

Artigo

Nanocompósitos Multifuncionais de Látex de Borracha Natural e Nanoestruturas de Carbono

Matos, C. F.; Galembeck, F.; Zarbin, A. J. G.*

Rev. Virtual Quim., 2017, 9 (1), 73-96. Data de publicação na Web: 22 de novembro de 2016

<http://rvq.sbq.org.br>

Multifunctional Nanocomposites of Natural Rubber Latex and Carbon Nanostructures

Abstract: This work describes the preparation, characterization and properties of multifunctional nanocomposite materials obtained from the combination of natural rubber latex (NR), and four different carbon nanostructures: carbon nanotubes (NTC), nanografite (NanoG) graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO). The effect of the inherent characteristics of each nanostructure in the morphology and properties of natural rubber is discussed. The dispersion and good adhesion of all nanostructures in the polymeric matrix were confirmed by SEM images, resulting in multifunctional materials with new electrical, mechanical and chemical properties, modulated according to the specificity of the nanocarbon.

Keywords: Natural rubber latex; nanocomposites; carbon nanotubes; nanographite; graphene; graphene oxide.

Resumo

Este trabalho descreve o preparo, caracterização e estudo das propriedades de materiais nanocompósitos multifuncionais obtidos entre a combinação do látex de borracha natural (NR) e quatro diferentes nanoestruturas de carbono: nanotubos de carbono, nanografite, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido. O efeito da presença de cada nanoestrutura na morfologia e na melhora de propriedades da borracha natural foi estudado. A dispersão e a boa aderência de todas as nanoestruturas na matriz polimérica foram confirmadas por imagens de microscopia eletrônica de varredura. Os materiais obtidos apresentam multifuncionalidade, com novas propriedades elétricas, mecânicas e químicas, moduladas de acordo com a natureza da espécie de nanocarbono utilizada, fazendo com que esses materiais apresentem um grande potencial para aplicações em um elevado número de sistemas.

Palavras-chave: Látex de borracha natural; nanoestruturas de carbono; nanotubos de carbono; nanografite, grafeno; óxido de grafeno.

* Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química, Grupo de Química de Materiais, Curitiba-PR, Brasil. Tel.: +55-41-3361-3176.

✉ aldozarbin@ufpr.br

DOI: [10.21577/1984-6835.20170008](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170008)

Nanocompósitos Multifuncionais de Látex de Borracha Natural e Nanoestruturas de Carbono

Carolina F. de Matos,^a Fernando Galembeck,^b Aldo José G. Zarbin^{a,*}

^a Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química, Grupo de Química de Materiais, Curitiba-PR, Brasil.

^b Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas-SP, Brasil.

* aldozarbin@ufpr.br

Recebido em 18 de novembro de 2016. Aceito para publicação em 21 de novembro de 2016

1. Introdução

- 1.1. Látex de borracha natural
- 1.2. Materiais nanocompósito multifuncionais
- 1.3. Nanoestruturas de carbono
- 1.4. Nanocompósitos entre látex de borracha natural e nanoestruturas de carbono

2. Experimental

- 2.1. Materiais e métodos
- 2.2. Preparo dos nanocompósitos
- 2.3. Técnicas de caracterização

3. Resultados e Discussão

- 3.1. Morfologia
- 3.2. Propriedades mecânicas
- 3.3. Propriedades elétricas
- 3.4. Resistência a solventes
- 3.5. Propriedades térmicas

4. Considerações Finais

1. Introdução

1.1. Látex de borracha natural

A borracha natural (BN) é um polímero natural extraído da seiva de vários vegetais, sendo que a *Hevea brasiliensis*, originária da Floresta Amazônica e conhecida

popularmente como seringueira é a principal fonte de biomassa de borracha natural do mundo. Atualmente plantações de seringueira são encontradas em muitos países tropicais incluindo Tailândia, Indonésia, Malásia, Índia, China, Vietnã e em algumas partes da África. Dentre esses a Tailândia e Indonésia são os maiores produtores de borracha natural do mundo,

fornece o látex até uma complexa organização química das espécies que compõem esse material. A natureza do solo, o índice de chuvas e até mesmo a forma como o látex é extraído podem influenciar na composição final da borracha. Os fatores que conferem propriedades únicas e tão especiais à borracha natural são a presença de ligações de íons Ca^{2+} com os componentes oxigenados ligados diretamente às cadeias de poliisopreno, e ainda a existência de nanopartículas de CaSO_4 e de outros minerais, associadas ao látex e compatibilizadas por meio de componentes protéico-fosfolipídicos.^{4,5}

Essas características físico-químicas fazem com que a BN seja um dos mais importantes bio-polímeros, permitindo que esse material seja utilizado na fabricação de dezenas de milhares de produtos, como pneus, adesivos, roupas, sapatos, materiais cirúrgicos (luvas, tubos intravenosos, seringas, estetoscópios, cateteres e esparadrapos), preservativos, na construção civil (pisos e revestimentos), impermeabilização de fios e tecidos, entre muitas outras.⁶ Um exemplo prático da grande importância da borracha natural está na fabricação de pneumáticos, os quais não podem ser fabricados com borracha sintética devido a uma significativa diminuição de suas propriedades.⁷ Devido a essa enorme potencialidade a borracha natural é uma das matrizes poliméricas mais importantes no desenvolvimento dos chamados nanocompósitos poliméricos multifuncionais.

1.2. Materiais nanocompósito multifuncionais

O termo compósito se refere a um material multifásico, formado pela combinação de dois ou mais componentes com características distintas, que quando juntos passam a apresentar outras propriedades além das daquelas características de cada um desses constituintes, ou seja, apresentam sinergias. Geralmente essas novas propriedades do

material são associadas à formação de uma região de interface entre os componentes do compósito.⁸ O prefixo nano- é adicionado ao termo compósito quando pelo menos um de seus componentes se encontra subdividido em escala nanométrica, geralmente acarretando em propriedades únicas, ainda mais impressionantes que aquelas apresentadas pelos compósitos convencionais e seus constituintes.

A demanda pela utilização de materiais nanocompósitos, nas mais diferentes áreas, tem sido fortemente influenciada por requisitos de multifuncionalidade, produzindo os chamados materiais nanocompósitos multifuncionais. Materiais multifuncionais são aqueles que além de melhorarem uma função primária no material (propriedade já existente) ou apresentar alguma nova função são, capazes de executar mais de uma dessas funções ao mesmo tempo ou sequencialmente no tempo.⁹ Dentro dessa classe é cada vez mais evidente que os compósitos nanoestruturados podem produzir e/ou ainda melhorar a multifuncionalidade de uma forma que compósitos convencionais não são capazes.¹⁰

Boa parte dos trabalhos publicados nos últimos anos envolvendo o assunto aborda principalmente nanocompósitos poliméricos¹¹ e nanomateriais¹² ou nanoestruturas,¹³ e dentre as funções mais exploradas encontram-se as propriedades estruturais (como força, rigidez, tenacidade, amortecimento), e propriedades não estruturais (condutividades elétrica e térmica, transporte e armazenamento de energia, blindagens contra interferência eletromagnética, capacidade de sensoriamento, reciclabilidade e biodegradabilidade).¹⁴

Estudos nessa área são impulsionados diretamente pela busca de materiais que visam aplicações majoritariamente nas indústrias automotiva, aeroespacial e de eletroeletrônicos, e mais recentemente na biomedicina. Outro alvo a ser almejado é a questão ambiental, e nesse contexto diversas

alternativas têm sido abordadas. Dentre elas destaca-se o uso de materiais biodegradáveis como matrizes, ou ainda o uso de uma abordagem “verde” no processo de preparação.^{15,16}

No que diz respeito especificamente aos nanocompósitos poliméricos multifuncionais de borracha natural, a alternativa mais empregada é a incorporação de nanomateriais à matriz de BN como cargas de preenchimento. Estes nanomateriais incluem desde nanopartículas de sílica ou óxido de titânio, materiais lamelares (tais como silicatos e argilominerais) até diferentes formas de carbono, como grafite, negro de fumo, fibra de carbono, nanotubos de carbono (NTCs), fulerenos e mais recentemente as espécies de grafeno (majoritariamente óxido de grafeno-GO e óxido de grafeno reduzido-rGO).¹⁷ Neste

trabalho pretende-se abordar a incorporação de diferentes nanoestruturas de carbono à borracha natural, estratégia que tem se mostrado bastante vantajosa em relação às demais.¹⁸

1.3. Nanoestruturas de Carbono

O carbono é sem dúvidas um dos elementos mais dinâmicos da tabela periódica, podendo ser encontrado na sua forma elementar em diversas formas alotrópicas estáveis (Figura 1), que variam desde estruturas naturais como o diamante, o carbono amorfo e o grafite, até aquelas preparadas artificialmente como os nanotubos de carbono, o fulereno e o grafeno.¹⁹

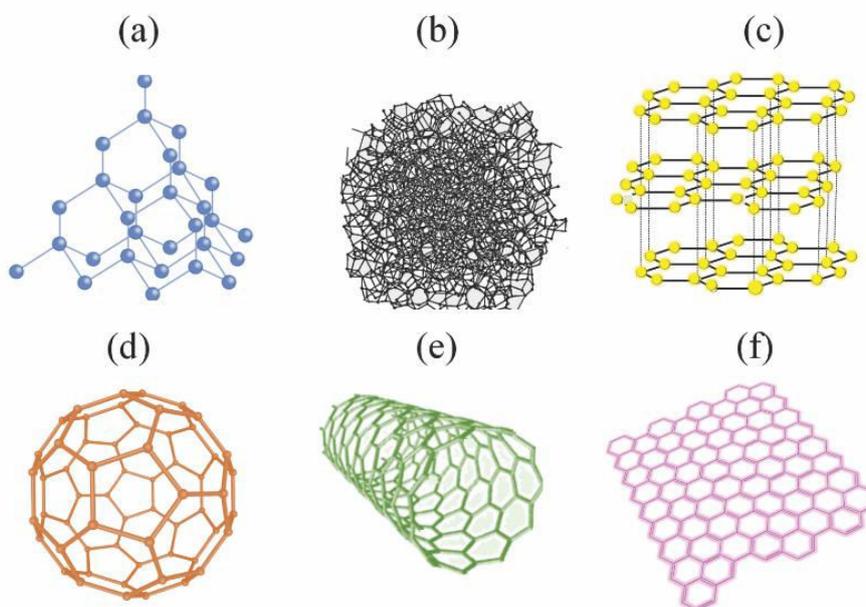


Figura 1. Representação esquemática de estruturas de diferentes formas de carbono elementar: (a) diamante; (b) carbono desordenado (amorfo); (c) grafite; (d) fulereno- C_{60} ; (e) nanotubo de carbono e (f) grafeno

O diamante (Figura 1a) consiste em um arranjo tetraédrico de átomos de carbono covalentemente ligados com uma distância interatômica de $1,54 \text{ \AA}$, apresentando hibridização do tipo sp^3 . Graças a essa disposição tetraédrica, o diamante é bastante

compacto, possuindo uma alta densidade e considerado a substância natural de maior dureza que se conhece, um excelente condutor térmico, isolante elétrico e altamente inerte (difícilmente reage com outras substâncias).²⁰

O carbono amorfo (Figura 1b) é uma estrutura desordenada que pode apresentar um certo ordenamento à curta distância. Caracteriza-se pela mistura de átomos de carbono com hibridizações sp^3 e sp^2 , contendo ligações incompletas.¹⁶ O termo carbono "amorfo" foi originalmente empregado para descrever materiais a base de carbono encontrados na fuligem e no carvão que não poderiam ser classificados como diamante ou grafite. Nos últimos anos, houve uma crescente busca por novas rotas de obtenção do carbono amorfo, principalmente envolvendo propostas de aproveitamento alternativo de biomassa como fonte renovável. A obtenção desses materiais carbonáceos visa também um maior controle do tamanho de seus poros, dando origem a estruturas com importantes características catalíticas e adsorventes, com potencial para aplicações no desenvolvimento de eletrodos e baterias.

A estrutura cristalina do grafite (Figura 1c) consiste no empilhamento de camadas de uma estrutura planar, chamadas de grafeno, onde átomos de carbono com hibridização sp^2 , densamente compactados estão ligados no plano a outros três átomos de carbono com ângulos de 120° , em um arranjo muito semelhante a favos-de-mel. As interações químicas que mantêm as folhas de grafeno unidas na estrutura do grafite (e separadas por uma distância de 0,335 nm) são do tipo van der Waals, o que possibilita o deslizamento de uma camada sobre a outra, conferindo a propriedade lubrificante ao grafite. Atualmente em muitas aplicações é comum encontrar o grafite na forma de nanopartículas, com os termos nanografite, grafite expandido (EG), *graphite nanoplatelets* (GNP) e *nanoflakes*.²¹

Outra forma alotrópica do carbono é o fulereno (Figura 1d). Descritos pela primeira vez em 1985,²² os fulerenos são moléculas esféricas altamente estáveis formadas por átomos de carbono com hibridização sp^2 , onde a forma mais estável é o C_{60} . Essa estabilidade dos fulerenos está intimamente relacionada 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 semelhante a bola de futebol. O fulereno apresenta propriedades físicas e químicas únicas, que vem sendo exploradas no desenvolvimento de produtos em várias áreas da eletrônica, bioquímica e da medicina, e sua descoberta e elucidação estrutural foi o tema do Prêmio Nobel de Química de 1996.²¹

Apresentados pela primeira vez em 1991 por S. Iijima²³ os nanotubos de carbono (NTCs) (Figura 2e) podem ser representados esquematicamente pelo enrolamento de forma cilíndrica e concêntrica de uma folha de grafeno, de maneira a apresentar um diâmetro na ordem de nanômetros e comprimentos de micrômetros a centímetros, sendo assim considerados materiais unidimensionais (1D) modelos, devido à sua elevada razão de aspecto (relação entre comprimento e diâmetro). Do ponto de vista estrutural os NTCs podem ser divididos em duas classes principais: os nanotubos de carbono de camada simples (*SWCNTs- single-walled carbon nanotubes*), formados pelo enrolamento de uma única folha de grafeno, e os nanotubos de carbono de múltiplas camadas (*MWCNTs-multi-walled carbon nanotubes*), formados pelo enrolamento de duas ou mais camadas concêntricas de grafeno.²⁴

Os NTCs exibem propriedades químicas e físicas impressionantes, derivadas da combinação de sua morfologia, estrutura e tamanho, levando a diversos estudos envolvendo não somente suas aplicações tecnológicas bem como também sendo objeto de estudo na ciência básica. Além de uma condutividade elétrica modulável (apresentando caráter metálico ou semicondutor, de acordo com a forma pela qual a folha de grafeno é enrolada – conhecido como quiralidade -, com o diâmetro e com a categoria dos NTCs), outra propriedade incrível dos NTCs é sua elevada resistência mecânica. A ligação química $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ em uma camada de grafeno é a ligação

mais forte conhecida na natureza,²⁵ fazendo dos NTCs materiais com alta dureza mecânica.²⁶

O grafeno (Figura 2f) é o membro mais novo dessa família, e sua estrutura consiste basicamente em um plano atômico isolado de grafite (ou seja, uma camada isolada das que quando empilhadas resultam na estrutura do grafite). O termo grafeno foi usado pela primeira vez em meados dos anos 60, numa época que acreditava-se, a partir de evidências matemáticas, que cristais bidimensionais não seriam termodinamicamente estáveis em condições ambientes e portanto impossíveis de serem obtidos. No entanto, em 2004 Andre Geim e Konstantin Novoselov da Universidade de Manchester, utilizando fitas adesivas comerciais num processo de esfoliação chamado “*peeling*” do grafite, isolaram e caracterizaram pela primeira vez uma única camada de grafeno.^{27,28} Por esse trabalho e outras contribuições inovadoras envolvendo o grafeno,²⁹ Geim e Novoselov foram agraciados com o Prêmio Nobel de Física no ano de 2010.

Um dos principais atrativos do grafeno é a sua grande variedade de propriedades diferenciadas. Entre os materiais conhecidos, o grafeno é o mais fino (espessura monoatômica); possui resistência mecânica aproximadamente uma centena de vezes superior à do aço, com um módulo de elasticidade chegando a 1TPa (similar à dos NTCs), resistência à ruptura chegando à 40 N.m⁻¹ (atingindo o limite teórico), e podendo ainda ser esticado de forma elástica em até 20 %, valor muito superior a qualquer outro cristal. O grafeno consegue ainda suportar, sem danos estruturais, uma densidade de corrente maior que a suportada pelo cobre; possui uma elevada condutividade térmica,

impermeabilidade a líquidos e gases e ainda uma elevada transmitância ótica (~97 % para uma única folha) além de muitas outras propriedades intrigantes.²⁹

É comum usar o termo grafeno de forma um pouco mais ampla, abrangendo não somente o material original (formado por uma única folha com espessura de um átomo de carbono), mas também toda uma família de materiais formados pelo empilhamento organizado de duas, três, quatro ou poucas folhas de grafeno.³⁰ Outros materiais pertencentes a essa família surgem dos diferentes métodos de obtenção e modificação do grafeno, como por exemplo as nanofitas de grafeno, o óxido de grafeno (GO), o óxido de grafeno reduzido (rGO) e os grafeno quimicamente modificados. Vale ressaltar que todos estes materiais, embora recebam o nome genérico de grafeno, possuem propriedades distintas entre si e do grafeno altamente cristalino, oriundas das diferentes interações entre as várias folhas em cada estrutura, dimensões, ou presença de defeitos e heteroátomos na rede hexagonal.³¹

O GO (Figura 3) é um ótimo exemplo de estrutura derivada do grafeno. Sua estrutura consiste essencialmente de uma folha de grafeno contendo grupamentos carboxílicos nas bordas e grupos hidroxílicos, fenólicos e epóxidos no plano basal. O GO dispersa facilmente em inúmeros solventes, principalmente em água, graças à sua borda ionizável contendo os grupos -COOH.³² No seu plano basal, o GO é essencialmente hidrofóbico, formado por uma rede de ilhas de anéis aromáticos de benzeno não oxidados. Por essas características o GO é considerado como uma molécula anfifílica, com um plano basal em grande parte hidrofóbico e bordas hidrofílicas.³³

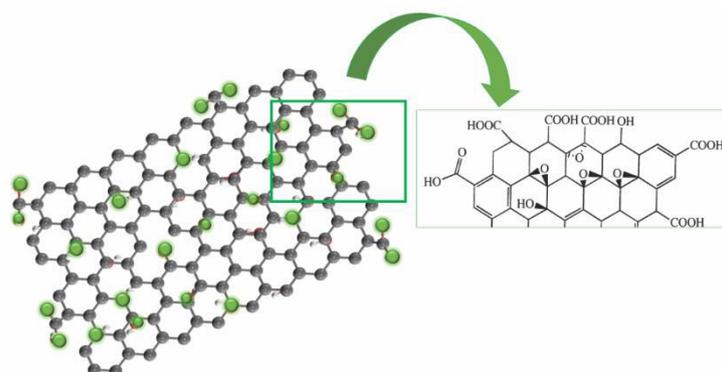


Figura 3. Estrutura esquemática do óxido de grafeno

Essas variações nas propriedades é que faz das espécies de grafeno tão interessantes, com um enorme potencial nas mais diferentes áreas, principalmente no desenvolvimento de novos materiais, como por exemplo, nanocompósitos poliméricos, sistemas de purificação de água, bactericidas, eletrodos em dispositivos fotovoltaicos, na área biomédica, entre outros.^{31,34}

1.4. Nanocompósitos entre látex de borracha natural e nanoestruturas de carbono

Desde as primeiras demonstrações experimentais das vantagens apresentadas pelos nanocompósitos poliméricos, progressos significativos têm sido obtidos no desenvolvimento desse tipo de material. Os nanocompósitos baseados na borracha natural, por exemplo, têm estabelecido uma posição de destaque entre os materiais tecnologicamente importantes, muito disso em virtude da sua vasta potencialidade de aplicações.¹⁷

Atualmente existe uma extensa literatura mostrando que a incorporação de nanoestruturas de carbono a polímeros, como a borracha natural, em especial NTCs e as diferentes formas de grafeno, tem proporcionado melhorias em propriedades mecânicas, resistência a solventes, gases e radiação ultravioleta, e de resistência à chama, além de adicionar novas

propriedades como condutividades elétrica e térmica a esse polímero. O que é mais interessante é que esses incrementos nas propriedades podem ser obtidos com a adição de apenas pequenas quantidades do nanomaterial (0,1-5 % em massa) em comparação às grandes quantidades de cargas convencionais geralmente utilizadas para reforçar a borracha (10-40 % em massa).³⁵ Isso decorre da elevada razão de aspecto dessas nanoestruturas, fazendo com que no nanocompósito haja a formação de uma maior quantidade de pontos disponíveis para interações entre as nanoestruturas e a matriz polimérica. Essas interações são fortemente dependentes da composição da borracha natural, da natureza da nanoestrutura de carbono e também da forma como o material nanocompósito é preparado.³⁶

Nesse contexto, tem havido um esforço imenso para estabelecer as condições mais adequadas buscando a melhor interação possível entre a borracha e a nanoestrutura de carbono e assim garantindo uma melhor eficiência do material final. Os dois pré-requisitos básicos para a otimização dessas condições são a dispersão homogênea das nanoestruturas isoladas e o estabelecimento de uma boa afinidade química (covalente ou não covalente) com a matriz polimérica. Estudos envolvendo tratamentos químicos das nanoestruturas visando a obtenção de dispersões estáveis são fundamentais, pois além de proporcionar uma melhora na dispersão, as diferentes abordagens

empregadas nesses tratamentos aumentam a afinidade química entre essas nanoestruturas e a matriz polimérica, resultando em nanocompósitos de alto desempenho.³⁷

Uma abordagem bastante atual para incorporar nanoestruturas de carbono em uma matriz de borracha, baseada no método em solução em meio aquoso, é o uso da chamada *tecnologia de látex*.³⁸⁻⁴² Através desse método é possível dispersar as nanoestruturas de carbono na maioria dos elastômeros que são produzidos por polimerização em emulsão, que possam ser emulsificados, ou no caso da borracha natural, diretamente com o látex. A primeira etapa do processo consiste na dispersão e estabilização das nanoestruturas em uma solução aquosa de surfactante (ou no caso de algumas nanoestruturas funcionalizadas, diretamente em água), seguida pela mistura da dispersão estável dessas estruturas com um polímero na forma de látex e finalmente o processo de secagem, que pode ser por *casting* (moldagem) ou ainda por liofilização.

Esse método apresenta inúmeras vantagens: todo o processo é rápido (porque consiste basicamente de uma mistura simples de dois componentes em meio aquoso), versátil, reproduzível e confiável, além de permitir a incorporação dessas nanoestruturas individuais em uma matriz polimérica altamente viscosa; como o solvente usado para a dispersão das nanoestruturas é a água, todo o processo é seguro, ambientalmente correto e de baixo custo, atendendo assim os requisitos mais importantes na preparação de nanomateriais multifuncionais.³⁹

Muitos dos trabalhos envolvendo a inserção de nanoestruturas de carbono no látex de borracha natural têm a condutividade elétrica como foco primário. Nota-se, no entanto, uma crescente valorização de outras propriedades, como a permeabilidade à água, resistência a solventes e propriedades mecânicas e térmicas. Um bom exemplo disso foi dado em um trabalho anterior dos autores desse trabalho,³⁷ que parte da mistura simples e direta de um látex de BN com dispersões

aquosas de nanotubos de carbono de cavidades preenchidas com espécies de ferro. Foram observados incrementos bastante significativos nas propriedades elétricas, mecânicas, térmicas, na resistência à sorção de solventes e graças à presença de espécies magnéticas no interior dos nanotubos utilizados, os nanocompósitos apresentaram ainda propriedades magnéticas, inéditas até então para este tipo de material. Em um segundo trabalho os mesmos autores utilizaram a mesma abordagem na incorporação de GO ou rGO ao látex de borracha natural.⁴³ Além dos aumentos em propriedades elétricas e mecânicas, todos os nanocompósitos foram menos intumescidos pelo solvente que a borracha pura, e quanto maior a concentração de GO ou rGO menor era essa sorção. A incorporação do GO ou rGO não interferiu nas propriedades térmicas inerentes do polímero. Adicionalmente, a biodegradabilidade dos nanocompósitos à base de grafeno foi mantida, da mesma forma que observada para a borracha pura.⁴³

Para evitar a desvantagem da presença de um tensoativo no nanocompósito, Li *et al.*⁴⁴ propuseram um método de preparação de nanocompósitos grafeno/BN utilizando amônia como agente estabilizante da dispersão, onde a repulsão eletrostática entre as partículas de BN e folhas de grafeno, gerada pela presença da amônia, permitiu a dispersão homogênea das folhas de grafeno na matriz. Observou-se um aumento de 9 % na resistência à tração do compósito sem comprometer o alongamento na ruptura. Além disso, a transição vítrea foi deslocada para uma temperatura mais elevada, o que foi atribuído à imobilização de cadeias de poli(isopreno) na presença de grafeno.

Potts *et al.*⁴⁵ em um trabalho bastante completo, relacionaram na teoria e na prática, diferentes formas de processamento com a morfologia e propriedades de nanocompósitos de BN e rGO. Em outro trabalho os mesmos autores mostraram que a combinação de técnicas com a tecnologia do látex, usadas na incorporação de GO à BN, proporciona ótimos incrementos de propriedades, aumentos no módulo de

elasticidade e aumentos de 5 ordens de grandeza na condutividade elétrica, comparados ao polímero puro.⁴⁶

Peng *et al.*⁴⁰ descrevem a preparação de nanocompósitos de látex de borracha natural e NTC modificados quimicamente usando a técnica de *self-assembly*, onde o controle das cargas na superfície dos NTCs e do látex foi fundamental na eficiência da interação entre os componentes, garantindo assim boas propriedades elétricas e mecânicas ao nanocompósito. Knite e Linarts⁴⁷ mostraram a incorporação de um nanografite com uma espessura de 10 nm com elevadas propriedades elétricas e uma alta sensibilidade dessa condutividade à compressão mecânica. Galimberti *et al.*⁴⁸ obtiveram nanocompósitos de poli(*cis*-1,4-isopreno) sintético e nanografite com ótimos ganhos em propriedades mecânicas, principalmente quando compatibilizados em conjunto com nanopartículas de carbono amorfo. Outros trabalhos mostram ainda que a presença de todas essas nanoestruturas de carbono nessa matriz, é capaz de acelerar processos bastante conhecidos da borracha como a vulcanização e a cristalização induzida por deformação.⁴⁹

Embora exista boa literatura sobre o assunto, ainda são raros os trabalhos que avaliam e comparam os efeitos de diferentes nanoestruturas na morfologia e propriedades de nanocompósitos multifuncionais preparados exatamente nas mesmas condições. O presente trabalho preenche essa lacuna, descrevendo as diferenças nas características morfológicas e propriedades de nanocompósitos de látex de borracha natural preparados exatamente da mesma

forma com quatro diferentes nanoestruturas de carbono: NTC, nanografite, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido.

2. Experimental

2.1. Materiais e Métodos

Os nanocompósitos foram preparados a partir de um látex de borracha natural concentrado, com 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 $62,4 \pm 0,1$ %. Esse látex apresentou pH = 12 e um potencial Zeta de (-80 ± 4) mV. Este látex foi denominado **NR**.

Os nanotubos de carbono (Figura 4a) foram sintetizados por CVD a partir de ferroceno puro. Esses nanotubos são do tipo multicamadas e apresentam suas cavidades preenchidas por espécies de ferro.⁵⁰ O nanografite (Gramax HC11) (Fig.4b) utilizado foi fornecido pela Nacional de Grafite, apresenta floco de até 30 μm , com espessura de poucas centenas de nanômetros (detalhe da Figura 4b), e será referenciado no trabalho pela sigla **NanoG**. O rGO (Fig.4c) e GO (Fig.4d) foram obtidos a partir da oxidação química do grafite natural (Graflake 99580 da Nacional de Grafite), de acordo com a metodologia descrita em nosso trabalho anterior, e são majoritariamente do tipo monocamada e com uma ampla distribuição de tamanho de folha de 0,1 a 5,0 μm .³⁰

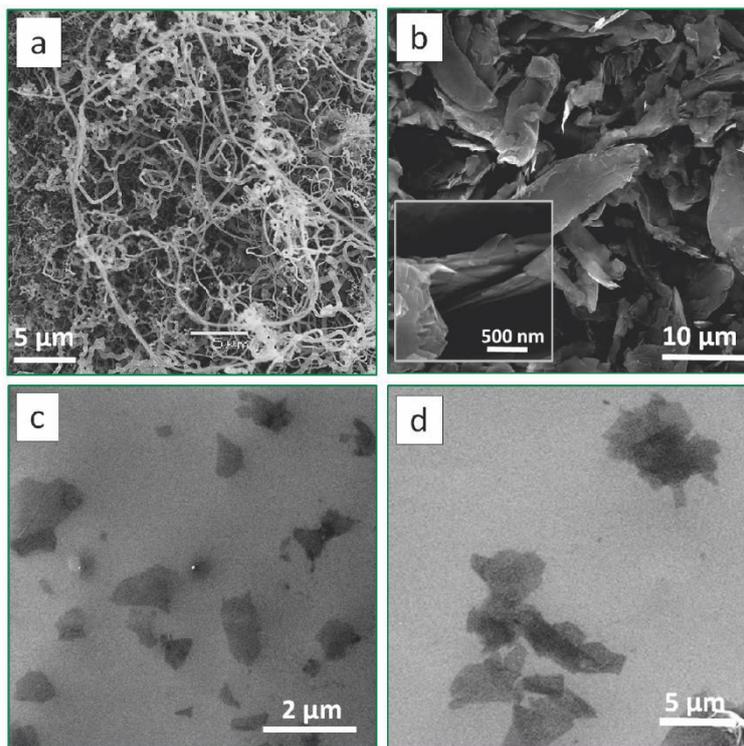


Figura 4. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das nanoestruturas utilizadas no preparo dos nanocompósitos com látex de borracha natural: (a) NTC; (b) NanoG; (c) rGO e (d) GO

2.2. Preparo dos nanocompósitos

Foram preparados nanocompósitos contendo 2 % em massa de nanoestrutura por massa de borracha seca. A primeira etapa consistiu na obtenção das dispersões das nanoestruturas. Para a síntese dos nanocompósitos com GO foram utilizados 25 mL de uma dispersão contendo aproximadamente 1 mg de óxido de grafeno por mililitro de solução, obtido a partir da exfoliação do óxido de grafite. Para os nanocompósitos de NTC, NanoG e rGO, inicialmente 25 mg de cada uma das nanoestruturas foram dispersas em 20 mL de uma solução aquosa (0,5 % m.v⁻¹) de brometo de hexadeciltrimetilamônio-CTAB (Sigma-Aldrich), por duas horas em um banho de ultrassom (37KHz, 154 W).

A segunda etapa consistiu na homogeneização de cada um das dispersões resultantes no látex de borracha natural (~2,0

g), por agitação magnética (2000 rpm), durante 30 minutos. Na sequência as misturas foram sonicadas por mais 10 minutos para, além de auxiliar na etapa de mistura, remover as bolhas formadas durante a agitação. Por fim as misturas foram acondicionadas em moldes e levadas a estufa (70 °C) até completa secagem do material.

As amostras são referidas no trabalho utilizando as seguintes siglas: **NR** para o polímero puro, usada como amostra controle; **NRNTC** para os nanocompósitos de látex preparados com os nanotubos de carbono; **NRNanoG** para os nanocompósitos de látex preparados com o nanografite; **NRrGO** para os nanocompósitos de látex preparados com óxido de grafeno reduzido e **NRGO** para os nanocompósitos de látex preparados com óxido de grafeno.

O protocolo usado na preparação dos nanocompósitos está esquematicamente representado na Figura 5.

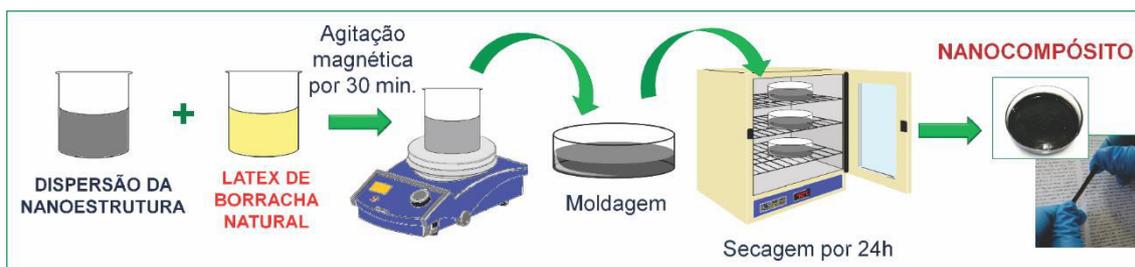


Figura 5. Esquema geral usado na preparação dos nanocompósitos de látex de borracha natural e nanoestruturas de carbono

2.3. Técnicas de Caracterização

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um equipamento Shimadzu XRD- 6000, utilizando radiação Cu- K α ($\lambda = 0,15418$ nm), voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA. As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em um equipamento da TA Instruments modelo Q600 SDT, as medidas foram feitas sob uma atmosfera de ar sintético (100 mL min^{-1}) partindo da temperatura ambiente até 800 °C, a uma taxa de aquecimento de 5 °C. min^{-1} . Para a imagens de microscopia eletrônica de varreduras (MEV) as amostras de carbono e as superfícies fraturadas em N₂ líquido dos nanocompósitos foram analisadas em um microscópio MIRA 3 FEG-SEM. Todos os nanocompósitos foram metalizados com cromo. A voltagem da fonte utilizada foi de 15 kV. As medidas de resistividade elétrica foram realizadas através da técnica das quatro pontas, em um equipamento JANDEL Universal Probe, com espaçamento entre as

pontas de 1,0 mm. Fatores geométricos, como área, formato e espessura do filme, foram considerados para a obtenção do valor final de resistividade elétrica. As propriedades mecânicas foram avaliadas por ensaios dinâmico mecânicos (DMA) em um analisador dinâmico mecânico Netzsch modelo 242, aplicando-se uma frequência de 1 Hz e uma taxa de aquecimento de 3 °C. min^{-1} , sob uma atmosfera de nitrogênio (50 mL. min^{-1}). Esses ensaios foram conduzidos segundo a norma ASTM D5026-01, no instituto LACTEC. Para os ensaios de intumescimento ao xileno foram usados corpos de prova contendo 1 cm lateral e 0,5 mm de espessura. A massa inicial dos nanocompósitos foi determinada antes da imersão no xileno. 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. O ganho de massa em foi calculado a partir das massas medidas conforme a equação abaixo:

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

Onde m_i é a massa inicial do compósito e m_x é a massa medida após de um tempo de 60 minutos de imersão no solvente.

3. Resultados e Discussão

3.1. Morfologia

Para avaliar a distribuição das nanoestruturas de carbono na matriz

polimérica foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das superfícies dos nanocompósitos fraturadas em N_2 líquido. Nessas imagens é nítida a boa compatibilidade das nanoestruturas na borracha natural, onde as superfícies analisadas mostraram-se bastante homogêneas e sem a presença de grandes aglomerados. Essa homogeneidade é

observada em todos os nanocompósitos, independente da natureza da nanoestrutura incorporada ao material. A boa adesão dessas nanoestruturas na matriz fica evidenciada nas imagens dos nanocompósitos preparados com os NTC (Fig. 6a) e com o NanoG (Fig. 6b), onde essas nanoestruturas isoladas, mesmo após a fratura permanecem aderidas ao polímero.

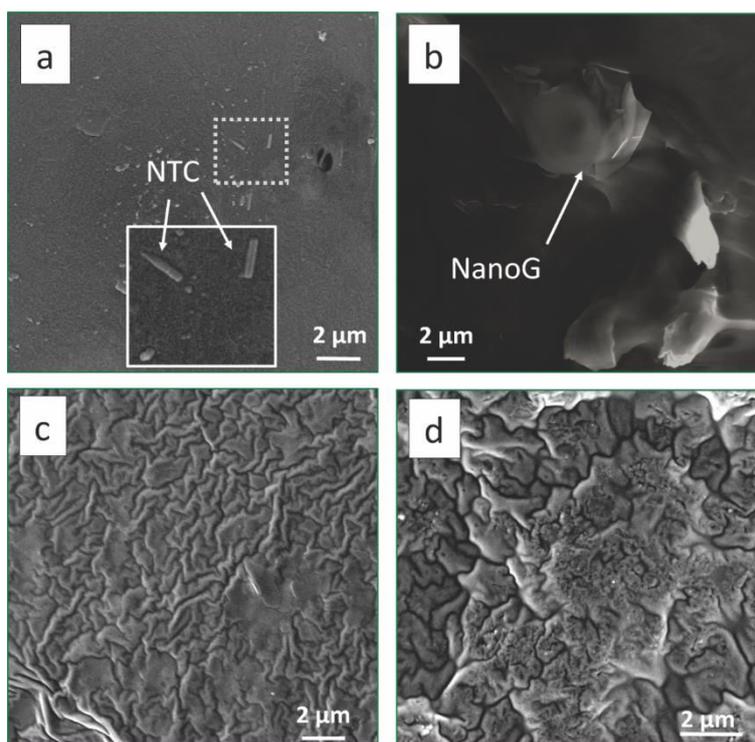


Figura 6. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das dos nanocompósitos com látex de borracha natural: (a) NRNTC; (b)NRNanoG; (c) NRrGO e (d) NRRGO

3.2. Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos preparados com as diferentes nanoestruturas de carbono e da borracha pura foram estudadas por ensaios dinâmico-mecânicos. Por essa técnica é possível extrair diversas informações sobre o efeito que a adição das nanoestruturas de carbono tem sobre as características mecânicas da borracha. Os dois principais dados obtidos nos ensaios dinâmico-mecânicos são fator de perda ($\tan \delta$) e de

módulo de armazenamento (E'). O fator de perda ou “*damping*” expressa a capacidade de um material em converter energia recebida em energia mecânica e o máximo dessa curva fornece o valor da transição vítrea (T_g) do material. Já 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. A Figura 7 apresenta o fator de perda ($\tan \delta$) e o módulo de armazenamento (E') em função da temperatura.

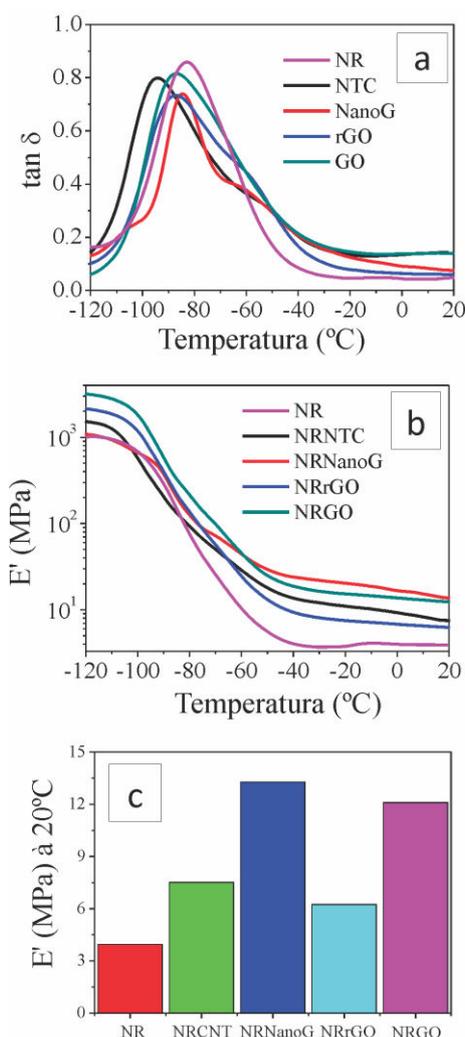


Figura 7. Curvas de (a) $\tan \delta$ e (b) módulo de armazenamento; (c) evolução do módulo de armazenamento (à 20°C) em função do aumento do teor do tipo de nanoestrutura nos nanocompósitos com borracha natural

Nota-se que todas as curvas de $\tan \delta$ dos nanocompósitos, diferentemente da borracha pura, apresentam uma segunda região (como um ombro sobre o pico principal). Em um trabalho anterior atribuímos esse segundo pico à presença de uma nova fase polimérica, com uma T_g diferente daquela da NR (Tabela 2). Isso ocorre porque as nanoestruturas são capazes de restringir a mobilidade daquelas cadeias

de polímero com as quais estão em contato direto, fazendo com que a sua relaxação seja diferente da fração do polímero que não está diretamente associado às nanoestruturas, resultando no aparecimento de picos de $\tan \delta$ em temperaturas mais altas. Essa porção de borracha imobilizada passa então a atuar como uma parte do material de enchimento, e não como polímero puro, aumentando assim o reforço mecânico do material.⁴³

Tabela 1. Propriedades mecânicas obtidas por DMA para a borracha natural e nanocompósitos com as nanoestruturas de carbono

Amostra	Tg-1 (°C)	Tg-2 (°C)	E' a 20°C
NR	-80,2	-	3,95
NRRNTC	-90,8	-60,4	7,52
NRNanoG	-84,3	-59,3	13,28
NRrGO	-86,3	-63,3	6,25
NRGO	-87,4	-66,0	7,51

Essa nova fase aparece em todas as amostras, sendo mais evidente em alguns nanocompósitos do que em outros, como é o caso dos nanocompósitos NRNanoG, o que sugere que esse efeito também depende da natureza das nanopartículas. Esse resultado mostra uma eficiente incorporação e interação entre as nanoestruturas e a matriz de borracha natural.

Quanto ao módulo de armazenamento podemos observar que para temperaturas acima da T_g os módulos de todos os materiais nanocompósitos aumentam (Figura 7b). A rigidez da NR é melhorada devido à elevada área superficial e alto módulo elástico das nanoestruturas, resultando num aumento do módulo de armazenamento dos nanocompósitos. Comparando-se os valores de E' dos nanocompósitos com a borracha pura vemos que o módulo cresce, à 20 °C (Figura 7c), em um fator de 3,4; 3,1; 1,9 e 1,6 pra os nanocompósitos NRNanoG, NRGO, NRNTC e NRrGO, respectivamente. A melhor resposta do nanocompósito com nanografite pode estar associada a uma possível esfoliação de parte do nanografite na presença de componentes anfifílicos do látex, produzindo um grafeno de melhor qualidade estrutural que o rGO, e portanto de maior módulo. Esses fatores promovem um aumento na quantidade de pontos de interação entre o polímero e a nanoestrutura. Isso justificaria o aumentando a fração de borracha imobilizada que atua como uma parte do material de enchimento e assim aumentando o módulo do material. A

melhor resposta do NRGO comparada ao NRrGO, por sua vez, reflete o papel das diferenças estruturais dessas espécies de grafeno nos seus mecanismos de interação com matriz de borracha. A semelhança entre o reforço pela adição dos NTC e de rGO, que apresentam superfícies da mesma natureza e alta razão de aspecto, confirmam essa observação. Essa melhoria das propriedades mecânicas do polímero confirma uma boa dispersão das nanoestruturas e uma forte interação das mesmas com a matriz polimérica.

Incrementos na mesma ordem dos obtidos foram descritos em amostras de NR/rGO, contendo os mesmos 2 %, mas preparados por extrusão.⁷¹ Wang *et al.*⁵¹ 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. Galimberti *et al.*⁴⁸ também descreveram elevados aumentos de E'' com a adição de nanografite à borracha sintética, de 0,54 para 6,58 MPa com 12 % de NanoG.

3.3. Resistividade elétrica

A Figura 8 mostra o efeito do tipo de nanoestrutura de carbono na resistividade elétrica dos nanocompósitos com borracha. Os resultados descritos são uma média dos valores obtidos em duplicatas, nas duas direções da amostra em cada lado do filme.

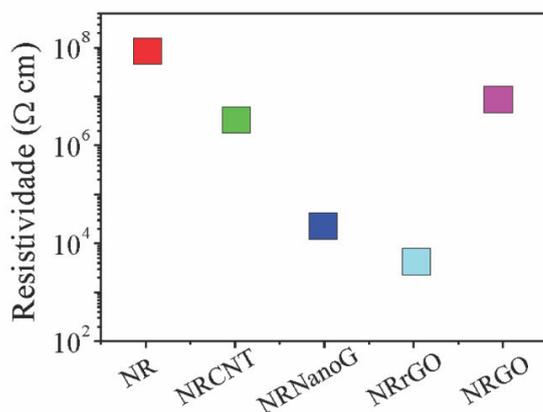


Figura 8. Efeito do tipo de nanoestrutura na resistividade elétrica dos nanocompósitos de borracha natural

O GO devido a extensa presença de defeitos e heteroátomos na sua estrutura é um material isolante,⁵² portanto a sua inserção na borracha pouco altera a resistividade elétrica do polímero. Por outro lado, a adição das outras nanoestruturas, propicia diminuições significativas nessa resistividade, principalmente para os nanocompósitos com NTC e rGO. Essa menor resistividade está relacionada à formação de redes de nanoestruturas interconectadas na matriz que, graças à alta razão entre as dimensões laterais e a espessura dessas espécies de carbono, resulta em um aumento na probabilidade de contato nanoestrutura-nanoestrutura, e a uma consequente facilidade na mobilidade eletrônica.

A adição de 2 % em massa de rGO, NTC e NanoG, levam a reduções de até 4 ordens de grandeza no valor da resistividade da NR pura, de 10⁷ Ω.cm para 4,7×10³, 3,4×10⁶ e 2,6 ×10⁴ Ω.cm nos nanocompósitos NRrGO, NRNanoG e NRNTC respectivamente. O compósito com o rGO foi o menos resistivo de todos. A maior condutividade do NRNanoG comparada à amostra NRNTC, pode estar relacionada a uma possível esfoliação do nanografite durante a etapa de dispersão, o que levaria a presença de folhas isoladas de grafeno nesse compósito, aumentando ainda mais a probabilidade de contato nanoestrutura-nanoestrutura, e assim um melhor transporte de elétrons,

somado ao fato de que com 2 % de NTC a rede tridimensional nanotubo-nanotubo pode ainda não ter sido completamente formada.

Em termos comparativos, para se atingir essa mesma magnitude de redução na resistividade elétrica é necessário a adição de mais 40% m.m⁻¹ de carbono amorfo,⁵³ por exemplo, com desvantagem que a utilização dessas formas de carbono mais tradicionais pode levar a um aumento na viscosidade e consequentemente dificuldade de processamento do material, além de uma redução nas propriedades mecânicas. A Tabela 2 traz uma compilação de alguns dos melhores resultados descritos na literatura para nanocompósitos envolvendo borrachas e nanoestruturas de carbono, mostrando que os valores aqui descritos cobrem a mesma faixa que os resultados publicados.

3.4. Resistência à sorção de solventes

O estudo de sorção de solventes em nanocompósitos envolvendo polímeros é de grande importância tanto do ponto de vista científico quanto industrial, pois está diretamente relacionado à aplicabilidade desses materiais em diversas áreas, como na liberação controlada de drogas, na cromatografia e na indústria petroquímica.

Tabela 2. Melhores resultados de resistividade elétrica para nanocompósitos envolvendo borrachas e nanoestruturas de carbono

Nanocompósitos polimérico com nanoestruturas de carbono	ρ (Ω cm)	Referência
10 % carbono amorfo/NR	10^6	Oliveira <i>et al.</i> ^{54,55}
25 % carbon amorfo /NR	10^{-1}	
40 % carbono amorfo/borracha de butadieno estireno (SBR)	10^1	Bokobza <i>et al.</i> ⁵³
25 % carbon amorfo/SBR	10^0	
10 phr carbono amorfo/SBR	10^4	
30 % carbono amorfo /NR	10^6	Sae-Oui <i>et al.</i> ⁵⁶
8 % carbono amorfo /NR	10^{13}	
8 % carbono amorfo /NR	10^4	
8 % NTC/NR	10^3	
5 % rGO/NR	10^4	Potts <i>et al.</i> ⁵⁷
2 % rGO/NR	10^3	Matos <i>et al.</i> ⁴³
10 vol% nanopelets de grafeno /SBR	10^6	Araby <i>et al.</i> ⁵⁸
8 % nanopelets de grafeno /Silicone	10^3	Song <i>et al.</i> ⁵⁹
3 % oxido de grafite termicamente reduzido/NR	10^6	Aguilar-Bolados <i>et al.</i> ⁶⁰
10 % carbono amorfo + 5% NTC/SBR	10^0	Bokobza <i>et al.</i> ⁶¹
10 % NTC/SBR	10^0	
6 % NTC/NR	10^4	Bhattacharyya <i>et al.</i> ⁶²
10 % Fe-NTC/NR	10^1	Matos <i>et al.</i> ³⁷
8 % CNT/NR	10^3	Sae-Oui <i>et al.</i> ⁶³
1% grafeno funcionalizado/NR	10^6	Hernández <i>et al.</i> ⁶⁴
grafeno/NR	10^2	Boland <i>et al.</i> ⁶⁵
5% rGO/NR	10^0	Zhang <i>et al.</i> ⁵⁸
5%NTC/NR	10^2	Mohamed <i>et al.</i> ⁶⁶
4% rGO/NR	10^4	Aguilar-Bolados <i>et al.</i> ⁶⁷
NRNTC	10^6	Este trabalho
NRNanoG	10^4	
NRrGO	10^3	
NRGO	10^6	

A Figura 9 mostra a porcentagem de ganho de massa da borracha pura e dos nanocompósitos com as quatro diferentes nanoestruturas, após uma hora mergulhadas em xileno. Nesse gráfico quanto menor a porcentagem sorvida (menor incremento de massa) maior é a resistência à sorção do nanocompósito. Nota-se que enquanto a NR tem um aumento de sorção de aproximadamente 1900 % em massa, a

amostra NRNanoG é o nanocompósito que mais sorve com 1383 % de incremento de massa. Os nanocompósitos NRrGO, NRNTC têm valores próximos de 1054 e 1085 % em massa, respectivamente. Já os nanocompósito NRGO somente 770 %, ou seja, um valor 2,5 vezes menor que a sorção do polímero puro, mostrando que essa nanoestrutura é a mais eficiente no aumento

da resistência da borracha a solventes orgânicos como o xileno.

As imagens fotográficas presentes na Figura 10 mostram as amostras antes e após

a imersão por 1 h em xileno, demonstrando visualmente os efeitos descritos anteriormente.

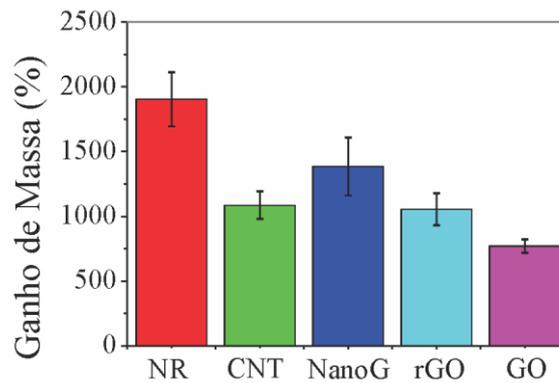


Figura 9. Porcentagem de ganho de massa após 60 minutos de sorção de xileno para a borracha natural e os nanocompósitos contendo as diferentes nanoestruturas

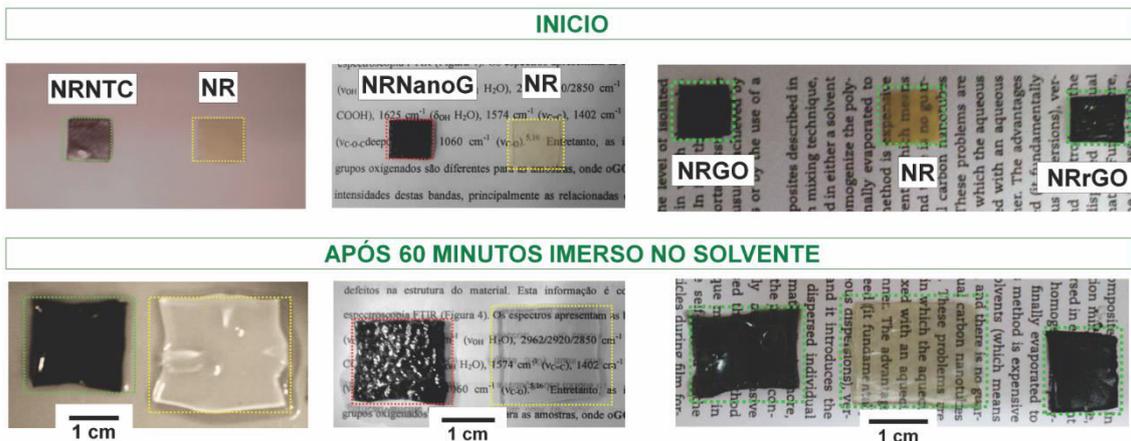


Figura 10. Imagens fotográficas dos corpos de prova durante o ensaio de sorção da borracha natural sem a adição de carga e dos nanocompósitos contendo 2% NTC, NanoG e GO e rGO

Essa redução na sorção de solventes é mais comumente descrita para nanocompósitos envolvendo argilominerálias como material de preenchimento.⁶⁸ Em termos de comparação, o ganho de massa em 20 minutos em nanocompósitos contendo 5% em massa de argila⁶⁹ é de 829 %, e 831% contendo 5% de nanotubos de carbono³⁷ muito próximo ao valor de 770 % observado para o nanocompósito NRGO, e

menor que os 1800 % do polímero puro. A menor sorção em nanocompósitos com argilominerais, por exemplo, é atribuída ao fato que as lamelas de argila atuam como uma barreira física dificultando a permeação do solvente. No nosso caso, além de as nanoestruturas de carbono atuarem como barreiras físicas, esta menor sorção também pode ser decorrente da formação de redes interconectadas dessas nanoestruturas que

formam uma estrutura tridimensional no interior do compósito, impedindo o escoamento das cadeias poliméricas. Por outro lado, os resultados deste trabalho sugerem que os nanocarbonos não apresentam forte adesão eletrostática à borracha, como ocorre com argilas e outras partículas minerais.

A correlação entre propriedades como resistividade elétrica e a sorção de solventes com a formação dessa rede tridimensional formada pelas nanoestruturas no interior na matriz é confirmada no gráfico da Figura 11.

Com exceção do GO, onde a resistividade independe da formação da rede, por ser um material isolante, nota-se que existe uma relação direta entre as duas propriedades. Embora os mecanismos responsáveis por cada uma dessas propriedades sejam distintos, para ambas afirma-se que existe uma dependência da formação de uma rede tridimensional, essa boa correspondência nos dois dados comprova essa afirmativa, e mais uma vez indica eficiente dispersão e interação entre as nanoestruturas e a borracha natural.

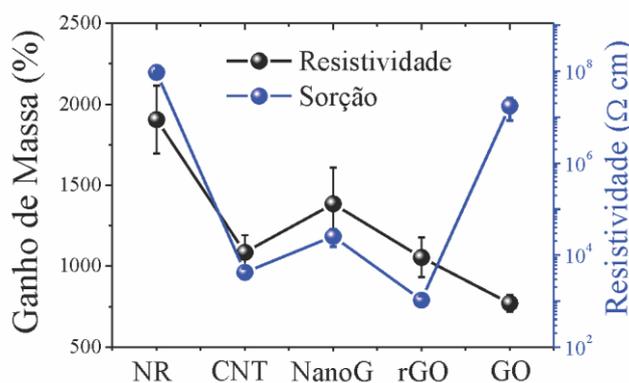


Figura 11. Correlação entre a resistividade elétrica e a resistência à sorção de solventes em função do tipo de nanoestrutura acionada à borracha natural

3.5. Propriedades térmicas

O efeito da presença das nanoestruturas sobre a estabilidade térmica da borracha natural foi avaliado por análise termogravimétrica (TGA), como mostrado na Figura 10.

Como podemos observar na Figura 10, a borracha natural, quando aquecida em atmosfera de ar, apresenta duas faixas características de perda de massa. As etapas iniciais envolvem estágios de reações simultâneas de oxidação, reticulação e cisão das cadeias. Acima de 300 °C predomina o

processo de degradação oxidativa com uma perda de massa bastante pronunciada, com a formação de aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos.⁷⁰ A oxidação do poli-isopreno ocorre numa faixa de 250 a 400 °C. A pequena perda de massa observada em torno de 450 °C é associada à decomposição mais lenta das cadeias poliméricas e resíduos de borracha altamente reticulados. Acima de 500°C todo o polímero é degradado e o resíduo final pode ser óxidos, fosfatos, carbonatos ou silicatos metálicos presentes naturalmente na borracha natural.⁷¹ Nos nanocompósitos os perfis de perda de massa apresentam características semelhantes.

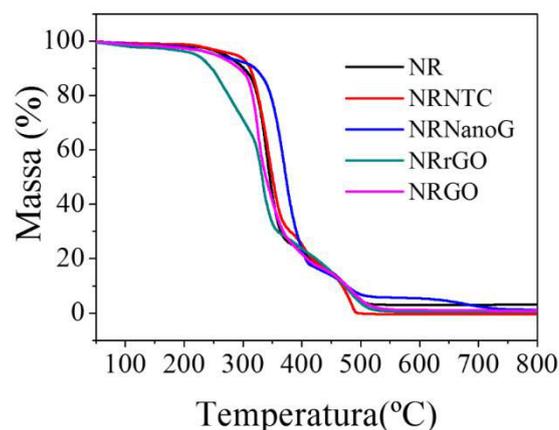


Figura 12. Curvas de TGA da borracha natural e dos nanocompósitos NRNTC, NRNanoG, NRRGO e NRGO, coletadas em atmosfera de ar sintético

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, nota-se que o compósito NRNanoG apresenta uma melhor resposta chegando a aumento de 20 °C, comparado à borracha pura, enquanto a amostra NRNTC apresentou um pequeno aumento de aproximadamente 5 °C. A amostra com o GO, por sua vez, apenas manteve as características do polímero puro. Na amostra NRRGO, no entanto, a degradação teve início em temperaturas mais baixas que na NR. Esses resultados são bem interessantes, pois para atender a necessidade de controle da propriedade térmica na aplicação para qual se objetiva o material final, é possível optar por uma ou outra nanoestrutura como material de preenchimento.

4. Considerações Finais

Materiais nanocompósitos foram preparados com sucesso através da mistura direta do látex de borracha natural e quatro diferentes dispersões aquosas de nanotubos de carbono, nanografite, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido. Os nanocompósitos obtidos apresentaram uma

combinação de propriedades mecânicas, elétricas, térmicas e químicas, caracterizando a multifuncionalidade desses materiais. Foi observado que os incrementos obtidos nessas propriedades são totalmente dependentes das características estruturais de cada nanoestrutura de carbono. A inserção do GO proporcionou maiores resistências mecânica e à sorção de solventes, sem alteração das propriedades elétricas e térmicas. Aumentos mais significativos em propriedades elétricas foram obtidos pela adição de rGO e NanoG. Já a importante estabilidade térmica da borracha foi melhorada pela presença de NTC e NanoG. A definição do tipo de nanoestrutura a ser usada para reforço da borracha natural permite a modulação, como desejado, de uma ou mais dessas propriedades, característica que amplia significativamente as possibilidades de aplicações de materiais nanocompósitos de borracha natural baseados em nanoestruturas de carbono.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES, NENNAM (PRONEX-Fundação Araucária/CNPq) e ao INCT de Nanomateriais de Carbono pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

- ¹ IBGE Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. [Link]
- ² Miguel, V. V. R.; dos Santos, 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. [Link]
- ³ Valadares, L. F. Nanocompósitos de borracha natural e argila: preparação a partir de látex. Unicamp, Campinas, 2005. [Link]
- ⁴ Rippel, M. M. Caracterização microestrutural de filmes e látex de Borracha Natural. Unicamp, Campinas, SP, 2005. [Link]
- ⁵ Rippel, M. M.; Lee, L.-T.; Leite, C. A. P.; Galembeck, F. Skim and cream natural rubber particles: colloidal properties, coalescence and film formation. *Journal of Colloid and Interface Science* **2003**, *268*, 330. [CrossRef]
- ⁶ Rippel, M. M.; Galembeck, F. Nanostructures and adhesion in natural rubber: new era for a classic. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2009**, *20*, 1024. [CrossRef]
- ⁷ Rippel, M. M.; Bragança, F. C. Borracha natural e nanocompósitos com argila. *Química Nova* **2009**, *32*, 818. [CrossRef]
- ⁸ Zarbin, A. J. Química de (nano) materiais. *Química Nova* **2007**, *30*, 1469. [CrossRef]
- ⁹ Nicole, L.; Laberty-Robert, C.; Rozes, L.; Sanchez, C. Hybrid materials science: a promised land for the integrative design of multifunctional materials. *Nanoscale* **2014**, *6*, 6267. [CrossRef]
- ¹⁰ Antunes, M.; Velasco, J. I. Multifunctional polymer foams with carbon nanoparticles. *Progress in Polymer Science* **2014**, *39*, 486. [CrossRef]
- ¹¹ Bhattacharya, S. N.; Kamal, M. R.; Gupta, R. K., Polymeric nanocomposites: theory and practice. Carl Hanser Publishers Munich, Germany, 2008.
- ¹² Ward, B.; *Development, synthesis and characterization of multifunctional nanomaterials*, PhD Thesis, **2014**. [Link]
- ¹³ Valiev, R. Z.; Zhilyaev, A. P.; Langdon, T. G. Em *Bulk Nanostructured Materials: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc: Hoboken, 2014, cap. 12. [CrossRef]
- ¹⁴ Pedro, G.; Sanchez, C.; *Functional hybrid materials*, John Wiley & Sons, 2006.
- ¹⁵ Parulekar, Y.; Mohanty, A. K. Biodegradable toughened polymers from renewable resources: blends of polyhydroxybutyrate with epoxidized natural rubber and maleated polybutadiene. *Green Chemistry* **2006**, *8*, 206. [CrossRef]
- ¹⁶ Wang, Y.; Ameer, G. A.; Sheppard, B. J.; Langer, R. A tough biodegradable elastomer. *Nature Biotechnology* **2002**, *20*, 602. [CrossRef] [PubMed]
- ¹⁷ Thomas, S.; Stephen, R.; *Rubber nanocomposites: preparation, properties and applications*, John Wiley & Sons, 2010.
- ¹⁸ Zarbin, A. J.; Oliveira, M. M. Nanoestruturas de carbono (Nanotubos, Grafeno): Quo Vadis? *Química Nova* **2013**, *36*, 1533. [CrossRef]
- ¹⁹ Burchell, T. D. Carbon materials for advanced technologies. Elsevier, 1999.
- ²⁰ Gordon Davies, I., Properties and growth of diamond. INSPEC publication, Institution of Electrical Engineers, **1994**.
- ²¹ Pierson, H. O.; *Handbook of carbon, graphite, diamonds and fullerenes: processing, properties and applications*, William Andrew, 2012.
- ²² Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature* **1985**, *318*, 162. [CrossRef]
- ²³ Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **1991**, *354*, 56. [CrossRef]
- ²⁴ Dresselhaus, M. S. D., G.; Jorio, A. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Springer, 2008.
- ²⁵ Ruoff, R. S.; Lorents, D. C. Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes. *Carbon* **1995**, *33*, 925. [CrossRef]
- ²⁶ Harrison, B. S.; Atala, A. Carbon nanotube applications for tissue engineering. *Biomaterials* **2007**, *28*, 344. [CrossRef]
- ²⁷ 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. [CrossRef]

- ²⁸ 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. [[CrossRef](#)]
- ²⁹ Geim, A. K. Graphene: Status and Prospects. *Science* **2009**, *324*, 1530. [[CrossRef](#)]
- ³⁰ Mehl, H.; Matos, C. F.; Neiva, E. G.; Domingues, S. H.; Zarbin, A. J. The effect of variation of reactional parameters in the preparation of graphene by oxidation and reduction of graphite *Química Nova* **2014**, *37*, 1639. [[CrossRef](#)]
- ³¹ Ghuge, A.; Shirode, A.; Kadam, V. Graphene: A Comprehensive Review. Current drug targets. Bentham Science Publishers, 2016.
- ³² Dreyer, D. R.; Park, S.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S. The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews* **2010**, *39*, 228. [[CrossRef](#)]
- ³³ Cote, L. J.; Kim, J.; Tung, V. C.; Luo, J.; Kim, F.; Huang, J. Graphene oxide as surfactant sheets. *Pure and Applied Chemistry* **2010**, *83*, 95. [[CrossRef](#)]
- ³⁴ 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. [[CrossRef](#)]
- ³⁵ 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. [[CrossRef](#)]
- ³⁶ Pothen, L.; Chan, C. H.; Thomas, S. Natural Rubber Materials, Volume 2-Composites and Nanocomposites. Royal Society of Chemistry, 2013.
- ³⁷ Matos, C. F.; Galembeck, F.; Zarbin, A. J. Multifunctional materials based on iron/iron oxide-filled carbon nanotubes/natural rubber composites. *Carbon* **2012**, *50*, 4685-4695. [[CrossRef](#)]
- ³⁸ Grossiord, N.; Loos, J.; Koning, C. E. Strategies for dispersing carbon nanotubes in highly viscous polymers. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15*, 2349. [[CrossRef](#)]
- ³⁹ Anand K., A.; Jose T., S.; Alex, R.; Joseph, R. Natural Rubber-Carbon Nanotube Composites through Latex Compounding. *International Journal of Polymeric Materials* **2010**, *59*, 33. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁰ Peng, Z.; Feng, C.; Luo, Y.; Li, Y.; Kong, L. X., Self-assembled natural rubber/multi-walled carbon nanotube composites using latex compounding techniques. *Carbon* **2010**, *48*, 4497. [[CrossRef](#)]
- ⁴¹ Varghese, S.; Karger-Kocsis, J. Natural rubber-based nanocomposites by latex compounding with layered silicates. *Polymer* **2003**, *44*, 4921. [[CrossRef](#)]
- ⁴² Yu, J.; Lu, K.; Sourty, E.; Grossiord, N.; Koning, C. E.; Loos, J. Characterization of conductive multiwall carbon nanotube/polystyrene composites prepared by latex technology. *Carbon* **2007**, *45*, 2897. [[CrossRef](#)]
- ⁴³ Matos, C. F.; Galembeck, F.; Zarbin, A. J. Multifunctional and environmentally friendly nanocomposites between natural rubber and graphene or graphene oxide. *Carbon* **2014**, *78*, 469. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁴ Li, C.; Feng, C.; Peng, Z.; Gong, W.; Kong, L. Ammonium-assisted green fabrication of graphene/natural rubber latex composite. *Polymer Composites* **2013**, *34*, 88. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁵ 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. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁶ Potts, J. R.; Preparation, properties, and structure-property relationships of graphene-polymer nanocomposites, 2012. [[Link](#)]
- ⁴⁷ Knite, M.; Linarts, A. Polymer/Nanographite Composites for Mechanical Impact Sensing. In Graphene-Based Polymer Nanocomposites in Electronics Springer, 2015.
- ⁴⁸ Galimberti, M.; *Rubber-clay Nanocomposites: Science, Technology, and Applications*, John Wiley & Sons, 2011.
- ⁴⁹ 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. [[CrossRef](#)]

- ⁵⁰ Schnitzler, M. C.; Oliveira, M. M.; Ugarte, D.; Zarkin, A. J. One-step route to iron oxide-filled carbon nanotubes and bucky-onions based on the pyrolysis of organometallic precursors. *Chemical Physics Letters* **2003**, *381*, 541. [CrossRef]
- ⁵¹ Bian, J.; Lan Lin, H.; Xiong He, F.; Wang, L.; Wei Wei, X.; Chang, I. T.; Lu, Y. Comparative study on the natural rubber nanocomposites reinforced with carbon black nanoparticles and graphite oxide nanosheets. *Polymer Composites* **2015**, In Press. [CrossRef]
- ⁵² 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. [CrossRef]
- ⁵³ Bokobza, L.; Rapoport, O. Reinforcement of natural rubber. *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, *85*, 2301. [CrossRef]
- ⁵⁴ Job, A.; Oliveira, F.; Alves, N.; Giacometti, J.; Mattoso, L. Conductive composites of natural rubber and carbon black for pressure sensors. *Synthetic Metals* **2003**, *135*, 99. [CrossRef]
- ⁵⁵ Oliveira, F. A.; Alves, N.; Giacometti, J. A.; Constantino, C. J.; Mattoso, L. H.; Balan, A. M.; Job, A. E. Study of the thermomechanical and electrical properties of conducting composites containing natural rubber and carbon black. *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, *106*, 1001. [CrossRef]
- ⁵⁶ Thaptong, P.; Sirisinha, C.; Thepsuwan, U.; Sae-Oui, P. Properties of natural rubber reinforced by carbon black-based hybrid fillers. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **2014**, *53*, 818. [CrossRef]
- ⁵⁷ 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. [CrossRef]
- ⁵⁸ Araby, S.; Saber, N.; Ma, X.; Kawashima, N.; Kang, H.; Shen, H.; Zhang, L.; Xu, J.; Majewski, P.; Ma, J., Implication of multi-walled carbon nanotubes on polymer/graphene composites. *Materials & Design* **2015**, *65*, 690. [CrossRef]
- ⁵⁹ Song, Y.; Yu, J.; Yu, L.; Alam, F. E.; Dai, W.; Li, C.; Jiang, N. Enhancing the thermal, electrical, and mechanical properties of silicone rubber by addition of graphene nanoplatelets. *Materials & Design* **2015**, *88*, 950. [CrossRef]
- ⁶⁰ Aguilar-Bolados, H.; Brasero, J.; Lopez-Manchado, M. A.; Yazdani-Pedram, M. High performance natural rubber/thermally reduced graphite oxide nanocomposites by latex technology. *Composites Part B: Engineering* **2014**, *67*, 449. [CrossRef]
- ⁶¹ Bokobza, L.; Rahmani, M.; Belin, C.; Bruneel, J. L.; El Bounia, N. E. Blends of carbon blacks and multiwall carbon nanotubes as reinforcing fillers for hydrocarbon rubbers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2008**, *46*, 1939. [CrossRef]
- ⁶² Bhattacharyya, S.; Sinturel, C.; Bahloul, O.; Saboungi, M.-L.; Thomas, S.; Salvétat, J.-P., Improving reinforcement of natural rubber by networking of activated carbon nanotubes. *Carbon* **2008**, *46*, 1037. [CrossRef]
- ⁶³ Sae-Oui, P.; Thepsuwan, U.; Thaptong, P.; Sirisinha, C. Comparison of reinforcing efficiency of carbon black, conductive carbon black, and carbon nanotube in natural rubber. *Advances in Polymer Technology* **2014**, *33*, 21422. [CrossRef]
- ⁶⁴ 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. [CrossRef]
- ⁶⁵ 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. *Nature Nanotechnology* **2008**, *3*, 563. [CrossRef]
- ⁶⁶ Mohamed, A.; Anas, A. K.; Bakar, S. A.; Ardyani, T.; Zin, W. M. W.; Ibrahim, S.; Sagisaka, M.; Brown, P.; Eastoe, J. Enhanced dispersion of multiwall carbon nanotubes in natural rubber latex nanocomposites by surfactants bearing phenyl groups. *Journal of Colloid and Interface Science* **2015**, *455*, 179. [CrossRef]
- ⁶⁷ Bolados, A.; Esteban, H. Desarrollo de nanocompositos avanzados de caucho

natural mediante aplicación de método látex, 2015. [\[Link\]](#)

⁶⁸ Tan, B.; Thomas, N., A review of the water barrier properties of polymer/clay and polymer/graphene nanocomposites. *Journal of Membrane Science* **2016**, 514, 595. [\[CrossRef\]](#)

⁶⁹ 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. [\[CrossRef\]](#)

⁷⁰ Li, S.-D.; Yu, H.-P.; Peng, Z.; Zhu, C.-S.; Li, P.-S. Study on thermal degradation of sol and gel of natural rubber. *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, 75, 1339. [\[CrossRef\]](#)

⁷¹ Menon, A. R. R.; Pillai, C. K. S.; Nando, G. B. Thermal degradation characteristics of natural rubber vulcanizates modified with phosphorylated cashew nut shell liquid. *Polymer Degradation and Stability* **1996**, 52, 265. [\[CrossRef\]](#)