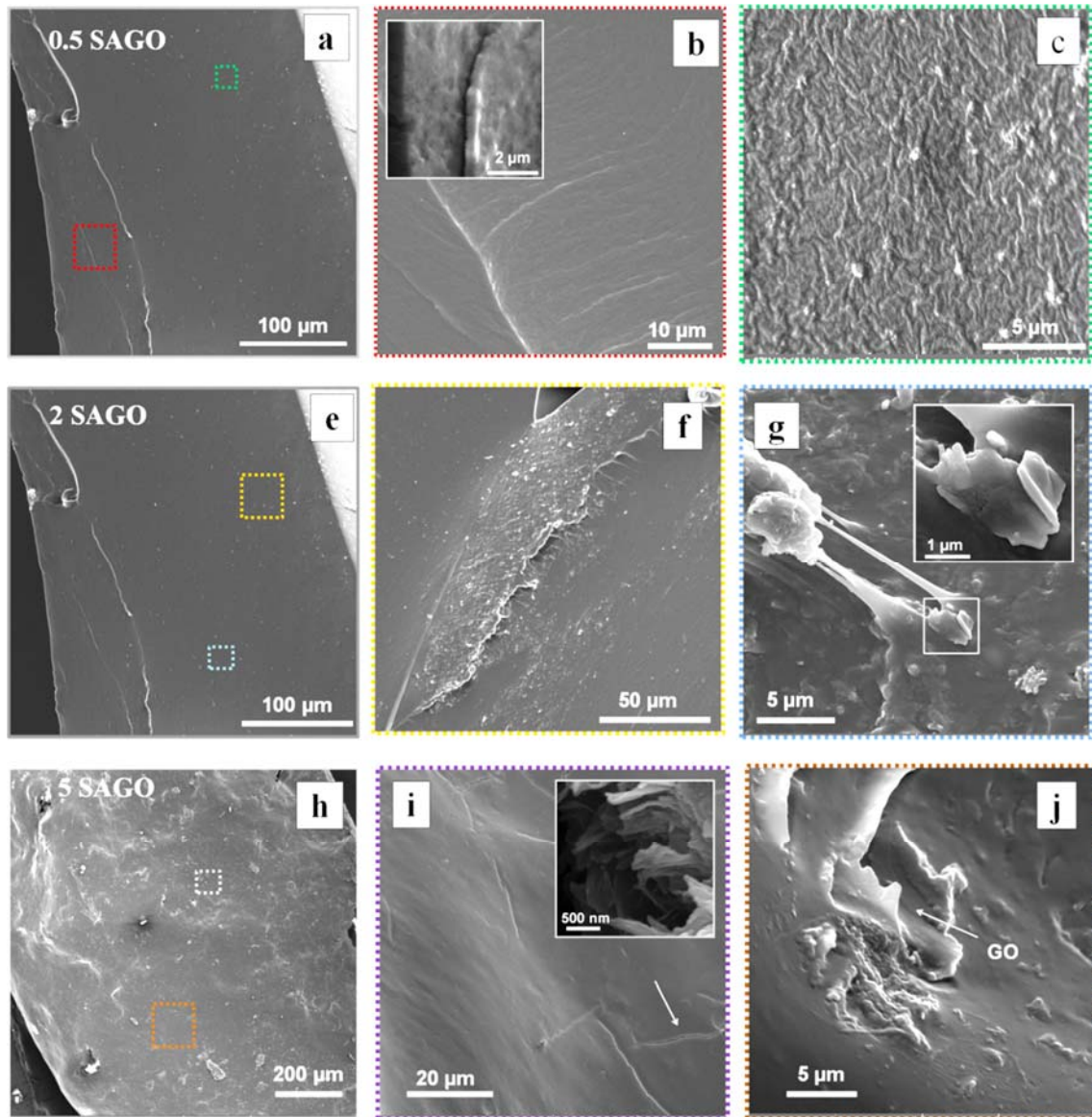


Figura 30. Imagens de MEV da secção de corte transversal do nanocompósitos 0.5SAGO (a-c), 2SAGO (e-g) e 5SAGO (h-j).

O nanocompósito 5SAGO (Figura 30h) apresentou um padrão de fratura diferente daquele observado nas amostras menos concentradas, uma superfície mais irregular e contendo uma maior quantidade de agregados. Em poucas regiões foram encontradas microfissuras, nas quais em seu interior encontrou-se um número bastante grande de folhas

(detalhe da Figura 30i). Acredita-se que há relação entre a presença desses poros com uma dispersão insuficiente das nanoestruturas no polímero, devido à grande quantidade de folhas. Isso durante a secagem poderia fazer com que agregados de GO se colapsem e deformem, resultando numa fratura do material durante processo de secagem.

A Figura 31 mostra imagens dos nanocompósitos tipo SArGO. Novamente vê-se a existência de uma relação direta entre a rugosidade da superfície fraturada e a concentração de rGO, sendo essa rugosidade ainda maior que a observada para os nanocompósitos com GO. Isso pode estar relacionado a uma melhor dispersão dos GO nos nanocompósitos com o *PS-co-PBA* devido a uma maior interação deste com a parte apolar do polímero.

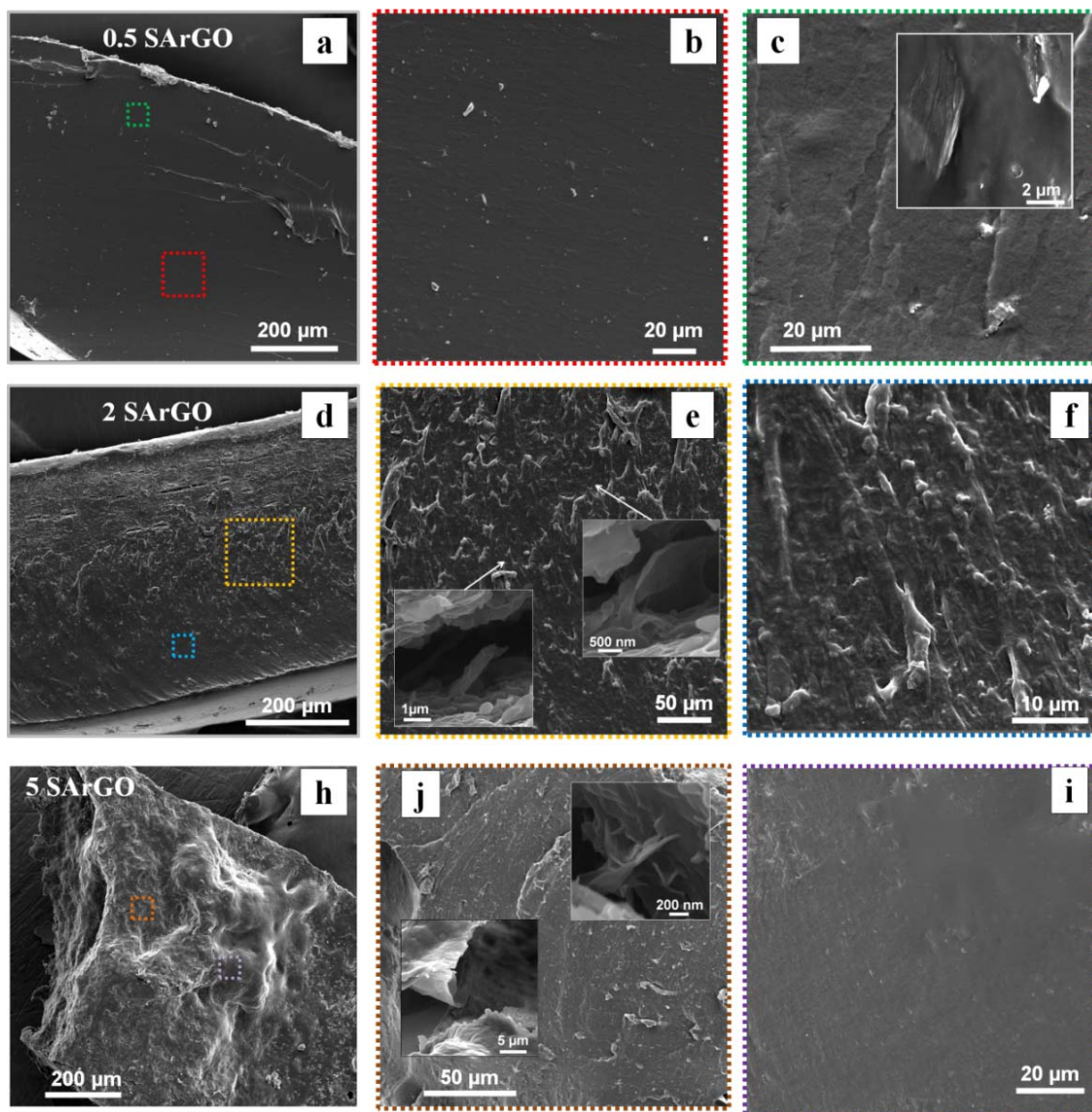


Figura 31. Imagens de MEV da secção de corte transversal do nanocompósitos 0.5SArGO (a-c), 2SArGO (e-f) e 5SArGO (h-i).

Em todos os nanocompósitos SArGO analisados nota-se uma boa homogeneidade da superfície, ocorrendo a presença de poucos agregados. Nota-se também uma boa adesão entre as folhas de rGO e o *PS-co-PBA* (detalhes nas Figuras 31 c,e,j).

A Figura 32 e 33 mostram imagens de AFM nos modos topografia (a,c,d) e contraste de fase (b,d,f,) da superfície dos polímeros puros e nanocompósitos 5NRGO, 5NRrGO, 5SAGO e 5SArGO. Nas imagens de contraste de fase foi escolhido o ângulo de fase de -90° entre a amplitude aplicada ao porta-amostra e a amplitude de saída para o fotodetector. A escala ao lado direito das imagens de contraste de fase mostra o valor da voltagem na saída do sinal para o fotodetector. Isso significa que leituras de menor voltagem indicam o adiantamento do sinal sobre regiões mais duras da amostra.¹⁰⁵ Assim, as regiões mais claras na imagem correspondem a domínios mais macios, enquanto as porções mais escuras estão relacionadas a regiões mais duras.

Na imagem de topográfica do filme de NR puro (Figura 32a) nota-se a presença das partículas de látex (de até 1 μ m de diâmetro) em processo de coalescimento. A imagem de fase (Figura 32b) evidencia as diferenças viscoelásticas do material, onde o filme é formado por partículas macias de poli-isopreno, circundadas por cascas ricas em material iônico, que ao secar forma domínios de maior dureza (menor voltagem) que a borracha. No filme de *PS-co-PBA* puro (Figura 33a) a superfície é bem mais lisa e as diferenças viscoelásticas (Figura 33b) não são tão evidentes quanto na NR.

Para todos os nanocompósitos, o contraste obtido é muito acentuado. As imagens mostram que a adição tanto de GO quanto rGO ao látex de borracha natural produz domínios interpenetrantes e também uma com uma dureza bem maior do que a do polímero puro, principalmente para o compósito com rGO. Este resultado mostram a existência de sistemas poliméricos bifásicos formados por domínios bastante diferenciados quanto às suas propriedades viscoelásticas, a partir do de ambos os látices, que devido às diferenças no comportamento viscoelástico entre a matriz polimérica e as partículas nela inseridas, onde a matriz é mais mole que as partículas. É possível através do modo de contraste de fase avaliar de forma bastante segura o grau de dispersão das nanoestruturas na amostra. Nota-se que os nanocompósitos com NR são bem mais homogêneos que os nanocompósitos preparados com o *PS-co-PBA* e que o GO é melhor distribuído na matriz que o rGO nos dois sistemas.

TOPOGRAFIA

CONTRASTE DE FASE

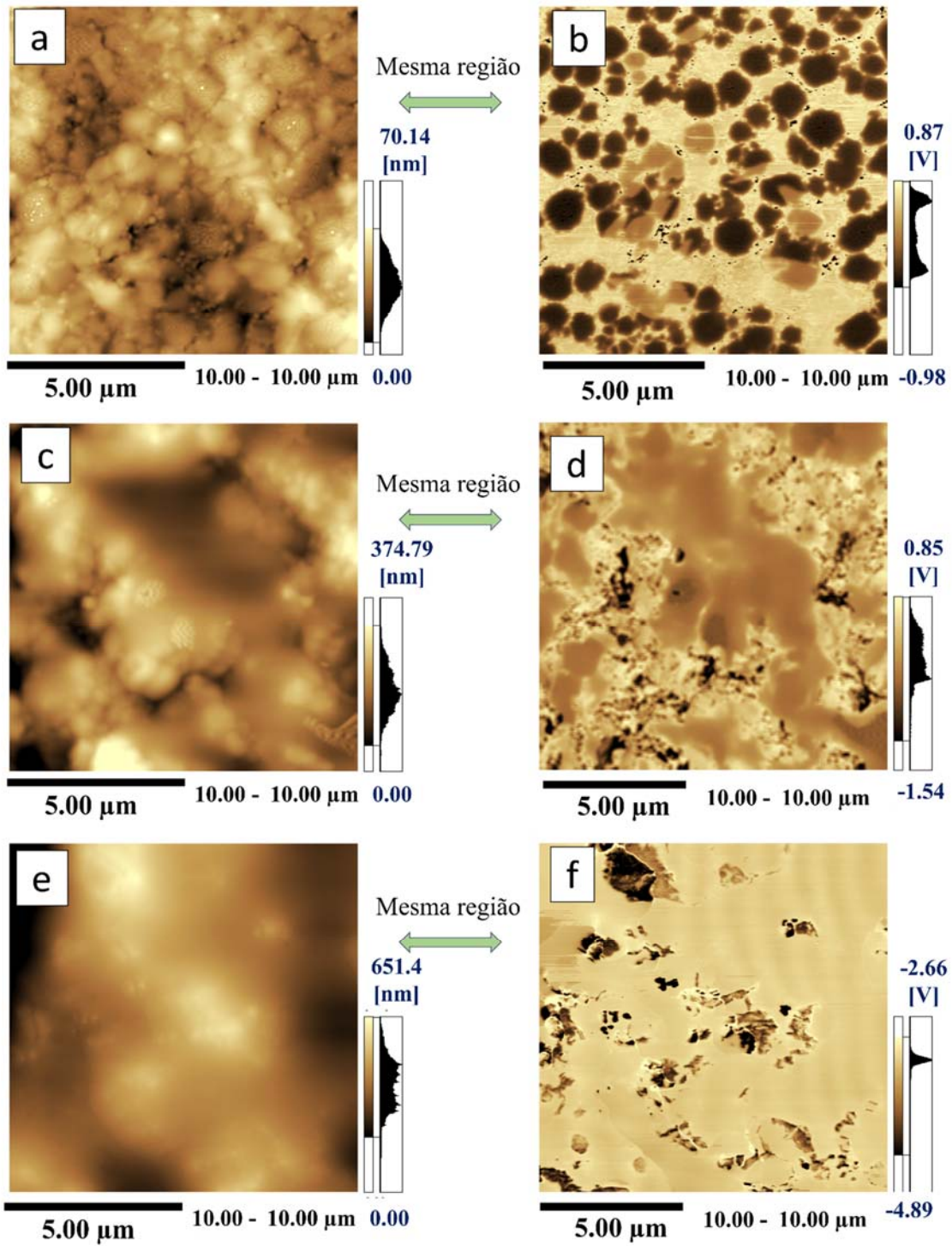


Figura 32. Imagens de AFM: (a,b) NR pura; (c,d) amostra 5NRGO, (e,f) amostra 5NRrGO (a,c,e) imagens topográficas; (b,d,f) imagens de contraste de fase.

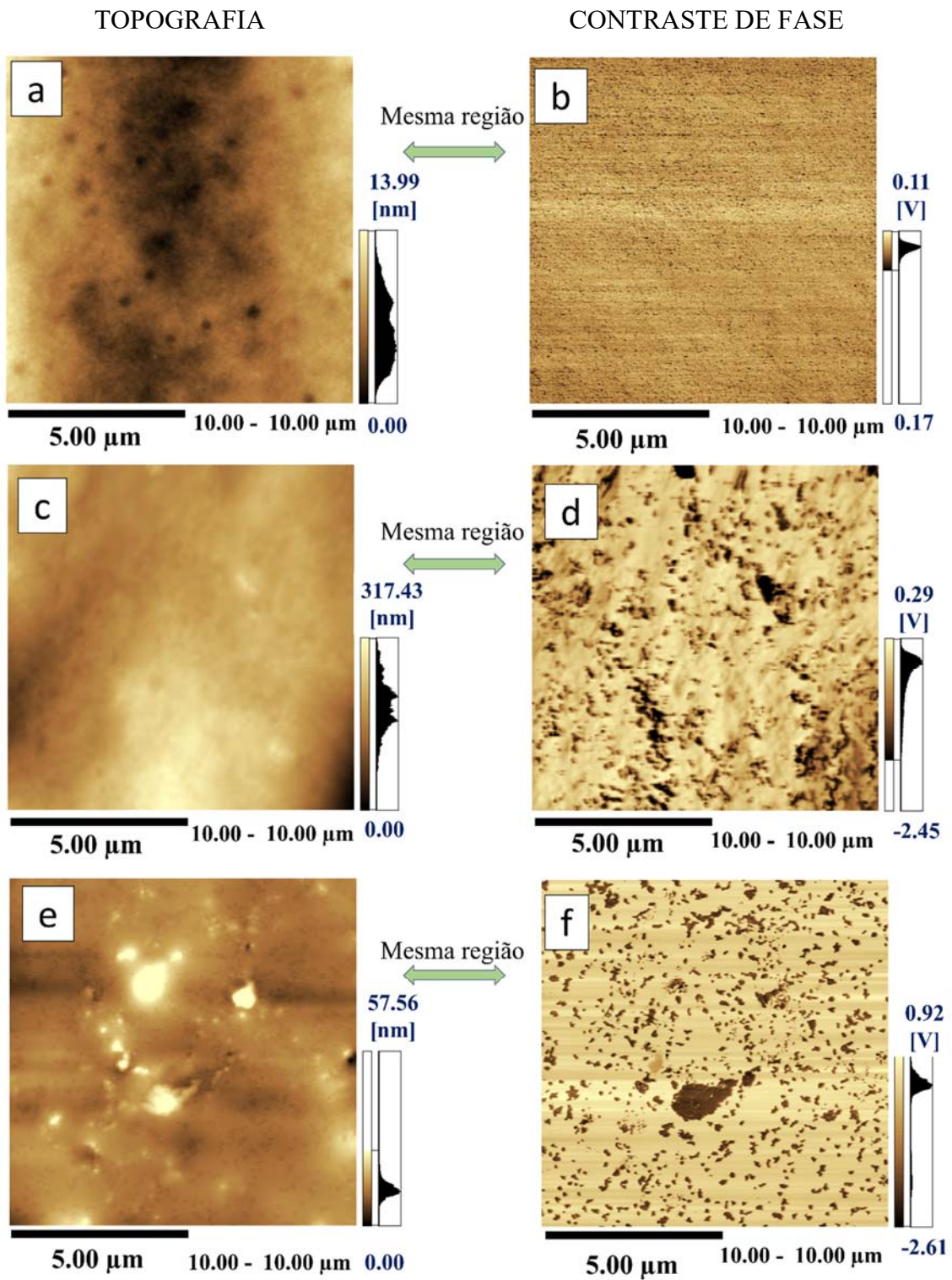


Figura 33. Imagens de AFM: (a,b) PS-*co*-PBA puro; (c,d) amostra 5SAGO, (e,f) amostra 5SArGO (a,c,e) imagens topográficas; (b,d,f) imagens de contraste de fase.

A amostras 2NRrGO e 2NRGO também foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão, Figuras 34a e 34b, respectivamente. Nelas notam-se a presença de folhas

(camadas de 1-10nm de espessura) bem distribuídas, principalmente na amostra 2NRGO, e ainda bem incorporadas na matriz de borracha.

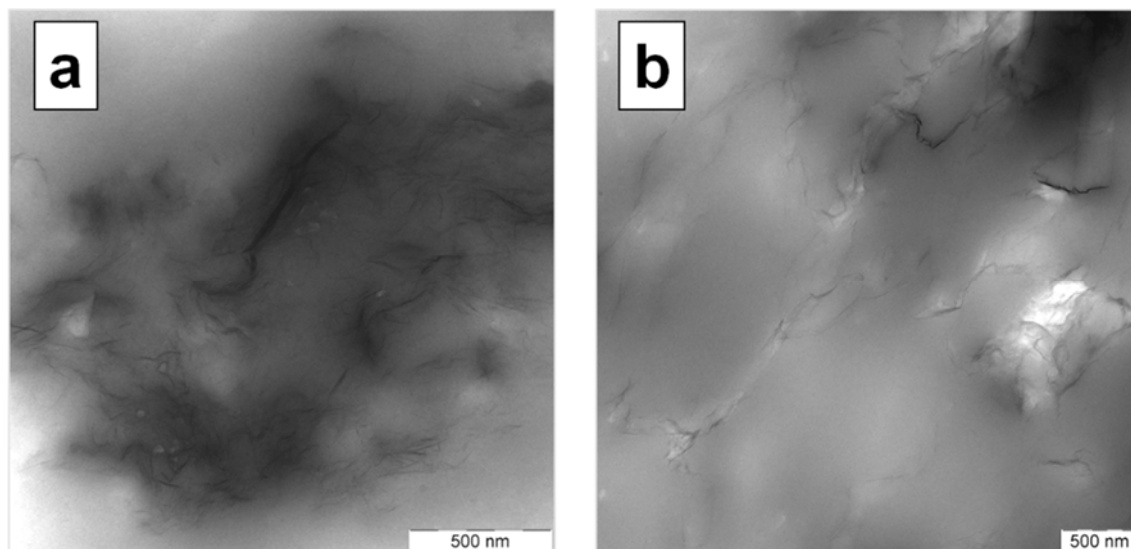


Figura 34. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de cortes obtidos por criomicrotomia dos filmes: 2NRrGO (a) e 2NRGO (b).

Para entender melhor o porquê dessas diferenças na homogeneidade, as possíveis interações eletrostáticas entre o GO ou rGO e os diferentes látices poliméricos foram avaliadas por medidas de microscopia de força Kelvin. Nesse sentido, as amostras 1NRGO e 1NRrGO foram também avaliadas por microscopia eletrônica de transmissão e para a amostra 1NRrGO foram obtidas imagens de mapeamento elemental de nitrogênio e carbono.

Imagens de MET das dispersões diluídas das amostras 1NRGO (Figura 35a) e 1NRrGO (Figuras 35d) mostram que as folhas de grafeno aderem às partículas de látex, muitas das quais se encontram num processo de início de coalescência. O mesmo é observado nas imagens topográficas de AFM (Figura 35b e 35e). Avaliando-se o perfil topográfico do GO e do rGO, observamos espessuras de respectivamente 1,7 e 7,9 nm para estes dois materiais. O primeiro corresponde a uma bicamada GO, já para rGO a imagem indica uma multicamada.¹⁰⁶

Para todas as amostras, novamente vemos a heterogeneidade do látex em termos da distribuição do potencial elétrico, devido ao acúmulo de cargas negativas no interior das partículas. Já na interface entre as partículas, o potencial é mais positivo (perfil E-F Figura 35f). A imagem de KFM do compósito 1NRGO (Figura 35c) mostra que os dois componentes da amostra estão carregados negativamente e ainda que a diferença de

potencial na superfície atinge cerca de 90 mV (perfil A-B Figura 35c). Vê-se também que as regiões de borda do GO apresentam um acúmulo de cargas de positivas, associadas a íons presentes naturalmente no soro do látex. A Figura 35f mostra a imagem de microscopia de potencial de superfície da mesma região avaliada do compósito 1NRrGO na Figura 35e. Nela é possível notar diferenças significativas na distribuição de cargas dessa amostra, principalmente quando comparado ao material preparado com GO. A variação total do potencial chega a aproximadamente 290 mV (perfil C-D Figura 35f), (150 mV maior do que a amostra 1NRGO). Para o compósito 1NRrGO a distribuição de carga é a mesma descrita na primeira parte do trabalho para a amostra, onde o CTAB, que é um surfactante catiônico, permanece (não homogeneamente) aderido sobre a folha de rGO, e sobre a borracha coalescente, desempenhando assim um papel importante na interação do rGO e a matriz.

Kim *et. al.*¹⁰⁷ mostraram através de medidas de potencial zeta aumentos no potencial de amostra de látex estireno-butadieno (SBR) pura causada pela adição de uma dispersão de grafeno em CTAB. Os autores afirmaram que o CTAB é capaz de estabilizar grafeno dispersando o mesmo de forma mais eficaz na matriz de SBR, devido à uma interação eletrostática com as partículas coloidais de carga negativa de SBR, o que melhora as propriedades mecânicas do material.

Nas nossas amostras, os resultados discutidos anteriormente são confirmados por mapeamento elementar. A imagem de TEM da amostra (Figura 36a) mostra uma folha do rGO envolvendo algumas partículas de látex, bem como uma região onde as partículas de látex estão em coalescimento. O mapa de carbono dessa mesma região (Figura 36b) destaca, em verde, a presença desse elemento no polímero e na folha de rGO. No mapa de nitrogênio, (em vermelho Figura 36c) nota-se uma maior concentração deste elemento sobre as folhas do rGO e principalmente na região contendo o polímero coalescido. O nitrogênio observado é atribuído à presença do surfactante, mostrando que o mesmo permanece fortemente aderido ao grafeno e à matriz, indicando que o CTAB exerce um papel fundamental na interação de natureza eletrostática dos dois componentes. As diferenças na topologia e na distribuição de carga observadas sobre os nanocompósitos podem ter consequências importantes para as propriedades mecânicas do material e as propriedades da superfície (por exemplo, a adesividade).

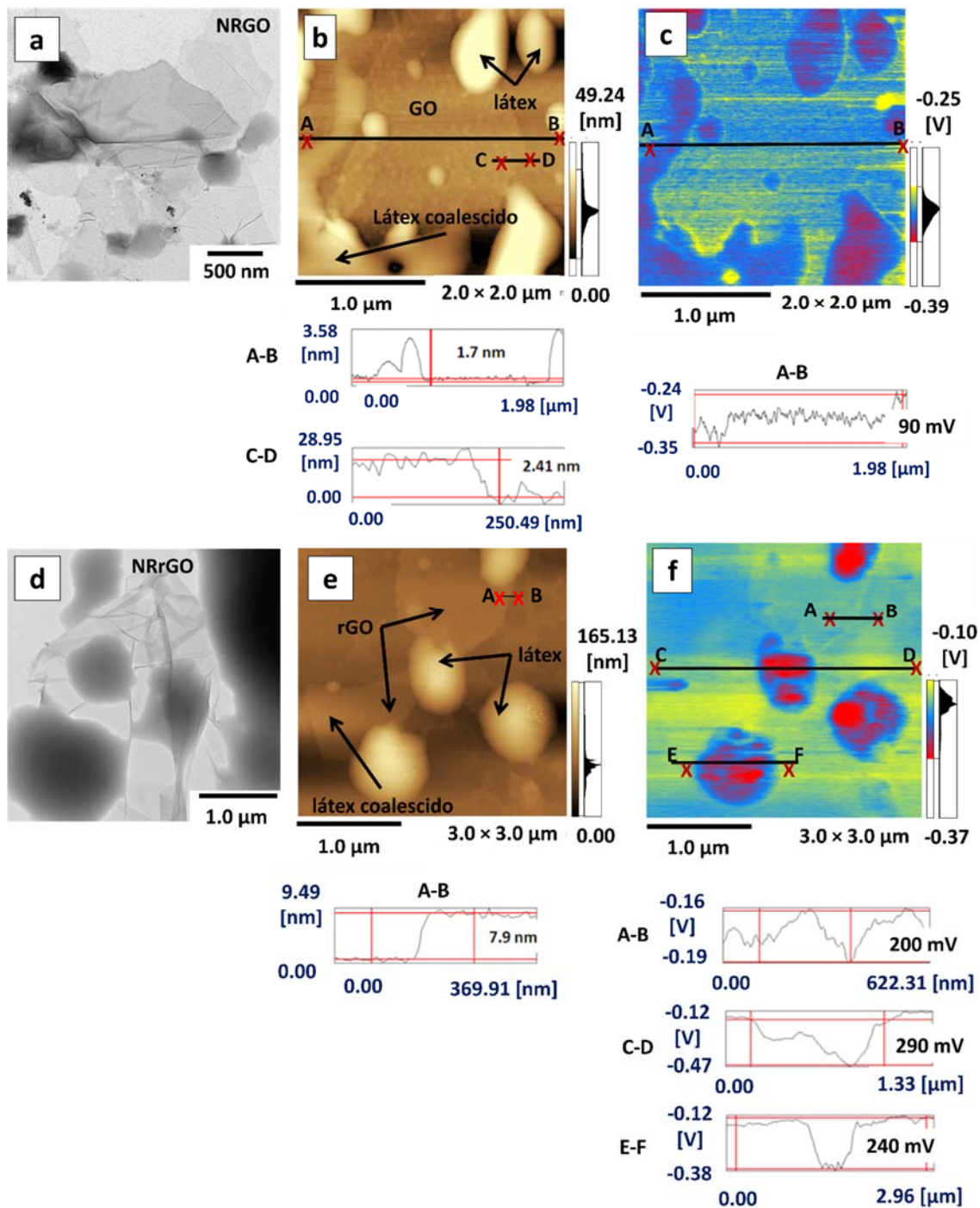


Figura 35. Imagens MET (a,d); imagens topográficas de AFM (b,e); imagens de KFM (c,f); de dispersões diluídas das misturas dos nanocompósitos 1NRGO (a-c) e 1NRrGO (d-f).

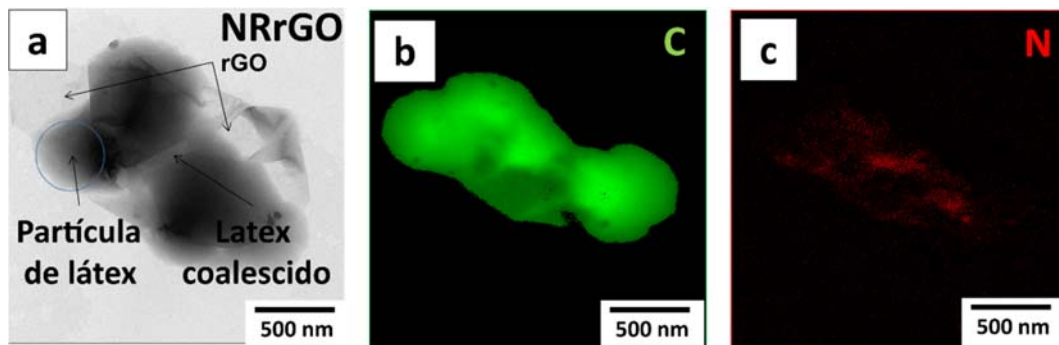


Figura 36. Imagens MET (a) e mapas elementares: de carbono (b) e de nitrogênio (c) da amostra 1NRrGO recém preparada.

Imagens de MEV, topográficas de AFM e de KFM das amostras 1SArGO (Figura 37a-c) e 1SAGO (Figuras 37d-f) recém preparadas, são apresentados na Figura 37.

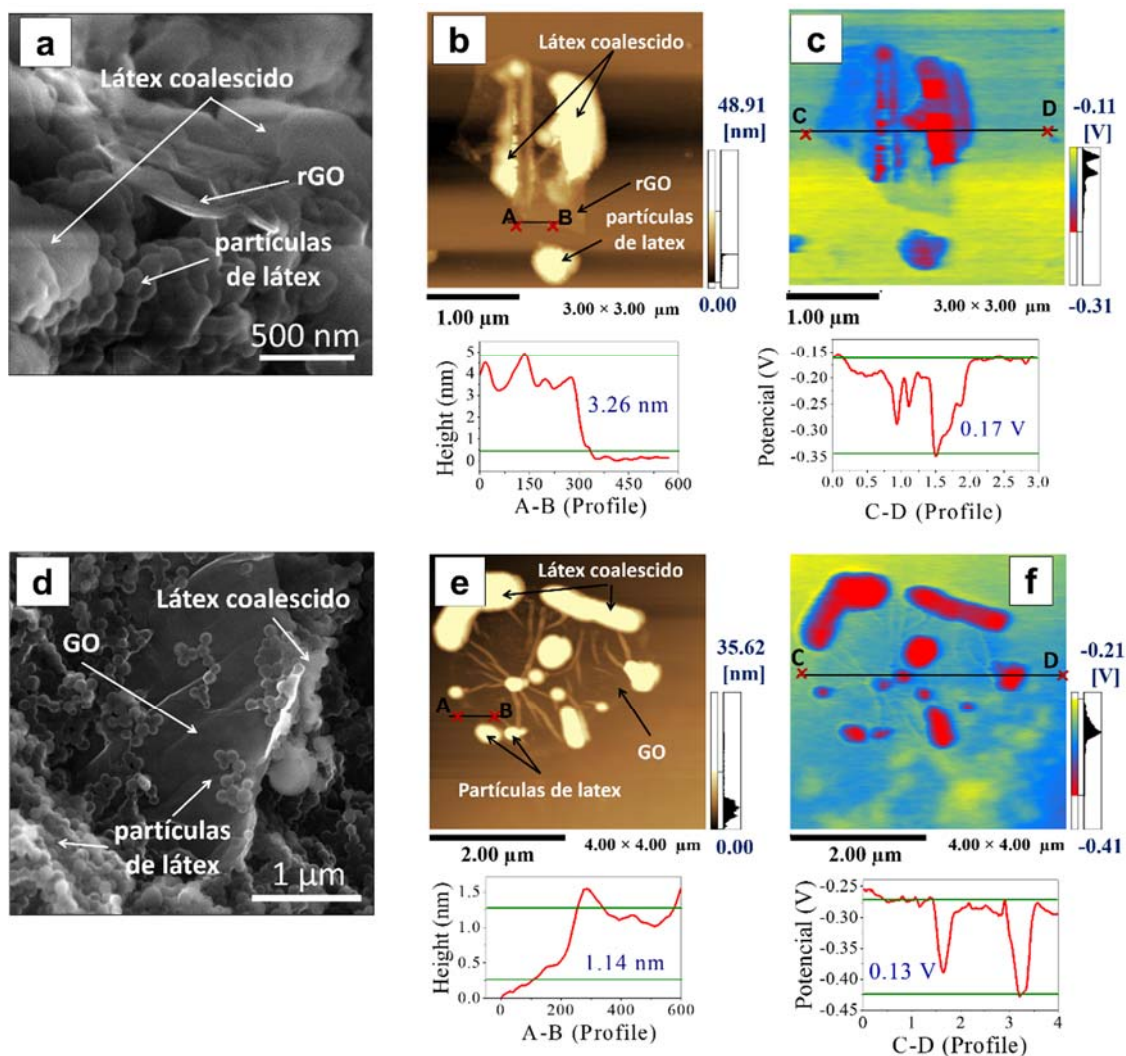


Figura 37. Imagens MEV (a, d), imagens topográficas de AFM (b, e) e imagens de KFM (c, f) de dispersões diluídas das misturas dos nanocompósitos 1SArGO (a-c) e 1SAGO (d-f).

Nas imagens de MEV e de topografia podemos ver que partículas de látex se aderem às folhas. Avaliando-se o perfil do GO e do rGO, observamos espessuras de respectivamente 1,14 e 3,26 nm para estes dois materiais. O primeiro corresponde a uma monocamada GO e no rGO a imagem indica uma multicamada.

As imagens de KFM mostram que os componentes estão carregados negativamente. De forma análoga ao látex de borracha natural, o látex de *PS-co-PBA* não é um material homogêneo em termos da distribuição do potencial elétrico, apresentando uma maior quantidade de cargas negativas no interior das partículas, e positivas na interface entre as partículas.

Na superfície da amostra 1SArGO (Figura 37c). Vê-se também que nas regiões de borda do rGO um acúmulo de cargas positivas, associadas à presença do surfactante catiônico CTAB. Mas diferentemente dos nanocompósitos análogos de rGO com a NR, essas cargas positivas não estão concentradas sobre a folha, mas sim sobre o substrato, indicio que o CTAB nesse compósito tem uma maior afinidade com o soro do látex, o que pode explicar a baixa dispersidade dessa nanoestrutura na matriz observada por MEV e AFM. A Figura 37f mostra a imagem de microscopia de potencial de superfície da mesma região avaliada do compósito 1SAGO na Figura 37e. Da mesma forma que para a amostra 1SArGO, é possível notar diferenças significativas na distribuição de cargas na superfície. Na superfície da amostra 1SAGO a diferença de potencial é um pouco menor, cerca de 130 mV (perfil C-D Figura 37f), isso porque diferentemente da amostra com rGO, não há a presença de CTAB.

4.4.2 Caracterização espectroscópica

A utilização de técnicas de espectroscopias vibracionais permite a elucidação de parte dos mecanismos de interações existentes entre a matriz polimérica e o GO/rGO. A espectroscopia Raman, por exemplo, através dos deslocamentos das bandas do grafeno, fornece dados sobre a qualidade de dispersão dessa nanoestrutura no polímero e sobre os efeitos de tensão ou transferência de stress do polímero para o grafeno. A espectroscopia no infravermelho oferece informações exclusivas sobre uma série de características da matriz polimérica e a influência da presença dessas nanoestruturas, tais como mudanças na composição, informações estruturais e conformacionais. No entanto, não são muitos os trabalhos envolvendo estudos espectroscópicos detalhados nesse tipo de nanocompósitos.

Os espectros Raman foram obtidos em duas linhas de excitação para todos os materiais, 514,5 e 632,8 nm. A Figura 38 mostra o conjunto de espectros Raman da borracha

natural pura, dos nanocompósitos e das espécies de grafeno utilizadas, obtidos usando o laser com 632,8 nm. As Figuras 38a-c, e Figuras 38d-f são apresentadas, respectivamente, os espectros das amostras tipo NRGO e NRrGO.

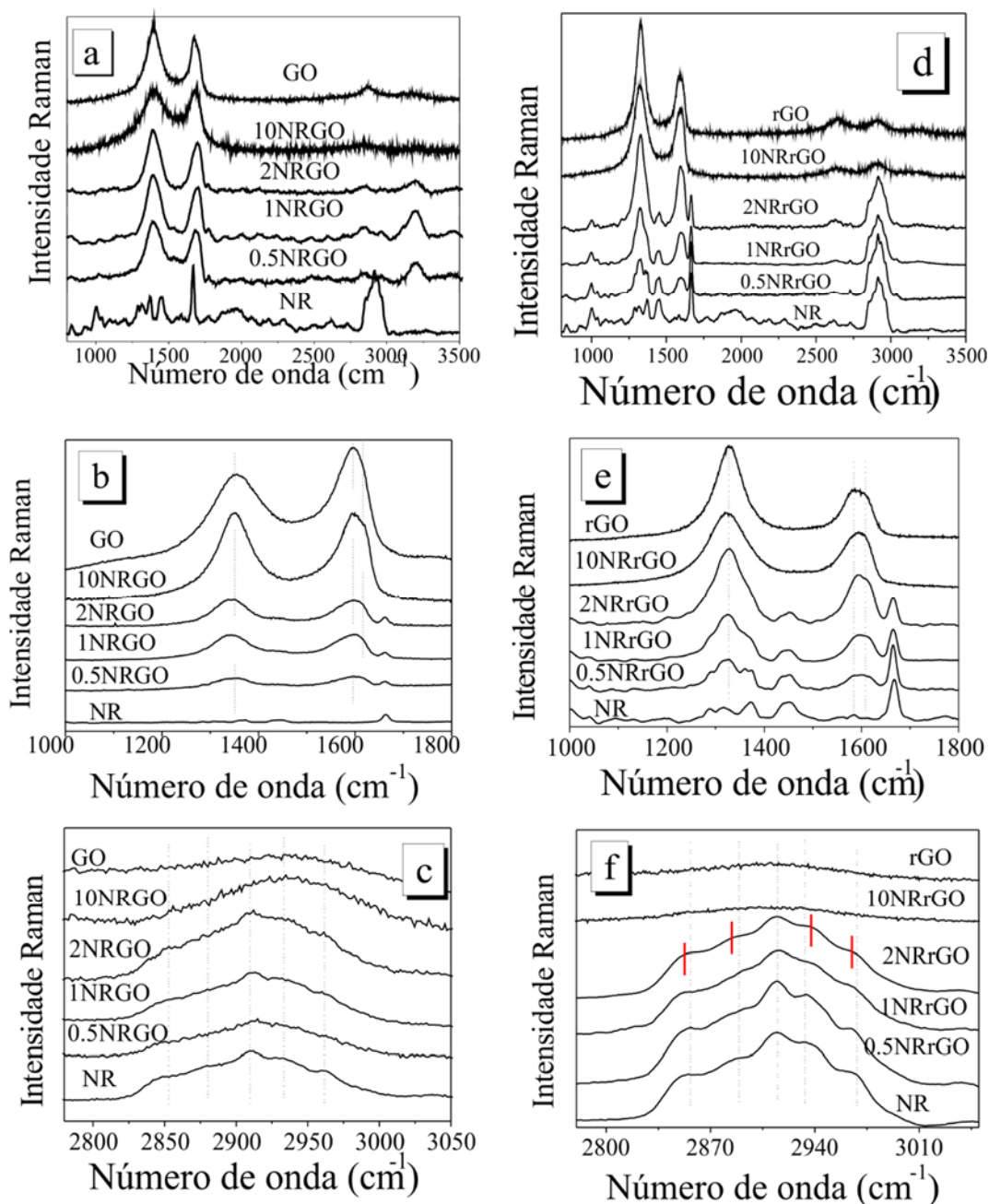


Figura 38. Espectros Raman (632,8 nm) da borracha natural, GO e rGO e nanocompósitos tipo: (a-c) NRGO e (d-f) NRrGO. (b-e) Detalhes das regiões de 1000 à 1800 cm^{-1} . (c-f) Detalhes das regiões de 2780 à 3050 cm^{-1} .

No espectro da borracha natural podemos notar somente bandas características do poli (*cis*-1,4-isopreno). O GO e o rGO apresentam as já discutidas bandas D, G, D' e G' (ou

2D). Os espectros dos nanocompósitos apresentam tanto bandas atribuídas à matriz polimérica e quanto dos materiais de preenchimento. A Tabela 5 apresenta as atribuições das bandas identificadas nos espectros Raman e FTIR das amostras de NR e seus nanocompósitos.

Tabela 5. Atribuições tentativas das bandas observadas nos espectros Raman e FTIR das amostras de NR e nanocompósitos de borracha natural.

n°de onda observado para a NR (cm ⁻¹)			n°de onda teórico calculado (cm ⁻¹) ¹⁰⁸	Atribuição
Raman (514,5 nm)	Raman (632,8 nm)	FTIR		
3036	3042	3038	3018	ν =CH
2961	2964		2961	ν_{ass} CH ₃
		2962	2957	ν_{ass} CH ₃
2931	2934	2929	2916	ν_{ass} CH ₂
2909	2914	2915	2900	ν_s CH ₃
2880	2886	2877	2874	ν_s CH ₂
2853	2855	2852	2842	ν_s CH ₂
1664	1666	1663	1661	ν C=C
1449	1450	1445	1442	δ CH ₂
1435			1431	δ CH ₂
1369	1375	1378	1380	δ_{ass} CH ₃
		1360	1364	δ_{ass} CH ₃
1326	1330	1328	1325	δ_s . CH ₃
1313		1309	1311	ω CH ₂
1283	1290	1289	1291	β =CH
1237	1241	1248	1237	τ CH ₂
1205	1199	1210	1201	ω CH ₂
1128	1130	1128	1124	ν C-C
1091	1095	1094	1086	ρ CH ₂
1035	1039	1036	1031	ρ CH ₃
996	1004	1010	1001	ν C-C
		979	964	τ C=C
	934		928	ν C-C
927	923	930	921	ν C-C
878	876	887	890	ω CH ₃
836	833	842	828	γ =CH
		761	765	ρ CH ₂
		739	736	ρ CH ₂

Legenda: ν - estiramento; β - deformação no plano; γ - deformação fora do plano; ω - wagging (“abano”); τ -torção; ρ -rocking (“balanço”) e δ - deformação.

Nos espectros é possível observar que a incorporação das nanoestruturas faz com que algumas bandas relativas ao polímero puro não sejam observadas devido a presença das

bandas do grafeno (bandas D, G e G'), que são muito mais intensas do que os da matriz, devido a efeitos de ressonância.¹⁰⁹ Esse efeito pode ser bem observado na região de 1000 à 1800 cm^{-1} , sendo muito mais pronunciado nos nanocompósitos com GO (Figura 39).

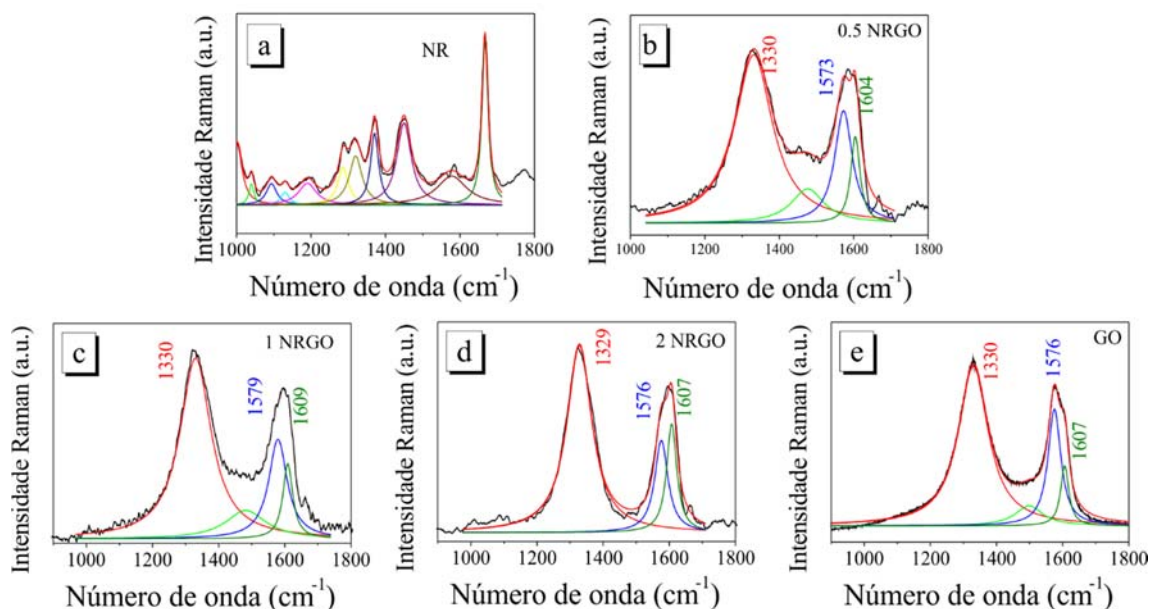


Figura 39. Espectros Raman deconvoluídos (Lorentz) (632,8 nm) na região de 1000 à 1800 cm^{-1} ; (a) borracha natural e nanocompósitos; (b) 0,5NRGO, (c) 1NRGO, (d) 2NRGO e (e) GO.

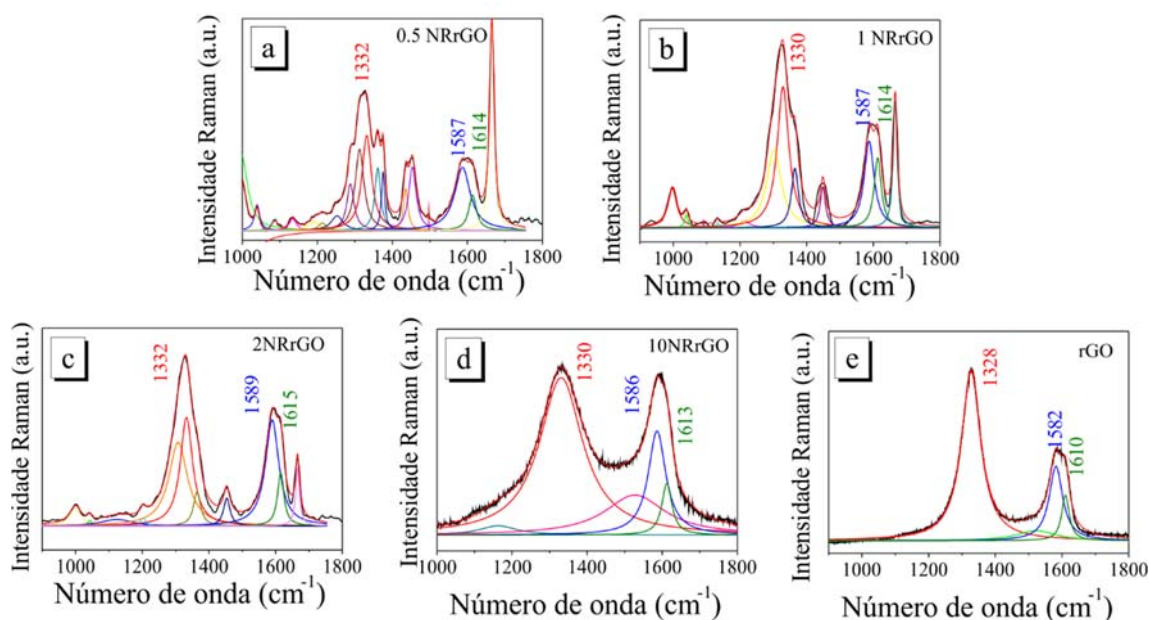


Figura 40. Espectros Raman deconvoluídos (Lorentz) (632,8 nm) na região de 1000 à 1800 cm^{-1} nanocompósitos; (a) 0,5NRrGO, (b) 1NRrGO, (c) 2NRrGO, (d) 10NRrGO e (e) rGO

Notou-se nos espectros dos nanocompósitos deslocamentos de algumas bandas para maiores números de onda (Tabela 6). A banda G no rGO (Figura 40), por exemplo sofre um deslocamento de até 7 cm^{-1} na amostra 2NRrGO. Deslocamentos da banda G nesse sentido podem ser atribuídos à dopagem química em função das condições ambientais, podendo estar relacionada às camadas de água eventualmente presentes na interface rGO/matriz; ou ainda devido a uma transferência de *stress* do polímero para a nanoestrutura, levando ao tensionamento dessas folhas;¹¹⁰ e/ou ainda devido a um efeito de secagem do filme, como esquematizado na Figura 41.

Tabela 6. Posições das bandas dos carbonos no GO e rGO e nanocompósitos (632,8 nm).

	D	G	D'	G'	D +G	G'
<i>0.5 NRrGO</i>	1332	1587	1614			
<i>1NRrGO</i>	1330	1587	1614			
<i>2NRrGO</i>	1332	1589	1615			
<i>10NRrGO</i>	1330	1586	1613	2640	2908	3156
<i>rGO1</i>	1328	1582	1610	2645	2909	3191
<i>0.5NRGO</i>	1330	1573	1604			
<i>1NRGO</i>	1330	1579	1609			
<i>2NRGO</i>	1329	1576	1607			
<i>GO1</i>	1330	1576	1607			

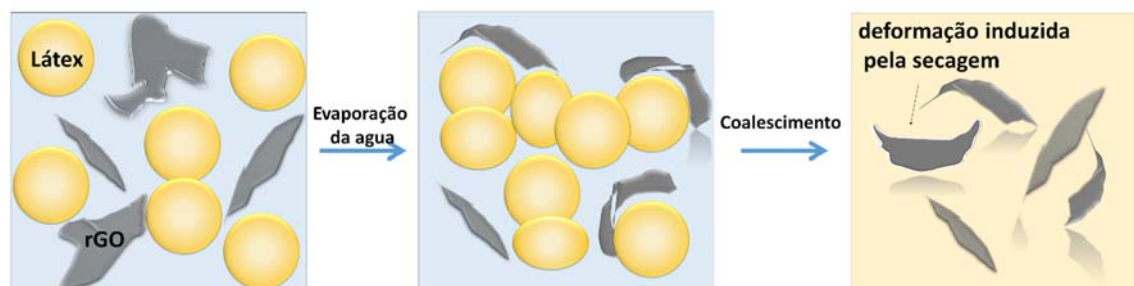


Figura 41. Modelo do efeito da secagem do filme de látex na deformação da folha de grafeno.

Na região de $2800\text{ a }3000\text{ cm}^{-1}$ (Figura 38f) aparecem bandas associadas fundamentalmente a modos vibracionais de grupamentos tipo $-\text{CH}_x$ do polímero, com exceção na amostra 10NRrGO onde essas bandas, não aparecem devido à presença intensa da banda D+G do rGO. Podemos observar que algumas dessas bandas sofrem deslocamentos em função do aumento do teor do grafeno adicionado ao polímero. O mesmo não é observado

para as amostras tipo NRGO (Figura 38c). Os espectros Raman (632,8 nm) deconvoluídos nesta região estão apresentados na Figura 42.

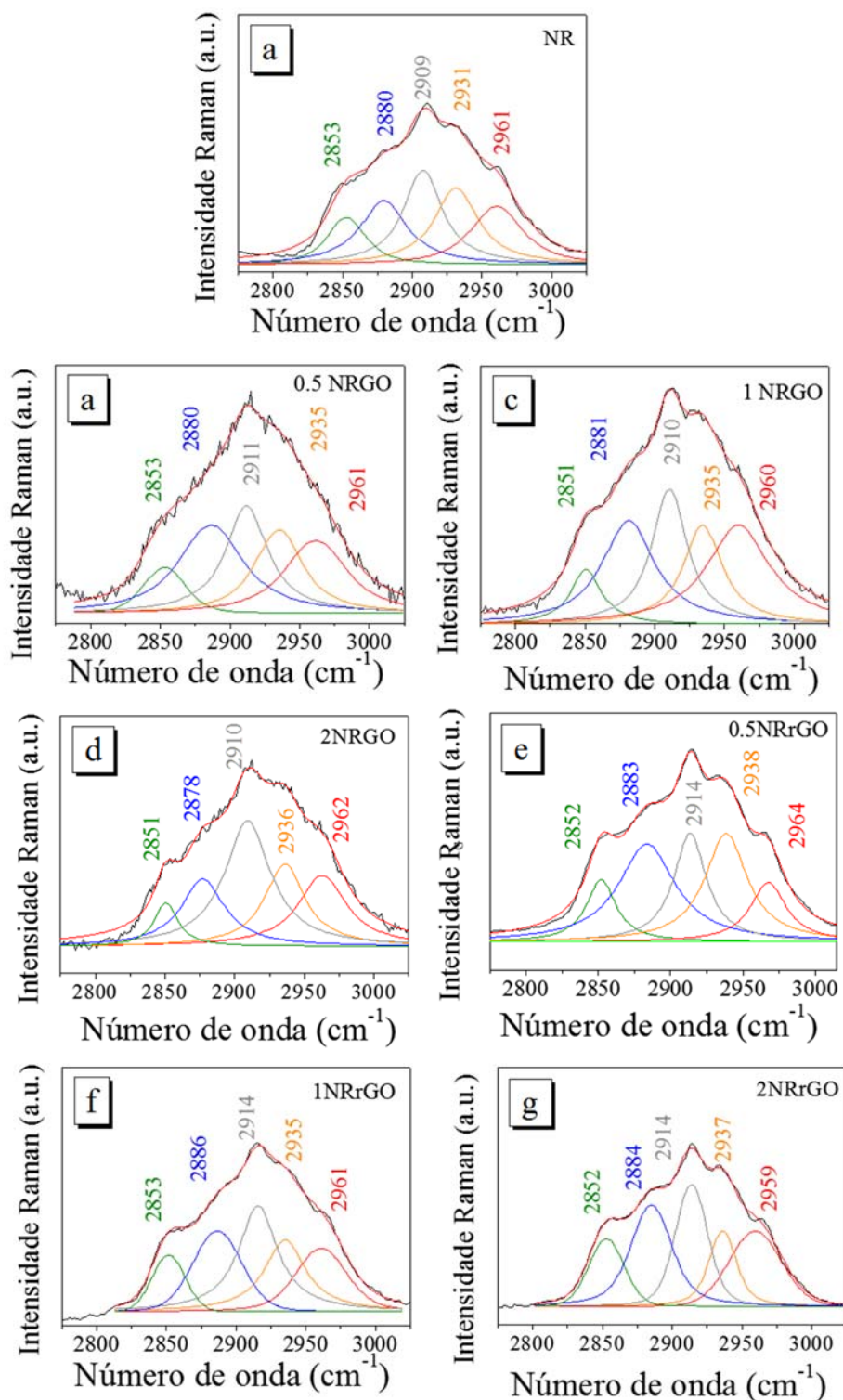


Figura 42. Espectros Raman deconvoluídos (Lorentz) (632,8 nm) na região de 2775 à 3025 cm^{-1} ; (a) borracha natural e nanocompósitos; (b) 0,5NRGO, (c) 1NRGO, (d) 2NRGO, (e) 0,5NRrGO, (f) 1NRrGO e (g) 2NRrGO.

Um sumário dos principais deslocamentos observados nos espectros Raman nas duas diferentes linhas de excitação são descritos na Tabela 7.

Tabela 7. Mudanças observadas nas posições das bandas da NR nos espectros Raman em função da adição de 2% de rGO.

<i>Posição da banda Laser vermelho (632,8nm)</i>			<i>Posição da banda Laser verde (514,5nm)</i>			<i>Atribuição</i>
<i>NR (cm⁻¹)</i>	<i>2NRrGO (cm⁻¹)</i>	<i>deslocamento (cm⁻¹)</i>	<i>NR (cm⁻¹)</i>	<i>2NRrGO (cm⁻¹)</i>	<i>deslocamento (cm⁻¹)</i>	
2964	2959	-5	2961	2962	-1	v _{ass} CH ₃
2934	2937	+3	2931	2936	+5	v _{ass} CH ₂
2914	2914		2909	2909	-	v _s CH ₃
2886	2884	-3	2880	2878	-2	v _s CH ₂
2855	2842	-3	2853	2851	-2	v _s CH ₂
-	-	-	1035	1037	+2	ρCH ₃

Os dados mostram que as vibrações de estiramento simétricos no -CH₂ e assimétricas no -CH₃ são dificultadas pela presença do rGO, pois são deslocadas para valores de maior energia enquanto que os modos assimétricos no -CH₂ são favorecidas, pois se deslocam para valores menos energéticos, estes resultados indicam claramente a interação real ente o polímero e o rGO, pois demonstram que de alguma forma a inserção do rGO está modificando estruturalmente a organização do polímero.

A Figura 43 mostra os espectros FTIR-ATR do polímero puro, do GO e dos nanocompósitos tipo NRGO, enquanto os espectros do rGO e nanocompósitos tipo NRrGO são apresentados na Figura.44

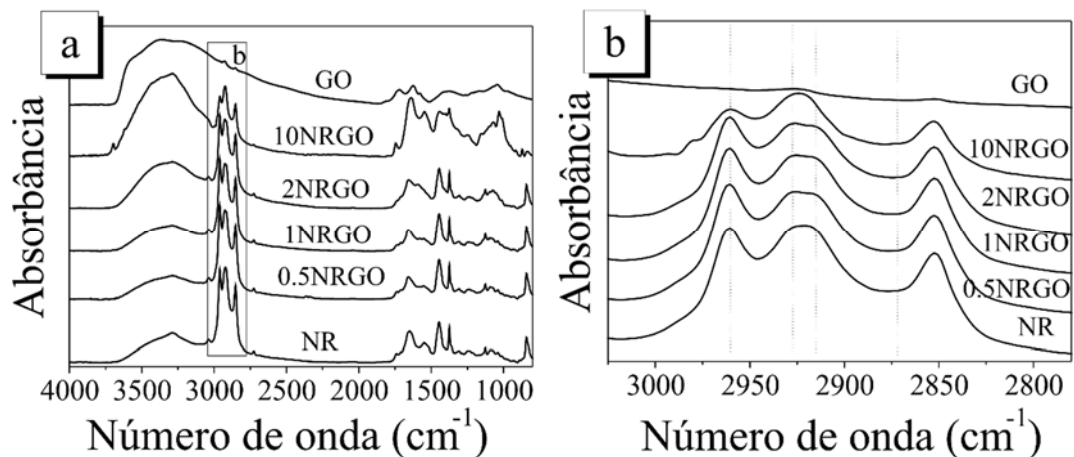


Figura 43. (a) Espectros de FTIR-ATR da borracha natural e dos nanocompósitos contendo GO, região de 4000-600 cm^{-1} e (b) detalhe para da região de 3000-2780 cm^{-1} .

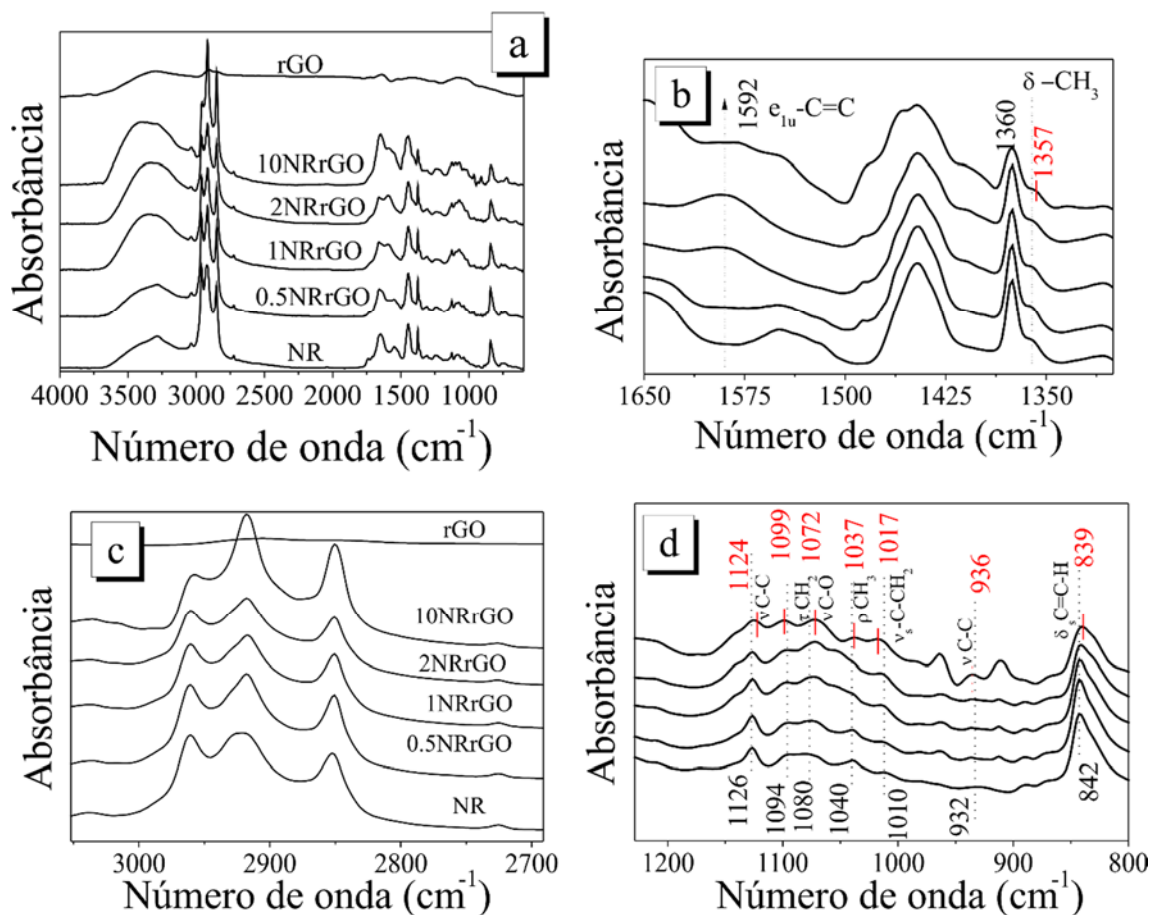


Figura 44. Espectros de FTIR-ATR da borracha natural e dos nanocompósitos contendo rGO (a) de 4000-600 cm^{-1} , detalhes para as regiões de (b) de 1650-1300 cm^{-1} ; (c) de 3050-2780 cm^{-1} e (d) 1200-800 cm^{-1} .

Os espectros de FTIR da NR e dos nanocompósitos além de todas as bandas características do poli (*cis*-1,4-isopreno), apresentam muitas bandas relacionadas ao material proteico e outros componentes minoritários naturalmente presente no látex de borracha natural, como descrito na Tabela 8. Em ambos os tipos de nanocompósitos nota-se que com o aumento do teor das nanoestruturas adicionadas ocorre um aumento na intensidade das bandas associadas aos grupamentos funcionais presentes no GO e rGO. Particularmente para as amostras NRrGO é possível ver algumas das bandas do CTAB em 1482, 1430, 962, 730, 719 cm^{-1} ¹¹¹ e ainda um aumento da banda em 1592 cm^{-1} que pode ser atribuída ao modo E_{1u} ativo em multicamadas de grafeno onde as folhas apresentam um determinado grau de interação entre si. O modo E_{1u} observado no infravermelho aparece geralmente em frequências ligeiramente maiores (até 7 cm^{-1}) que o modo E_g ativo no Raman^{112, 113}.

Tabela 8. Atribuições das bandas associadas aos componentes minoritários do látex de NR identificadas nos espectros FTIR das amostras de NR pura e nanocompósitos.⁶¹

Frequência observada (cm^{-1})	Literatura⁶¹	Atribuição tentativa
3382	3400	ν_s N-H livre
3389	3200-3400	ν_s O-H (ponte de hidrogênio)
3280-3300	3280-3300	ν_s N-H formando ponte de H
1738	1738	ν_s C=O de éster
1680	1680	Amida ν C=O livre, em ambiente hidrofóbico
1643	1550-1650	ν_{ass} C=O de ânion carboxilato, -COO- de ácido graxo
1641	1645-1650	ou também ν C=O ligado em ponte H
1633	1640	ν C=O ligado em ponte H com água
1565,1583	1630	ν N-H ligado a C=O em ponte H
1534, 1555	1536,1554, 1560	ν_{ass} C=O de COO- de proteínas
1548	1534, 1555	ν_{ass} C=O de COO- interagindo com metais
	1259	Amida $\nu(\text{CN})+\delta(\text{NH})$

Da mesma forma que nos espectros Raman, proporcionalmente à adição do rGO, nota-se mudanças de intensidade e posição de algumas das bandas pertencentes ao polímero (Figuras 44 b-d), principalmente aquelas relacionadas a modos vibracionais de grupamentos CH_x . Os espectros deconvoluídos da região de 3050 à 2750 cm^{-1} da NR e seus nanocompósitos (Figura 45) evidenciam melhor algumas dessas mudanças.

A Tabela 9 apresenta todos os deslocamentos de bandas da NR decorrentes, como exemplo, da incorporação de 10% de rGO nessa matriz.

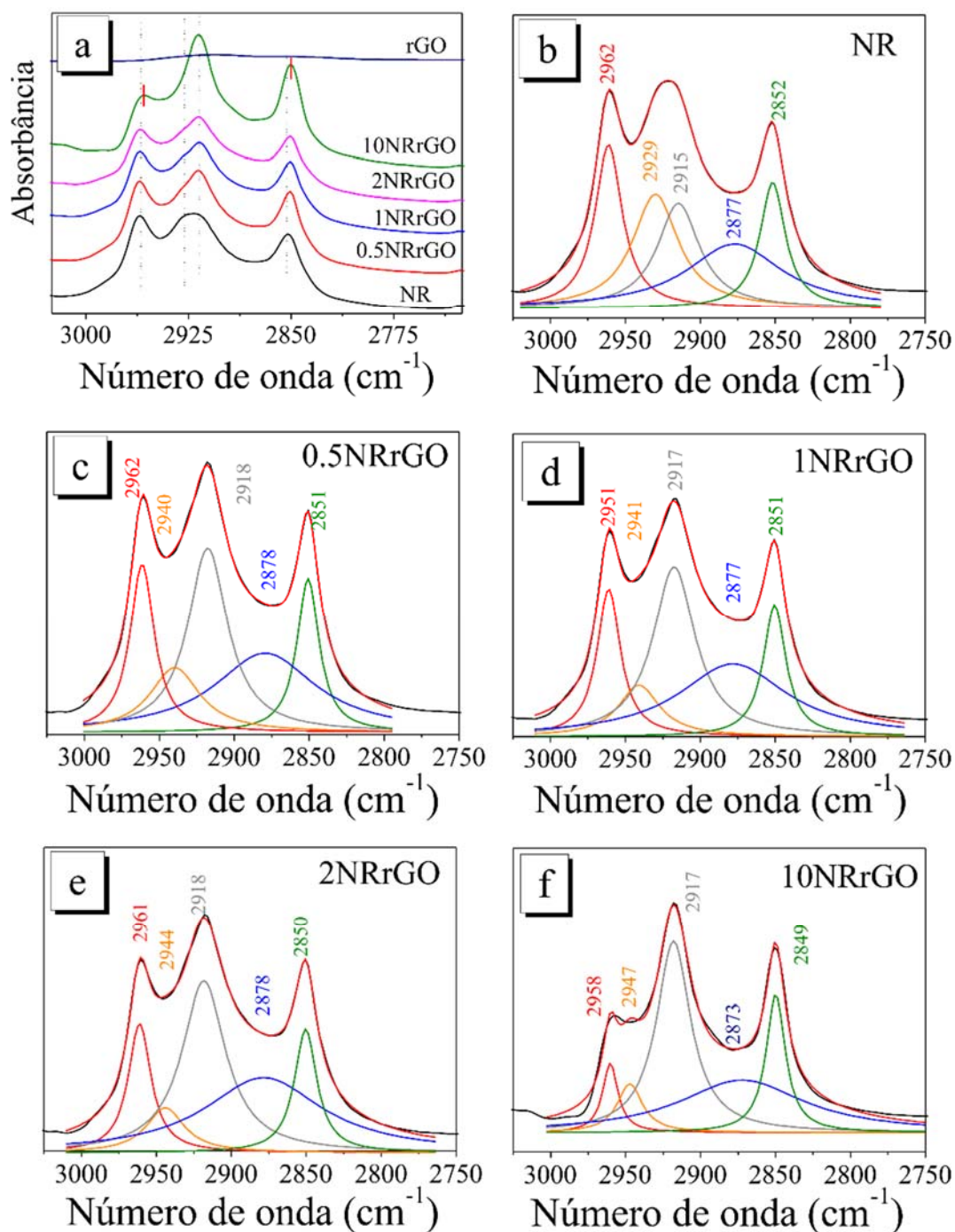


Figura 45. (a) Espectros de FTIR-ATR da borracha natural e dos nanocompósitos região de 3000-2780 cm⁻¹; deconvoluções dos espectros da: (b) NR, (c) 0,5NRrGO, (d) 1NRrGO (e) 2NRrGO e (f) 10NRrGO.

Em uma primeira análise fica evidente o aumento da intensidade relativa entre as bandas 2915 e 2929 cm^{-1} (Figura 45a). Ao mesmo passo que a área da banda em 2915 cm^{-1} relacionada a estiramentos simétrico no CH_3 aumenta, a banda em 2929 cm^{-1} (atribuída a estiramentos assimétricos no CH_2) diminui significativamente em função do aumento do teor de rGO na matriz. Por exemplo, no nanocompósito 10NRrGO as bandas em 2962 cm^{-1} ($\nu_{\text{ass}}\text{CH}_3$) e 2877 e 2852 cm^{-1} ($\nu_s\text{CH}_2$) da NR sofrem deslocamentos para o vermelho (Tabela 9), devido a interação com o grafeno, como discutido anteriormente.

A deformação C-C nos nanocompósitos requer menor energia que no polímero puro (de 932 para 936 cm^{-1}). Já o estiramento da mesma ligação é ligeiramente dificultado passando de 1126 cm^{-1} na NR para 1124 cm^{-1} na amostra 10NRrGO, assim como a deformação do $-\text{C}=\text{CH}$ fora do plano de ligação, que também é dificultada (de 842 para 839 cm^{-1}). Bokboza e colaboradores^{114, 115} mostraram em diferentes trabalhos envolvendo NR preenchidos com nanotubos de carbono e partículas de SiO_2 , que mudanças nessa banda estão relacionadas à orientação da cadeia da borracha natural.

Tabela 9. Mudanças observadas nas posições das bandas da NR nos espectros FTIR-ATR em função da adição de 10% de rGO.

Posição da banda (cm^{-1})		Deslocamento (cm^{-1})	Atribuição
NR	10NRGO		
2962	2958	-4	$\nu_{\text{ass}}\text{CH}_3$
2929	2947	+18	$\nu_{\text{ass}}\text{CH}_2$
2915	aumento de intensidade	-	$\nu_s\text{CH}_3$
2877	2873	-4	$\nu_s\text{CH}_2$
2852	2849	-3	$\nu_s\text{CH}_2$
1360	1357	-3	δCH_3
1126	1124	-2	$\nu \text{C-C}$
1094	1099	+5	τCH_2
1040	1037	-3	ρCH_3
1010	1017	+7	$\nu_s -\text{CH}_2$
842	839	-3	$\gamma \text{C}=\text{CH}$
932	936	+4	$\delta \text{C-C}$

Legenda: ν - estiramento; γ - deformação fora do plano; ω – wagging (“abano”); τ -torção; ρ -rocking (“balanço”) e δ - deformação.

Outros deslocamentos para maiores números de onda são principalmente ligados à terminação $-CH_2$ ou ao carbono a esse ligado, o que indica que esses grupamentos estão mais livres, enquanto que as movimentações do $-CH_3$ e do $-C=CH$ são restringidas.

Buscando averiguar a real existência de algum tipo de mudança estrutural realizamos um experimento controle, onde a NR foi estirada em até 400% do seu tamanho inicial. Sabe-se que o estiramento da borracha leva ao alinhamento de suas cadeias e consequente cristalização do polímero. Essa mudança estrutural pode ser observada através da espectroscopia no infravermelho.

A Figura 46 mostra dois conjuntos de espectros, nos quais podemos observar as principais mudanças sofridas pelas bandas da NR, após o estiramento: a primeira é o aumento na relação entre as bandas em 2915 e 2929 cm^{-1} (Figuras 46a-b) e outra é o deslocamento da banda centrada em 840 cm^{-1} para valores de menor número de onda (Figura 46c). Essas duas mudanças são vistas claramente em nossos nanocompósitos, o que indica que podem estar relacionadas à uma orientação das cadeias da NR induzida pela presença do rGO. Dessa vez não observamos os deslocamentos das outras bandas indicando que os demais deslocamentos estão relacionados diretamente à presença do rGO.

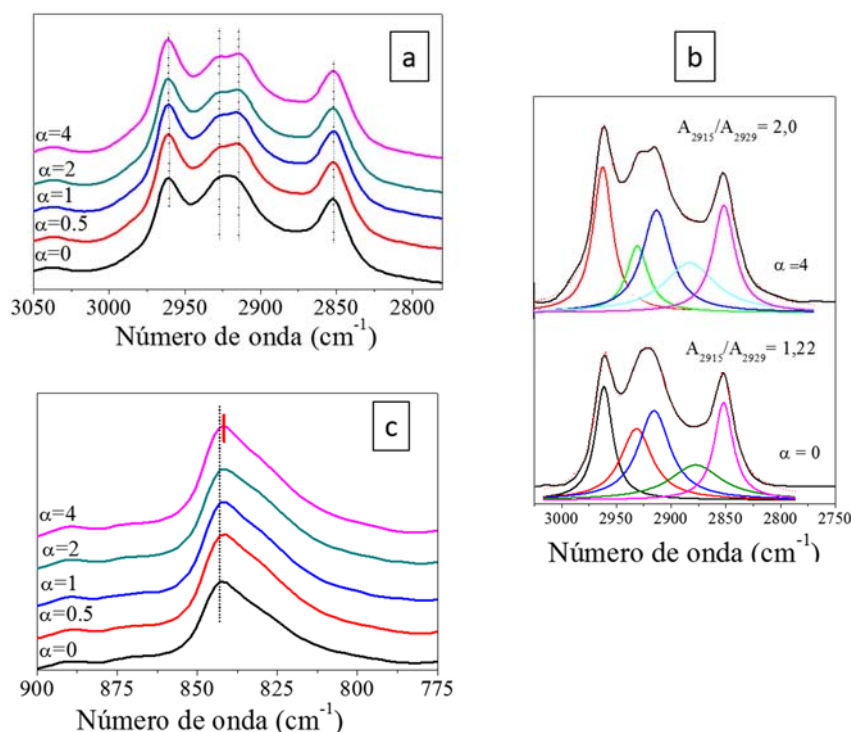


Figura 46. Espectros de FTIR-ATR da NR durante diferentes graus de deformação axial, nas regiões de (a) $3000\text{-}2780\text{ cm}^{-1}$ e (c) $900\text{-}775\text{ cm}^{-1}$; (b) Deconvoluções dos espectros da borracha natural relaxada ($\alpha=0$) e após deformada 400% ($\alpha=4$).

Vale ressaltar que os dados de infravermelho foram obtidos com uma resolução de 4 cm^{-1} , os resultados foram considerados válidos com base na concordância com dados de Raman e evidências teóricas como discutido a seguir.

Visando averiguar as evidências experimentais relacionadas à interação entre o rGO e a NR, foram realizadas simulações envolvendo o efeito de uma folha de grafeno na conformação da cadeia do polímero. A primeira averiguação foi definir qual a conformação mais estável da cadeia do polímero sem adição do rGO. As energias de diferentes configurações curvadas e lineares (Figura 47), foram calculadas e os resultados indicaram que a configurações de menor energia pertencem as estruturas curvadas, com uma energia de 830 meV por célula unitária menor do que a estrutura linear, mostrando que em temperatura ambiente o alinhamento não é energeticamente favorável.

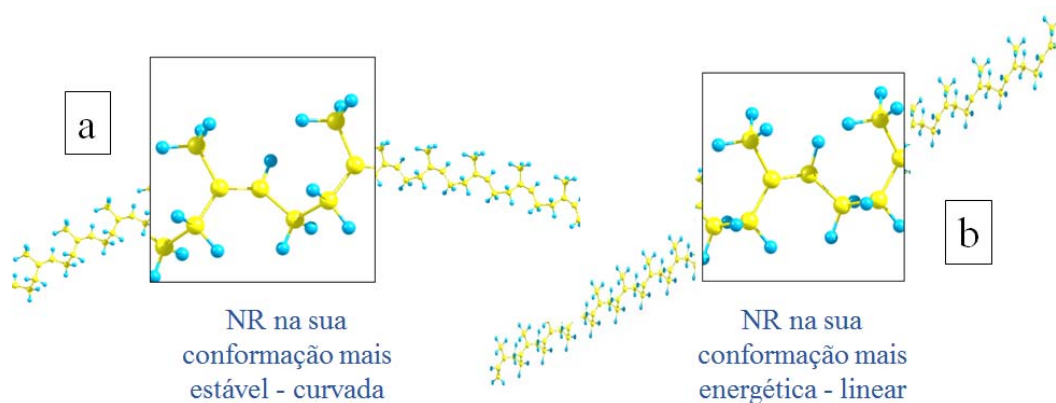


Figura 47. Modelos conformacionais da NR usados nos cálculos de estabilidade energética em função do alinhamento da cadeia; (a) modelo curvado e (b) modelo linear.

A segunda etapa envolveu cálculos considerando inúmeros arranjos geométricos da cadeia do poli (*cis*-1,4-isopreno) depositados sobre folhas de grafeno. Alguns exemplos desses arranjos (ZZ- na direção *zig-zag* e AC-na direção *arm chair*) são mostrados na Figura 48.

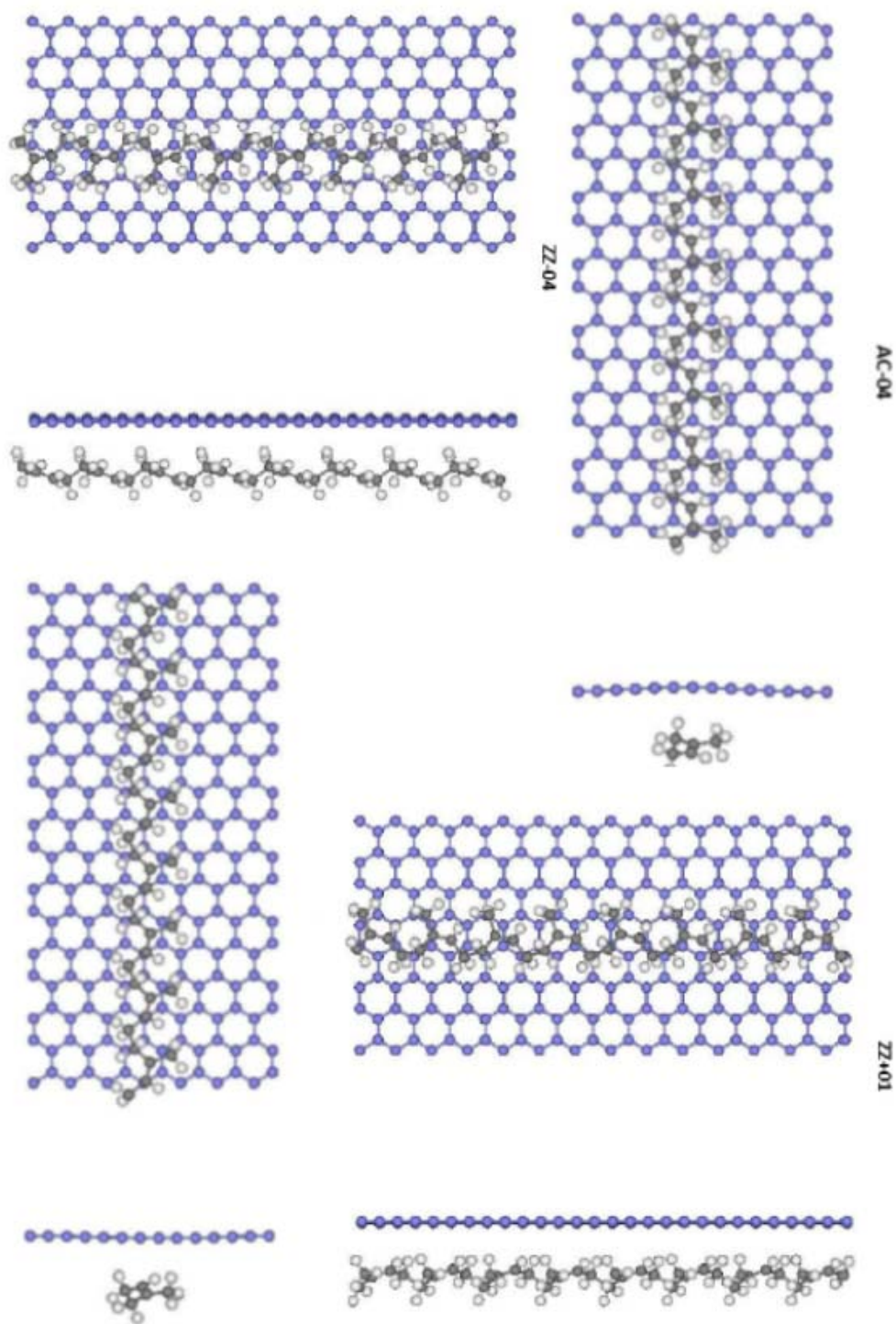


Figura 48. Exemplos de alguns dos modelos do arranjo do poli (*cis*-1,4-isopreno) sobre folhas de grafeno em diferentes direções *zig-zag* (ZZ) e *arm chair* (AC), usados nos cálculos teóricos.

A Figura 49 traz um gráfico que correlaciona os valores das energias obtidas para cada um desses arranjos. De uma maneira geral observou-se que as energias das configurações da NR acompanhando a simetria *arm chair* ou *zig-zag* do grafeno são degeneradas, ou seja, a estrutura final AC de menor energia é apenas unidades milieletrons maior do que a estrutura ZZ por célula unitária, portanto à temperatura ambiente igual a 25 meV, espera-se que as duas sejam igualmente possíveis.

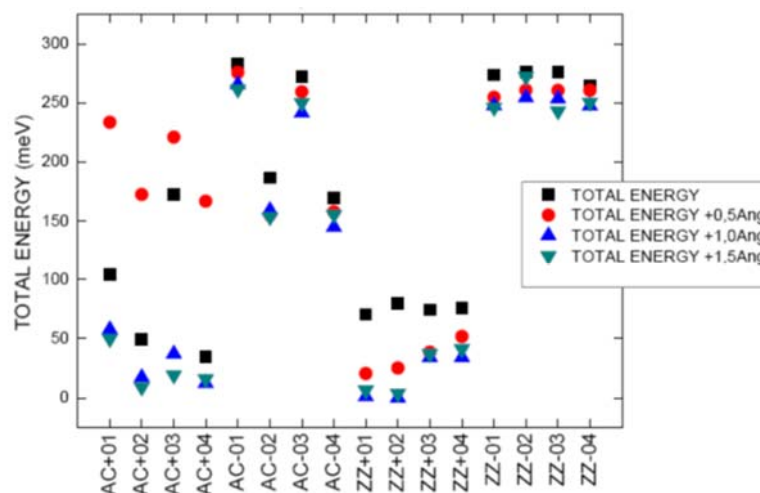


Figura 49. Gráfico correlacionando energia do sistema grafeno/poli (*cis*-1,4-isopreno) com todas as configurações testadas nos cálculos teóricos com diferentes distâncias entre a folha e o polímero.

A única observação sistemática observada nos modelos foi que os grupos -CH têm uma posição preferencial em relação ao grafeno para qualquer um de seus modelos. Com isto, pode-se dizer que o polímero se alinha ao grafeno independentemente de seguir a direção *zig-zag* ou *arm-chair*, desde que uma orientação preferida das ligações -CH seja rigorosamente respeitada.

Analisando mais profundamente as conformações mais estáveis, nota-se, principalmente na conformação ZZ+01 (mais estável - Figura 50a), que o polímero encontra-se alinhado com a folha de grafeno de tal forma que os grupamentos -CH₃ estão preferencialmente voltados para folha e os grupamentos -CH₂ ficam mais “livres”, ou seja, mais afastados da folha de grafeno e/ ou um pouco mais longe dos átomos de carbono da folha. Essa observação vai ao encontro com os dados espectroscópicos que mostram que as vibrações do CH₃ deslocam-se para valores mais energéticos, que agora justifica-se pela proximidade desse grupamento com rGO, e conseqüente afastamento de parte dos CH₂, cujas

vibrações ficam mais “permitidas”. Em um dos modelos *arm-chair* mais estáveis (AC +04 – Figura 50b), os grupamentos CH₃ e parte dos CH₂ estão em paralelo com o plano da folha, outra parte dos CH₂ estão voltados para cima sem nenhum contato com o grafeno, corroborando o aumento da energia para vibrações CH₃ e justificando porque parte das vibrações do CH₂ são facilitadas enquanto outras, como estiramentos simétricos necessitam de mais energia.

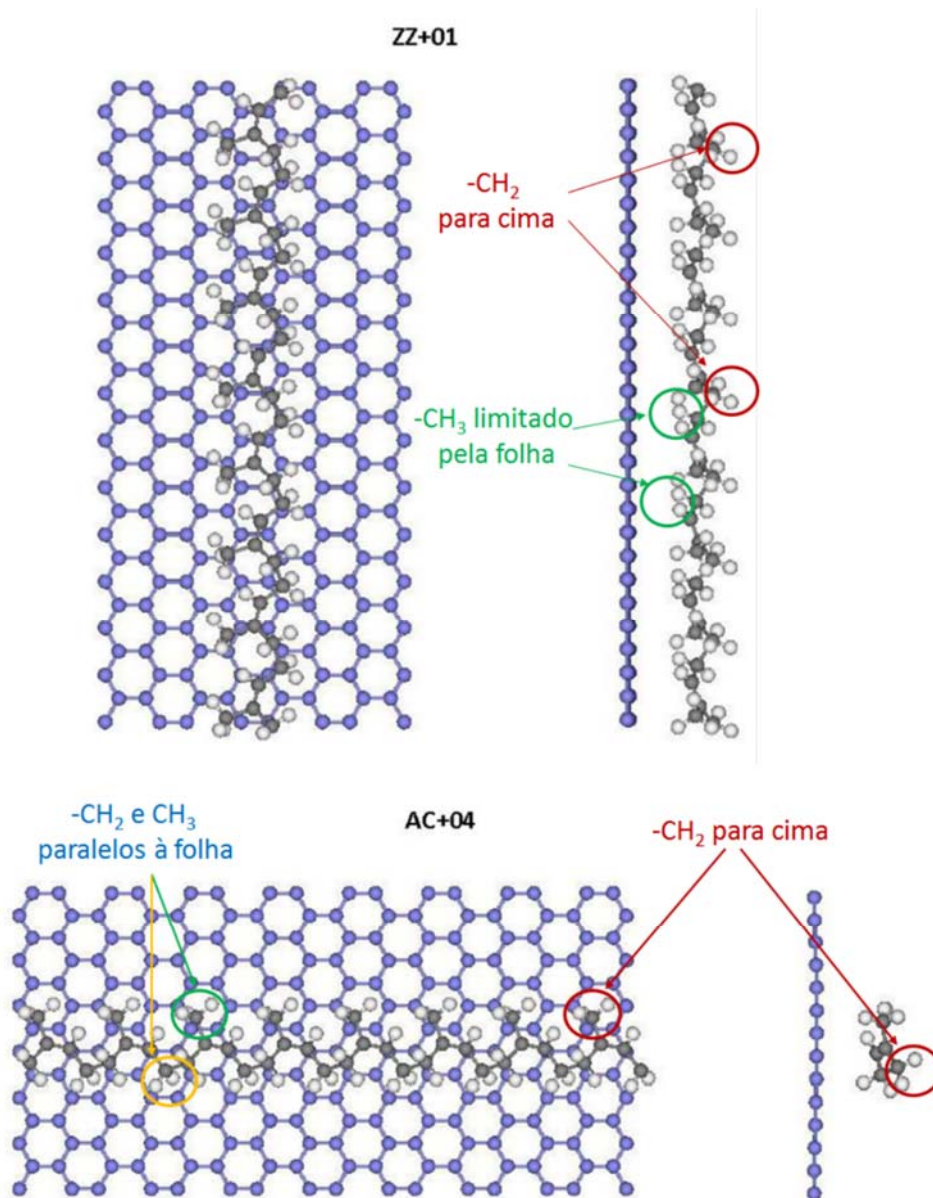


Figura 50. Modelos teóricos mais estáveis do arranjo do poli (*cis*-1,4-isopreno) sobre folhas de grafeno em diferentes direções *zig-zag* e *arm-chair*.

De uma maneira geral a combinação dos resultados espectroscópicos com os cálculos teóricos mostraram que o polímero tende a se alinhar sobre a folha de grafeno

independentemente de seguir a direção específica, condicionada à orientação definida das ligações -CH, onde grupamentos CH₃ devem interagir diretamente com o grafeno, numa conformação onde dos grupamentos CH₂, ou parte deles, esteja menos impedidos estericamente.

É crescente o número de trabalhos mostrando que a presença de nanocarbonos (em sua maioria NTCs e espécies de grafeno) podem proporcionar aumentos significativos no grau de cristalização (ou seja organização estrutural) em nanocompósitos poliméricos não condutores.¹¹⁶ No entanto poucos trabalhos usam técnicas como Raman e FTIR para mostrar esse efeito. Por exemplo, Chipara *et. al.*¹¹⁷ avaliaram espectroscopicamente o efeito da adição de nanofibras de carbono ao polipropileno, onde os espectros Raman da matriz polimérica a baixas concentrações de nanofibras apresentaram diversas mudanças, indicando fortes interações entre nanofibras de carbono e a matriz polimérica, sendo esse efeito fortemente ligado ao teor da nanofibra adicionada. Hu *et. al.*¹¹⁸ mostraram por espectroscopia no infravermelho que nanotubos de carbono são capazes de induzir e acelerar a cristalização do poli (L-lactato), especialmente nas fases iniciais de polimerização. Por técnicas de difração de raios X essa cristalização só foi observada para nanocompósitos de polímeros com natureza plástica (semicristalinos). Para polímeros amorfos como é o caso da borracha natural, mostrou-se em diversos trabalhos que a presença de nanoestruturas de carbono também influencia na cristalização, mas somente induzida por deformação. Estes dados normalmente consegue-se confirmar por SAXS e ou espalhamento de raio X em baixo ângulo. Ozbas *et. al.*¹¹⁹ investigaram por WAXD e SAXS o efeito de grafeno funcionalizado sobre as propriedades mecânicas e na cristalização induzida por deformação de borracha natural. Os resultados por eles obtidos mostram que a presença do grafeno é capaz de acelerar significativamente o processo de cristalização do polímero, comparado à NR pura e nanocompósitos com negro de fumo. Diferentemente de todos esses trabalhos e de outros, envolvendo a borracha natural e grafeno, os nossos resultados (usando observações espectroscópicas) mostram que apenas adicionando o rGO é possível orientar a borracha natural sem a necessidade de aplicar uma deformação ou ainda sem submeter o material à baixa temperatura.

A Figura 51 apresenta os espectros de FTIR-ATR do poli (estireno *co*-acrilato de butila), dos rGO e GO e dos nanocompósitos do tipo SArGO e SAGO e seus detalhes na região de 3050 à 2780 cm⁻¹. Nos espectros podemos ver todas as bandas características do poli (estireno-*co*-acrilato de butila) (Tabela 10). As bandas atribuídas ao poliestireno

aparecem na faixa de 3150-3000 cm^{-1} e 900-675 cm^{-1} , relativas aos estiramentos C-H do anel aromático, e na faixa de 1605 à 1595 cm^{-1} associadas aos estiramentos das ligações -C-C aromáticas; o copolímero acrilato de butila apresenta bandas de 1730 à 1720 cm^{-1} atribuídas ao grupo carbonila (-C=O) e entre 1250-1240 cm^{-1} , associadas aos estiramentos assimétricos do (-C-O-C). Os nanocompósitos apresentam majoritariamente bandas do polímero, e algumas poucas bandas associadas a grupamentos oxigenados presentes nas espécies de grafeno, especialmente nas amostras SAGO, bandas essas que aumentam em função do teor de nanoestruturas incorporada na matriz.

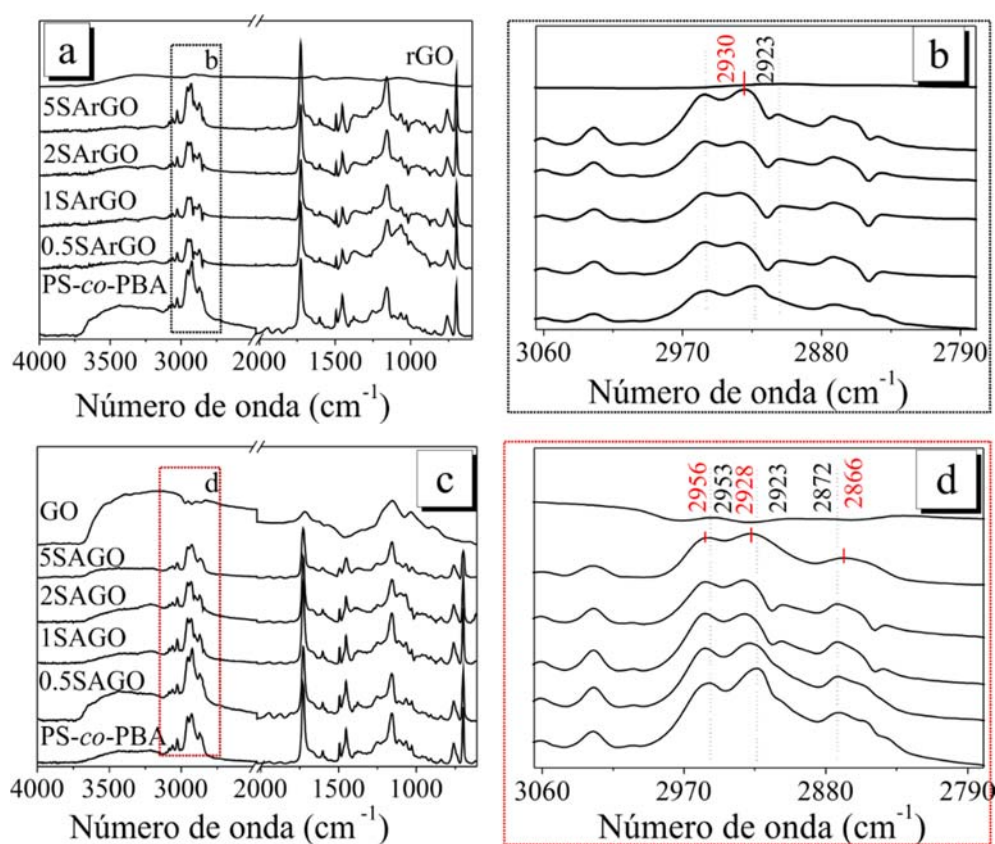


Figura 51. Espectros FTIR-ATR do poli (estireno *co*-acrilato de butila) e dos nanocompósitos do tipo (a) SARGO juntamente com o do rGO, em (b) e seu detalhe de 3050 à 2780 cm^{-1} e (c) SAGO juntamente com o GO e em (d) seu detalhe de 3050 à 2780 cm^{-1} .

Conforme há um aumento do teor das espécies de grafeno no material, um visível deslocamento de algumas bandas é observado (Figura 51b e 51d). Esses deslocamentos são proporcionais ao teor de GO e rGO incorporado no material, e são detectados tanto nas amostras tipo SAGO quanto no tipo SARGO.

As mudanças estão relacionadas com as bandas de estiramentos dos grupos -CH na região de 3000-2700 cm^{-1} . Para as amostras com GO (Figura 51d) as bandas em 2953 e 2923 cm^{-1} foram deslocadas para regiões de menor energia 2956 e 2928 cm^{-1} , respectivamente. Por sua vez, a banda de 2872 cm^{-1} foi deslocada para maiores números de onda (2866 cm^{-1}). Estas mudanças indicam uma interação entre o GO e o polímero, de tal forma que a presença do GO, assim como o rGO na NR, é capaz de restringir ou facilitar algumas vibrações em grupos -CH, indicando que, de algum modo estes grupos também possuem posição preferida em relação às folhas, sugerindo assim uma organização do *PS-co-PBA* sobre o óxido de grafeno.

Nos nanocompósitos com rGO (Figura 51b) nota-se somente o deslocamento de 7 cm^{-1} da banda associada com vibração de estiramento do -CH do estireno (2923 para 2930 cm^{-1}), que mostra que, neste caso a interação pode ocorrer diretamente com a porção de estireno *PS-co-PBA*.

Tabela 10. Atribuições tentativas das bandas identificadas nos espectros Raman observadas nos nanocompósitos de poli(estireno *co*-acrilato de butila).^{120, 121}

Número de onda	Atribuição tentativa
3030	$\nu =\text{CH}$
2972	$\nu_{\text{ass}}-\text{CH}_3$
2953	$\nu_{\text{s}}-\text{CH}_3$
2923	$\nu_{\text{ass}}-\text{CH}_2$
2872	$\nu_{\text{s}}-\text{CH}_2$
2837	$\nu-\text{CH}_3$
1726	$\nu \text{ C}=\text{O}$
1450	$\delta-\text{CH}_2$
1369	$\gamma-\text{CH}_2$
1240	$\nu \text{ C}-\text{O}-\text{C}$
996	$\gamma-\text{CH}$
842	$\delta-\text{CH}$ no plano
756	$\delta-\text{CH}$ fora do plano

A Figura 52 mostra o conjunto de espectros Raman da *PS-co-PBA* puro, dos nanocompósitos com o óxido de grafeno juntamente com o espectro do GO e nanocompósitos com o óxido de grafeno reduzido juntamente com o espectro do rGO.

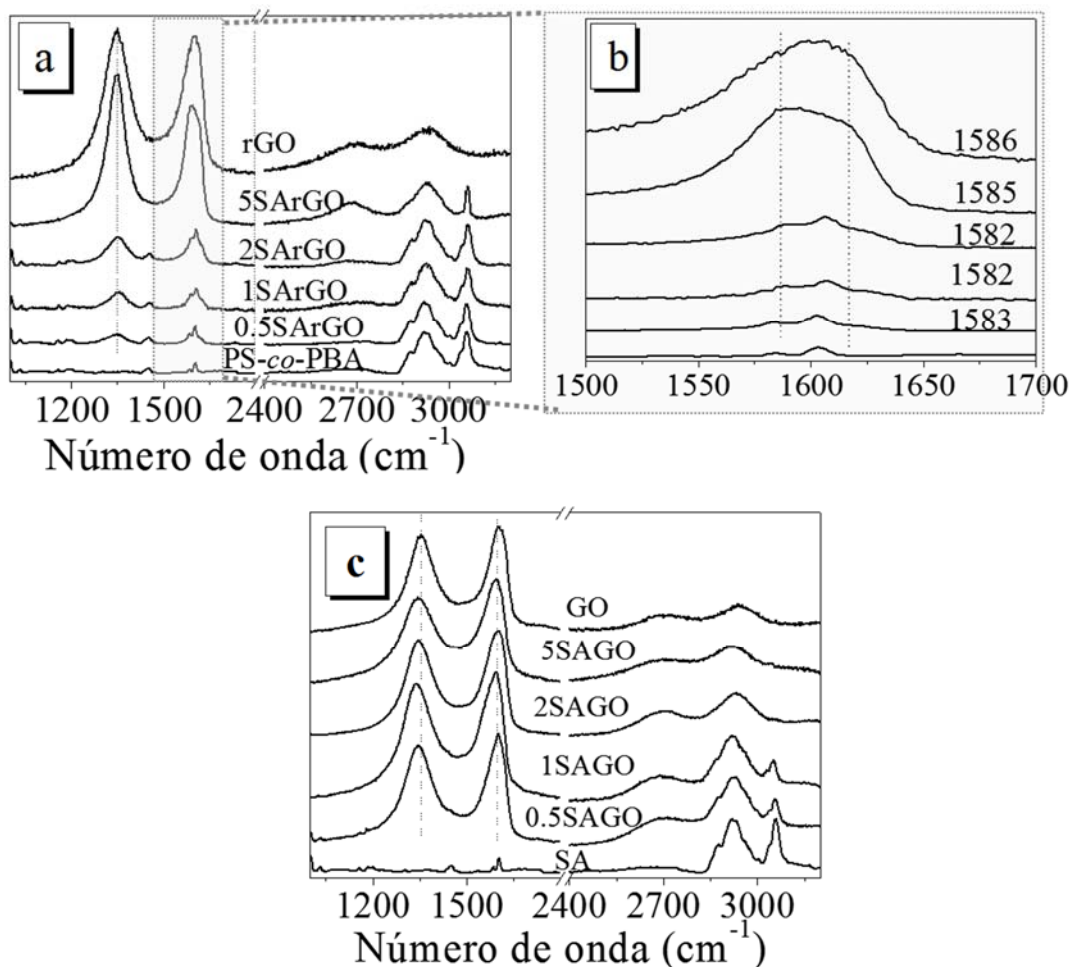


Figura 52. Espectros Raman da *PS-co-PBA* e nanocompósitos preparados com (a) rGO e (c) GO. (b) Detalhe da região de 1500-1700 cm⁻¹ evidenciada em “a”.

Podemos observar que o espectro *PS-co-PBA* apresenta somente bandas características do poliestireno e do poli (acrilato de butila). Quanto aos espectros dos nanocompósitos esses apresentam uma mistura entre as bandas características dos dois componentes. A Tabela 11 apresenta a atribuição tentativa das principais bandas observadas nos espectros do *PS-co-PBA* e nos nanocompósitos.

Nos espectros é possível observar que a incorporação das nanoestruturas faz com que algumas bandas relativas ao polímero puro não sejam detectadas, frente àquelas associadas às nanoestruturas (bandas D, G e G' e D+G) que são muito mais intensas do que os da matriz,

devido a efeitos de ressonância, principalmente no caso do GO.¹⁰⁹ Esse efeito pode ser bem observado na região de 2600-3000 cm⁻¹ e 1200-1500 cm⁻¹. Devido a esse efeito, não foi possível realizar uma adequada deconvolução das bandas na região de 2600-3000 cm⁻¹.

Tabela 11. Atribuições tentativas das bandas identificadas nos espectros Raman observadas nos nanocompósitos de poli(estireno *co*-acrilato de butila).¹²²

Número de onda	Atribuição tentativa
3033	ν (=CH)
2974	ν_{ass} (-CH ₃)
2837	ν (-CH ₃)
1605	ν (C=O)
1450	δ (-CH ₂)
1369	γ (-CH ₂)
1159	ν (C-C)
1029	ν (C-O-C)
996	γ (-CH)
842	δ (-CH) no plano

Quando a posição das mesmas (Tabela 12), nota-se que as bandas das espécies de grafeno, assim como nos compósitos de NR, foram deslocadas para menores valores de número de onda. Mostrando novamente os efeitos da presença do polímero no comportamento eletrônico do GO e rGO.

Tabela 12. Posições e relações entre as bandas dos GO e rGO e nanocompósitos.

	D	G	D'
0.5 NRrGO	1343	1583	1618
1NRrGO	1345	1582	1604
2NRrGO	1347	1581	1604
5NRrGO	1346	1586	1614
rGO2	1347	1586	1612
0.5NRGO	1348	1574	1607
1NRGO	1352	1570	1607
2NRGO	1348	1584	1612
2NRGO	1351	1586	1613
GO2	1354	1593	1618

4.4.3 Grau de cristalinidade dos nanocompósitos

4.4.3.1 NR e nanocompósitos com GO e rGO

Os difratogramas de raios X da borracha natural e dos nanocompósitos contendo diferentes teores de NRrGO e NRGO são mostrados nas Figuras 53a e 53b, respectivamente.

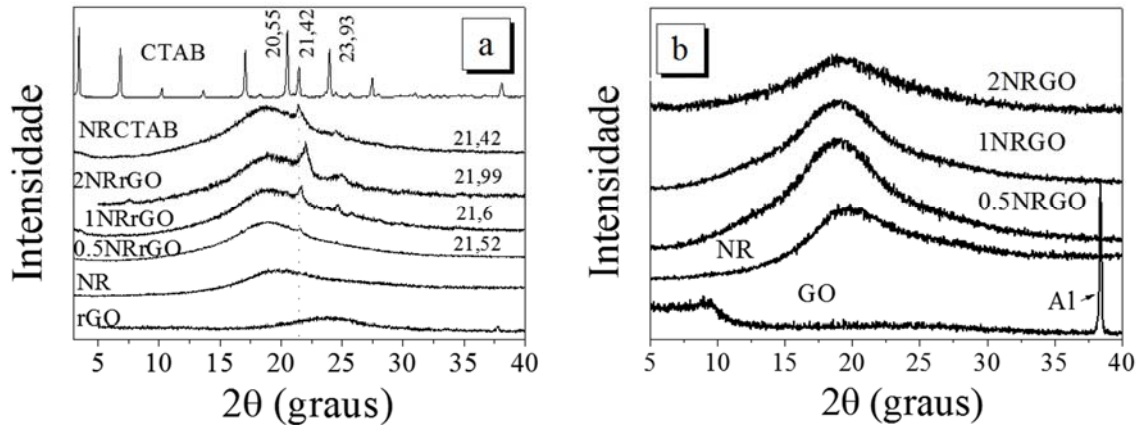


Figura 53. Difratogramas de raios X da borracha Natural e (a) amostras NRrGO juntamente com o CTAB e amostra controle NRCTAB.e (b) amostras NRGO.

O difratograma da borracha natural apresenta características típicas de um polímero amorfo, com a ausência de picos que caracterizariam uma fase cristalina, e a presença de um halo de espalhamento (centrado em $2\theta \sim 19^\circ$). Os nanocompósitos com o GO apresentam o mesmo comportamento. No entanto, nos difratogramas dos nanocompósitos tipo NRrGO, observa-se o aparecimento de alguns picos, sendo o mais proeminente em valores de 2θ (entre 21,6 e 22 graus) que deslocam e aumentam de intensidade em função do aumento do teor de rGO.

No difratograma do CTAB puro nota-se que o surfactante apresenta picos ($2\theta = 20,6; 21,4$ e $23,9$ graus) em regiões próximas a aqueles observados nos materiais com rGO. Para saber se esse pico que aparece nos nanocompósitos é associada a alguma organização estrutural remanescente do CTAB na matriz, foi preparada, de forma análoga aos compósitos, uma amostra controle contendo apenas NR e CTAB. No difratograma dessa amostra nota-se a presença de um pico alargado em exatamente em $2\theta = 21,4$ graus, indicando que essa organização estrutural do CTAB permanece na NR, no entanto com um tamanho de cristalito menor. Nós propomos duas explicações plausíveis para a presença desses picos nas amostras dos nanocompósitos

Uma primeira possível explicação pode estar associada a um alinhamento das cadeias do polímero com a porção apolar do surfactante. Sabemos que o pico em $21,4^\circ$ está

relacionado a uma organização estrutural do surfactante, grande parte dessa organização se dá pelo alinhamento entre caudas apolares da cadeia do CTAB. Por uma questão de afinidade, as cadeias de poli (*cis*-1,4-isopreno), podem estar intercalando os planos formados pelo alinhamento do CTAB, especificamente sobre o rGO, dessa forma resultando em deslocamentos desse pico para maiores valores de 2θ (ver esquema I- Figura 54). O esquema da Figura 54 ilustra como seriam o alinhamento da NR de acordo com os dois modelos propostos.

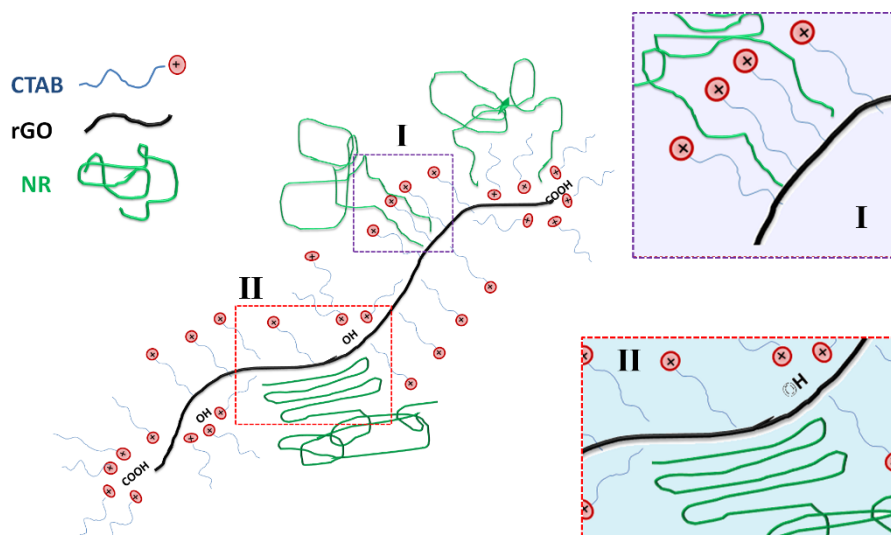


Figura 54. Esquema mostrando as duas propostas de alinhamento da cadeia do poli (*cis*-1,4-isopreno). (I) entre os planos formados pelo alinhamento da parte apolar do CTAB e (II) diretamente sobre a folha do grafeno.

Uma segunda possibilidade está relacionada a indução de uma cristalização do polímero pelo rGO (ver esquema II- Figura 54). Na literatura a presença desses picos em materiais com NR são frequentemente atribuídos à cristalização do polímero, provada muitas vezes através de uma indução dessa cristalização por uma deformação uniaxial.^{123, 124}, como exemplificamos na Figura 55a. Após uma deformação de 400% ($\alpha= 4$) da nossa NR, nota-se o aparecimento de dois picos em $2\theta=14,1^\circ$ (plano 120) e um mais alargado em $2\theta=21,3^\circ$ (plano 200)), nos difratogramas da NR.^{119, 125} Outros trabalhos também mostram o surgimento desses picos e de alguns outros em nanocompósitos contendo nanofibras de carbono¹²⁶ e rGO¹²⁷, sempre após deformação. No caso dos compósitos desse trabalho, diferente dos demais já descritos, esses picos cristalinos aparecem e aumentam em função do teor de rGO adicionado, mas sem deformação. Se a proposta estiver correta o grau de

crystalinity pode ser calculado em função da quantidade de rGO adicionado, como ilustrado na Figura 55b.

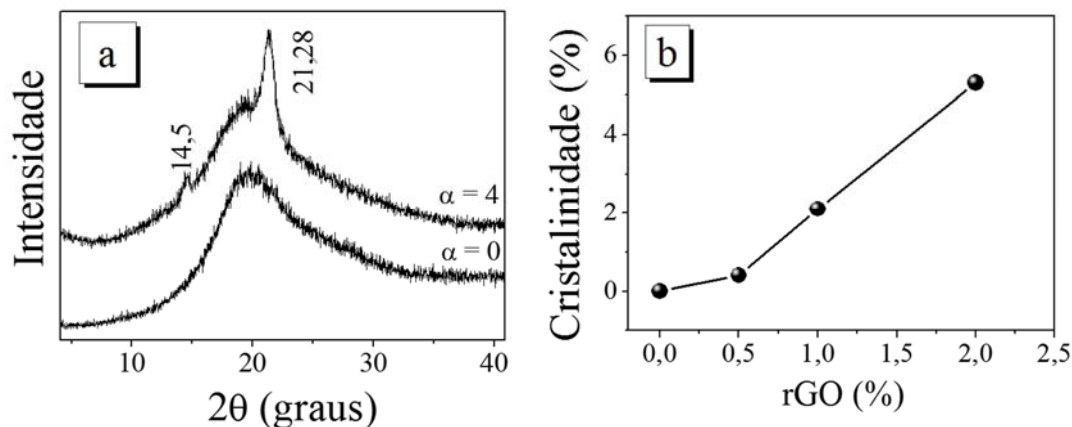


Figura 55. (a) Difratogramas de raios X da NR sem deformação ($\alpha=0$) após razão de extensão de $\alpha=4$. (b) grau de cristalinidade dos nanocompósitos tipo NRRGO em função do aumento do teor de rGO.

Essa segunda proposta vai de encontro aos dados espectroscópicos, que mostram um alinhamento das cadeias do poli (*cis*-1,4-isopreno) diretamente sobre as folhas do rGO, em regiões que não são recobertas pelo surfactante (observadas nas imagens de KFM).

4.4.3.2 SA-co-PBA e nanocompósitos com GO e rGO.

Os difratogramas de raios-X do PS-co-PAB e dos nanocompósitos contendo diferentes teores de SAGO e SARGO são mostrados nas Figuras 56a e 56b, respectivamente. Para efeitos de comparação, os resultados de DRX do PS-co-PAB e das nanoestruturas também foram incluídos. O difratograma do PS-co-PAB apresenta características de um polímero amorfo, a ausência de picos difratados que caracterizariam uma fase cristalina com um halo de espalhamento centrado em $2\theta=20,3^\circ$. Os nanocompósitos com o rGO apresentam o mesmo comportamento. No entanto nos difratogramas dos nanocompósitos tipo SAGO, observa-se o aparecimento de alguns picos em função do aumento do teor de GO, podendo ser indicio de que a presença do óxido de grafeno induz uma organização estrutural do PS-co-PAB, aumentando a cristalinidade do material. Na literatura até então não foram encontrados padrões de difração semelhantes aos aqui observados para esse copolímero ou para polímeros formados unicamente com os monômeros: estireno e acrilato de butila. Estudos mais detalhados serão necessários para interpretar corretamente esses resultados.

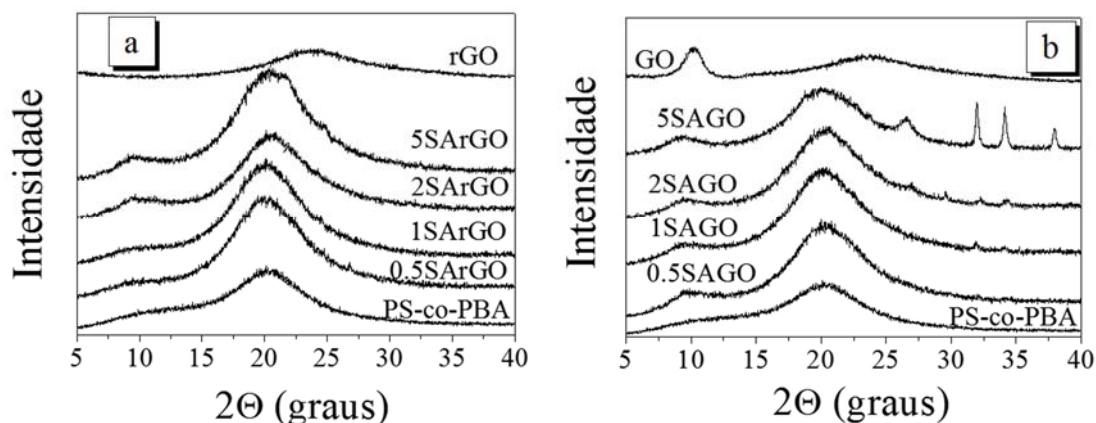


Figura 56. Difratogramas de raios X do PS-*co*-PAB e dos nanocompósitos (a) SArGO e (b) SAGO.

Os difratogramas dos nanocompósitos mostram ainda o aparecimento de um pico largo em de $2\theta=9,2$. Etmimi e Sanderson¹²⁸ em um trabalho que usa GO, ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfônico (AMPS) e PS-*co*-PAB, atribuem o aparecimento desse pico à formação de uma morfologia do tipo intercalada, onde algumas cadeias de polímeros podem penetrar entre as folhas do GO, aumentando a distância entre as camadas. Isto leva a um deslocamento do pico de difração para os valores de ângulos inferiores no padrão de DRX. Passando de 0,74 nm no GO puro para 0,80 nm nos nanocompósitos. Em nosso trabalho observamos um aumento de 0,86 nm no GO puro para ~1 nm na amostra 5SAGO. Esse pico também foi observado nas amostras tipo SArGO.

4.4.4 Propriedades dos nanocompósitos

4.4.4.1 Propriedades Térmicas

Os efeitos da presença das nanoestruturas sobre a estabilidade térmica da NR, do PS-*co*-PBA dos seus respectivos nanocompósitos foram avaliados por análises termogravimétricas (TGA). As curvas de TGA da NR, do PS-*co*-PBA puro e nanocompósitos com GO e rGO são apresentados na Figura 57. Os dados extraídos das curvas são descritos na Tabela 13.

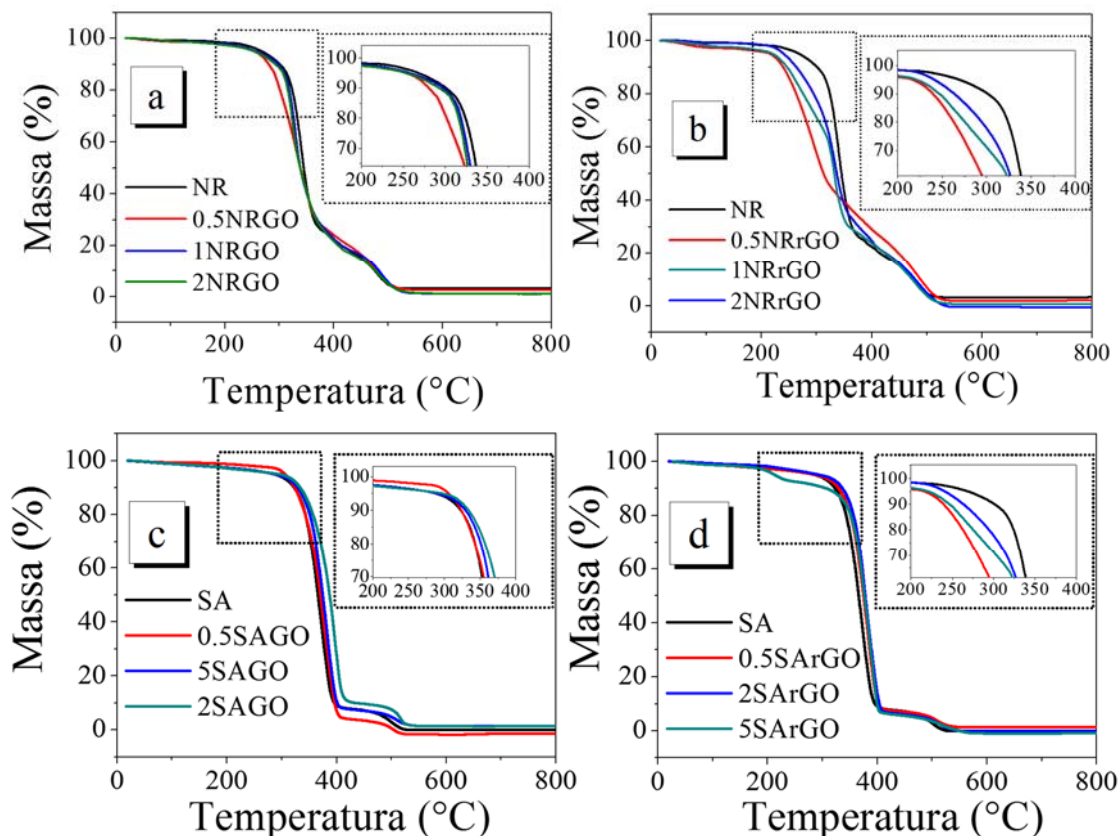


Figura 57. Curvas de TGA da (a) Borracha Natural e dos nanocompósitos tipo NRrGO; (b) NRGO e *PS-co-PBA* puro e nanocompósitos tipo (c) SAGO e (d) SArGO coletadas em atmosfera de ar sintético.

De uma forma geral foram observadas poucas diferenças nas propriedades térmicas entre a borracha natural e os nanocompósitos. Nas amostras com rGO a degradação tem início em temperaturas menores que na NR, característica atribuída à presença do surfactante CTAB, como discutido anteriormente. As temperaturas em que ocorrem os inícios de degradação dos nanocompósitos tipo NRGO são bastante semelhantes às da borracha natural pura, indicando que a presença do GO não prejudica a estabilidade térmica da borracha, fator importante em muitas aplicações envolvendo a borracha natural.

Já para *PS-co-PBA* as amostras apresentaram comportamentos distintos quanto à estabilidade térmica. As temperaturas em que ocorrem os inícios de degradação (ver tabela 13) dos nanocompósitos são em geral maiores que a observada para o polímero puro, indicando que a presença das nanoestruturas melhora a estabilidade térmica do polímero. Notou-se também que a faixa de temperatura em que a degradação ocorre é maior para os nanocompósitos, indicando que esse processo ocorre mais lentamente para as amostras

contendo as nanoestruturas, sendo esse efeito proporcional ao teor de GO e rGO. A amostra 5SArGO apresentou um comportamento diferente das demais, muito provavelmente associada à pior dispersão do grafeno nessa amostra, pois os agregados de rGO podem atuar como “pontos quentes” que aceleram a degradação do nanocompósito.

Tabela 13. Faixas de temperatura de perda de massa e porcentagens de perda de massa determinados a partir das curvas de TGA.

Amostra	ΔT_1	(%)	$T_{m\acute{a}x}$	ΔT_2	(%)	$T_{m\acute{a}x}$
NR	317-354	74	341	484-512	22.6	480
0.5SAGO	290-358	71.5	331	471-506	24	481
1SAGO	313-347	78	331	470-512	19.1	488
2SAGO	308-345	78	324	472-513	18.3	483
0.5SArGO	246-315	56	296	502-517	38.5	485
1SArGO	300-349	70.3	334	457-520	21	480
2SArGO	302-344	69	333	443-509	28	478
PS-co-PBA	350-389	8	370	476-518	7.7	501
0.5SAGO	382-397	88.3	376	489-527	5.8	511
2SAGO	356-400	88.6	380	490-531	6.3	514
5SAGO	356-398	88	387	506-552	7.8	521
0.5SArGO	342-398	94	380	436-516	5.3	502
2SArGO	365-409	86	398	505-524	8.4	514
5SArGO	345-404	82.3	386	479-506	11	512

4.4.4.2 Propriedades Eléctricas

A Figura 58 mostra o efeito da concentração do grafeno na resistividade eléctrica dos nanocompósitos com borracha natural (Fig.58a) e poli (estireno *co*-acrilato de butila) (Fig.58b). Os resultados descritos são uma média dos valores obtidos nas duplicatas, nas duas direcções da amostra em cada lado do filme. Em materiais cuja resistividade é maior que $10^9 \Omega \text{ cm}$, como é o caso do poli (estireno *co*-acrilato de butila) puro e alguns nanocompósitos, a tensão eléctrica possível de ser aplicada através do método de sonda por quatro pontas não é suficiente para “empurrar” os portadores de carga no material e assim gerar a corrente eléctrica necessária para a obtenção do valor de resistividade.⁸⁶ Dessa forma, para o polímero puro, o valor utilizado para comparação com demais nanocompósitos foi o valor médio de resistividade do polímero puro descrito na literatura ($\sim 10^{12} \Omega \text{ cm}$).¹²⁹⁻¹³¹ Para os nanocompósitos cuja a resistividade foi maior que $10^9 \Omega \text{ cm}$, foi utilizado o valor limite da técnica ($\sim 10^9 \Omega \text{ cm}$).

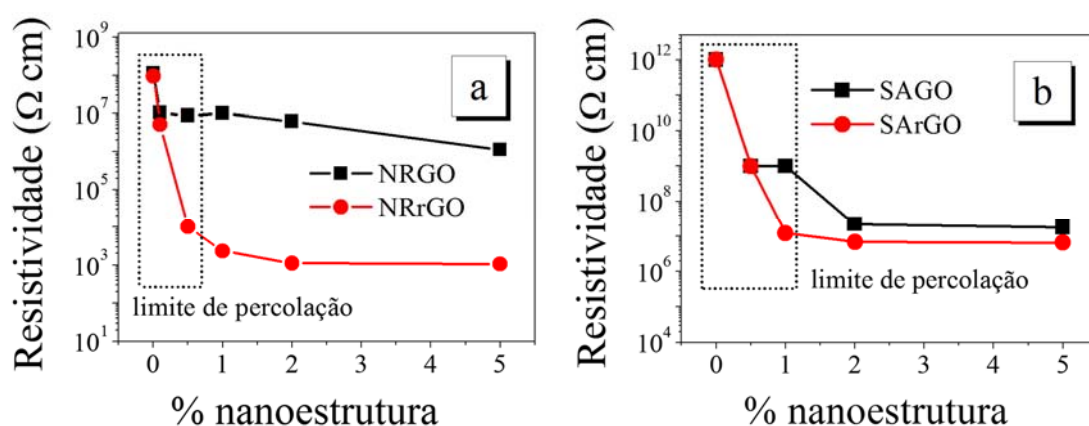


Figura 58. Efeito do aumento da concentração de grafeno e óxido de grafeno na resistividade elétrica dos nanocompósitos de borracha natural (a) e poli (estireno *co*-acrilato de butila) (b).

O GO é um material isolante, portanto a sua inserção nas matrizes poliméricas pouco altera a resistividade elétrica dos materiais, como pode ser visto nos nanocompósitos tipo NRGO e SAGO. Por outro lado, a partir da adição de pequenas quantidades de grafeno, redes de folhas interconectadas são formadas no interior dos nanocompósitos. A alta razão entre as dimensões laterais e a espessura do grafeno aumenta a probabilidade de contato grafeno-grafeno, o que explica o baixo limite de percolação encontrado nos nanocompósitos NRrGO (entre 0,1 e 0,5%). A adição de 2 % em massa de grafeno proporcionou uma diminuição na resistividade da NR pura de 4 ordens de magnitude (10^7 to $10^3 \Omega \text{ cm}^{-1}$). Em termos comparativos, para se essa mesma magnitude de redução na resistividade é necessário a adição de mais de 40% m m⁻¹ de carbono amorfo, 20% m.m⁻¹ de fibra de carbono,¹¹⁴ ou ainda 2% de NTC. Com exceção dos NTC, a desvantagem que a utilização dessas outras formas de carbono é que grandes quantidades de carga podem levar a um aumento na viscosidade e conseqüentemente dificuldade de processamento desse material, além de uma redução nas propriedades mecânicas.¹²⁹ Para os nanocompósitos tipo SArGO os valores de resistividade elétrica também apresentaram significativas diminuições, chegando a uma queda de 6 ordens de grandeza (10^{12} to $10^6 \Omega \text{ cm}^{-1}$) para o compósito 5SArGO. Nota-se, no entanto, que a inserção do mesmo teor de rGO proporcionou um ganho na resistividade de 3 ordens menor comparado ao compósito com 5NRrGO, relacionado à melhor dispersão do grafeno na matriz de borracha.

Os valores de resistividade encontrados nas amostras deste trabalho são comparáveis a dados descritos na literatura para nanocompósitos preparados com a mesma matriz e ou ainda pelo mesmo método. Por exemplo, em uma patente recente, Prud'Homme e colaboradores¹³² descreveram uma resistividade de $10^{-1} \Omega \text{ cm}$ adicionando 5% m.m⁻¹ de grafeno à NR pelo método em solução com solventes orgânicos. Outros trabalhos, também envolvendo grafeno e elastômeros, mostram diminuições na resistividade de 9×10^{11} para $1,2 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$ ¹⁰⁷ para SBR na forma de látex usando CTAB com a adição de 5% m.m⁻¹ de grafeno, e de 10^9 para quase $7 \Omega \text{ cm}$ para nanocompósitos formados por látex de poliestireno e 2% m.m⁻¹ de grafeno reduzido, com um limite de percolação de 0,6%⁶⁰.

4.4.4.3 Propriedades Mecânicas

As propriedades dinâmico-mecânicas da NR e do *PS-co-PBA* puros e de seus nanocompósitos com rGO e GO foram estudadas durante um amplo intervalo de temperatura de -120 à 30 °C para a NR e de -40 à 80 °C para *PS-co-PBA*. A Figura 59 apresentam as curvas de $\tan \delta$, módulo de armazenamento (E') e de perda (E'') obtidas por DMA para a NR e seus nanocompósitos com GO e rGO.

De forma análoga aos nanocompósitos de NR preparados com diferentes surfactantes, novamente vemos para esse tipo de polímero, nas curvas de $\tan \delta$, o aparecimento de uma segunda região (como um ombro sobre o pico principal - Tabela 14) indicando a presença de uma nova fase, com uma T_g diferente. Aqui vemos que essa nova fase aparece e aumenta com a adição das nanoestruturas, isso ocorre provavelmente devido a uma forte interação das mesmas com o polímero, o que levaria a mudanças nas relaxações moleculares do polímero situado nas proximidades do grafeno e ao óxido de grafeno (como discutido anteriormente).

O deslocamento da T_g para maiores temperaturas, por exemplo, pode ser explicado pela dificuldade dessas relaxações moleculares acontecerem, já que as moléculas do polímero estão em contato direto com as folhas das nanoestruturas de GO e rGO. Esta interação restringe a mobilidade dos segmentos de elastômero (como visto por FTIR e Raman), o que eleva a temperatura de transição vítrea. Esta porção de borracha imobilizada passa a atuar como uma parte do material de enchimento, e não como polímero, aumentando o volume efetivo da carga. Esse resultado mostra uma eficiente incorporação e interação entre o grafeno e o óxido de grafeno e matriz de borracha natural. Um comportamento bastante semelhante foi observado por et Yu *et. al.*,⁷⁵ para nanocompósitos de grafeno com

borracha natural vulcanizada. Na ocasião os autores não souberam explicar o aparecimento de uma segunda região em curvas de DSC em função do aumento do teor de rGO.

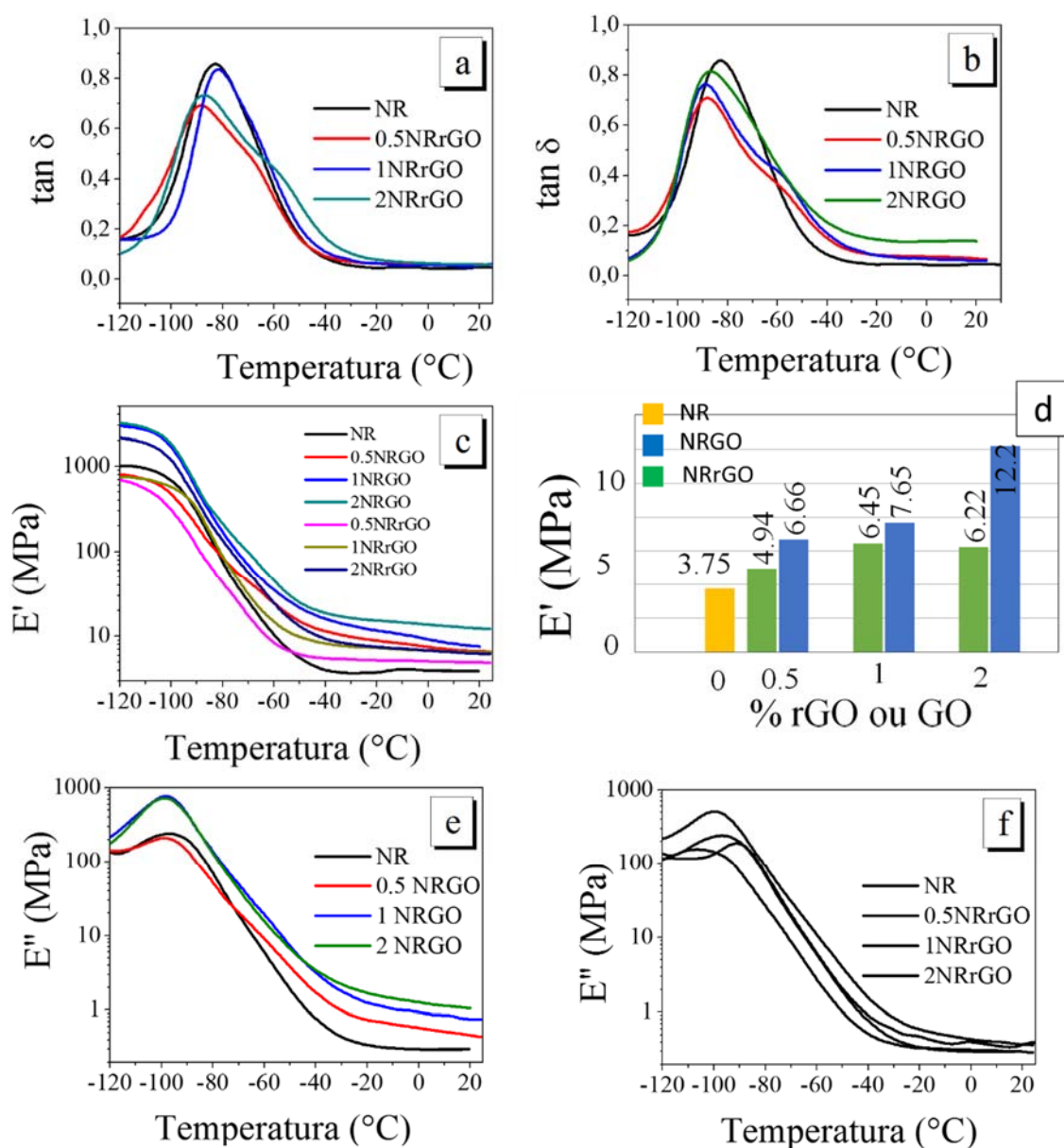


Figura 59. Curvas de $\tan \delta$ (a,b) e módulo de armazenamento(c) e módulo de perda (e,f) para a NR e nanocompósitos com (b,e) GO e (a) rGO. (d) evolução do módulo de armazenamento (20°C) em função do aumento do teor das espécies de grafeno.

Tabela 14. Propriedades mecânicas obtidas por DMA para a borracha natural e nanocompósitos com rGO e GO.

Amostra	T _g ¹ (°C)	T _g ² (°C)	E' à 20°C	E'' à 20°C
NR	-80.2	-	3.65	0.29
0.5NRGO	-89.8	-68.1	6.66	0.30
1NRGO	-90.4	-70.0	7.65	0.36
2NRGO	-89.5	-72.0	12.2	0.37
0.5NRrGO	-88.3	-65.6	4.94	0.47
1NRrGO	-83.6	-70.2	6.45	0.76
2NRrGO	-89.0	-64.0	6.22	1.10

Podemos observar para temperaturas acima da T_g nas Figuras 59e e 59f os módulos de armazenamento e de perda dos materiais nanocompósitos aumentam. A propriedade mecânica do polímero é melhorada devido à combinação de elevada área superficial e elevado módulo de nanoestruturas incorporadas, o que resulta em um aumento linear do módulo de armazenamento de nanocompósitos de acordo com a quantidade de carga adicionada. Comparando-se o módulo de armazenamento das amostras contendo 2% com a NR pura (Figura 59b) vemos que o módulo aumento em um fator de 1,7 e 3,3 à 20 °C pra os nanocompósitos com rGO e GO, respectivamente. Incrementos na mesma ordem foram descritos em amostras de NR/rGO, contendo os mesmos 2%, mas preparados por extrusão.⁷¹ Wang *et. al.*¹³³ em nanocompósitos de GO e uma borracha nitrílica, obtiveram aumentos de 3,7 vezes no módulo de elasticidade com a adição de 1,2 % em massa de GO.

Quanto ao módulo de perda, de forma semelhante ao módulo de armazenamento, houve um aumento significativo desse parâmetro em função da adição das nanoestruturas. Esse aumento, associado ao aumento da largura do pico $\tan \delta \times T$ para uma determinada relaxação, indica que o material apresenta uma faixa mais ampla de frequência que poderá ser absorvida, ou seja esse material passa a ter uma aplicação potencial maior que a borracha natural pura no isolamento acústico, abrangendo desde isolantes acústicos para aviões até sua utilização na construção civil.¹³⁴

A Figura 60 contém as curvas de $\tan \delta$, de módulo de armazenamento (E') e de módulo de perda (E'') obtidos por DMA o *PS-co-PBA* e seus nanocompósitos com GO e rGO.

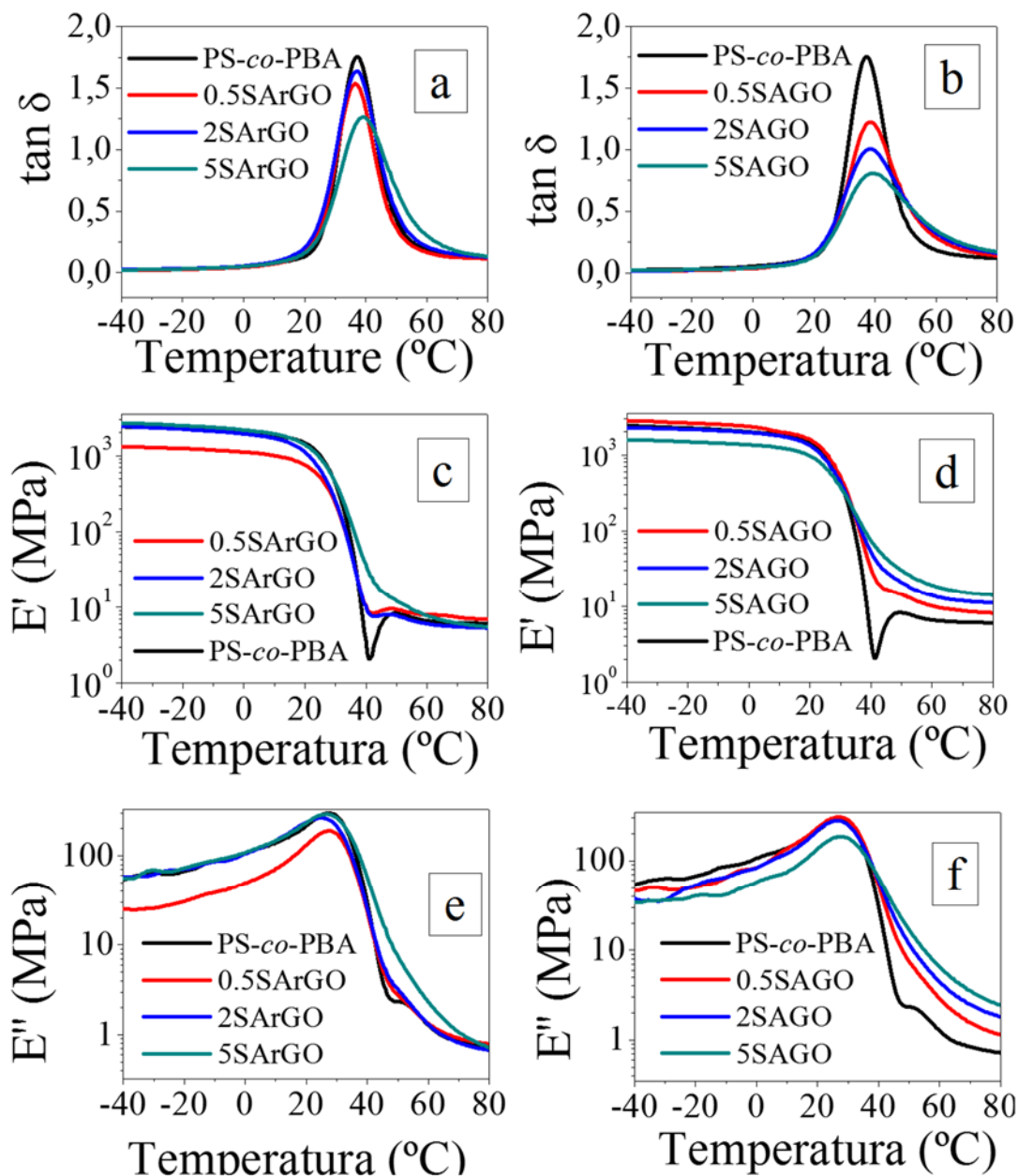


Figura 60. Curvas de $\tan \delta$ (a, b); módulo de armazenamento (c,d) e curvas de módulo de perda (e, f) para o *PS-co-PBA* puro e nanocompósitos SAGO (a,c,e) e SArGO (b,d,f).

Para amostras com o rGO (Figuras 60a-e) observamos incrementos nos módulos de armazenamento e perda, chegando à um aumento, para a amostra 5SArGO, de 43% no E' (à 50°C) e de 135% no E'' (à 50°C), comparados ao polímero puro. A temperatura de transição vítrea (T_g) apresentou um singelo aumento de 3°C. Aumentos nessa mesma ordem e uma pequena variação da T_g também foram observados por Dufresne e colaboradores¹²⁹ em um trabalho envolvendo nanocompósitos preparados com o mesmo látex de *PS-co-PBA* e nanotubos de carbono. Quanto aos nanocompósitos com GO (Figuras 60d-f), mudanças mais

significativas foram observadas. Proporcionalmente ao teor de GO incorporado à matriz, observa-se que a altura do pico $\tan \delta$, que correspondente à temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero, é reduzida e o pico alargado. Esse comportamento pode ser explicado, em decorrência de uma redução na fração do copolímero com o arranjo original no compósito.¹³⁵ Em baixas temperaturas a dissipação de energia é de inteira responsabilidade do polímero, isso porque pequenas partículas sólidas embebidas na matriz dificilmente absorvem energia. Já em temperaturas elevadas (estado de borracha), a histerese tende a aumentar devido à presença dos agentes de preenchimento. Isto pode estar associado também ao fato de que a rede formada por essas nanoestruturas pode ser rompida, causando uma dissipação de energia adicional e, conseqüentemente, uma histerese maior na região de borracha¹³⁶.

Nesse tipo de nanocompósito, de forma análoga aos nanocompósitos com rGO, o aumento da T_g foi pequeno (4 °C) para a amostra 5SAGO. Nestes mesmos nanocompósitos em temperaturas superiores a T_g foi observado um aumento significativo nos módulos de armazenamento e de perda, por exemplo, para a amostra 5SAGO chegando à um incremento de 160% no E' (à 50 °C, de 3,2 para 8,4 MPa) e no E'' de 620% (à 50 °C, de 2,23 para 13,8 MPa). Etmimi e Sanderson,¹²⁸ descreveram aumentos na mesma ordem dos aqui obtidos, para os dois módulos, para nanocompósitos PS-*co*-PB/GO, preparados por polimerização *in situ*, no entanto somente para concentrações acima de 5% de GO. Eles afirmaram que esta melhoria das propriedades mecânicas do polímero é oriunda de boa dispersão das folhas e de uma forte interação entre os grupos polares de PS-*co*-PBA e os grupos polares de GO. Como visto anteriormente através das técnicas espectroscópicas essa melhor resposta mecânica dos nanocompósitos com GO pode estar associada ao maior grau de ordenamento do polímero com essa nanoestrutura. O melhor desempenho mecânico das amostras tanto de NR quanto de PS-*co*-PBA a base de GO frente às preparadas com grafeno, deve-se também à melhor homogeneidade dos filmes.

4.4.3.5 Fricção por microscopia de força lateral

Microscopia de força lateral (LFM) é uma variação da microscopia de força atômica, que se baseia na deformação pela torção do *cantilever* resultantes das forças laterais que atuam entre a ponta e a superfície da amostra. Materiais diferentes possuem coeficientes de atrito diferentes, interagindo de forma distinta com a sonda. Dessa forma, por LFM, informações sobre variações de atrito na superfície podem ser obtidas, fazendo com que a técnica também seja conhecida como microscopia de força de atrito - FFM (de Frictional

Force Microscopy). A Figura 61 apresenta um modelo esquemático que exemplifica esse processo.¹³⁷

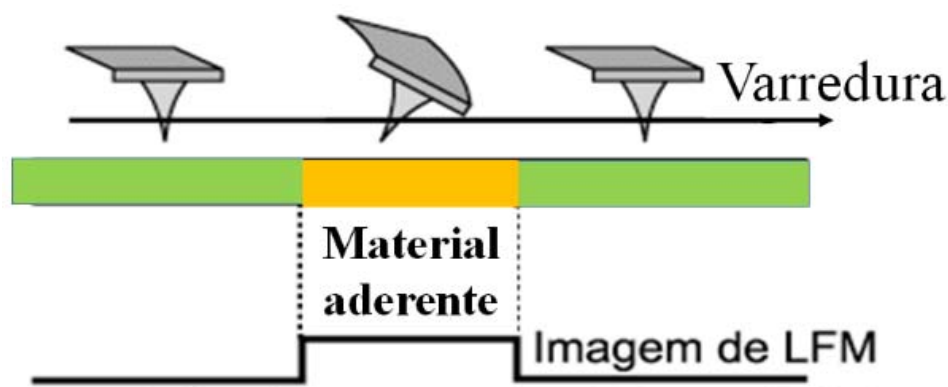


Figura 61. Esquema do modo de operação do LFM: cantilever varrendo lateralmente a superfície da amostra e sofrendo uma deformação lateral ao passar por uma região de material diferente.

Nas imagens de LFM apresentadas nesse trabalho as regiões mais adesivas aparecem mais escuras na imagem de ida da sonda (traço) e mais claras na imagem de volta (retraço) ao mesmo tempo em que as regiões com menor coeficiente de fricção aparecem mais claras na imagem de traço e escuras no retraço. Apresentaremos as duas imagens de LFM, para comprovar a concordância na avaliação das diferenças na adesão observadas nas superfícies das amostras, uma vez que a sonda interage de forma diferente com a amostra na ida e na volta (o fotodetector “lê” o sinal invertido).¹³⁸ As Figuras 62 à 64 mostram imagens de topografia e de LFM da NR (Figura 62) e dos nanocompósitos 5NRrGO (Figura 63) e 5NRGO (Figura 64).

Como a borracha natural é uma matriz bastante elástica e como a técnica de LFM é um modo de contato, podemos observar nas imagens, principalmente nas de maiores ampliações, a presença algumas linhas decorrentes da interação da sonda com a matriz, que de uma forma geral não impede a análise dessas imagens.

A imagem topográfica da NR, obtida simultaneamente à imagem de LFM, é bastante semelhante àquela obtida pelo modo de fase, onde podemos ver o contorno das partículas de látex em processo de coalescimento. Graças ao aumento no contraste nas bordas proporcionado pela resolução lateral do modo de LFM, nas imagens 62b e 62c, é possível evidenciar melhor essas bordas das partículas. Em termos de adesão nota-se que as partículas

de poli-isopreno (ver seta Figura 62c) são mais adesivas (devido a escala de cor do atrito, conforme explicado acima) que a área que as circundam (material iônico), que como vimos anteriormente, ao secar formam domínios de maior dureza que a borracha.

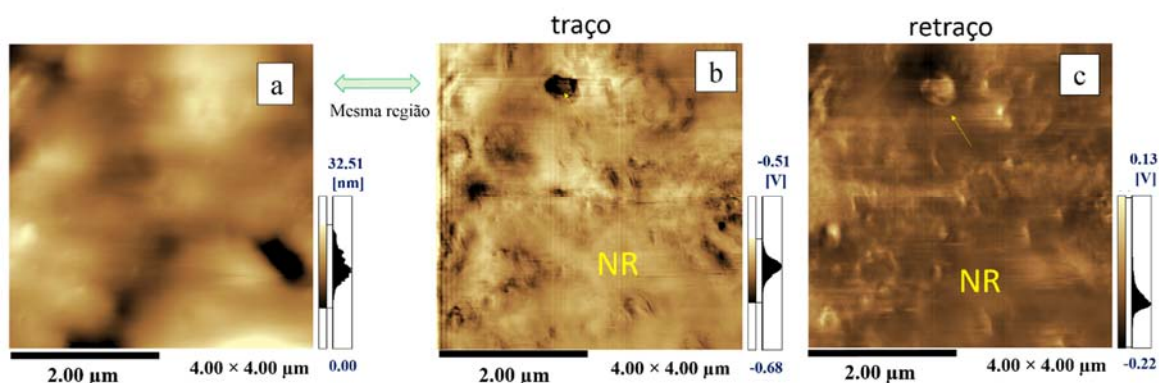


Figura 62. Imagens de (a) topografia e (b,d) LFM (b) traço (c) retraço da superfície da borracha natural.

A superfície da amostra 5NRGO (Figura 63) é bem mais rugosa que o filme do polímero puro. Ainda é possível distinguir algumas partículas de látex, cujas bordas são melhor observadas nas imagens de LFM.

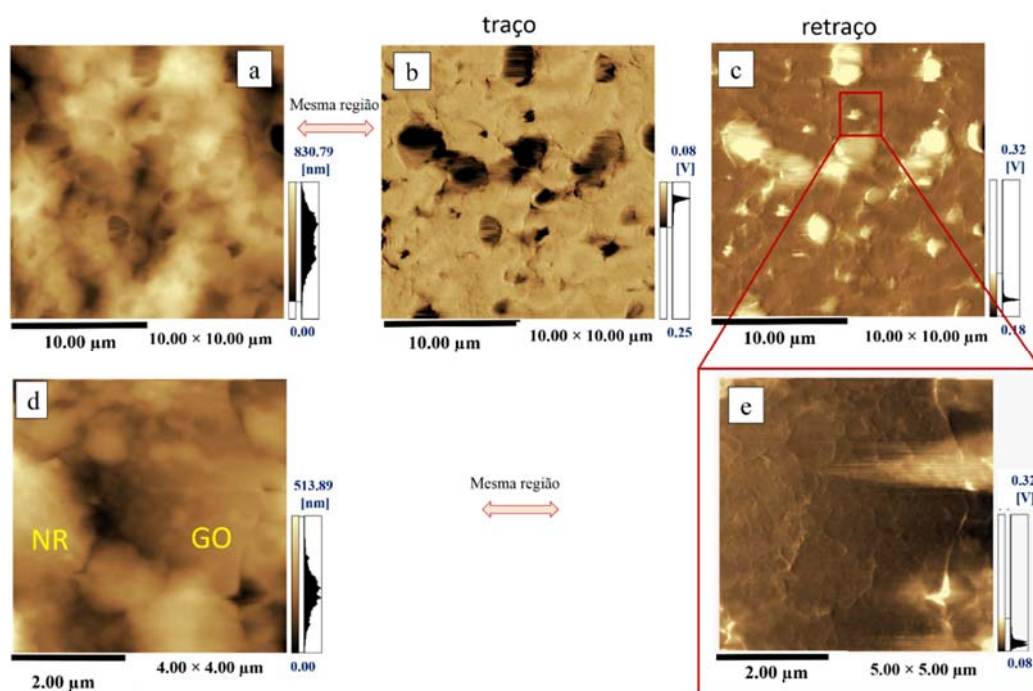


Figura 63. Imagens de (a,d) topografia e de (b,c) LFM da superfície da amostra 5NRGO (b) traço, (c,e) retraço.

Ao comparar a imagem de força lateral em 63b (traço) com a sua respectiva topografia nota-se que as depressões correspondem as regiões bem escuras no LFM, isso pode ser um artefato da medida gerado quando a sonda “cai” nessas regiões,¹³⁹ ou ainda um efeito da presença de um pouco de água nesses buracos, a qual graças à sua tensão superficial pode segurar a sonda, dando a falsa resposta de estar passando por um material com um maior coeficiente de atrito. Na imagem 63d vemos ainda uma folha de GO parcialmente recoberta pela matriz polimérica, olhando para a imagem de LFM (Figura 63e) nota-se que as regiões contendo a NR são mais claras que aquelas onde aparece a folha, indicando que a matriz apresenta uma maior adesão que o GO.

Para a amostra 5NRrGO (Figura 64) nota-se uma superfície um pouco menos rugosa que a da amostra com GO. Essa superfície quando observada por LFM mostra pelo menos duas regiões distintas de adesividade, onde a matriz é mais adesiva que o rGO nela inserida (Figura 64d).

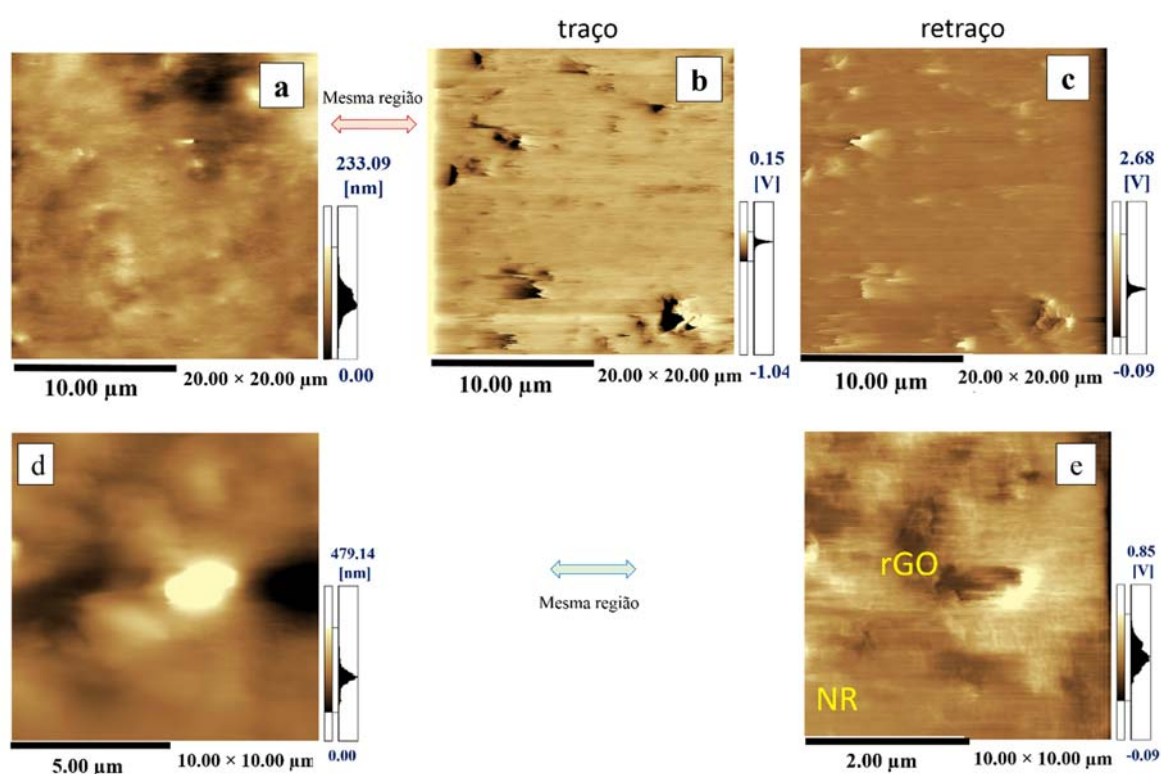


Figura 64. Imagens de (a,d) topografia e de (b,c,e) LFM da superfície da amostra 5NRrGO, (b) traço, (c,e) retraço.

As Figuras 65 a 67 mostram imagens de topografia e de LFM do *PS-co-PBA* (Figura 65) e dos nanocompósitos 5 SArGO (Figura 66) e 5SAGO (Figura 67), já sinterizados. A imagem topográfica do *PS-co-PBA* puro mostra um filme bastante liso com

aproximadamente 14 nm de espessura. Graças ao aumento no contraste nas bordas proporcionado pela resolução lateral do modo de LFM, nas imagens 65b no seu detalhe em 65c, é possível evidenciar as bordas das partículas de látex, de aproximadamente 100 nm de diâmetro, sendo que muitas dessas partículas já estão coalescidas. Em termos de adesão nota-se que essa amostra é mais adesiva com um delta de potencial total de fricção negativo.

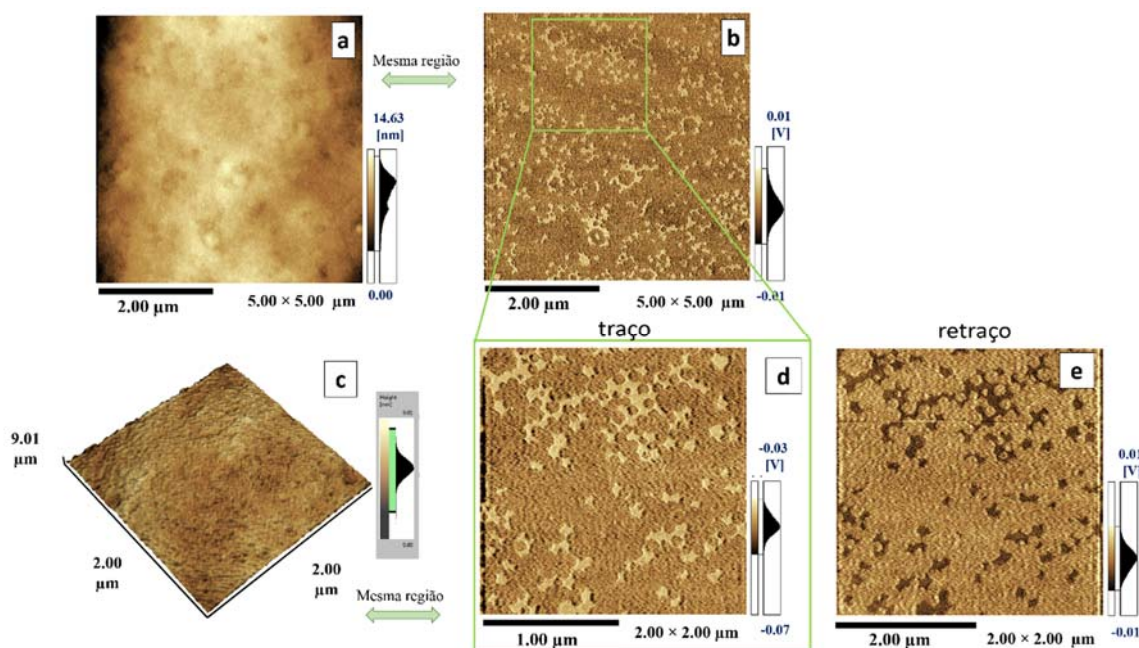


Figura 65. Imagens de (a,c) topografia e de (b,d,e) LFM da superfície do PS-co-PAB. (b,d) traço, (e) retraço.

A superfície da amostra 5SAGO (Figura 66a) é um pouco mais rugosa (~94 nm), apresentando ainda alguns buracos, que podem ser decorrentes da liberação de minúsculas bolhas de ar durante o processo de secagem. Quando observadas as imagens de LFM (Figuras 66 b,d) da mesma região notamos a clara presença de folhas de GO (de aproximadamente 2 μm), não detectadas na imagem topográfica, e parcialmente recobertas pelo polímero. Nessa amostra as partículas de látex já não são vistas, indício de que no compósito a coalescência das partículas ocorre mais rapidamente. Em termos proporcionais, os valores de aderência observados para as folhas de GO no nanocompósito são menores que os observados para o polímero na mesma amostra. Entretanto a aderência do polímero no nanocompósitos é maior que no polímero puro, demonstrando o efeito sinérgico neste tipo de material.

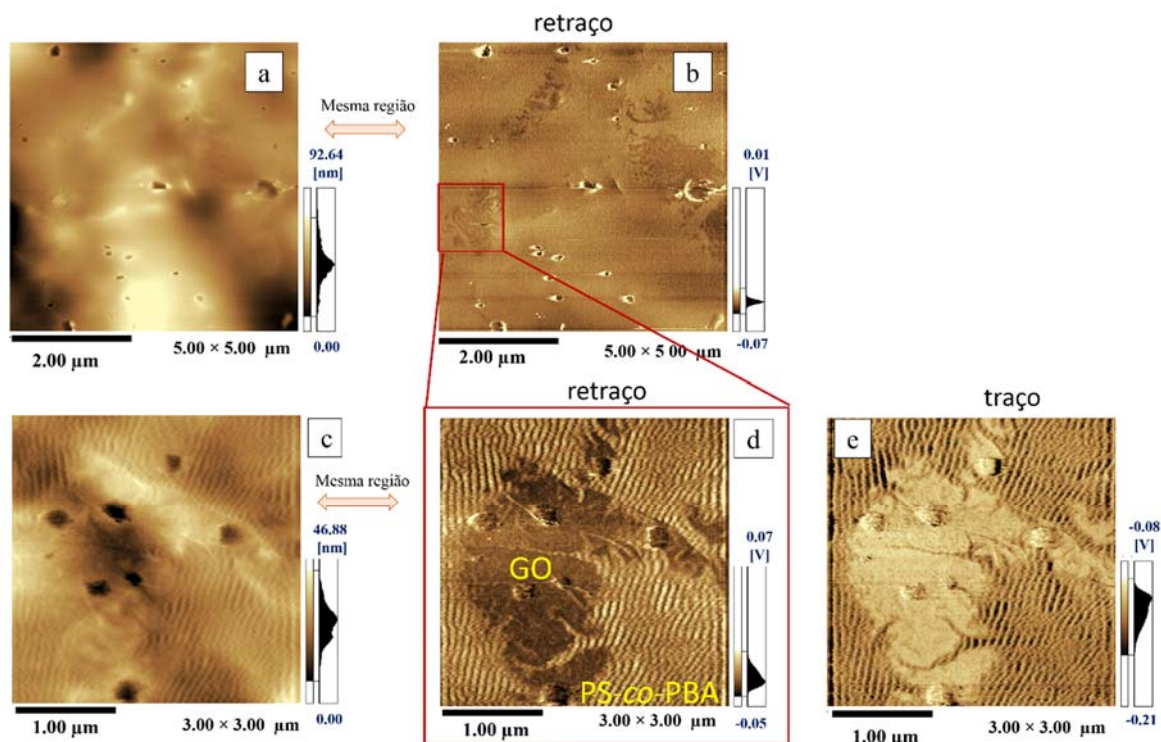


Figura 66. Imagens de (a,c) topografia e de (b,d,e) LFM da superfície da amostra 5SAGO, (b,d) retraço, (e) traço.

Na imagem de LFM é possível ainda observar a presença de padrão persistente periódico de linhas que não seguem uma direção preferencial, não observado na imagem topográfica. Morfologias semelhantes foram obtidas para filmes de SBS obtidos por casting por Sakurai *et. al.*¹⁴⁰ e para nanocompósitos de SBS e grafite por Nogueira *et. al.*¹⁴¹. Esses autores afirmam que essa morfologia, que eles chamam de lamelar, está associada ao grau de solubilidade dos diferentes segmentos do copolímero no solvente no qual é feito o *casting*. Uma possível explicação plausível para essa morfologia que observamos pode estar relacionada a uma maior interação da porção acrílica, juntamente com o GO na água. Permitindo que o sistema forme morfologia lamelar devido ao maior tempo em que essa fase mais polar permanece solvatada na água. Essa morfologia lamelar poderia explicar também o aparecimento de alguns planos cristalinos no DRX, ilustrados e discutidos na Figura 56.

Para a amostra 5SArGO (Figura 67) é apresentada uma imagem de uma região um pouco maior ($15 \times 15 \mu\text{m}$), e um pouco mais rugosa ($\sim 118\text{nm}$). Escolheu-se uma menor magnificação por que quando observadas as imagens de LFM da mesma região. Notamos a clara presença de grandes folhas de rGO (de 2 a 5 μm), não detectadas na imagem topográfica. Diferentemente da amostra com GO, as folhas não estão recobertas pelo

polímero. As folhas de rGO apresentam uma baixa aderência comparado à matriz polimérica, que por sua vez é maior que a observada no polímero puro. O delta total do coeficiente de fricção nessa amostra é maior que na amostra 5SAGO, indicando que essa amostra é menos aderente que a sua análoga preparada com GO. Na imagem da Figura 67b também nota-se um padrão de linhas, no entanto essa é perpendicular ao sentido da varredura, e pode ser decorrente de uma deformação da matriz elástica ou devido à presença de ruído na medida, sabe-se disso pois mudando o sentido de varredura o padrão desaparece.

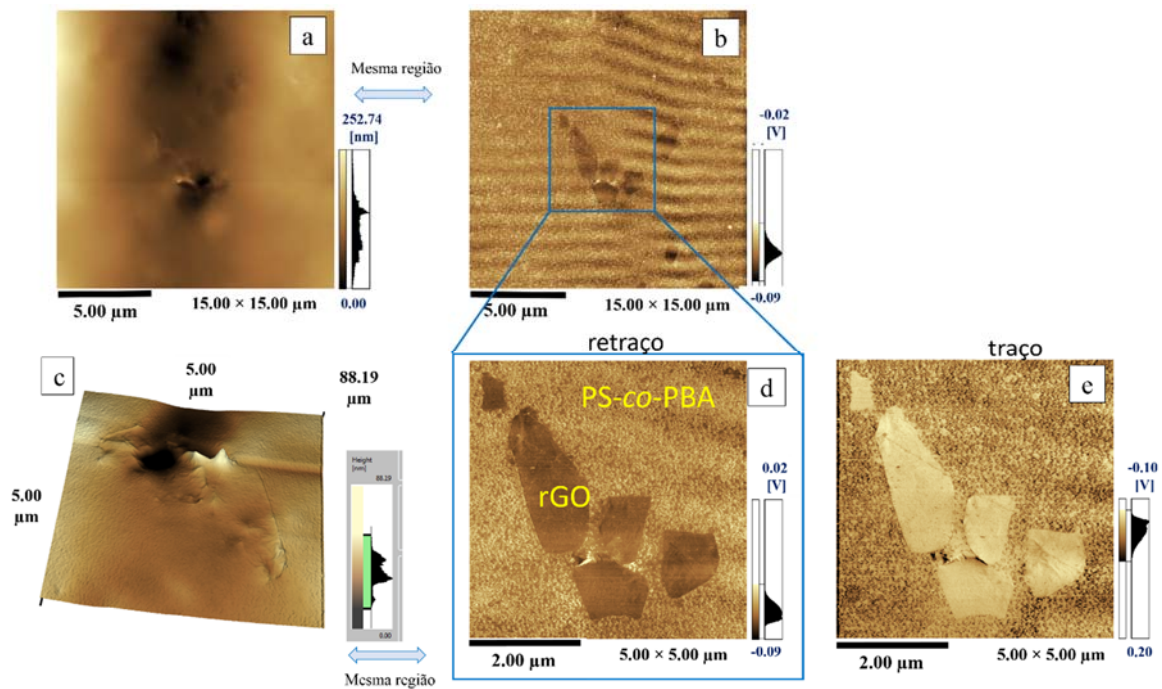


Figura 67. Imagens de (a,c) topografia e de (b,d,e) LFM da superfície da amostra 5SArGO. (b,d) retraço, (e) traço.

4.4.3.6 Variações de dureza por microscopia de força modulada

A microscopia de força modulada (FMM do inglês *force modulation microscopy*) é uma técnica que foi desenvolvida no início dos anos 90. No FFM a sonda oscila em contato permanente com a superfície da amostra. Ao passar por regiões mais macias, a sonda penetra ligeiramente na superfície, o que não acontece ao passar por uma região mais dura, gerando uma deflexão maior da sonda. Com o monitoramento da amplitude da deflexão separa-se as regiões com pequenas amplitudes atribuídos a regiões macias e regiões de grandes amplitudes referentes a regiões mais duras da superfície da amostra. Sendo assim, a imagem

de FMM formada representa um mapa das durezas relativas dos diferentes materiais presentes na superfície da amostra.¹³⁷ O modo de operação do FMM é apresentado na Figura 68.

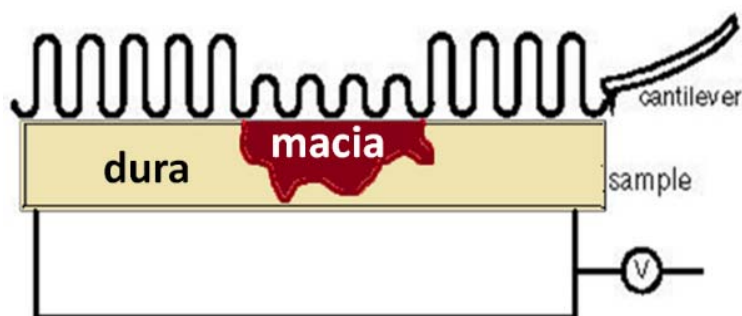


Figura 68. Representação do princípio de funcionamento do FMM: a sonda oscila em contato com a superfície da amostra e as regiões mais duras provocam uma maior deflexão, aumentando a amplitude do sinal no detector levando a formação da imagem.¹³⁷

Nesse trabalho as medidas de altas amplitudes (superfícies duras) correspondem à regiões claras e baixas amplitudes (superfícies macias) aparecem mais escuras nas imagens. A Figura 69 e 70 apresentam as imagens topográficas e de força modulada (obtidas simultaneamente) das superfícies dos nanocompósitos 5NRrGO (Figuras 69a,b); 5NRGO (Figuras 69c,d); 5SAGO (Figuras 70a,b) e 5SArGO (Figuras 70c, d).

A microscopia de força modulada revelou a presença de domínios distintos na superfície dos nanocompósitos, evidenciando diferenças na dureza destes dois domínios. As matrizes aparecem nas imagens de FMM como sendo a área mais escura, portando mais macia. As folhas de GO e rGO são muito mais duras do que a matrizes circundantes, portanto capazes de induzir mudanças muito maiores na amplitude do *cantilever*, e assim produzir domínios brilhantes na imagem FMM. Tais domínios apresentam contornos que podem ser associados a esse tipo de nanoestruturas. O fato de o GO e o rGO serem praticamente indetectáveis nas imagens topográficas, e evidentes em FFM indica uma efetiva incorporação dessas nanoestruturas na matriz.¹⁴² Corroborando dados de DMA, nota-se que em termos comparativos que os nanocompósitos preparados com o óxido de grafeno apresentaram uma superfície mais dura do que seus análogos com rGO.

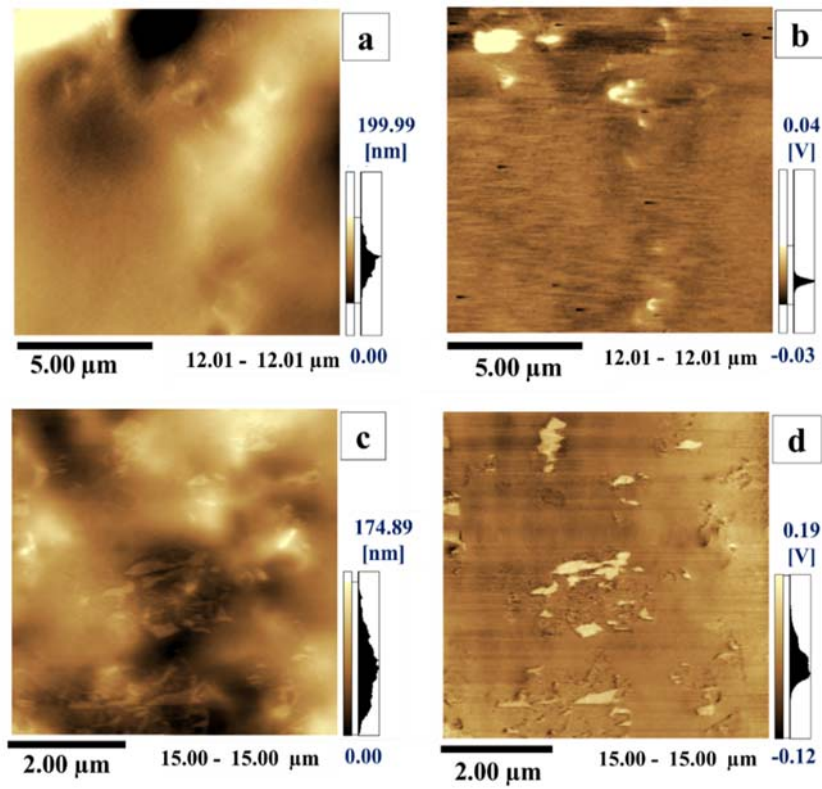


Figura 69. Imagens (a, c) topográficas de AFM e (b, d) força modulada das superfícies dos nanocompósitos (a, b) 5NRrGO e (c, d) 5NRGO.

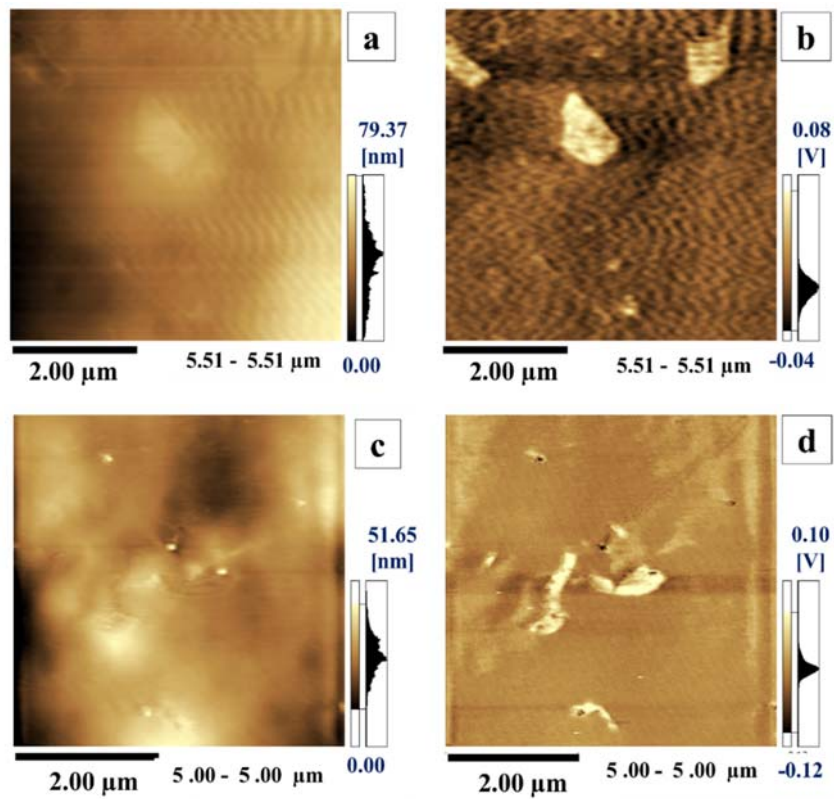


Figura 70. Imagens (a, c) topográficas de AFM e (b, d) força modulada das superfícies dos nanocompósitos (a, b) 5SAGO e (c, d) 5SArGO.

Os resultados apresentados nas Figuras 69 e 70 indicam que o uso do modo de força modulada é uma técnica útil na caracterização de materiais com diferentes domínios de dureza, como é o caso de nanocompósitos entre nanoestruturas de grafeno e polímero, podendo fornecer além das diferenças de dureza informações como grau de dispersão da carga na amostra.

4.4.4 Ensaios de sorção

O estudo de sorção de solventes em nanocompósitos envolvendo polímeros é de grande interesse tanto do ponto de vista científico quanto industrial, devido à aplicabilidade em diversas áreas, como na liberação controlada de drogas, cromatografia, e petroquímica. Esse tipo de ensaio pode trazer informações importantes sobre o grau de interação entre o material de carga e a matriz. As Figuras 71 a 73 mostram as curvas de sorção de xileno (Figuras. 71), isopropanol (Figuras. 72) e água (Figuras. 73) nos polímeros sem adição de cargas e nanocompósitos com óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido, e a relação do ganho de massa, após 60 minutos, em função do teor das nanoestruturas nas amostras.

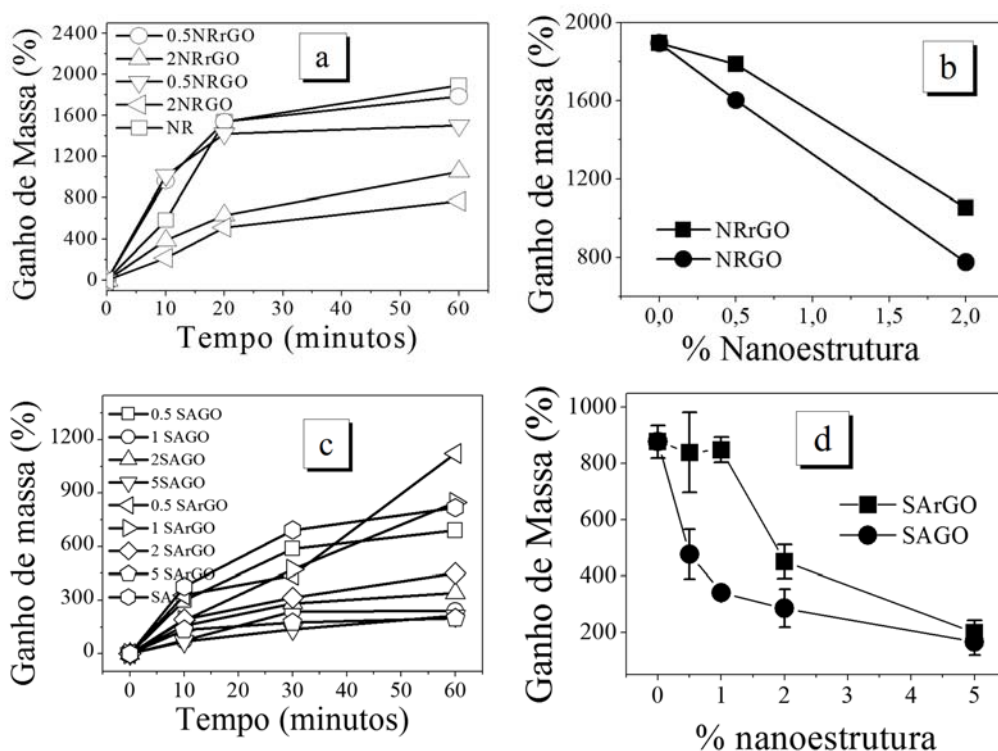


Figura 71. Curvas de sorção de xileno para: (a) NR e (c) *PS-co-PBA* puros e nanocompósitos com GO e rGO. Gráficos mostrando a relação do ganho de massa, após 60 minutos, em função do teor das nanoestruturas nas amostras com (b) NR e (d) *PS-co-PBA*.

Através das curvas é possível observar uma relação exponencialmente inversa entre a porcentagem de sorção dos solventes e o teor das nanoestruturas presentes no material, ou seja, os nanocompósitos mais concentrados sorvem menos solvente que os menos concentrados, que por sua vez sorvem menos que os polímeros puros.

No caso do xileno (Figura 71) nota-se que enquanto a NR tem um incremento de aproximadamente 1900% em massa, o nanocompósito 2NRGO tem somente 770%, ou seja, um valor 2,5 vezes inferior. Já o *PS-co-PBA* puro tem um incremento de 877% em massa, enquanto os nanocompósitos 5SAGO e 5SArGO tem somente 166% e 199% ou seja, sorções de respectivamente 5,3 e 4,4 vezes menores que do polímero puro, o que representa um resultado impressionante para esse tipo de material, mostrando que a presença das nanoestruturas é eficiente no aumento da resistência desses polímeros à solventes orgânicos como o xileno.

Podemos observar nas imagens fotográficas da Figura 72 que após uma hora de contato com o xileno os polímeros puros e o nanocompósitos apresentaram claramente diferentes graus de intumescimento. Os nanocompósitos contendo 2% das cargas apresentaram uma área pouco maior que a metade da área dos não aditivados. No caso dos outros dois solventes bem mais polares que o xileno, e considerados não solventes desses polímeros, também se observou essa maior resistência química. É importante ressaltar que no caso dos nanocompósitos com NR, dependendo da natureza do solvente, haverá um maior ou menor grau de resistência associado ao grau de interação do polímero com o solvente (visivelmente alta entre a NR e o xileno), e ainda da polaridade da carga. Nota-se isso claramente no experimento com xileno onde se observa que os nanocompósitos com rGO intumescem menos que aqueles preparados com GO, enquanto na água (Figura 73), o comportamento é inverso. Com o isopropanol (Figura 74), um solvente de polaridade intermediária, as diferenças são mínimas.

No caso dos nanocompósitos com *PS-co-PBA* essa relação natureza da carga/polaridade não foi observada. Mesmo assim para os nanocompósitos com *PS-co-PBA* no caso do isopropanol, o grau de intumescimento foi bastante positivo, atingindo uma diminuição de até 2 vezes para as amostras contendo 5% em massa das nanoestruturas.

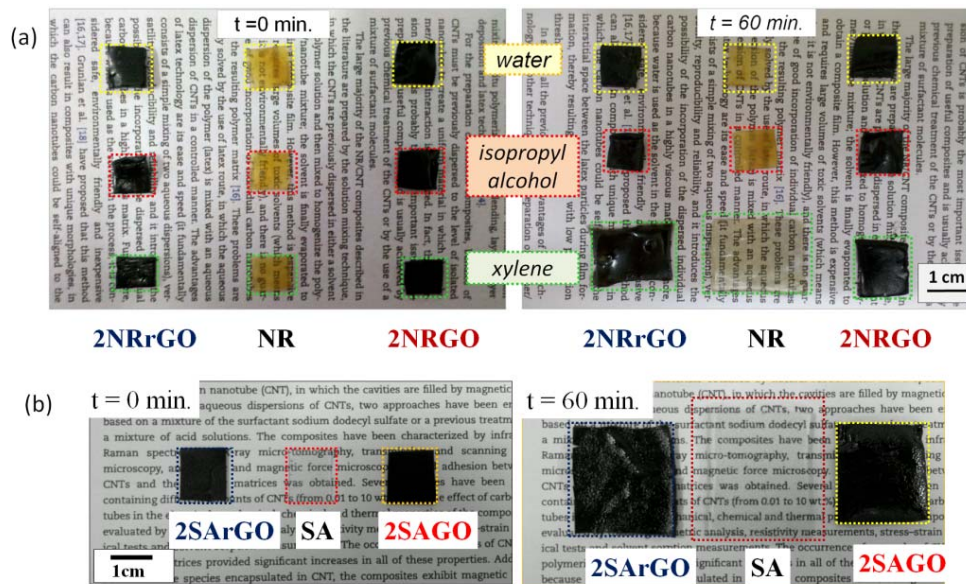


Figura 72. Imagens fotográficas dos corpos de prova durante o ensaio de sorção polímeros puros e nanocompósitos com 2% de GO ou rGO (a) borracha natural no início ($t = 0$) e após 60 minutos de sorção de xileno, isopropanol e água (b) *PS-co-PBA* no início ($t = 0$) e após 60 minutos de sorção de xileno

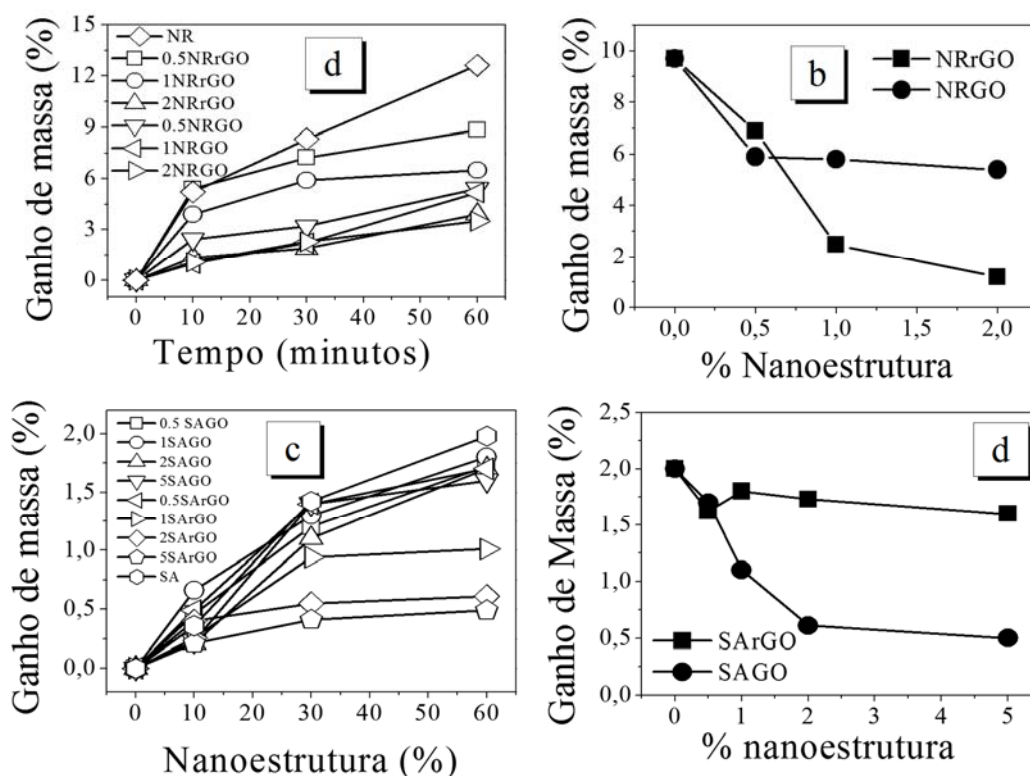


Figura 73. Curvas de sorção de água para (a) NR; (c) *PS-co-PBA* puros e nanocompósitos com GO e rGO. Gráficos mostrando a relação do ganho de massa, após 60 minutos, em função do teor das nanoestruturas nas amostras com (b) NR e (d) *PS-co-PBA*.

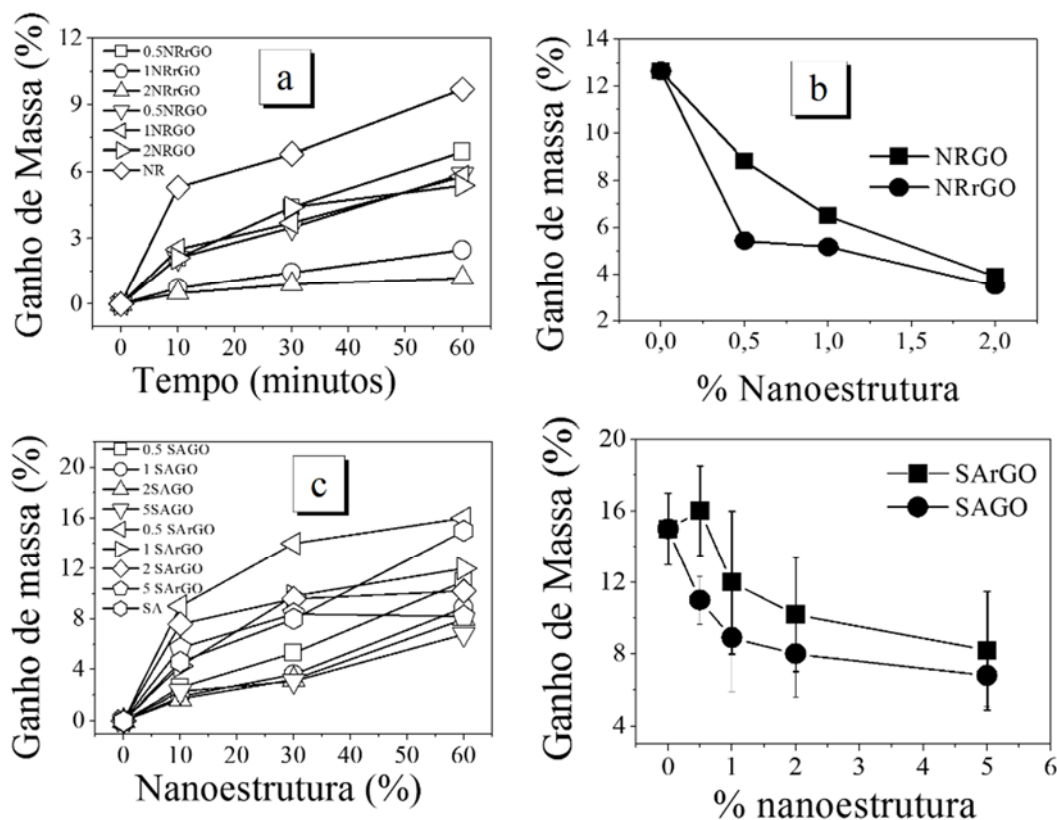


Figura 74. Curvas de sorção de isopropanol para (a) NR; (c) *PS-co-PBA* puros e nanocompósitos com GO e rGO. Gráficos mostrando a relação do ganho de massa, após 60 minutos, em função do teor das nanoestruturas nas amostras com (b) NR e (d) *PS-co-PBA*.

Essa maior resistência a solventes observada nesse trabalho foi relatada anteriormente na literatura através da incorporação de outras nanoestruturas de carbono em matrizes como a borracha natural¹⁴³ e policloreto de vinila.¹⁴⁴ Essa redução na sorção de solventes é mais amplamente descrita em nanocompósitos envolvendo argilominerías como material de preenchimento.¹⁴⁵ A menor sorção nesse tipo de nanocompósitos é atribuída às lamelas de argila que agem como uma barreira física dificultando a permeação do solvente. No nosso caso, além de atuar como barreira física, este efeito também pode ser decorrente das redes de nanoestruturas interconectadas que formam uma estrutura tridimensional no interior do compósito, impedindo o escoamento das cadeias poliméricas. Em termos de comparação, o ganho de massa em 20 minutos em nanocompósitos contendo 5% em massa de argila⁶⁸ é de 829%, e 831% contendo 5% de nanotubos de carbono⁵⁶ muito próximo ao

valor de 770% observado para amostra 2NRGO, e menor que os 1800% da borracha natural pura.

4.4.5 Biodegradabilidade

Na busca da minimização dos impactos ambientais causados pelos polímeros, diversas alternativas têm sido abordadas. Uma delas é o uso de materiais biodegradáveis, ou seja, que podem ser degradados pela ação de microorganismos, como bactérias e fungos. No entanto a utilização desses materiais em aplicações de maior escala torna-se dificultada pelas baixas características de desempenho mecânico, elétrico e térmico dos polímeros biodegradáveis convencionais. Dessa forma, é evidente a necessidade de substituir tais polímeros por materiais que consigam combinar boas propriedades à biodegradabilidade. Uma alternativa bastante recente é o uso de nanocompósitos, contendo argilas, nanotubos de carbono e mais recentemente o grafeno e seu óxido como materiais de preenchimento. Os chamados nano-bionanocompósitos são obtidos pela adição de nanopartículas à biopolímeros, resultando em materiais muito promissores, uma vez que apresentam propriedades melhoradas, com preservação da biodegradabilidade material, sem ecotoxicidade.¹⁴⁶

Em nosso trabalho os ensaios de biodegradabilidade foram realizados utilizando nanocompósitos contendo 2% em massa das nanoestruturas. As Figuras 75a e 75b abaixo mostram respectivamente o aspecto físico (esquerda) e porcentagem em massa de degradação dos materiais (direita) no período de 12 meses.

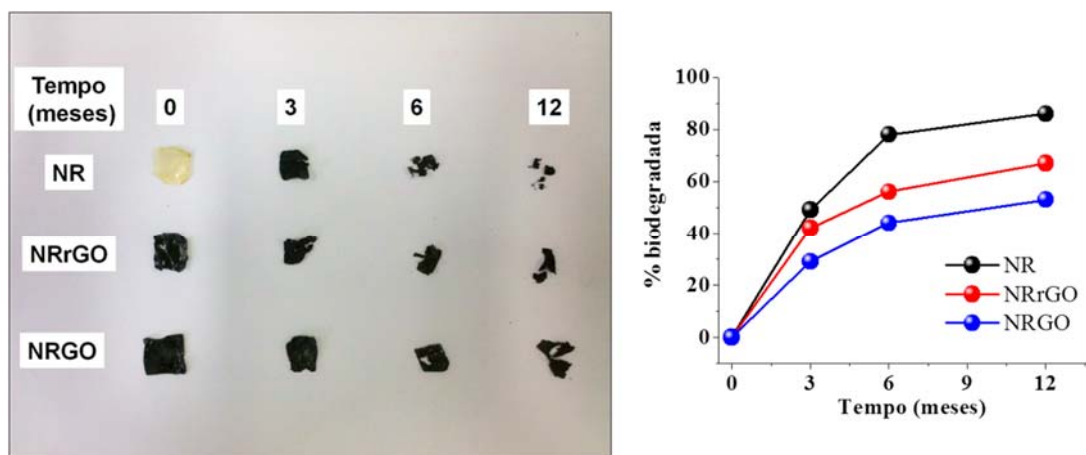


Figura 75. Aspecto físico (esquerda) e porcentagem de degradação dos materiais no período de 12 meses.

Após um ano a borracha natural pura (NR) apresentou uma porcentagem de degradação de ~86%, enquanto os nanocompósitos de 2NRrGO 67% e 2NRGO 57%. A menor degradabilidade em função do tempo do material contendo espécies de grafeno pode estar relacionada às suas conhecidas atividades antibacteriana,⁴⁶ fator pode ser interessante, por exemplo, em aplicações biomédicas e de diferentes aplicações de curta duração, como por exemplo, dispositivos de agricultura, embalagem ou ainda de higiene.

As análises estruturais por meio de de espectroscopia no infravermelho e Raman mostraram de uma forma geral que no decorrer do tempo que ocorre a cisão e oxidação da cadeia polimérica. Nos espectros de infravermelho (Figura 76) o aumento de intensidade da banda larga em torno de 3340 cm^{-1} , indica a formação de compostos hidroxilados como álcoois e, principalmente, hidroperóxidos. Outra característica da degradação é coalescência das três bandas situadas em torno de 2900 cm^{-1} , referentes a estiramento de grupos CH_2 . Primeiro, ocorre o desaparecimento da banda em 2958 cm^{-1} e, em seguida, o diminuição da banda em 2850 cm^{-1} .

Ocorre também um aumento de intensidade da banda na região de 1700 cm^{-1} , indicando a formação de compostos contendo grupos carbonila (aldeídos, cetonas e ácidos). Esta banda vai se tornando mais larga, sobrepondo-se à banda em 1640 cm^{-1} , referente ao estiramento $\text{C}=\text{C}$. A banda referente às insaturações *1,4-cis* (720 cm^{-1}) também sofre uma redução de intensidade, desaparece por completo após 6 meses de degradação, indicando um aumento da reticulação do material.

Por espectroscopia Raman (Figura 77) observa-se já nos primeiros 3 meses que em todas as amostras ocorre o desaparecimento da banda em 1660 cm^{-1} associada a $\text{C}=\text{C}$ ou mais provavelmente água, e uma diminuição significativa das bandas de $-\text{CH}_x$ na região de 3200 a 2700 cm^{-1} , indicando a degradação da cadeia polimérica. Nos nanocompósitos ocorre uma diminuição da banda G e um aumento da banda D, associada ao carbono desordenado. No entanto, não é possível afirmar que no final dos 12 meses essas nanoestruturas são também degradadas, isso porque as mesmas bandas D e G surgem após 6 meses na amostra de NR pura devido ao processo de biodegradação, que pode ter como produto materiais de carbono mais desordenado.

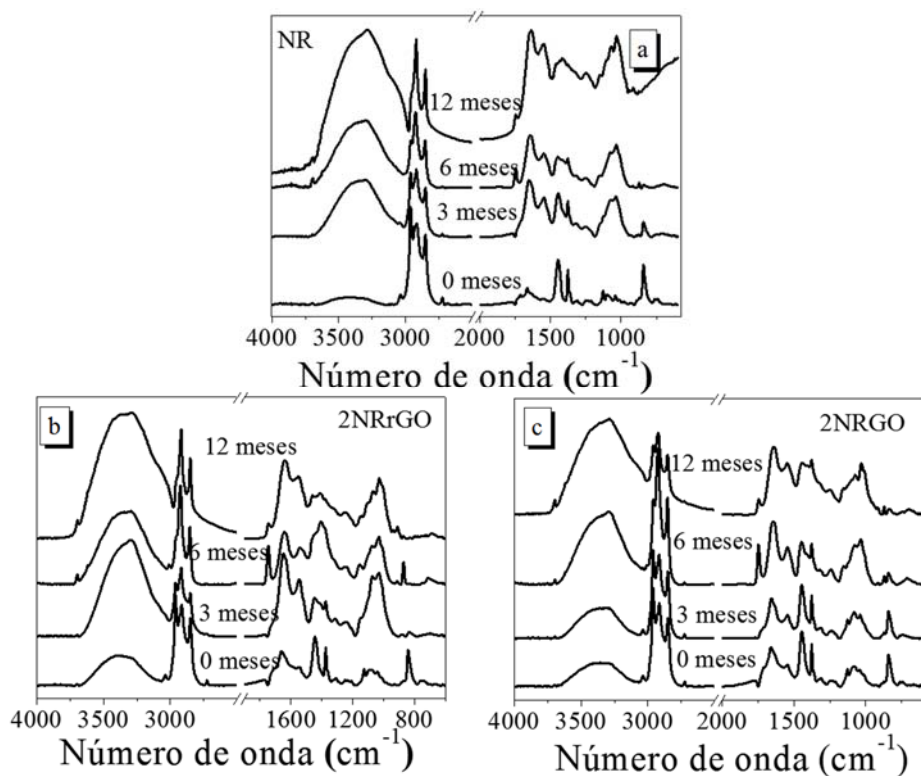


Figura 76. Espectros FTIR-ATR da (a) borracha natural pura (b) nanocompósito 2NRrGO e (c) nanocompósito 2NRGO em função do tempo de biodegradação.

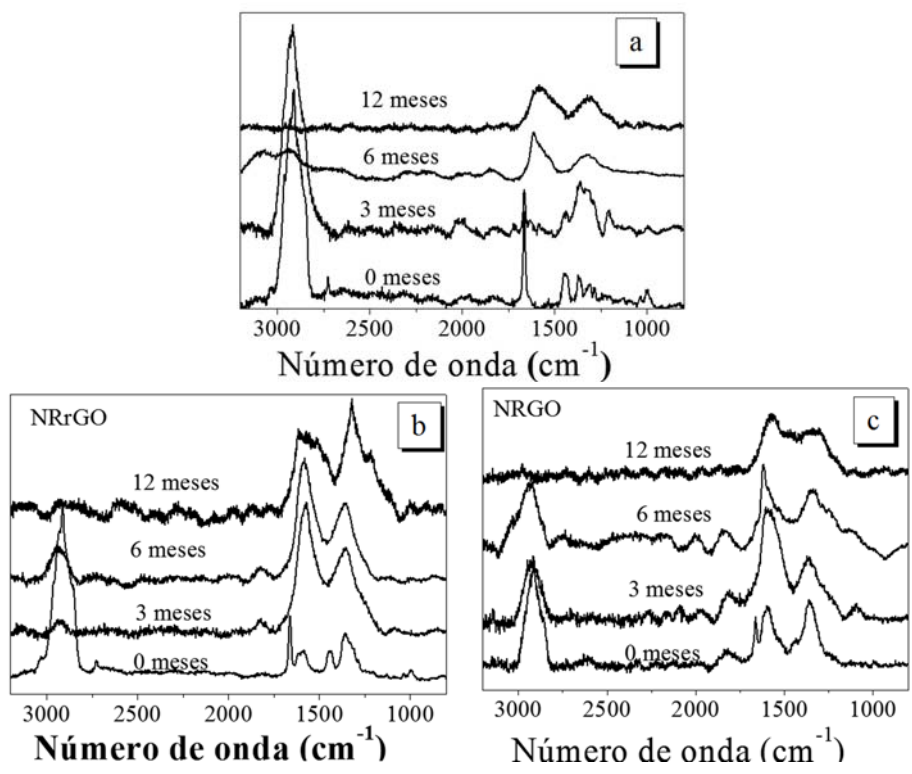


Figura 77. Espectros Raman da (a) borracha natural pura (b) nanocompósito 2NRrGO e (c) nanocompósito 2NRGO em função do tempo de biodegradação.

5 CONCLUSÕES & PERSPECTIVAS

O trabalho desenvolvido nessa tese cumpriu de modo bastante satisfatório todos os objetivos propostos, fornecendo resultados cientificamente relevantes e amostras que podem facilmente ser escalonadas para aplicação em nível industrial.

Materiais nanocompósitos multifuncionais foram preparados com sucesso através da mistura direta dos látices de poli (estireno *co*-acrilato de butila) ou borracha natural e duas diferentes dispersões estáveis de rGO ou GO em meio aquoso.

Dentre todos os surfactantes estudados, aquele que proporcionou a melhor dispersão de rGO foi o CTAB, resultando em nanocompósitos mais homogêneos e conseqüentemente com melhores propriedades.

Por meio da combinação de técnicas espectroscópicas, cálculos teóricos e DRX ficou evidente que a inserção do rGO favorece uma organização do poli(*cis*-1,4-isopreno), e a inserção do GO favorece a do (PS-*co*-PBA) sem a necessidade de uma deformação axial. Por KFM evidenciamos ainda a existência de uma interação adicional de natureza eletrostática entre as nanoestruturas e a matrizes poliméricas.

Outras técnicas de microscopias de sonda, como FFM, LFM e contraste de fase, além da tradicional observação da morfologia dos filmes, forneceram dados importantes e inéditos nesse tipo de material, relacionados as propriedades mecânicas e reológicas em nível microestrutural.

Os nanocompósitos obtidos nesse trabalho apresentaram novas propriedades mecânicas, elétricas, térmicas e químicas. Comparativamente, os nanocompósitos com GO se mostraram mais homogêneos que seus análogos preparados com rGO, resultando (com exceção da resistividade elétrica) nos materiais que apresentaram um aumento de as propriedades. A grande inovação está relacionada à possibilidade de modular, como desejado, uma ou mais dessas propriedades, em função da combinação dos diferentes látices com diferentes teores e/ou tipo de espécie de grafeno utilizados. Adicionalmente, os nanocompósitos de borracha natural mostraram perfis de biodegradação similares ao polímero puro, características que ampliam significativamente as possibilidades de aplicações dos materiais desenvolvidos nesse trabalho.

REFERENCIAS

1. Zarbin, A. J., Química de (nano) materiais. *Química Nova* **2007**, 30, 1469.
2. Gibson, R. F., A review of recent research on mechanics of multifunctional composite materials and structures. *Composite structures* **2010**, 92, 2793-2810.
3. Antunes, M.; Velasco, J. I., Multifunctional polymer foams with carbon nanoparticles. *Progress in Polymer Science* **2014**, 39, 486-509.
4. Koning, C.; Grossiord, N.; Hermant, M. C., *Polymer Carbon Nanotube Composites: The Polymer Latex Concept*. Pan Stanford Pub: 2012.
5. Bhattacharya, S. N.; Kamal, M. R.; Gupta, R. K., *Polymeric nanocomposites: theory and practice*. Carl Hanser Publishers Munich, Germany: 2008.
6. Suter, J. L.; Groen, D.; Coveney, P. V., Clay–Polymer Nanocomposites: Chemically Specific Multiscale Modeling of Clay–Polymer Nanocomposites Reveals Intercalation Dynamics, Tactoid Self-Assembly and Emergent Materials Properties (Adv. Mater. 6/2015). *Advanced Materials* **2015**, 27, 957-957.
7. Ward, B., Development, synthesis and characterization of multifunctional nanomaterials. **2014**. Tese de doutorado. KU Leuven – Faculty of Science
8. Valiev, R. Z.; Zhilyaev, A. P.; Langdon, T. G., Functional and Multifunctional Properties of Bulk Nanostructured Materials. *Bulk Nanostructured Materials: Fundamentals and Applications* **2014**, 387-413.
9. Pedro, G.; Sanchez, C., *Functional hybrid materials*. John Wiley & Sons: 2006.
10. Salonitis, K.; Pandremenos, J.; Paralikas, J.; Chryssolouris, G. Multifunctional materials used in automotive industry: A critical review. In *Engineering Against Fracture*; Springer: **2009**, 59-70.
11. Baur, J.; Silverman, E., Challenges and opportunities in multifunctional nanocomposite structures for aerospace applications. *MRS bulletin* **2007**, 32, 328-334.
12. Yiu, H. H.; Niu, H. j.; Biermans, E.; Van Tendeloo, G.; Rosseinsky, M. J., Designed multifunctional nanocomposites for biomedical applications. *Advanced Functional Materials* **2010**, 20, 1599-1609.
13. Corr, S. A.; Rakovich, Y. P.; Gun'ko, Y. K., Multifunctional magnetic-fluorescent nanocomposites for biomedical applications. *Nanoscale Research Letters* **2008**, 3, 87-104.

14. Liong, M.; Lu, J.; Kovochich, M.; Xia, T.; Ruehm, S. G.; Nel, A. E.; Tamanoi, F.; Zink, J. I., Multifunctional inorganic nanoparticles for imaging, targeting, and drug delivery. *ACS nano* **2008**, 2, 889-896.
15. Dresselhaus, G.; et al., UNUSUAL PROPERTIES AND STRUCTURE OF CARBON NANOTUBES. *Annual Review of Materials Research* **2004**, 34, 247.
16. IUPAC, Amorphus Carbon, Compêndio de IUPAC da terminologia química (pdf), 2a edição, união internacional do Chemistry puro e aplicado. Disponível em: <http://old.iupac.org/goldbook/A00294.pdf>. **2006**.
17. Kroto, H. W. H., J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E., C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature* **1985**, 318, 162-163
18. Dresselhaus, M. S. D., G. and Jorio, A., *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Springer: 2008; 720.
19. Iijima, S., Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **1991**, 354, 56-58.
20. Mermin, N. D., Crystalline order in two dimensions. *Physical Review* **1968**, 176, 250.
21. Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A., Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **2004**, 306, 666-669.
22. Geim, A. K.; Novoselov, K. S., The rise of graphene. *Nat Mater* **2007**, 6, 183-191.
23. Geim, A. K., Graphene: Status and Prospects. *Science* **2009**, 324, 1530-1534.
24. Allen, M. J.; Tung, V. C.; Kaner, R. B., Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. *Chemical Reviews* **2009**, 110, 132-145.
25. Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J. W.; Hone, J., Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science* **2008**, 321, 385-388.
26. Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Katsnelson, M. I.; Grigorieva, I. V.; Dubonos, S. V.; Firsov, A. A., Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature* **2005**, 438, 197-200.
27. Pop, E.; Varshney, V.; Roy, A. K., Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications. *MRS Bull.* **2013**.37, 1273.
28. Nair, R.; Blake, P.; Grigorenko, A.; Novoselov, K.; Booth, T.; Stauber, T.; Peres, N.; Geim, A., Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science* **2008**, 320, 1308-1308.
29. Neto, A. C.; Geim, A., Graphene: Graphene's properties. *The New Scientist* **2012**, 214, iv-v.

30. Ramanathan T; Abdala, A. A.; Stankovich S; Dikin, D. A.; Herrera Alonso, M.; Piner, R. D.; Adamson, D. H.; Schniepp, H. C.; Chen X; Ruoff, R. S.; Nguyen, S. T.; Aksay, I. A.; Prud'Homme, R. K.; Brinson, L. C., Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites. *Nat Nano* **2008**, 3, 327-331.
31. Hernandez, Y.; Nicolosi, V.; Lotya, M.; Blighe, F. M.; Sun, Z.; De, S.; McGovern, I. T.; Holland, B.; Byrne, M.; Gun'Ko, Y. K.; Boland, J. J.; Niraj, P.; Duesberg, G.; Krishnamurthy, S.; Goodhue, R.; Hutchison, J.; Scardaci, V.; Ferrari, A. C.; Coleman, J. N., High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nat Nano* **2008**, 3, 563-568.
32. Varchon, F.; Feng, R.; Hass, J.; Li, X.; Nguyen, B. N.; Naud, C.; Mallet, P.; Veuillen, J. Y.; Berger, C.; Conrad, E. H.; Magaud, L., Electronic Structure of Epitaxial Graphene Layers on SiC: Effect of the Substrate. *Physical Review Letters* **2007**, 99, 126805.
33. Chen, L.; Hernandez, Y.; Feng, X.; Müllen, K., From nanographene and graphene nanoribbons to graphene sheets: chemical synthesis. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, 51, 7640-7654.
34. Sakamoto, J.; van Heijst, J.; Lukin, O.; Schlüter, A. D., Two-Dimensional Polymers: Just a Dream of Synthetic Chemists? *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, 48, 1030-1069.
35. Hummers, W. S.; Offeman, R. E., Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society* **1958**, 80, 1339-1339.
36. Dreyer, D. R.; Park, S.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S., The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews* **2010**, 39, 228-240.
37. Mehl, H.; Matos, C. F.; Neiva, E. G.; Domingues, S. H.; Zarbin, A. J., Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite. *Quim. Nova* **2014**, 37, 1639-1645.
38. Zarbin, A. J.; Oliveira, M. M., Nanoestruturas de carbono (nanotubos e grafeno) Quo vadis? *Quim. Nova* **2013**, 36, 1533-1539.
39. Banhart, F.; Kotakoski, J.; Krashennnikov, A. V., Structural Defects in Graphene. *ACS Nano* **2010**, 5, 26-41.
40. Erickson, K.; Erni, R.; Lee, Z.; Alem, N.; Gannett, W.; Zettl, A., Determination of the local chemical structure of graphene oxide and reduced graphene oxide. *Advanced Materials* **2010**, 22, 4467-4472.

41. Kim, H.; Abdala, A. A.; Macosko, C. W., Graphene/Polymer Nanocomposites. *Macromolecules* **2010**, *43*, 6515-6530.
42. Zhu, Y.; Murali, S.; Cai, W.; Li, X.; Suk, J. W.; Potts, J. R.; Ruoff, R. S., Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Advanced materials* **2010**, *22*, 3906-3924.
43. Kim, J.; Cote, L. J.; Kim, F.; Yuan, W.; Shull, K. R.; Huang, J., Graphene oxide sheets at interfaces. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 8180-8186.
44. Liu, G.; Neoh, K.-G.; Kang, E.-T., Dispersible Graphene Oxide–Polymer Nanocomposites. *Polymer-graphene Nanocomposites* **2012**, *26*, 179.
45. Liu, L.; Liu, J.; Sun, D. D., Graphene oxide enwrapped Ag₃PO₄ composite: towards a highly efficient and stable visible-light-induced photocatalyst for water purification. *Catalysis Science & Technology* **2012**, *2*, 2525-2532.
46. Akhavan, O.; Ghaderi, E., Toxicity of Graphene and Graphene Oxide Nanowalls Against Bacteria. *ACS nano* **2010**, *4*, 5731-5736.
47. Li, S.-S.; Tu, K.-H.; Lin, C.-C.; Chen, C.-W.; Chhowalla, M., Solution-processable graphene oxide as an efficient hole transport layer in polymer solar cells. *ACS nano* **2010**, *4*, 3169-3174.
48. Sun, X.; Liu, Z.; Welsher, K.; Robinson, J. T.; Goodwin, A.; Zaric, S.; Dai, H., Nano-graphene oxide for cellular imaging and drug delivery. *Nano research* **2008**, *1*, 203-212.
49. Park, S.; An, J.; Jung, I.; Piner, R. D.; An, S. J.; Li, X.; Velamakanni, A.; Ruoff, R. S., Colloidal Suspensions of Highly Reduced Graphene Oxide in a Wide Variety of Organic Solvents. *Nano Letters* **2009**, *9*, 1593-1597.
50. Park, S.; An, J.; Piner, R. D.; Jung, I.; Yang, D.; Velamakanni, A.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S., Aqueous Suspension and Characterization of Chemically Modified Graphene Sheets. *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 6592-6594.
51. An, X.; Simmons, T.; Shah, R.; Wolfe, C.; Lewis, K. M.; Washington, M.; Nayak, S. K.; Talapatra, S.; Kar, S., Stable aqueous dispersions of noncovalently functionalized graphene from graphite and their multifunctional high-performance applications. *Nano letters* **2010**, *10*, 4295-4301.
52. Solís-Fernández, P.; Rozada, R.; Paredes, J. I.; Villar-Rodil, S.; Fernández-Merino, M. J.; Guardia, L.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J. M. D., Chemical and microscopic analysis of graphene prepared by different reduction degrees of graphene oxide. *Journal of Alloys and Compounds* **2012**, *536*, Supplement 1, S532-S537.

53. Li, D.; Muller, M. B.; Gilje, S.; Kaner, R. B.; Wallace, G. G., Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nat Nano* **2008**, 3, 101-105.
54. Kang, D.; Zhang, F.; Zhang, H., Fabrication of stable aqueous dispersions of graphene using gellan gum as a reducing and stabilizing agent and its nanohybrids. *Materials Chemistry and Physics* **2015**, 149–150, 129-139.
55. Kuilla, T.; Bhadra, S.; Yao, D.; Kim, N. H.; Bose, S.; Lee, J. H., Recent advances in graphene based polymer composites. *Progress in Polymer Science* **2010**, 35, 1350-1375.
56. Matos, C. F. Materiais nanocompósitos multifuncionais formados entre nanotubos de carbono e látices poliméricos. UFPR, Curitiba-PR, 2011.
57. Potts, J. R.; Dreyer, D. R.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S., Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer* **2011**, 52, 5-25.
58. El Achaby, M.; Arrakhiz, F. E.; Vaudreuil, S.; el Kacem Qaiss, A.; Bousmina, M.; Fassi-Fehri, O., Mechanical, thermal, and rheological properties of graphene-based polypropylene nanocomposites prepared by melt mixing. *Polymer Composites* **2012**, 33, 733-744.
59. Kim, D. O.; Lee, J. H.; Hwang, T.; Oh, J. S.; Hong, J.; Lee, P. C.; Seferis, J. C.; Nam, J. D., Nanofillers. *Wiley Encyclopedia of Composites*.
60. Tkalya, E.; Ghislandi, M.; Alekseev, A.; Koning, C.; Loos, J., Latex-based concept for the preparation of graphene-based polymer nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, 20, 3035-3039.
61. Rippel, M. M. Caracterização microestrutural de filmes e látex de Borracha Natural. Unicamp, Campinas, SP, 2005. Tese de doutorado.
62. Grossiord, N.; Loos, J.; Koning, C. E., Strategies for dispersing carbon nanotubes in highly viscous polymers. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, 15, 2349-2352.
63. Paul, D.; Robeson, L., Polymer nanotechnology: nanocomposites. *Polymer* **2008**, 49, 3187-3204.
64. Xing, W.; Tang, M.; Wu, J.; Huang, G.; Li, H.; Lei, Z.; Fu, X.; Li, H., Multifunctional properties of graphene/rubber nanocomposites fabricated by a modified latex compounding method. *Composites Science and Technology* **2014**, 99, 67-74.
65. Yan, N.; Xia, H.; Wu, J.; Zhan, Y.; Fei, G.; Chen, C., Compatibilization of natural rubber/high density polyethylene thermoplastic vulcanizate with graphene oxide through ultrasonically assisted latex mixing. *Journal of Applied Polymer Science* **2013**, 127, 933-941.

66. IBGE, -. IBGE Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - Cometários. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/pevs/2006/comentario.pdf>. (18/01/2011).
67. Miguel, V. V. R.; dos Sants, S. P., Economia e Política na Fronteira Amazônica: Economia da Borracha, Políticas Públicas e Classes Sociais no Território Federal do Guaporé. Anais do XXVI Simpósio Nacional de História – ANPUH • São Paulo, **2011**
68. Valadares, L. F. Nanocompósitos de borracha natural e argila: preparação a partir de látex. Unicamp, Campinas, 2005. Dissertação de mestrado.
69. Rippel, M. M.; Bragança, F. d. C., Borracha natural e nanocompósitos com argila. *Química Nova* **2009**, 32, 818-826.
70. Hernández, M.; Bernal, M. d. M.; Verdejo, R.; Ezquerro, T. A.; López-Manchado, M. A., Overall performance of natural rubber/graphene nanocomposites. *Composites Science and Technology* **2012**.
71. Potts, J. R.; Shankar, O.; Du, L.; Ruoff, R. S., Processing–Morphology–Property Relationships and Composite Theory Analysis of Reduced Graphene Oxide/Natural Rubber Nanocomposites. *Macromolecules* **2012**, 45, 6045-6055.
72. Potts, J. R.; Shankar, O.; Murali, S.; Du, L.; Ruoff, R. S., Latex and two-roll mill processing of thermally-exfoliated graphite oxide/natural rubber nanocomposites. *Composites Science and Technology* **2013**, 74, 166-172.
73. Wu, J.; Huang, G.; Li, H.; Wu, S.; Liu, Y.; Zheng, J., Enhanced mechanical and gas barrier properties of rubber nanocomposites with surface functionalized graphene oxide at low content. *Polymer* **2013**, 54, 1930-1937.
74. Ponnamma, D.; Sadasivuni, K. K.; Strankowski, M.; Guo, Q.; Thomas, S., Synergistic effect of multi walled carbon nanotubes and reduced graphene oxides in natural rubber for sensing application. *Soft Matter* **2013**, 9, 10343-10353.
75. Wu, J.; Xing, W.; Huang, G.; Li, H.; Tang, M.; Wu, S.; Liu, Y., Vulcanization kinetics of graphene/natural rubber nanocomposites. *Polymer* **2013**.
76. Ozbas, B.; Toki, S.; Hsiao, B. S.; Chu, B.; Register, R. A.; Aksay, I. A.; Prud'homme, R. K.; Adamson, D. H., Strain-induced crystallization and mechanical properties of functionalized graphene sheet-filled natural rubber. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2012**, 50, 718-723.

77. Weng, G.; Huang, G.; Qu, L.; Nie, Y.; Wu, J., Large-scale orientation in a vulcanized stretched natural rubber network: proved by in situ synchrotron X-ray diffraction characterization. *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, 114, 7179-7188.
78. Dinsmore, R. P. Goodyear Tire and Rubber Corporation-Synthetic rubber and method of making it. **1929**.
79. Cardoso, A. L. H., Cardoso A. and Galembeck, F., Obtenção e Caracterização de Látex Copoliméricos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **1992**.
80. Blackley, D. C., *Polymer Latices- Fundamental principles v.1*. Springer: **1997**.
81. Domingues, S. H.; Salvatierra, R. V.; Oliveira, M. M.; Zarbin, A. J., Transparent and conductive thin films of graphene/polyaniline nanocomposites prepared through interfacial polymerization. *Chemical Communications* **2011**, 47, 2592-2594.
82. Domingues, S. H., Filmes finos, transparentes e condutores baseados em grafeno. Tese de doutorado- UFPR, **2013**.
83. Grein, A.; da Silva, B. C.; Wendel, C. F.; Tischer, C. A.; Sierakowski, M. R.; Moura, A. B. D.; Iacomini, M.; Gorin, P. A. J.; Simas-Tosin, F. F.; Riegel-Vidotti, I. C., Structural characterization and emulsifying properties of polysaccharides of *Acacia mearnsii* de Wild gum. *Carbohydrate Polymers* **2013**, 92, 312-320.
84. Liniars, E. M. Caracterização microestrutural de filmes de blendas de látex. Dissertação de mestrado- UNICAMP , **2009**.
85. Souza, C. A. S., *Filmes compósitos de fosfato de alumínio e látex: morfologia e propriedades óticas* . Tese de doutorado- UNICAMP, **2009**.
86. Giroto, E. M.; Santos, I. A., Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuálas corretamente. *Química Nova* **2002**, 25, 639-647.
87. Soler, J. M.; Artacho, E.; Gale, J. D.; García, A.; Junquera, J.; Ordejón, P.; Sánchez-Portal, D., The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2002**, 14, 2745.
88. Dion, M.; Rydberg, H.; Schröder, E.; Langreth, D. C.; Lundqvist, B. I., Van der Waals density functional for general geometries. *Physical review letters* **2004**, 92, 246401.
89. Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Jorio, A.; Souza Filho, A. G.; Saito, R., Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes. *Carbon* **2002**, 40, 2043-2061.
90. Zhang, K.; Zhang, L. L.; Zhao, X. S.; Wu, J., Graphene/Polyaniline Nanofiber Composites as Supercapacitor Electrodes. *Chemistry of Materials* **2010**, 22, 1392-1401.

91. Soin, N.; Roy, S. S.; O'Kane, C.; McLaughlin, J. A. D.; Lim, T. H.; Hetherington, C. J. D., Exploring the fundamental effects of deposition time on the microstructure of graphene nanoflakes by Raman scattering and X-ray diffraction. *CrystEngComm* **2011**, 13, 312-318.
92. Malard, L.; Pimenta, M.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M., Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports* **2009**, 473, 51-87.
93. Pimenta, M.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S.; Cancado, L.; Jorio, A.; Saito, R., Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Physical chemistry chemical physics* **2007**, 9, 1276-1290.
94. Chen, W.; Yan, L.; Bangal, P. R., Preparation of graphene by the rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves. *Carbon* **2010**, 48, 1146-1152.
95. Chae, H. K.; Siberio-Pérez, D. Y.; Kim, J.; Go, Y.; Eddaoudi, M.; Matzger, A. J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals. *Nature* **2004**, 427, 523-527.
96. Guardia, L.; Fernández-Merino, M. J.; Paredes, J. I.; Solís-Fernández, P.; Villar-Rodil, S.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J. M. D., High-throughput production of pristine graphene in an aqueous dispersion assisted by non-ionic surfactants. *Carbon* **2011**, 49, 1653-1662.
97. Moraes, R. A.; Matos, C. F.; Castro, E. G.; Schreiner, W. H.; Oliveira, M. M.; Zarbin, A. J., The effect of different chemical treatments on the structure and stability of aqueous dispersion of iron-and iron oxide-filled multi-walled carbon nanotubes. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2011**, 22, 2191-2201.
98. Nonnenmacher, M.; o'Boyle, M.; Wickramasinghe, H., Kelvin probe force microscopy. *Applied Physics Letters* **1991**, 58, 2921-2923.
99. Blackley, D. C., *Polymer latices*. Springer Science & Business Media: 1997; Vol. 2.
100. Ho, C., Changes in electrokinetic properties of natural rubber latex after surface chemical modifications. *Colloid and Polymer Science* **1989**, 267, 643-647.
101. Uskoković, V.; Drogenik, M.; Ban, I., The characterization of nanosized nickel-zinc ferrites synthesized within reverse micelles of CTAB/1-hexanol/water microemulsion. *Journal of magnetism and magnetic materials* **2004**, 284, 294-302.
102. Zohuriaan, M.; Shokrolahi, F., Thermal studies on natural and modified gums. *Polymer Testing* **2004**, 23, 575-579.
103. Menard, K. P., *Dynamic mechanical analysis: a practical introduction*. CRC press: 2008.

104. Tsagaropoulos, G.; Eisenburg, A., Direct observation of two glass transitions in silica-filled polymers. Implications to the morphology of random ionomers. *Macromolecules* **1995**, 28, 396-398.
105. Costa, C. A. R.; Rippel, M. M.; Galembek, F., Heterogeneidade da Capacidade Dissipativa e do Módulo de Young em Superfícies Poliméricas: Contraste de Fase em AFM com Contato Periódico. *Polímeros* **2002**, 12, 188-192.
106. Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Dommett, G. H. B.; Kohlhaas, K. M.; Zimney, E. J.; Stach, E. A.; Piner, R. D.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S., Graphene-based composite materials. *Nature* **2006**, 442, 282-286.
107. Kim, J.; Hong, S.; Park, D.; Shim, S., Water-borne graphene-derived conductive SBR prepared by latex heterocoagulation. *Macromolecular Research* **2010**, 18, 558-565.
108. Nallasamy, P.; Mohan, S., Vibrational spectra of cis-1, 4-polyisoprene. *Arabian Journal for Science and Engineering* **2004**, 29, 17-26.
109. Sandler, J. K. W.; Pegel, S.; Cadek, M.; Gojny, F.; van Es, M.; Lohmar, J.; Blau, W. J.; Schulte, K.; Windle, A. H.; Shaffer, M. S. P., A comparative study of melt spun polyamide-12 fibres reinforced with carbon nanotubes and nanofibres. *Polymer* **2004**, 45, 2001-2015.
110. Frank, O.; Tsoukleri, G.; Parthenios, J.; Papagelis, K.; Riaz, I.; Jalil, R.; Novoselov, K. S.; Galiotis, C., Compression Behavior of Single-Layer Graphenes. *ACS Nano* **2010**, 4, 3131-3138.
111. Yu, C.; Varghese, L.; Irudayaraj, J., Surface Modification of Cetyltrimethylammonium Bromide-Capped Gold Nanorods to Make Molecular Probes. *Langmuir* **2007**, 23, 9114-9119.
112. Kaufman, J. H.; Metin, S.; Saperstein, D. D., Symmetry breaking in nitrogen-doped amorphous carbon: Infrared observation of the Raman-active G and D bands. *Physical Review B* **1989**, 39, 13053-13060.
113. Rao, C. N. R.; Sood, A. K.; Subrahmanyam, K. S.; Govindaraj, A., Graphene: The New Two-Dimensional Nanomaterial. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, 48, 7752-7777.
114. Bokobza, L., Multiwall carbon nanotube elastomeric composites: A review. *Polymer* **2007**, 48, 4907-4920.
115. Bokobza, L.; Rapoport, O., Reinforcement of natural rubber. *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, 85, 2301-2316.

116. Xu, J.-Z.; Zhong, G.-J.; Hsiao, B. S.; Fu, Q.; Li, Z.-M., Low-dimensional carbonaceous nanofiller induced polymer crystallization. *Progress in Polymer Science* **2014**, *39*, 555-593.
117. Chipara, M.; Villarreal, J. R.; Chipara, M. D.; Lozano, K.; Chipara, A. C.; Sellmyer, D. J., Spectroscopic investigations on polypropylene-carbon nanofiber composites. I. Raman and electron spin resonance spectroscopy. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2009**, *47*, 1644-1652.
118. Xu, J.-Z.; Chen, T.; Yang, C.-L.; Li, Z.-M.; Mao, Y.-M.; Zeng, B.-Q.; Hsiao, B. S., Isothermal crystallization of poly (l-lactide) induced by graphene nanosheets and carbon nanotubes: a comparative study. *Macromolecules* **2010**, *43*, 5000-5008.
119. Ozbas, B.; Toki, S.; Hsiao, B. S.; Chu, B.; Register, R. A.; Aksay, I. A.; Prud'homme, R. K.; Adamson, D. H., Strain-induced crystallization and mechanical properties of functionalized graphene sheet-filled natural rubber. *Journal of polymer science part B: Polymer physics* **2012**, *50*, 718-723.
120. Zengeni, E.; Hartmann, P. C.; Pasch, H., Crumpled highly filled poly (styrene-co-butyl acrylate)/clay hybrid latexes. *Composites Science and Technology* **2013**, *84*, 31-38.
121. Zhu, A.; Cai, A.; Yu, Z.; Zhou, W., Film characterization of poly (styrene-butylacrylate-acrylic acid)-silica nanocomposite. *Journal of colloid and interface science* **2008**, *322*, 51-58.
122. Stuart, B. H., Polymer crystallinity studied using Raman spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy* **1996**, *10*, 79-87.
123. Toki, S.; Fujimaki, T.; Okuyama, M., Strain-induced crystallization of natural rubber as detected real-time by wide-angle X-ray diffraction technique. *Polymer* **2000**, *41*, 5423-5429.
124. Ono, K.; Kato, A.; Murakami, K., Unusual stress-strain properties of natural rubber vulcanizates with high primary molecular weight. *Polymer bulletin* **1985**, *13*, 29-33.
125. Nyburg, S., A statistical structure for crystalline rubber. *Acta Crystallographica* **1954**, *7*, 385-392.
126. Jiang, H.-X.; Ni, Q.-Q.; Natsuki, T., Tensile properties and reinforcement mechanisms of natural rubber/vapor-grown carbon nanofiber composite. *Polymer Composites* **2010**, *31*, 1099-1104.

127. Zhan, Y.; Wu, J.; Xia, H.; Yan, N.; Fei, G.; Yuan, G., Dispersion and Exfoliation of Graphene in Rubber by an Ultrasonically-Assisted Latex Mixing and In situ Reduction Process. *Macromolecular Materials and Engineering* **2011**.
128. Etmimi, H. M.; Sanderson, R. D., New Approach to the Synthesis of Exfoliated Polymer/Graphite Nanocomposites by Miniemulsion Polymerization Using Functionalized Graphene. *Macromolecules* **2011**, 44, 8504-8515.
129. Dufresne, A.; Paillet, M.; Putaux, J. L.; Canet, R.; Carmona, F.; Delhaes, P.; Cui, S., Processing and characterization of carbon nanotube/poly(styrene-co-butyl acrylate) nanocomposites. *Journal of Materials Science* **2002**, 37, 3915-3923.
130. Shamir, D.; Siegmann, A.; Narkis, M., Vibration damping and electrical conductivity of styrene-butyl acrylate random copolymers filled with carbon black. *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, 115, 1922-1928.
131. Chang, J.; Ho, A.; Chin, W.-K., Behaviors of the positive temperature coefficient of resistance of poly(styrene-co-n-butylacrylate) filled with Ni-plated core-shell polymeric particles. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2007**, 45, 322-329.
132. Prud'Homme, R. K., Ozbas, B., Aksay I.A., Register, R.A. and Adamson, D.H. Functional Graphene-rubber nanocomposites. US 2010/0096597 A1, 2010.
133. Wang, J.; Jia, H.; Tang, Y.; Ji, D.; Sun, Y.; Gong, X.; Ding, L., Enhancements of the mechanical properties and thermal conductivity of carboxylated acrylonitrile butadiene rubber with the addition of graphene oxide. *Journal of Materials Science* **2013**, 48, 1571-1577.
134. Cassu, S. N.; Felisberti, M. I., Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. *Química Nova* **2005**, 28, 255-263.
135. Galimberti, M., *Rubber-clay Nanocomposites: Science, Technology, and Applications*. John Wiley & Sons: 2011.
136. López-Manchado, M. A.; Biagiotti, J.; Valentini, L.; Kenny, J. M., Dynamic mechanical and Raman spectroscopy studies on interaction between single-walled carbon nanotubes and natural rubber. *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, 92, 3394-3400.
137. B. R. A. Neves, J. M. C. V. e. M. S. A., Microscopia de varredura por sonda mecânica: uma introdução. *Cerâmica* **1998**, 44.
138. Camilla Karla Brites Queiroz Martins de Oliveira, I. S. d. A., Marcos Henrique Diniz Guimarães, Mariana de Castro Prado. Microscopia de Força Lateral -Trabalho apresentado à disciplina de Microscopia de Varredura por Sonda. UFMG, 2010.

139. Paredes, J.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J., Adhesion artefacts in atomic force microscopy imaging. *Journal of microscopy* **2000**, 200, 109-113.
140. Sakurai, S.; Aida, S.; Okamoto, S.; Sakurai, K.; Nomura, S., Mechanism of Thermally Induced Morphological Reorganization and Lamellar Orientation from the Herringbone Structure in Cross-Linked Polystyrene-b lock-polybutadiene-b lock-polystyrene Triblock Copolymers. *Macromolecules* **2003**, 36, 1930-1939.
141. Nogueira, H. P., Compósitos baseados em grafite/grafite reconstituído e elastômero SBS. Tese de doutorado- UNICAMP, **2012**.
142. Kranbuehl, D.; Cai, M.; Glover, A.; Schniepp, H., Measurement of the interfacial attraction between graphene oxide sheets and the polymer in a nanocomposite. *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, 122, 3739-3743.
143. Bokobza, L.; Kolodziej, M., On the use of carbon nanotubes as reinforcing fillers for elastomeric materials. *Polymer International* **2006**, 55, 1090-1098.
144. Broza, G.; Piszczek, K.; Schulte, K.; Sterzynski, T., Nanocomposites of poly(vinyl chloride) with carbon nanotubes (CNT). *Composites Science and Technology* **2007**, 67, 890-894.
145. Valadares, L. F.; Leite, C. A. P.; Galembeck, F., Preparation of natural rubber-montmorillonite nanocomposite in aqueous medium: evidence for polymer-platelet adhesion. *Polymer* **2006**, 47, 672-678.
146. Wang, Y.; Ameer, G. A.; Sheppard, B. J.; Langer, R., A tough biodegradable elastomer. *Nature biotechnology* **2002**, 20, 602-606.

ANEXOS

Anexo I

Atividades acadêmicas:

- i) Tópicos em Colóides e Química de Superfícies - Conceito A
- ii) Métodos Físico-Químicos de Caracterização de Macromoléculas e Interfaces-
Conceito A
- iii) Seminários C - Conceito A
- iv) CQ815 Teoria De Grupos - Conceito C.
- v) CQ736 Tópicos Especiais Em Química -Eletroquímica e Interfaces- Conceito A
- vi) Seminários D - Conceito A

Anexo II

Produção científica e prêmios durante a realização do doutorado:

Congressos e Encontros:

- X Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat). 25-29 Setembro, 2011, Gramado-RS
- Escola de Altos Estudos: "Física do grafeno: aspectos básicos e avançados". 26/Jan à 10/Fev/2012. Belo Horizonte-MG.
- 6º Encontro da Rede Nacional de Pesquisa em Nanotubos e 3º Encontro do INCT de Nanomateriais de Carbono, Outubro 2011, Santa Maria -RS.
- Escola de Altos estudos em Física do Grafeno, 26 de Janeiro a 10 de Fevereiro de 2012, Belo Horizonte-MG
- 35ª Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química- 28 a 31 de maio de 2012 Águas de Lindóia - SP
- XI Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat). 23-27 de Setembro, 2012, Florianópolis-SC
- 7º Encontro da Rede Nacional de Pesquisa em Nanotubos e 3º Encontro do INCT de Nanomateriais de Carbono, Outubro 2012, Goiânia-GO.
- 37ª Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química- 28 a 31 de maio de 2012 Águas de Lindóia – SP
- NT13: The Fourteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes de 24 a 27 de Junho 2013, Espoo, Finlândia

- NT13 Satellite Symposia 28 de Junho, Tallinn, Estônia.
- 2° Graphene Brazil- 22 a 25 de Setembro de 2013 Búzios-RJ
- 37ª Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química- 26 a 29 de maio de 2014 Natal-RN
- 5° Encontro do INCT de Nanomateriais de Carbono, de Nanomateriais de Carbono, Novembro 2014, Belo Horizonte-MG.

Prêmios

2º Lugar do Prêmio Antonio Sálvio Mangrich de Produtividade Científica, Programa de Pós-graduação em Química – UFPR.

Trabalhos apresentados em congressos e outros eventos no período

1. Matos, C.F., Galembeck F., Zarbin, A.J.G.; Grafeno e óxido de grafeno formando nanocompósitos multifuncionais com látex de borracha natural. 3º Encontro do INCT de Nanomateriais de Carbono, 25-28 de outubro 2011, Santa Maria-RS.
2. Matos, C.F., Galembeck F., Zarbin, A.J.G.; “Multifunctional nanocomposites between iron-filled carbon nanotubes and acrylic latex: preparation, characterization and properties” X SBPMat. 25-29 Setembro, 2011, Gramado-RS.
3. Matos, C.F., Galembeck F., Zarbin, A.J.G.; Novos nanocompósitos de grafeno e Borracha Natural, Escola de Altos estudos em Física do Grafeno, 26 de Janeiro a 10 de Fevereiro de 2012, Belo Horizonte-MG
4. Matos, C.F., Galembeck F., Zarbin, A.J.G.; “Preparação e caracterização de bionanocompósitos formados entre grafeno e látex de borracha natural”. 35ª Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química- 28 a 31 de maio de 2012 Águas de Lindóia - SP
5. Matos, C.F., Galembeck F., Zarbin, A.J.G.; “Nanocompósitos de látices poliméricos grafeno e óxido de grafeno”. 4º Encontro do INCT de Nanomateriais de Carbono, de Nanomateriais de Carbono, Outubro 2012, Goiânia-GO.
6. Matos, C.F., Galembeck F., Zarbin, A.J.G.; “Graphene and graphene oxide forming multifunctional nanocomposites with natural rubber latex” 23-27 de Setembro, 2012, Florianópolis-SC.

7. Matos, C.F., Galembeck F., Zarbin, A.J.G.; “Avaliação da biodegradabilidade de nanocompósitos formados entre grafeno ou óxido de grafeno e látex de borracha natural”. 36ª Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química- 28 a 31 de maio de 2013 Águas de Lindóia – SP
8. Carolina F. Matos, Aline D. Lúcio, Simone S. Alexandre, Fernando Galembeck, Aldo J.G Zarbin Experimental and theoretical evidences of unusual natural rubber crystallization at room temperature induced by grapheme. 2º Graphene Brazil- 22 a 25 de Setembro de 2013 Búzios-RJ
9. Matos, C.F., Galembeck F., Zarbin, A.J.G.; Multifunctional and environmentally friendly nanocomposites between graphene or graphene oxide and natural rubber. NT13: The Fourteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes de 24 a 28 de Junho 2013, Espoo, Finlândia.
10. Matos, C.F., Galembeck F., Zarbin, A.J.G.; Multifunctional and environmentally friendly nanocomposites between graphene or graphene oxide and natural rubber. NT13 Satellite Symposia 28 de Junho, Tallinn, Estônia. Apresentação oral.
11. Matos, C.F., Galembeck F., Zarbin, A.J.G.; Microscopia de Força Kelvin como ferramenta na caracterização de nanocompósitos formados entre espécies de grafeno e látex de borracha natural. 37ª Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química- 26 a 29 de maio de 2014 Natal-RN.
12. Matos, C.F., Galembeck F., Zarbin, A.J.G.; “Materiais nanocompósitos multifuncionais formados por látices poliméricos e nanoestruturas de carbono: síntese, caracterização e propriedade”. 5º Encontro do INCT de Nanomateriais de Carbono, de Nanomateriais de Carbono, Novembro 2014, Belo Horizonte-MG.
13. Katerina Kampioti, Christèle Jaillet-Bartholome, Alain Derré, Alain Pénicaud, Carolina Ferreira de Matos, Fernando Galembeck, Aldo José Gorgatti Zarbin “Purification process of nanocarbon from food waste and it’s multifunctional nanocomposites with natural rubber” “Green² composites. 5º Encontro do INCT de Nanomateriais de Carbono, de Nanomateriais de Carbono, Novembro 2014, Belo Horizonte-MG.

Artigos publicados e aceitos em periódicos no período:

- Matos, C. F.; Galembeck, F.; Zarbin, A. J. G., Multifunctional materials based on iron/iron oxide-filled carbon nanotubes/natural rubber composites. *Carbon* **2012**, 50, 4685-4695.
- Matos, C.F., Galembeck F., Zarbin, A.J.G., “*Multifunctional and environmentally friendly nanocomposites between natural rubber and graphene or graphene oxide*”. 2014 *Carbon* – 78, 469-479.
- Mehl, H, Matos, C. F., Neiva, E. G. C., Domingues, S.H. e Zarbin, A.J.G. "Efeito Da Variação De Parâmetros Reacionais Na Preparação De Grafeno Via Oxidação E Redução Do Grafite". *Quimica. Nova* 37, 2014-10, 1639-1645.
- Marchiori C., Yamamoto N., Matos C.F., Kujala J., Macedo A., Tuomisto F., Zarbin A.J.G., Koehler M., e Roman L. "Annealing effect on donor-acceptor interface and its impact on the performance of bilayer photovoltaic devices based on PSiF-DBT copolymer and C60". *Applied Physics Letters* 106 (13), 133301