

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

**NANOCOMPÓSITOS DE BORRACHA NATURAL E
NANOTUBOS DE CARBONO DISPERSOS EM LÁTEX PARA
PREPARAÇÃO DE ELASTÔMEROS COM ALTA
CONDUTIVIDADE ELÉTRICA**

KAREN AMABILLE BATISTA MORAIS

SÃO CARLOS - SP
2023

**NANOCOMPÓSITOS DE BORRACHA NATURAL E
NANOTUBOS DE CARBONO DISPERSOS EM LÁTEX PARA
PREPARAÇÃO DE ELASTÔMEROS COM ALTA
CONDUTIVIDADE ELÉTRICA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, como requisito para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Rafael Barbosa

São Carlos - SP
2023



ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO (TCC)

NOME: Karen Amabille Batista Morais

RA: 746780

TÍTULO: Nanocompósitos de borracha natural e nanotubos de carbono dispersos em látex para preparação de elastômeros com alta condutividade elétrica

ORIENTADOR(A): Prof. Dr. Rafael Barbosa

CO-ORIENTADOR(A):

DATA/HORÁRIO: 02/02/2024, 08h30

BANCA – NOTAS:

	Monografia	Defesa
Prof. Dr. Rafael Barbosa	10,0	10,0
Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio	10,0	10,0
Média	10,0	10,0

BANCA – ASSINATURAS:

Prof. Dr. Rafael Barbosa

Documento assinado digitalmente
gov.br RAFAEL BARBOSA
Data: 05/02/2024 17:04:57-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio

Documento assinado digitalmente
gov.br CARLOS HENRIQUE SCURACCHIO
Data: 06/02/2024 08:18:24-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, meu irmão e ao Douglas.

RESUMO

Graças ao rápido avanço tecnológico, principalmente na indústria eletrônica, novas tendências e necessidades vão surgindo. Nesse sentido, os materiais metálicos tradicionalmente empregados para essas aplicações que requerem alta condutividade estão se tornando cada vez menos atrativos já que são caros, pesados, difíceis de serem processados, oxidam e sua extração é prejudicial para o meio ambiente. Dessa forma, os compósitos poliméricos condutores (CPC), mais precisamente os compósitos elastoméricos condutores (CRC) de borracha natural (BN) e nanotubos de carbono (NTC), têm chamado a atenção de pesquisadores graças à sua combinação de propriedades elásticas e elétricas. Assim, neste trabalho foram avaliadas os efeitos da concentração de NTC nas propriedades mecânicas e elétricas de nanocompósitos com BN curados com peróxido de dicumila (DCP). As nanocargas foram dispersadas com o uso de sonicação em látex. Avaliou-se também qual seria a concentração ideal de DCP. Amostras com três concentrações distintas de DCP foram analisadas por meio de reometria de torque. Foram preparadas amostras de nanocompósito com três concentrações diferentes de nanotubos e com a concentração de peróxido de dicumila selecionada. Uma das amostras foi duplicada, porém sem o uso de duas etapas de sonicação ultrassônica para avaliação da efetividade das etapas de sonicação. Essas amostras foram prensadas e submetidas a ensaios de tração e dureza, para avaliar as propriedades mecânicas, enquanto a espectroscopia de impedância (EIS) foi utilizada para mensurar as propriedades elétricas. A teoria dos circuitos elétricos equivalentes (CEE) foi utilizada em conjunto com a EIS para avaliar com maior detalhamento os parâmetros elétricos. A partir dos resultados, obteve-se as propriedades elétricas e as propriedades mecânicas, as quais aumentam conforme se aumenta a concentração de NTC. A deformação na ruptura foi a única propriedade mecânica que reduziu com o aumento da porcentagem de nanocarga. As propriedades elétricas da amostra com uma etapa a menos de sonicação tiveram um aumento, porém bem menor que o da amostra de concentração equivalente que passou por todas as etapas, indicando que as etapas de sonicação são muito importantes para a dispersão das nanocargas e afetam de maneira direta a condutividade elétrica.

Palavras-chave: Borracha Natural. Nanotubos de Carbono. Nanocompósitos. Elastômeros.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 - Formação de ligações cruzadas na borracha natural a partir da cura por peróxido.	14
Figura 2.2 - Mecanismo de decomposição do peróxido de dicumila (DCP).	15
Figura 2.3 - Representação dos nanotubos de parede simples (a) e dupla (b).....	17
Figura 2.4 - Redes poliméricas sem reforço, com reforço e percolada.	18
Figura 2.5 - Estrutura dos principais polímeros condutores.	20
Figura 3.1 - Coágulos formados depois da adição de ácido acético.	22
Figuras 3.2 - (a) Sistema (água + peróxido + surfactante + nanotubos de carbono) após mistura no agitador magnético. (b) “Gel” formado pelo sistema após sonicação.	24
Figura 3.3 - (a) Amostra antes e (b) depois da sonicação.	24
Figura 3.4 - Amostra 2% NTC E.	25
Figura 3.5 - Amostra 2% NTC E e 1% NTC.	25
Figura 3.6 - Coágulos imersos em água.	26
Figuras 3.7 - (a) Prensa. (b) Molde.	26
Figura 3.8 - Amostras Sem NTC, 1% NTC, 2% NTC, 3% NTC e 2% NTC E, respectivamente, depois de serem prensadas.	27
Figura 3.9 - Reômetro de disco oscilatório Monsanto.	28
Figura 3.10 - (a) Potenciostato. (b) Amostra utilizada para a análise.	29
Figura 3.11 - Durômetro tipo Shore A.	30
Figura 3.12 - Máquina Instron para ensaio de tração.	30
Figura 4.1 - Curvas de reticulação obtidas no reômetro.	32
Figura 4.2 - Amostras de borracha natural com concentração de peróxido de 0,5%, 1,0% e 1,5%, respectivamente.	33
Figura 4.3 - Gráfico de Bode.	34
Figura 4.4 - Gráfico de Nyquist.	35
Figura 4.5 - Ampliação da faixa de altas frequências do ensaio.	35
Figura 4.6 - Circuito elétrico equivalente utilizado no ajuste de dados.	36
Figura 4.7 - Gráfico de condutividade por amostra.	38
Figura 4.8 - Curvas representativas do ensaio de tração.	39
Figura 4.9 - Gráfico de dureza média por amostra.	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Tempo de meia-vida $t_{1/2}$ do peróxido de dicumila para diversas temperaturas (SANCHES, 2002).	16
Tabela 3.1: Massa de peróxido incorporado nas amostras para atingir as respectivas concentrações desejadas.	22
Tabela 3.2 - Formulações das amostras.	23
Tabela 4.1 - Dados obtidos da curva de reticulação....	32
Tabela 4.2 - Valores de R1 e C1 do circuitos.	36
Tabela 4.3 - Espessura, resistividade elétrica e condutividade elétrica das amostras.	37
Tabela 4.4 - Dados com desvio padrão obtidos pelo ensaio de tração.	38

LISTA DE SIGLAS

A - Área superficial
CEE - Circuitos elétricos equivalentes
cm - Centímetro
CPC - Compósitos poliméricos condutores
CRC - Compósitos elastoméricos condutores
DCP - Peróxido de dicumila
dNm - Decinewton metro
DRC - Conteúdo de borracha seca
EIS - Espectroscopia de impedância eletroquímica
g - Grama
h - Hora
Hz - Hertz
kJ - Quilojoule
L - Litro
m - Metro
 μm - Micrômetro
min - Minuto
mL - Mililitro
mm - Milímetro
mol - Molar
nm - Nanômetro
NR - Borracha natural
NTC - Nanotubos de carbono
R - Resistividade elétrica
s - Segundo
S - Siemens
SDS - Dodecilsulfato de sódio
V - Volts
W - Watt

LISTA DE SÍMBOLOS

$^{\circ}$ - Graus

$^{\circ}\text{C}$ - Graus celsius

C_1 - Capacitância não ideal

M_{HF} - Torque máximo

M_L - Torque mínimo

R_1 - Resistividade do nanotubo de carbono

$t_{1/2}$ - Tempo de meia-vida

t_{90} - Tempo ótimo de reticulação

t_{S2} - Tempo de indução

Z' - Impedância real

Z'' - Impedância imaginária

$|Z|$ - Magnitude de impedância

σ - Condutividade elétrica

φ - Ângulo de fase

ρ_c - Limiar de percolação elétrica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO DA LITERATURA	12
2.1. BORRACHA NATURAL	12
2.2. CURA COM PERÓXIDO	14
2.3. NANOTUBO DE CARBONO	16
2.3.1. Compósitos por Látex	18
2.4. POLÍMEROS CONDUTORES	19
3. MATERIAIS E MÉTODOS	21
3.1. MATERIAIS	21
3.2. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS	21
3.2.2. Conteúdo de Borracha Seca	21
3.2.3. Compostos com Diferentes Concentrações de Peróxido	21
3.2.4. Elastômeros Condutores	22
3.3. CONTEÚDO DE BORRACHA SECA	27
3.4. REOMETRIA DE DISCO OSCILATÓRIO	28
3.5. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)	28
3.6. ENSAIO DE DUREZA	30
3.7. RESISTÊNCIA À TRAÇÃO	30
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
4.1. CONTEÚDO DE BORRACHA SECA	31
4.2. CURVAS DE RETICULAÇÃO	31
4.3. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)	34
4.4. ENSAIOS MECÂNICOS	38
5. CONCLUSÃO/CONSIDERAÇÕES FINAIS	41
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43

1. INTRODUÇÃO

Nos tempos atuais a tecnologia se aprimora de forma acelerada e cada dia mais novas aplicações são desenvolvidas. Com isso, novas demandas de materiais vão surgindo e, muitas vezes, os materiais mais convencionais (metais, polímeros e cerâmicas) não possuem propriedades que supram essas necessidades. Dessa forma, nas últimas décadas os cientistas vêm estudando maneiras de combinar materiais de diferentes classes, resultando em uma nova classe: os compósitos.

As indústrias de tecnologia da informação, de inteligência artificial e eletrônica em geral estão crescendo exponencialmente, de maneira a aumentar a demanda por materiais que tenham boas propriedades elétricas. Nesse sentido, observamos nas novas tecnologias uma tendência de dispositivos cada vez mais leves, menores e mais acessíveis para a população. Outra forte tendência é a preocupação com o meio ambiente e os impactos que vêm sendo gerados no planeta por causa da atividade humana. Dessa forma, para essas aplicações que requerem alta condutividade, apenas uma boa performance elétrica não é mais suficiente para que um material seja selecionado.

Os materiais metálicos são normalmente utilizados para essas aplicações eletrônicas devido a sua alta condutividade elétrica. No entanto, eles são caros, pesados, difíceis de serem processados e possuem alta tendência a oxidação, o que pode prejudicar a performance e vida útil do produto final. Além disso, apesar de serem recicláveis, a maneira de obtenção dos metais (extrativismo mineral) é prejudicial para o meio ambiente, podendo devastar áreas e até populações.

Dessa maneira, o desenvolvimento de compósitos poliméricos condutores (CPC) tem atraído o interesse de vários pesquisadores, já que os polímeros possuem custo reduzido, densidade baixa, menores temperaturas de processamento e, com a adição de cargas condutoras, é possível atingir valores de condutividade elétrica satisfatória através da percolação (ZHOU et al., 2023).

Compósitos elastoméricos condutores (CRC) de borracha natural (BN) com nanotubos de carbono (NTC), são um exemplo de CPC que vem sendo abordado em diversos estudos. Além de possuir as características comuns aos polímeros já citadas, a borracha natural é um polímero proveniente de fonte renovável, com propriedades como a baixa histerese mecânica, baixo custo, alta flexibilidade e capacidade de se recuperar após sofrer altas deformações. No entanto, possui condutividade elétrica bem baixa,

sendo comumente utilizada como material isolante em cabos e dispositivos eletrônicos (BARBOSA, 2022). Ademais, as incomparáveis propriedades de deformação e flexibilidade da borracha natural permitem que os CRC sejam utilizados em dispositivos que são submetidos a ciclos repetitivos durante sua atuação, por exemplo, na substituição de eletrodos metálicos, que se degradam ao longo do tempo por fadiga cíclica.

Os nanotubos de carbono são um tipo de carga derivada do carbono, incorporada em polímeros para melhorar as propriedades mecânicas, elétricas e térmicas destes materiais. Ele possui alta razão de aspecto, que facilita a formação de uma rede de condução (percolação) em matrizes poliméricas. Esse fato, combinado com sua alta condutividade elétrica ($\sim 10^5$ S/m), o torna ideal para obtenção de compósitos poliméricos condutores (ZHOU et al., 2023). A efetividade desses reforços nas propriedades elétricas dos compósitos depende muito de sua concentração e de sua dispersão, fatores que influenciam a formação da rede de percolação.

Dessa forma, o presente trabalho analisa compósitos elastoméricos condutores (CRC) de borracha natural (BN) com nanotubos de carbono (NTC), com diferentes concentrações de carga nanométrica, a fim de avaliar os efeitos do material de reforço nas propriedades mecânicas e elétricas do compósito. Os compósitos foram preparados a partir da dispersão em látex e reticulados com o uso de peróxido de dicumila como agente de cura. A sonicação em altas potências foi utilizada para potencializar a dispersão das cargas. Também foi avaliado diferentes concentrações de agente de cura, com o intuito de determinar qual seria mais adequada para a obtenção do compósito.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO DA LITERATURA

2.1. BORRACHA NATURAL

A borracha natural é um polímero renovável obtido a partir da extração de látex da seringueira. Os primeiros registros literários sobre o material são da época em que Cristóvão Colombo visitou as Américas, no século XV. No entanto, acredita-se que os nativos dessa região já utilizavam o material para confeccionar objetos há muito tempo. Nesse primeiro contato, os europeus ficaram fascinados com a possibilidade de se obter objetos a partir da seiva produzida por uma árvore (GONÇALVES et al., 1987). São diversas espécies de árvores que possuem seiva capaz de produzir borracha, porém, apenas algumas poucas produzem material comercialmente aceitável.

Atualmente, a *Hevea Brasiliensis* (espécie originária da Amazônia) é a principal espécie produtora de borracha natural no Brasil e no mundo (RIPPEL et al., 2009). Ao longo dos anos vêm sendo feitos diversos projetos de melhoramento genético com o intuito de aprimorar as propriedades, bem como de aumentar a produtividade e resistência à doenças da planta. Os clones são produzidos por enxertia e seu desenvolvimento leva mais de 20 anos (GIREESH, 2017). No Brasil, o clone mais plantado é o RRIM 600, no entanto, existem estudos sendo feitos pelo Instituto Agrônomo a respeito de clones com produtividade 38% maior (DOMICIANO, 2012).

A seiva coletada da seringueira, chamada de látex, é uma solução coloidal, na qual existem partículas de diversas espécies químicas suspensas. Essas espécies químicas se diferenciam entre componentes borracha e componentes não-borracha. Os componentes não-borracha se encontram diluídos no látex e geralmente são água, lipídios, proteínas, aminoácidos, carboidratos, entre outros. As propriedades físicas e químicas da borracha são influenciadas pela presença dos componentes não-Borracha (WHITE et al., 2001). A separação dos componentes sólidos da água é feita através da adição de um ácido, que reduz o pH da solução e forma um coágulo. Este coágulo é uma massa concentrada de borracha polimerizada, no processo denominado de “coagulação”. A extração do látex para a produção de borracha natural é feita a partir de cortes verticais na seringueira, no processo chamado de “sangria”. Devido a reação de microrganismos com compostos não-borracha e processos bioquímicos, o látex inicia seu processo de coagulação naturalmente caso não seja adicionado nenhum agente de preservação antes ou durante

a extração (SILVA, 2017). No entanto, a borracha resultante de um processo de coagulação natural é considerada de qualidade inferior (WISNIEWSKI, 1953).

A borracha natural é um polímero linear de altíssimo peso molecular, podendo variar de 2.000 a 2.000.000 g/mol. Sua estrutura molecular conta com monômeros insaturados de cis-1,4-poliisopreno, que permitem a formação de ancoramentos entre as moléculas lineares em um processo denominado reticulação, que torna o material um elastômero altamente elástico, incrementa suas propriedades mecânicas e ainda aumenta muito a faixa de temperatura na qual a borracha pode ser utilizada. Esse processo é feito a partir da adição de um agente de cura, aditivos e fornecimento de calor. Os ancoramentos formados entre as macromoléculas restringem o movimento das cadeias, de maneira a aumentar as propriedades mecânicas do material (resistência ao rasgo, à tração, etc) e, dessa forma, a borracha consegue suportar deformações muito grandes (BARBOSA, 2017). Nem todas as insaturações são consumidas durante o processo de reticulação, portanto, a borracha acaba ficando suscetível à degradação por envelhecimento termo-oxidativo e por ozônio (KRUZÉLA et al., 2014). Além disso, também por conta dessas insaturações e da apolaridade da molécula, ela possui baixa resistência à óleos e combustíveis. É importante ressaltar que as propriedades da borracha reticulada dependem fortemente da densidade de ligações cruzadas (WHITE et al., 2001).

Durante várias décadas o Brasil foi o principal produtor mundial de borracha natural. No entanto, esse cenário começou a mudar em 1876, quando os britânicos contrabandearam sementes da *Hevea Brasiliensis* para suas colônias na Ásia (HAAG, 2009). Já no ano de 1912 o Brasil deixou de ser o maior exportador da matéria-prima. Atualmente, o Brasil representa apenas 1,5% da produção mundial (AEAARP, 2023), enquanto países da região Ásia-Pacífico representam juntos 90%. Os maiores produtores são a Tailândia, o Vietnã, a Índia, a China e a Indonésia. O maior consumidor é a China, que consome cerca de 40% do total da produção global. Estimativas apontam que em 2023 o mercado mundial de borracha natural movimentou U\$11,3 bilhões e que esse número deva crescer para U\$21,8 bilhões até 2028.

Nacionalmente falando, desde os anos 90 o estado que mais produz BN é São Paulo, que atualmente é responsável por 67% das 200 mil toneladas produzidas anualmente. Isso é possível devido ao seu clima mais seco e frio no inverno, época em que as seringueiras trocam sua folhagem, fatores que reduzem muito a propagação da principal doença que acomete a seringueira, o mal-das-folhas, causado pelo fungo

Microcyclus ulei. O país produz apenas 46% do que consome, sendo necessário importar os 54% restantes. Cerca de 80% da produção nacional é destinada à produção de pneumáticos (SALATI, 2022).

2.2. CURA COM PERÓXIDO

A cura por peróxido é um processo utilizado para a reticulação de elastômeros saturados e insaturados. Para os elastômeros insaturados, como a borracha natural, ele é utilizado quando se deseja obter maior resistência ao envelhecimento térmico ou quando o curado é uma blenda de elastômero saturado e insaturado. Existem diversos tipos de peróxidos que podem ser utilizados como agentes de cura, sendo que cada um irá resultar em características reométricas (t_{90} , t_{S2} , M_{HF} e M_L) e densidade de ligações cruzadas distintas (KRUZÉLA et al., 2014). Cada tipo possui temperaturas (que podem variar de 0 a 200°C) e tempos diferentes de decomposição (SANCHES, 2002).

Seu mecanismo de reticulação ocorre por conta da quebra das ligações -O-O-, que ocasiona na formação de radicais livres -RO, resultantes de sua decomposição (MAIA, 2016). A Figura 2.1 apresenta um diagrama simplificado do mecanismo de cura por peróxido de borracha natural. Por ser a etapa mais lenta da reação de cura, a decomposição do peróxido é determinante para a taxa da reação de formação das cadeias cruzadas (reticulação) (TAMBOLI, 2004). É importante que o processo ocorra 100% na ausência de oxigênio, para que não ocorra a formação de radicais peróxido que ocasionam a oxidação da borracha. Dessa forma, esse tipo de reticulação é limitada a produtos que são produzidos através da moldagem por prensa (WHITE et al., 2001).

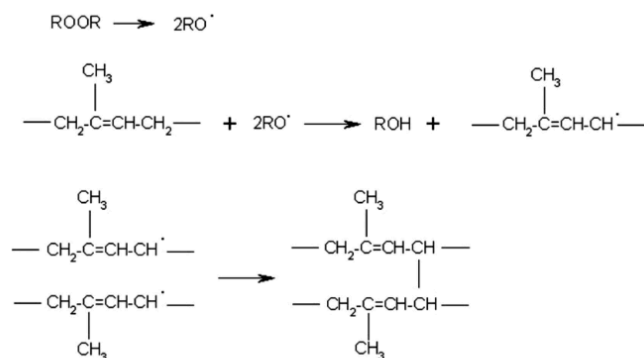


Figura 2.1 - Formação de ligações cruzadas na borracha natural a partir da reticulação por peróxido (KRUZELÁ et al., 2014).

As ligações cruzadas formadas através da reticulação por peróxido são ligações simples C-C, que possuem maior energia de dissociação (351 kJ/mol) em comparação às ligações C-S_x-C (≤ 258 kJ/mol) formadas a partir da vulcanização por enxofre, por isso a resistência ao envelhecimento térmico para as borrachas que utilizam o peróxido como agente de cura é maior (GOMES et al., 2009).

O peróxido de dicumila (DCP) é um composto utilizado como agente de cura para diversos elastômeros, tanto saturados quanto insaturados. Ele se caracteriza como um pó branco cristalino, com temperatura de fusão de 39°C e se decompõe facilmente ao ser aquecido (ISCS, 1999). É muito utilizado pois sofre cisão homolítica a taxas de decomposição razoáveis (SANCHES, 2002). Quando comparado com outros tipos de peróxido, estudos revelaram que o DCP produz compostos com melhores propriedades mecânicas (THITITHAMMAWONG et al, 2012). A Figura 2.2 apresenta o mecanismo de decomposição do DCP.

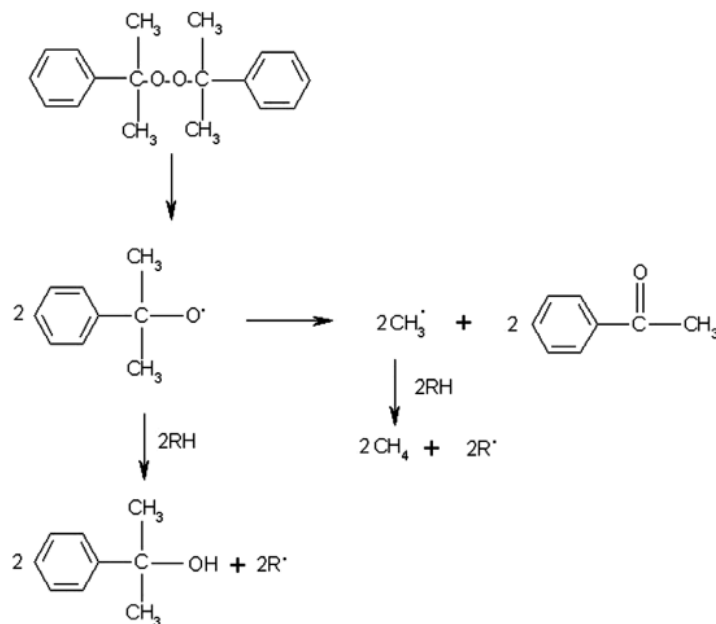


Figura 2.2 - Mecanismo de decomposição do peróxido de dicumila (DCP) (KRUZELÁ et al., 2014).

O tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) de um peróxido é o tempo necessário para que a concentração de oxigênio ativo do composto se reduza à metade. Esse tempo de meia-vida varia de acordo com a temperatura utilizada e o ideal é que o processo de reticulação seja feito em uma temperatura um pouco acima da temperatura na qual o $t_{1/2}$

do peróxido seja igual ao tempo de cura esperado. A Tabela 2.1 apresenta o $t_{1/2}$ do DCP em diversas temperaturas.

Tabela 2.1 - Tempo de meia-vida $t_{1/2}$ do peróxido de dicumila para diversas temperaturas (SANCHES, 2002).

Temperatura (°C)	Tempo de meia-vida $t_{1/2}$ (s)
180	50
190	20
200	9
210	4
220	2

2.3. NANOTUBO DE CARBONO

Os nanotubos de carbono (NTC) são materiais provenientes do carbono, bastante utilizados como carga de reforço em nanocompósitos. As partículas são tubulares e possuem diâmetro nanométrico, comprimento na ordem de micrômetros e área superficial entre $100 \sim 1315 \text{ m}^2/\text{g}$ (ZHOU et al., 2023). Eles vêm sendo bastante estudados nos últimos anos, principalmente devido à hibridização sp^2 das moléculas de carbono ao longo de sua estrutura, que resulta em uma geometria tridimensional. O ângulo entre os átomos de carbono podem ser reversivelmente distorcidos, e seus elétrons centrais atuam como elétrons livres em sua superfície. Essa combinação de características resulta em boas propriedades mecânicas, alta condutividade térmica e elétrica, combinadas com baixa densidade e alta área superficial (KRANOI et al., 2018). Além disso, sua alta razão de aspecto facilita o transporte de elétrons e a formação de rede percolada.

Os nanotubos podem ser de paredes simples (nanocilindros individuais, SWCNT) ou múltiplas (nanocilindros concêntricos, MWCNT), a depender do seu método de preparação. Os SWCNT são formados por uma única folha de carbono, com um átomo de espessura, enrolada para formar um cilindro de diâmetro próximo de 1 nm e comprimento podendo chegar a centímetros (NEGRI, 2020). Já os MWCNT são constituídos por diversos cilindros concêntricos, espaçados por décimos de nanômetros, sendo que seu

diâmetro pode variar entre 2 a 100 nm e seu comprimento na ordem de micrômetros (NEGRI, 2020). Na figura 2.3 é possível observar uma representação dos nanotubos de parede simples (a) e dupla (b).

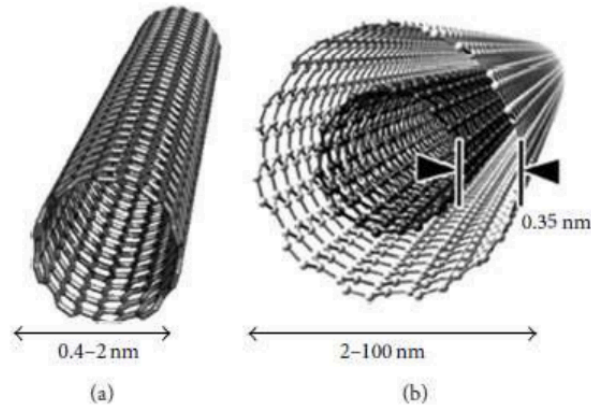


Figura 2.3 - Representação dos nanotubos de parede simples (a) e de parede múltiplas (b) (NEGRI, 2020).

Em relação aos compósitos de polímeros com NTC, um dos principais fatores é a influência da concentração das partículas de nanotubo na condutividade, de maneira a existir uma concentração crítica a partir da qual aumenta-se efetivamente a condutividade. Esse fenômeno se relaciona com a teoria da percolação, na qual esse valor crítico é chamado de limiar de percolação elétrica (p_c). Quando a concentração encontra-se abaixo deste valor, não existe um caminho a ser percorrido pelos elétrons e, por isso, a matriz polimérica isolante determina as propriedades elétricas do compósito. Acima do valor crítico os caminhos de condução de elétrons são criados e a condutividade do material cresce rapidamente. A razão de aspecto influencia na formação de rede percolada, sendo que quanto maior a razão, menor a concentração de NTC necessária para tornar o material condutor, atingindo a percolação (PINTO JÚNIOR, 2019). A Figura 2.4 representa a diferença entre uma rede polimérica sem reforço, com reforço e com formação de rede percolada.

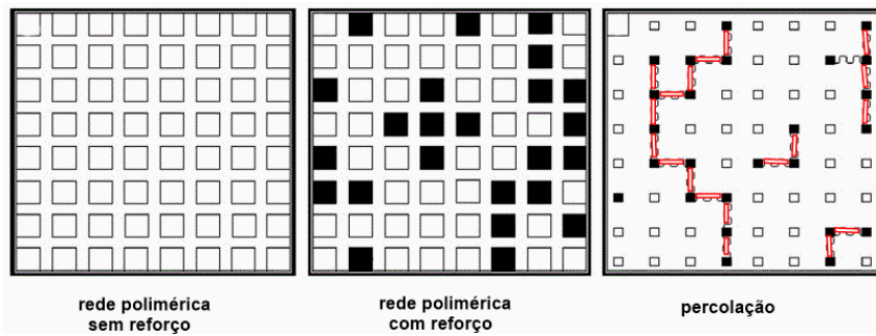


Figura 2.4 - Redes poliméricas sem reforço, com reforço e percolada (SILVA, 2017).

Um dos desafios para o desenvolvimento de compósitos de nanotubo com matriz polimérica é a dispersão do NTC, já que ele tende a formar aglomerados (SILVA, 2017). A atração entre as nanopartículas de nanotubo causada pelas forças de Van Der Waals e as fortes ligações de hidrogênio de grupos funcionais polares na superfície do NTC são as razões pelas quais as partículas possuem forte tendência a se aglomerar. Essa má dispersão das partículas na matriz pode reduzir a melhoria esperada nas propriedades mecânicas e elétricas, já que normalmente as partículas de NTC atuam na matriz polimérica como dipolos (KRANOI et al., 2018). Desta forma, um dos fatores que são muito importantes para as propriedades elétricas do compósito são os métodos de mistura que são aplicados durante o processamento. Esses métodos são determinantes para a dispersão, orientação e razão de aspecto das cargas que são incorporadas (BARBOSA, 2022).

2.3.1. Compósitos por Látex

Uma das formas mais usadas de mistura em CRCs para evitar a aglomeração das nanocargas e melhorar sua dispersão é a mistura em látex, que é uma técnica relativamente recente de incorporação. A adição de nanocarga é feita na suspensão de látex, onde as partículas de borracha (com aproximadamente 50 nm) se encontram suspensas em meio aquoso. É feita a dispersão das nanocargas em uma solução aquosa, que posteriormente é incorporada em látex.

Existe a possibilidade de aliar o seu uso com o uso da sonicação em altas potências, que é uma técnica poderosa de dispersão. A menor viscosidade do látex em relação a borracha no estado plastificado resulta em uma maior dispersão das nanopartículas e a partir do uso de ultrassom é possível melhorar a dispersão das

partículas de NTC, pois sua aplicação em meio líquido gera microbolhas de ar que explodem, promovendo energia mecânica altamente localizada que causa a desaglomeração (BARBOSA, 2022).

A sonicação laboratorial é geralmente aplicada de duas formas. A primeira é chamada de banho de sonificação comum, na qual as ondas ultrassônicas são aplicadas em um recipiente com um líquido (geralmente água) e o recipiente contendo a carga é posicionado em seu interior. Dessa forma, as ondas são transmitidas pelo meio líquido, atingindo a carga de forma indireta, resultando em homogeneidade porém com baixa eficiência energética. O segundo tipo é a sonificação por sonda, na qual a sonda de ultrassom é posicionada dentro do recipiente contendo a suspensão. Assim, a transmissão de ondas é feita de maneira mais eficiente, diretamente no meio desejado, promovendo maior eficiência energética, porém menor homogeneidade. Além disso, é necessário que se haja um cuidado maior para que não ocorra degradação das nanopartículas. A viscosidade do látex promove um efeito amortecedor nas ondas ultrassônicas, dessa maneira, a dispersão das partículas é feita sem que haja a quebra delas, permitindo que altas potências sejam utilizadas (BARBOSA, 2022).

Um outro desafio é a baixa dispersibilidade dos nanotubos de carbono em solventes ou em polímeros. Uma maneira de contornar esse problema é a adição de surfactante, que causa uma funcionalização não covalente dos nanotubos de carbono, gerando uma maior dispersão e estabilização dele em solventes polares (água, no caso da mistura em látex) (BARBOSA, 2022).

2.4. POLÍMEROS CONDUTORES

Os materiais poliméricos são fortemente associados a aplicações isolantes, já que a grande maioria possui condutividade relativamente baixa, principalmente quando comparados a outras classes de materiais. No entanto, algumas características vantajosas dos polímeros como a menor densidade, menor preço, elasticidade, flexibilidade e facilidade de processamento fizeram com que eles se tornassem alvos de diversas pesquisas que estudam formas de melhorar as propriedades elétricas destes materiais.

Alguns materiais poliméricos são capazes de alcançar uma condutividade elétrica comparável a de semicondutores ou até a de materiais metálicos, sendo denominados como polímeros condutores. Esses materiais são os polímeros conjugados, que possuem

em suas cadeias uma alternância entre ligações simples e duplas, ou unidades aromáticas. Em metais, os elétrons de uma banda parcialmente preenchida são compartilhados pelos núcleos iônicos. De maneira semelhante, os átomos da cadeia principal desses polímeros compartilham elétrons, já que os elétrons de valência que são associados às ligações simples e duplas não estão localizados. Dessa forma, as ligações do tipo π fortemente polarizadas, alternadas e com alta densidade de elétrons, são as motivações desse comportamento elétrico distinto. A banda de valência desses materiais são iguais as de polímeros isolantes, porém, eles se tornam condutores quando são dopados com impurezas. Esses polímeros condutores são semicristalinos, sendo que os principais são o poliacetileno, o politiofeno, a polianilina, o poliparafenileno, o poli-(p-fenileno vinileno) e o polipirrol (CALLISTER, 2010). A estrutura de alguns polímeros condutores pode ser observada na Figura 2.5.

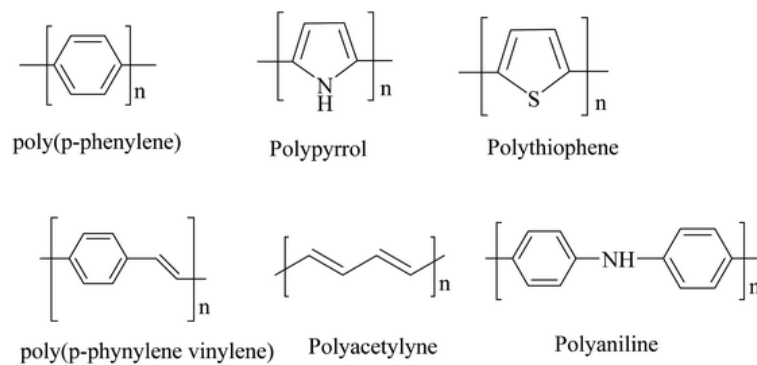


Figura 2.5 - Estrutura dos principais polímeros condutores (NAMSHEER et al., 2020).

Outra forma de se obter polímeros condutores é através da incorporação de cargas condutoras, obtendo-se compósitos com matriz polimérica e reforço condutivo. Os materiais poliméricos mais utilizados como matriz para estes compósitos são a borracha natural, o polidimetilsiloxano, o poliuretano termoplástico ou os elastômeros termoplásticos. Já os reforços condutores normalmente podem ser materiais inorgânicos (como os nanotubos de carbono ou o grafeno), nanofios metálicos, polímeros condutores (mencionados anteriormente) ou líquidos iônicos. A condutividade elétrica desses compósitos varia em função da concentração de partículas condutoras e, de acordo com a teoria da percolação, existe uma concentração crítica a partir da qual a condutividade do sistema aumenta.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

Para a realização do estudo, foi utilizado látex de borracha natural coletado a partir de clones de seringueira RRIM 600, cultivadas no Centro de Seringueira e Sistemas Agroflorestais em Votuporanga - SP. O látex foi estabilizado após a coleta com solução de NH_4OH na proporção de 4,7 % (v/v) de látex, para evitar a coagulação e preservar o material coletado. Os nanotubos de carbono utilizados são de parede múltipla, adquiridos da empresa Nanocyl S.A (Bélgica), possuem pureza de 90%, diâmetro médio de 9,5 nm e comprimento de 1,5 μm . O peróxido utilizado foi o peróxido de dicumila, doado gentilmente pela empresa Arkema (Rio Claro-SP). O surfactante empregado na preparação das amostras foi o Dodecilsulfato de sódio 90% (SDS), da empresa Synth. O ácido acético utilizado para a coagulação da borracha também foi adquirido da marca Synth.

3.2. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

3.2.2. Conteúdo de Borracha Seca

Para determinar o conteúdo de borracha seca (DRC - *Dry rubber content*) foram adicionados 20 mL de látex de borracha natural em um béquer. Para a coagulação do látex, adicionou-se a este conteúdo 0,4 mL de ácido acético, que é o valor determinado na norma para que a concentração deste ácido na solução (látex + ácido) fosse de aproximadamente 0,3 mol/L. Passadas 24 horas, observou-se que a coagulação estava lenta, portanto, adicionou-se mais 2 mL de ácido acético, de maneira que a concentração passou a ser de 2,1 mol/L. O coágulo obtido após 24 h foi lavado para remoção do ácido e posicionado na estufa a 60°C por outras 24 horas, para secagem. O processo foi realizado em triplicata.

3.2.3. Compostos com Diferentes Concentrações de Peróxido

A fim de analisar qual concentração do agente de cura que resultaria nas propriedades mais adequadas para aplicação em uma borracha condutora, foram

preparados 3 compostos em látex com diferentes concentrações de peróxido. Na Tabela 3.1, podemos observar a massa adicionada de peróxido para obter as concentrações definidas de 0,5%, 1,0% e 1,5% em 50 mL de látex.

Tabela 3.1: Massa de peróxido incorporado nas amostras para atingir as respectivas concentrações desejadas.

Concentração em massa (%)	Massa de Peróxido (g)
0,5	0,04
1,0	0,08
1,5	0,12

O peróxido foi adicionado em 10 mL de água, essa solução foi mantida no agitador magnético a 40°C por 10 minutos. A solução foi incorporada em 50 mL de látex, e a mistura foi mantida no agitador magnético a 40°C por mais 20 minutos. Passados os 20 minutos, foi adicionado 8,6 mL de ácido acético a fim de coagular a borracha. Depois de permanecer 24 horas coagulando, o composto foi lavado por 24 horas para remoção do ácido e mantido na estufa a 60°C por 24 horas para secagem.



Figura 3.1 - Coágulos formados depois da adição de ácido acético.

3.2.4. Elastômeros Condutores

Para estes materiais, as formulações das amostras foram feitas de acordo com a Tabela 3.2. É importante ressaltar que a borracha foi acrescentada na forma de látex,

sendo utilizado 100 mL de látex (que corresponde a 15,80 g de borracha seca) na composição.

Tabela 3.2 - Formulações das amostras.

Amostra	Composto	Concentração (% em massa)	Massa (g)
Sem NTC	Borracha	99,50	7,90
	Peróxido	0,50	0,04
	Surfactante	0,00	0,00
	Nanotubo	0,00	0,00
	Total	100,00	7,94
1% NTC	Borracha	98,17	15,80
	Peróxido	0,50	0,08
	Surfactante	0,33	0,05
	Nanotubo	1,00	0,16
	Total	100,00	16,10
2% NTC	Borracha	96,83	15,80
	Peróxido	0,50	0,08
	Surfactante	0,67	0,11
	Nanotubo	2,00	0,33
	Total	100,00	16,32
3% NTC	Borracha	95,50	15,80
	Peróxido	0,50	0,08
	Surfactante	1,00	0,17
	Nanotubo	3,00	0,50
	Total	100,00	16,54

Para produzir as amostras, o surfactante e o peróxido foram adicionados em um bécker contendo 30 mL de água. A solução foi mantida em um agitador magnético a 40°C durante 10 minutos (Figura 3.2a). Depois, o nanotubo de carbono foi adicionado e a solução foi novamente mantida a 40°C por 10 minutos no agitador, a fim de dispersar as partículas de nanotubo. Para que as partículas fossem desaglomeradas e dispersas de

maneira ainda mais eficaz, a solução foi colocada em um sonicador ultrassônico de sonda por 5 minutos a 600 W, resultando em um gel (Figura 3.2b).



Figuras 3.2 - (a) Sistema (água + peróxido + surfactante + nanotubos de carbono) após mistura no agitador magnético. (b) “Gel” formado pelo sistema após sonicação.

O gel formado foi incorporado em 100 mL de látex e repetiu-se os 10 minutos a 40°C no agitador, seguidos de 5 minutos no sonicador ultrassônico a 600W, a fim de dispersar os nanotubos no látex, como é possível observar na Figura 3.3.



Figura 3.3 - (a) Amostra antes e (b) depois da sonicação.

Uma amostra, com concentração de 2% de nanotubos de carbono, foi feita sem passar pela sonicação após o nanotubo ser incorporado no látex, ou seja, a sonicação foi feita apenas em meio aquoso. Dessa forma, as cargas de NTC ficaram menos dispersas do que nas outras amostras. Este efeito pode ser observado na Figura 3.4, na qual é

possível observar as partículas pretas de nanotubo dispersas no látex branco. Essa amostra será utilizada para verificar a efetividade da sonicação e será chamada de “2% NTC E”.

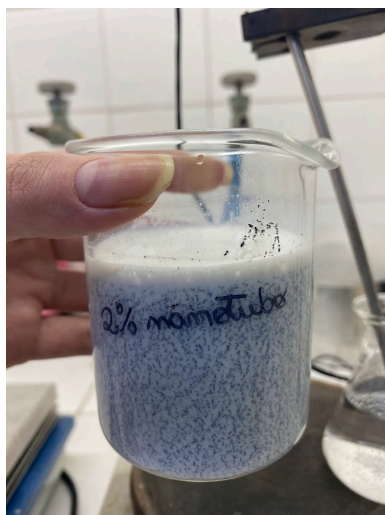


Figura 3.4 - Amostra 2% NTC E.

Na Figura 3.5, temos a amostra lado a lado com uma amostra com 1% de NTC que passou pela segunda sonicação. Podemos observar claramente que a amostra de 1% mesmo tendo menor concentração de nanotubos de carbono é mais escura, e não é possível diferenciar as partículas de nanotubos e o látex, evidenciando que a dispersão no NTC é maior.



Figura 3.5 - Amostra 2% NTC E e 1% NTC.

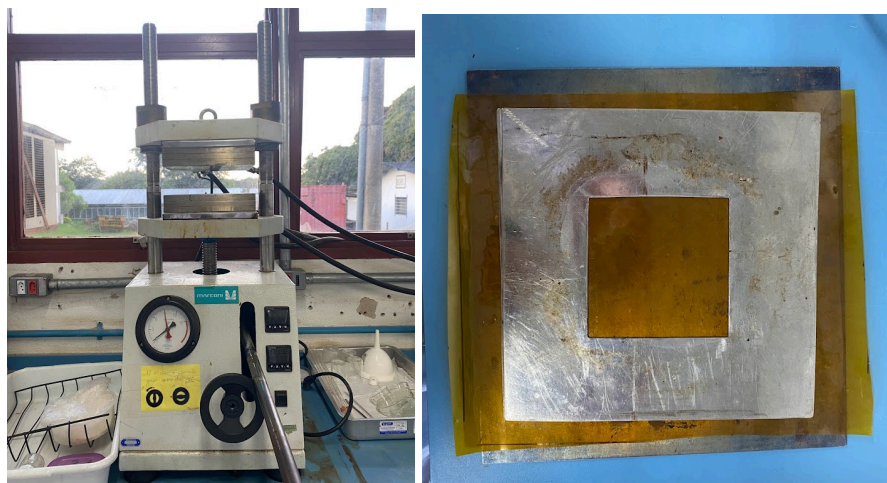
Depois de finalizadas essas etapas, adicionou-se 22,3 mL de ácido acético para que fosse possível coagular as amostras. Esse volume foi calculado para que a concentração do ácido na solução de látex fosse de 3 mol/L.

Depois de aproximadamente 24 horas coagulando, as amostras foram lavadas para remoção de todo o ácido e resíduos, cortadas em pedaços menores e armazenadas imersas em água, como observado na Figura 3.6. Esse processo foi repetido por 2 dias e depois as amostras foram mantidas por 24 horas em um forno a 60°C, para que secassem por completo.



Figura 3.6 - Coágulos imersos em água.

Depois de secas, as amostras foram prensadas. Para isso, cerca de 6 gramas de amostra foi posicionada no centro de um molde (Figura 3.7b) e prensada durante 4 minutos e 30 segundos (tempo retirado dos ensaios reométricos) em uma prensa com placas aquecidas a 180°C (Figura 3.7a), a uma pressão de 4 toneladas. A amostra foi mantida na prensa até que as placas se resfriassem até cerca de 40°C.



Figuras 3.7 - (a) Prensa. (b) Molde.

Também foi feito o processo de prensagem e reticulação em uma amostra sem adição de nanotubo e surfactante, contendo em sua formulação apenas borracha natural e 0,5% de peróxido. As amostras obtidas estão representadas na Figura 3.8.

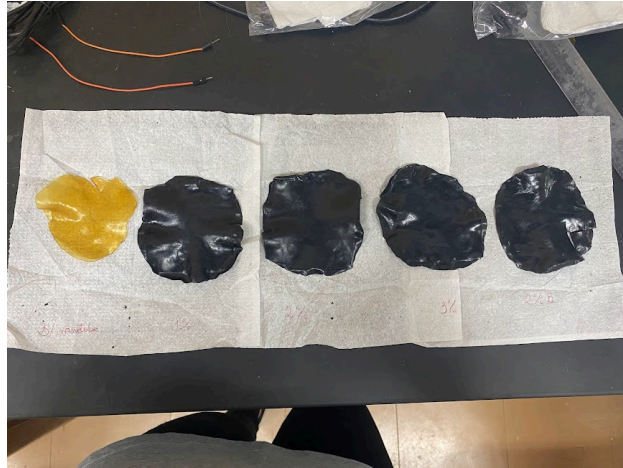


Figura 3.8 - Amostras Sem NTC, 1% NTC, 2% NTC, 3% NTC e 2% NTC E, respectivamente, depois de serem prensadas.

3.3. CONTEÚDO DE BORRACHA SECA

A análise do conteúdo de borracha seca (DRC - *Dry rubber content*) foi feita a partir de uma adaptação da norma ABNT NBR ISO 126 “Látex concentrado de borracha natural – determinação do teor de borracha seca”. O processo foi realizado em triplicata de forma a obter três amostras que foram pesadas e partir da média de peso calculada foi possível obter o DRC de acordo com a equação:

$$DRC = \frac{\text{média da massa das amostras (g)}}{\text{volume de látex (mL)} \times \text{densidade do látex (g/mL)}} \quad (\text{equação 1})$$

3.4. REOMETRIA DE DISCO OSCILATÓRIO

O ensaio de reometria de reticulação de disco oscilatório é uma análise bastante relevante e multifuncional. Em borrachas, pode ser utilizada para determinar as características de reticulação, como método de controle de qualidade no processamento ou ainda para avaliação da formulação de compostos.

O procedimento foi realizado nas amostras com diferentes concentrações de peróxido, para obter as propriedades reológicas dos compostos.

A análise foi feita em um reômetro Monsanto, a partir de uma adaptação da norma ASTM D 2084, intitulada “Standard Test Method for Rubber Property—Vulcanization Using Oscillating Disk Cure”. Uma amostra de aproximadamente 4 gramas de cada uma das composições foi analisada no reômetro de cone-placa (Figura 3.9), aquecido a 180°C por 10 minutos, com amplitude de 4°. Dessa forma, foram geradas curvas do torque ao longo do tempo.



Figura 3.9 - Reômetro de disco oscilatório Monsanto.

3.5. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)

O ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica foi realizado para que fosse possível avaliar e comparar as propriedades dielétricas das amostras com diferentes teores de nanotubo de carbono. A partir deste ensaio é possível obter diversos parâmetros e propriedades elétricas, como a condutividade elétrica (σ), em $\frac{S}{cm}$. Para isso, utiliza-se os valores gerados de impedância real (Z') e imaginária (Z''), magnitude de

impedância ($|Z|$), ângulo de fase (φ) e capacitância. Esses valores são obtidos a partir da impedância das amostras em uma determinada voltagem, frequência e espessura de amostra.

Para este ensaio utilizou-se uma faixa de frequências, variando de 10^6 até 1 Hz e amplitude de perturbação de 0,25 V. O potenciostato utilizado foi o PalmSens4 (Figura 3.10a). As amostras foram cortadas de modo a obter quadrados com lados de 0,5 cm (Figura 3.10b). Dessa forma, foi possível calcular a condutividade iônica, de acordo com a seguinte equação:

$$\sigma_i = \frac{L}{R \times A} \text{ (equação 2)}$$

Onde σ_i é a condutividade iônica ($\frac{S}{cm}$), L é a espessura da amostra (cm), R é a resistividade (ohm) e A é a área superficial da amostra (cm^2).

O valor da resistividade foi obtido pelo ajuste de dados realizado pelo método de circuitos elétricos equivalentes, através do software EIS Spectrum Analyzer (Research Institute for Physical-Chemical Problems Belarusian, State University), com o algoritmo de Powell e 1000 interações.

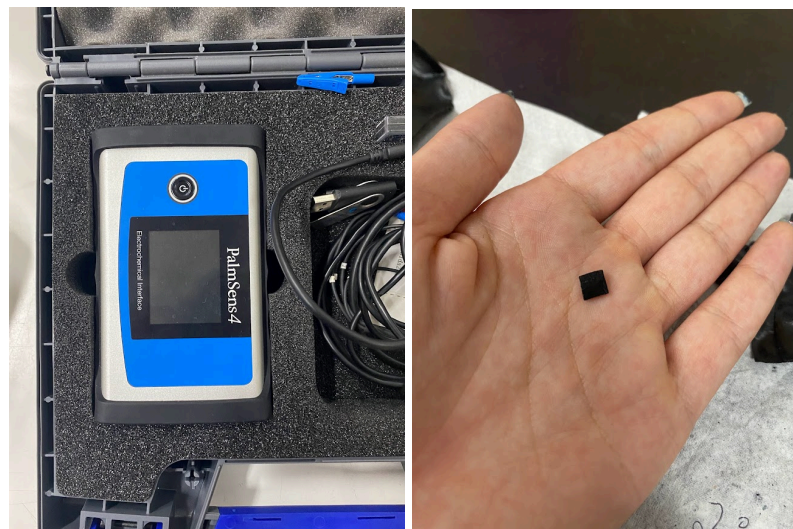


Figura 3.10 - (a) Potenciostato. (b) Amostra utilizada para a análise.

3.6. ENSAIO DE DUREZA

O ensaio de dureza foi feito baseado na norma ASTM D2240-15, sendo realizado em amostras de aproximadamente 6 mm de espessura após o empilhamento. Foram feitas cinco medidas em cada amostra, com indentações em pontos distintos, para que fosse possível obter a média. As medidas foram feitas em um durômetro tipo Shore A (Figura 3.11).



Figura 3.11 - Durômetro tipo Shore A.

3.7. RESISTÊNCIA À TRAÇÃO

A resistência à tração das formulações foi feita a partir da norma ASTM D412, em corpos de prova com aproximadamente 1 mm de espessura, em uma máquina da marca Instron, modelo 5569 (Figura 3.12). Foi utilizada uma célula de carga de 500 N e velocidade de deformação de 500 mm/min. Para cada formulação foram feitas cinco medidas.



Figura 3.12 - Máquina Instron para ensaio de tração.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. CONTEÚDO DE BORRACHA SECA

A análise do conteúdo de borracha seca foi realizada antes de todos os outros processos, já que a determinação da quantidade de borracha que está presente no látex é de grande importância para determinar a concentração dos componentes do restante da formulação. Após realizar os procedimentos, foi possível obter uma média de 3,17 g de borracha nos 20 mL de látex analisados, o que corresponde a um conteúdo de borracha seca de 15,8%.

$$DRC = \frac{3,17 \text{ g}}{20 \text{ mL} \times 1,03 \text{ g/mL}} \times 100 = 15,8\% \text{ (equação 3)}$$

De acordo com a literatura, o conteúdo de borracha seca no látex fresco normalmente se encontra entre 20 e 40% (ZHAO et al., 2010). Esse valor pode variar de acordo com a idade da seringueira, o clima do local onde ela está plantada, a época da extração da seiva, a frequência de extração, o clone, entre outros. Fatores como o uso de conservantes e diluição do látex também podem afetar o DRC (KALIL FILHO et al., 1995). Sendo assim, o DRC do látex utilizado neste trabalho está abaixo do valor padrão, devido à pré-coagulação de parte do conteúdo de borracha ocorrida pelo longo tempo de armazenamento.

4.2. CURVAS DE RETICULAÇÃO

A partir da reometria foi possível obter curvas de torque ao longo do tempo para cada uma das três amostras com diferentes concentrações de peróxido. As curvas resultantes demonstram o torque necessário para manter a oscilação em amplitude máxima ao longo do tempo. As curvas foram unidas para fins de comparação no gráfico da Figura 4.1.

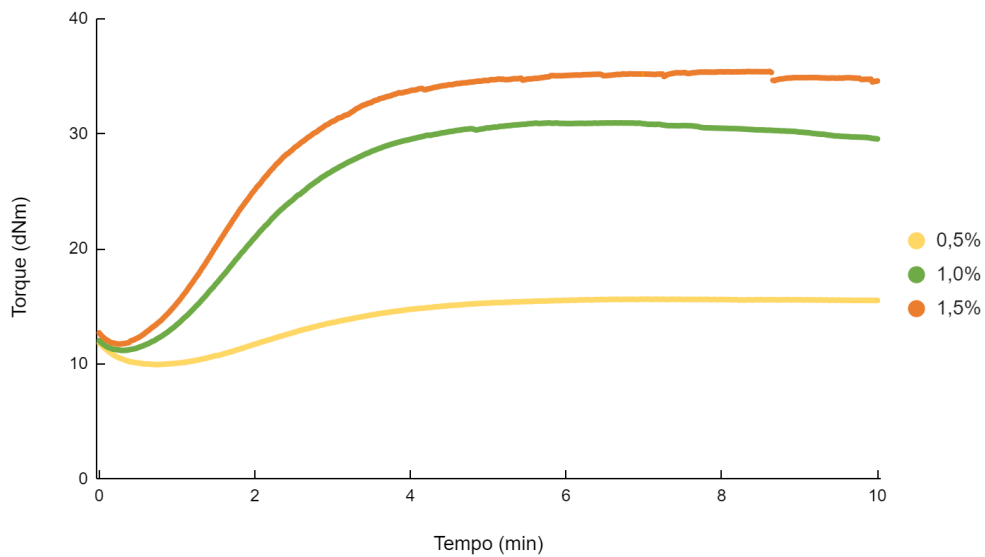


Figura 4.1 - Curvas de reticulação obtidas no reômetro.

A Tabela 4.1 mostra os valores de torque mínimo M_L , torque máximo M_{HF} e o tempo ótimo de reticulação t_{90} para cada uma das três concentrações:

Tabela 4.1 - Dados obtidos da curva de reticulação.

Concentração (%)	Torque Mínimo M_L (dNm)	Torque Máximo M_{HF} (dNm)	% de Aumento	t_{90} (s)
0,5	9,94	15,62	57%	4,49
1,0	11,17	30,94	177%	1,62
1,5	11,72	35,41	202%	1,65

É possível observar no gráfico que inicialmente todas as amostras sofreram uma queda no torque, devido ao aquecimento. Conforme o tempo passa, ocorre um aumento do torque para todas as concentrações de peróxido, o que indica um aumento do cisalhamento exercido nas amostras para que a rotação seja mantida. Isso ocorre por conta da formação de ligações cruzadas e consequente aumento da rigidez da borracha conforme ela vai sendo aquecida e o processo de cura vai se desenvolvendo.

A concentração de 1,0% teve um aumento de 177% no torque, ou seja, quase triplicou. Já a de 1,5% teve aumento de 202%, ou seja, triplicou. A amostra com concentração de 0,5% de peróxido foi a que apresentou o menor aumento no torque

(57%), sendo que o máximo atingido foi de 15,62 dNm e, dessa forma, foi a concentração que obteve o menor aumento na rigidez. Assim, podemos classificar as amostras de acordo com sua rigidez de maneira crescente, obtendo a seguinte ordem: 0,5% < 1,0% < 1,5%.

O tempo ótimo de reticulação das amostras com 1,0% e 1,5% de peróxido foram bem parecidos e bem menores do que o t_{90} da amostra com 0,5%, mais um indicador de que a amostra com menor concentração de DCP possui menor densidade de ligações cruzadas, portanto, menor rigidez. Também foi possível observar essa rigidez crescente no aspecto visual e tátil. Quanto mais rígida a amostra, mais quebradiça e menos elástica ela era, as amostras com maiores teores de peróxido se quebraram em pedaços com o manuseio, como podemos observar na Figura 4.2:



Figura 4.2 - Amostras de borracha natural com concentração de peróxido de 0,5%, 1,0% e 1,5%, respectivamente.

A rigidez é uma propriedade que afeta a deformação elástica dos materiais, dessa forma, quanto maior for a rigidez, menor será a capacidade do elastômero de sofrer maiores deformações. Para a aplicação como elastômero condutor, é desejado que a borracha seja maleável e elástica. Como as borrachas com concentrações de 1,0% e 1,5% ficaram muito frágeis e quebradiças, a concentração selecionada foi a de 0,5% de peróxido.

O t_{90} da concentração de 0,5% de peróxido, equivalente a 4,49 segundos, foi utilizado como tempo de reticulação. Portanto, as amostras com NTC foram prensadas e aquecidas em 180°C durante esse intervalo de tempo.

4.3. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)

O ensaio de espectroscopia de impedância elétrica foi realizado para que fosse possível avaliar o efeito da concentração de nanotubos de carbono na condutividade elétrica do compósito elastomérico.

O gráfico de Bode, representado na Figura 4.3, apresenta variação da magnitude de impedância (Z) com a redução da frequência. É possível observar que, quanto maior o teor de NTC, menor são os valores de impedância das amostras. Isso acontece porque a impedância é uma medida da resistividade elétrica dos compostos, dessa forma, quanto menor a concentração de nanotubos maior será a impedância e a resistência, e menor será a condutividade elétrica.

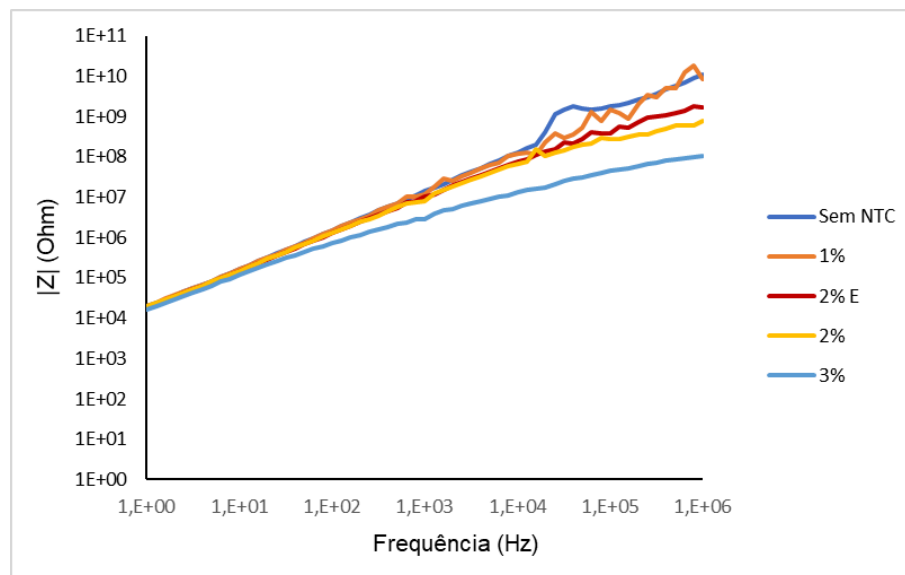


Figura 4.3 - Gráfico de Bode.

As Figuras 4.4 e 4.5 apresentam o gráfico de Nyquist, no qual semicírculos são formados quando as amostras analisadas são condutivas, apresentando menor impedância. O diâmetro do semicírculo é proporcional à resistividade das amostras, ou seja, quanto menor a resistividade, menor será o semicírculo, e vice-versa. É possível observar que nenhuma das amostras apresentou curvas em formato de semicírculo, dessa forma, entende-se que as amostras são semicondutoras.

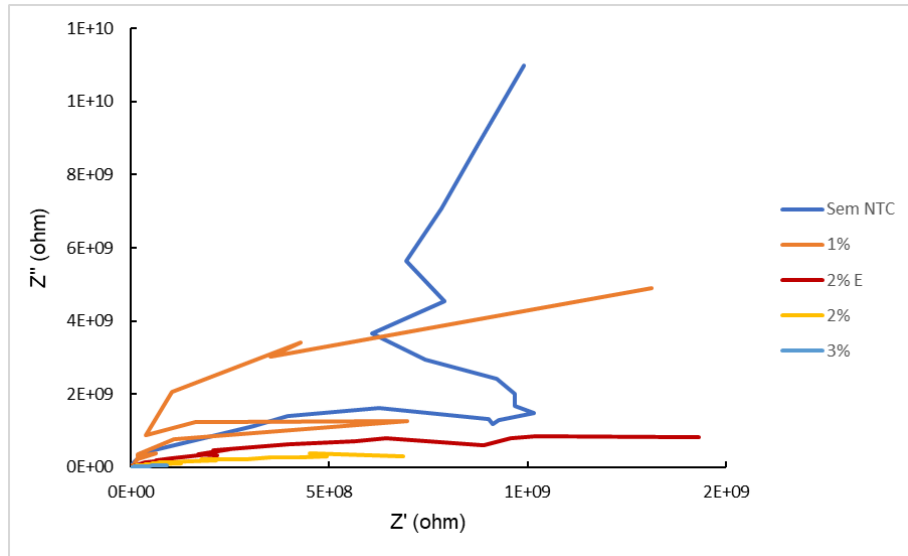


Figura 4.4 - Gráfico de Nyquist.

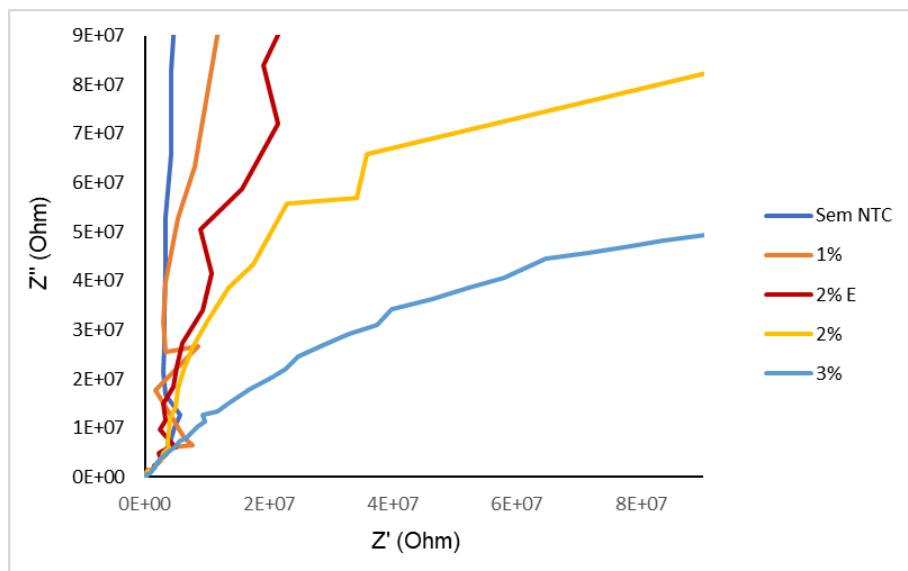


Figura 4.5 - Ampliação da faixa de altas frequências do ensaio.

A amostra 3% NTC apresentou resultados de impedância em megaohm, enquanto os resultados de todas as outras amostras foram apresentados em gigaohm, isso evidencia a menor impedância da amostra com maior concentração de nanotubos.

A partir do gráfico de Nyquist é possível obter um circuito elétrico equivalente (CEE), que representa os mecanismos de transporte e acúmulo de elétrons em nanocompósitos. É possível observar na Figura 4.6 o CEE utilizado para obter os dados das amostras, onde R_1 representa a resistividade do nanotubo de carbono e C_1

representa a capacitância não ideal, que é resultante da matriz polimérica isolante de borracha natural.

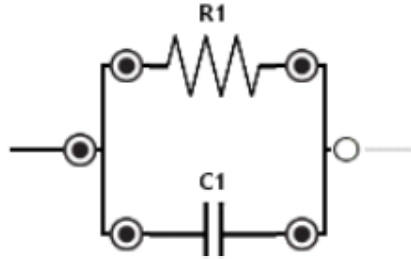


Figura 4.6 - Circuito elétrico equivalente utilizado no ajuste de dados.

Os valores de R1 e C1 obtidos através do fitting desse circuito estão apresentados na tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Valores de R1 e C1 do circuitos.

Amostra	R1 (ohm)	C1 (nF)
Sem NTC	1,0E+11	0,014
1% NTC	1,90E+10	0,014
2% NTC E	1,0E+9	0,020
2% NTC	2,9E+8	0,017
3% NTC	1,7E+7	0,042

Dessa forma, foi possível calcular a condutividade iônica, de acordo com a equação:

$$\sigma_i = \frac{L}{R \times A} \quad (\text{equação 4})$$

Onde σ_i é a condutividade iônica ($\frac{S}{cm}$), L é a espessura da amostra (cm), R é a resistividade (ohm) e A é a área superficial da amostra (cm²).

Tabela 4.3 - Espessura, área superficial, resistividade elétrica e condutividade elétrica das amostras.

Amostra	Área superficial (cm²)	Espessura (cm)	Resistividade (ohm)	Condutividade (S/cm)
Sem NTC	0,25 cm ²	0,090 ± 0,001	1,00E+11	3,61E-12
1% NTC	0,25 cm ²	0,102 ± 0,000	1,90E+10	2,14E-11
2% NTC E	0,25 cm ²	0,105 ± 0,000	1,00E+09	4,20E-10
2% NTC	0,25 cm ²	0,106 ± 0,001	2,90E+08	1,47E-09
3% NTC	0,25 cm ²	0,107 ± 0,001	1,70E+07	2,52E-08

É possível observar pela Tabela 4.3 e pela Figura 4.7 que a condutividade cresceu em diferentes taxas conforme se aumentou a concentração dos nanotubos, sendo que para quase todas as formulações o aumento de 1% na concentração refletiu em um aumento de uma ordem de grandeza na condutividade. Entre as amostras com 1 e 2% de NTC a taxa de crescimento foi maior, a condutividade aumentou duas ordens de grandeza. A amostra com 3% de concentração em massa de nanotubos apresentou condutividade quatro ordens de grandeza maior em relação à amostra pura.

Comparando as amostras 2% NTC e 2% NTC E, sabemos que as composições delas são iguais, porém a 2% NTC E não passou pela etapa de sonicação no látex durante sua preparação. A condutividade da amostra 3% NTC aumentou em duas ordens de grandeza em relação a 2% NTC. Comparando a 3% CNT com a 2% NTC E, a condutividade aumentou apenas uma ordem de grandeza, um aumento bem menor. Isso evidencia como a etapa de sonicação no látex teve um efeito bastante importante na dispersão das cargas, afetando indiretamente a condutividade elétrica do material e a percolação.

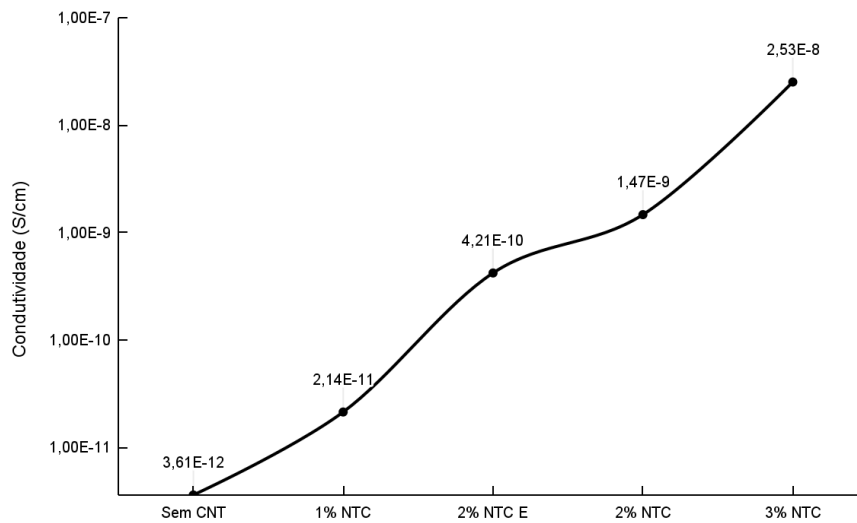


Figura 4.7 - Gráfico de condutividade por amostra.

4.4. ENSAIOS MECÂNICOS

Na Tabela 4.4 encontram-se as médias dos resultados obtidos durante o ensaio de tração. A Figura 4.8 representa as curvas obtidas no ensaio de tração e a Figura 4.9 elucida a média dos resultados obtidos pelo ensaio de dureza.

Tabela 4.4 - Dados com desvio padrão obtidos pelo ensaio de tração.

Amostra	Resistência à tração (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo a 100% de deformação (MPa)
Sem NTC	1,09 ± 0,30	176,06 ± 20,61	0,66 ± 0,12
1% NTC	1,31 ± 0,22	265,68 ± 36,53	0,51 ± 0,06
2% NTC E	1,81 ± 0,22	257,43 ± 16,44	0,64 ± 0,04
2% NTC	1,91 ± 0,32	219,52 ± 26,22	0,86 ± 0,07
3% NTC	2,36 ± 0,40	191,62 ± 43,24	1,36 ± 0,25

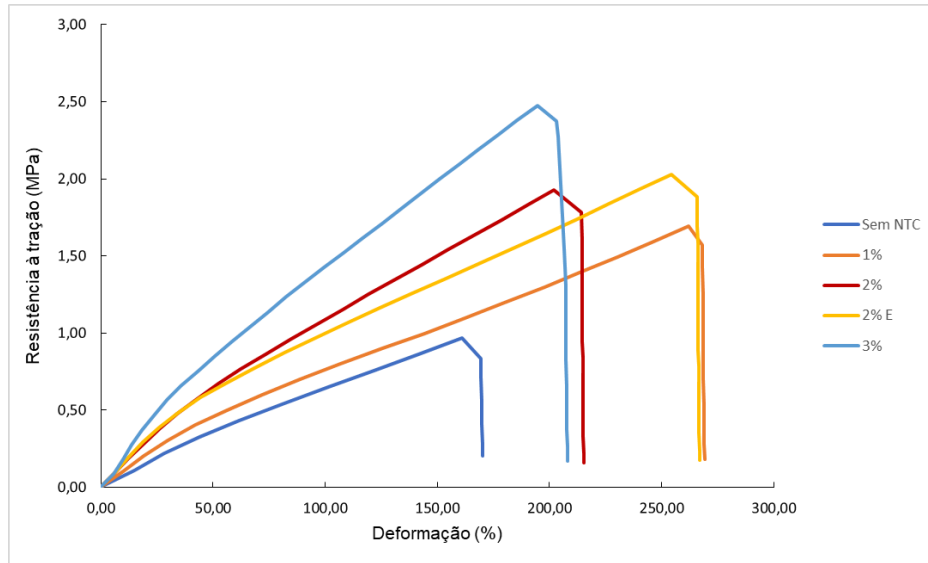


Figura 4.8 - Curvas representativas do ensaio de tração.

A partir dos dados é possível observar que o aumento da concentração de nanotubos de carbono ocasiona em um aumento nas propriedades de resistência à tração, dureza e módulo. Esse aumento era esperado, visto que os nanotubos de carbono possuem propriedades mecânicas superiores às da borracha natural, dessa forma, reduzem a deformação máxima da matriz, resultando em nanocompósitos mais rígidos (NEGRI, 2020). Como destaque, a amostra 3% NTC apresentou resistência à tração 116% maior em relação à amostra pura. Ainda comparando as duas, a dureza foi 25% superior e o módulo a 100% de deformação apresentou um valor 106% maior.

Além disso, observa-se que inicialmente o alongamento na ruptura se eleva, porém à medida que as concentrações aumentam, essa propriedade reduz progressivamente. Isso ocorre porque as cargas nanométricas atuam como ancoramentos na matriz polimérica, restringindo sua movimentação (COSTA et al., 2007).

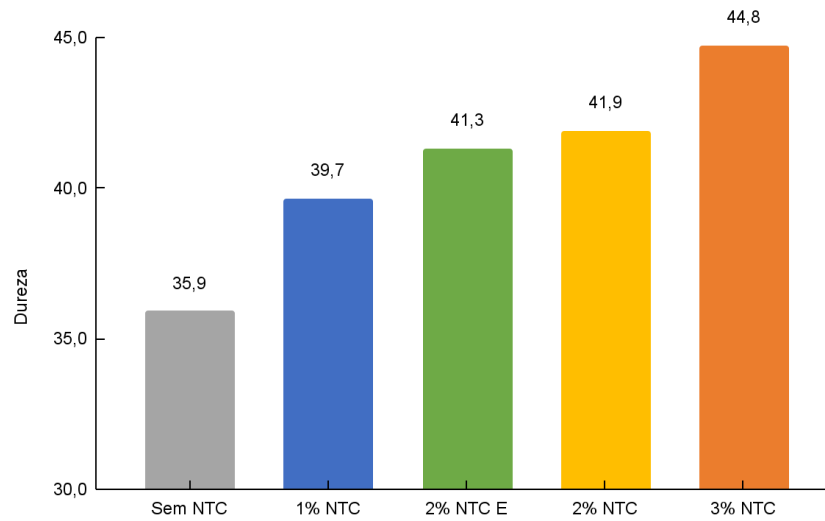


Figura 4.9 - Gráfico de dureza média por amostra.

Em relação aos compostos com 2% de concentração de nanotubos, o composto 2% NTC apresentou dureza e resistência à tração apenas 1,41% e 5,5%, respectivamente, superiores às do composto 2% NTC E. Dessa forma, podemos inferir que a menor dispersão da amostra 2% NTC E não influenciou muito em suas propriedades mecânicas.

5. CONCLUSÃO/CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste estudo, foram produzidas amostras de borracha natural com três concentrações distintas de peróxido de dicumila, para que fosse possível analisar, através de reometria, qual concentração traria as propriedades reológicas mais adequadas para a produção de um nanocompósito. Escolhida a concentração de DCP, foram sintetizadas amostras de nanocompósitos de borracha natural com nanotubos de carbono em diferentes concentrações, com o objetivo de avaliar o efeito da concentração de nanocargas nas propriedades elétricas e mecânicas dos nanocompósitos. Durante o preparo de amostras, foram realizadas etapas de sonicação ultrassônica, a fim de aumentar a dispersão dos nanotubos de carbono pela matriz polimérica. Uma amostra foi produzida sem uma dessas etapas, para verificar a efetividade do processo. Para avaliar as propriedades mecânicas foram feitos ensaios de tração e dureza, e para avaliar as propriedades elétricas foi feita uma espectroscopia de impedância eletroquímica.

Em relação às amostras de BN com diferentes concentrações de DCP, a amostra com 0,5% de peróxido foi a que obteve o menor aumento de torque, ou seja, teve menor aumento na rigidez porque formou menos ligações cruzadas. Dessa forma, essa amostra foi a única que não ficou frágil e quebradiça. Como o nanocompósito elastomérico condutor deve ser maleável e elástico, essa concentração foi a escolhida para produzi-los.

Na espectroscopia de impedância, através dos gráfico de Bode, foi possível observar que a impedância das amostras foi gradualmente reduzindo para as amostras com maiores teores de NTC, ou seja, a resistividade elétrica diminuiu e a condutividade aumentou com o aumento da concentração de nanotubos. O gráfico de Nyquist apresentou as curvas de impedância real e imaginária das amostras, sendo que nenhuma delas formou semicírculo, o que indica que as amostras são semicondutoras. Através dos circuitos elétricos equivalentes pode-se obter os valores de resistência e calcular a condutividade dos nanocompósitos, confirmando o aumento da condutividade em várias ordens de grandeza, convergente com o aumento da concentração de nanocarga.

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos, avaliadas por ensaio de tração e de dureza, semelhantemente apresentaram uma melhoria à medida em que a concentração de cargas aumentou. A resistência à tração, módulo a 100% de deformação e dureza aumentaram substancialmente para todas as amostras, fato que era esperado uma vez que as propriedades mecânicas do NTC são superiores. Em destaque, a resistência à tração da amostra 3% NTC duplicou em relação à amostra pura. No entanto,

devido à restrição na mobilidade das cadeias ocasionada pelo ancoramento proporcionado pelos nanotubos, o alongamento na ruptura decresceu.

Em relação às amostras 2% NTC e 2% NTC E, como era esperado, foi possível observar que a etapa adicional de sonicação afetou efetivamente a dispersão das cargas nanométricas e indiretamente a formação de rede percolada, de maneira que as propriedades elétricas do composto 2% E foram bem inferiores às do 2%. A condutividade elétrica da amostra com menor dispersão foi cerca de 2,5 vezes menor do que a da amostra que passou por todas as etapas de sonicação. Em relação às propriedades mecânicas não houve diferença substancial.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Rubber Property—Vulcanization Using Oscillating Disk Cure. West Conshohocken, 2001. 12 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR ISO 126: Látex concentrado de borracha natural - Determinação do teor de borracha seca. Rio de Janeiro, 2011a.

Associação de Engenharia, Arquitetura e Agronomia de Ribeirão Preto (AEAARP). São Paulo é o maior produtor de borracha do Brasil. Ribeirão Preto, maio de 2023. Disponível em: Link . Acesso em: 17 dez. 2023.

BARBOSA R. et al. Improving the swelling, mechanical, and electrical properties in natural rubber latex/carbon nanotubes nanocomposites: Effect of the sonication method. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, e52325.

BARBOSA, R. Desenvolvimento de novos compostos de borracha natural a partir da desvulcanização em extrusora com rosca dupla. 2017. 177 p. Dissertação (Mestrado, Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2017.

BARBOSA, R. Desenvolvimento, caracterização e desempenho de novos eletrodos para dispositivos eletromecânicos baseados em nanocompósitos elastoméricos condutores tratados por plasma. 2022. 195 p. Tese (Doutorado, Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2022.

CALLISTER, W. D. *Materials Science and engineering: an introduction*. 8 ed. John Wiley & Sons, Inc., 2010. 845 p.

COSTA, L. C. et al. Influência nas propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno virgem/reciclado com diferentes tipos de carga reforçantes. 9° CBPOL, 2007.

DOMICIANO, F.; Secretaria de Agricultura de São Paulo estuda a criação de consórcio para pesquisa com seringueira. IAC SP, 2012. Disponível em: Link. Acesso em: 5 de dez. de 2023.

GIREESH, T.; MEENAKUMARI, T.; MYDIN, K. K. Fast track evaluation and selection of *Hevea brasiliensis* clones from a clonal nursery. *Industrial Crops and Products*, v. 103, set. 2017, p. 195-201.

GOMES, D. M. et al. Estudo de relaxações dielétricas e dinâmico-mecânicas da borracha natural por meio das técnicas de DMTA E TSC. *Revista Matéria*, v. 14, n. 4, pp. 1134 – 1145, 2009.

GONÇALVES, P. S CARDOSO, M. Origem e domesticação da seringueira. *O Agrônomo*, Campinas, 1987, p. 277-87.

HAAG, C.; As Sementes da Discórdia. *Revista FAPESP*, 2009. Disponível em: Link. Acesso em: 5 de dez. de 2023.

INTERNATIONAL LABOUR ORGANIZATION. ICSC 1346: Dicumyl peroxide. out. 1999. 1p.

KALIL FILHO, A. N. et al. Qualidade da borracha e teor de borracha seca (DRC) do látex de clones amazônicos de seringueira. *Rev. UA. Série: Ciências Agrárias*, v. 4, n. 1, p. 47-56, jan. 1995.

KRANOI, A. et al. Influence of critical carbon nanotube loading on mechanical and electrical properties of epoxidized natural rubber nanocomposites, *Polymer Testing*, v. 66, abr. 2018, p. 122-136.

KRUZELÁ J., SÝKORA R., HUDEC, I. Peroxide vulcanization of natural rubber. Part I: Effect of temperature and peroxide concentration. *Journal of Polymer Engineering*. v. 34, n. 7, jan. 2014, p. 617-624.

MAIA, D. L. H. Reações de maleinização do óleo de mamona na presença de iniciadores de radicais livres. 2016. 82 p. Dissertação (Mestrado, Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

Mordor Intelligence. Relatório de mercado borracha natural. Disponível em: Link. Acesso em: 17 dez. 2023.

NAMSHEER, K., ROUT C. S. Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications. *Royal Society of Chemistry*, v. 11, dez. 2020, p. 5659–5697.

NEGRI, R. B. P. Otimização do desempenho mecânico de elastômeros nitrílicos a partir da produção de compósitos de nanotubos de carbono. 2020. 110 p. Dissertação (Mestrado, Engenharia Mecânica) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2020.

RIPPEL, M. M.; BRAGANÇA, F. C.; Borracha Natural e Nanocompósitos com Argila. *Química Nova*, v. 32, n. 3, 2009, p. 818-826.

SALATI, P. De onde vem o que eu uso: borracha tem origem em árvore nativa da Amazônia, mas maior produção fica em SP. Disponível em: Link. Acesso em: 17 dez. 2023.

SANCHES, P. R. Avaliação das propriedades do polietileno de alta densidade produzido com catalisador Ziegler-Natta submetido à extrusão reativa com peróxidos orgânicos. 2002. 92 p. Dissertação (Mestrado - Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

SILVA, M. J. Estudo da Influência da Composição Química nas Propriedades da Borracha Natural dos Novos Clones de Seringueira RRIM 711, RRIM 926 e RRIM 937. 2017. 85 p. Dissertação (Mestrado, Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2017.

SILVA, T. F. Nanocompósitos de borracha natural e nanocarbonos. 2017. 81 p. Dissertação (Mestrado, Polímeros e Nanomateriais) - Universidade de Brasília, Brasília, 2017.

TAMBOLI, S. Crosslinked polyethylene. *Indian Journal of Chemical Technology*. Mumbai, v. 11, p. 853 - 864, nov. 2004.

WHITE, J. R.; DE S. K. *Rubber Technologist's Handbook*. 1. Ed. Shawbury: Rapra Technology Limited, 2001. 598 p.

WISNIEWSKI, A. Coagulação espontânea do látex de seringueira. EMBRAPA, 1953. Disponível em: [Link](#). Acesso em: 5 de dez. de 2023.

ZHAO, Z. et al. A novel measurement system for dry rubber content in concentrated natural latex based on annular photoelectric sensor. *International Journal of Physical Sciences*, v. 5, n. 3, p. 251-260, mar. 2010.

ZHOU X., WU L., WANG J., Recent developments in conductive polymer composites for fused deposition modeling, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 174, nov. 2023, n. 107739.