

**NATÁLIA GARROTE DE BARROS**

**ÓXIDO DE GRAFENO: ESTRATÉGIAS DE SÍNTESE E DE REDUÇÃO E SUA  
INCORPORAÇÃO EM COMPOSTOS DE EPDM**

**São Paulo**

**2022**

**NATÁLIA GARROTE DE BARROS**

**ÓXIDO DE GRAFENO: ESTRATÉGIAS DE SÍNTESE E DE REDUÇÃO E SUA  
INCORPORAÇÃO EM COMPOSTOS DE EPDM**

Versão Corrigida

Tese apresentada à Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo para a obtenção  
do título de Doutora em Ciências.

**São Paulo**

**2022**

**NATÁLIA GARROTE DE BARROS**

**ÓXIDO DE GRAFENO: ESTRATÉGIAS DE SÍNTESE E DE REDUÇÃO E SUA  
INCORPORAÇÃO EM COMPOSTOS DE EPDM**

Versão Corrigida

Tese apresentada à Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo para a obtenção  
do título de Doutora em Ciências.

Área de Concentração:  
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ticiane Sanches  
Valera

**São Paulo  
2022**

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 09 de setembro de 2022

Assinatura do autor:

Natalia Garrote de Barros

Assinatura do orientador:

Liciane Sanchez Valera

### Catálogo-na-publicação

Barros, Natália Garrote de

ÓXIDO DE GRAFENO: ESTRATÉGIAS DE SÍNTESE E DE REDUÇÃO E SUA INCORPORAÇÃO EM COMPOSTOS DE EPDM / N. G. Barros -- versão corr. -- São Paulo, 2022.

154 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.óxido de grafeno 2.óxido de grafeno reduzido 3.agente compatibilizante 4.nanocompósitos 5.composto de EPDM I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

À minha família que amo muito

## AGRADECIMENTOS

À Deus e a toda a minha família. Aos meus pais por terem me trazido à vida. À minha mãe, por acreditar e confiar em mim (quero poder sempre honrar todo este amor e dedicação que você teve). Ao meu irmão (foi uma felicidade sem tamanho quando você chegou às nossas vidas, você não imagina quão especial você é para mim e como quero te ver feliz!!!). Ao meu tio, por ser esta pessoa em que posso confiar em todos os momentos. À minha avó, que apesar de suas limitações aos seus 91 anos, ainda dá exemplo de garra pela vida.

Não posso deixar de mencionar meu marido. Quero agradecer toda dedicação pela nossa união, todo apoio e incentivo que sempre me dá para eu conquistar meus objetivos. Você é especial demais, que sorte a minha de ter você como meu marido.

À professora Dra. Ticiane Sanches Valera, pela orientação, apoio, conversas e confraternizações. Obrigada por ter me acolhido, me ensinado, pela paciência e, principalmente, pela amizade. Sua incansável ajuda fez com que todas as discussões fossem memoráveis e de profundo aprendizado.

Ao professor Dr. Samuel Marcio Toffoli, por ter discutido e revisado os artigos científicos. Obrigada pelo apoio e discussões que foram essenciais para o completo entendimento dos resultados obtidos.

Ao professor Dr. Leonardo Gondin, por ter me apoiado e me ajudado com acelerador de feixe de elétrons, item crucial e determinante no presente trabalho. Muito obrigada!

À Dra. Flavia Leticia Silva Freitas, pela excelente ajuda na revisão da tese e parceria na publicação do artigo científico. Também aprendi muito contigo! Obrigada por tudo e, também, pela amizade.

Ao professor Dr. Evaldo Jose Corat (que gentilmente realizou as análises de MEV no INPE) e ao Veríssimo (que realizou a metalização de tais amostras no SENAI).

Ao professor Dr. Antonio José Piantino Ferreira e a Dra. Claudete Serrano Astolfi Ferreira, da Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia da USP, que me concederam a utilização do liofilizador, etapa também muito importante do presente trabalho.

Ao professor Dr. Marcio Yee, da Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP), por toda a ajuda prestada, inclusive na realização do DRX.

Ao professor Dr. Hélio Wiebeck, por ter revisado minha qualificação.

A todos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PMT) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP) e aos seus funcionários.

Ao Djalma do Ipen (pela ajuda na execução de algumas análises), ao Vitor do PMT (por ter intermediado quanto à utilização do moinho de alta energia), ao Igor Abe do Departamento de Engenharia Elétrica da USP (por executar as análises de Raman), ao Daniel do PMT (pelas realizações das análises de MEV), ao Felipe do laboratório de organocatálise e síntese orgânica do Instituto de Química da USP (pelo fornecimento de parte do reagente de THF) e à estimada Beth do Ipen (que sempre me recebeu com um lindo sorriso ao me ajudar a fazer a redução por feixe de elétrons).

Aos meus queridos amigos do Laboratório de Polímeros. Obrigada a todos vocês por terem deixado esta trajetória mais alegre. Ao Abel (super parceiro), Carla (me ensinou muito sobre os equipamentos do laboratório), Eder (me ajudou a conseguir algumas análises laboratoriais), Kleber (conhece todos os equipamentos do laboratório como ninguém) e a todos aos demais amigos, como Hugo, Sandra e Gibran! Obrigada também aos que já fizeram parte deste grupo tão especial, como Letícia, Pâmela, Lucas, Suellen e Anita.

Às empresas Nacional Grafite e ExxonMobil, pela doação dos materiais utilizados nesse trabalho.

À todas as pessoas dedicadas à ciência que me ajudaram!

Nada do que é feito por amor é pequeno

Chiara Lubich



## RESUMO

Um dos métodos mais promissores para obtenção do grafeno em maior escala é por meio da oxidação da grafita, que gera o óxido de grafite, seguida por exfoliação à oxido de grafeno (GO), e posterior processo de redução, obtendo o óxido de grafeno reduzido (rGO). Vale ressaltar, no entanto, que a qualidade, estrutura e propriedades do grafeno são altamente dependentes das condições dos processos de oxidação e redução, e vários trabalhos na literatura descrevem esses processos, tornando difícil avaliar e comparar as metodologias empregadas, do ponto de vista da produção em larga escala. O presente trabalho teve como objetivo propor protocolos para obtenção do GO e rGO, a fim de viabilizar sua utilização como nanocargas, em compostos de EPDM (terpolímero de etileno-propileno-dieno). Assim, todos os protocolos de produção, da grafita ao GO, foram adaptados para aumentar a escala de produção e assegurar sua adequada oxidação, e são uma contribuição deste trabalho. Quanto aos métodos de redução, foram investigados desde os métodos tradicionais, as reduções térmica e química, até os mais recentes, utilizando radiação ionizante, por meio de raios gama e feixe de elétrons. Ao comparar as técnicas de redução, foram observadas diferenças significativas na eficiência do processo e nas características das partículas de rGO. Embora as reduções térmica e química sejam métodos de redução eficazes, a térmica gera grande perda de material, enquanto a química pode envolver o uso de compostos químicos perigosos. Por outro lado, os processos de redução por radiação ionizante, além de rápidos e eficazes, permitem um controle do grau de redução por ajuste da dose de radiação. Quanto aos nanocompósitos, avaliou-se o efeito do GO e rGO, com e sem adição do anidrido maleico (AM), nas características de vulcanização e nas propriedades mecânicas do EPDM. A adição de GO e rGO em compostos de EPDM afetou sua vulcanização: as reações de vulcanização foram mais lentas nos nanocompósitos com adição de GO do que nos com adição de rGO, e a presença de anidrido maleico retardou, ainda mais, essas reações. Os nanocompósitos com adição de AM, contendo GO ou rGO, apresentaram melhorias nas propriedades mecânicas, de cerca de 18 e 11%, para o alongamento, e de 5 e 20%, para a resistência à tração, respectivamente, em relação aos mesmos nanocompósitos sem adição de AM. Por fim, o AM desempenhou um papel efetivo como compatibilizante entre o GO ou o rGO e a matriz de EPDM, aumentando a afinidade físico-química entre as nanocargas e a matriz e, conseqüentemente, o grau de dispersão das nanocargas no composto.

Palavras chaves: óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido, agente compatibilizante, nanocompósitos e composto de EPDM.

## ABSTRACT

**BARROS, N. G. Graphene oxide: synthesis and reduction strategies and its incorporation in EPDM compounds.** 2022. Tese (Doutorado em Ciências-Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.)

*One of the most promising methods of obtaining graphene on a large scale is through graphite oxidation process to produce graphite oxide, followed by oxidation to graphene oxide (GO), and reduction to obtain reduced graphene oxide (rGO). It is worth mentioning, however, that the quality, structure, and properties of graphene are highly dependent on the oxidation and reduction processes conditions. There are numerous reports documenting a variety of forms of GO and rGO production in the literature, making it quite difficult to assess and compare these strategies from the perspective of large-scale production. In this context, the present work aimed to propose protocols for preparing GO and rGO, in order to enable their use as nanofillers, in EPDM (ethylene-propylene-diene terpolymer) compounds. Therefore, all production protocols, from graphite to GO, were adapted to increase production scale and ensure their proper oxidation and are a contribution of this work. As for the reduction methods, they were investigated from the traditional methods, thermal and chemical reductions, to the most recent ones, ionizing radiation reduction by gamma rays and electron beam (e-beam). When comparing the GO reduction techniques, dramatic differences in the efficiency, and the GO particle characteristics, were observed. Although thermal and chemical reductions are effective reduction methods, the thermal process renders great weight losses, whereas the chemical process may involve the use of hazardous chemical compounds. On the other hand, the ionizing radiation reduction processes, besides being fast and effective, allow an easier control of reduction degree by adjusting the radiation dose. As for the nanocomposites, the effect of GO and rGO, with and without maleic anhydride (MAH) addition, on the vulcanization characteristics and mechanical properties of EPDM was evaluated. The addition of GO and rGO to EPDM compounds affected the vulcanization characteristics: the curing reactions were slower for the nanocomposites with GO addition than in those with rGO addition, and the presence of maleic anhydride delayed these reactions even further. The addition of MAH improved the mechanical properties of the nanocomposites containing GO or rGO, with enhancements in elongation by 18 and 11% and in tensile strengths by 5 and 20%, respectively, compared to those for unfunctionalized nanocomposites. Finally, MAH had an effective function as a compatibilizer between GO or rGO and the EPDM matrix, increasing the physicochemical affinity between the nanofillers and the matrix, consequently providing a higher dispersion degree of the nanofillers in the compound.*

*Keywords: graphene oxide, reduced graphene oxide, compatibilizing agent, nanocomposites, EPDM compound.*

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – (a) Grafeno, evidenciando que este pode formar: (b) um fulereno; (c) ser enrolado na forma de um nanotubo; ou (d) ser empilhado formando a grafite.....	28
Figura 2 – Representação esquemática de uma folha de grafeno. ....	30
Figura 3 – Representação esquemática da origem do grafeno a partir da grafite e a peculiar estrutura da (a) grafite e o (b) grafeno. ....	30
Figura 4 – Métodos de produção de grafeno. ....	31
Figura 5 – Processo de obtenção do GO pelo método de Hummers. ....	34
Figura 6 – Mecanismo de reação de oxidação com $Mn_2O_7$ proposto por Trömel e Russ. ....	36
Figura 7 – Modelo proposto por Lerf-Klinowski, indicando a (a) presença ou (b) ausência dos grupos carboxílicos. ....	37
Figura 8 – Cetonas, álcoois e lactonas no GO. ....	37
Figura 9 – Estrutura proposta pelos autores Aliyev <i>et al.</i> da folha de óxido de grafeno. ....	38
Figura 10 – (1) Oxidação da grafite (coloração preta) para obtenção do óxido de grafite (cinza), evidenciado pela maior distância entre as folhas. (2) Esfoliação do óxido de grafite em água por ultrassom para obter coloides aquosos que são estabilizados por repulsão eletrostática. ....	38
Figura 11 – Representação esquemática da redução do óxido de grafeno por borohidreto de sódio.....	41
Figura 12 – Dispersão dos óxidos de grafeno em água e em 13 solventes orgânicos depois de esfoliação por ultrassom (1h). As dispersões imediatamente após a esfoliação encontram-se na fileira de cima. Na de baixo, as dispersões depois de 3 semanas da esfoliação.....	46
Figura 13 – Monômeros que constituem o EPDM.....	48
Figura 14 – Processo de vulcanização por enxofre (acelerado com CBS) para composto de EPDM. ....	51
Figura 15 – Gráfico de torque versus tempo. ....	52
Figura 16. Representação esquemática da avaliação do GO obtido quanto ao impacto da utilização das etapas de pré-oxidação e centrifugação.....	55
Figura 17 – (a) Processo de pré-oxidação. (b) Grafite pré-oxidada antes da estufa com coloração preta-azulada.....	56

Figura 18 – Processo de oxidação da grafite via método de Hummers modificado. .	56
Figura 19 – (a) Coloração amarelada após a adição do peróxido de hidrogênio. (b) Suspensão após 13 horas do término da agitação. ....	57
Figura 20 – (a) Diálise com agitação. (b) Partículas não completamente oxidadas precipitadas após o processo de centrifugação. ....	58
Figura 21. Representação esquemática dos processos de redução do óxido de grafeno. ....	59
Figura 22 – Forno vertical utilizado para os choques térmicos.....	59
Figura 23 – Curvas de calibração para redução térmica do GO a (a) 1000°C e a (b) .....	60
Figura 24 – Cadinho depois de ser retirado do forno após o processo de redução térmica do GO. ....	61
Figura 25 – (a) Fotografia da reação de redução do GO com borohidreto de sódio, em refluxo. (b) rGO depois da redução química com NaBH <sub>4</sub> e após o processo de filtragem.....	61
Figura 26– (a) Bandeja com o GO envolvida com a película de plástico. (b) Disposição do irradiador (1) e da bandeja com a amostra (2). (c) Esquema da movimentação da bandeja contendo a amostra, com o auxílio da esteira transportadora, por meio do irradiador. ....	62
Figura 27 – Distribuição da dose D em função da espessura do material. ....	63
Figura 28 – (1) Fluxograma do processo de incorporação do GO ou rGO no EPDM via solvente. (2) Fotos das etapas do processo de incorporação do GO ou rGO no EPDM e EPDM-g-AM: (a) ultrassom do GO ou rGO no THF; (b) agitação do EPDM no tolueno; (c) agitação do EPDM e GO ou rGO nos solventes THF e tolueno; (d) secagem a temperatura ambiente na manta de teflon; (e) <i>masterbatch</i> após a secagem.....	65
Figura 29 – (1) Fluxograma da produção do nanocompósito. (2) Fotos das etapas do processo de produção dos nanocompósitos: (a) <i>masterbatch</i> seco com EPDM virgem antes da mistura no Haake; (b) nanocompósito depois da mistura no Haake; (c) mistura do nanocompósito com os aditivos de vulcanização no misturador aberto de cilindros; (d) amostra antes da prensa; (e) amostra depois da prensa.....	67
Figura 30 – Espectros de Raman: (a) grafite; (b) GO pré-oxi com e sem centrífuga; (c) GO sem pré-oxi com e sem centrífuga; e (d) das partículas maiores precipitadas no processo de centrífuga do GO com e sem pré-oxidação. ....	78

Figura 31 – Curvas obtidas por FTIR dos (a) óxidos de grafeno, com e sem centrífuga, e com e sem o processo de pré-oxidação; (b) partículas maiores precipitadas no processo de centrifugação do GO, com e sem pré-oxidação.....	82
Figura 32 – Curvas obtidas por difração de raios X: (a) grafite; (b) GO pré-oxi com e sem centrífuga; (c) GO sem pré-oxi com e sem centrífuga.....	85
Figura 33 – Micrografias por MEV da grafite com escala de 50 $\mu\text{m}$ (a) e 500 $\mu\text{m}$ (b). .....	88
Figura 34 – Micrografias por MEV do GO pré-oxi com centrífuga, escala de 50 $\mu\text{m}$ (a), 50 $\mu\text{m}$ (b) e 500 $\mu\text{m}$ (c).....	88
Figura 35 – Micrografias por MEV do GO pré-oxi sem centrífuga, com escala de 50 $\mu\text{m}$ (a) e 500 $\mu\text{m}$ (b). ....	89
Figura 36 – Micrografias por MEV do GO sem pré-oxi com centrífuga, com escala de 50 $\mu\text{m}$ (a), 50 $\mu\text{m}$ (b) e 500 $\mu\text{m}$ (c). ....	89
Figura 37 – Micrografias por MEV do GO sem pré-oxi e sem centrífuga, com escala de 50 $\mu\text{m}$ (a) e 500 $\mu\text{m}$ (b).....	90
Figura 38 – Micrografias por MEV do GO pré-oxi, partículas maiores, com escala de 50 $\mu\text{m}$ (a) e 500 $\mu\text{m}$ (b).....	90
Figura 39 – Micrografias por MEV do GO sem pré-oxi, partículas maiores, com escala de 50 $\mu\text{m}$ (a) e 500 $\mu\text{m}$ (b).....	90
Figura 40 – AFM do GO pré-oxi com centrífuga.....	92
Figura 41 – Espectros de Raman do (a) rGOt750 e rGOt1000; (b) rGOe40, rGOe60 e rGOe80; (c) rGOq, rGOg e rGOe80. ....	94
Figura 42 – Curvas obtidas por FTIR do GO e dos GOs reduzidos por feixe de elétrons (rGOe80), raios gama (rGOg) e quimicamente (rGOq). ....	98
Figura 43 – Curvas obtidas por DRX da (a) grafite, GO e rGOt750; (b) rGOq, rGOe80, rGOe60 e rGOe40.....	99
Figura 44 – Curvas obtidas por DRX para: (a) rGOe80, rGOe60 e rGOe40; (b) rGOg e rGOe80.....	101
Figura 45 – Composição elementar semiquantitativa do rGOq, evidenciando o elemento sódio como contaminante no óxido de grafeno reduzido.....	103
Figura 46 – Micrografias por MEV do rGOq nas escalas de 5 $\mu\text{m}$ (a), 50 $\mu\text{m}$ (b), 200 $\mu\text{m}$ (c) e 500 $\mu\text{m}$ (d). Em (e), a imagem mostra o rGOq depois do processo de filtragem e a raspagem do material residual. ....	105

Figura 47 – AFM do rGOq.....	105
Figura 48 – Micrografias por MEV do rGOe40 com escala a 5 $\mu\text{m}$ (a) e 50 $\mu\text{m}$ (b).	106
Figura 49 – Micrografias por MEV do rGOe60 com escala a 5 $\mu\text{m}$ (a) e 50 $\mu\text{m}$ (b).	106
Figura 50 – Micrografias por MEV do rGOe80 com escala a 5 $\mu\text{m}$ (a) e 50 $\mu\text{m}$ (b).	106
Figura 51 – AFM do rGOe80.....	107
Figura 52 – Micrografias por MEV do rGOg com escala a 5 $\mu\text{m}$ e 50 $\mu\text{m}$ (a). AFM do rGOg (b).....	108
Figura 53 – Micrografias por MEV do rGOt750 com escala a 5 $\mu\text{m}$ e 50 $\mu\text{m}$ (a). Micrografias por MEV do rGOt1000 com escala a 5 $\mu\text{m}$ e 50 $\mu\text{m}$ (b).....	109
Figura 54 – (a) Mistura do GO ou rGO liofilizados e moídos no THF e EPDM solubilizado no tolueno, sob agitação. (b) Mistura do GO ou rGO liofilizados e moídos no THF e EPDM solubilizado no tolueno, na capela, para evaporação dos solventes. (c) <i>Masterbatch</i> do nanocompósito de EPDM e GO ou rGO após a evaporação dos solventes. (d) <i>Masterbatch</i> com e sem compatibilizante. ....	113
Figura 55 – (a) Mistura do GO ou rGO filtrados à vácuo no THF e EPDM solubilizado no tolueno, na capela, para evaporação dos solventes. (b) e (c) <i>Masterbatch</i> do compósito de EPDM e GO ou rGO depois de evaporados os solventes. ....	114
Figura 56 – Placas obtidas depois do processo de vulcanização em prensa hidráulica, das amostras (a) EPDM+GO(F) e (b) EPDM+rGO(F).....	115
Figura 57 – Placas obtidas depois do processo de vulcanização em prensa hidráulica das amostras (a) EPDM+GO(F) e (b) EPDM+AM+GO(F).....	115
Figura 58 – Placas obtidas depois do processo de vulcanização em prensa hidráulica das amostras de EPDM, EPDM+AM, EPDM+GO(L) e EPDM+AM+GO(L).....	116
Figura 59 – (a) Dureza shore A dos nanocompósitos obtidos com os GOs e rGOs dispersos na borracha depois do processo de filtragem, em comparação com os compósitos sem as nanocorgas. (b) Dureza shore A dos nanocompósitos obtidos com os GOs e rGOs dispersos na borracha depois do processo de liofilização e moagem, em comparação com o grafeno comercial.....	117
Figura 60 – Densidade (g/cm <sup>3</sup> ) do EPDM e dos nanocompósitos. ....	119
Figura 61 – Resistencia à tração na força máxima (MPa) para o EPDM e todos os nanocompósitos. (a) Comparação das amostras em que os GOs e rGOs foram incorporados ao polímero após processo de filtragem a vácuo. (b) Comparação das amostras em que os GOs e rGOs foram incorporados ao polímero após processo de liofilização e moagem. (c) Comparação entre as amostras que foram submetidas ao	

processo de liofilização e moagem e as que foram submetidas ao processo de filtragem a vácuo. ....	120
Figura 62 – Alongamento máximo para o EPDM e para todos os nanocompósitos. (a) Comparação das amostras em que os GOs e rGOs foram incorporados ao polímero após processo de filtragem a vácuo. (b) Comparação das amostras em que os GOs e rGOs foram incorporados ao polímero após processo de liofilização e moagem. (c) Comparação entre as amostras que foram submetidas ao processo de liofilização e moagem e as que foram submetidas ao processo de filtragem a vácuo.....	122
Figura 63 – Módulo a 100% de alongamento (MPa) para o EPDM e todos os nanocompósitos. (a) Comparação das amostras em que os GOs e rGOs foram incorporados ao polímero após processo de filtragem a vácuo. (b) Comparação das amostras em que os GOs e rGOs foram incorporados ao polímero após processo de liofilização e moagem. (c) Comparação entre as amostras que foram submetidas ao processo de liofilização e moagem e as que foram submetidas ao processo de filtragem a vácuo. ....	124
Figura 64 – Curvas obtidas por TGA de (a) e (c) perda de massa; (b) e (d) da primeira derivada em função da temperatura.....	128
Figura 65 – Medidas de TGA com os gráficos da primeira derivada em função da temperatura (a) das amostras em que se compara os dois processos de dispersão (filtragem à vácuo e liofilizado) e (b) das amostras em que os GO e rGOs foram dispersos no polímero depois do processo de filtragem à vácuo. ....	131
Figura 66 – Micrografias por MEV do EPDM a uma escala de 1 $\mu\text{m}$ (a), 500 nm (b) e 10 nm (c). ....	132
Figura 67 – Micrografias por MEV do EPDM+AM a uma escala de 1 $\mu\text{m}$ (a), 500 nm (b) e 10 nm (c).....	132
Figura 68 – Micrografias por MEV do EPDM+GO(L) a uma escala de 1 $\mu\text{m}$ (a), 500 nm (b) e 10 nm (c).....	132
Figura 69 – Micrografias por MEV do EPDM+AM+GO(L) a uma escala de 1 $\mu\text{m}$ (a), 500 nm (b) e 10 nm (c). ....	133
Figura 70 – Micrografias por MEV do EPDM+rGOe(L) a uma escala de 1 $\mu\text{m}$ (a), 500 nm (b) e 10 nm (c).....	133
Figura 71 – Micrografias por MEV do EPDM+AM+rGOe(L) a uma escala de 1 $\mu\text{m}$ (a), 500 nm (b) e 10 nm (c). ....	133

Figura 72. Análise elementar semquantitativa por EDS nos compostos e nanocompósitos de EPDM.....	134
Figura 73 – Curvas do ensaio de ODR dos compostos e nanocompósitos de EPDM. .....	135
Figura 74. Esquema geral para a possível estrutura formada a partir (a) da vulcanização de EPDM, (b) nanocompósitos de EPDM com GO ou rGO, (c) nanocompósitos de EPDM+AM+ GO ou rGO. ....	138



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades do grafeno e outros materiais.....	29
Tabela 2 – Nomenclatura utilizada para identificar as amostras geradas no estudo da melhor rota para produção do GO.....	58
Tabela 3 – Nomenclatura das amostras de GO submetidas ao processo de redução, para produzir o rGO. ....	64
Tabela 4 – Formulações do composto de EPDM e dos nanocompósitos de EPDM ou EPDM-g-AM e GO ou rGO.....	68
Tabela 5 – Nomenclatura dos nanocompósitos. ....	70
Tabela 6 – Dados obtidos dos espectros Raman da grafite, GO pré-oxi, com e sem centrífuga, GO sem pré-oxi, com e sem centrífuga, e das partículas precipitadas, após o processo de centrífuga do GO, com e sem o processo de pré-oxidação.....	81
Tabela 7 – Atribuições das bandas presentes nas curvas obtidas por FTIR.....	83
Tabela 8 – Resultados obtidos por DRX para os diferentes GOs: ângulo, $2\theta$ , referentes aos principais planos cristalográficos (descritos por seus respectivos índices de Miller) e espaçamento interplanar (d).....	86
Tabela 9 – Composição elementar semiquantitativa dos GOs e suas respectivas razões C/O, obtidas por EDS. ....	87
Tabela 10 – Resultados obtidos por espectroscopia Raman dos óxidos de grafeno reduzidos por via térmica (rGOt750 e rGOt1000), química (rGOq), feixe de elétrons (rGOe40, rGOe60 e rGOe80) e raios gama (rGOg).....	95
Tabela 11 – Resultados obtidos por DRX para a grafite, GO e GOs reduzidos: ângulo, $2\theta$ , referentes aos principais planos cristalográficos (descritos por seus respectivos índices de Miller) e espaçamento interplanar (d).....	100
Tabela 12 – Composição elementar semiquantitativa do GO e dos rGOs e suas respectivas razões C/O, obtidas por EDS. ....	103
Tabela 13 – Pressão de vapor para os solventes utilizados, parâmetro total de solubilidade de Hildebrand ( $\delta T$ ), solubilidade do GO e rGO nos diferentes solventes. ....	114
Tabela 14 – Valores de dureza shore A do EPDM e dos nanocompósitos. ....	118
Tabela 15 – Densidade ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) do EPDM e dos nanocompósitos.....	119
Tabela 16 – Propriedades mecânicas do EPDM e dos nanocompósitos. ....	126

Tabela 17 – Temperaturas de início e final da decomposição, e temperatura máxima de decomposição, para EPDM e todos os nanocompósitos. ....	129
Tabela 18 – Temperatura de máxima decomposição das nanocargas (GO e rGOs). .....	130
Tabela 19 – Valores do tempo necessário para que 90% da vulcanização ocorra ( $t_{90}$ ), tempo de pré-cura ( $ts_2$ ), torque máximo ( $M_H$ ), torque mínimo ( $M_L$ ), diferença entre $M_H$ e $M_L$ ( $\Delta M$ ), índice de velocidade de cura (CRI) e densidade de ligações cruzadas.	136

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO .....	21
1.1.	Objetivos do trabalho .....	27
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	28
2.1.	Grafeno e métodos de obtenção .....	28
2.2.	Óxido de grafeno (GO) .....	32
2.3.	Óxido de grafeno reduzido (rGO) .....	39
2.4.	Métodos de dispersão do grafeno em polímeros .....	44
2.5.	Produção de compósitos e nanocompósitos com EPDM .....	47
3.	MATERIAIS E MÉTODOS .....	54
3.1.	Materiais .....	54
3.2.	Procedimento Experimental .....	55
3.2.1.	Processo de obtenção do óxido de grafeno (GO) .....	55
3.2.2.	Processo de obtenção do óxido de grafeno reduzido (rGO) .....	58
3.2.3.	Processo de incorporação do GO e rGO na matriz polimérica .....	64
3.2.4.	Produção do nanocompósito .....	66
3.3.	Caracterização das amostras .....	70
3.3.1.	Espectroscopia Raman .....	70
3.3.2.	Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	71
3.3.3.	Difração de raios X (DRX) .....	71
3.3.4.	Espectrometria de raios X por energia dispersiva (EDS) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	72
3.3.5.	Microscopia de força atômica (AFM) .....	73
3.3.6.	Ensaio de dureza .....	73
3.3.7.	Densidade .....	73
3.3.8.	Ensaio de tração .....	74
3.3.9.	Análise termogravimétrica (TGA) .....	74
3.3.10.	Reometria de disco oscilatório (ODR) .....	74
3.3.11.	Ensaio de Inchamento .....	74
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	76
4.1.	Caracterização da grafite e GO .....	76
4.1.1.	Espectroscopia vibracional .....	76
4.1.2.	Difração de raios X (DRX) .....	84
4.1.3.	Espectrometria de raios X por energia dispersiva (EDS), Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM) .....	86
4.1.4.	Conclusões parciais da caracterização do GO .....	92

4.2.	Caracterização do rGO .....	93
4.2.1.	Espectroscopia vibracional .....	93
4.2.2.	Difração de raios X (DRX) .....	99
4.2.3.	Espectrometria de raios X por energia dispersiva (EDS), Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM) .....	102
4.2.4.	Conclusões parciais da caracterização do rGO.....	109
4.3.	Determinação das condições de incorporação do GO e rGO no EPDM ....	111
4.4.	Caracterização dos nanocompósitos .....	116
4.4.1.	Propriedades mecânicas .....	116
4.4.2.	Análise termogravimétrica (TGA).....	127
4.4.3.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	131
4.4.4.	Reometria de disco oscilatório (ODR) e ensaio de inchamento .....	135
4.4.5.	Conclusões parciais da caracterização dos nanocompósitos.....	138
5.	CONCLUSÕES .....	141
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	143

## 1. INTRODUÇÃO

A produção de nanocompósitos elastoméricos contendo grafeno tem atraído a atenção para aplicações industriais que exigem melhorias nas propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e de barreira a gases. Assim, a incorporação de grafeno e seus derivados em elastômeros, tais como a borracha de EPDM, terpolímero de etileno-propileno-dieno, gerou uma nova classe de nanocompósitos, que exibem uma combinação de suas propriedades [1,2].

O grafeno é uma folha bidimensional, com espessura atômica, composta por átomos de carbono ligados hexagonalmente, em hibridização  $sp^2$  [3]. Pode ser produzido por meio da manipulação de átomos de carbono (modo *bottom-up*), como, por exemplo, via deposição química em fase vapor (CVD) [4], ou por processos de transformação da grafite (modo *top-down*) [1], utilizando métodos mecânicos [5] ou químicos [6]. Após a síntese da primeira folha de grafeno por exfoliação mecânica, muitos pesquisadores se interessaram por este material, devido às suas propriedades de condutividade elétrica (até 6000 S/cm) e térmica (5000 W/m.K), impermeabilidade a gás, assim como seu alto módulo de Young (1 TPa) [7].

No entanto, um dos métodos mais confiáveis e comercialmente viável para a produção de grafeno em grande escala é por oxidação da grafite, produzindo o óxido de grafite, seguido por esfoliação a óxido de grafeno (GO), e posterior processo de redução, obtendo o óxido de grafeno reduzido (rGO) [8].

Existem diferentes métodos para a síntese do GO, a qual foi descrita pela primeira vez por Brodie (1859) [9], que utilizou  $HNO_3$  (ácido nítrico fumegante) e  $KClO_3$  (clorato de potássio) como agentes intercalantes e oxidantes, respectivamente. Por ser um método complexo e perigoso, houve a necessidade de se criar novas metodologias de produção de GO. Hummers (1958) [10] desenvolveu um protocolo no qual  $H_2SO_4$  (ácido sulfúrico),  $NaNO_3$  (nitrito de sódio) e  $KMnO_4$  (permanganato de potássio) são usados para oxidar a grafite. A proporção dos reagentes do método de Hummers é: (1) grafite/ $KMnO_4$  de 1:3; (2) grafite/ $NaNO_3$  de 1:0,5; e (3) grafite/ $H_2SO_4$  de 1:23 [10]. O benefício deste método foi a troca do  $HNO_3$  por  $KMnO_4$ , utilizado como agente oxidante. No entanto, algumas melhorias foram necessárias, tais como aumentar o nível de oxidação, para mitigar a quantidade de partículas da grafite não oxidadas entre o material produzido [11,12]. Assim, várias modificações foram realizadas no método proposto por Hummers, e hoje, pode-se dizer que não há um

consenso dentre os métodos reportados na literatura [13–15]. Como exemplo, pode-se citar o trabalho de Hou *et al.* [16], os quais demonstraram que o aumento das quantidades de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{KMnO}_4$  aumenta o nível de oxidação do GO. Aixart *et al.* [17] verificaram que o grau de esfoliação aumentou proporcionalmente com o tempo de reação. Ucar *et al.* [13] verificaram que a introdução da etapa de pré-oxidação, antes do método de Hummers, aumentou o teor de oxigênio presente nas folhas de óxido de grafeno, mesmo quando o  $\text{NaNO}_3$  foi removido. Esta etapa de pré-oxidação consiste em adicionar, previamente, os reagentes  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (persulfato de potássio),  $\text{P}_2\text{O}_5$  (pentóxido de difósforo) e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ácido sulfúrico), para aumentar o poder de oxidação da grafite [13,18].

Grande parte dos estudos reportados na literatura utilizam quantidades aproximadas de 0,5 a 3 g de grafite por lote de produção de GO [16,19–21], o que pode não ser representativo para estudos voltados à produção de GO em larga escala.

Durante o processo de oxidação da grafite, as ligações  $\text{sp}^2$  do grafeno são fortemente rompidas devido à inserção de grupos funcionais contendo oxigênio sobre seus planos basal e bordas. Estes grupos funcionais são hidroxilas, epoxilas, carbonilas, carboxilas, cetonas, álcoois e lactonas, e alteram significativamente as interações de van der Waals entre as camadas de grafeno, obtendo-se GO com forte hidrofiliabilidade. Outras propriedades do GO também são impactadas, com a alteração da estrutura do grafeno de  $\text{sp}^2$  para  $\text{sp}^3$ , como a redução drástica em condutividade elétrica e térmica, quando comparado com o grafeno [22,23].

A fim de restaurar as propriedades intrínsecas do grafeno, os grupos funcionais contendo oxigênio devem ser removidos por processos de redução, originando o óxido de grafeno reduzido (rGO). Vários processos que podem ser utilizados para a síntese de rGO, e dentre os processos de redução, os químicos e térmicos são os com maior número de publicações [24]. Feng *et al.* [25] revisaram os últimos desenvolvimentos sobre as estratégias para redução do GO, concluindo que a oxidação precisa do GO, por meio de uma técnica confiável, ainda é questionável, além de ser muito difícil controlar o grau de redução.

Há um interesse crescente na redução térmica do GO, especialmente para obter rGO com propriedades estruturais e elétricas semelhantes às folhas de grafeno puras [26]. Foi relatado que entre 140 e 180°C predomina a vaporização das moléculas de água adsorvidas no GO, enquanto com um aumento da temperatura, entre 180 e 600°C, os principais grupos carboxílicos são removidos. Na faixa de

temperatura de 600 a 800°C, os grupos carboxila e hidroxila são parcialmente removidos. Um aumento adicional na temperatura para ~1000°C causa a remoção parcial dos grupos hidroxila e epoxila, levando à geração de um grande número de defeitos estruturais causados por quebra das ligações C=C [27].

Outro método muito estudado é a redução química, por apresentar potencial de redução em larga escala [25]. A hidrazina monoidratada ( $N_2H_4 \cdot H_2O$ ) é o agente redutor químico mais utilizado, embora seja um componente químico tóxico. Além disso, o processo de redução por hidrazina incorpora grupos C-N na folha de grafeno. O borohidreto de sódio ( $NaBH_4$ ) é uma alternativa para reduzir o óxido de grafeno via química, embora também seja um produto tóxico. Apesar do potencial para produção em maior escala, na literatura constam quantidades iniciais de GO, para produzir rGO, que chegam, apenas, até 0,5 g [27–29].

A redução de óxido de grafeno por radiação ionizante foi recentemente incluída na literatura e vem ganhando destaque por não ser necessária a utilização de reagentes tóxicos, obtendo menor formação de impurezas e possibilitando o aumento do rendimento [30,31]. Esta técnica consiste em reduzir o GO submetendo suas partículas à radiação gama ou a um feixe de elétrons (e-beam). O princípio deste método é criar radicais livres ativos com potencial de redução (produto da radiólise), para reagir quimicamente com o GO, reduzindo-o. Quando uma suspensão de GO em água/álcool é submetida à radiação, as moléculas de água se decompõem em espécies oxidantes e redutoras: radical hidroxila ( $\cdot OH$ ), radical hidrogênio ( $\cdot H$ ) e elétrons hidratados ( $e_{aq}^-$ ). A presença de álcool na dispersão diminui a concentração de espécies oxidativas ( $\cdot OH$ ), criando uma solução redutora de alta capacidade, que reduz as partículas de GO [32,33].

Por ser uma técnica mais recente, há poucos estudos que reportam a redução do GO por feixe de elétrons [30,31]. Quanto à radiação gama, pode-se dizer que trata-se de uma metodologia menos recente, quando comparada com a por feixe de elétrons [34-35]. Porém, em todos os estudos que utilizaram radiação ionizante para redução do GO, há falta de uma caracterização dos materiais reduzidos que permita estabelecer-se uma comparação entre a qualidade do rGO e a dose de radiação utilizada.

Neste contexto, para se aumentar a quantidade da grafite inicial e garantir a apropriada oxidação do GO, o presente trabalho aumentou a proporção grafite/ $H_2SO_4$  para 1:46, com o propósito de promover o aumento do agente intercalante, facilitando

a oxidação. Deste modo, trata-se de uma modificação do método de Hummers original [10]. Também avaliou-se o impacto da inclusão da pré-oxidação à esta modificação do método de Hummers, complementando os estudos feitos por Ucar *et al.* [13], Kang *et al.* [36] e Kim *et al.* [18]. Além do aumento do poder oxidativo, permitindo a produção de GO em maior escala, a qualidade do GO obtido é essencial, para viabilizar sua aplicação como reforço em matriz polimérica. Assim, avaliou-se o impacto do uso da centrífuga, após a oxidação, com o propósito de verificar a efetividade quanto à exclusão das partículas mal oxidadas, garantindo a homogeneidade do produto final. Por fim, para garantir a segurança da produção em maior escala e a apropriada oxidação, o tempo de adição e o tempo de reação dos reagentes, em relação ao comumente utilizado na literatura, foram aumentados [16,19–21].

Quanto à produção de rGO, o foco também foi desenvolver uma metodologia em que o processo de obtenção fosse rápido e eficaz, além de ser possível ajustar o nível de redução, uma vez que não há interesse em se retirar totalmente os grupos funcionais oxigenados das folhas de grafeno, pois estes podem facilitar o processo de incorporação em matriz polimérica [27]. Comparou-se, pela primeira vez, os métodos de reduções tradicionais, como o térmico e químico, com o método de redução por radiação ionizante, incluindo raios gama e feixe de elétrons. Quanto à redução por feixe de elétrons, avaliou-se também o impacto das diversas doses de radiação no nível de redução, verificando o potencial da técnica em controlar o teor de redução. As caracterizações dos GOs e rGOs foram realizadas por meio das técnicas de Raman, DRX, MEV, EDS e AFM. Para os quatro métodos de redução estudados, foram realizados ajustes e adaptações, em relação às metodologias descritas na literatura.

As partículas de GO e de rGO produzidas neste trabalho foram adicionadas ao composto de EPDM, com o objetivo de avaliar-se o efeito sinérgico destas partículas nas propriedades mecânicas e de vulcanização dos compostos. A mais notável característica dos elastômeros é a deformação elástica reversível. O EPDM é um elastômero sintético e de grande interesse industrial, resistente ao ozônio, intemperismo, radiação UV e com temperatura de trabalho de até 140°C, além de possuir grande capacidade de incorporar cargas [37,38]. Adicionalmente, é de crescente interesse a obtenção de compostos de EPDM com propriedades mecânicas cada vez melhores, para ampliar suas aplicações, como, por exemplo, na indústria



aeroespacial ou de construção civil, além da automotiva, dentre outras. Uma alternativa comumente utilizada é a adição de cargas de reforço no elastômero [39].

Alguns estudos [40–43] demonstraram os efeitos do GO, rGO ou outros materiais à base de carbono em elastômeros analisando as interações entre a matriz e a carga e as características de vulcanização. Mensah *et al.* [40] compararam o efeito do GO e rGO em matrizes de EPDM e borracha nitrílica (ou borracha de acrilonitrila budadieno, NBR) e observaram que esta adição modificou os parâmetros de vulcanização e as propriedades mecânicas do EPDM. Wu *et al.* [41] investigaram mais profundamente as etapas de vulcanização da borracha natural e concluíram que pequenas quantidades de GO (menos do que 1 phr) poderiam modificar a cinética de vulcanização. O período de indução diminuiu com a adição de GO, enquanto o tempo ótimo de vulcanização ( $t_{90}$ ) aumentou. Além disto, os autores propuseram que a reação de vulcanização ocorreu em etapas, e a energia de ativação da primeira etapa diminuiu, com a adição de GO, enquanto a da última etapa, que é a etapa controlada por difusão, aumentou. No entanto, poucos estudos sobre EPDM [40,44,45] investigaram a compatibilidade e influência das cargas de GO e de rGO no processo de vulcanização.

As propriedades dos nanocompósitos dependem fortemente do grau de dispersão e interação das nanocargas com a matriz polimérica [1]. Os grupos funcionais oxigenados do óxido de grafeno facilitam sua dispersão em alguns polímeros [40], no entanto, esta característica pode ser significativamente alterada após a redução e a consequente remoção total ou parcial destes grupos contendo oxigênio [46,47]. Estudos mostraram que a mistura da nanocarga e polímero via solvente aumenta sua dispersão em comparação com a mistura por fusão (quando o GO ou o rGO é misturado com o polímero no estado fundido ou amolecido) [46].

Embora o uso de determinados solventes permita uma boa dispersão do GO, o uso de compatibilizantes pode promover uma melhor adesão e produzir compósitos e nanocompósitos com melhores propriedades mecânicas [48]. A modificação com anidrido maleico (AM), em diferentes tipos de elastômeros, pode compatibilizar misturas de polímeros imiscíveis, bem como melhorar a adesão interfacial em compósitos e nanocompósitos poliméricos [48,49]. Ismail *et al.* [50] demonstraram que a adição do AM em compostos de EPDM fez com que as propriedades mecânicas dos nanocompósitos de bentonita e de EPDM fossem melhoradas, como a resistência à tração.

No entanto, não há relatos de estudos investigando as propriedades de nanocompósitos de EPDM funcionalizados com anidrido maleico e reforçados com GO ou rGO.

Portanto, o presente estudo também teve como objetivo avaliar as propriedades de nanocompósitos baseados em EPDM com GO ou rGO. Além disso, o efeito do anidrido maleico, como agente compatibilizante, foi investigado. Os nanocompósitos foram preparados por uma combinação de processos: mistura por solução, gerando um *masterbatch* (concentrado de nanocarga) de GO ou rGO e EPDM (funcionalizado ou não com anidrido maleico), e posterior mistura do *masterbatch* com EPDM no estado fundido. Comparou-se duas maneiras de preparo do *masterbatch*: (1) liofilizando e moendo o GO ou rGO, antes da etapa de mistura com EPDM (com ou sem AM), por solução e (2) apenas filtrando a dispersão contendo GO ou rGO, antes da etapa de mistura com EPDM (com ou sem anidrido maleico), por solução. A escolha do solvente foi respaldada pelo estudo dos autores Chen *et al.* [37]. A incorporação via solvente foi associada à mistura no estado fundido, utilizando um misturador interno, e os parâmetros estabelecidos (140°C, 50 rpm e 7 min) são uma contribuição do presente trabalho.

Uma das vantagens em se utilizar nanocargas, é a possibilidade de obter as propriedades mecânicas desejadas com pequenas quantidades de reforço. De acordo com as propriedades físico-químicas, estes materiais podem ser utilizados, por exemplo, em aplicações na área automotiva, como mangueiras de arrefecimento de automóveis.

### 1.1. Objetivos do trabalho

O presente trabalho teve como principal objetivo aperfeiçoar protocolos para obtenção do óxido de grafeno (GO) e do óxido de grafeno reduzido (rGO), a fim de utilizá-los como nanocargas no composto de EPDM e obter nanocompósitos com melhores propriedades mecânicas e de vulcanização. Tal objetivo incluiu:

- Aplicar etapas de pré-oxidação e centrifugação para avaliar o impacto na produção de GO, a partir de uma quantidade de grafite consideravelmente maior que a utilizada comumente na literatura;
- Comparar as metodologias de redução do óxido de grafeno, dentre as várias descritas na literatura, além de aprimorar as quantidades de reagentes e os parâmetros de processo, objetivando, novamente, a produção em grande escala;
- Caracterizar as nanocargas de GO e de rGO por meio de espectroscopia, difratometria de raios X e por microscopia.
- Aprimorar a metodologia de incorporação das nanocargas (GO ou rGO) no composto de EPDM;
- Avaliar a influência da adição de agente compatibilizante nos nanocompósitos;
- Avaliar as propriedades mecânicas, térmicas, reológicas e morfológicas dos nanocompósitos de EPDM.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Grafeno e métodos de obtenção.

O carbono apresenta propriedades que permitem se combinar de diversas maneiras, formando várias substâncias (denominado alotropia), e se unir com outros elementos químicos, constituindo a base orgânica da vida por meio de hidrocarbonetos. Na natureza, também está disponível em abundância como carvão natural ou grafite e, em menores quantidades, como diamantes [51].

Fulereno, nanotubos de carbono, grafite e grafeno são exemplos das várias formas alotrópicas do carbono. O fulereno e o nanotubo de carbono podem ser descritos como uma folha de grafeno em formatos esférico e cilíndrico, respectivamente. A grafite é feita de folhas de grafeno empilhadas uma sobre as outras, com uma distância de 3,37 Å ou 0,34 nm (Figura 1) [1].

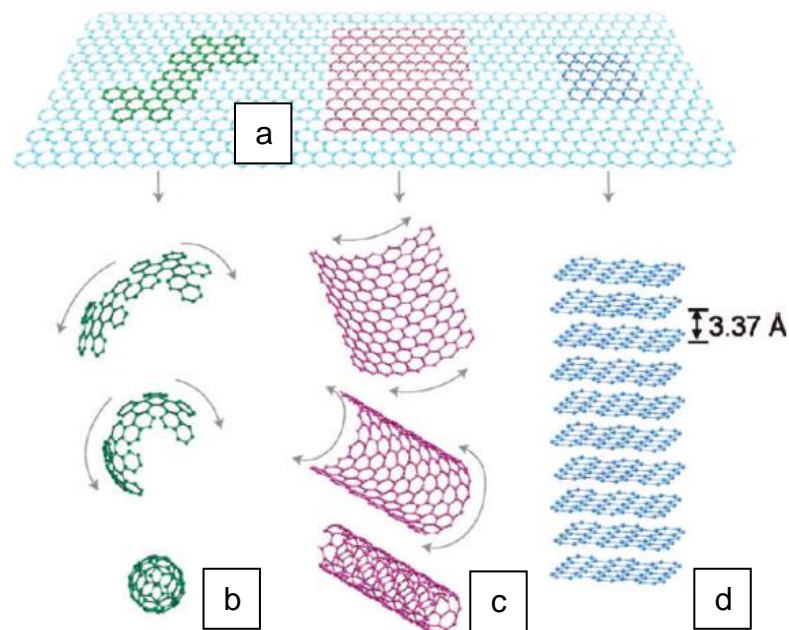


Figura 1 – (a) Grafeno, evidenciando que este pode formar: (b) um fulereno; (c) ser enrolado na forma de um nanotubo; ou (d) ser empilhado formando a grafite.

Fonte: adaptado de KIM *et al.* [1]

O Grafeno tem recebido a atenção de muitos pesquisadores devido às suas excelentes propriedades [52], pois possui condutividade elétrica e térmica de até 6000 S.cm<sup>-1</sup> e ~5000 W/m.K, respectivamente, impermeabilidade a gás, alto módulo de elasticidade (1 TPa) e resistência à tração de 130 GPa [1].

O grafeno é uma rede bidimensional (planar) de carbono dispostos hexagonalmente (Figura 2) com a espessura de um átomo (aproximadamente  $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$ ). Tal disposição provém de ligações formadas a partir de orbitais em uma hibridização  $sp^2$  com ligações covalentes (distância de ligação C-C é de  $0,142 \text{ nm}$ ). Cada átomo de carbono possui um orbital  $s$  e três orbitais  $p$  que se hibridizam para formar três orbitais  $sp^2$  a partir dos quais são produzidas ligações  $\sigma$  com outros três átomos, ao mesmo tempo em que um orbital  $p$  é preservado. Estas ligações  $\sigma$  são fortes e garantem a estabilidade e a rigidez da rede. Por outro lado, os orbitais  $p$  não hibridizados, que são perpendiculares ao plano, hospedam os elétrons de condução da rede e são, portanto, os responsáveis pelas propriedades eletrônicas do grafeno [1,53]. Além disso, o grafeno é incrivelmente leve ( $0,77 \text{ mg / m}^2$ ) [52]. Na Tabela 1 é apresentado um comparativo de propriedades do grafeno com outros materiais [8]:

Tabela 1 – Propriedades do grafeno e outros materiais.

<b>Materiais</b>	<b>Resistência à tração (MPa)</b>	<b>Condutividade térmica (W/mk) em temperatura ambiente (~23°C)</b>
Grafeno	130.000	$4,84 \cdot 10^3 - 5,30 \cdot 10^3$
Nanotubos de carbono	60.000	3500
Partículas Nanométricas de aço	1769	5,0-6,0
Polietileno de alta densidade	18-20	0,46-0,52
Borracha natural	20-30	0,130-0,142
Fibra de Kevlar	3620	0,04

Fonte: Kuila *et al.* [8]

Apesar de ser estudado por cientistas teóricos há muitos anos, o grafeno foi observado pela primeira vez em 2004 por Geim e Novoselov [54]. Os cientistas utilizaram o método de *peeling* de um pedaço da grafite, com o auxílio de uma fita adesiva, para isolar alguns pedaços de grafeno do tipo multicamada (Figura 3) [55, 56].

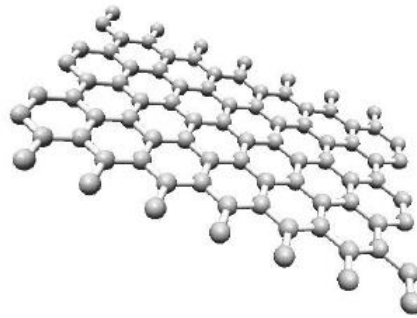


Figura 2 – Representação esquemática de uma folha de grafeno.  
Fonte: adaptado de Domingues (2013) [55].

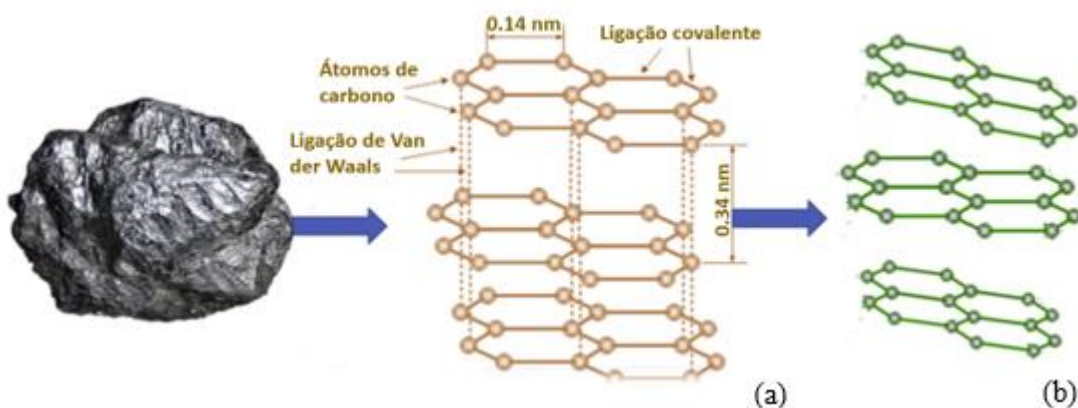


Figura 3 – Representação esquemática da origem do grafeno a partir da grafite e a peculiar estrutura da (a) grafite e o (b) grafeno.  
Fonte: adaptado de Tiwari *et al.* [56].

Muitas áreas da pesquisa e indústria podem usar o grafeno para aprimorar seus produtos e desenvolver novos conceitos, como seguem [57–59]:

- a) *Armazenamento de energia*: baterias e supercapacitores;
- b) *Geração de energia*: painéis fotovoltaicos e células de combustível;
- c) *Comunicações*: transmissão de dados devido às propriedades fotônicas e eletrônicas do grafeno;
- d) *Componentes microeletrônicos*: chips de memória e processadores;
- e) *Sensores de aplicação biomédica*: eletrodos capazes de interagir com células e tecidos eletroativos do corpo para monitoramento médico, diagnóstico e terapia neuropática;
- f) *Revestimentos para superfícies metálicas*: revestimento para diversos tipos de aços, buscando melhorias na resistência à corrosão e da qualidade dos aços produzidos;
- g) *Meio ambiente*: filtros para purificação de água;

- h) *Compósitos de alta performance*: foco em aplicações em que materiais de alto desempenho são requisitados, como por exemplo nas indústrias aeroespacial e automotiva.

Há vários métodos de obtenção do grafeno: O grafeno pode ser produzido a partir da grafite por métodos de deposição química em fase vapor (CVD) [4], mecânicos [5] ou químicos [6]. Aparentemente, um dos métodos mais estudados para produção em maior escala é pela síntese química, que consiste na oxidação química da grafite, seguida pela conversão do óxido de grafite em óxido de grafeno (GO) e a subsequente redução do GO [1,7,18,27,51,60,61]. Na Figura 4 é mostrado um resumo esquemático das possibilidades de produção do GO.

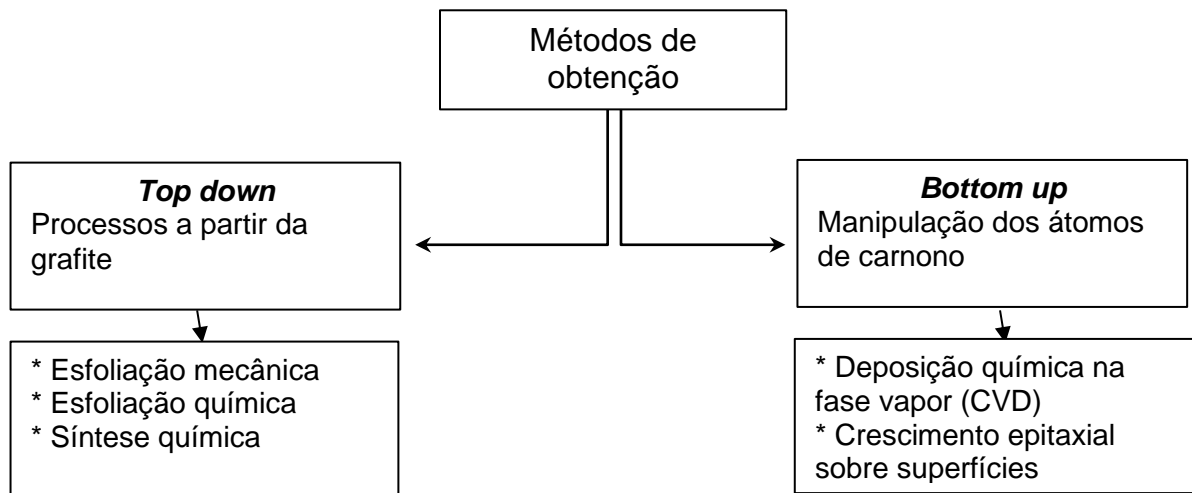


Figura 4 – Métodos de produção de grafeno.

Fonte: adaptado de Nassef *et al.* [59].

A esfoliação mecânica consiste no método de *peeling* usando uma fita adesiva. É possível produzir um grafeno de alta qualidade. No entanto, a baixa produtividade afeta sua industrialização e, portanto, sua aplicação [59].

Outra maneira também é a esfoliação em fase líquida (ou esfoliação química), em que é baseada em dispersar a grafite em um solvente orgânico que tenha uma tensão superficial igual ou superior à energia de interação do grafeno-grafeno. A solução é colocada em um banho de ultrassom por várias horas ou pela aplicação de uma diferença de potencial. Vários solventes podem ser usados, como: n-metil pirrolidona (NMP), Dimetilformamida (DMF), Dimetilsulfóxido (DMSO), Tetraidrofurano (THF), entre outros. A vantagem desse método é que há um número significativo de

solventes que podem ser usados, porém, possui baixo rendimento de grafeno obtido depois do processo de purificação que pode ser por meio do processo de centrifugação. Por esta razão, normalmente não é aplicado em escala industrial [2].

A síntese química é uma das técnicas mais comuns por ter um baixo custo e possibilidade de produção em grande escala. Dentre os métodos empregados, destaca-se o do Hummers modificado. Este método e os demais serão discutidos com mais detalhes na próxima seção [1].

O grafeno também pode ser obtido por meio do crescimento epitaxial, aquecendo SiC (carbeto de silício) a alta temperatura (~1800°C) em vácuo. Esta técnica apresenta baixo rendimento de produção de grafeno, além de apresentar uma qualidade inferior ao da esfoliação em fase líquida [59].

Outro processo de síntese de grafeno é a deposição química de vapor (CVD) sobre metal de transição, como cobre e níquel. Esse processo fornece grafeno de alta qualidade, sendo muito utilizado para as aplicações na área de eletrônica. Contudo, também é um método de produção com baixo rendimento [1].

## 2.2. Óxido de grafeno (GO)

Atualmente, um dos métodos promissores para obtenção do grafeno em maior escala é a produção da sua forma oxidada como precursor, que seria a conversão química da grafite em óxido de grafite e, após esfoliado mecanicamente por ultrassom em água, obtém-se o óxido de grafeno [18]. Segundo Hontoria-Lucas *et al.* [62], a ruptura da estrutura é refletida em um aumento do espaço entre camadas, que é em torno de 0,3 nm para grafite e mais de 0,65 nm para camadas de óxido de grafeno. Os grupos funcionais de oxigênio conferem ao óxido de grafeno um caráter hidrofílico, o que permite esfoliar e dispersar o óxido de grafeno em muitos solventes polares, incluindo água. Os oxidantes fortes produzem folhas de óxido de grafeno com diferentes grupos funcionais contendo oxigênio e imperfeições. O GO contém grupos funcionais de oxigênio nas suas folhas, fazendo com que parte da hibridização do carbono do tipo  $sp^2$  se converta para  $sp^3$  [27]. Brodie *et al.* [9] demonstraram pela primeira vez a síntese de óxido de grafite em 1859, adicionando o agente oxidante clorato de potássio ( $KClO_3$ ) à grafite em ácido nítrico fumegante ( $HNO_3$ ), agente de intercalação. O produto obtido era insolúvel em ácidos e soluções salinas, mas era solúvel em água e em álcalis, porém difícil de purificar. Em 1898, Staudenmaier



melhorou o método de Brodie, substituindo cerca de dois terços do ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) por ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), aumentando a acidez na mistura, e adicionou  $\text{KClO}_3$  para oxidar a grafite em ácido nítrico, minimizando desta forma o risco de explosão, além de adicionar o clorato de potássio em múltiplas alíquotas durante o curso da reação, em vez de uma única adição como Brodie propôs, fazendo com que esta alteração no procedimento aumentasse a oxidação do material [7,62, 63]. Porém, é difícil o controle da temperatura de reação pelo método de Staudenmaier [8]. Em 1909, Charpy desenvolveu um método utilizando o permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) para oxidar a grafite em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à temperatura ambiente [63]. O método mais importante e amplamente utilizado para a síntese de óxido de grafite é aquele desenvolvido por Hummers em 1958 [10], conhecido como o método de Hummers. Tal método consiste na reação da grafite com  $\text{KMnO}_4$  e nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ) em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado. A grafite é dispersada e esfoliada no  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , enquanto que a mistura de  $\text{KMnO}_4$  e  $\text{NaNO}_3$  atua como agente oxidante. Resumidamente, a reação ocorre em solução ácida e a adição de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) facilita a remoção dos sais metálicos. O método de Hummers apresenta algumas vantagens em relação ao método de Brodie e Staudenmaier [64]: (1) o  $\text{KMnO}_4$  atua como um oxidante forte e ajuda a acelerar a reação para que a síntese possa ser alcançada em poucas horas; (2) o clorato não é usado, eliminando a possibilidade de explosão de  $\text{ClO}_2$ ; (3) a substituição do ácido nítrico fumegante por  $\text{NaNO}_3$  remove a névoa ácida produzida pelo  $\text{HNO}_3$  [64]. Portanto, este método pode ser uma abordagem eficaz para a produção de GO em grande escala [65–67].

Um estudo em que um dos propósitos foi comparar o nível de oxidação do óxido de grafite obtido pelos métodos de Hummers (com modificação em relação ao método de Hummers original) e de Brodie, constatou que a oxidação mais efetiva foi obtida com o método de Hummers modificado, pois o óxido obtido apresentou 47,8% de oxigênio, enquanto que pelo método de Brodie o óxido apresentou apenas 28,2% [68].

A formação do óxido de grafeno (GO) depende de vários fatores incluindo as concentrações dos ácidos e a força dos oxidantes. Na Figura 5 [69] é mostrado o processo de obtenção do GO pela metodologia de Hummers.

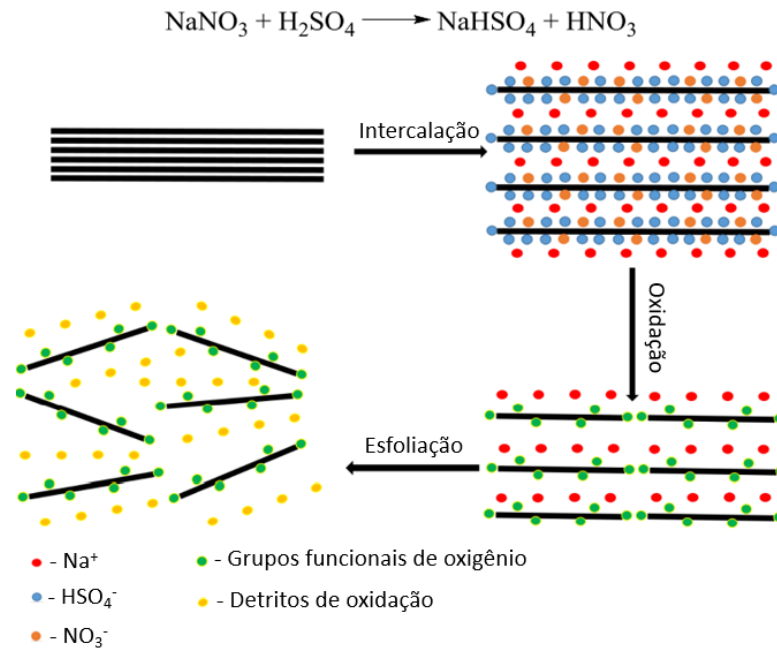


Figura 5 – Processo de obtenção do GO pelo método de Hummers.  
Fonte: adaptado de Aliyev *et al.* [69].

O ácido sulfúrico concentrado, nitrato de sódio e permanganato de potássio são utilizados [10]. A formação de GO a partir de grafite envolve algumas etapas [16,69]. Primeiramente a grafite é convertida no estágio 1 do Composto Intercalado da Grafite (CIG), com ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) que atua como intercalador. A estequiometria do estágio 1 do CIG pode ser representada por:  $\text{C}_{(21-28)} + \cdot\text{HSO}_4^- \cdot 2.5\text{H}_2\text{SO}_4$ . Enquanto os íons  $\text{HSO}_4^-$  atacam a borda das camadas de grafeno, os íons  $\text{Na}^+$  penetram entre as camadas de grafeno removendo as interações de Van der Waals e de empilhamento  $\pi$ - $\pi$ . Com isso, o espaçamento ( $d$ ) aumenta entre as camadas. A próxima intercalação, após expandir as camadas de grafeno, ocorre nos planos basais. Simultaneamente, o ácido nítrico é gerado e se intercala na estrutura da grafite, produzindo camadas de grafeno com defeitos. Gradualmente, a distância entre as camadas de grafeno aumenta e o número de camadas é reduzido. Quando o  $\text{KMnO}_4$  é adicionado ao estágio 1 do CIG, ele começa a oxidar as camadas de grafeno completamente, sendo considerado como oxidante. Esses processos terminam com a formação de diferentes grupos funcionais (fenólico, lactona, quinona, cetona e carboxila) em ambas as bordas periféricas e defeitos nos planos basais. Na última etapa, o óxido de grafite é convertido em óxido de grafeno por meio da esfoliação por ultrassom em água. Para obter poucas ou uma única camada de óxido de grafeno, o óxido de grafite deve ser esfoliado mecanicamente por ultrassom em água. A

separação pode ser feita com o uso de centrífuga, em que o óxido de grafite não esfoliado precipita [16,69,70].

O óxido de grafeno obtido pode conter folhas de grafeno mal oxidadas e resíduos de grafeno bastante oxidados. Os detritos de oxidação (DO) podem ser definidos como fragmentos poliaromáticos muito oxidados que são adsorvidos na matriz do grafeno por interações  $\pi$ - $\pi$  e de Van der Waals, além das ligações de hidrogênio [71].

Hou *et al.* [16] verificaram que a quantidade de intercalador e oxidante afeta os grupos funcionais que contêm oxigênio na estrutura do GO, juntamente com o seu respectivo grau de oxidação. O aumento das doses de radiação de intercalador e oxidante pode melhorar o grau de oxidação do GO. O  $\text{NaNO}_3$  tem um efeito sinérgico com o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , acarretando o aumento do grau de oxidação da grafite, podendo aumentar o espaçamento entre camadas e favorecendo a esfoliação para o GO.

Wu *et al.* [21] demonstraram que com o aumento do teor de permanganato de potássio, também ocorre um conseqüente aumento no nível de oxidação, com mais grupos funcionais oxigenados anexados ao plano basal, resultando em mais defeitos nas folhas dos GOs.

O esquema 1 mostra a reação do método de Hummers em que o heptaóxido de dimanganoso é formado, que é um dos principais responsáveis pela oxidação da grafite. O heptaóxido bimetálico é mais reativo que tetraóxido monometálico [7].

Esquema 1 – Formação do heptaóxido de dimanganoso ( $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ) por meio do permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) na presença de um ácido forte.



Fonte: Dreyer *et al.* [7].

Trömel e Russ [72] demonstraram a habilidade do  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  em oxidar ligações duplas alifáticas, mesmo na presença de um anel benzeno (Figura 6).

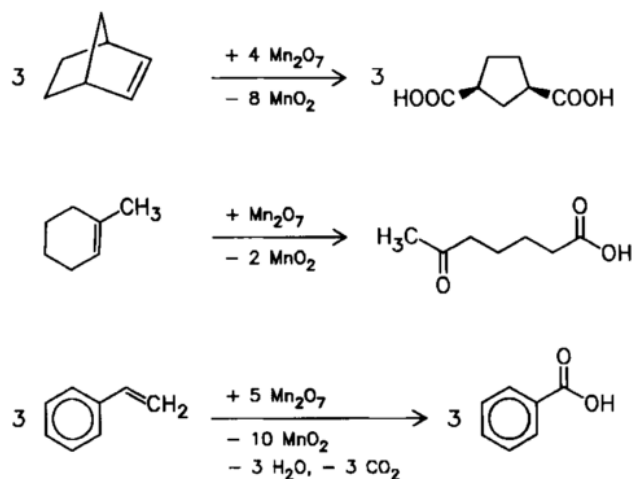


Figura 6 – Mecanismo de reação de oxidação com  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  proposto por Trömel e Russ.

Fonte: adaptado de Trömel e Russ [72].

Hummers *et al.* [10] estudaram o procedimento de oxidação da grafite utilizando razões de (1) grafite/ $\text{KMnO}_4$  de 1:3; (2) grafite/ $\text{NaNO}_3$  de 1:0,5; e (3) grafite/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  de 1:25. A maior parte da literatura utiliza de 0,5 a 3 g de grafite para a produção de GO [10,14,19,20,55,73–76].

A proporção original de Hummers é aparentemente mantida na grande parte dos trabalhos publicados [20,55,65,73,75–79]. Porém, pesquisadores como Botas *et al.* [80], Xu *et al.* [74] e Vieira *et al.* [14] modificaram as proporções dos reagentes, fazendo que não haja um consenso na literatura de um protocolo padrão de obtenção de GO.

Os autores Kang *et al.* [36] e Kim *et al.* [18] retiraram o  $\text{NaNO}_3$  da produção de GO e, para compensar a perda da eficiência da oxidação, adicionaram a etapa de pré-oxidação. A etapa de pré-oxidação consiste em pré-oxidar a grafite com persulfato de potássio ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e pentóxido de difósforo ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ).

Ucar *et al.* [13] verificaram a necessidade de inclusão da etapa de pré-oxidação nos métodos de obtenção do óxido de grafeno pelo método de Hummers sem o nitrato de sódio. Os resultados mostraram ser fundamental a inclusão do processo de pré-oxidação quando se retira o  $\text{NaNO}_3$  da produção do GO.

O modelo da estrutura do GO mais conhecido e aceito é do Lerf-Klinowski [81], em que grupos epoxilas e hidroxilas se posicionam principalmente nos planos basais, e os grupos carbonilas e carboxilas ficam localizados possivelmente nas bordas (Figura 7) [27,51,53,81].

Os autores Gao *et al.* [82] estudaram a estrutura do GO utilizando o  $^{13}\text{C}$  NMR. Eles propuseram que o GO também possui cetonas, álcoois e lactonas, além dos grupos mencionados por Lerf-Klinowski (Figura 8) [81].

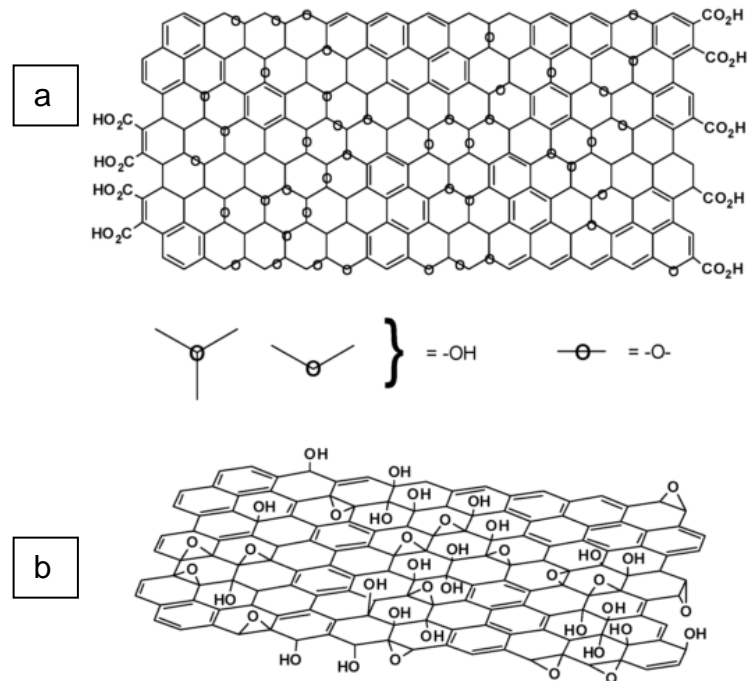


Figura 7 – Modelo proposto por Lerf-Klinowski, indicando a (a) presença ou (b) ausência dos grupos carboxílicos.

Fonte: adaptado de Lerf-Klinowski *et al.* [81].

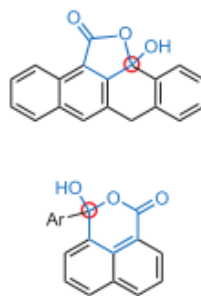


Figura 8 – Cetonas, álcoois e lactonas no GO.

Fonte: adaptado de Gao *et al.* [82].

Em continuidade aos modelos propostos, Aliyev *et al.* [69] defenderam a probabilidade dos grupos hidroxilas e cetonas estarem próximos, obtendo o equilíbrio químico do tautomerismo ceto-enol (Figura 9).

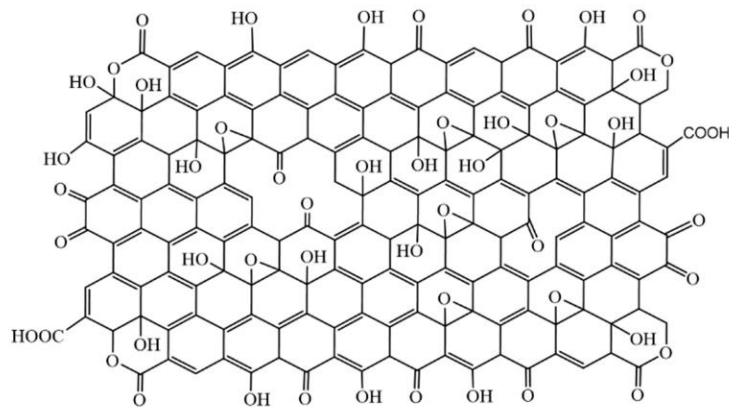


Figura 9 – Estrutura proposta pelos autores Aliyev *et al.* da folha de óxido de grafeno.

Fonte: adaptado de Aliyev *et al.* [69].

O GO pode formar coloides aquosos bem dispersos (Figura 10). Li *et al.* [83] fizeram um estudo do potencial zeta das folhas de GO dispersas em água e observaram que são carregadas negativamente, decorrente da ionização dos grupos hidroxilas e ácidos carboxílicos contidos nestas folhas. Os autores sugeriram que a formação destes coloides é atribuída à repulsão eletrostática e não somente à sua hidroflicidade.

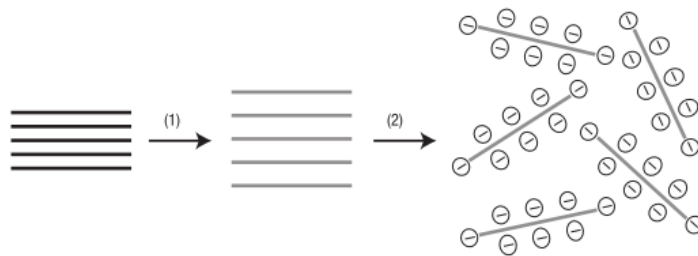


Figura 10 – (1) Oxidação da grafite (coloração preta) para obtenção do óxido de grafite (cinza), evidenciado pela maior distância entre as folhas. (2) Esfoliação do óxido de grafite em água por ultrassom para obter coloides aquosos que são estabilizados por repulsão eletrostática.

Fonte: adaptado de Li *et al.* [83].

Portanto, uma das vantagens do GO é sua fácil dispersão em água e outros solventes orgânicos, bem como em diferentes matrizes (cerâmicas ou poliméricas), devido à presença de grupos óxidos funcionais. A boa dispersão é importante quando se tenta melhorar suas propriedades elétricas e mecânicas do material. No entanto, em termos de condutividade elétrica, GO não é um bom condutor devido à interrupção de suas redes de ligação  $sp^2$  [84].

### 2.3. Óxido de grafeno reduzido (rGO)

Como já abordado, o GO contém grupos funcionais de oxigênio nas suas folhas, fazendo com que parte da hibridização do carbono do tipo  $sp^2$  tenha se convertido para  $sp^3$ . De forma a reestruturar parte desta estrutura, a redução do óxido de grafeno pode ser requerida por ser um dos métodos mais confiáveis e comercialmente viável para a produção de grafeno em grande escala. No entanto, existem vários procedimentos documentados, tornando difícil a avaliação e comparação do melhor processo para cada aplicação [27].

Como visto, o GO é uma forma oxidada do grafeno e sua hidrofilicidade permite, em muitos casos, maior facilidade na sua processabilidade [47]. Algumas das vantagens mais importantes no uso de GO é a sua capacidade de ser usado como um aditivo durante a fabricação de materiais nanocompósitos em que o grafeno puro não pode ser usado diretamente [1]. O grafeno, quando usado diretamente, sofre um reempilhamento considerável promovido por interações  $\pi$ - $\pi$  e as interações hidrofóbicas entre as folhas resultam na separação de fase do grafeno dentro do nanocompósito. Os grupos funcionais contendo oxigênio (hidroxilas, epoxilas, carbonilas, carboxilas, cetonas, álcoois e lactonas) no GO fornece ampla estabilidade nas folhas, podendo permitir melhor incorporação e distribuição mais uniforme dentro dos nanocompósitos. Apesar destas vantagens, muitas vezes é preciso fazer a remoção destes grupos funcionais de oxigênio em sua totalidade ou mesmo parcialmente, para poder restaurar propriedades importantes inerentes do grafeno [27]. Os grupos óxidos funcionais alteram as interações de van der Waals entre as camadas e o GO resultante tem características isolantes, com uma condutividade que pode variar entre  $5 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  e  $4 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  [85], além de ser termicamente instável a temperaturas elevadas. Porém, foi demonstrado que a condutividade elétrica (e presumidamente a condutividade térmica) pode ser restabelecida com a redução do GO, que consiste em retirar parte ou totalmente os grupos funcionais de oxigênio, restaurando as redes  $sp^2$  [8]. Muitos métodos de redução são abordados na literatura e com diversos parâmetros de processo, dos quais os mais comuns são redução química e térmica [30,80]. Porém, há outros métodos, como redução biológica, fotoquímica, eletroquímica, entre outros [8]. A redução via radiação vem ganhando destaque por não ser necessária a utilização de reagentes, com consequentes menor formação de impurezas e potencial aumento de produtividade de produção [34].

Estes óxidos de grafeno altamente reduzidos têm mostrado que são hidrofóbicos, insolúveis em água e em solventes orgânicos, precipitando de maneira aglomerada [82,83,86]. Os grupos óxidos funcionais na folha de grafeno podem facilitar a incorporação e a distribuição uniforme em alguns nanocompositos [27], ou seja, os grupos de oxigênios residuais na superfície do GO reduzido devem contribuir para sua solubilização em vários solventes, facilitando sua mistura com alguns polímeros [1].

Há um interesse crescente na redução do GO por via térmica, especialmente para obter folhas de grafeno reduzidas com propriedades estruturais e elétricas semelhantes às folhas de grafeno puro. A redução térmica é particularmente preferida para várias aplicações nanoeletrônicas. Para este fim, diferentes estudos foram apresentados usando várias temperaturas de redução, a fim de compreender as propriedades das folhas de rGO resultantes. A seleção da temperatura de redução é dependente da aplicação de uso final do rGO porque tem um ajuste fino a ser mantido entre a extensão da redução e decomposição estrutural do GO [27].

Quando se utiliza o método de redução térmica, os grupos funcionais de oxigênio são removidos na forma de água, dióxido e monóxido de carbono. A amostra é colocada em um forno pré-aquecido a 1000-1100°C por 30-45 segundos, com atmosfera modificada. Foi demonstrado que o rGO a temperatura de 1000°C exibe um excelente desempenho eletroquímico, em termos da densidade da corrente elétrica e reversibilidade [86]. Alguns estudos mostraram que o GO também pode ser inserido em um forno a temperatura ambiente até alcançar a temperatura desejada, geralmente sob a taxa de 5°C/min, e que a temperatura crítica de 550°C deve ser excedida [87]. Porém, Botas *et al.* [68] mostraram que a 127°C já inicia o processo de redução.

Quanto aos métodos de redução via química, a dimetil-hidrazina foi primeiramente estudada e utilizada para reduzir quimicamente o GO, sua reação tem a duração de 24h, a temperatura de 80°C. Posteriormente, a hidrazina monohidrata mostrou-se ser mais efetiva, por precisar de menor tempo de reação. Ren *et al.* [88] avaliaram o impacto da temperatura e tempo na redução do GO e concluíram que com 95°C por 3 horas pode remover muitos dos grupos epoxilas, carbonilas e carboxilas, obtendo novamente parte da estrutura C=C. No entanto, observaram que alguns grupos C-H ainda persistem no GO reduzido, concluindo que a estrutura do GO não pode ser completamente restaurada com a hidrazina monohidratada.



Li *et al.* [83] sugeriram que a parcial restauração obtida com a hidrazina monohidrata pode ser benéfica, pois estes grupos óxidos fazem com que as superfícies das folhas em solução aquosa se mantenham carregadas negativamente mesmo após a redução do GO a 95°C por 1 hora, não sendo necessários polímeros ou agentes surfactantes para obter boa dispersão em água. É importante remover completamente os sais metálicos e ácidos, pois estes eletrólitos residuais podem neutralizar as cargas nas folhas dos GO reduzidos, desestabilizando a dispersão. Os autores ainda mencionaram que à medida que aumenta o pH, diminui o potencial zeta, contribuindo para melhora da dispersão em água. Portanto, eles adicionaram amônia, que pôde ser facilmente removida ao preparar o compósito com o GO reduzido.

Fatores como a alta instabilidade e toxicidade da hidrazina, além da incorporação de alguns grupos C-N durante a redução, fazem com que outros reagentes sejam estudados para a redução e alguns destes também se mostraram eficientes na redução química do óxido de grafeno, como o borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ), hidroquinona, hidroxilamina e hidrossulfito de sódio. A dimetilformamida (DMF) e n-metil pirrolidona (NMP) também já foram utilizadas para esta finalidade. A representação esquemática da redução do borohidreto de sódio está na Figura 11 [8].

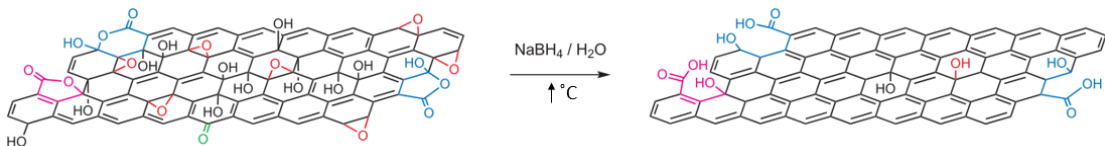


Figura 11 – Representação esquemática da redução do óxido de grafeno por borohidreto de sódio.

Fonte: adaptado de Gao, *et al.* [82].

Poorali *et al.* [29] compararam os dois reagentes mais comuns para redução do GO: hidrazina monohidrata (95°C por 1 h) e borohidreto de sódio (90°C por 1h e temperatura ambiente por uma noite). Verificou-se que o  $\text{NaBH}_4$  elimina menos grupos óxidos que a hidrazina. Gao *et al.* [82] reduziram o GO com borohidreto de sódio por 1 hora a 80°C e a condutibilidade elétrica resultante foi de 82,3  $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ .

Portanto, dentre os métodos de redução via química, incluem os reagentes: hidrazina, hidrazina monohidratada, dimetilhidrazina, borohidreto de sódio, hidroquinona, hidroxilamina, entre outros, e todos estes mostraram reduzir eficientemente óxido de grafeno. Porém, infelizmente, além destes agentes redutores químicos introduzirem grupos funcionais adicionais à superfície do óxido de grafeno,

são tóxicos e potencialmente explosivos. Portanto, o uso de tais agentes deve ser minimizado por questões de segurança e ambientais. Conseqüentemente, novas abordagens para converter GO em rGO são constantemente abordadas [8].

Métodos de redução utilizando solventes orgânicos podem aumentar as possibilidades de aplicação, incluído compósitos poliméricos. Pham *et al.* [89] estudaram a redução solvotérmica do GO, que consiste em aquecer sua dispersão em solventes. O óxido de grafeno foi disperso no NMP ( $\sim 2 \text{ mg mL}^{-1}$ ) e submetido ao ultrassom por 30 min. Em seguida, foi aquecido a  $180^\circ\text{C}$  por 1 a 5 horas. Os autores observaram que o aumento de tempo de redução fez com que os radicais gerados do NMP funcionalizassem as folhas de GO e concluíram que a melhor condição foi a redução por 1 hora a  $180^\circ\text{C}$ . A condutibilidade elétrica resultante deste processo foi comparável ao da redução com hidrazina,  $21600 \text{ S.m}^{-1}$ .

Stankovich *et al.* [90] foram os primeiros a proporem o método de redução do GO tratado com isocianato de fenila, disperso no solvente de dimetilformamida (DMF) e na presença do poliestireno (PS). A redução foi realizada *in situ* pela hidrazina e o seu excesso foi removido por lavagem em metanol. Os resultados mostraram que com apenas 1% de volume de rGO no PS é possível obter uma condutividade suficiente para muitas aplicações elétricas.

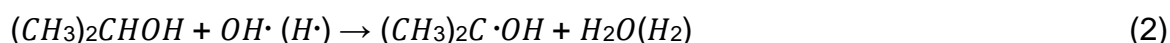
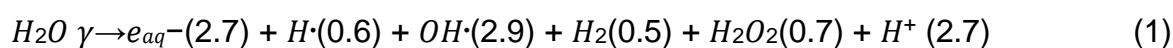
Abordagens alternativas usando técnicas eletroquímicas são estudadas com o intuito de evitar: a destruição do plano basal durante o processo de redução, como é o caso na redução térmica, e a presença de agente redutor durante os processos de redução química. A redução eletroquímica é um processo usando dois métodos diferentes eletrólito [8], [27]:

- a) Método de uma etapa em que uma dispersão coloidal de folhas GO é eletroquimicamente reduzida *in situ* na presença de eletrólito tampão para formar filmes finos de GO eletroquimicamente reduzido na superfície de um eletrodo. Neste processo, as propriedades do meio tampão (eletrólito), como sua condutividade ( $4 \text{ a } 25 \text{ mS.cm}^{-1}$  para meio de pH neutro) e pH ( $<10$ ), juntamente com o potencial aplicado ( $0 \text{ a } -1,5 \text{ V}$ ), regem a eficiência da redução de GO.
- b) Método de duas etapas, em que as folhas GO são primeiro revestidas em uma superfície de eletrodo e, em seguida, eletroquimicamente reduzidas usando um sistema eletroquímico de três eletrodos padrão na presença de um tampão ou eletrólito.

Em linhas gerais, busca-se métodos de redução que minimizam o número de reagentes, limitando a formação de subprodutos indesejáveis e que tenha um menor impacto ao meio ambiente. É fundamental adotar um método rápido, altamente eficiente e de fácil implementação. O processo de redução por radiação por raios gama ou feixe de elétrons pode ser uma alternativa alinhado com este objetivo [27, 30,91].

O processo de redução por meio da radiação ocorre mediante a reação química de um material a partir da irradiação por feixe de elétrons ou raios gama ( $\gamma$ ). O feixe de elétrons consiste em um fluxo de elétrons gerado quando a energia fornecida a um metal se tornar grande o suficiente para a emissão dos elétrons. Os raios gamas são radiações eletromagnéticas de alta energia e de curto comprimento de onda, gerados a partir do decaimento de um radioisótopo (neste caso  $^{60}\text{Co}$ ). Quando o feixe de elétrons, ou o raio gama, colide com um material, ocorre a sua ionização. Se a radiação possuir baixa quantidade de energia, a ionização não ocorrerá e a radiação será chamada de não ionizante [92]. Na redução por radiação, os raios gama e os feixes de elétrons irão decompor as moléculas de água (presentes na dispersão de água, álcool e GO) em espécies oxidantes (radical hidroxila,  $\cdot\text{OH}$ ) e espécies redutoras (radical hidrogênio e elétron hidratado,  $\cdot\text{H}$  e  $e_{aq}^-$ ), como está apresentado na equação 1 abaixo. A presença de álcool nessa mesma dispersão irá eliminar as moléculas oxidativas ( $\cdot\text{OH}$ ), agindo como sequestrador de radicais livres e criando um meio redutor (ver equação 2) [33]. O GO disperso é reduzido devido à alta capacidade reativa das espécies resultantes no meio.

Os valores entre parênteses, da equação 1, representam os rendimentos químicos dos produtos formados na radiólise da água, reportados no trabalho de Ershov [33].



Os resultados de redução dependem das condições do processo, como dose e taxa de radiação e meio. A dose de radiação pode otimizar a redução ou até mesmo gerar defeitos à nanoestrutura do GO [91].

Jung *et al.* [31] estudaram a redução do óxido de grafeno por feixe de elétrons. As doses de radiação a 50, 100 e a 200 kGy foram comparadas e a redução já

começou a partir da primeira dose utilizada. A melhor condutibilidade elétrica foi obtida com 200 kGy. Concluiu-se que foi um método rápido, fácil e sustentável para o meio ambiente.

Com doses de radiação mais baixas, que variam entre 5 e 40 kGy, os autores Yang *et al.* [30] verificaram a eficiência do método de redução por feixe de elétrons quanto ao satisfatório e simples controle do nível de oxidação, podendo selecionar a mais adequada para a aplicação final. Embora o óxido de grafeno não foi totalmente reduzido neste trabalho, observou-se um decréscimo no espaçamento interplanar, à medida em que se aumentava a dose de radiação aplicada, indicando a remoção de parte dos grupos óxidos.

#### **2.4. Métodos de dispersão do grafeno em polímeros**

As propriedades dos nanocompósitos poliméricos dependem diretamente de como as nanopartículas estão dispersas e sua adesão interfacial na matriz polimérica [1]. Vários métodos têm sido relatados na literatura para a preparação dos nanocompósitos de grafeno e polímero. Deve-se ressaltar que cada método de mistura obtém características diferentes dos nanocompósitos resultantes, devido às diferentes dispersões da carga à matriz, conforme demonstrado por Kim *et al.* [46] e outros [93]. Portanto, a fabricação destes compósitos e nanocompósitos requer não somente que o grafeno seja produzido em grande escala, mas também que seja incorporado e distribuído de maneira homogênea na matriz polimérica [90].

Há três estratégias principais para incorporar a carga no polímero, como seguem [86]:

- a) *Polimerização in situ*: neste método, o grafeno e seus derivados são misturados ao monômero líquido. Um iniciador adequado para a polimerização é então difundido e a polimerização é iniciada por calor ou radiação.
- b) *Solução/Solvente*: baseado em um sistema em que o polímero é solubilizado em um solvente e misturado ao grafeno ou grafeno modificado que foi esfoliado em solventes orgânicos previamente. Solventes como água, acetona, clorofórmio, tetraidrofurano (THF), dimetilformamida (DMF) ou tolueno tem tensão superficial igual ou superior à energia de interação do grafeno-grafeno garantindo a

separação das folhas de grafeno. O polímero então adsorve as folhas delaminadas e quando o solvente é evaporado as folhas se remontam, intercalando com o polímero (como em um sanduiche) para formar os nanocompósitos. A força motriz para a intercalação do polímero a partir da solução é a entropia obtida pela dessorção das moléculas do solvente, que compensa a diminuição da entropia conformacional das cadeias poliméricas intercaladas. Portanto, um número relativamente grande de moléculas de solvente precisa ser dessorvido do enchimento para acomodar as cadeias do polímero. A principal vantagem desse método é permitir a síntese de nanocompósitos intercalados a partir de polímeros com baixa ou mesmo nenhuma polaridade.

- c) *Mistura por fusão*: o grafeno ou grafeno modificado é misturado com a matriz de polímero no estado fundido. A mistura ocorre a elevadas temperaturas utilizando métodos convencionais, como extrusão e moldagem por injeção. As cadeias poliméricas são então intercaladas ou esfoliadas para formar nano-compósitos.

A mistura por solvente é um método promissor para obtenção de nanocompósitos com as nanocargas dispersas de maneira homogênea na matriz polimérica. O estudo dos autores Kim *et al.* [46] corrobora esta informação em que investigaram os diversos tipos de mistura para obtenção do nanocompósito de GO e poliuretano termoplástico (TPU). Concluíram que a técnica de mistura por solvente foi mais eficaz que por fusão.

Dash *et al.* [94] também prepararam os nanocompósitos de EPDM e grafeno por meio da solubilização do EPDM em tolueno e esfoliação do grafeno no mesmo solvente. O módulo de Young aumentou de 0,045 para 1,24 MPa com 15% de xGnP (nome comercial do grafeno da empresa *XG Sciences*), mostrando a efetividade da mistura.

Chen *et al.* [37] obtiveram nanocompósitos preparados pela combinação da metodologia via solvente e misturador de dupla rosca. o EPDM foi dissolvido no tolueno, enquanto o GO, obtido pelo método de Hummers, foi esfoliado em ultrassom no THF. Após a mistura e subsequente extração do solvente, o compósito foi previamente misturado em um misturador Haake, com uma rotação de 60 rpm a

temperatura ambiente. Todas as propriedades mecânicas foram melhoradas, como módulo de Young, tensão e alongamento na força máxima.

Portanto, conforme visto na literatura, um método eficaz para prover a homogênea dispersão e obter o nanocompósito de boa qualidade é via solução. Para tal processo, é importante entender a dispersão dos óxidos de grafeno e suas formas reduzidas nos diversos solventes. Paredes *et al.* [47] investigaram a dispersão dos óxidos de grafeno produzidos por método de Hummers em solventes orgânicos e verificaram que a estabilidade da dispersão a longo prazo do GO ocorre com água, dimetilformamida (DMF), n-metil pirrolidona (NMP), tetraidrofurano (THF) e etileno glicol (Figura 12).

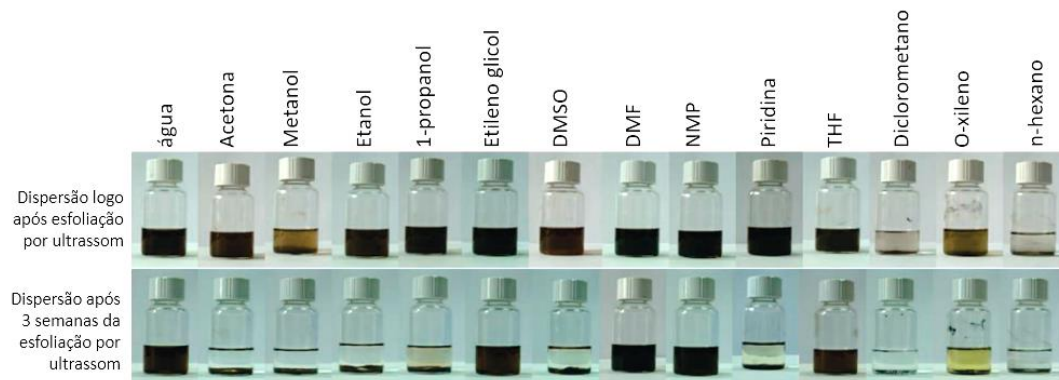


Figura 12 – Dispersão dos óxidos de grafeno em água e em 13 solventes orgânicos depois de esfoliação por ultrassom (1h). As dispersões imediatamente após a esfoliação encontram-se na fileira de cima. Na de baixo, as dispersões depois de 3 semanas da esfoliação.

Fonte: Adaptado de Paredes *et al.* [47].

Outro estudo, dos autores Konios *et.al.* [95], investigaram o comportamento da dispersão dos óxidos de grafeno e suas formas reduzidas em solventes. Os pesquisadores produziram GO e reduziram parcialmente com hidrazina. Os resultados de estabilidade da dispersão do GO ou rGO são atribuídos à similaridade de energia de superfície entre as nanocargas e solvente. Além disso, o momento dipolo e o parâmetro de solubilidade total de Hildebrand ( $\delta_T$ ), resultante da contribuição dos três parâmetros de solubilidade de Hansen, como de força de dispersão ( $\delta_D$ ), das interações dipolo-dipolo ( $\delta_P$ ) e das forças de ligação de hidrogênio ( $\delta_H$ ), devem ser considerados para a adequada seleção do solvente. Os pesquisadores ressaltaram que observar apenas um parâmetro pode não ser o suficiente [95].

## 2.5. Produção de compósitos e nanocompósitos com EPDM

A mais notável característica dos elastômeros é a deformação elástica reversível. Quando a força e tensão são removidas, as macromoléculas se retraem, na média, para sua conformação inicial. De acordo com ASTM D1566, o termo 'elastômero' descreve um material que exibe uma recuperação rápida da maioria de suas dimensões originais após extensão ou compressão e pode ser vulcanizado. Foi demonstrado que essa propriedade mecânica é devida às moléculas de polímero reticulado, de cadeia longa e flexível. Quando esse material é esticado, as moléculas individuais se desenrolam parcialmente, mas se retraem quando a força é removida. A flexibilidade surge da capacidade dos átomos da cadeia principal do polímero poderem rotacionar em torno de ligações simples. Além disso, as propriedades dos elastômeros também são afetadas pela  $T_g$ . Abaixo da  $T_g$ , todo o movimento intramolecular é inibido e as propriedades do elastômero são significativamente reduzidas [39].

Como abordado, os elastômeros possuem alta massa molar com cadeias poliméricas longas e, no seu estado não vulcanizado, com baixa elasticidade e resistência. A movimentação entre estas macromoléculas resulta em um comportamento viscoelástico que, em altas temperaturas, obtém-se um fluido viscoso que permite o processo de moldagem dos produtos de borracha. Estes materiais se tornam um sólido elástico por um processo de cura química (ou vulcanização) na presença de agentes de reticulação e catalisador que são ativados pelo calor. Durante o processo de vulcanização, as ligações duplas se rompem e formam novas ligações químicas, criando uma rede tridimensional. Como resultado, sua resistência à deformação aumenta, assim como sua força, resiliência e dureza [96].

Os elastômeros podem ser classificados como natural ou sintético. Grande variedade de elastômeros sintéticos foi desenvolvida para superar algumas das deficiências de desempenho da borracha natural. Algumas dessas deficiências são: baixa resistência à luz, ao oxigênio, ao calor e aos fluidos orgânicos [39].

O terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM) é usado em diferentes indústrias: automotiva (mangueiras e perfis para vedações de vidros e portas), construção (como membranas para telhados), fios e cabos, entre outros. Apresenta boas propriedades de resistência ao calor, envelhecimento, resistência mecânica, resistência ao ozônio e à oxidação e, ainda, permite grande quantidade de

incorporação de cargas e plastificantes em comparação com outros elastômeros, mantendo a boa processabilidade. O EPDM é constituído de três monômeros em sua estrutura polimérica, o etileno, propileno e o terceiro pode ser o 5-etilideno-2-norboneno (ENB), dicitropentadieno (DCPD) e o trans-1,4 hexadieno (HD) (Figura 13).

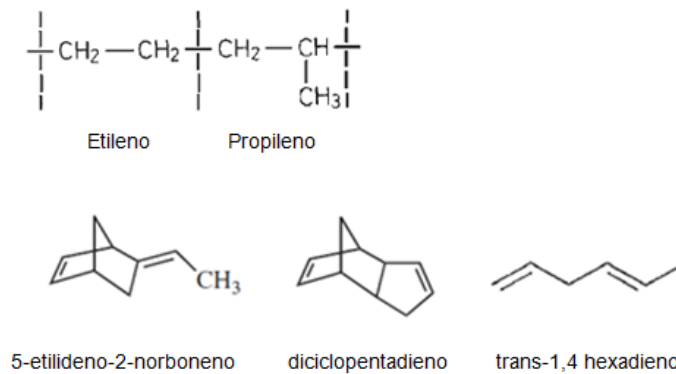


Figura 13 – Monômeros que constituem o EPDM.

Fonte: adaptado dos livros Principles of polymerization 2004 e Rubber Technologist's Handbook 2001 [39,97].

Normalmente este terpolímero contém até 6% de dieno e 40-90% de etileno. Quando o EPDM contém grande quantidade de etileno, aumenta sua cristalinidade, resistência térmica e *green strength* (nomenclatura utilizada para definir a resistência mecânica antes da vulcanização). O propileno altera as propriedades plásticas do polímero e a quantidade do terceiro monômero é escolhida de acordo com o grau de vulcanização desejado no produto final. Nota-se, então, que a identificação do polímero base, incluindo determinações quantitativas de seus principais constituintes, é essencial para a previsão das propriedades que se deseja alcançar. Adicionalmente, a viscosidade Mooney (medida de torque em função do tempo de cisalhamento em temperatura e velocidade de cisalhamento constantes) também é uma propriedade comumente utilizada na indústria de elastômeros e quanto maior seu valor, maior a resistência à deformação permanente à compressão (*compression set*) [98].

A maioria dos elastômeros sintéticos possui locais de cura específicos, formados pela introdução de um monômero especial, onde ocorre a reticulação. O dieno no EPDM permite a vulcanização convencional com enxofre. O ENB tem como característica principal a maior atividade para vulcanização por enxofre, o HD fornece ao polímero uma boa resistência a temperaturas mais altas e o DCPD maior resistência ao ozônio. As cargas de reforço, como negro de fumo, devem ser inseridas



se o objetivo for melhorar as propriedades mecânicas. Em geral, as propriedades elásticas do EPDM são melhores do que muitas outras borrachas sintéticas, mas não atingem o nível da borracha natural [39,97].

Durante o processamento da borracha, vários fatores devem ser considerados: processo, borracha, aditivos, mistura e parâmetros de vulcanização. Os produtos químicos disponíveis para a formulação de um composto de EPDM podem ser divididos em quatro categorias [39]:

- a) Carga: negros de fumo, argilas, sílicas e carbonato de cálcio;
- b) Agentes de vulcanização: enxofre, aceleradores e ativadores;
- c) Estabilizantes: antioxidantes, antiozonantes e ceras;
- d) Materiais especiais: componentes secundários, como pigmentos, óleos, resinas, plastificantes e auxiliares de processamento.

As cargas são utilizadas para vários propósitos, dentre eles o aumento da resistência e propriedades mecânicas da borracha. Algumas cargas podem também ser utilizadas para reduzir o custo. Na presente investigação, utilizou-se os óxidos de grafeno e suas formas reduzidas como carga no EPDM [39].

Dash *et al.* [94] estudaram a condutividade elétrica dos compósitos de EPDM vulcanizado e grafite exfoliado. As concentrações foram de 5 a 40% em massa de grafite exfoliado (xGnP). A condutividade elétrica foi aumentada em quase seis ordens de grandeza com a incorporação de xGnP em EPDM. Verificou-se que o limiar de percolação do xGnP foi de 25% em massa. O EPDM e o xGnP foram misturados separadamente por ultrassonificação ao solvente tolueno e, posteriormente, ambas as soluções se juntaram e foram agitadas. Após a remoção do solvente por aquecimento, o agente de cura (peróxido de dicumila) foi adicionado para iniciar o processo de vulcanização.

Valentini *et al.* [99] avaliaram a influência das *nanoplaquetas de grafeno* – GNPs (termo comercial utilizado pela empresa *Cheap tubes/USA*, que consiste em um material intermediário ao grafeno e grafite) no EPDM. Os resultados mostraram que a parcial substituição do negro de fumo pelo GNPs não altera significativamente o coeficiente de fricção, o que se conclui que não produz uma variação significativa na aderência superficial. As amostras apresentaram um aumento de condutibilidade térmica, absorção de choque e propriedades mecânicas. Adicionalmente, a microscopia eletrônica de varredura mostrou que a inclusão do GNPs contribuiu para a melhor dispersão do negro de fumo.

O agente de reticulação comercial mais importante é o enxofre. Os átomos de enxofre ligam uma cadeia a outra por meio de insaturações e conectam duas cadeias por meio de uma ligação carbono-carbono. O tipo de ligação, mono-, di- ou polissulfídica afeta a estabilidade térmica e as propriedades finais. Além do enxofre, outros produtos químicos são usados para auxiliar no processamento e nas propriedades; entre eles estão aceleradores, que aumentam a taxa de reação química, ativadores como óxido de zinco, cargas, como negro de fumo ou sílica, e auxiliares de processamento, geralmente óleos, que auxiliam na mistura durante o processamento. As misturas utilizadas para a vulcanização do enxofre são geralmente classificadas em três sistemas: vulcanização convencional (VC), semi-eficiente (semi-EF) e vulcanização eficiente (EF). A distinção entre eles é baseada na razão aceleradores/enxofre. Para o sistema convencional (VC), essa relação está entre 0,1 e 0,6, em que o processo de vulcanização usa grandes quantidades de enxofre com teores menores de acelerador (0,5-1 phr, em que phr denota partes por cem de borracha). Na VC, os átomos de enxofre são encontrados na reticulação na forma de ligações polissulfídicas. No sistema de vulcanização eficiente (EF), a proporção fica entre 2,5 e 12 e a reação pode melhorar pela adição de aceleradores com átomos de enxofre em suas moléculas. Nessa situação, o acelerador atua como agente de reticulação ou doador de enxofre. Diferentes misturas de aceleradores com o enxofre resultam em diferentes níveis de EF. É bem conhecido, por exemplo, que um alto EF pode ser alcançado com pequenas quantidades de enxofre (0,3–0,8 phr) e com altas quantidades de acelerador (2–5 phr). Para o sistema semi-EF, a relação acelerador/enxofre é geralmente entre 0,7 e 2,5 [96].

O tempo de reação de vulcanização é baixo mesmo com altas temperaturas e por esta razão o acelerador é necessário para otimizar o processo produtivo da borracha. Neste trabalho utilizou-se o N-ciclohexil,2-benzotiazol sulfenamida (CBS), que é o mais comum dentro da família das sulfenamidas, por apresentar uma boa taxa na cura e tempo *scorch* (tempo de pré-vulcanização) [39].

Os ativadores tem como objetivo aumentar a eficiência da reticulação no processo de vulcanização. O mais empregado é o óxido de zinco. Como um ativador da vulcanização, o óxido de zinco requer a presença de ácidos graxos, convertendo o zinco em uma forma solúvel na borracha. O ácido esteárico é o ácido graxo mais comumente usado. Os ácidos graxos também fornecem características aprimoradas

de processamento de compostos, juntamente com a dispersão aprimorada de cargas e produtos químicos [39].

O processo de vulcanização pode ser definido como um processo realizado quimicamente para a formação de uma rede molecular reticulada [100]. As reações de vulcanização dependem da química do acelerador [101]. O acelerador CBS reage com o ativador óxido de zinco e ácido esteárico, além da reação com o enxofre, a fim de gerar os agentes sulfurantes ativos. Estes agentes interagem com o EPDM para formar polissulfetos poliméricos (precursor de ligação cruzada) e fragmentos de acelerador. As ligações covalentes entre átomos de enxofre do precursor da ligação cruzada sofrem uma cisão, gerando um precursor da ligação cruzada ativo e outro fragmento de acelerador ativo. Por fim, o precursor de ligação cruzada ativo reage com outra molécula de EPDM para gerar a ligação cruzada polissulfídica, EPDM-Sx-EPDM [41,45,101].  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  e  $k_4$  são as constantes de velocidade para cada etapa da reação. A Figura 14 [101] é mostrada uma representação esquemática das reações de vulcanização do EPDM com enxofre, CBS, ZnO e ácido esteárico.

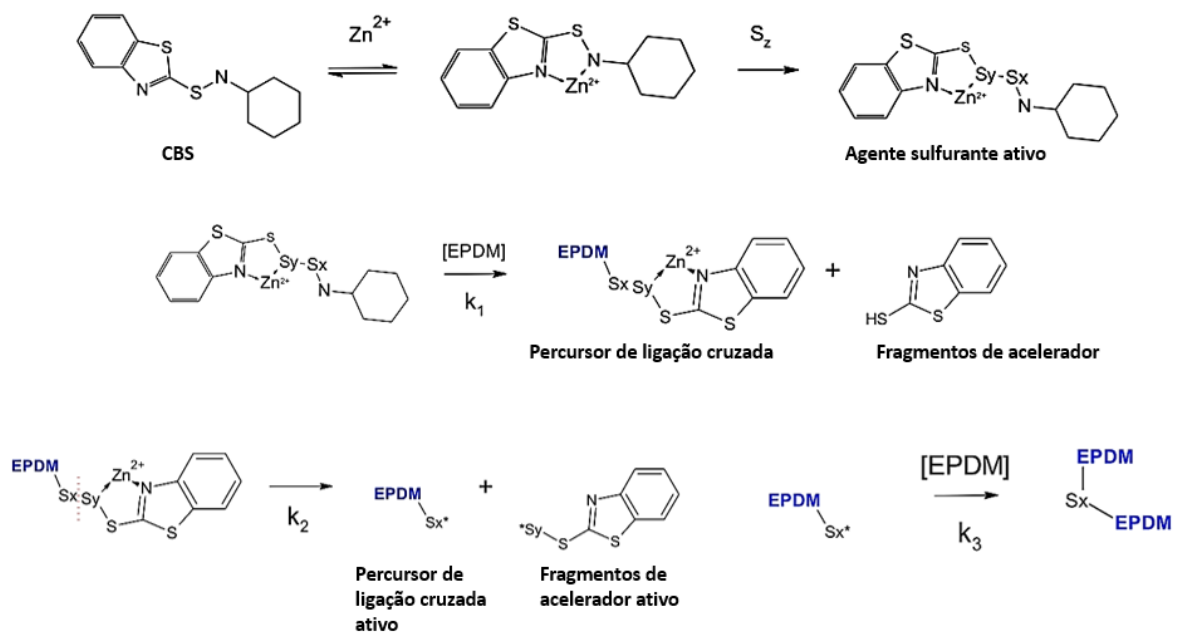


Figura 14 – Processo de vulcanização por enxofre (acelerado com CBS) para composto de EPDM.

Fonte: adaptado de Neto [101].

A reometria de disco oscilatório (ODR) é usada para determinar as características dos compostos vulcanizados de borracha. O teste (ASTM D 2084) consiste em colocar uma amostra de borracha vulcanizável em formato de um disco

em uma cavidade a uma dada temperatura para vulcanização. Esta cavidade, também em formato de um disco, será fechada e começará a oscilar em uma baixa amplitude de rotação ( $1^\circ$  ou  $3^\circ$ ), que irá causar uma tensão de cisalhamento na amostra. O torque requerido para oscilar ou rotacionar o disco para a máxima amplitude é constantemente medido em função do tempo. Este torque é proporcional à viscosidade do material. O torque é diminuído no início do teste, pois o composto absorve temperatura e amolece. A sua temperatura então se estabiliza e sua viscosidade tem um valor constante antes do início da cura. Após o início do processo de vulcanização tem um aumento de viscosidade. O teste termina quando o torque resultante aumenta e fica em equilíbrio ou quando o tempo determinado foi transcorrido. O tempo requerido para obter uma curva de cura é em função das características do composto de borracha e da temperatura do teste. Entre os parâmetros determinados estão (Figura 15): (1) torque mínimo ( $M_L$ ), que reflete razoavelmente a viscosidade de uma composição à temperatura de vulcanização considerada; (2) tempo de pré-vulcanização ou pré-cura, *scorch time*, ( $t_s$ ), que é o tempo necessário para aumentar o torque mínimo de 1 lbf.in quando se usa o arco  $\pm 1^\circ$ ; (3) torque máximo ( $M_H$ ), que reflete razoavelmente o módulo do vulcanizado; (4)  $t_{90}$ , também chamado de tempo ótimo de vulcanização, que é o tempo necessário para atingir 90% do torque máximo [102].

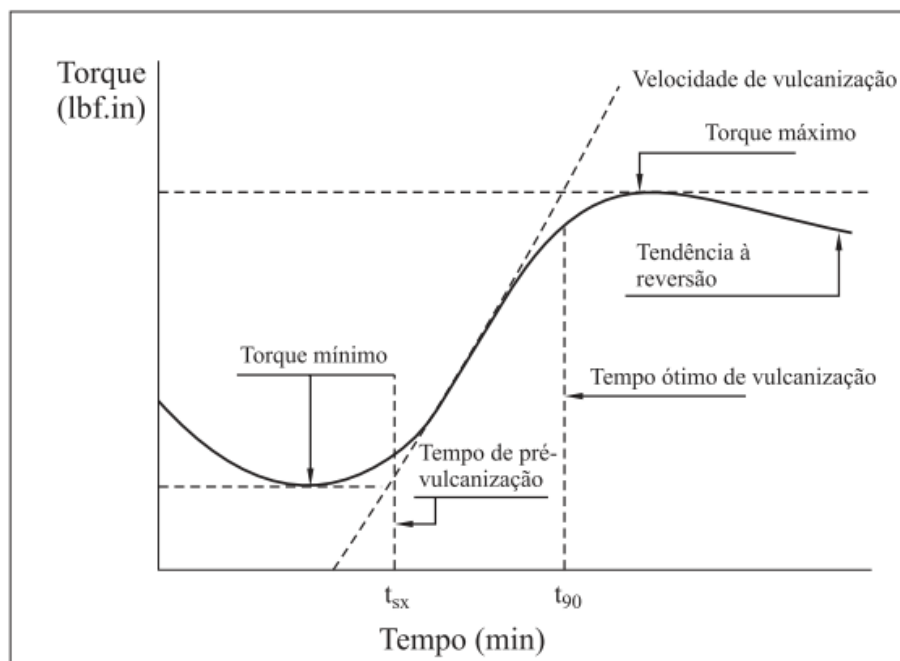


Figura 15 – Gráfico de torque versus tempo.  
Fonte: adaptado de Guerra *et al.* [102].

O tempo de pré-cura geralmente define o tempo disponível para o processamento antes do início da vulcanização, em uma temperatura particular. O tempo ótimo de vulcanização ( $t_{90}$ ) é o tempo necessário durante a vulcanização para que uma dada quantidade de ligações cruzadas seja formada, conduzindo a um nível desejado de propriedades mecânicas. O torque mínimo ( $M_L$ ) está relacionado com a viscosidade ou plasticidade da composição não vulcanizada, enquanto o torque máximo ( $M_H$ ) reflete, razoavelmente, a densidade de ligações cruzadas [103].

O uso de compatibilizantes pode ser uma alternativa para se promover melhor dispersão e obter compósitos e nanocompósitos com melhores propriedades mecânicas. A modificação com anidrido maleico (AM), em diferentes tipos de borrachas, pode ser uma maneira útil de compatibilizar misturas de polímeros imiscíveis, bem como melhorar a adesão interfacial em compósitos e nanocompósitos poliméricos, pois sabe-se que suas propriedades mecânicas são intrinsecamente afetadas pelo grau da dispersão da nanocarga, e sua compatibilidade com a borracha a ser utilizada [104].

Tajamul *et al.* [105] produziram diversos nanocompósitos de nanoargila com borracha natural e EPDM, utilizando como compatibilizante o anidrido maleico. Pasbakhsh *et al.* [106] estudaram a influência do anidrido maleico como compatibilizante nos nanocompósitos de haloisita nanotubular (HNT) e EPDM. Os resultados mostraram que o grau de intercalação das HNTs dentro do EPDM com compatibilizante é muito maior do que nos nanocompósitos não compatibilizados. Ismail *et al.* [50] prepararam compósitos de EPDM com bentonita, sendo que parte da produção teve a inclusão do anidrido maleico na formulação, e verificaram que as propriedades mecânicas melhoraram, por ter promovido uma melhor dispersão quando o compatibilizante foi adicionado. Um estudo recente mostrou que a diferença de ligações insaturadas do EPDM e borracha natural pode ser a causa da necessidade de melhoria do processo de cura desta blenda, e a adição do anidrido maleico promove uma notável melhora. Por esta razão, o anidrido maleico foi utilizado como compatibilizante em todos os nanocompósitos com esta blenda (EPDM e borracha natural) e óxido de grafeno [44].

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Materiais

A grafite ou grafita em pó foi fornecida pela empresa Nacional de Grafite com o teor de carbono de 99,98%, especificada como “GRAFMAX FP 120”.

Para a produção do GO (óxido de grafeno) e rGO (óxido de grafeno reduzido) foram utilizados os seguintes reagentes químicos: ácido sulfúrico P.A. ( $H_2SO_4$ ); persulfato de potássio P.A. ( $K_2S_2O_8$ ); pentóxido de difósforo ( $P_2O_5$ ); nitrato de sódio P.A. ( $NaNO_3$ ); permanganato de potássio P.A. ( $KMnO_4$ ); peróxido de hidrogênio P.A. ( $H_2O_2$ ); ácido clorídrico P.A. ( $HCl$ ); borohidreto de sódio P.A. ( $NaBH_4$ ); e álcool etílico 99,5% P.A. ( $C_2H_6O$ ). Os reagentes químicos foram adquiridos em empresas de produtos para laboratórios.

O elastômero utilizado como matriz polimérica foi o EPDM Vistalon™ 6602, fornecido pela empresa ExxonMobil LTDA em barra. Este polímero apresenta em sua estrutura 5,2% em massa de dieno (ENB), 55% em massa de etileno e valor de viscosidade Mooney (1+4) à 125°C de 80.

O elastômero funcionalizado com anidrido maleico (EPDM-g-AM) empregado como compatibilizante entre a matriz polimérica e GO ou rGO foi o Exxelor™ VA 1803 (43% de etileno e 4% de dieno) [107], fornecido pela empresa ExxonMobil LTDA em grânulos. Possui 0,860 g/cm<sup>3</sup> de densidade e um índice de fluidez de 3.3 g/10min (230°C/2,16 kg), com teor de anidrido maleico entre 0,5 e 1% em massa.

O grafeno utilizado para comparar com o produzido no presente trabalho foi xGnP® Graphene Nanoplatelets Grade C fornecido pela empresa XG Sciences.

O tolueno ( $C_7H_8$ ) e o tetraidrofurano ( $C_4H_8O$ ) foram os solventes usados para auxiliar na dispersão do GO ou rGO na matriz polimérica de EPDM e adquiridos de empresas de produtos químicos.

Os componentes incluídos nas formulações dos compostos de EPDM foram: enxofre ( $S_8$ ); óxido de zinco ( $ZnO$ ); ácido esteárico ( $C_{18}H_{36}O_2$ ); CBS (N-ciclohexil,2-benzotiazol sulfenamida). Estes foram doados pela empresa Borrachas Esper. Além desses componentes, também foi utilizado óleo antioxidante de fenol estirenado (Protetox NS®) fornecido pela empresa Proquitec.

### 3.2. Procedimento Experimental

Os procedimentos experimentais realizados foram divididos em cinco partes e descritos a seguir:

- Processo de obtenção do óxido de grafeno (GO).
- Processo de obtenção do óxido de grafeno reduzido (rGO).
- Processo de incorporação do GO e rGO na matriz polimérica.
- Produção do nanocompósito.
- Caracterização das amostras.

#### 3.2.1. Processo de obtenção do óxido de grafeno (GO)

Neste estudo, algumas variáveis foram fixadas, como as quantidades de reagentes e tempo de reação. Avaliou-se os impactos das etapas de pré-oxidação e da centrifugação, a fim de verificar a rota mais eficaz para a produção do GO (Figura 16).

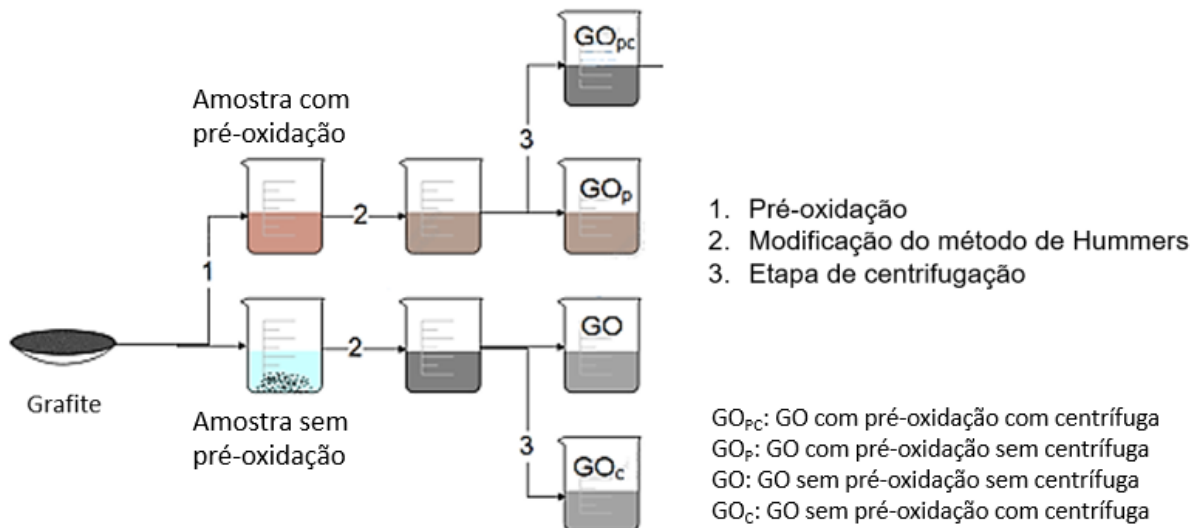


Figura 16. Representação esquemática da avaliação do GO obtido quanto ao impacto da utilização das etapas de pré-oxidação e centrifugação.

Parte da grafite foi pré-oxidada adicionando-se 10 g em 30 mL de ácido sulfúrico concentrado (98%), contendo 5 g de persulfato de potássio (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) e 5 g de pentóxido de difósforo (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). A dispersão permaneceu a 80°C por 6h. Ao final deste tempo, a dispersão, com coloração preta-azulada, foi filtrada e o sólido lavado

até que o pH da solução de lavagem atingisse valor de aproximadamente 7. O material retido foi, então, seco em estufa a 60°C, por 24 h (Figura 17).

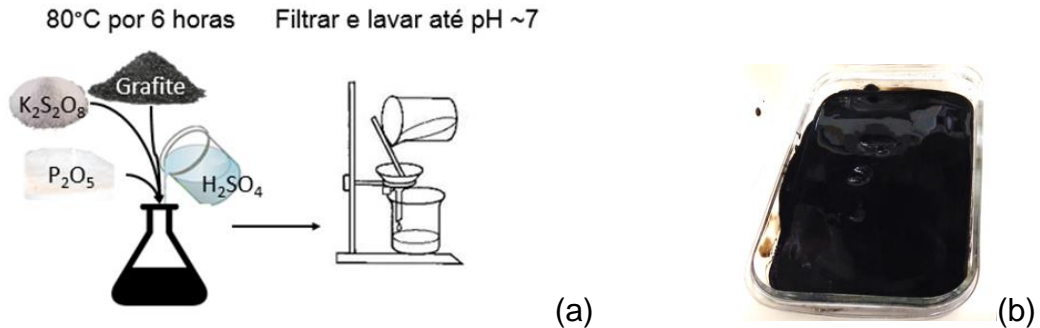


Figura 17 – (a) Processo de pré-oxidação. (b) Grafite pré-oxidada antes da estufa com coloração preta-azulada.

Após a permanência em estufa, tanto a grafite pré-oxidada quanto àquela que não foi pré-oxidada foram submetidas, separadamente, ao método de Hummers modificado (Figura 18).

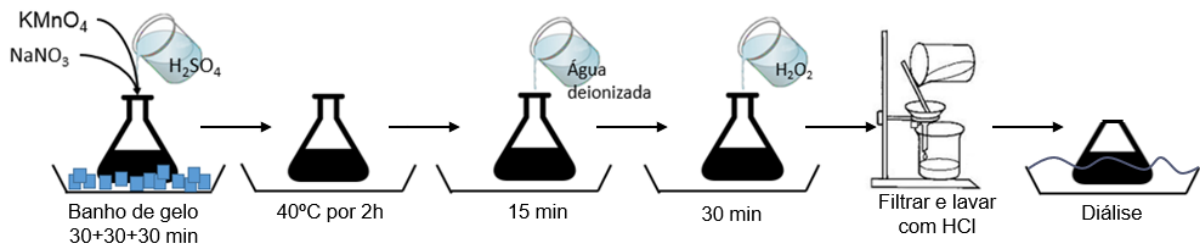


Figura 18 – Processo de oxidação da grafite via método de Hummers modificado.

Foram adicionados 460 mL de ácido sulfúrico concentrado (98%) e 5 g de nitrato de sódio à grafite pré-oxidada, agitando o sistema e mantendo-o em banho de gelo (a uma temperatura de cerca de 5°C), por 30 min. Após isto, foram adicionados lentamente, por 30 min, 30 g de permanganato de potássio (99%), mantendo a reação refrigerada por mais 30 min. Transcorrido este tempo, a dispersão foi aquecida a temperatura de 40°C, por um período de 2 horas, tornando a solução bastante viscosa. Em seguida, adicionou-se 920 mL de água deionizada. A dispersão permaneceu sob agitação por mais 15 min. Pelo fato da reação ser bastante exotérmica, a temperatura pode chegar a 100°C durante a agitação. Após isto, 50 mL de solução aquosa de peróxido de hidrogênio (30%) foi adicionada à dispersão, a qual permaneceu sob agitação por mais 30 min. Gradativamente a dispersão adquiriu coloração amarela (Figura 19a). Cessada a agitação, a dispersão formada



permaneceu aproximadamente 13 horas parada, para decantar a fase sólida e facilitar a filtração (Figura 19b).

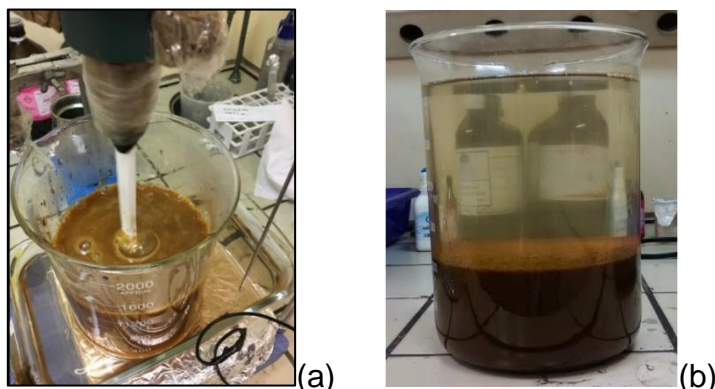


Figura 19 – (a) Coloração amarelada após a adição do peróxido de hidrogênio. (b) Suspensão após 13 horas do término da agitação.

A dispersão foi, então, filtrada em um funil de Büchner, em sistema a vácuo. O material retido no funil foi lavado utilizando 1 L de solução aquosa de HCl (10%) e, então, foi submetido à diálise, utilizando água deionizada, por aproximadamente 10 dias, para a neutralização do pH (Figura 20 (a)). Durante a diálise, a dispersão que estava amarela foi gradativamente adquirindo a coloração marrom. A dispersão foi sonicada por 30 min, em ultrassom de ponteira (Sonics Vibracell VCX 750), com ponteira inteiriça de 19 mm, e parte das amostras geradas neste trabalho (Tabela 2) foi submetida ao processo de centrifugação por 15 minutos, a uma rotação de aproximadamente 2000 rpm (Figura 20 (b)).

O processo de centrifugação foi utilizado para remover as partículas precipitadas que não foram completamente oxidadas, a fim de obter uma solução com maior concentração de óxido de grafite. Os precipitados também foram caracterizados e avaliados pelas técnicas laboratoriais.

Parte do GO disperso em água foi liofilizado e, conseguinte ao processo de liofilização, foi moído em um moinho de alta energia SPEX 8000 por 5 minutos com o auxílio de esferas de carbeto de tungstênio.

A parte do GO não liofilizado foi filtrado a vácuo para posterior inclusão na borracha.

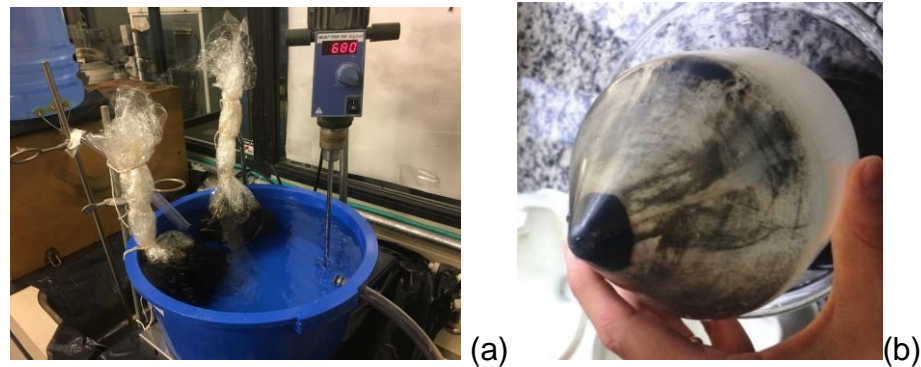


Figura 20 – (a) Diálise com agitação. (b) Partículas não completamente oxidadas precipitadas após o processo de centrifugação.

### 3.2.1.1. Nomenclatura das amostras geradas na produção de GO

Como resultado deste estudo, que consiste em verificar a rota mais adequada para a produção de GO, as amostras geradas foram identificadas seguindo as nomenclaturas descritas na Tabela 2.

Tabela 2 – Nomenclatura utilizada para identificar as amostras geradas no estudo da melhor rota para produção do GO.

Nomenclatura	Descrição da amostra
GR	Grafite
GO	Óxido de grafeno
GO pré-oxi com centrífuga	Óxido de grafeno obtido com as etapas de pré-oxidação e centrífuga
GO pré-oxi sem centrífuga	Óxido de grafeno obtido com a etapa da pré-oxidação, mas sem centrífuga
GO sem pré-oxi com centrífuga	Óxido de grafeno obtido sem etapa da pré-oxidação, mas com centrífuga
GO sem pré-oxi sem centrífuga	Óxido de grafeno obtido sem as etapas da pré-oxidação e centrífuga
GO pré-oxi partículas maiores	Partículas precipitadas após o processo de centrifugação do óxido de grafeno, obtido com a etapa de pré-oxidação
GO sem pré-oxi partículas maiores	Partículas precipitadas após o processo de centrifugação do óxido de grafeno, obtido sem a etapa da pré-oxidação

### 3.2.2. Processo de obtenção do óxido de grafeno reduzido (rGO).

Quatro processos foram comparados para reduzir o óxido de grafeno, como mostrado na Figura 21: (a) Redução térmica; (b) Redução química; (c) Redução por feixe de elétrons; (d) Redução por radiação gama.

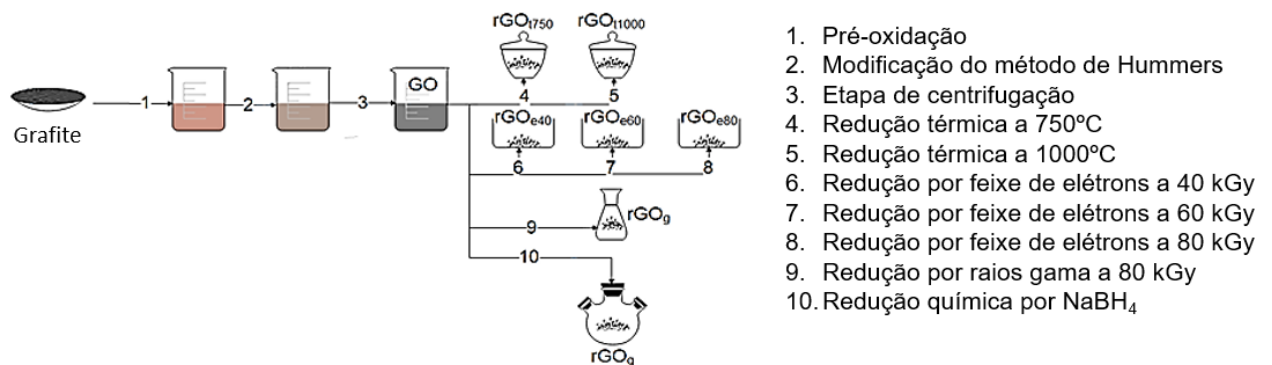


Figura 21. Representação esquemática dos processos de redução do óxido de grafeno.

Antes de cada processo de redução (com exceção da redução térmica, na qual o GO deve estar na forma de pó), a dispersão obtida depois do processo de centrifugação foi submetida novamente ao processo de ultrassom de ponteira (Sonics Vibracell VCX 750), com ponteira inteiriça de 19 mm, e então sonicada por 60 min, em banho de gelo (para evitar aquecimento), a uma potência média de 55 W (amplitude de 70%).

### 3.2.2.1. Redução térmica

A redução térmica foi obtida aquecendo-se o GO em pó, em atmosfera de N<sub>2</sub> (fluxo de 0,12 m<sup>3</sup>/h), utilizando-se um forno vertical. Na Figura 22 é mostrada a fotografia do forno vertical utilizado.



Figura 22 – Forno vertical utilizado para os choques térmicos.

O GO é colocado dentro de um cadinho para aquecimento ao forno. Para determinar a temperatura real da amostra no interior do cadinho, um termopar foi inserido no cadinho vazio para gerar as curvas de calibração (Figura 23), nas duas temperaturas estudadas: 750°C e 1000°C. Com estas curvas, foi possível verificar a taxa de aquecimento e tempo necessário para a redução do GO. Após atingir as temperaturas estudadas, o GO foi mantido nestas temperaturas por 45 segundos.

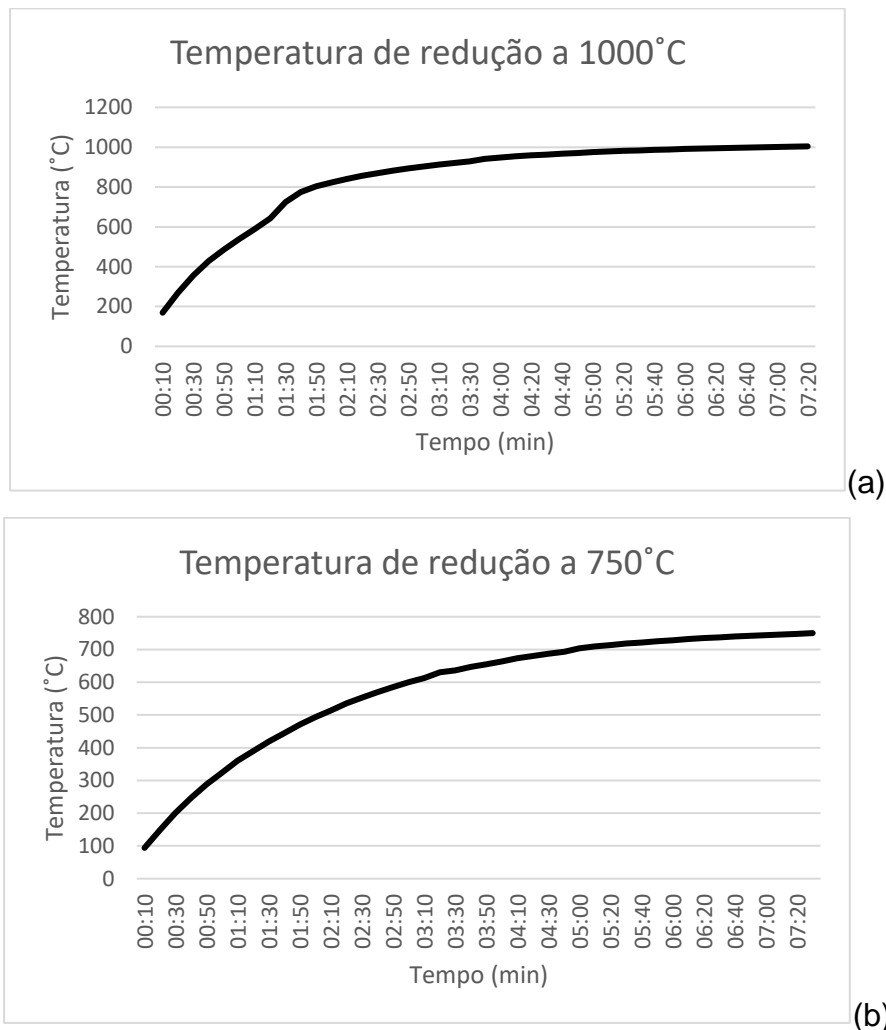


Figura 23 – Curvas de calibração para redução térmica do GO a (a) 1000°C e a (b) 750°C.

Como o rGO é muito fino e com densidade muito baixa, grande quantidade do material é perdido no ambiente interno do próprio forno, saindo por um orifício minúsculo, localizado na parte superior do cadinho. Na Figura 24 é mostrado o cadinho no momento que é retirado do forno. A perda de material ultrapassa 90%. Como foi mencionado anteriormente, a alta temperatura faz com que os grupos

funcionais contendo oxigênio sejam removidos do GO. Esses grupos são decompostos em forma de gases. Com isso, a pressão entre as camadas é aumentada, resultando em micro-explosões, podendo esta ser a razão da grande perda de material por meio deste processo [108].



Figura 24 – Cadinho depois de ser retirado do forno após o processo de redução térmica do GO.

### 3.2.2.2. Redução química

A dispersão com proporção de 1 g de GO para 1 L de água deionizada foi retirada do processo de ultrassom e submetida à redução com  $\text{NaBH}_4$  (borohidreto de sódio), seguindo a proporção de 1 g de GO para 6 g de  $\text{NaBH}_4$ . Esta reação ocorreu em refluxo, a  $120^\circ\text{C}$ , por 3 h, sob agitação constante. A dispersão que possuía coloração marrom tornou-se preta após a redução. Após isso, foi filtrada em um funil de Büchner, em sistema a vácuo, e o material retido no funil foi lavado com 4 L de água deionizada.

Na Figura 25 é mostrada uma fotografia da reação de redução do GO e do rGO reduzido quimicamente (coloração preta), depois do processo de filtragem.



(a)



(b)

Figura 25 – (a) Fotografia da reação de redução do GO com borohidreto de sódio, em refluxo. (b) rGO depois da redução química com  $\text{NaBH}_4$  e após o processo de filtragem.

### 3.2.2.3. Redução por feixe de elétrons

A dispersão de óxido de grafeno obtida pelo método de Hummers foi sonicada por 1 h e em seguida diluída em solução de 50% (v/v) de etanol em água deionizada. O processo de irradiação foi realizado no Acelerador de Feixe de Elétrons JOB 188 (Dynamitron<sup>®</sup>) do Centro de Tecnologia das Radiações (CTR) do IPEN, recebendo doses de radiação de 40, 60 e 80 kGy. A dispersão foi colocada em bandejas de vidro, de tal forma que não ultrapassasse 3 mm de espessura em relação à base das bandejas. Foram irradiadas aplicando uma taxa de 2 kGy/s, em cada passada pelo irradiador, e o número de passadas foi definido pela dose de radiação requerida. Para uma dose de 40 kGy, por exemplo, são necessárias 20 passadas pelo irradiador. A corrente e a largura do feixe eram de 0,67 mA e 100 cm, respectivamente. A energia utilizada foi de 1,497 MeV e a velocidade da bandeja foi de 2 m/min, com uma taxa de dose de 2 kGy/s. Uma película de plástico foi colocada para cobrir a bandeja, a fim de não ter perdas de conteúdo durante as passadas (Figura 26). A dispersão que possuía coloração marrom tornou-se preta, após a redução por feixe de elétrons.

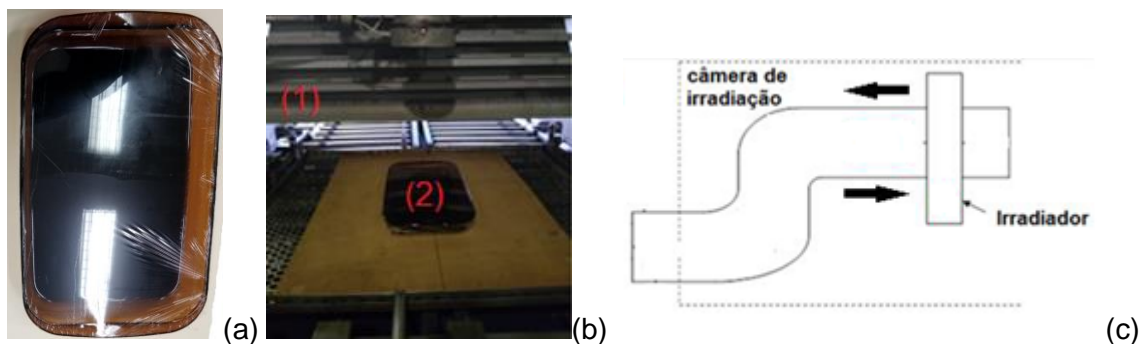


Figura 26– (a) Bandeja com o GO envolvida com a película de plástico. (b) Disposição do irradiador (1) e da bandeja com a amostra (2). (c) Esquema da movimentação da bandeja contendo a amostra, com o auxílio da esteira transportadora, por meio do irradiador.

### 3.2.2.4. Redução por radiação gama

A dispersão de óxido de grafeno obtida pelo método de Hummers foi sonicada por 1 h, e em seguida diluída em solução de 50% (v/v) de etanol em água deionizada e foi armazenada em Erlenmeyer de 125 mL. Os Erlenmeyers foram dispostos em duas fileiras dentro de uma caixa de papelão e submetidos à irradiação, no Irradiador Multipropósito de <sup>60</sup>Co do Centro de Tecnologia das Radiações (CTR), no IPEN.

Conforme o esquema mostrado na Figura 27, a radiação varia em função da distância entre a amostra e a fonte radioativa. Para minimizar esse efeito, a irradiação foi dividida em 2 etapas, girando a caixa em 180° entre as etapas, garantindo a menor variação de dose de radiação na amostra. A dose total foi de 80 kGy, aplicando uma taxa de dose de 7,8 kGy/hora.

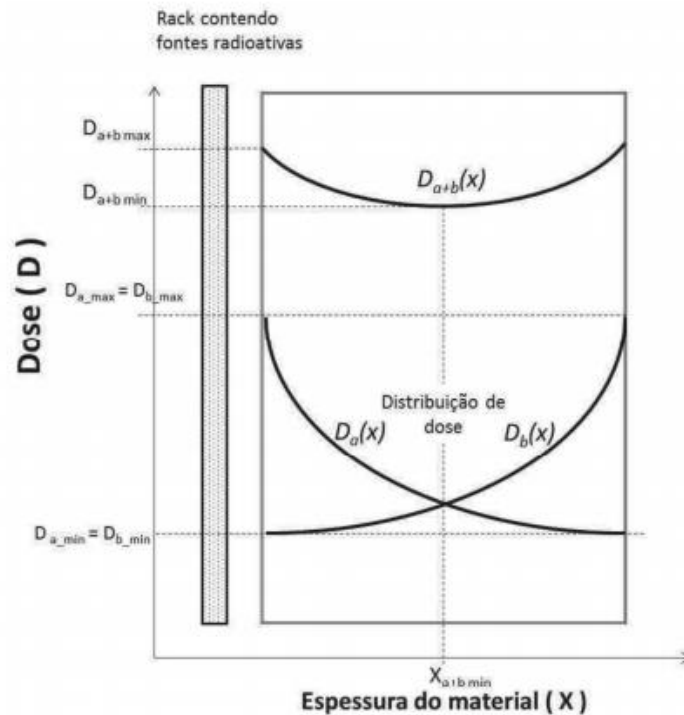


Figura 27 – Distribuição da dose  $D$  em função da espessura do material.  
Fonte: Somessari *et al.* [109].

### 3.2.2.5. Nomenclatura das amostras geradas na produção de rGO

A Tabela 3 são apresentadas as amostras geradas nesta etapa do estudo e suas respectivas nomenclaturas.

Tabela 3 – Nomenclatura das amostras de GO submetidas ao processo de redução, para produzir o rGO.

Nomenclatura	Descrição da amostra
Grafite	Grafita
GO	Óxido de grafeno
rGOq	Óxido de grafeno reduzido quimicamente com NaBH <sub>4</sub>
rGOe80	Óxido de grafeno reduzido por feixe de elétrons ( <i>electron beam</i> ) a 80, 60 e 40 kGy
rGOe60	
rGOe40	
rGOg	Óxido de grafeno reduzido por radiação gama a 80 kGy
rGOt750	Óxido de grafeno reduzido termicamente a 750 e 1000 °C
rGOt1000	

### 3.2.3. Processo de incorporação do GO e rGO na matriz polimérica

Dois processos foram estudados, em que parte dos GOs e rGOs foi filtrada à vácuo e parte foi liofilizada e moída. O material resultante do processo de incorporação das nanocargas no EPDM, via solvente, foi denominado como *masterbatch*, por conter alto teor de GO ou rGO. A Figura 28 é mostrada uma representação esquemática do processo de dispersão da nanocarga na matriz polimérica de EPDM.



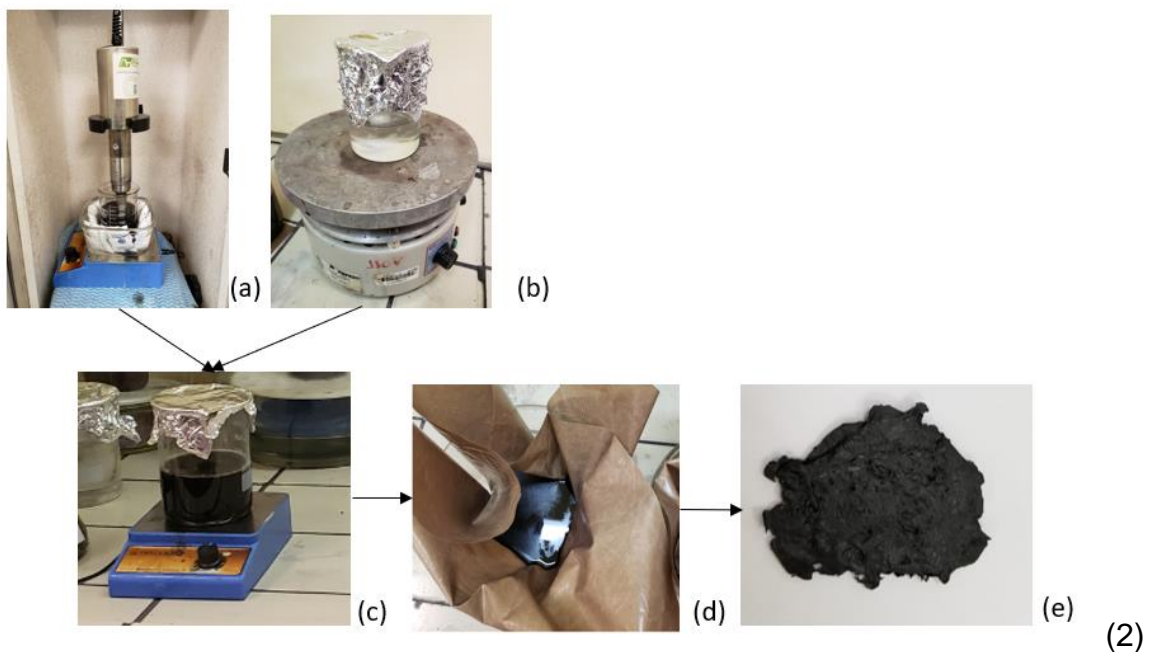
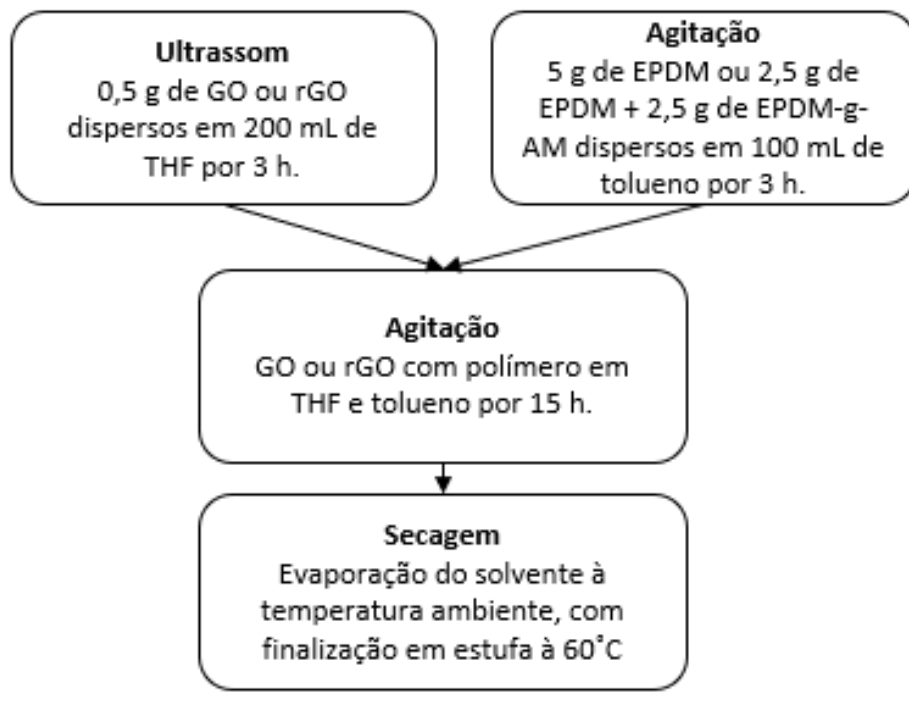


Figura 28 – (1) Fluxograma do processo de incorporação do GO ou rGO no EPDM via solvente. (2) Fotos das etapas do processo de incorporação do GO ou rGO no EPDM e EPDM-g-AM: (a) ultrassom do GO ou rGO no THF; (b) agitação do EPDM no tolueno; (c) agitação do EPDM e GO ou rGO nos solventes THF e tolueno; (d) secagem a temperatura ambiente na manta de teflon; (e) *masterbatch* após a secagem.

Para as amostras liofilizadas e moídas, o liofilizador utilizado foi o FTS Systems, modelo Dura-Stop MP, da Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia da Universidade de São Paulo e o moinho de alta energia era do modelo 8000M Mixer/Mill

da Spex, e a moagem ocorreu durante um período de 5 minutos, com o auxílio de esferas de carbeto de tungstênio.

O GO e rGO que não foram liofilizados, após o processo de obtenção, foram filtrados em um funil de Büchner, em sistema a vácuo antes da incorporação na borracha.

O *masterbatch* foi preparado por processo de solução, como segue: 0,5 g de GO ou rGO foram dispersos em 200 mL de tetraidrofurano (THF) por meio de ultrassom de ponteira (Sonics Vibracell VCX 750) com ponteira inteiriça de 19 mm e então sonicada em banho de gelo (para evitar aquecimento e evaporação do solvente), a uma potência média de 55 W (amplitude de 70%), e simultaneamente submetida a agitação magnética por 3 h. Enquanto isso, 5 g de EPDM foram dissolvidos em 100 mL de tolueno em agitação constante. Subsequentemente, a dispersão de GO ou rGO em THF foi adicionada ao EPDM dissolvido no tolueno e esta mistura foi agitada por 15 h até que o GO ou rGO estivessem bem dispersos ao EPDM. Nesta etapa, foi colocada uma folha de alumínio no Becker para evitar a evaporação do solvente no decorrer do tempo. Depois, a mistura foi colocada em uma manta de PTFE para o solvente ser evaporado a temperatura ambiente, durando um período de aproximadamente 4 dias, e a secagem do *masterbatch* foi finalizada em estufa a vácuo, a 60°C, em torno de dois dias. O mesmo foi feito quando se preparou o *masterbatch* com EPDM funcionalizado com anidrido maleico (EPDM-g-AM), em que a relação utilizada foi 2,5 g de EPDM e 2,5 g de EPDM-g-AM em 100 mL de tolueno.

O grafeno (xGnP® Graphene Nanoplatelets Grade C) utilizado como comparação aos produzidos neste estudo foi fornecido na forma de pó, sem a necessidade de liofilizar, moer ou filtrar. Este foi dispersado na borracha de EPDM no mesmo processo descrito anteriormente.

#### 3.2.4. Produção do nanocompósito

A Figura 29 é mostrada uma representação esquemática da produção do nanocompósito.

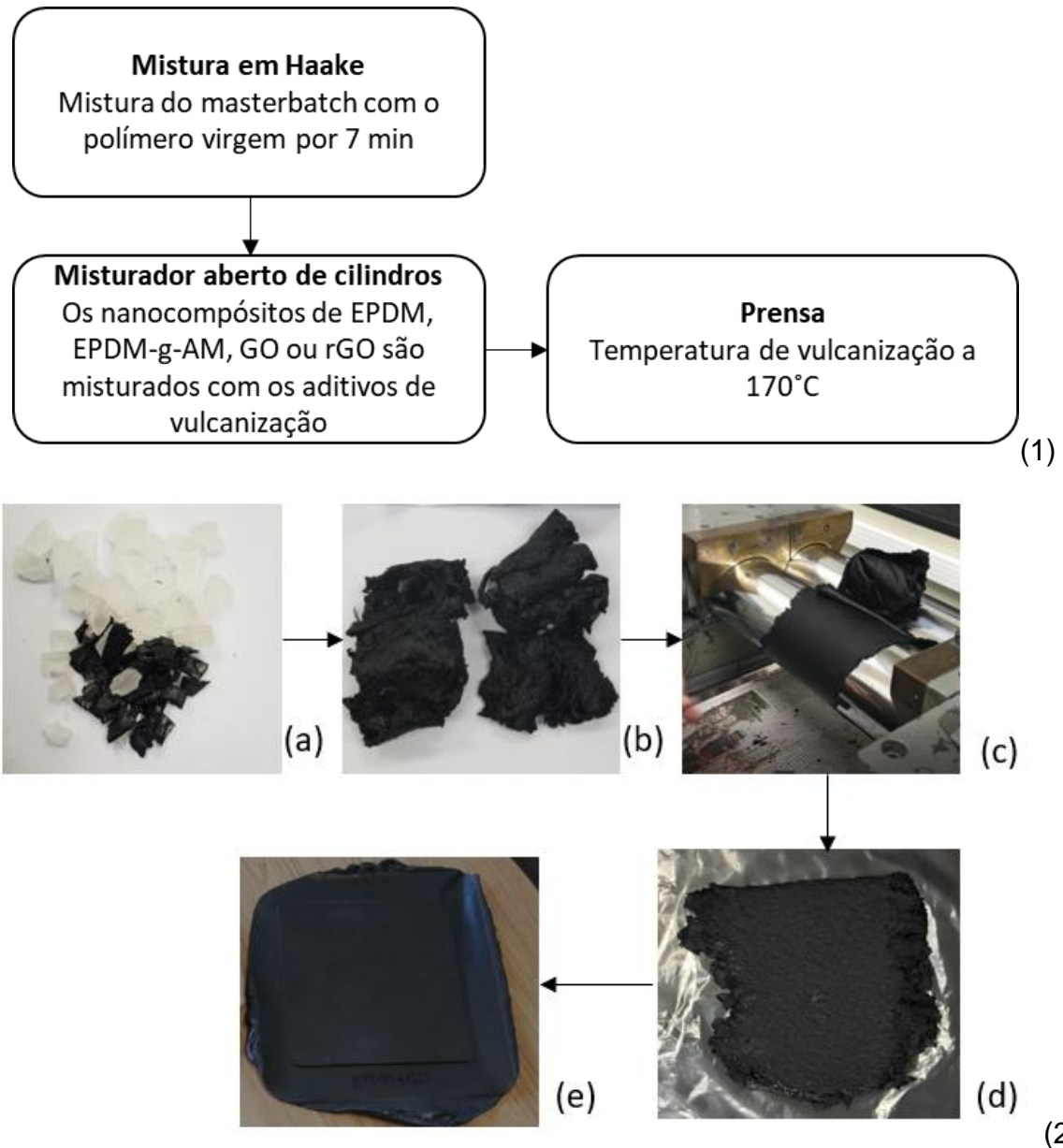


Figura 29 – (1) Fluxograma da produção do nanocompósito. (2) Fotos das etapas do processo de produção dos nanocompósitos: (a) *masterbatch* seco com EPDM virgem antes da mistura no Haake; (b) nanocompósito depois da mistura no Haake; (c) mistura do nanocompósito com os aditivos de vulcanização no misturador aberto de cilindros; (d) amostra antes da prensa; (e) amostra depois da prensa.

Após a secagem, o *masterbatch* foi misturado com polímero virgem por 7 minutos em um misturador interno acoplado ao reômetro de torque (Haake/PolyLab900) Rheomix 600p, a 140°C, e 50 rpm.

Em sequência, o misturador aberto de cilindros foi utilizado com o objetivo de misturar a borracha com os aditivos para vulcanização.

As formulações de borracha foram descritas utilizando a unidade de *phr* (*parts per hundred of rubber*), na qual as quantidades dos componentes são determinadas em relação à quantidade fixa de 100 partes de borracha.

A etapa inicial foi a mastigação de uma borracha qualquer nos cilindros, até que estes chegassem à temperatura de 50°C, devido ao atrito gerado. A medição da temperatura foi feita com o auxílio de um termômetro de infravermelho. Após atingir a temperatura adequada, retirou-se a borracha utilizada para aquecer os cilindros, para iniciar-se as misturas das diversas amostras. O EPDM foi mastigado por 3 minutos e cada componente da formulação foi adicionado, e misturado, durante 5 minutos, individualmente, com exceção dos ativadores (ZnO e ácido esteárico), que foram adicionados juntos. A ordem de adição dos componentes seguiu a descrição apresentada na Tabela 4.

Tabela 4 – Formulações do composto de EPDM e dos nanocompósitos de EPDM ou EPDM-g-AM e GO ou rGO.

Componentes	Formulações (phr)			
	EPDM	EPDM+AM	EPDM+GO ou rGO	EPDM+AM+GO ou rGO
EPDM	100	96,87	100	96,87
EPDM-g-AM <sup>A</sup>		3,13		3,13
GO ou rGO			1,25	1,25
ZnO (Óxido de Zinco)	5	5	5	5
Ácido esteárico	2	2	2	2
Óleo Antioxidante <sup>B</sup>	2	2	2	2
Enxofre (S <sub>8</sub> )	2	2	2	2
CBS <sup>C</sup>	1	1	1	1

<sup>A</sup> – 0,125% de anidrido maleico disperso no EPDM.

<sup>B</sup> – Fenol estirenado (Protetox NS<sup>®</sup>).

<sup>C</sup> – N-ciclohexil,2-benzotiazol sulfenamida.

Ao adicionar um aditivo, a borracha passa constantemente pelos cilindros, até formar um material homogêneo, para posterior adição de outros aditivos. Após a mistura no misturador aberto de cilindros, as amostras ficaram em temperatura ambiente por aproximadamente 20 h.

Para determinar o tempo necessário de vulcanização, foram realizadas análises reométricas das amostras não reticuladas, momento antes de submetê-las à

prensa, em um reômetro de cavidade móvel, da marca Teametro, com arco de  $\pm 1^\circ$ , que opera segundo a norma ASTM D2084.

A curva de torque em função do tempo foi realizada por 30 minutos, a temperatura de  $170^\circ\text{C}$ , e o tempo de vulcanização foi calculado quando o torque atingiu 90% do valor máximo ( $t_{90}$ ).

Em seguida, os corpos de provas foram reticulados em uma prensa hidráulica, com molde padrão, a  $170^\circ\text{C}$ .

No presente trabalho, a quantidade de EPDM-g-AM na formulação foi de 3,13 phr. A razão pela qual se optou em inserir pouca quantidade de compatibilizante, em relação aos trabalhos já mencionados, deve-se a grande aderência que este material tem em diversas superfícies, prejudicando o processamento. Com esta quantidade, em torno de 3 phr, não houve impacto no processo e observou-se melhor dispersão da nanocarga no polímero.

#### 3.2.4.1. *Nomenclatura dos nanocompósitos*

Na Tabela 5 é apresentada a nomenclatura dos nanocompósitos obtidos. Como a *masterbatch* foi obtido por dois processos de incorporação do GO e rGO na matriz polimérica, adotou-se a seguinte nomenclatura:

- a) para as nanocargas que foram filtradas à vácuo, acrescentou-se a letra “F” ao final do respectivo nome;
- b) para as nanocargas que foram liofilizadas e moídas, acrescentou-se a letra “L” ao final do nome.

Tabela 5 – Nomenclatura dos nanocompósitos.

Nomenclatura	Descrição da amostra
EPDM	EPDM
EPDM+AM	EPDM com anidrido maleico
EPDM+GO(F) EPDM+GO(L)	EPDM com GO
EPDM+AM+GO(F) EPDM+AM+GO(L)	EPDM com anidrido maleico e GO
EPDM+rGOq(F)	EPDM com óxido de grafeno, reduzido quimicamente com NaBH <sub>4</sub>
EPDM+AM+rGOq(F)	EPDM com anidrido maleico e óxido de grafeno, reduzido quimicamente
EPDM+rGOe(F) EPDM+rGOe(L)	EPDM com óxido de grafeno, reduzido por feixe de elétrons a 80 kGy
EPDM+AM+rGOe(L)	EPDM com anidrido maleico e óxido de grafeno, reduzido por feixe de elétrons a 80 kGy
EPDM+rGOg(F)	EPDM com óxido de grafeno, reduzido por radiação gama a 80 kGy
EDPM+GM	EPDM com grafeno comercial

(F) Filtrado  
(L) Liofilizado

### 3.3. Caracterização das amostras

#### 3.3.1. Espectroscopia Raman

O efeito Raman não envolve a absorção de radiação, mas um processo de espalhamento de luz e sua atividade depende da variação do momento de dipolo induzido ( $\mu$ ) pela radiação incidente com a vibração da molécula. Ao se incidir radiação de frequência  $\nu_0$  em uma amostra, uma pequena fração de luz é espalhada em todas as direções com a frequência  $\nu_0$ , este processo é chamado de espalhamento de Rayleigh. Entretanto, uma pequena fração da radiação é espalhada com frequências  $\nu_0 \pm \nu_v$ , em que  $\nu_v$  é a frequência correspondente à transição entre dois níveis vibracionais de uma molécula. Este processo é conhecido como espalhamento Raman. A radiação Raman espalhada pode ser referida como radiação *stokes* ( $\nu_0 - \nu_v$ ) ou radiação *anti-stokes* ( $\nu_0 + \nu_v$ ). Desta forma, um espectro vibracional pode ser obtido, a partir do espalhamento da radiação que incide sobre a amostra, uma vez que a frequência vibracional é obtida a partir da diferença entre a frequência da radiação incidente e a frequência da radiação espalhada [110].

A grafite, GO e rGO foram submetidos às análises de espectroscopia Raman. GO e rGO foram liofilizados e moídos para execução da análise e, para cada amostra, ao menos 3 espectros foram obtidos. Utilizou-se um espectrômetro Raman da marca

WITEC, modelo Confocal Raman Microscope Alpha 300 R, com comprimento de onda verde de 532 nm. O equipamento está localizado no Laboratório de Micro Eletrônica (LME) – da escola Politécnica de USP (EPEUSP), do Grupo de Novos Materiais de Dispositivos (GNMD).

### 3.3.2. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho é baseada no fato de que as moléculas ou grupos atômicos têm uma frequência correspondente à frequência específica de vibração interna. As amostras absorvem apenas a radiação incidente, na frequência correspondente à frequência de vibração molecular. A posição e a intensidade das bandas vibracionais podem confirmar a presença de certos grupos funcionais, que são identificados por suas frequências características. A condição para que ocorra absorção é que haja variação do momento dipolo elétrico da molécula, durante o movimento vibracional [111].

As amostras de GO e rGO, que foram liofilizadas e moídas, e a grafite, foram analisadas por meio de refletância difusa (DRIFT), utilizando-se o equipamento marca Thermo Scientific, modelo Nicolet 6700, com resolução de  $2\text{ cm}^{-1}$ , localizada no Laboratório de Processos Cerâmicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Neste trabalho a técnica de reflectância total atenuada (ATR) também foi utilizada.

### 3.3.3. Difração de raios X (DRX)

A difratometria de raios X permite obter informações sobre a estrutura atômica ou molecular de arranjos espaciais repetitivos. Quando um feixe monocromático de raios X, que possui alta energia e curtos comprimentos de onda, incide sobre um cristal, ondas de mesma frequência da radiação incidente são espalhadas pelas unidades atômicas. Estes raios X espalhados sofrem um processo de interferência, produzindo difração em direções específicas. A difração ocorre, porque as distâncias interatômicas do cristal são da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda de raios X [112].

As direções dos raios X difratados estão relacionadas com as distâncias entre os planos do cristal, de acordo com a equação de Bragg [91]:

$$2 d \sin \theta = n \lambda$$

em que, “d” é a distância entre os planos do cristal, “ $\theta$ ” é o ângulo formado entre o raio incidente e os planos do cristal, “ $\lambda$ ” é o comprimento de onda do feixe de raios X incidente e “n” é a ordem da difração (número inteiro) [113].

Com o auxílio de um difratômetro de raios X marca Rigaku, modelo Miniflex, localizado na Universidade Federal de São Paulo, as amostras de GO e rGO (que foram liofilizadas e moídas) e a grafite foram analisadas. Utilizou-se o cobre como fonte geradora de raios X ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). A varredura foi de  $2\theta$  (2 a  $90^\circ$ ), com tempo de varredura de 5,0 s, 30 kV e 10 mA.

#### 3.3.4. Espectrometria de raios X por energia dispersiva (EDS) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura está fundamentada nos sinais produzidos pela interação dos elétrons com a amostra. Os elétrons primários, emitidos pela fonte, atingem a amostra e os mesmos elétrons, ou diferentes, escapam para formar a imagem. Estas interações podem ser classificadas em espalhamento elástico e inelástico. No espalhamento elástico, os elétrons podem alterar sua trajetória sem modificar a sua energia cinética, enquanto que o espalhamento inelástico se refere a qualquer processo que cause a perda de energia dos elétrons incidentes, além da mudança da direção de sua trajetória. O processo de perda de energia produz vários efeitos secundários, dentre eles: emissão de elétrons secundários, de raios X, de elétrons Auger, de radiação de comprimentos de onda superior ao do elétron, excitação de vibrações de rede e oscilações de elétrons livres em metais. A irradiação da amostra com elétrons provoca a emissão de elétrons secundários, elétrons retroespalhados e de raios X, além dos outros sinais já mencionados. Os microscópios eletrônicos de varredura normalmente possuem detectores de elétrons secundários e retroespalhados para obtenção de imagens, que são os sinais rotineiramente usados no estudo de materiais. Já os detectores de raios X são usados mais especificamente para análise química [114].

As morfologias das amostras de GO, rGO e da grafite foram caracterizadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura MEV-FEG, modelo Inspect F50, da marca FEI do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Força Atômica (LabMicro) do



Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PMT) da EPUSP, operando a uma tensão de aceleração de 5 a 15 kV. GO e rGO foram liofilizados e moídos e todas as amostras foram recobertas com ouro utilizando-se um “*sputter coater*” da marca Balzers. A espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) foi empregada para identificar elementos presentes no GO e rGO. Os resultados reportados são uma média de no mínimo 10 regiões diferentes da amostra.

Para a caracterização dos nanocompósitos, foi utilizado microscópio eletrônico de varredura FEG-SEM modelo MIRA3 da TESCAN, localizado na Coordenação de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico – Materiais e Plasma – COPDT-MO, do INPE. Foram feitas micrografias dos corpos de prova fraturados transversalmente após permanecerem 5 h em N<sub>2</sub> líquido (fratura criogênica). Depositou-se uma fina camada de platina sobre o material com o metalizador localizado no SENAI Mario Amato (São Bernardo do Campo – SP).

#### 3.3.5. Microscopia de força atômica (AFM)

As análises de microscopia topográfica e de perfil topográfico do GO e rGO foram realizadas por meio do Microscópio de Força Atômica modelo MultiMode VIII (BRUKER) do LNnano, localizado no CNPEM/MCTIC. O GO e o rGO foram dispersos em água e gotejados sobre uma superfície de mica, onde ficaram em estufa por 12 horas.

#### 3.3.6. Ensaio de dureza

A dureza dos nanocompósitos de borracha foi determinada em um durômetro da marca Bareiss modelo HP (Shore analógico portátil), seguindo a norma ASTM D1415. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Processamento de Polímeros localizado no PMT da EPUSP. O resultado é a média das medidas realizadas em 4 pontos diferentes do corpo de prova.

#### 3.3.7. Densidade

A densidade dos nanocompósitos foi medida segundo a norma ASTM D 297 (método hidrostático), com auxílio de balança de densidade da marca Alpha Mirage, modelo SD-200L. Os ensaios foram feitos no laboratório da ExxonMobil.

### 3.3.8. Ensaio de tração

Os ensaios de tração dos nanocompósitos foram realizados em máquina universal de ensaios Kratos do modelo KE 3000 MP, de acordo com a norma ASTM D 412, no Laboratório de Processamento de Polímeros localizado no PMT da EPUSP. A velocidade do ensaio foi de 500 mm.min<sup>-1</sup>, com célula de carga de 100 kg. Os valores médios foram calculados considerando-se os resultados obtidos para 5 corpos de prova.

### 3.3.9. Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica dos nanocompósitos foi estudada em um analisador termogravimétrico da TA Instruments, modelo Q50. Entre a temperatura ambiente e 550°C, sob atmosfera inerte (N<sub>2</sub>), e entre 550°C e 850°C, em atmosfera oxidante, a uma taxa de aquecimento de 20°C.min<sup>-1</sup>. Os ensaios foram executados de acordo com a norma ASTM E1131 e foram feitos no laboratório da ExxonMobil.

### 3.3.10. Reometria de disco oscilatório (ODR)

Todos os nanocompósitos foram submetidos ao ensaio de reometria de disco oscilatório (ODR) em um equipamento da marca TEAM, seguindo a norma ASTM D2084, na temperatura a 170°C durante 30 minutos, com arco de  $\pm 1^\circ$ . Os ensaios foram realizados no Laboratório de Processamento de Polímeros localizado no PMT da EPUSP.

### 3.3.11. Ensaio de Inchamento

O inchamento dos nanocompósitos foi avaliado no solvente decalina. Os corpos de prova foram pesados e, em seguida, submergidos no solvente decalina por 72 horas. Após a remoção do solvente, as amostras foram colocadas em estufa por mais 72 horas. Retirou-se as amostras da estufa e novamente estas foram pesadas. A massa molar entre as ligações cruzadas foi calculada utilizando-se os resultados obtidos e aplicados na equação de Flory-Rehner, com correção para o volume de GO presente nas amostras do nanocompósito, conforme descrito a seguir [40,115,116]:

$$\nu = \frac{1}{2M_c} \quad (1)$$

$$M_c = \frac{-\rho_p \nu_n V_{rf}^{1/3}}{[\ln(1 - V_r) + V_{rf} + \chi V_{rf}^2]} \quad (2)$$

Em que o  $M_c$ ,  $\rho_p$  e  $\nu_n$  são a massa molar das ligações cruzadas, a densidade do EPDM e o volume molar do solvente, respectivamente.  $V_{rf}$  é a fração volumétrica da borracha de EPDM inchada e  $\chi$  é o coeficiente de interação entre a rede elastomérica e o solvente, os quais são calculados segundo as equações 3 e 4, respectivamente a seguir:

$$\chi = \beta + \frac{\nu_n}{RT} (\delta_s - \delta_p)^2 \quad (3)$$

$$V_{rf} = \frac{(d - fw)\rho_p^{-1}}{(d - fw)\rho_p^{-1} + A_s\rho_s^{-1}} \quad (4)$$

Em que  $\delta_s$  e  $\delta_p$  são os parâmetros de solubilidade do solvente (8,8 cal/cm<sup>1/2</sup>) e do polímero (8,1 cal/cm<sup>1/2</sup>) respectivamente. R e T são a constante universal dos gases (8.314 J/mol·K) e a temperatura absoluta, respectivamente.  $\beta$  é o parâmetro de rede.  $V_{rf}$  foi calculado usando a equação 4. O cálculo do  $V_{rf}$  considerou apenas a fração de compostos de borracha, em que  $d$  é a massa desinchada da amostra,  $f$  é a fração volumétrica do reforço,  $w$  é a massa inicial da amostra,  $\rho_s$  é a densidade do solvente e  $A_s$  é a quantidade de solvente absorvida pela amostra. A densidade de reticulação  $\nu$  foi equivalente a  $1/2M_c$  (Equação 1).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão reportados os resultados das caracterizações dos óxidos de grafeno e dos óxidos de grafeno reduzidos. Em seguida, serão discutidos os resultados mecânicos, térmicos, reológicos e morfológicos dos nanocompósitos de EPDM.

### 4.1. Caracterização da grafite e GO

Os resultados das análises de caracterização do GO e da grafite serão discutidos a seguir. Foram estudados os impactos da utilização dos processos de pré-oxidação e centrifugação.

#### 4.1.1. Espectroscopia vibracional

A espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho e o espalhamento Raman são importantes técnicas para caracterização estrutural de nanomateriais de carbono, identificando os tipos de ligações e fornecendo informações sobre o grau de desordem da rede cristalina [113].

A espectroscopia de absorção no infravermelho fornece informações mais úteis para identificação de grupos polares, enquanto a espectroscopia Raman é especialmente útil nos grupos apolares. De forma geral, as vibrações anti-simétricas causam fortes absorções no infravermelho, enquanto os modos simétricos causam bandas intensas no espectro de Raman [111].

Os tipos de grafite e dos métodos de oxidação e redução têm grande impactos nos grupos funcionais presentes nos produtos finais, obtendo-se propriedades diferentes. Por esta razão, é importante caracterizá-los individualmente. O método de Raman, conforme comentado, é uma técnica que fornece informações estruturais e eletrônicas destes materiais, como estado de hibridização, ordem de empilhamento, densidade de defeitos e o grau de desordem da rede cristalina. Um espectro típico de Raman de materiais de carbono contém bandas nomeadas como D, G e 2D. A banda D (localizada em torno de  $1350\text{ cm}^{-1}$ ) está associada às lacunas ou descolamentos e aos defeitos estruturais presentes no plano basal e nas bordas (hibridização  $sp^3$ ) da estrutura grafítica. A banda G está relacionada às vibrações da rede hexagonal

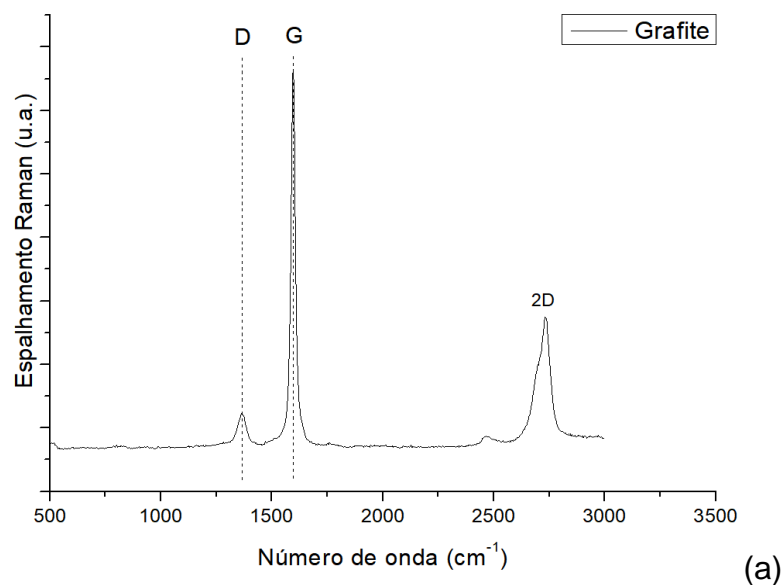
formada por átomos de carbono  $sp^2$  e localizada próximo ao comprimento de onda de  $1580\text{ cm}^{-1}$ . A banda 2D, situada ao redor de  $2700\text{ cm}^{-1}$ , também nomeada de G', pode ser diretamente relacionada à organização estrutural do plano bidimensional do grafeno [77,117].

Informações adicionais sobre os materiais de carbono podem ser obtidas analisando a razão das intensidades das bandas individuais. A razão  $I_D/I_G$  (intensidade da banda D em relação à banda G), por exemplo, está relacionada à quantidade de defeitos presentes no material. A partir das intensidades das bandas D e G, também é possível calcular o tamanho do cristalito, por meio da equação descrita a continuação [65], [118]:

$$L_a\text{ (nm)} = 2.4 \times 10^{-10} \times \lambda_{\text{laser}}^4 \times I_G/I_D$$

Em que  $I_G/I_D$  é a razão entre as intensidades das bandas G e D, enquanto que o  $\lambda_{\text{laser}}$  se refere ao comprimento de onda do laser (nm).

Na Figura 30 são mostrados os espectros Raman da grafite, GO pré-oxidado, com e sem centrífuga, GO sem pré-oxidação, com e sem centrífuga, e as partículas maiores precipitadas, após o processo de centrifugação (vide Tabela 2, para nomenclatura das amostras).



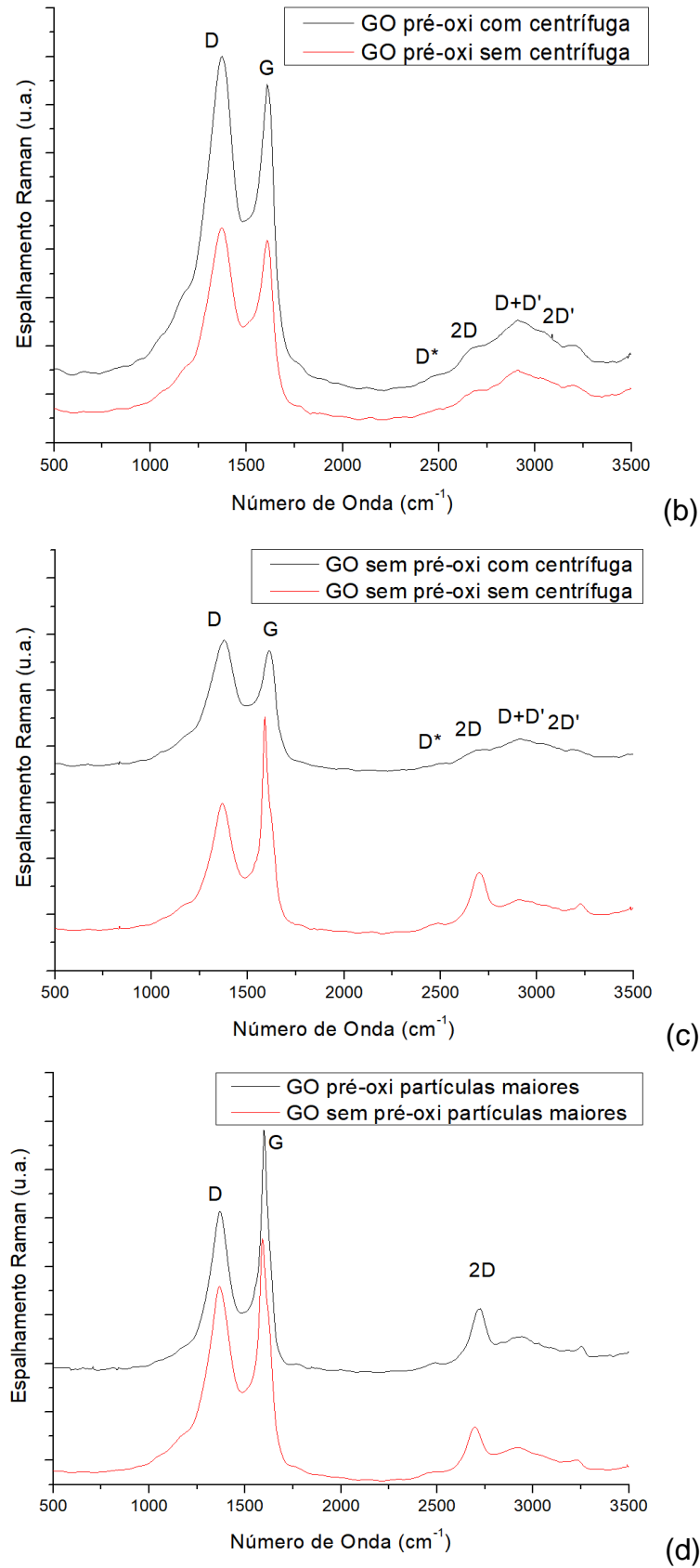


Figura 30 – Espectros de Raman: (a) grafite; (b) GO pré-oxi com e sem centrífuga; (c) GO sem pré-oxi com e sem centrífuga; e (d) das partículas maiores precipitadas no processo de centrífuga do GO com e sem pré-oxidação.

A banda com maior intensidade no espectro da grafite é a G (Figura 30a), a qual se posicionou a  $1593\text{ cm}^{-1}$  e apresentou uma área 4,8 vezes maior que a banda D, a  $1366\text{ cm}^{-1}$ . A razão  $I_D/I_G$  foi de 0,18, mostrando maior intensidade da banda G, por ter poucos defeitos na sua estrutura gráfitica. A largura à meia altura, referenciada, em inglês, pela sigla FWHM (*Full Width at Half Maximum*), da banda G foi de  $22,8\text{ cm}^{-1}$ , este baixo valor se origina das vibrações de carbono  $sp^2$  das camadas de grafeno. A banda D mostrou uma FWHM mais ampliada, a  $49,9\text{ cm}^{-1}$ , por ter a presença de heteroátomos ou pontos de deslocamentos na estrutura (esta banda não apareceria se fosse uma grafite perfeita). A banda 2D, segunda de maior intensidade no espectro, localizada a  $2730\text{ cm}^{-1}$ , é resultado das interações entre as camadas de grafeno empilhadas, que constituem a grafite. Sabe-se que a grafite é formada pelo empilhamento das folhas de grafeno, denominado ABABAB...., em que A e B referem-se aos dois planos deslocados [119]. A banda 2D na grafite tem uma pequena elevação, a aproximadamente  $\frac{1}{4}$  da altura da banda G, resultado destas interações entre as camadas de grafeno empilhadas. O tamanho de cristalito ( $L_a$ ) obtido foi de 104 nm.

Já as bandas D e G do espectro de GO são caracterizadas por sua alta intensidade e a banda 2D por ser mais ampliada. A banda D intensa está relacionada com a formação dos defeitos na estrutura e, ao contrário da grafite, é mais intensa que a G, por causa da hibridização  $sp^3$  decorrente da oxidação da grafite. Os átomos de oxigênio causam mudanças nas características vibracionais da rede cristalina do material e, por este motivo, os espectros são caracterizados por bandas D mais intensas em comparação com as G, e quanto maior o grau de oxidação, a intensidade desta banda D também será maior. Os valores de FWHM das bandas D e G também são maiores do que os obtidos para a grafite e proporcionais ao número de defeitos. A banda 2D para o grafeno de apenas uma camada se caracteriza por apenas um pico próximo a  $2675\text{ cm}^{-1}$  (menor comprimento de onda em comparação à grafite) porém, para grafeno de mais de uma camada, a banda 2D consiste em 4 componentes:  $D^*$ , 2D,  $D+D'$  e  $2D'$  [65,118,120].

O gráfico (b) da Figura 30, mostra os dois espectros obtidos dos GOs pré-oxidados, com e sem o processo de centrifugação. A relação  $I_D/I_G$  do GO pré-oxi com centrífuga foi de 1,05 e sem centrífuga 1,03, mostrando que, possivelmente, o processo oxidativo do GO pré-oxi com centrífuga foi mais eficiente, por possuir maior quantidade de defeitos nas folhas, devido à inserção dos grupos óxidos no material.

Além da banda D ter ficado proeminente, a banda G foi alargada, indicando também a redução do tamanho dos domínios  $sp^2$ . O alargamento foi confirmado pelos valores de FWHM, que para o GO pré-oxi com centrífuga foi de 207,6 e 170,1  $cm^{-1}$ , para as bandas D e G, respectivamente, e para o GO pré-oxi sem centrífuga foi de 191,8 e 165,5  $cm^{-1}$ , para as mesmas bandas. Nota-se que o GO com centrífuga teve um maior valor de FWHM para as bandas mencionadas, evidenciando ser um material de maior oxidação. O tamanho do cristalito ( $L_a$ ) foi de 18,3 e 18,7 nm para o GO pré-oxi, com e sem centrífuga, respectivamente. As bandas 2D para ambos os materiais, pré-oxi com (2668  $cm^{-1}$ ) e sem centrífuga (2674  $cm^{-1}$ ), estão na faixa de comprimento de onda do óxido de grafeno, que é menor que a da grafita utilizada (2730  $cm^{-1}$ ).

Ainda na Figura 30, o gráfico (c) mostra os espectros de Raman das amostras de GO sem pré-oxi, com e sem centrífuga. As mesmas avaliações foram feitas e identificou-se que  $I_D/I_G$  do GO com centrífuga é significativamente maior (1,03) que a do GO sem centrífuga (0,66), mostrando mais uma vez a importância do processo de centrifugação, para remoção de partículas maiores e menos oxidadas. Outro valor que corrobora a importância da utilização da centrífuga são as larguras das bandas D e G, que para o GO sem pré-oxi, com centrífuga, teve um FWHM, da banda D, de 204,6  $cm^{-1}$  versus 163,6  $cm^{-1}$ , para o material sem centrífuga, e um FWHM, da banda G, de 163,6  $cm^{-1}$  contra 59,4  $cm^{-1}$ . O tamanho do cristalito ( $L_a$ ) também é maior para o GO sem centrífuga (29,3 nm), evidenciando menor quebra das partículas, por ser um material menos oxidado, quando comparado com o GO sem pré-oxi, com centrífuga (18,7 nm). Outra evidência é a banda 2D, pois embora o GO sem pré-oxi, com centrífuga, tenha apresentado um comprimento de onda mais alto que as versões de GO com o processo de pré-oxidação, este obteve um valor de 2695  $cm^{-1}$ , já o valor do GO sem pré-oxi e sem centrífuga foi 2702  $cm^{-1}$ , já se aproximando do valor da banda 2D da grafite, pois, provavelmente, o material estaria menos oxidado.

O gráfico (d) da Figura 30 mostra os espectros das partículas maiores, provenientes da precipitação após o processo de centrifugação e, para ambas as amostras (com ou sem a inclusão da etapa de pré-oxidação), retirou-se GO menos oxidado, pois as relações  $I_D/I_G$  foram baixas, 0,77 para o precipitado do GO com pré-oxidação e 0,81 para o precipitado do GO sem a pré-oxidação, além das bandas D e G serem mais estreitas, devido à menor quantidade de grupos óxidos nestas partículas. O FWHM para a banda D foi de 132,5 e 169,3  $cm^{-1}$  para os precipitados do GO, com e sem pré-oxidação, respectivamente, e para a banda G os valores foram



de 54,1 e 80  $\text{cm}^{-1}$ . Os tamanhos dos cristalitos também são maiores,  $L_a$  de 24,9 nm (precipitado com pré-oxidação) e 23,8 nm (precipitado sem pré-oxidação). Por fim, as bandas 2D, para ambos os materiais, têm características mais próximas às da grafite, com valores de 2720  $\text{cm}^{-1}$  (precipitado com pré-oxidação) e 2700  $\text{cm}^{-1}$  (precipitado sem pré-oxidação).

Os autores Jankovsky *et al.* [65] compararam diversas metodologias de obtenção do óxido de grafeno e os valores de  $L_a$  e  $I_D/I_G$  do GO obtidos pelo método de Hummers são compatíveis com os deste estudo.

Na Tabela 6 é apresentado um resumo dos comprimentos de onda das bandas D, G e 2D, a relação  $I_D/I_G$ , os tamanhos de cristalitos ( $L_a$ ) e a largura à meia altura (FWHM) das bandas D e G. Observou-se que à medida que se aumenta a oxidação no material, a relação  $I_D/I_G$  aumenta, o  $L_a$  diminui, as bandas D e G se alargam e o comprimento de onda da banda 2D se posiciona cerca de 2670  $\text{cm}^{-1}$ , confirmando que, por espectroscopia Raman, o material mais bem oxidado foi o obtido com o processo de pré-oxidação e centrifugação.

Tabela 6 – Dados obtidos dos espectros Raman da grafite, GO pré-oxi, com e sem centrífuga, GO sem pré-oxi, com e sem centrífuga, e das partículas precipitadas, após o processo de centrífuga do GO, com e sem o processo de pré-oxidação.

	Banda D / FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )	Banda G / FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )	Banda 2D ( $\text{cm}^{-1}$ )	$L_a$ nm	$I_D/I_G$
Grafite	1366 / 49,9	1593 / 22,8	2730	104,0	0,18
GO pré-oxi com centrífuga	1370 / 207,6	1608 / 170,1	2668	18,3	1,05
GO pré-oxi sem centrífuga	1370 / 191,8	1607 / 165,5	2674	18,7	1,03
GO sem pré-oxi com centrífuga	1373 / 204,6	1611 / 163,6	2695	18,7	1,03
GO sem pré-oxi sem centrífuga	1366 / 160,2	1589 / 59,4	2702	29,3	0,66
GO pré-oxi partículas grandes	1369 / 132,5	1596 / 54,1	2720	24,9	0,77
GO sem pré-oxi partículas grandes	1364 / 169,3	1590 / 80	2700	23,8	0,81

Conforme mencionado, outra técnica utilizada para caracterização dos óxidos de grafeno dentro da espectroscopia foi a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Curvas obtidas por FTIR dos diferentes GOs são mostradas na Figura 31.

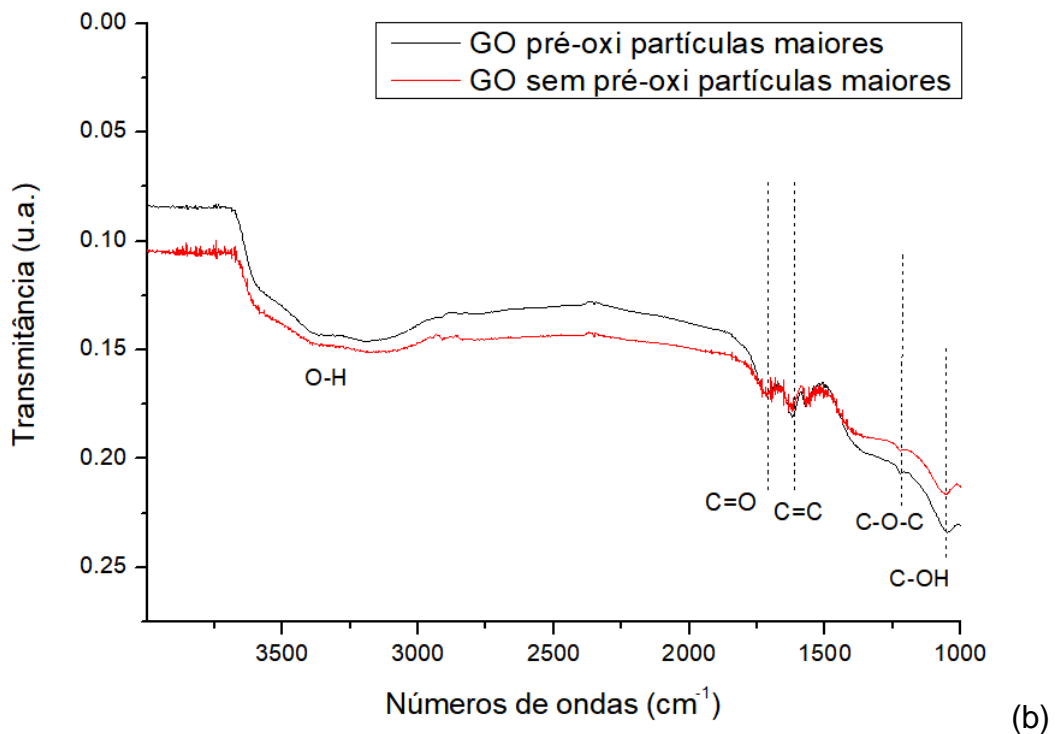
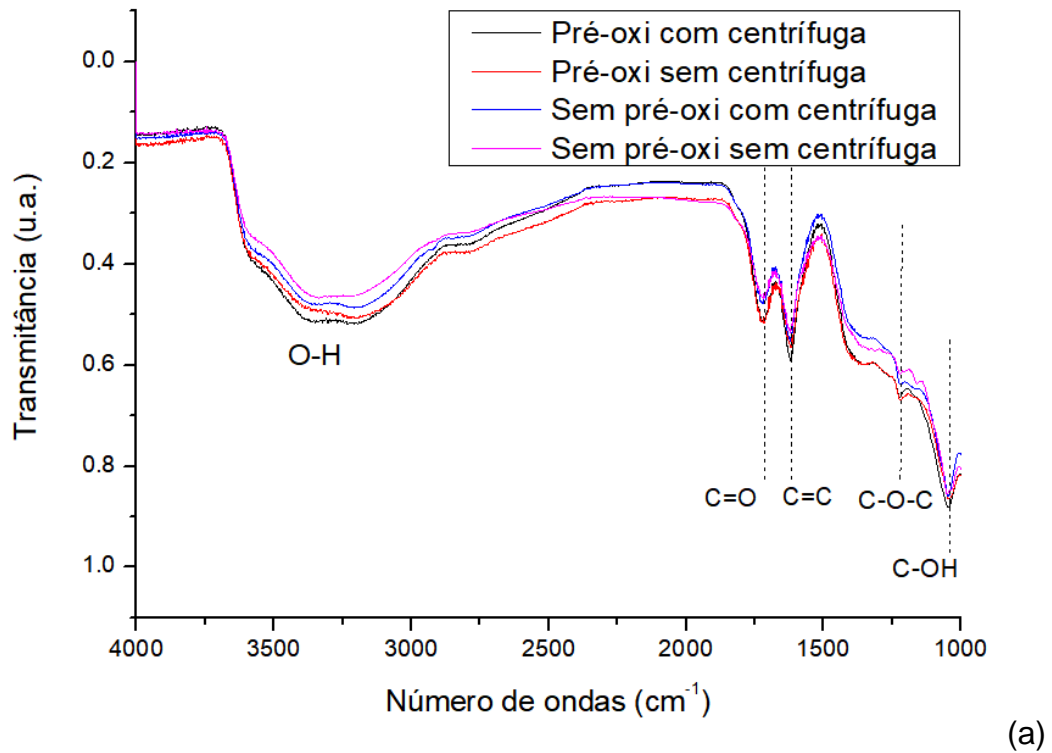


Figura 31 – Curvas obtidas por FTIR dos (a) óxidos de grafeno, com e sem centrífuga, e com e sem o processo de pré-oxidação; (b) partículas maiores precipitadas no processo de centrifugação do GO, com e sem pré-oxidação.

Os espectros mostram a presença de grupos funcionais oxigenados na estrutura dos GOs, indicando que tais grupos, que serão descritos a seguir, foram

ligados covalentemente ao plano basal da estrutura grafítica. É observada uma banda intensa e larga entre 3700 e 3000  $\text{cm}^{-1}$ , associada ao estiramento da ligação O-H, que pode ser atribuída aos grupos hidroxílicos e carboxílicos presentes no GO, como também a presença de água residual entre as folhas de GO [75]. Em 1730  $\text{cm}^{-1}$  é observada uma banda associada ao estiramento da ligação C=O, que é característica de grupos carbonílicos [21,75,121,122]. A banda em 1615  $\text{cm}^{-1}$  provavelmente é decorrente das vibrações estruturais dos domínios grafíticos, devido à adsorção da água, além de também ser atribuída às vibrações C=C dos aromáticos [15,75,77]. A banda em 1170  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada às vibrações da ligação C-O-C, referentes aos grupos epóxi [75,122]. As bandas em torno de 1045  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas às deformações O-H, características de grupos C-OH de grupos éteres [75,121,122]. A Tabela 7 é apresentado um resumo das principais atribuições das bandas presentes nos espectros dos GOs.

Tabela 7 – Atribuições das bandas presentes nas curvas obtidas por FTIR.

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupo funcional	Modo vibracional
3700-3000	COOH	Estiramento
1730	Carboxilatos ou Cetonas (C=O)	Estiramento
1615	Ligação dupla (C=C)	Estiramento
1170	Epóxido (C-O-C)	Estiramento
1045	Ligação C-OH	Estiramento

Fonte: Santamaría-Juárez *et al.* [63]

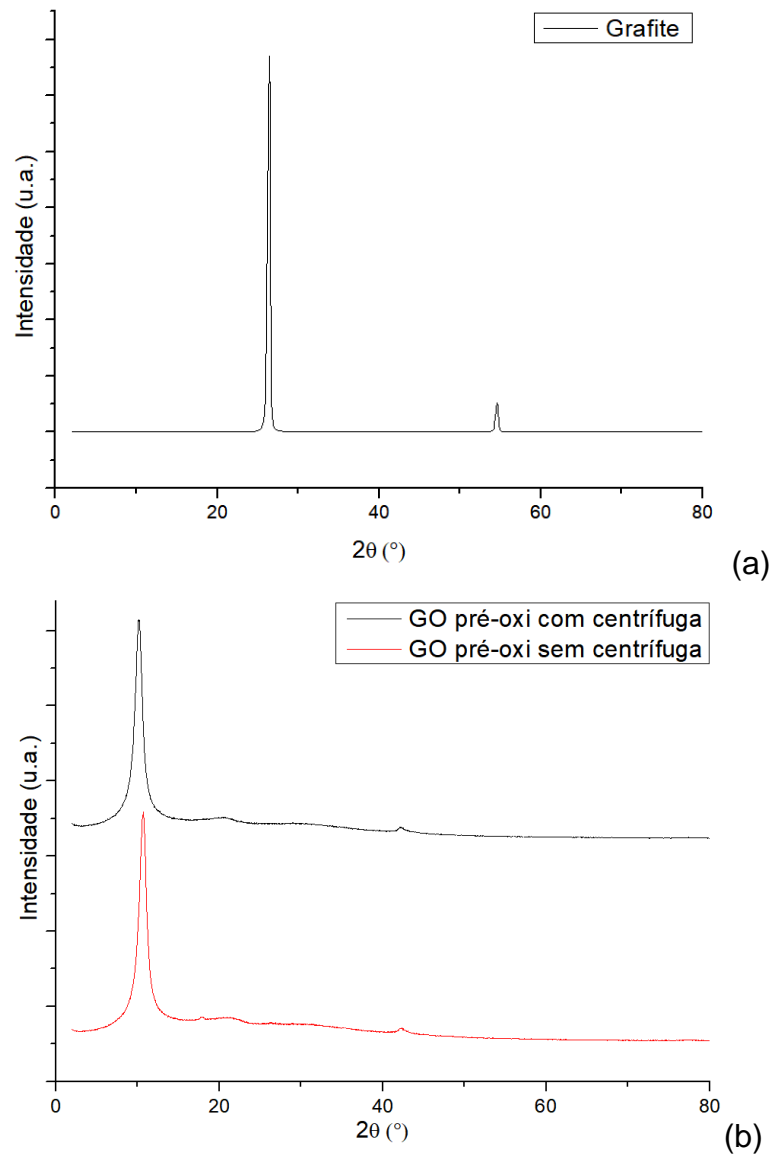
Quando se analisa os espectros dos óxidos de grafeno, com e sem centrífuga, e com e sem processo de pré-oxidação, todos obtiveram as bandas de absorção referentes aos grupos funcionais de oxigênio, enquanto que os GOs que foram obtidos com o processo de pré-oxidação apresentaram intensidades ligeiramente maiores nestas bandas. Os espectros das partículas maiores, precipitadas após o processo de centrifugação, apresentaram baixa intensidade das bandas referentes aos grupos oxigenados, podendo ser um indicativo de um menor teor de oxidação destas partículas.

Krishnamoorthy *et al.* [121] estudaram o óxido de grafeno (GO) com vários graus de oxidação, sintetizado pelo método de Hummers modificado. A presença de diferentes tipos de grupos funcionais contendo oxigênio no GO, e sua influência na estrutura das partículas, foram analisadas por diversas técnicas, dentre elas, o FTIR. Os autores variaram os níveis de oxidação aumentando a quantidade de  $\text{KMnO}_4$  de 1 a 6 g e fixando a quantidade de grafite em 2 g. Os espectros mostraram que à medida

que se aumenta o nível de oxidação no GO, obtém-se a presença de C=O, C-OH e C-O-C. A banda encontrada em torno de  $1615\text{ cm}^{-1}$  é de ressonância, e pode ser atribuída ao estiramento C=C.

#### 4.1.2. Difração de raios X (DRX)

Na Figura 32 são mostradas as curvas obtidas por DRX para as amostras da grafite e dos diferentes GOs, com e sem a etapa de pré-oxidação, e com e sem o uso da centrífuga.



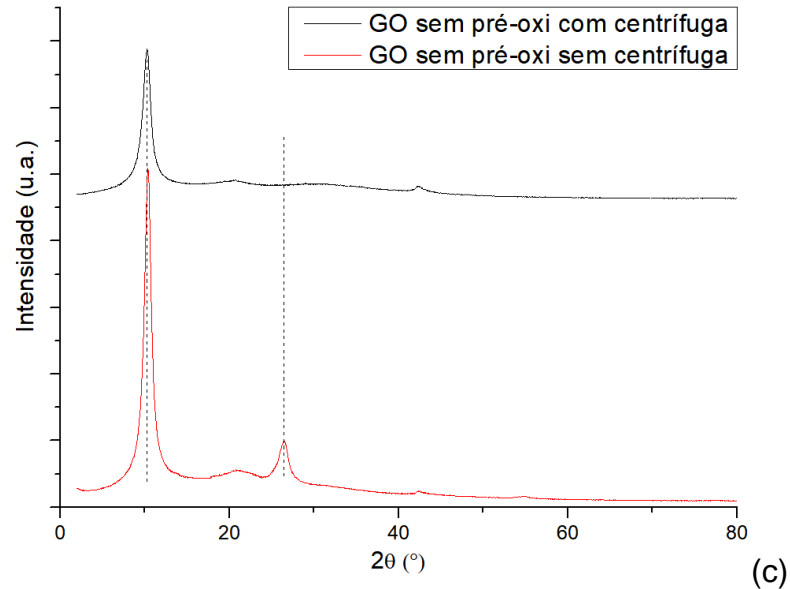


Figura 32 – Curvas obtidas por difração de raios X: (a) grafite; (b) GO pré-oxi com e sem centrífuga; (c) GO sem pré-oxi com e sem centrífuga.

Nota-se que a grafite exibe como padrão de difração um pico em  $2\theta = 26,3^\circ$ , com espaçamento interplanar de 0,34 nm. Após a oxidação da grafite, o padrão de DRX é alterado, deslocando o pico relacionado ao plano de difração (002) da grafite para o plano (001) do GO, com  $2\theta = 10^\circ$ . Segundo a literatura [121], este descolamento para ângulos menores está relacionado ao aumento no espaçamento entre os planos gráfiticos ( $d$ ), que é de aproximadamente 0,8 nm. A inserção de grupos funcionais oxigenados entre as folhas da grafite, como grupos epóxi, carbonilas, durante a(s) etapa(s) de oxidação, é responsável pelo aumento no espaçamento entre as folhas.

Ao comparar os valores de espaçamento interplanar das amostras com e sem a aplicação da pré-oxidação e da centrifugação, como apresentado na Tabela 8, nota-se que as amostras apresentaram valores muito similares entre si. Contudo, as amostras centrifugadas obtiveram valores ligeiramente maiores em relação ao espaçamento entre os planos gráfiticos. Acredita-se que a centrifugação pôde separar materiais mais densos (óxido de grafite não esfoliado ou material gráfitico não oxidado) dos menos densos (carga oxidada e esfoliada). A amostra sem a pré-oxidação e sem estar centrifugada apresentou um pico adicional em  $2\theta = 26,4^\circ$ , relacionado ao plano (002) da grafite. Portanto, possivelmente esta amostra foi menos oxidada e apresentou maiores quantidades de materiais gráfiticos em sua composição.

Tabela 8 – Resultados obtidos por DRX para os diferentes GOs: ângulo,  $2\theta$ , referentes aos principais planos cristalográficos (descritos por seus respectivos índices de Miller) e espaçamento interplanar (d).

Amostra	Grafite	GO pré-oxi com centrífuga	GO pré-oxi sem centrífuga	GO sem pré-oxi com centrífuga	GO sem pré-oxi sem centrífuga
$2\theta$ (°)	26,3	10,1	10,9	10,4	10,6 / 26,5
d (nm)	0,34	0,87	0,82	0,86	0,84 / 0,34
hkl <sup>a</sup>	002	001	001	001	001 / 002

<sup>a</sup> h, k e l são os índices de Miller.

Os autores Krishnamoorthy *et al.* [121] obtiveram resultados semelhantes, em que utilizaram o DRX para caracterizar a natureza cristalina dos GOs com diferentes graus de oxidação. A grafite utilizada para obter o GO também apresentou um pico de difração em  $2\theta$  de  $26,3^\circ$  e um espaçamento interplanar de cerca de 0,34 nm. As curvas obtidas por DRX para todos os GOs mostraram, claramente, que com o aumento dos níveis de oxidação, a intensidade do pico em  $2\theta$  de  $26,3^\circ$  começou a diminuir e, finalmente, desaparecer nos níveis de oxidação mais altos. À medida que se aumentou o nível de oxidação, surgiram picos em  $2\theta$  com o valor em torno de  $10-11^\circ$  e o espaçamento interplanar variou de 0,74 a 0,89 nm, correspondentes ao GO. O crescente espaçamento entre as camadas das amostras de GO sugere que diferentes níveis de grupos contendo oxigênio foram ligados à rede cristalina. Estes resultados estão de acordo com os dos autores Mehl, *et al.* [123], que também observaram o pico em aproximadamente  $26^\circ$ , referente ao conjunto de planos (002) da grafite e o aparecimento de um pico em aproximadamente  $10^\circ$ , atribuído ao conjunto de planos (001) do GO, à medida que se aumentava a oxidação.

#### 4.1.3. Espectrometria de raios X por energia dispersiva (EDS), Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM)

Os resultados obtidos por EDS (Tabela 9) mostram que os GOs obtidos com a etapa da pré-oxidação obtiveram maiores teores de oxigênio e menores razões de C/O, podendo indicar que esta etapa contribuiu para o aumento da oxidação, por inserção de grupos funcionais contendo oxigênio nas folhas de grafeno. Por exemplo, quando se compara o GO pré-oxi e sem pré-oxi, ambos com centrífuga, o GO que sofreu a pré-oxidação possui maior concentração de oxigênio em sua composição. Notou-se também que a utilização da centrífuga pode ter sido eficaz na remoção de partículas maiores e menos oxidadas, obtendo um produto de melhor qualidade, pois

as composições de tais partículas mostraram um aumento da porcentagem de carbono e redução do oxigênio.

Tabela 9 – Composição elementar semiquantitativa dos GOs e suas respectivas razões C/O, obtidas por EDS.

Amostras	C (%)	O (%)	C/O
GO pré-oxi com centrífuga	60,8	39,2	1,6
GO pré-oxi sem centrífuga	61,3	38,4	1,6
GO sem pré-oxi com centrífuga	63,5	36,5	1,7
GO sem pré-oxi sem centrífuga	65,1	34,9	2,0
GO pré-oxi partículas maiores	66,3	33,7	2,0
GO sem pré-oxi partículas maiores	66,5	33,5	2,0

Jankovský *et al.* [65], estudaram os GOs obtidos por diferentes métodos de produção, como Hofmann, Hummers, Staudenmaier e Brodie. Os autores verificaram as diferentes razões de C/O por espectrometria de raios X por energia dispersiva (EDS). Os dois métodos que obtiveram melhores oxidações foram Hummers e Hofmann, nos quais as proporções de C/O foram de 2,89 e 2,74 e a composição em O de 25,6% e 26,7%, respectivamente. O percentual de oxigênio no presente trabalho foi superior ao encontrado por Jankovský *et al.* [65], conforme mostrado na Tabela 9.

Aliyev *et al.* [69], tinham como objetivo analisar o óxido de grafeno e propor um novo modelo estrutural, de maneira a atualizar o proposto por Lerf-Klinowski [81], e a análise por meio de EDS foi uma das técnicas empregadas para auxiliar este estudo.

A estrutura morfológica dos diferentes GOs também foi analisada por meio de micrografias obtidas por MEV. As amostras foram submetidas ao processo de liofilização, antes da análise por MEV. Nas Figuras de 33 a 39 são mostradas as micrografias dos GOs.

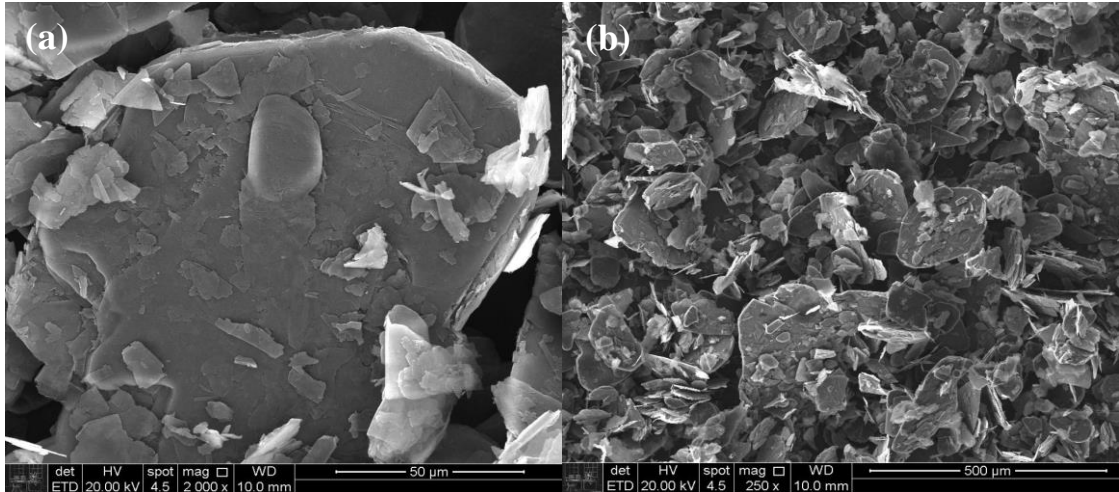


Figura 33 – Micrografias por MEV da grafite com escala de 50  $\mu\text{m}$  (a) e 500  $\mu\text{m}$  (b).

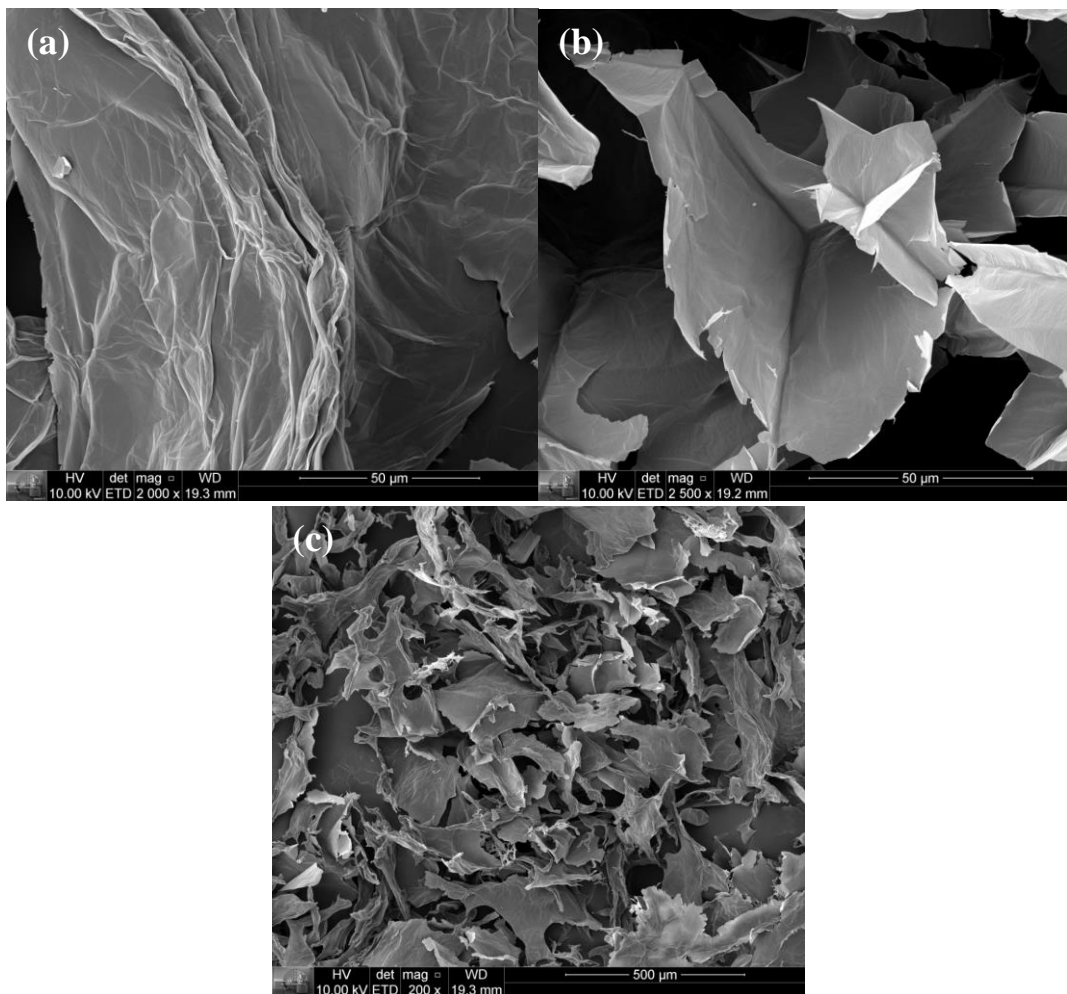


Figura 34 – Micrografias por MEV do GO pré-oxi com centrifuga, escala de 50  $\mu\text{m}$  (a), 50  $\mu\text{m}$  (b) e 500  $\mu\text{m}$  (c).



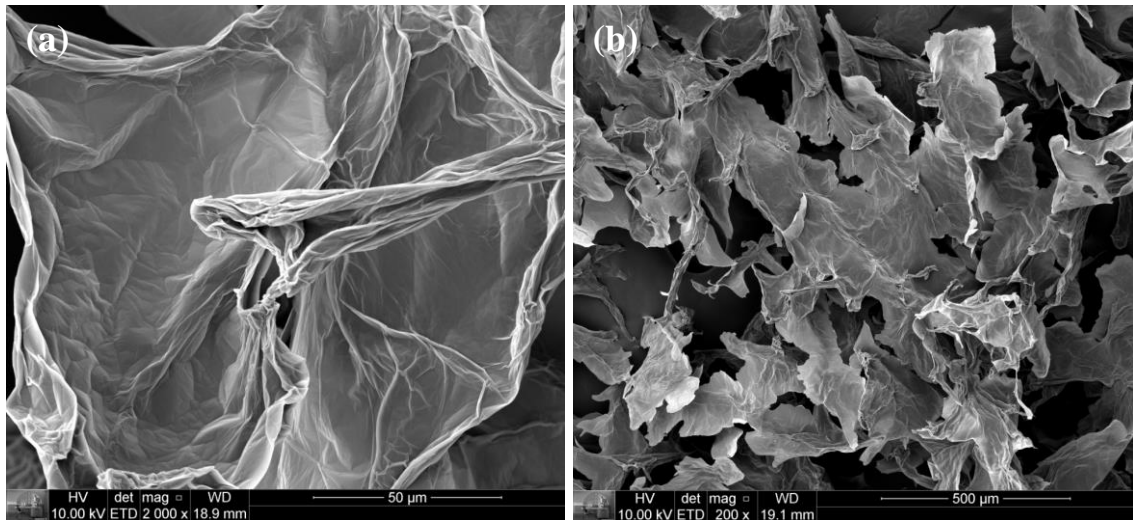


Figura 35 – Micrografias por MEV do GO pré-oxi sem centrífuga, com escala de 50  $\mu\text{m}$  (a) e 500  $\mu\text{m}$  (b).

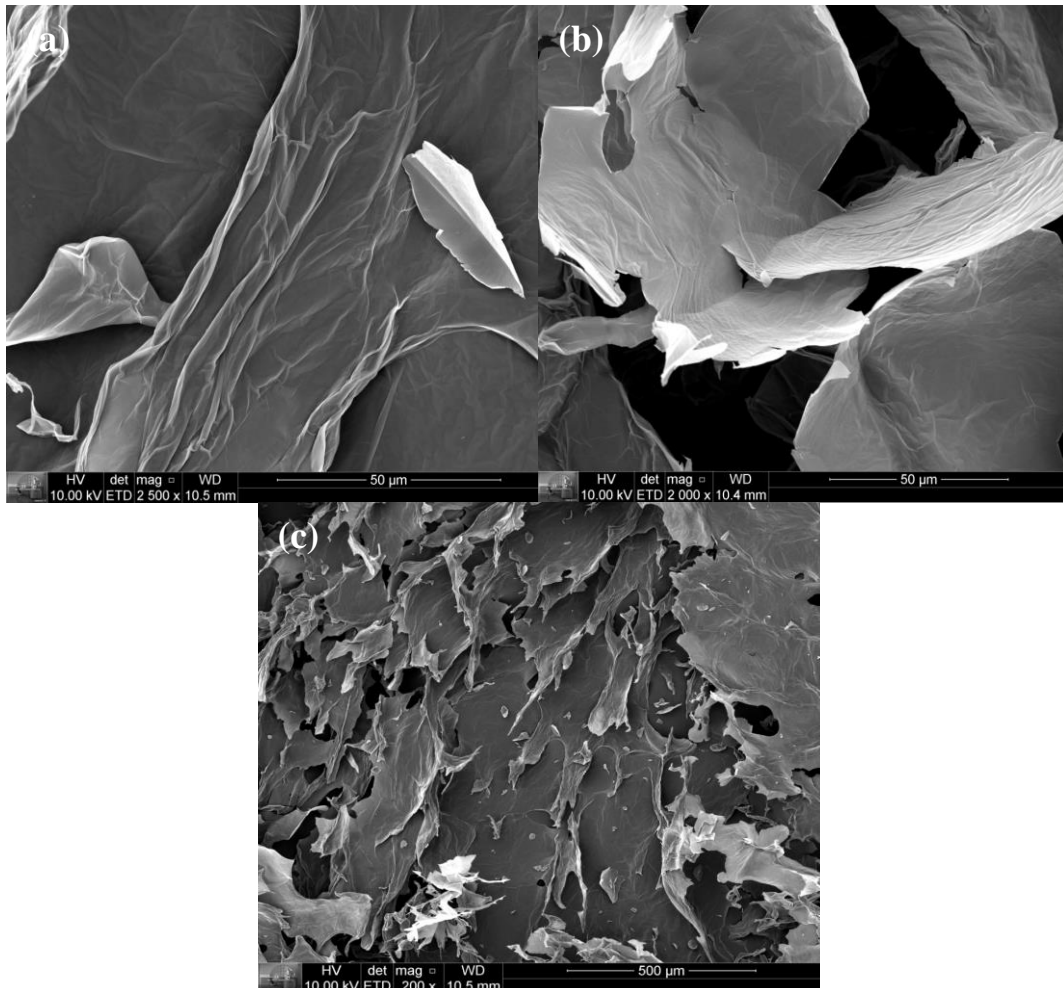


Figura 36 – Micrografias por MEV do GO sem pré-oxi com centrífuga, com escala de 50  $\mu\text{m}$  (a), 50  $\mu\text{m}$  (b) e 500  $\mu\text{m}$  (c).

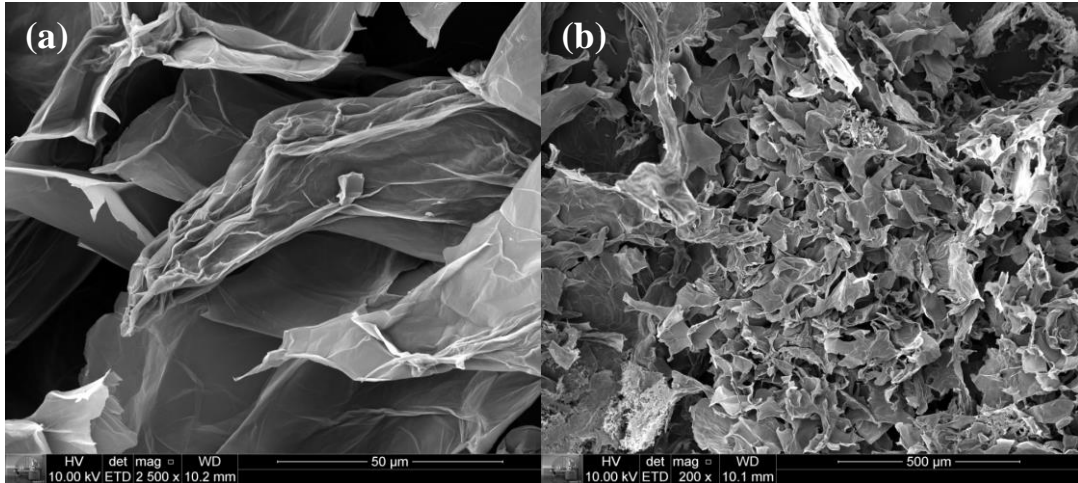


Figura 37 – Micrografias por MEV do GO sem pré-oxi e sem centrífuga, com escala de 50  $\mu\text{m}$  (a) e 500  $\mu\text{m}$  (b).

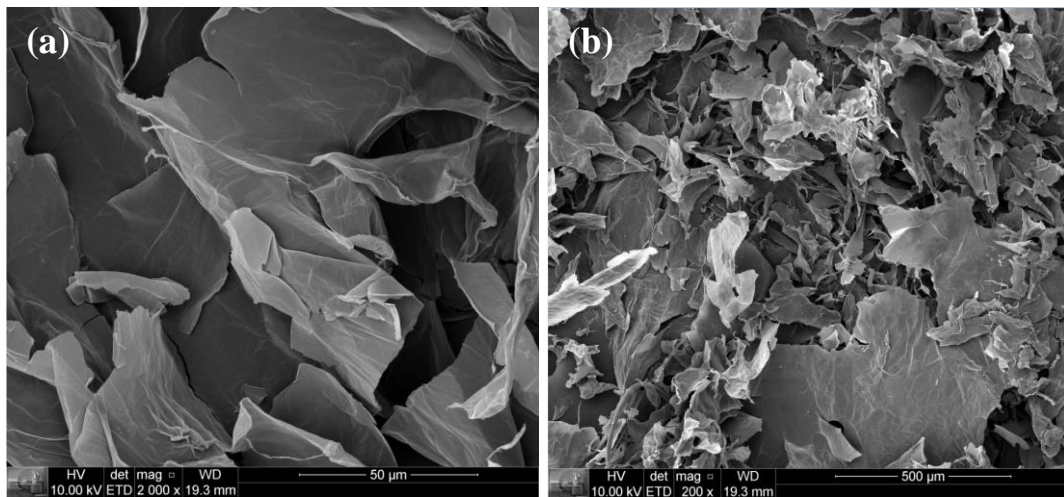


Figura 38 – Micrografias por MEV do GO pré-oxi, partículas maiores, com escala de 50  $\mu\text{m}$  (a) e 500  $\mu\text{m}$  (b).

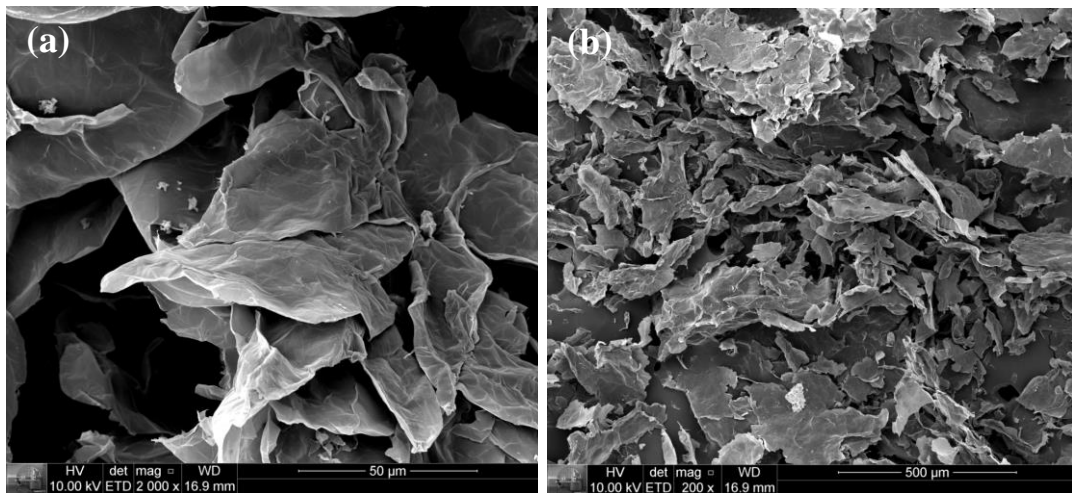


Figura 39 – Micrografias por MEV do GO sem pré-oxi, partículas maiores, com escala de 50  $\mu\text{m}$  (a) e 500  $\mu\text{m}$  (b).

Em geral, a grafite apresentou partículas maiores que 50  $\mu\text{m}$  (Figura 33). No entanto, as micrografias mostram que após o processo de oxidação, os tamanhos das partículas diminuíram (Figuras 34-39). As partículas de grafite mostraram ser planas e compactas, com bordas bem definidas. Por outro lado, as partículas de GO apresentaram uma estrutura mais aberta, com bordas e curvas irregulares, além da presença de superfícies dobradas e enrugadas, devido ao aumento dos espaçamentos entre as camadas e à menor quantidade de folhas empilhadas e ordenadas, devido às quebras das partículas e aos grupos funcionais contendo oxigênio [8]. Portanto, todas as amostras apresentaram redução no número de camadas e na cristalinidade, com evidências de espaços vazios. Na escala a 50  $\mu\text{m}$ , notou-se uma maior semelhança entre as amostras GO pré-oxi, com e sem centrífuga, e GO sem pré-oxi com centrífuga, pois as folhas de óxido de grafeno destas amostras estão com tamanhos mais homogêneos em comparação com as demais amostras. As amostras de GO sem pré-oxi e sem centrífuga e as partículas maiores, precipitadas após o processo de centrífuga, possuem distribuição de tamanho de folhas mais heterogênea.

Por meio das micrografias obtidas por MEV, vários autores também observaram, para diferentes GOs, estas superfícies enrugadas e com dobramentos, corroborando o resultado observado no presente estudo [11,64,69,124].

Para analisar a dimensão das espessuras do GO e o número de camadas presente em cada folha, foi realizada a análise por microscopia de força atômica (AFM), que é uma técnica efetiva na determinação da espessura e largura do grafeno [125]. A amostra de GO pré-oxi com centrífuga foi selecionada para esta avaliação. Nas imagens mostradas na Figuras 40 observa-se a presença de GO com estrutura de aproximadamente 3  $\mu\text{m}$  de largura e uma variação de espessura em torno de 1 a 1,5 nm. Isso indica que a grafite foi devidamente oxidada e esfoliada para obtenção do óxido de grafeno.

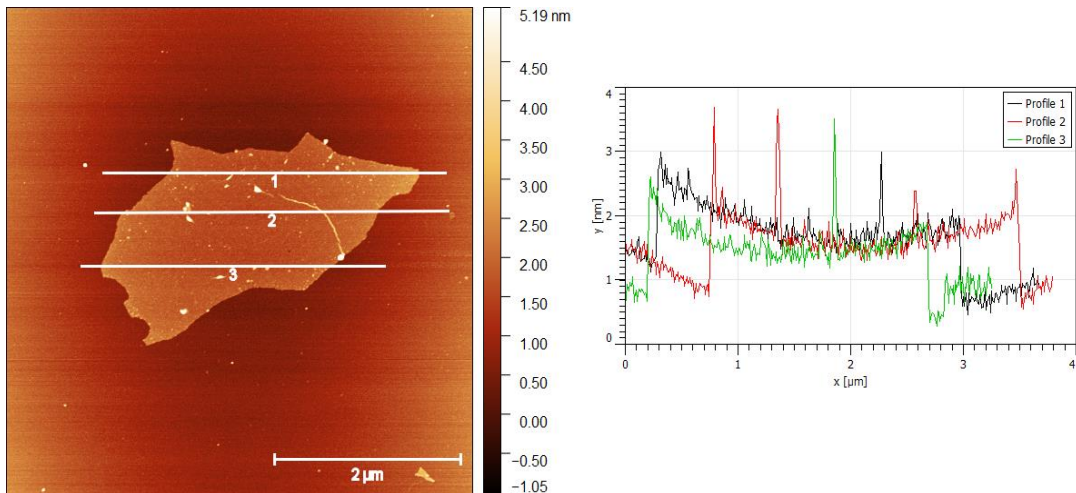


Figura 40 – AFM do GO pré-oxi com centrifuga.

Hou *et al.* [16] variaram a quantidade de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) na obtenção do GO. Os resultados mostraram que as quantidades aplicadas impactaram nos tipos de grupos funcionais que contêm oxigênio e no grau de oxidação do GO. O aumento nas quantidades destes produtos químicos melhorou o grau de oxidação, favorecendo a esfoliação do GO. Por meio da técnica de AFM foi possível observar que o GO com maiores teores de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{KMnO}_4$  resultou em folhas de óxidos de grafeno com espessuras em torno de 1,75 nm, ao passo que para baixas concentrações o valor foi em torno de 2-4 nm. Os autores também variaram a quantidade de  $\text{NaNO}_3$  e constataram que com maiores concentrações obtiveram folhas de GO maiores em largura, mostrando que pode ter ocorrido sinergia entre o nitrato de sódio com o permanganato de potássio, confirmando sua importância no processo de oxidação da grafite.

#### 4.1.4. Conclusões parciais da caracterização do GO

Com os resultados obtidos pôde-se verificar que a adição das etapas de pré-oxidação e centrifugação, ao método de Hummers modificado, garantiu a obtenção de óxido de grafeno de boa qualidade.

Foi possível observar por meio do espectro de Raman que o GO pré-oxi com centrifuga mostrou melhor eficiência no processo oxidativo, por apresentar maior proeminência da banda D, indicando o aumento de defeitos nas folhas, devido à inserção de grupos funcionais contendo oxigênio no material. O espectro de infravermelho confirmou a presença de todas as bandas típicas do GO.

O GO pré-oxi com centrífuga apresentou espaçamento entre os planos gráfiticos pouco maior que as demais amostras, com um pico em aproximadamente  $10^\circ$ , referente ao plano (001) do GO, e a ausência do pico referente à estrutura gráfitica, sugerindo ter ocorrido a completa oxidação da grafite.

As micrografias mostraram partículas de óxido de grafeno mais finas quando estas foram centrifugadas, em comparação com os outros GO obtidos. Quanto ao impacto da pré-oxidação antes do método de Hummers modificado, todas as amostras submetidas a este procedimento apresentaram maior teor de oxigênio em sua composição, sugerindo que esta etapa também deve fazer parte deste protocolo.

As partículas maiores, precipitadas na centrífuga, foram analisadas e os resultados indicaram que estas não foram bem oxidadas, pois os espectros de Raman mostraram baixa intensidade da banda D (sugerindo menor quantidade de falhas, resultantes da baixa oxidação) e os espectros de FTIR mostraram menor intensidade nas bandas de absorção dos grupos oxigenados. Por meio da técnica de EDS, foi possível confirmar a baixa concentração de grupos oxigenados nestas partículas, corroborando com a recomendação para que esta etapa seja incluída no protocolo de obtenção do GO.

## **4.2. Caracterização do rGO**

As próximas seções abordarão as discussões dos resultados obtidos para os óxidos de grafeno reduzidos. Como visto, o óxido de grafeno obtido à partir da metodologia de Hummers modificado e incluindo os processos de pré-oxidação e centrifugação apresentou níveis satisfatórios de oxidação e foi o selecionado para ser reduzido. É possível obter-se rGO por diferentes metodologias e no presente trabalho quatro métodos de redução foram estudados: térmico, químico, radiação gama e feixe de elétrons.

### **4.2.1. Espectroscopia vibracional**

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho e o espalhamento Raman também foram utilizados para caracterizar os diferentes óxidos de grafeno reduzidos. Na Figura 41 são mostrados e na Tabela 10 são apresentados os resultados obtidos por Raman.

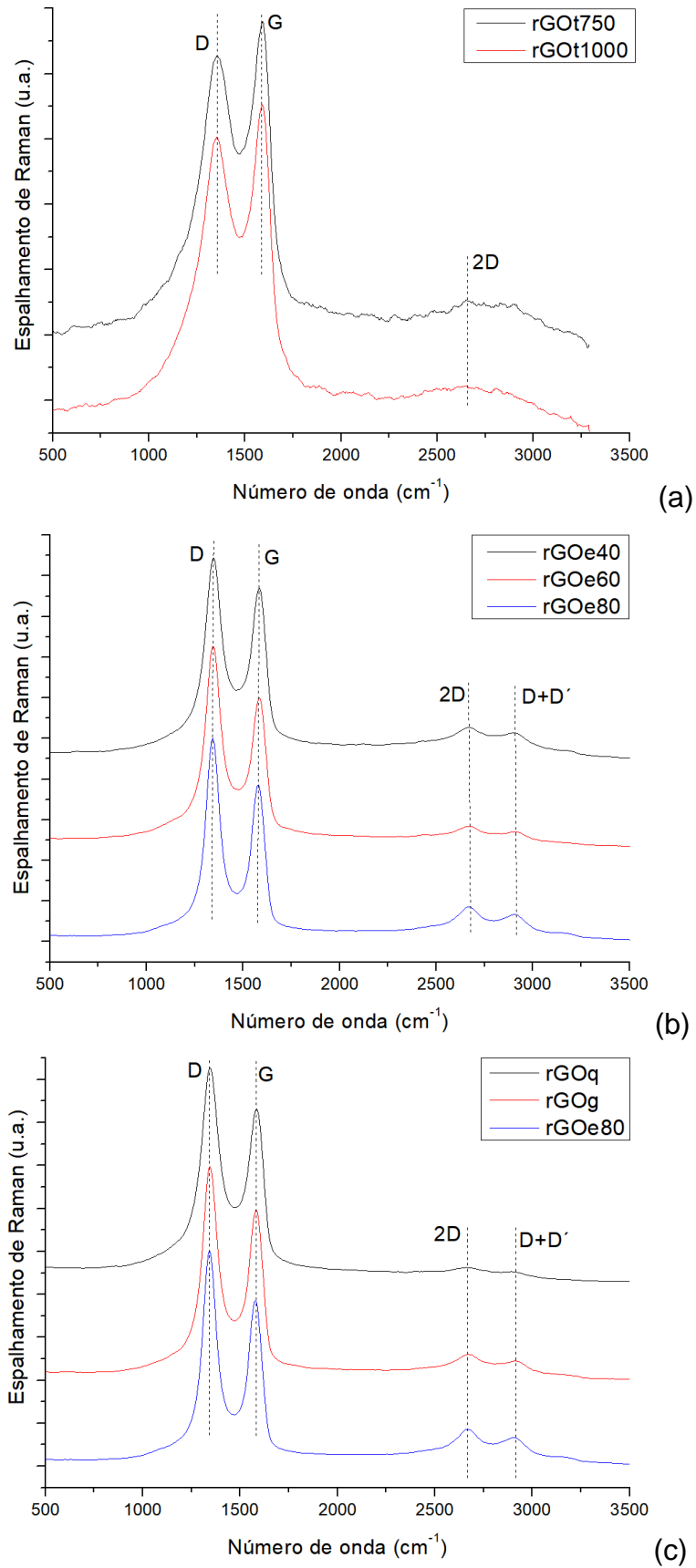


Figura 41 – Espectros de Raman do (a) rGOt750 e rGOt1000; (b) rGOe40, rGOe60 e rGOe80; (c) rGOq, rGOg e rGOe80.

Tabela 10 – Resultados obtidos por espectroscopia Raman dos óxidos de grafeno reduzidos por via térmica (rGOt750 e rGOt1000), química (rGOq), feixe de elétrons (rGOe40, rGOe60 e rGOe80) e raios gama (rGOg).

	Banda D / FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )	Banda G / FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )	Banda 2D ( $\text{cm}^{-1}$ )	$L_a$ nm	$I_D/I_G$
Grafite	1366 / 49,9	1593 / 22,8	2730	104,0	0,18
GO	1370 / 207,6	1608 / 170,1	2668	18,3	1,05
rGOq	1341 / 99,8	1588/89,5	2679	15,9	1,21
rGOe80	1343 / 75,1	1572 / 71,8	2665	15,6	1,23
rGOe60	1343 / 81,5	1574 / 77,7	2679	16,9	1,14
rGOe40	1343 / 92,7	1578 / 82,5	2669	17,9	1,07
rGOg	1341 / 83,6	1576 / 74,5	2679	15,9	1,21
rGOt750	1344 / 193,9	1585 / 174,3	2657	19,3	1,00
rGOt1000	1344 / 170,6	1585 / 111,5	2647	18,7	1,03

A redução térmica é particularmente preferida para várias aplicações nanoeletrônicas. Para este fim, diferentes estudos foram apresentados usando várias temperaturas de redução, a fim de compreender a cinética e termodinâmica do processo de redução térmica e elucidar as propriedades das folhas de rGO resultantes [27]. Geralmente, estes estudos envolvem temperaturas acima de  $550^\circ\text{C}$  [80] e reportaram que a condutividade elétrica varia com o nível de oxidação do rGO [126].

Conforme mencionado, duas temperaturas foram estudadas:  $750^\circ\text{C}$  e  $1000^\circ\text{C}$ . As bandas D e G, com os comprimentos de onda a  $1344 \text{ cm}^{-1}$  e a  $1585 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, foram a de maior intensidade no espectro de Raman para ambas as amostras. Tanto a razão de  $I_D/I_G$  do rGOt750 quanto do rGOt1000 não apresentaram valores significativamente maiores que a do GO ( $I_D/I_G = \sim 1,0$ ). Os autores Botas *et al.* [80], por exemplo, mostraram que na temperatura de  $1000^\circ\text{C}$  obteve-se um aumento da intensidade da banda D, com razão de  $I_D/I_G$  a 1,17, em relação ao GO de referência ( $I_D/I_G = 0,91$ ). Estes autores também analisaram a redução do óxido de grafeno com outras temperaturas, a  $2000$  e  $2400^\circ\text{C}$ , e verificaram que as razões de  $I_D/I_G$  para estas amostras reduziram a níveis do obtido para a grafite. Portanto, pode-se supor que à medida em que se aumenta a temperatura de redução térmica, a relação de  $I_D/I_G$  deve diminuir. Esta diferença de resultado pode ter sido por causa da metodologia de ensaio, pois estes autores utilizaram uma taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  em estufa, enquanto no presente estudo foi feito com um choque térmico em um forno vertical. O alargamento das bandas D e G dos rGOs, confirmados pelo valor de FWHM, diminuíram em relação ao GO, indicando que os rGOs têm uma estrutura conjugada

mais perfeita, que leva a uma transferência de elétrons aprimorada [91]. Os tamanhos do cristalito ( $L_a$ ) não foram alterados significativamente, em relação ao GO. As bandas 2D estão de acordo com a literatura de um óxido de grafeno reduzido, ou seja, em torno de  $2660\text{ cm}^{-1}$ . Importante ressaltar que a redução térmica teve uma perda de mais de 90% de material, fazendo com que, automaticamente, fosse descartada para obtenção de nanocompósitos.

As radiações ionizantes foram utilizadas para avaliar sua viabilidade na redução do óxido de grafeno, para posterior incorporação no polímero e obtenção de nanocompósito. As principais fontes de radiação ionizante utilizadas na indústria são as por raios gama e feixe de elétrons. Os raios gama são ondas eletromagnéticas (fótons) de alta energia e produzem radiação devido ao decaimento natural de radioisótopos do  $^{60}\text{Co}$  (utilizado neste trabalho). Já os elétrons, provenientes de aceleradores, são partículas que possuem massa ( $\sim 9,109 \times 10^{-28}\text{ g}$ ) e carga elétrica negativas. A metodologia tem muitas vantagens, por ser livre de reagentes químicos, eficiente, rápida, ecológica e para produção em alta escala [30,91].

Para a redução por feixe de elétrons, foram comparadas três doses de radiação diferentes: 40, 60 e 80 KGy. Os espectros de Raman apresentaram para todas as amostras as bandas G ( $\sim 1575\text{ cm}^{-1}$ ), devido à hibridização do carbono do tipo  $sp^2$ , e D ( $\sim 1343\text{ cm}^{-1}$ ), gerada pela hibridização  $sp^3$  do carbono, dos deslocamentos e defeitos estruturais no plano basal e nas bordas. Quanto às razões de  $I_D/I_G$ , geralmente utilizadas para medir o grau de desordem, à medida que se aumenta a dose de radiação, observou-se que o  $I_D/I_G$  também aumenta, o rGOe40 obteve valor de 1,07, rGOe60 de 1,14 e rGOe80 de 1,23. Isso ocorre devido à maior intensidade da banda D, que indica a formação de novos defeitos nas estruturas durante o processo de redução. O FWHM das bandas D e G também diminuem à medida que se aumenta a dose de radiação, esta diferença é provavelmente devido ao menor nível de grupos de oxigênio e a consequente regeneração da estrutura gráfica. Os tamanhos do cristalito ( $L_a$ ) diminuem à medida que se aumenta a dose de radiação aplicada e as bandas 2D também estão de acordo com a literatura de um óxido de grafeno reduzido.

Yang *et al.* [30] pesquisaram diferentes doses para a redução do óxido de grafeno por radiação por feixe de elétrons e os resultados obtidos indicaram um aumento do  $I_D/I_G$  à medida que se aumenta a dose de radiação, por também aumentar os defeitos.



A única dose de radiação utilizada na redução por raios gama foi a de 80 KGy, para comparar com os resultados obtidos via redução por feixe de elétrons. Os rGOe e rGOg obtiveram espectros de Raman similares, porém, o pequeno aumento (~1,5%) da intensidade no  $I_D/I_G$  e menores FWHM nas bandas D e G para o rGOe sugere pequeno aumento na redução.

Atta *et al.* [34] reduziram o óxido de grafeno com raios gama a uma dose de radiação de 100 kGy e, por meio de espectro de Raman, foi possível verificar que a intensidade  $I_D/I_G$  foi maior em comparação ao GO, mostrando ter sido reduzido de maneira satisfatória, pois, conforme já comentado anteriormente, esta maior intensidade é característica do aumento de defeitos decorrente do processo de redução, em concordância com os resultados obtidos no presente trabalho.

A redução via rota química também é uma alternativa para obter o óxido de grafeno reduzido. A redução via hidrazina hidratada é a mais comum, mas devido sua toxicidade, foi utilizado o borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ), como alternativa.

O rGOq apresentou as bandas D ( $1341\text{ cm}^{-1}$ ) e G ( $1588\text{ cm}^{-1}$ ), características do óxido de grafeno reduzido, e as larguras destas bandas foram mais estreitas que as do GO, assim como era esperado. A razão das intensidades das bandas D e G do rGOq foi similar ao rGOg e rGOe80, apresentando um de valor de 1,21.

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) também foi uma técnica utilizada para caracterização dos óxidos de grafeno reduzidos. As curvas obtidas por FTIR das amostras de GO e GO reduzidos foram mostradas na Figura 42.

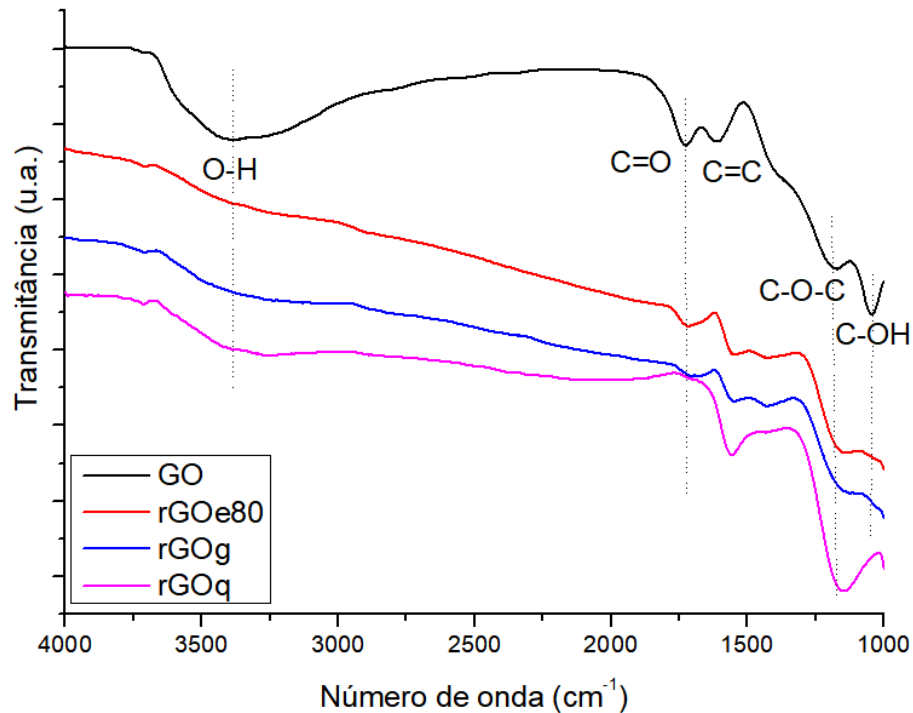


Figura 42 – Curvas obtidas por FTIR do GO e dos GOs reduzidos por feixe de elétrons (rGOe80), raios gama (rGOg) e quimicamente (rGOq).

É possível identificar a presença de grupos funcionais contendo oxigênio no espectro do GO, indicando que os grupos estavam ligados covalentemente no plano basal da estrutura grafítica. Uma banda intensa e ampla entre  $3700 - 3000 \text{ cm}^{-1}$  está relacionada ao estiramento O-H, que pode ser atribuído aos grupos hidroxila e COOH presentes no GO [127]. A banda em aproximadamente  $1730 \text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento dos grupos carboxila/carbonila (C=O) [128]. A banda em torno de  $1615 \text{ cm}^{-1}$  é gerada pelas vibrações estruturais dos domínios grafíticos, sendo atribuída ao estiramento C=C dos anéis aromáticos. A banda em  $1170 \text{ cm}^{-1}$  está associada ao estiramento C-O-C, referindo-se aos grupos epóxi. A banda acentuada em torno de  $1045 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída às deformações O-H, características dos grupos C-OH [15,127, 129]. Os espectros de todas as amostras de GO reduzido mostraram diminuição das intensidades de bandas relacionadas aos grupos funcionais carbono-oxigênio [30].

Assim como o presente estudo, Yang *et al.* [30] também verificaram redução nas intensidades das bandas de absorção dos grupos contendo oxigênio, quando o GO foi reduzido com diferentes doses de radiação por feixe de elétrons. Os autores notaram que à medida que se aumentava as doses de radiação, as intensidades destas bandas diminuam.

Devido à grande perda de material, não foi possível avaliar o espectro dos óxidos de grafeno reduzidos termicamente. E dentre os rGO produzidos por radiação ionizante, os obtidos com a dose de radiação de 80 kGy foram selecionados para serem caracterizados por FTIR.

#### 4.2.2. Difração de raios X (DRX)

O DRX foi empregado para verificação da redução e estudo das mudanças estruturais em GO durante os processos de redução.

Na Figura 43 são mostradas as curvas obtidas por DRX dos diferentes rGOs e na Tabela 11 é apresentado um resumo dos resultados de DRX. A grafite exibe picos de difração muito nítidos em  $2\theta = 26,3^\circ$  e  $54,6^\circ$ , correspondendo a um espaçamento interplanar de 0,34 nm e 0,17 nm, atribuídos aos planos (002) e (004) da estrutura hexagonal da grafite, respectivamente. O padrão DRX do GO exibe um pico em  $2\theta \sim 10^\circ$ , correspondendo a um espaçamento interplanar de 0,87 nm, atribuído ao plano (001) do GO [128]. A inserção de grupos funcionais contendo oxigênio durante o processo de oxidação, como grupos epóxi e carbonila, impacta no aumento do espaçamento entre as camadas [130]. Além disso, esses grupos funcionais hidrofílicos contendo oxigênio absorvem moléculas de água, contribuindo também para aumentar o espaçamento entre as camadas. As moléculas de água absorvidas no plano basal e os defeitos estruturais fazem com que o espaçamento interplanar varie na faixa de 0,61 nm, para o GO seco, a 0,12 nm, para o GO hidratado [127].

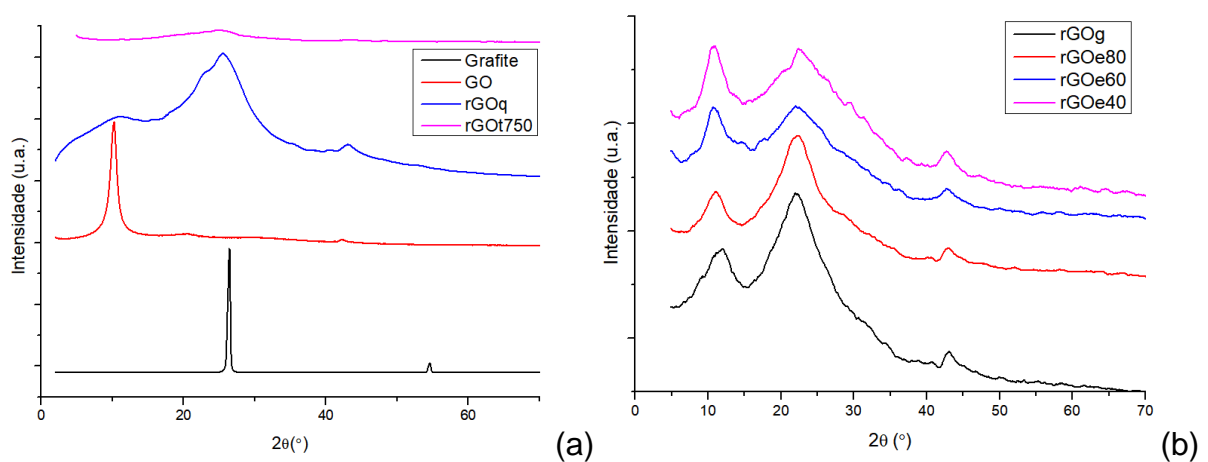


Figura 43 – Curvas obtidas por DRX da (a) grafite, GO e rGOt750; (b) rGOq, rGOe80, rGOe60 e rGOe40.

Tabela 11 – Resultados obtidos por DRX para a grafite, GO e GOs reduzidos: ângulo,  $2\theta$ , referentes aos principais planos cristalográficos (descritos por seus respectivos índices de Miller) e espaçamento interplanar (d).

Amostra	$2\theta$	d (nm)	hkl <sup>a</sup>
Grafite	54,6 / 26,3	0,17 / 0,34	002
GO	42,3 / 10,1	0,21 / 0,87	001
rGOq	43,1 / 25,3 / 10,9	0,21 / 0,35 / 0,81	002 / 001
rGOg	43 / 22,2 / 11,3	0,21 / 0,4 / 0,78	002 / 001
rGOt750	43,8 / 24,7	0,21 / 0,36	002
rGOe80	42,8 / 22,2 / 11,1	0,21 / 0,4 / 0,79	002 / 001
rGOe60	42,7 / 22,1 / 10,7	0,21 / 0,4 / 0,82	002 / 001
rGO40	42,7 / 22,6 / 10,5	0,21 / 0,39 / 0,84	002 / 001

<sup>a</sup> h, k e l são os índices de Miller.

A estrutura cristalina ordenada foi parcialmente restaurada quando o GO foi reduzido. Isso é verificado pelo reaparecimento de um pico largo de difração, devido ao empilhamento irregular das camadas de grafeno, de 22 a 25°, correspondendo a um espaçamento interplanar em torno de 0,4 nm, atribuído ao plano (002) de rGO. Além disso, os picos em torno de  $2\theta = 42^\circ$  (para GO) e  $2\theta = 44^\circ$  (para GOs reduzidos) estão relacionados à ordem, a curta distância atômica, dentro das camadas empilhadas de grafeno, e que estão presentes em materiais semicristalinos, característica típica de uma estrutura grafitica turbostrática [131–133].

Além disso, também observa-se um pico em torno de 10° para os GOs reduzidos, com exceção do reduzido termicamente, o que pode sugerir que parte do GO não foi completamente reduzido [134]. Por outro lado, a curva de DRX do material termicamente reduzido revelou uma estrutura completamente amorfa, devido à falta de picos de difração. Ao comparar as curvas de rGOe40, rGOe60 e rGOe80, também mostradas na Figura 44, observou-se que as intensidades de pico em torno de 22° aumentam à medida que a dose de radiação aumenta, sugerindo que a redução foi mais efetiva para 80 kGy [30,31,34]. Quando o rGOe80 é comparado com o rGOg, observa-se que os padrões de DRX são similares (Figura 44).

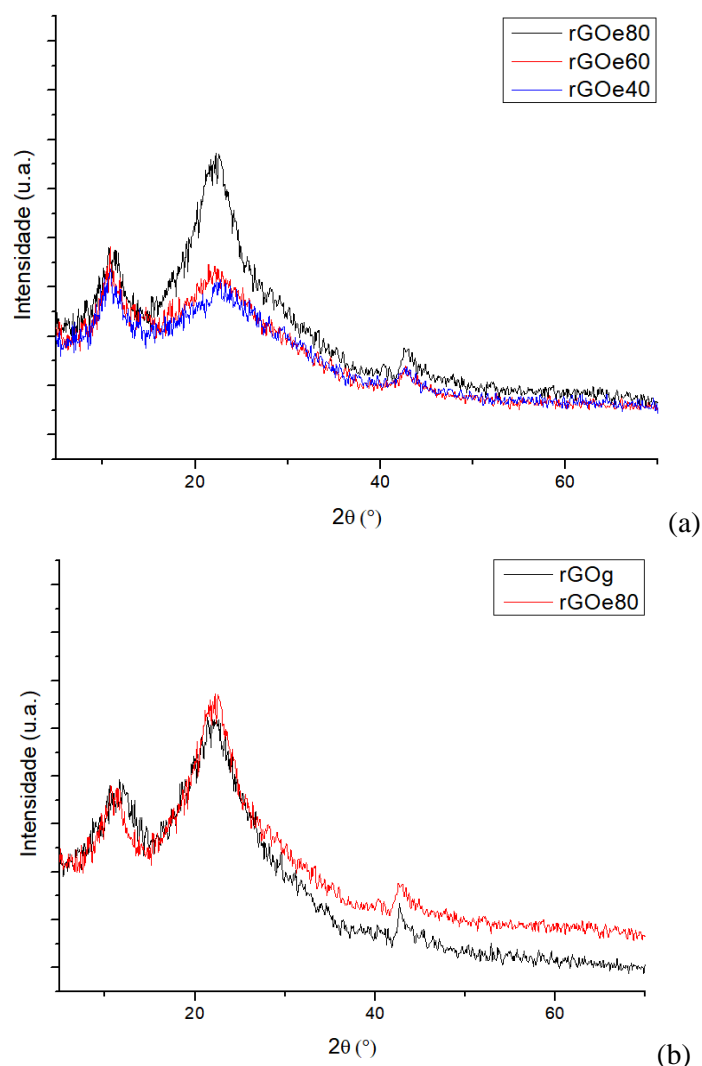


Figura 44 – Curvas obtidas por DRX para: (a) rGOe80, rGOe60 e rGOe40; (b) rGOg e rGOe80.

Pavoski *et al.* [134] reduziram o GO em temperaturas a 600, 700 e 1000°C. O pico a  $\sim 10^\circ$  apareceu em todas as temperaturas, mostrando que parte destas amostras não foram completamente reduzidas. O rGO reduzido a temperatura de 1000°C não apresentou o pico a  $\sim 26^\circ$ , que indica a redução do GO, mas os autores atribuíram este fato a que todo empilhamento das folhas de grafeno pode ter sido perdido ou completamente desordenado, não possibilitando a sua visualização, pois outras técnicas confirmaram a redução a temperatura de 1000°C. Para os rGOs reduzidos a 600 e 700°C, o pico a  $\sim 26^\circ$  foi observado, confirmando a efetiva redução do GO.

Shin *et al.* [135] compararam a redução da hidrazina ( $N_2H_4$ ) com o borohidreto de sódio ( $NaBH_4$ ). Os pesquisadores mencionaram a efetividade de redução da hidrazina, mas como é um reagente químico tóxico, o borohidreto pode ser uma opção

viável para redução via rota química. Várias concentrações milimolares foram estudadas, variando-se de 15 a 150 mM de  $\text{NaBH}_4$ . Os resultados de DRX mostraram que a distância interplanar primeiramente é ligeiramente expandida, pela formação de complexos de óxido de boro, e depois contraída pela remoção gradual dos grupos carbonilas e hidroxilas, em conjunto com os complexos de óxido de boro.

Os autores Atta *et al.* [34] obtiveram resultados similares: quando o GO foi reduzido com radiação gama a 100 kGy, o pico a  $\sim 10^\circ$  retornou para cerca de  $\sim 23^\circ$  e com valores (d) a 0,38 nm, mostrando a efetividade da redução.

Yang *et al.* [30] reduziram o GO via feixe de elétrons com doses de radiação que variaram de 5 a 40 kGy. Embora o pico em torno de  $26^\circ$  não tenha aparecido nas curvas de DRX, evidenciando a redução, houve um deslocamento do pico  $2\theta = \sim 10^\circ$ , que para o GO era de cerca de  $9^\circ$  e à medida que se aumentava a dose de radiação, além de aumentar o valor de  $2\theta$  para até  $\sim 12^\circ$  (40 kGy), o pico ficou mais largo e menos intensa. Outro fator importante foi que com maiores doses de radiação, reduziram-se as distâncias interplanares, que para o GO foi de 9,6 Å (0,96 nm) e para a dose de radiação a 40 kGy foi de 7,4 Å (0,74 nm). Os resultados destes autores corroboram a sugestão de que doses de radiação maiores sejam mais efetivas para a redução do GO. No presente estudo, o DRX do rGOe40, cuja a dose de radiação foi também de 40 kGy, apresentou melhores resultados quando comparado com o do artigo citado, evidenciado pelo pico  $2\theta$  a  $22,6^\circ$ . Provavelmente, estes resultados podem ser atribuídos ao fato do GO estar melhor disperso na solução água e álcool, por meio da utilização da ponteira de ultrassom antes do processo de redução.

#### 4.2.3. Espectrometria de raios X por energia dispersiva (EDS), Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM)

A análise EDS (Tabela 12) foi realizada para comparar as composições elementares das amostras de GO e rGO. Os resultados obtidos por EDS corroboram com os obtidos por FTIR, sugerindo que todos os métodos de redução contribuíram para a diminuição na porcentagem de oxigênio presente no rGO, quando comparada a do GO.

Tabela 12 – Composição elementar semiquantitativa do GO e dos rGOs e suas respectivas razões C/O, obtidas por EDS.

	C (%)	O (%)	Na (%)	C/O
GO	60,8	39,2	0	1,6
rGOq	70,3	23,7	6,0	3,0
rGOe80	84,4	15,6	0	5,4
rGOe60	74,4	25,6	0	2,9
rGOe40	71,7	28,3	0	2,5
rGOg	80,3	19,7	0	4,1
rGOt750	79,1	20,9	0	3,8
rGOt1000	86,1	13,9	0	6,2

As razões C/O variaram entre 1,6 e 6,2. A sequência a seguir representa os valores de C/O em ordem crescente: GO, rGOe40, rGOe60, rGOq, rGOt750, rGOg, rGOe80 e rGOt1000. O rGOe80 e o rGOt1000 exibiram os menores teores de oxigênio dentre todos os GO reduzidos. Com relação ao rGOq, foi identificada a presença de sódio residual, provavelmente devido à contaminação pelo borohidreto de sódio, agente redutor utilizado nesse processo (Figura 45).

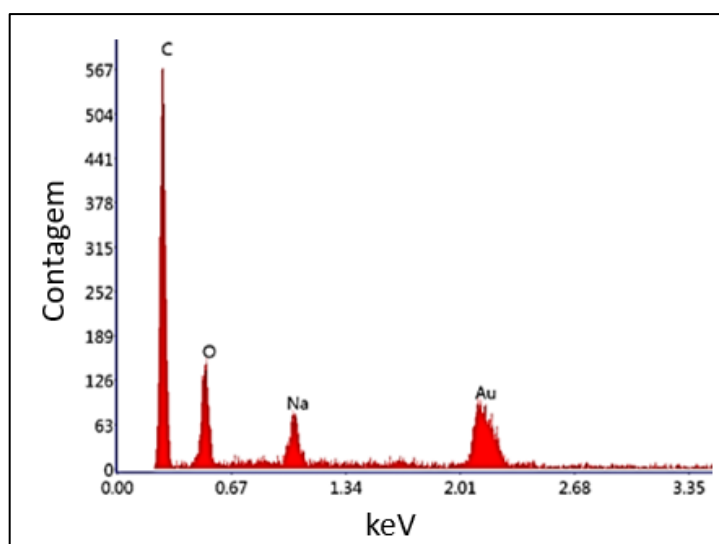
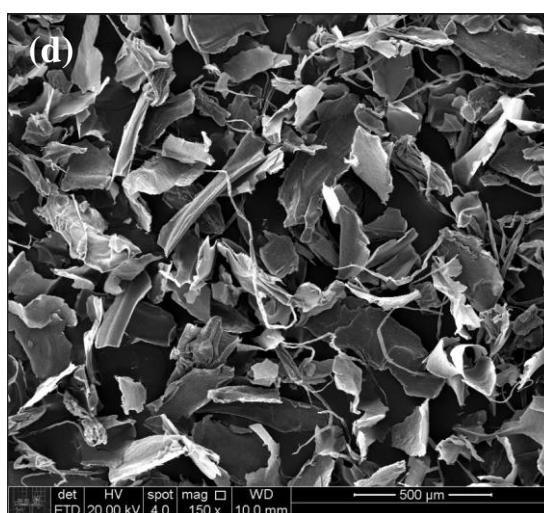
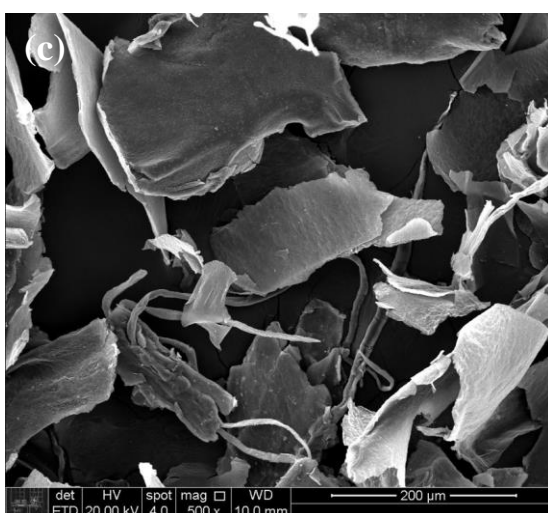
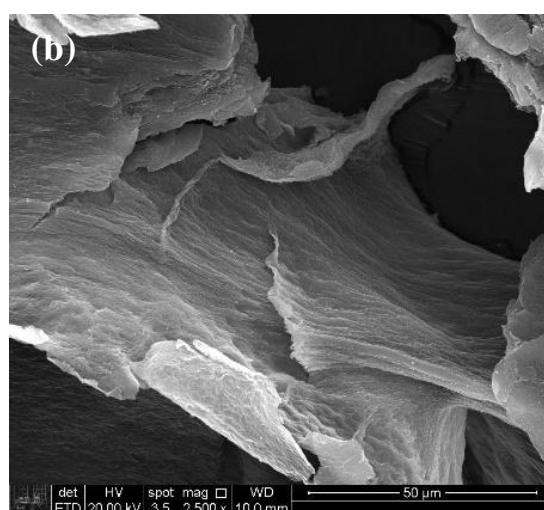
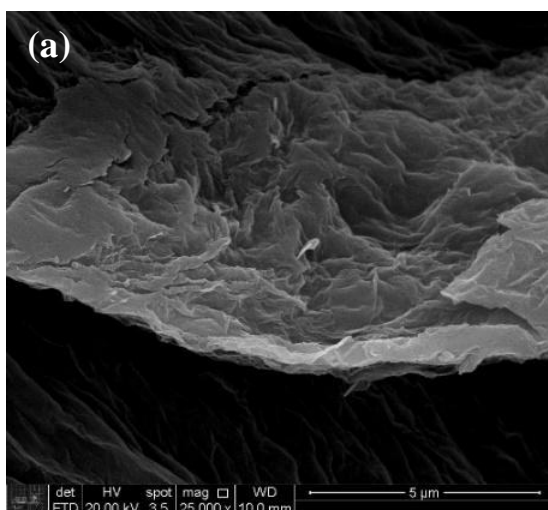


Figura 45 – Composição elementar semiquantitativa do rGOq, evidenciando o elemento sódio como contaminante no óxido de grafeno reduzido.

A técnica de EDS é utilizada por alguns autores para verificar a quantidade elementar de oxigênio e carbono depois da redução do óxido de grafeno. Como foi o caso de Chuah *et al.* [136], que obtiveram uma relação de C/O de 2,7, com a redução biológica.

As estruturas morfológicas dos rGOs também foram analisadas por MEV e AFM. As micrografias estão mostradas nas Figuras de 46 a 53.

As micrografias do rGOq (Figura 46) mostram folhas dobradas e onduladas, pelo fato de ter inserido e retirado grupos funcionais contendo oxigênio. Nas escalas de 200 e 500  $\mu\text{m}$ , notou-se fibras entrelaçadas nos rGOq que, provavelmente, são fibras de papel, que faz parte da última etapa de produção do rGOq, pois deve-se filtrar a solução contendo rGOq em um filtro de papel e raspar, com uma espátula, o conteúdo residual (como mostrado na Figura 46e). Portanto, muito provavelmente a contaminação com fibras de papel originou-se nesta etapa de produção.





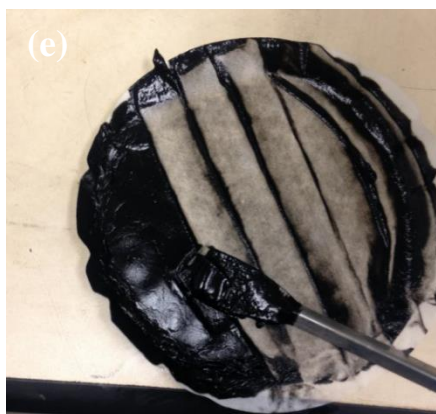


Figura 46 – Micrografias por MEV do rGOq nas escalas de 5  $\mu\text{m}$  (a), 50  $\mu\text{m}$  (b), 200  $\mu\text{m}$  (c) e 500  $\mu\text{m}$  (d). Em (e), a imagem mostra o rGOq depois do processo de filtragem e a raspagem do material residual.

Para analisar a dimensão das espessuras do rGOq também foi realizada análise de AFM. Nas imagens mostradas na Figura 47 observa-se a presença de rGOq com espessura em torno de 2 nm. Isso indica que na amostra do rGOq obtido há presença de poucas folhas de óxido de grafeno reduzido.

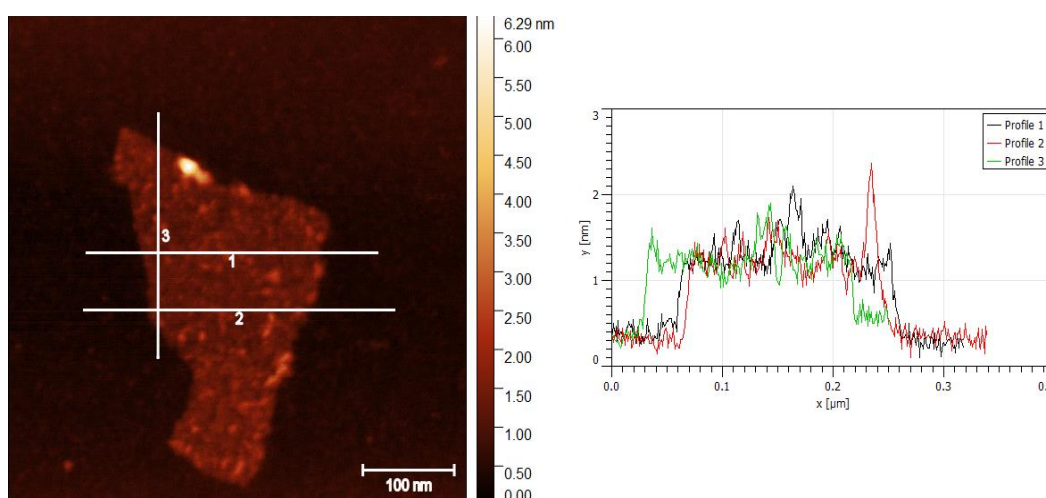


Figura 47 – AFM do rGOq.

Os rGOe40, rGOe60 e rGOe80 também foram analisados morfologicamente por MEV (Figuras 48 a 50). De acordo com as micrografias, aparentemente as folhas de rGOe são maiores com menores doses de radiação (40 e 60 kGy). Observou-se que, para todas as doses de radiação, as folhas estão onduladas e dobradas, característica do rGO depois da redução, evidenciando o aumentando dos defeitos das folhas, resultados que corroboram com os obtidos por Raman, com o aumento da banda D em relação ao GO.

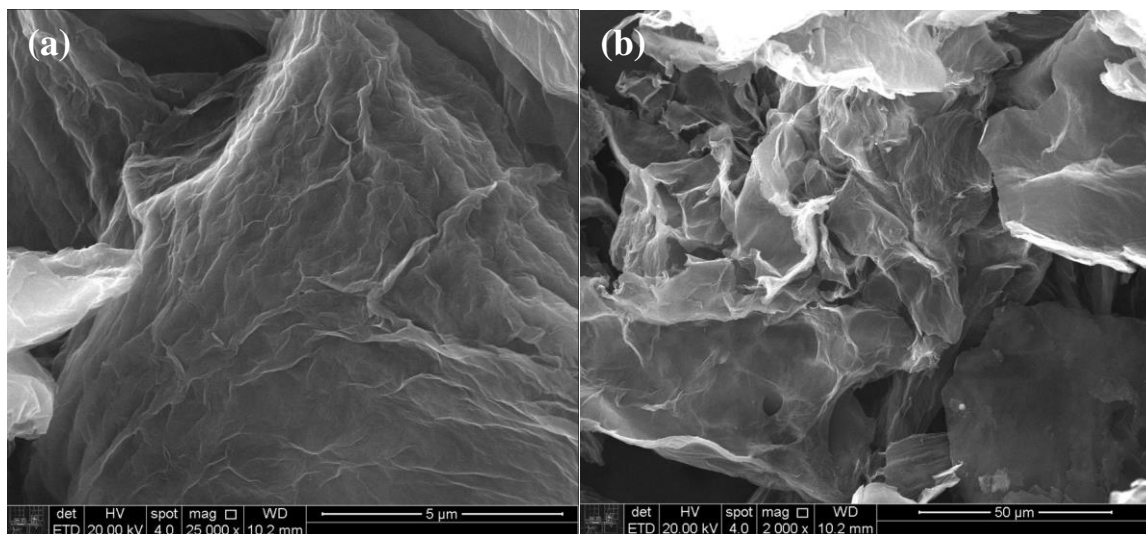


Figura 48 – Micrografias por MEV do rGOe40 com escala a 5 μm (a) e 50 μm (b).

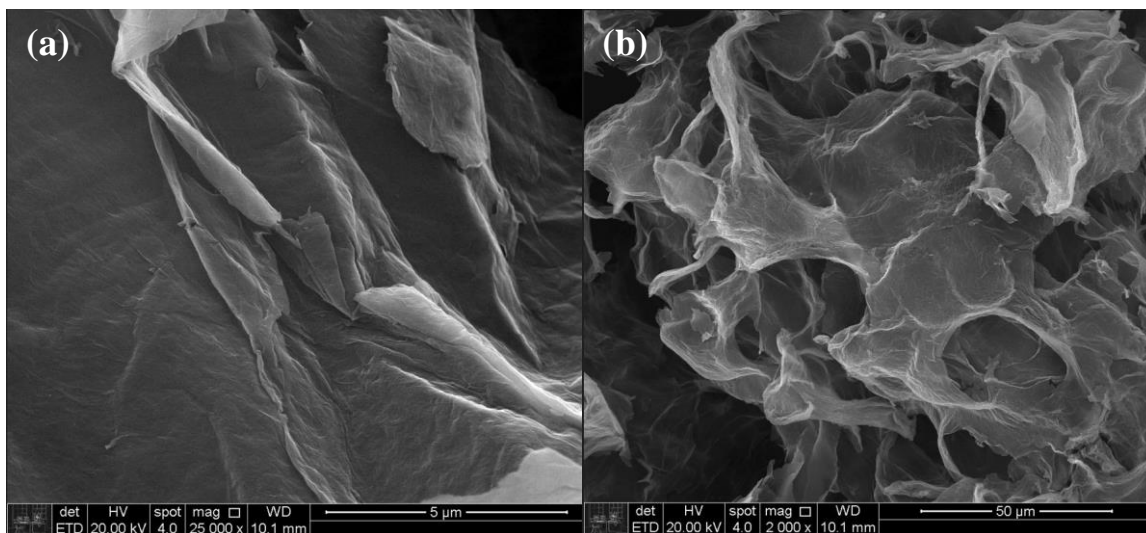


Figura 49 – Micrografias por MEV do rGOe60 com escala a 5 μm (a) e 50 μm (b).

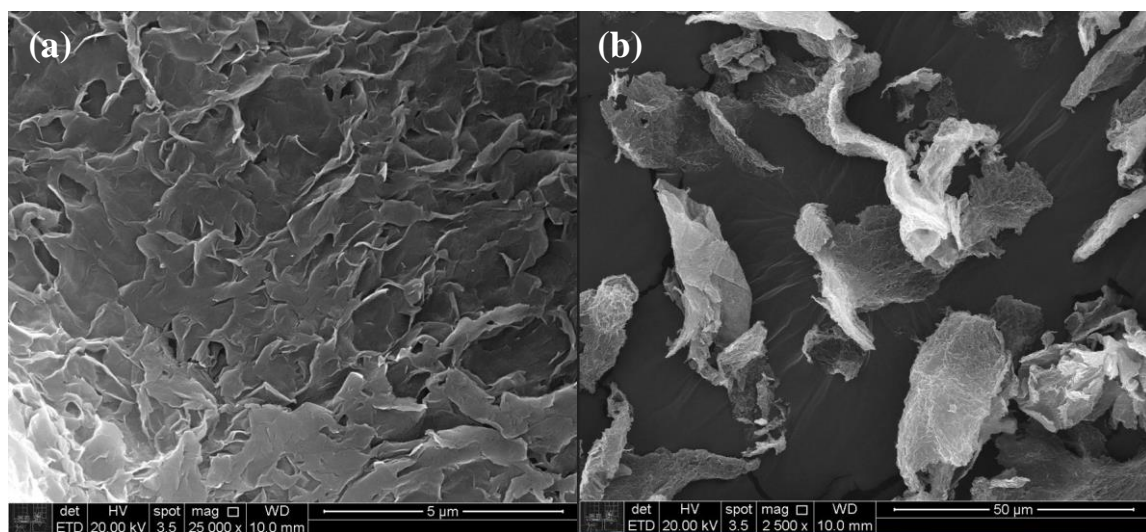


Figura 50 – Micrografias por MEV do rGOe80 com escala a 5 μm (a) e 50 μm (b).

O rGOe80 foi o selecionado para se determinar a dimensão das espessuras por AFM e a Figura 51 mostra a presença de rGOe com espessura em torno de 2 nm, também indicando que na amostra obtida há a presença de poucas folhas de óxido de grafeno reduzido.

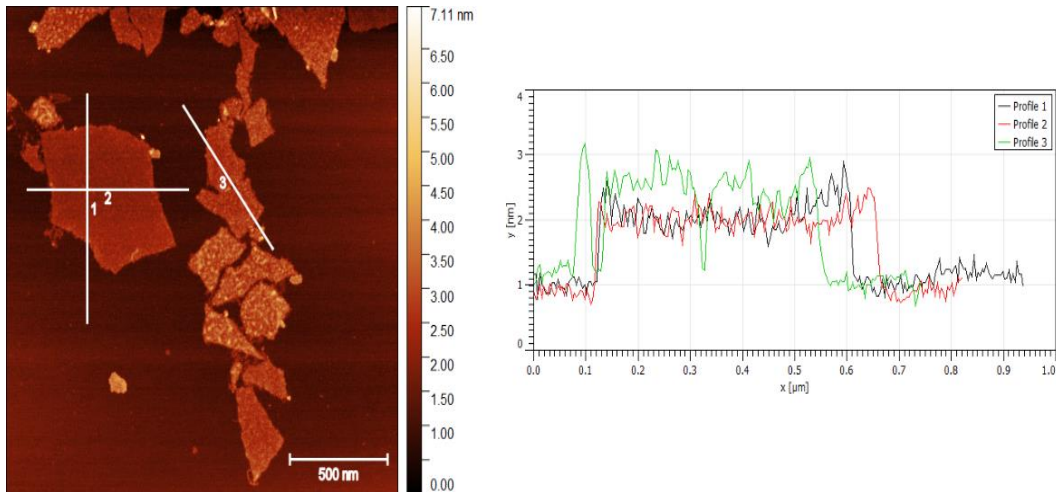
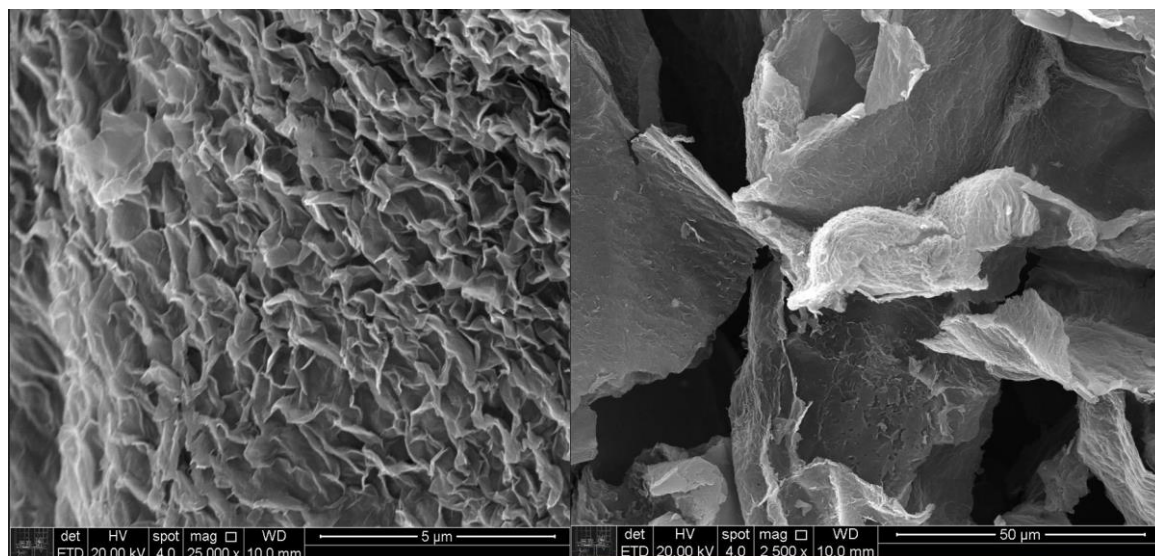
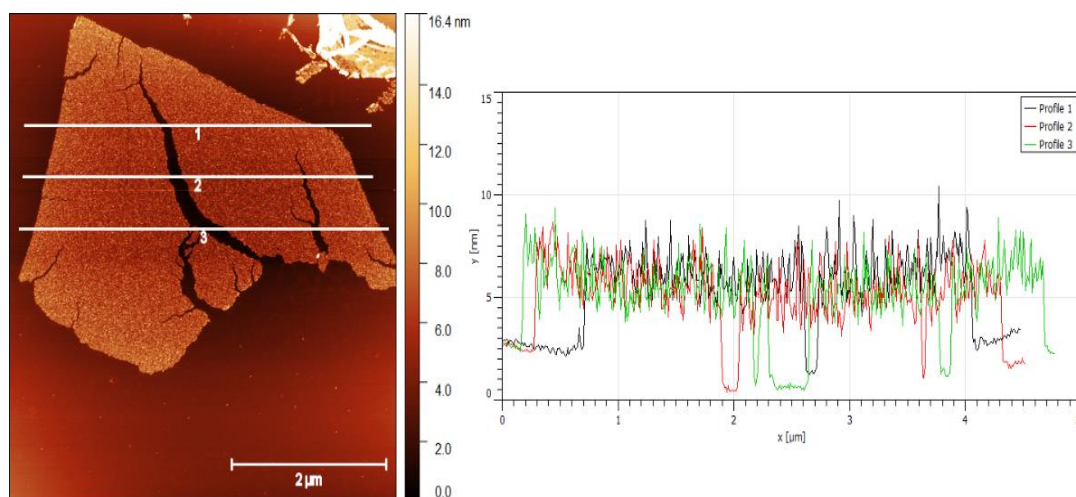


Figura 51 – AFM do rGOe80.

As micrografias de MEV do rGOg estão mostradas na Figura 52(a). A rugosidade e a forma como estas folhas estão dobradas são similares ao rGOe. Quando estas foram analisadas por AFM (Figura 52 (b)) observou-se folhas quebradas, também contribuindo para o aumento da banda D no espectro de Raman. A espessura da folha do óxido de grafeno resultante encontrada por AFM é de cerca de 8 nm, mostrando uma espessura maior em comparação com os demais métodos de redução.



(a)



(b)

Figura 52 – Micrografias por MEV do rGOg com escala a 5  $\mu\text{m}$  e 50  $\mu\text{m}$  (a). AFM do rGOg (b).

Também foi analisada a morfologia dos óxidos de grafeno reduzidos termicamente. As micrografias das amostras rGOt750 e rGOt1000 estão mostradas nas Figuras 53 (a) e 53 (b), respectivamente. Além de dobras e ondulações também encontradas nas folhas, observou-se uma estrutura mais esponjosa, o que poderia explicar a leve densidade em comparação com os demais métodos de redução. As folhas de óxido de grafeno reduzidos termicamente também são menores, como evidenciado nas micrografias com escala a 50  $\mu\text{m}$ .

Como a perda deste método de redução ultrapassa 90%, tal método não foi selecionado para a incorporação no polímero e, portanto, não foi feita a análise de AFM para medição de espessura.

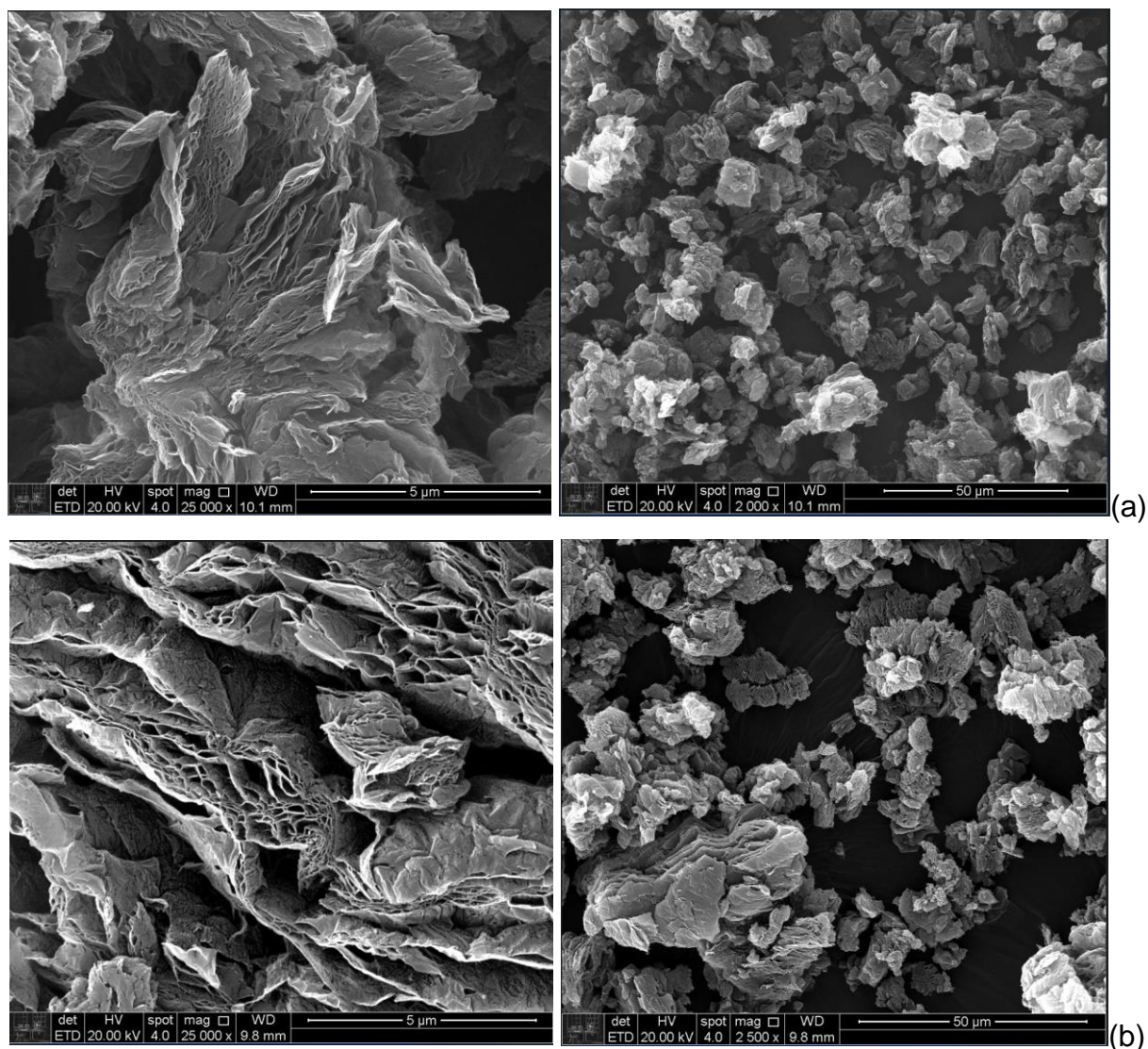


Figura 53 – Micrografias por MEV do rGOt750 com escala a 5 μm e 50 μm (a).  
Micrografias por MEV do rGOt1000 com escala a 5 μm e 50 μm (b).

#### 4.2.4. Conclusões parciais da caracterização do rGO

Com os resultados obtidos pôde-se verificar a eficácia dos métodos de redução dos óxidos de grafeno. Conforme já descrito, embora os grupos funcionais contendo oxigênio e ligados quimicamente às folhas de grafeno possam melhorar a afinidade entre o GO e uma fase matriz polimérica, contribuindo para a produção de nanocompósitos, sua remoção é desejável para reestruturar propriedades intrínsecas do grafeno. Muitos métodos de redução são abordados na literatura, com diferentes parâmetros de processo. A fim de avaliar a rota mais adequada para posterior incorporação no polímero, alguns métodos foram comparados e, para isso, foram definidos parâmetros de processos específicos e inerentes a este trabalho.

Um dos métodos mais comuns é a redução via térmica e foi o primeiro a ser estudado. Os rGOs obtidos às temperaturas de 750 e 1000°C têm densidade muito baixa e foram dispersos no ambiente, durante a etapa de redução. Esta característica está relacionada à grande separação entre as folhas de grafeno, com microestrutura semelhante a uma esponjosa, como observado pelas micrografias obtidas por MEV. Contudo, é um material que mostrou ter níveis baixos de oxigênio após a redução, com razão C/O de 3,78 e 6,18 para os rGOt750 e rGOt1000, respectivamente, mostrando a efetividade do processo. Embora os resultados de Raman mostrem níveis de  $I_D/I_G$  e  $I_a$  comparáveis ao do GO, o que sugere pouca quebra das folhas e baixo surgimento de defeitos após o processo, essa característica não foi observada nas micrografias por MEV, que mostram folhas mais enrugadas e menores do que as do GO. Uma desvantagem desta metodologia são os altos níveis de perda de material, que ultrapassam 90%, inviabilizando sua utilização em aplicações que exigem maiores quantidades de material, como para produção de nanocompósitos.

Outro procedimento utilizado para redução dos óxidos de grafeno é via química. O mais comum é por reagente hidrazina, mas devido sua toxicidade e alta instabilidade, preferiu-se estudar a redução com o reagente borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ). Os resultados mostraram satisfatórios níveis de redução, evidenciados pelo aumento de defeitos nas folhas, com valores de  $I_D/I_G$  de 1,21 versus 1,05 para o GO. Os resultados obtidos por FTIR também mostraram reduções nas intensidades das bandas de absorção correspondentes aos grupos oxigenados dos rGOq, em comparação ao GO. As curvas de DRX também indicaram êxito na redução, com o pico de  $2\theta$  em  $\sim 25^\circ$  e mais largo, característico do óxido de grafeno reduzido. A razão C/O do rGOq foi de  $\sim 2,97$  versus 1,56 para o GO. Como esperado, as micrografias mostraram folhas mais dobradas e onduladas, quando comparadas com as do GO. É importante ressaltar que, por EDS, foi identificada a presença do elemento sódio como contaminante do produto final. As micrografias obtidas por MEV também mostraram a presença de outro contaminante, fibras de papel, possivelmente geradas durante o processo de filtragem.

Um procedimento de redução que vem sendo discutido é o de redução por feixe de elétrons e neste estudo foram estudadas três doses de radiação: 40, 60 e 80 kGy. Pelos espectros de Raman, verificou-se que à medida que se aumenta a dose de radiação, o  $I_D/I_G$  também aumenta, sendo o menor valor de 1,07 e o maior de 1,23. A intensidade dos picos a  $\sim 22^\circ$  aumenta à medida que se aumentou a dose de radiação,

como observado nas curvas de DRX. Os níveis de C/O variaram entre 2,54 e 5,40, sendo que para a dose de radiação de 80 kGy obteve-se a segunda maior razão C/O, depois da redução térmica a 1000°C. Além das vantagens deste método, por ser livre de redutores químicos, eficiente, rápido, e ter a possibilidade de produção em maiores escalas, a técnica de redução por feixe de elétrons mostrou-se mais fácil para controlar o nível de oxidação desejável para o produto final.

A radiação gama também foi analisada e a dose de radiação utilizada foi de 80 kGy, para comparar com a selecionada por feixe de elétrons. Os resultados mostraram efetividade de redução do GO, com aumentos nos defeitos ( $I_D/I_G = 1,21$ ) em relação ao GO, reduções nas intensidades das bandas de absorção relacionadas aos grupos contendo oxigênio, redução do espaçamento interplanar, em relação ao óxido de grafeno, e razão C/O de 4,45. O método consiste em dispersar o GO em uma solução de 50% (v/v) de etanol em água deionizada, armazenando em um Erlenmeyer de 125 mL e este deve ser rotacionado no equipamento de radiação, duas vezes, para garantir a homogeneidade. Ao comparar esta metodologia em relação à redução via química, observou-se menor complexidade de execução, além de ser livre de agentes redutores tóxicos e do GO reduzido não apresentar contaminantes.

#### **4.3. Determinação das condições de incorporação do GO e rGO no EPDM**

Como já mencionado na revisão bibliográfica, a qualidade do nanocompósito esta intrinsecamente relacionada à: (1) dispersão da nanopartícula e (2) adesão interfacial entre o GO ou rGO e a matriz polimérica. Sabe-se que processos diferentes de mistura e dispersão geram nanocompósitos com propriedades distintas [137].

Neste estudo, a fim de obter-se nanocompósitos bem dispersos, foi aplicada uma combinação de técnicas de mistura, por meio de solução e por fusão, antes do processo de vulcanização. Quanto à adesão interfacial, avaliou-se o efeito do anidrido maleico como agente compatibilizante.

Para a definição da primeira etapa de mistura, foi feita uma análise bibliográfica para verificar qual seria o melhor solvente para dispersão do óxido de grafeno e sua forma reduzida e que pudesse ser aplicado na borracha de EPDM. Portanto, os solventes selecionados deveriam ser miscíveis, que dispersassem e esfoliassem o GO ou rGOs e que solubilizassem o EPDM. Konios *et al.* [95] verificaram que os quatro melhores solventes para dispersar o GO foram os seguintes, em ordem crescente:

THF, etileno glicol, água e NMP, com valores de solubilidade que variam de 2,15 µg/mL (THF) a 8,7 µg/mL (NMP). Quando se analisou o rGO, o solvente THF foi o décimo melhor, em ordem de solubilidade (dos 18 analisados).

Quanto à solubilidade do EPDM, verificou-se na literatura que este é bastante solubilizado em tolueno [37,40,50,106,116,138].

O parâmetro de solubilidade total de Hildebrand ( $\delta_T$ ), resultante da contribuição dos três parâmetros de solubilidade de Hansen, como de força de dispersão ( $\delta_D$ ), das interações dipolo-dipolo ( $\delta_P$ ) e das forças de ligação de hidrogênio ( $\delta_H$ ), é um importante fator para verificar a miscibilidade. O  $\delta_T$  do THF é 19,5 MPa<sup>1/2</sup> e do tolueno é de 18,2 MPa<sup>1/2</sup>, mostrando possível miscibilidade entre ambos os solventes, por terem valores similares [95].

Borelli *et al.* [139] analisaram a pressão de vapor de diversos solventes e, a temperatura de 25°C, o THF apresenta um valor de 21,6 kPa, enquanto o tolueno 2,9 kPa. Sabe-se que quanto maior a pressão de vapor, maior a volatilidade do solvente.

Assim, após a revisão bibliográfica, foi definido que primeiramente o GO ou rGOs seriam dispersos em ultrassom com THF e, em paralelo, o EPDM seria solubilizado em tolueno. Após este processo, a dispersão do GO ou do rGO em THF e o EPDM solubilizado em tolueno foram misturados. O GO ou o rGO foi adicionado ao THF de duas maneiras: depois de liofilizado e moído ou depois de filtrado à vácuo.

No processo em que o GO ou rGO foi inserido após liofilização e moagem, supõe-se ser o THF o primeiro solvente a ser evaporado, pela maior pressão de vapor, e em seguida o tolueno. Com isso, as partículas de GO ou rGO, que estavam dispersas e esfoliadas no THF, devem ter migrado para o EPDM solubilizado com tolueno e, após a evaporação do tolueno, ficaram homoganeamente dispersas no EPDM. Quando o EPDM funcionalizado com anidrido maleico (EPDM-g-AM) foi adicionado à mistura, observou-se que houve diferença visual do *masterbatch* obtido, pois a mistura com compatibilizante ficou com alto brilho, enquanto que a mistura sem o anidrido maleico resultou em um *masterbatch* mais opaco (Figura 54).



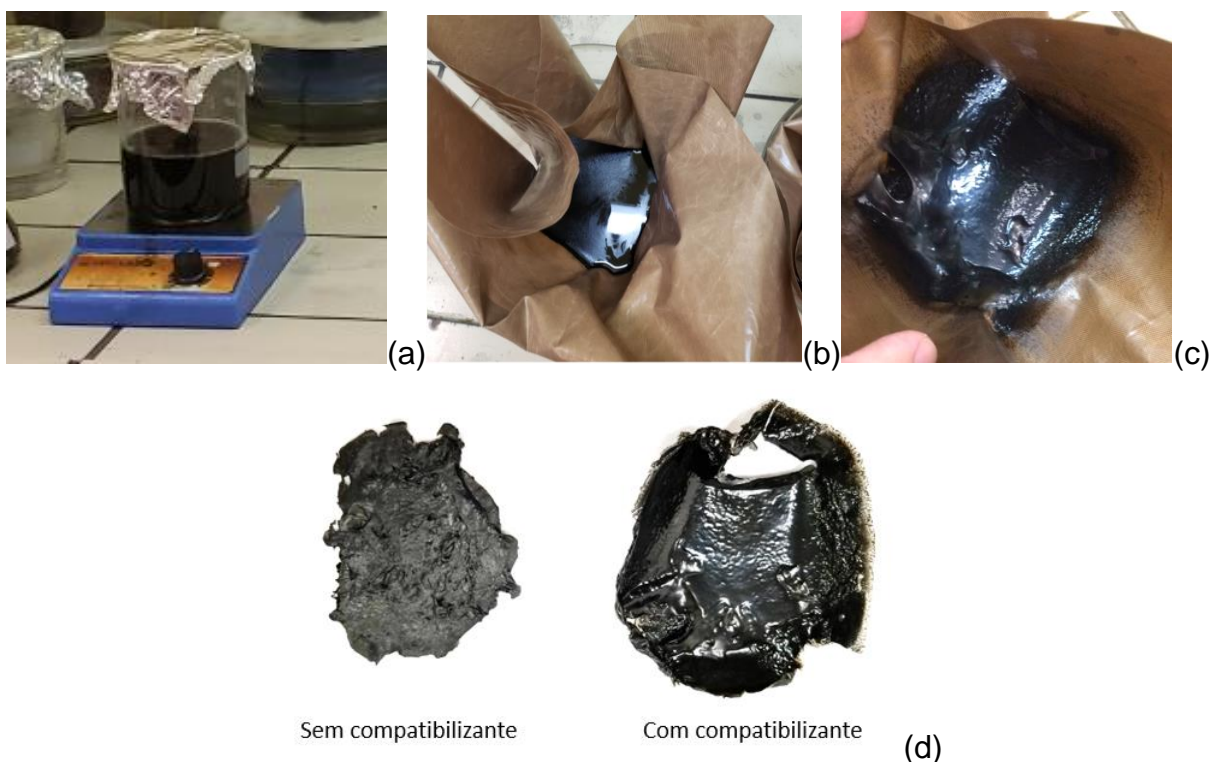


Figura 54 – (a) Mistura do GO ou rGO liofilizados e moídos no THF e EPDM solubilizado no tolueno, sob agitação. (b) Mistura do GO ou rGO liofilizados e moídos no THF e EPDM solubilizado no tolueno, na capela, para evaporação dos solventes. (c) *Masterbatch* do nanocompósito de EPDM e GO ou rGO após a evaporação dos solventes. (d) *Masterbatch* com e sem compatibilizante.

O GO ou rGOs submetidos à filtragem a vácuo e que foram dispersos no THF, estavam com uma quantidade de água que não foi totalmente removida no processo de filtragem e, com isso, foi mudada a dinâmica da evaporação dos solventes. A pressão de vapor da água a 25°C é de 3,1 kPa [140]. Portanto, acredita-se que a ordem de evaporação dos solventes foi na seguinte sequência: THF, água e, por fim, o tolueno. O parâmetro de solubilidade total de Hildebrand ( $\delta_T$ ) da água é de 47,8 MPa<sup>1/2</sup>, mostrando não ser o mais adequado para a mistura com THF (19,5 MPa<sup>1/2</sup>), tolueno (18,2 MPa<sup>1/2</sup>) e EPDM (18,6 MPa<sup>1/2</sup>), pois valores semelhantes deste parâmetro são um critério importante para a escolha de um solvente eficiente. Além disso, tanto o GO quanto o rGO se dispersam melhor em água que em tolueno ou THF, com valores de solubilidade de 6,6 µg/mL para o GO e 4,74 µg/mL para o rGO, que é praticamente o triplo quando se compara com THF, por exemplo (Tabela 13). Na Figura 55 são mostradas as fotografias da dispersão do GO ou rGO, quando inseridos após o processo de filtragem. Foi possível observar que a água no sistema modificou a dispersão homogênea obtida quando os GOs ou rGOs foram liofilizados

e moídos, obtendo uma considerável aglomeração dos óxidos de grafeno e suas formas reduzidas, no *masterbatch*. Provavelmente a maior parte do GO ou dos rGOs deve ter ficado dispersa na água, impactando a esfoliação no THF. Como houve separação de fase entre água, tolueno e THF, o GO ou os rGOs se aglomeraram, para ficarem dispersos na porção de água. Somente depois que a água foi evaporada, o GO ou rGOs, possivelmente, migraram para o polímero.

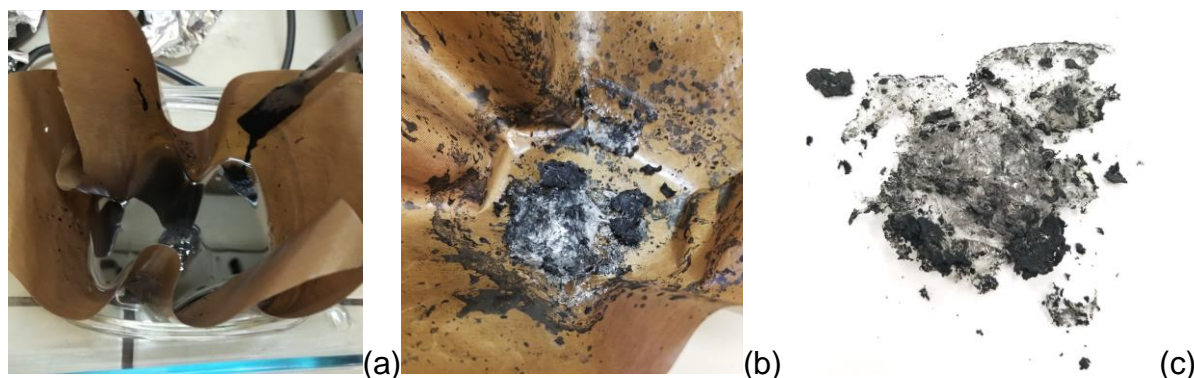


Figura 55 – (a) Mistura do GO ou rGO filtrados à vácuo no THF e EPDM solubilizado no tolueno, na capela, para evaporação dos solventes. (b) e (c) *Masterbatch* do compósito de EPDM e GO ou rGO depois de evaporados os solventes.

Tabela 13 – Pressão de vapor para os solventes utilizados, parâmetro total de solubilidade de Hildebrand ( $\delta_T$ ), solubilidade do GO e rGO nos diferentes solventes.

	Pressão de vapor a 25 °C (kPa)	Parâmetro de solubilidade total de Hildebrand $\delta_T$ (MPa <sup>1/2</sup> )	Solubilidade ( $\mu\text{m/mL}$ ) GO	Solubilidade ( $\mu\text{m/mL}$ ) rGO	Referência
N-metil-2-pirrolidona (NMP)	-	23	8,7	9,4	[95]
Água	3,1	47,8	6,6	4,74	[95,140]
Etileno Glicol	-	33	5,5	4,9	[95]
Tetraidrofurano (THF)	21,6	19,5	2,15	1,44	[95,139]
Tolueno	2,9	18,2	1,57	4,14	[95,139]
EPDM	-	18,6	-	-	[141]

Como já descrito, após a mistura do *masterbatch* e polímero virgem no misturador interno, deu-se início ao processo de vulcanização, com adição dos aditivos para vulcanização, no cilindro aberto. Análises reométricas foram realizadas para obter-se os parâmetros para a vulcanização e, por fim, os corpos de prova, foram reticulados em uma prensa hidráulica.

As placas dos nanocompósitos obtidas depois do processo de vulcanização na prensa hidráulica também apresentaram diferença de acordo, em função do método de dispersão escolhido.

Para os GO e rGOs incorporados após a filtragem à vácuo, a dispersão variou de acordo com a quantidade de água presente na nanocarga. Como o GO tem mais afinidade com a água que o rGO, nanocompósitos com GO, aparentemente, apresentaram pior dispersão. A Figura 56 mostra a diferença entre a placa de nanocompósito de EPDM+GO(F) e EPDM+rGO(F).

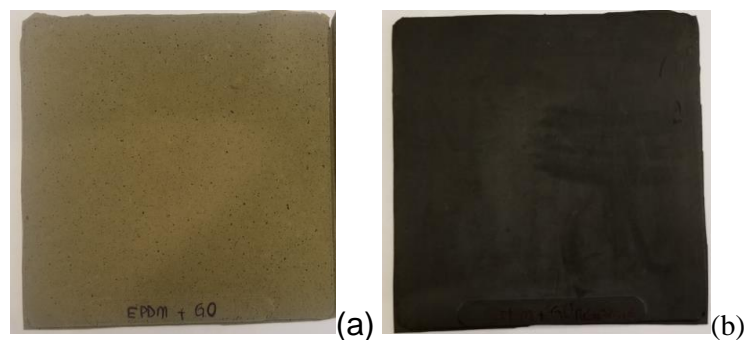


Figura 56 – Placas obtidas depois do processo de vulcanização em prensa hidráulica, das amostras (a) EPDM+GO(F) e (b) EPDM+rGO(F).

Quando se adicionou o anidrido maleico ao EPDM com GO, incorporado ao polímero depois de filtrado à vácuo, aparentemente houve melhor dispersão (Figura 57), com diminuição dos pontos pretos, que provavelmente são os aglomerados de GO.

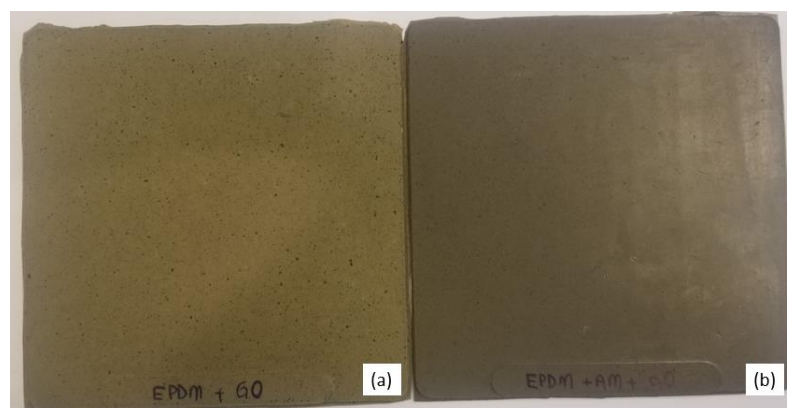


Figura 57 – Placas obtidas depois do processo de vulcanização em prensa hidráulica das amostras (a) EPDM+GO(F) e (b) EPDM+AM+GO(F).

Para os GO e rGOs incorporados no polímero depois do processo de liofilização e moagem, visualmente todos tiveram boas dispersões, como mostrado na Figura 58, com os exemplos das amostras de EPDM+GO(L) e EPDM+AM+GO(L).

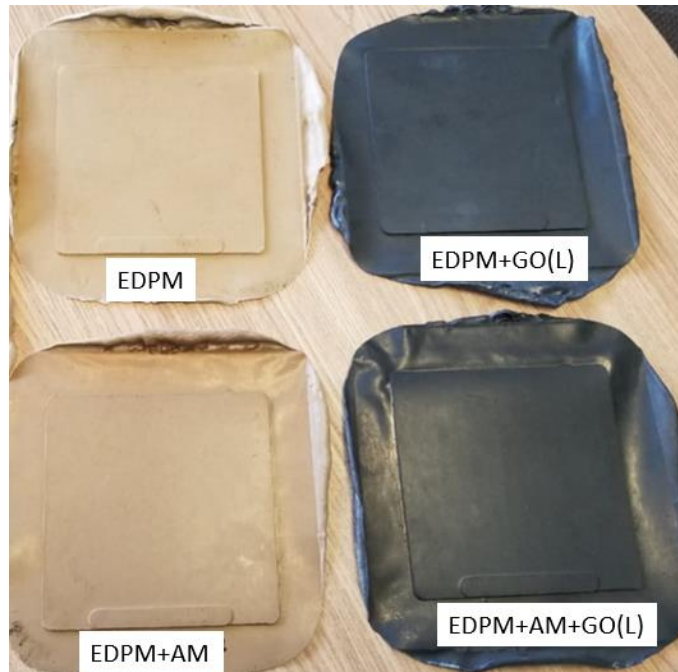


Figura 58 – Placas obtidas depois do processo de vulcanização em prensa hidráulica das amostras de EPDM, EPDM+AM, EPDM+GO(L) e EPDM+AM+GO(L).

#### 4.4. Caracterização dos nanocompósitos

A seguir, serão discutidos os resultados obtidos dos nanocompósitos de EPDM com óxido de grafeno e suas respectivas reduções. Serão abordados:

- a) Influência do GO e rGO nas propriedades mecânicas, térmicas, reológicas e morfológicas do EPDM;
- b) Impactos da aplicação do anidrido maleico como agente compatibilizante;
- c) Propriedades mecânicas e térmicas obtidas com diferentes formas de dispersão das nanocargas no EPDM, em que parte foi filtrada à vácuo e parte foi liofilizada e moída.

##### 4.4.1. Propriedades mecânicas

Os ensaios mecânicos consistem na avaliação da dureza shore A, densidade e resistência à tração.

#### 4.4.1.1. Dureza shore A

Na Figura 59 são mostrados e na Tabela 14 são apresentados respectivamente os valores de dureza para os nanocompósitos obtidos. Ao comparar o EPDM e EPDM+AM, pôde-se verificar uma redução na dureza em ~2% quando o anidrido maleico foi adicionado à formulação. Na Figura 59 (a) são mostrados os nanocompósitos com os GO e rGOs, inseridos depois do processo de filtragem, ou seja, sem liofilizar. Observou-se que o anidrido maleico causa uma leve tendência de redução na dureza. Os nanocompósitos sem o anidrido maleico apresentaram valores similares de dureza, em torno de 52 shore A, enquanto aqueles com os óxidos de grafeno reduzidos por radiação gama e feixe de elétrons apresentaram valores de dureza ao redor de 53. Todas as durezas foram aumentadas quando se adicionou os GO e rGOs na formulação. Na Figura 59 (b) são mostrados os nanocompósitos com as nanocargas que foram submetidas ao processo de liofilização, e os resultados de dureza foram similares aos obtidos sem liofilizar. Os resultados também foram comparados com o nanocompósito com grafeno comercial, e os valores foram equivalentes.

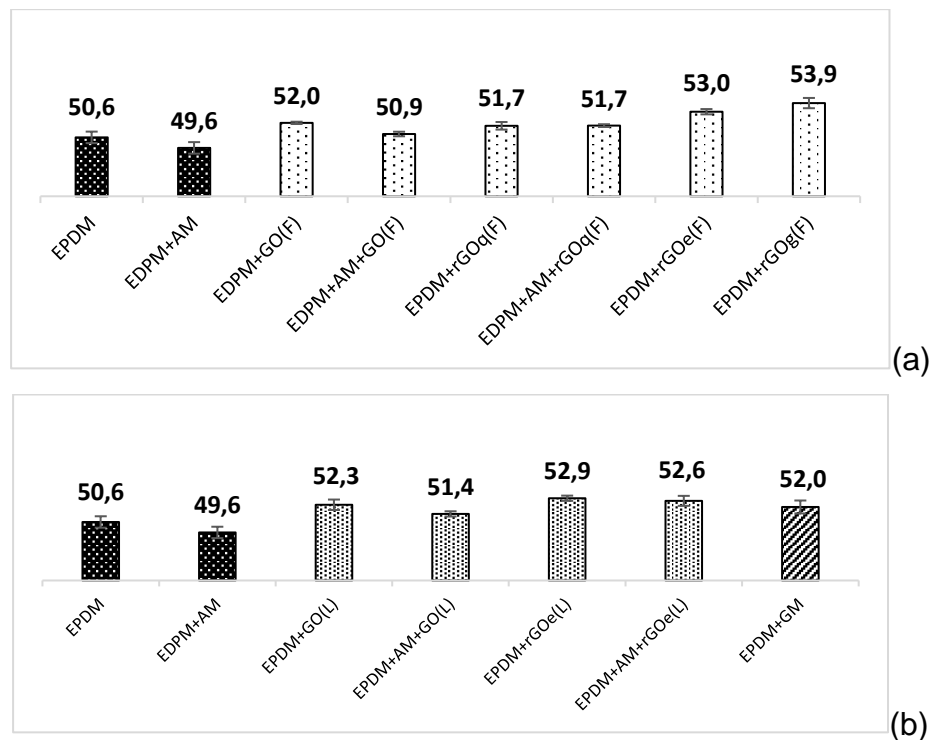


Figura 59 – (a) Dureza shore A dos nanocompósitos obtidos com os GOs e rGOs dispersos na borracha depois do processo de filtragem, em comparação com os compósitos sem as nanocargas. (b) Dureza shore A dos nanocompósitos obtidos com os GOs e rGOs dispersos na borracha depois do processo de liofilização e moagem, em comparação com o grafeno comercial.

Tabela 14 – Valores de dureza shore A do EPDM e dos nanocompósitos.

	Dureza (shore A)
EPDM	50,6±0,5
EDPM+AM	49,6±0,5
EDPM+GO(F)	52,0±0,1
EDPM+AM+GO(F)	50,9±0,2
EPDM+rGOq(F)	51,7±0,4
EDPM+AM+rGOq(F)	51,7±0,1
EPDM+rGOe(F)	53,0±0,3
EPDM+rGOg(F)	53,9±0,5
EPDM+GO(L)	52,3±0,5
EPDM+AM+GO(L)	51,4±0,3
EPDM+rGOe(L)	52,9±0,3
EPDM+AM+rGOe(L)	52,6±0,5
EPDM+GM	52,0±0,6

A dureza shore A do EPDM puro, de  $50,6 \pm 0,5$ , está dentro do estabelecido para a literatura. Ao se comparar as durezas dos nanocompósitos com GO, os valores não alteraram significativamente com os diferentes processos de dispersão e o aumento na dureza foi de aproximadamente de 3,4% em relação ao composto puro. Enquanto que os valores de dureza para os nanocompósitos de rGO aumentaram em até 6,5%.

Iqbal *et al.* [142] verificaram que a adição do nanotubo de carbono na borracha de EPDM aumenta a dureza do material de 5% a 20%, dependendo da quantidade de carga utilizada. Zheng *et al.* [116] estudaram os nanocompósitos de EPDM com montmorillonita e os valores de dureza também foram aumentados com a inclusão da nanocarga. Outro grupo de pesquisa investigou o óxido de grafeno na borracha natural e EPDM. O aumento nos valores de dureza variou de 2%, para 1 phr de GO, até 14%, para 10 phr de GO [44].

#### 4.4.1.2. Densidade

As densidades dos nanocompósitos foram avaliadas e os resultados estão mostrados na Figura 60 e Tabela 15. Quando se adiciona o anidrido maleico à formulação, a densidade aumenta. Da mesma maneira, quando se adiciona GO e

rGOs, há um acréscimo nos valores de densidade. Ao analisar as diferentes formas de dispersão, verificou-se que não houve uma diferença significativa na densidade final. Os valores também foram similares para os nanocompósitos com GO e rGOs, variando entre 0,916 e 0,917 g/cm<sup>3</sup>, apenas o com rGOg apresentou uma menor densidade, a 0,913 g/cm<sup>3</sup>.

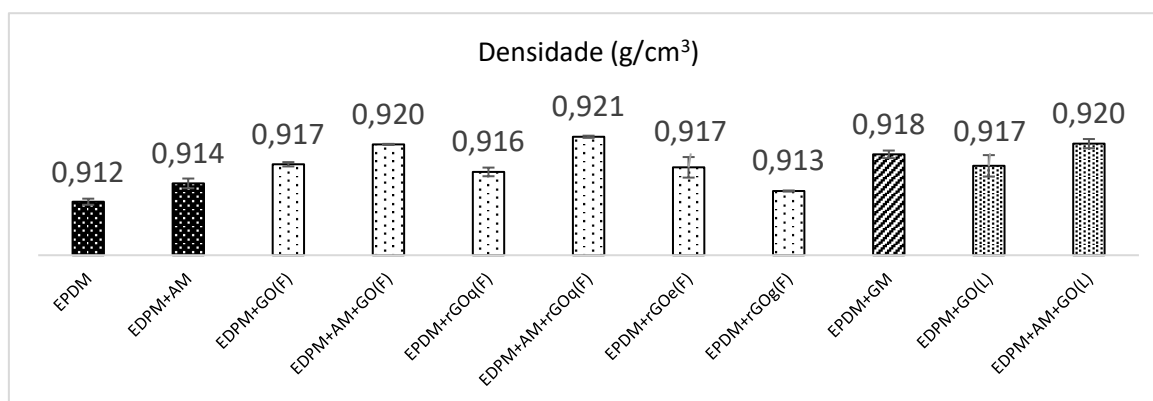


Figura 60 – Densidade (g/cm<sup>3</sup>) do EPDM e dos nanocompósitos.

Tabela 15 – Densidade (g/cm<sup>3</sup>) do EPDM e dos nanocompósitos.

	EPDM	EDPM+AM	EDPM+GO(F)	EDPM+AM+GO(F)	EDPM+rGOq(F)	EDPM+AM+rGOq(F)	EDPM+rGOe(F)	EDPM+rGOg(F)	EDPM+GM	EDPM+GO(L)	EDPM+AM+GO(L)
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,912	0,914	0,917	0,920	0,916	0,921	0,917	0,913	0,918	0,917	0,920
Desvio padrão	0,0004	0,0006	0,0003	0,0001	0,0006	0,0001	0,0013	0,0001	0,0005	0,0014	0,0006

#### 4.4.1.3. Teste de tração

Dentre as propriedades avaliadas no teste de tração, a resistência à tração na força máxima foi uma delas (Figura 61). A adição do compatibilizante anidrido maleico fez com que todas as formulações apresentassem maiores valores de resistência. O anidrido maleico contribuiu para um aumento nesta propriedade em 10% para as formulações sem as nanocargas, 12% nas formulações contendo GO filtrado e 5% nas amostras em que os GOs foram liofilizados. Quando se analisou as formulações com os óxidos de grafeno reduzidos, o acréscimo foi bastante significativo para os reduzidos quimicamente e filtrados, com um incremento de ~30% na resistência à tração. Para os reduzidos por feixe de elétrons e filtrados, este aumento foi de ~20%.

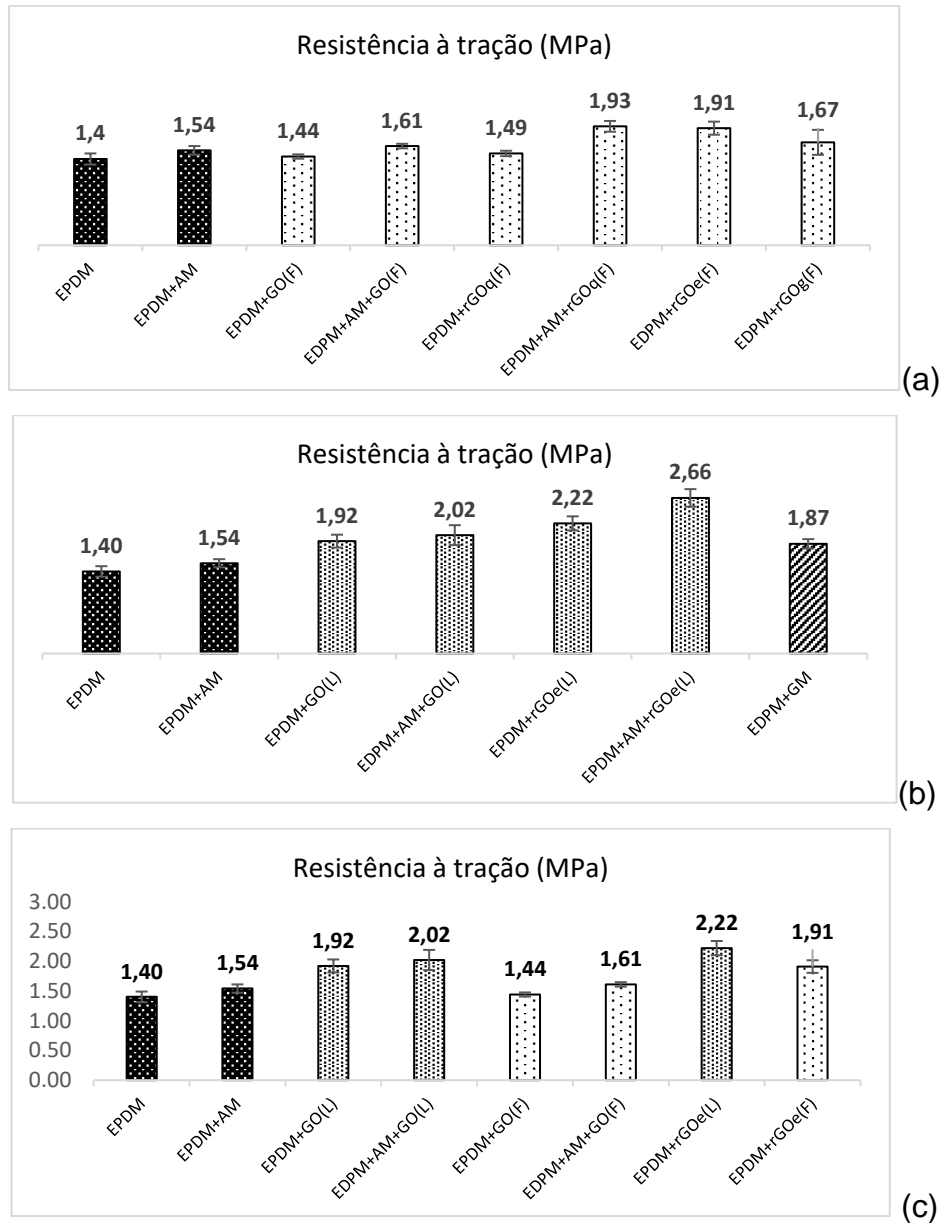


Figura 61 – Resistência à tração na força máxima (MPa) para o EPDM e todos os nanocompósitos. (a) Comparação das amostras em que os GOs e rGOs foram incorporados ao polímero após processo de filtragem a vácuo. (b) Comparação das amostras em que os GOs e rGOs foram incorporados ao polímero após processo de liofilização e moagem. (c) Comparação entre as amostras que foram submetidas ao processo de liofilização e moagem e as que foram submetidas ao processo de filtragem a vácuo.

O EPDM funcionalizado com anidrido maleico resulta em maiores interações intermoleculares, favorecendo o aumento nas propriedades mecânicas do composto. Além disso, é provável que o anidrido maleico reaja quimicamente com os grupos funcionais contendo oxigênio ligados às folhas de grafeno. Esta reação proporciona aos nanocompósitos uma melhor dispersão das nanopartículas na matriz de EPDM. O aumento na resistência à tração também é atribuído às reações entre os grupos



hidroxila, presentes no GO, e os presente no EPDM-g-AM, devido à formação de ligação de hidrogênio entre GO ou rGO e os grupos óxido do EPDM-g-MAH [44].

Resultados similares foram reportados por Ismail *et al.* [50] e Pasbakhsh *et al.* [106], em que as resistências à tração dos nanocompósitos de bentonita e haloisita, também apresentaram maiores valores quando o anidrido maleico foi adicionado como compatibilizante. Dentre os nanocompósitos com 5 phr de bentonita, o que continha o compatibilizante apresentou resistência 11% superior à sua versão sem o anidrido maleico. O mesmo ocorreu para o nanocompósito com 5 phr de haloisita, no qual a formulação com anidrido maleico resultou em um aumento nos valores de resistência de ~29%.

A incorporação das nanocargas (GO e rGOs) também resultou no aumento da resistência à tração em todas as amostras em que estavam presentes. Esta propriedade foi mais pronunciada nas formulações em que os óxidos de grafeno e os GOs reduzidos foram submetidos ao processo de liofilização e moagem. A resistência do EPDM+GO(L), por exemplo, foi ~33% superior à do EPDM+GO(F). Quanto às amostras em que os GO e rGO foram liofilizados e moídos, os valores de resistência para o EPDM+GO(L) e EPDM+rGOe(L) foram 37% e 58% maiores que os do EPDM, respectivamente.

Mensah *et al.* [40] analisaram o comportamento dos nanocompósitos de GO (obtidos pelo método de Hummers) e rGO (reduzido com  $\text{NH}_4\text{OH}$ ). A adição de 1 phr de GO no EPDM resultou em aumentos nos valores de resistência à tração de ~31% e a incorporação da mesma quantidade de rGO resultou em aumentos de ~68%.

Paran *et al.* [143] também avaliaram esta propriedade e com 1,5 phr de GO na formulação com EPDM e borracha natural, o valor da resistência superou o da formulação sem GO em ~16%.

Formulações com GO podem apresentar maiores valores de resistência à tração que formulações com outras nanocargas. Ismail *et al.* [144], por exemplo, incorporaram HNT (haloisita) em EPDM e, com a adição de 5 phr de HNT à formulação, a resistência aumentou de 1,32 MPa (EPDM) para 1,94 MPa (EPDM com o nanocarga).

Os valores de alongamento no ponto de ruptura (máximo) são mostrados na Figura 62.

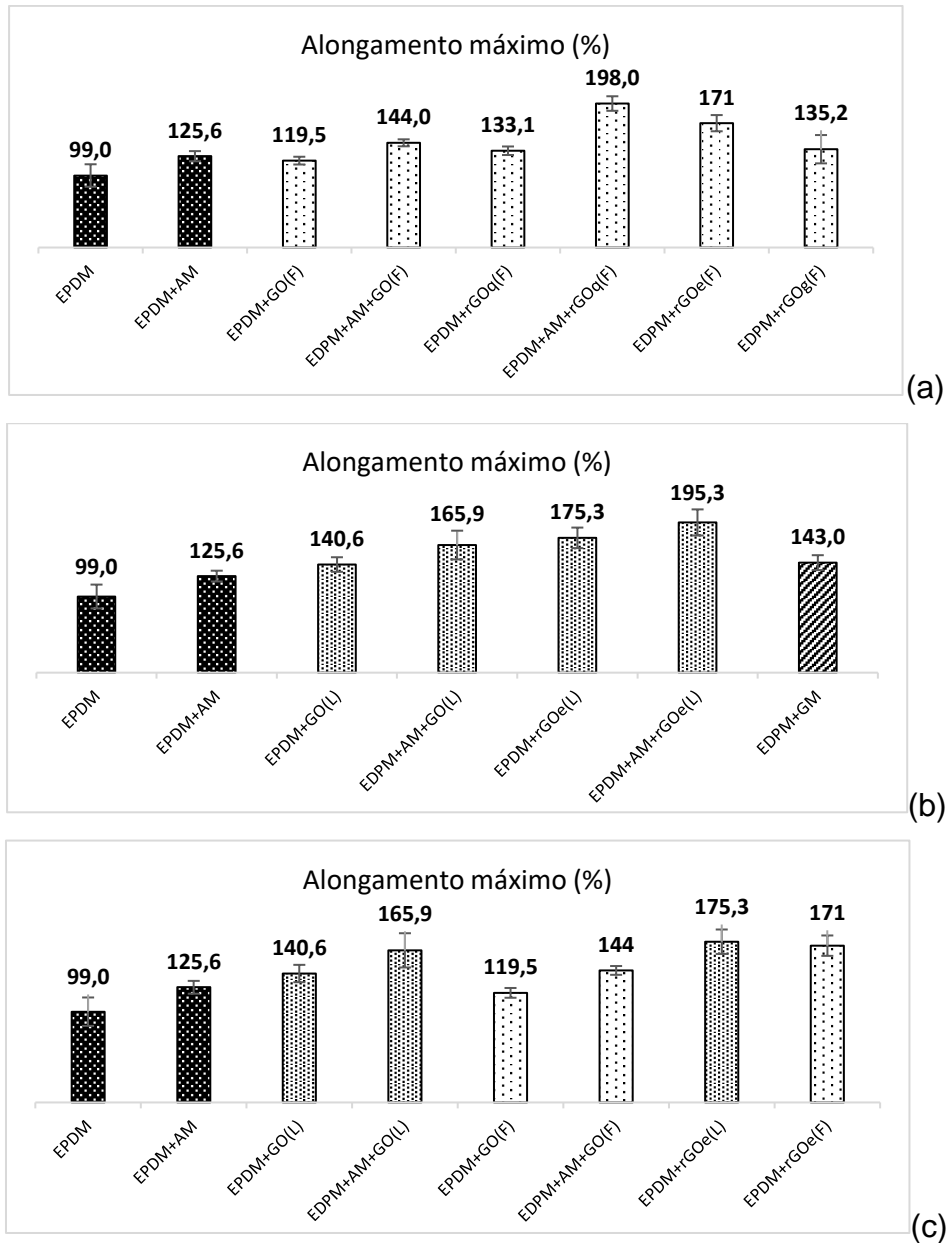


Figura 62 – Alongamento máximo para o EPDM e para todos os nanocompósitos.

(a) Comparação das amostras em que os GOs e rGOs foram incorporados ao polímero após processo de filtragem a vácuo. (b) Comparação das amostras em que os GOs e rGOs foram incorporados ao polímero após processo de liofilização e moagem. (c) Comparação entre as amostras que foram submetidas ao processo de liofilização e moagem e as que foram submetidas ao processo de filtragem a vácuo.

Todos os nanocompósitos tiveram um aumento nos valores de alongamento quando se colocou o anidrido maleico nas formulações. Para as amostras sem as nanocargas, este aumento foi de ~27%. Quando se analisa as formulações contendo os óxidos de grafeno, o EPDM+AM+GO(F) apresentou valores de alongamento ~20% superiores, em comparação à mesma formulação sem o anidrido maleico. O mesmo aconteceu com o EPDM+AM+GO(L), cujos valores foram de 165,9%, versus 140,6%

para o EPDM+GO(L), ou seja, os valores dos nanocompósitos com AM são ~18% superiores. Para as formulações com os óxidos de grafeno reduzidos, o EPDM+AM+rGOq(F) apresentou alongamento de 198%, contra 133,1% do EPDM+rGOq(F). Para os nanocompósitos com GO reduzido por feixe de elétrons, o EPDM+AM+rGOe(L) apresentou 195,3% de alongamento e o EPDM+rGOe(L) 175,3%.

Ao analisar as formulações com GO e rGOs, o método de dispersão novamente impactou significativamente nos resultados de alongamento, com valores maiores quando as nanocargas foram liofilizadas e moídas. Mensah *et. al.* [40] verificaram que com a adição de 1 phr de GO em EPDM, o alongamento aumentou 3,2% em relação ao polímero puro, e para os nanocompósitos com rGO, este aumento foi de 50,6%.

Outra propriedade analisada foi o módulo a 100% de alongamento (Figura 63). De acordo com os resultados obtidos, para o composto de EPDM sem a adição das nanocargas, o módulo a 100% de alongamento diminuiu em cerca de 3% quando foi adicionado 3,13 phr de EPDM-g-AM na formulação, não sendo considerada uma alteração significativa. Ao analisar as amostras com os GO e rGOs adicionados ao elastômero após o processo de filtragem, o anidrido maleico não impactou significativamente nesta propriedade. Já nas amostras obtidas com óxido de grafeno e GO reduzido, liofilizados e moídos antes da inclusão à borracha, observou-se uma redução no valor do módulo do EPDM+AM+GO(L) em comparação ao EPDM+GO(L), em torno de 7,5%, mas nas amostras com o óxido de grafeno reduzido, notou-se um aumento nos valores de módulo de cerca de 7%.

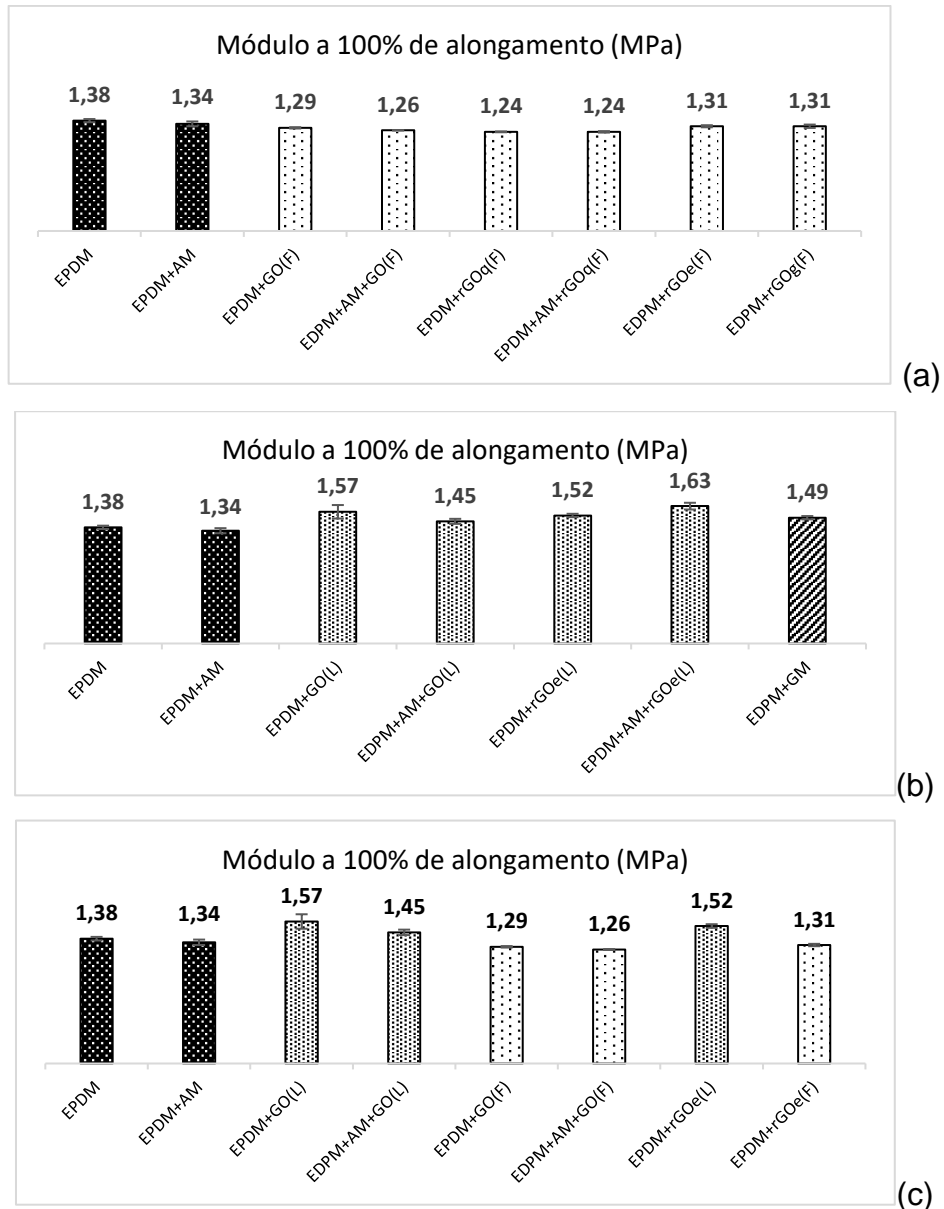


Figura 63 – Módulo a 100% de alongamento (MPa) para o EPDM e todos os nanocompósitos. (a) Comparação das amostras em que os GOs e rGOs foram incorporados ao polímero após processo de filtração a vácuo. (b) Comparação das amostras em que os GOs e rGOs foram incorporados ao polímero após processo de liofilização e moagem. (c) Comparação entre as amostras que foram submetidas ao processo de liofilização e moagem e as que foram submetidas ao processo de filtração a vácuo.

Ismail *et al.* [50] estudaram o efeito do anidrido maleico nos nanocompósitos de EPDM com bentonita, variando a concentração de 5 a 70 phr. Dentre as formulações, constavam as versões sem e com anidrido maleico (10 phr, quando aplicado). Os resultados de módulo a 100% de alongamento mostraram aumento em todas as formulações contendo anidrido maleico. Os autores atribuíram este

comportamento ao fato de terem aumentado a interação interfacial entre o EPDM e bentonita, aumentando, assim, a rigidez do nanocompósito.

Pasbakhsh *et al.* [106] analisaram a influência do anidrido maleico na compatibilização do EPDM com haloisita (HNT), que é um nanotubo inorgânico. A adição de 20 phr de EPDM-g-AM contribuiu para o aumento nos valores de módulo, quando adicionado juntamente com as nanocargas.

Os módulos foram significativamente impactados pelo tipo de nanocarga adicionada: GO ou rGOs. O EPDM-GO(L), por exemplo, apresentou valores de módulo superiores em 22% aos do EPDM-GO(F). Além disso, os GO e rGOs, quando adicionados à mistura depois do processo de filtração a vácuo (sem liofilização), não contribuíram para o aumento do módulo, em relação ao EPDM. Porém, para os GO e rGOs que foram liofilizados e moídos, para posterior mistura ao polímero, todas as amostras apresentaram maiores módulos em comparação com o EPDM, em torno de 14%.

Paran *et al.* [143] demonstraram que a adição do óxido de grafeno aumenta o módulo, em relação ao polímero sem carga. Com 1,5 phr de GO no EPDM e borracha natural, esta propriedade aumentou em torno de 11%, em relação ao composto sem carga.

A Tabela 16 apresenta as propriedades mecânicas avaliadas neste trabalho. Na comparação entre as nanocargas, tanto os nanocompósitos com GO quanto com rGO apresentaram melhorias nas propriedades mecânicas, quando comparados aos compostos sem carga. Porém, observou-se que o rGO contribuiu ainda mais para o aumento dos valores de resistência à tração, módulo a 100% de alongamento e alongamento máximo. Isso pode ter acontecido por duas razões: (1) a remoção parcial dos grupos funcionais oxigenados do GO, fazendo com que parte da estrutura gráfica  $sp^2$  fosse restaurada e (2) a maior similaridade em polaridade entre rGO e EPDM.

Tabela 16 – Propriedades mecânicas do EPDM e dos nanocompósitos.

<b>Amostra</b>	<b>Resistência à tração (MPa)</b>	<b>Módulo a 100% de alongamento (MPa)</b>	<b>Alongamento máximo (%)</b>
<b>EPDM</b>	1,40 ± 0,09	1,38 ± 0,02	99 ± 16
<b>EPDM+AM</b>	1,54 ± 0,07	1,34 ± 0,03	126 ± 7
<b>EPDM+GO(F)</b>	1,44 ± 0,04	1,29 ± 0,01	120 ± 5
<b>EDPM+AM+GO(F)</b>	1,61 ± 0,04	1,26 ± 0,00	144 ± 5
<b>EPDM+rGOq(F)</b>	1,49 ± 0,04	1,24 ± 0,01	133 ± 6
<b>EPDM+AM+rGOq(F)</b>	1,93 ± 0,09	1,24 ± 0,01	198 ± 10
<b>EDPM+rGOe(F)</b>	1,91 ± 0,11	1,31 ± 0,01	171 ± 11
<b>EDPM+rGOg(F)</b>	1,67 ± 0,20	1,31 ± 0,02	135 ± 19
<b>EPDM+GO(L)</b>	1,92 ± 0,11	1,57 ± 0,08	141 ± 90
<b>EPDM+AM+GO(L)</b>	2,02 ± 0,17	1,45 ± 0,03	166 ± 19
<b>EPDM+rGOre(L)</b>	2,22 ± 0,12	1,52 ± 0,02	175 ± 13
<b>EPDM+AM+rGOre(L)</b>	2,66 ± 0,15	1,63 ± 0,04	195 ± 17
<b>EPDM+GM</b>	1,87 ± 0,08	1,49 ± 0,02	143 ± 10

Agarwal *et al.* [27] mostraram, recentemente, que o GO apresenta algumas vantagens para sua dispersão em matriz polimérica, pois a polaridade nas folhas de grafeno, providas pelos grupos funcionais contendo oxigênio, traz estabilidade em vários solventes, facilitando sua incorporação no polímero. Apesar disso, a remoção de parte destes grupos funcionais pode resultar na recuperação de algumas propriedades do grafeno. O presente trabalho removeu, parcialmente, estes grupos funcionais, mantendo parte da hibridização do tipo  $sp^3$ , para não perder completamente esta facilidade na dispersão em solventes, mas também obteve-se estruturas mais semelhantes às do grafeno puro. Outro motivo é o fato da polaridade do EPDM. Os autores Mensah *et al.* [40] avaliaram o efeito do GO e rGO na matriz de borracha polar (NBR – borracha nitrílica) e apolar (EPDM). Os resultados de propriedades mecânicas confirmaram que a ação de reforço das folhas de GO ou de rGO na matriz de NBR é superior à observada para a matriz apolar de EPDM. Os pesquisadores descreveram que a ação de reforço foi causada, principalmente, por melhor dispersão e ligações fortes (ligações covalentes e ligação de hidrogênio) entre o GO ou rGO com a NBR. De acordo com os autores, as interações mais fracas, entre o GO ou rGO e EPDM devem-se à natureza apolar e saturada do polímero.

Outro fator observado foram os efeitos das diversas formas de redução do GO nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos. De acordo com os resultados, a água teve uma influência negativa na dispersão dos rGOs no polímero, o que impactou negativamente nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos. Porém, comparando-se o EPDM+rGOq (F), EPDM+rGOe(F) e EPDM+rGOg(F), a melhor propriedade mecânica obtida, no geral, foi do nanocompósito com o óxido de grafeno reduzido por feixe de elétrons. É possível que isso tenha acontecido pelo fato do rGOe ter maior razão C/O, ou seja, menor percentual de oxigênio que os óxidos de grafeno reduzidos quimicamente ou por raios gama. O processo de redução por feixe de elétrons também possibilitou ter-se produtos homogêneos e livre de contaminantes, ao contrário da redução química, por exemplo.

Conforme já mencionado, embora todos os nanocompósitos produzidos tenham apresentado melhores propriedades mecânicas, em comparação ao composto sem carga, destacaram-se as amostras EPDM+rGOe(L) e EPDM+AM+rGOe(L). O nanocompósito com o grafeno comercial (EPDM+GM) obteve propriedades mecânicas ligeiramente inferiores às do EDPM+GO(L).

#### 4.4.2. Análise termogravimétrica (TGA)

Por meio das medidas de TGA, foi possível determinar-se a temperatura de início e final da decomposição de cada formulação, assim como a temperatura de máxima decomposição (Tabela 17). Estas medidas são provenientes do início (temperatura para 5% de perda de massa) e fim da derivada da curva obtida por TGA, assim como a temperatura de máxima decomposição, que foi determinada no ponto de máximo desta curva. A Figura 64 apresenta as curvas de perda de massa e sua primeira derivada em função da temperatura, para todas as formulações.

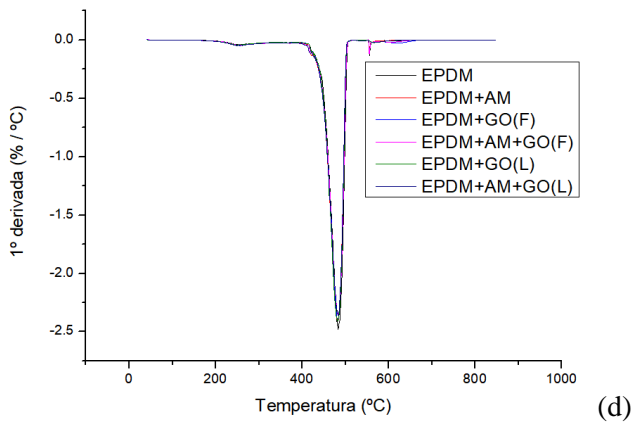
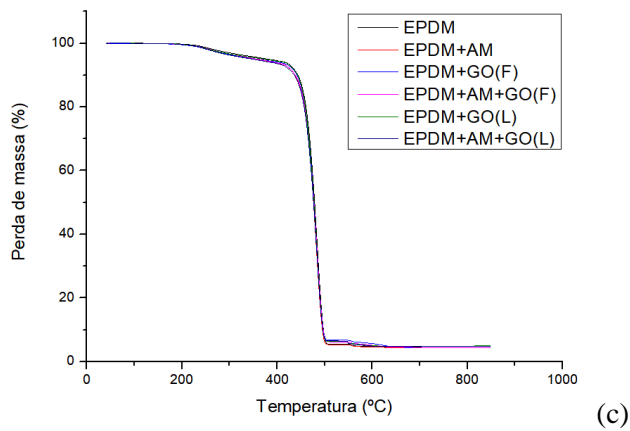
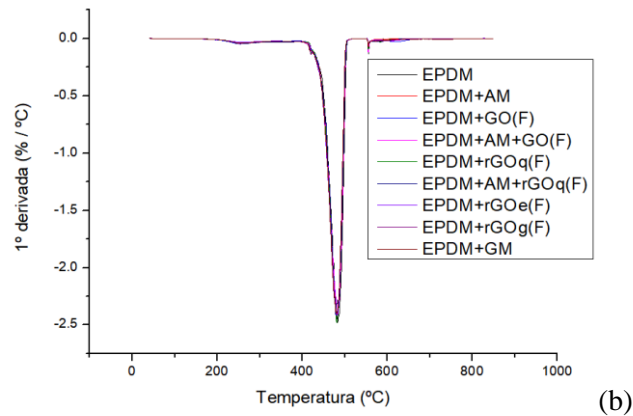
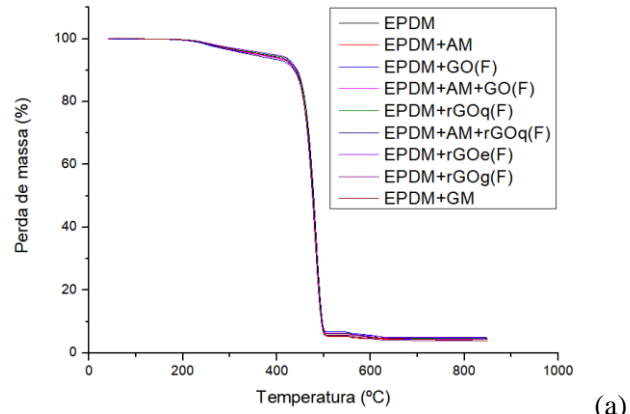


Figura 64 – Curvas obtidas por TGA de (a) e (c) perda de massa; (b) e (d) da primeira derivada em função da temperatura.



Tabela 17 – Temperaturas de início e final da decomposição, e temperatura máxima de decomposição, para EPDM e todos os nanocompósitos.

Amostra	Temperatura de início da decomposição (°C)	Temperatura final da decomposição (°C)	Temperatura de máxima decomposição (°C)
EPDM	417	509	482
EPDM+AM	416	518	481
EPDM+GO(F)	417	510	482
EDPM+AM+GO(F)	416	517	484
EPDM+rGOq(F)	418	512	480
EPDM+AM+rGOq(F)	416	514	479
EDPM+rGOe(F)	417	513	482
EDPM+rGOg(F)	417	513	481
EDPM+GM	414	514	480
EDPM+GO(L)	418	509	482
EDPM+AM+GO(L)	412	513	483

A análise termogravimétrica mostrou uma degradação térmica majoritariamente em duas etapas. A primeira decomposição térmica foi observada na faixa de temperatura de 200–410°C, devido à evaporação de óleo antioxidante e outros ingredientes de processamento. A segunda decomposição térmica foi observada na faixa de temperatura 410–510°C, devido à pirólise do elastômero. Os óxidos de grafeno e os GO reduzidos não impactaram no perfil de decomposição das diferentes amostras produzidas, porém, para estes nanocompósitos, uma terceira etapa de decomposição foi observada ao redor de 600°C, correspondendo à decomposição das nanopartículas sob atmosfera de oxigênio. Esse resultado está de acordo com os estudos de Valentini *et al.* [145] e Iqbal *et al.* [142], pois o primeiro grupo de pesquisa estudou o comportamento do grafeno comercial (descrito pelos autores como nanoplacas de grafeno) disperso na borracha de EPDM, enquanto que o segundo grupo de pesquisa avaliou os nanotubos de carbono, também no EPDM.

Tabela 18 – Temperatura de máxima decomposição das nanocargas (GO e rGOs).

<b>Amostra</b>	<b>Temperatura de máxima decomposição das nanocargas (°C)</b>
<b>EPDM+GO(F)</b>	620
<b>EDPM+AM+GO(F)</b>	607
<b>EPDM+rGOq(F)</b>	584
<b>EPDM+AM+rGOq(F)</b>	582
<b>EDPM+rGOe(F)</b>	612
<b>EDPM+rGOg(F)</b>	603
<b>EDPM+GM</b>	573
<b>EDPM+GO(L)</b>	570
<b>EDPM+AM+GO(L)</b>	564

Observou-se uma diferença na temperatura de máxima decomposição das nanocargas e este comportamento pode estar relacionado ao grau de dispersão (Figura 65). O GO da amostra EPDM+GO(L), por exemplo, se decompôs em ~570°C e EPDM+GO(F) em ~620°C (Tabela 18). Aparentemente, a forma mais aglomerada do GO ou rGO (amostras obtidas após o processo de filtragem) fez com que a temperatura de decomposição destas nanocargas aumentasse, provavelmente pela barreira física imposta pelo próprio aglomerado. Além disso, observou-se que quando se adicionou o anidrido maleico, a temperatura de decomposição do GO ou rGO diminuiu, evidenciando que quanto mais bem dispersa a nanocarga na matriz de EPDM, menor sua temperatura de decomposição.

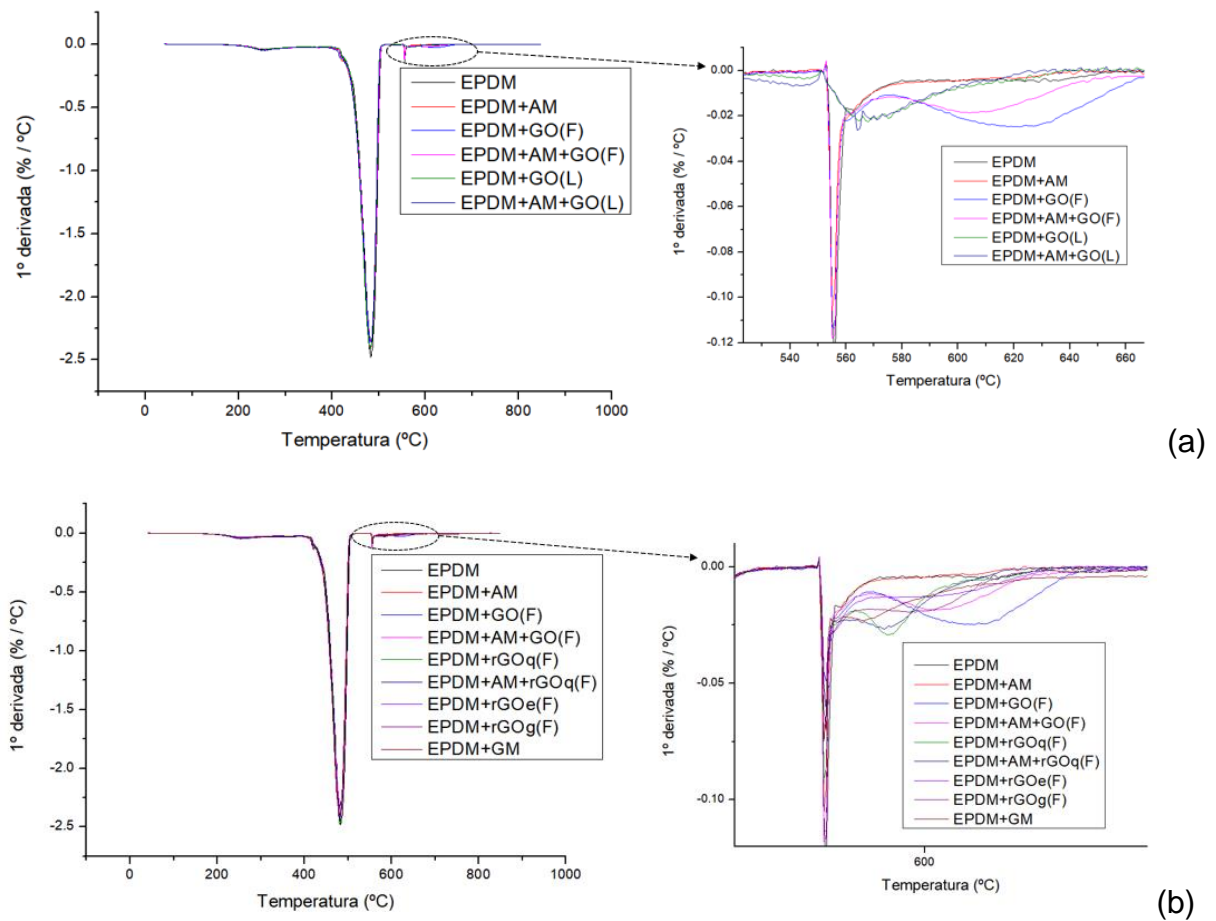


Figura 65 – Medidas de TGA com os gráficos da primeira derivada em função da temperatura (a) das amostras em que se compara os dois processos de dispersão (filtração à vácuo e liofilizado) e (b) das amostras em que os GO e rGOs foram dispersos no polímero depois do processo de filtração à vácuo.

#### 4.4.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

De acordo com os resultados apresentados e discutidos, o processo de dispersão impacta diretamente na qualidade do nanocompósito obtido. Considerou-se, portanto, mais adequado o processo de dispersão quando as nanocargas foram dispersas no polímero após liofilização e moagem. Embora todos os processos de redução do óxido de grafeno tenham sido efetivos, escolheu-se o reduzido por feixe de elétrons, pela praticidade, qualidade e homogeneidade do rGO obtido. Portanto, as micrografias foram obtidas apenas para os nanocompósitos com as nanocargas submetidas ao processo de liofilização e moagem (Figuras 66 a 71). Dentre os nanocompósitos de EPDM com rGO, os selecionados foram os reduzidos por feixe de elétrons.

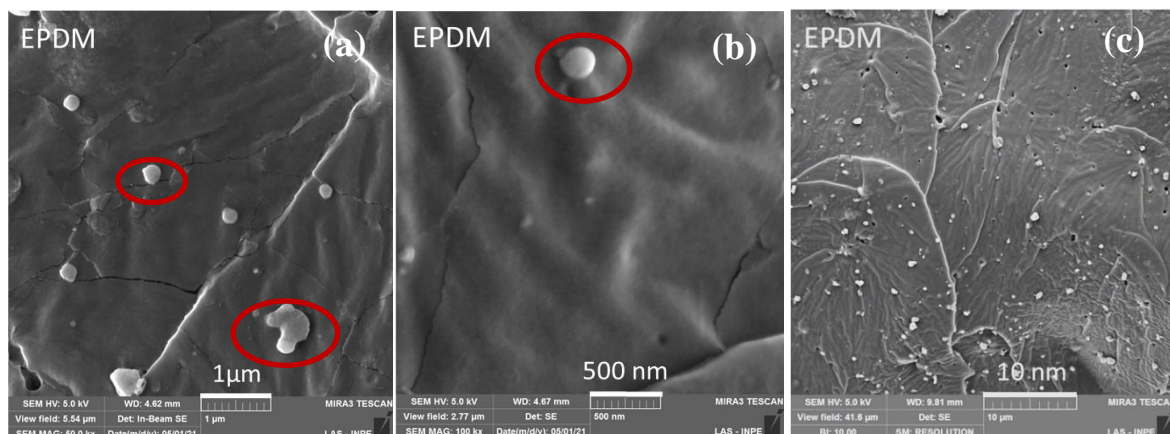


Figura 66 – Micrografias por MEV do EPDM a uma escala de 1 μm (a), 500 nm (b) e 10 nm (c).

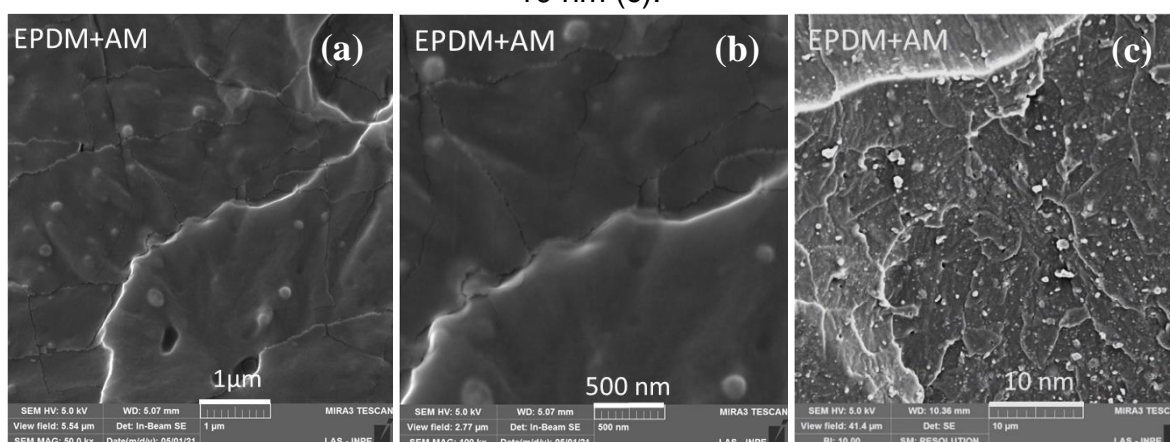


Figura 67 – Micrografias por MEV do EPDM+AM a uma escala de 1 μm (a), 500 nm (b) e 10 nm (c).

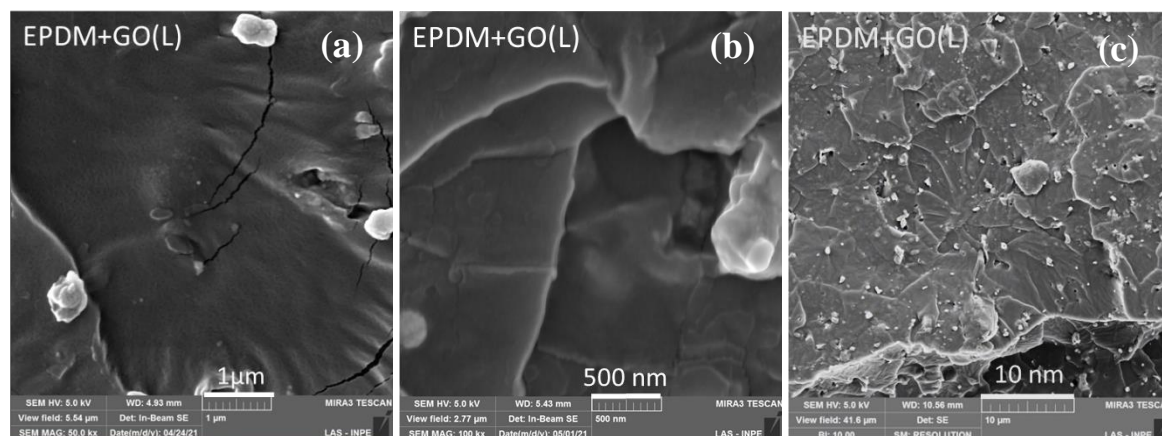


Figura 68 – Micrografias por MEV do EPDM+GO(L) a uma escala de 1 μm (a), 500 nm (b) e 10 nm (c).

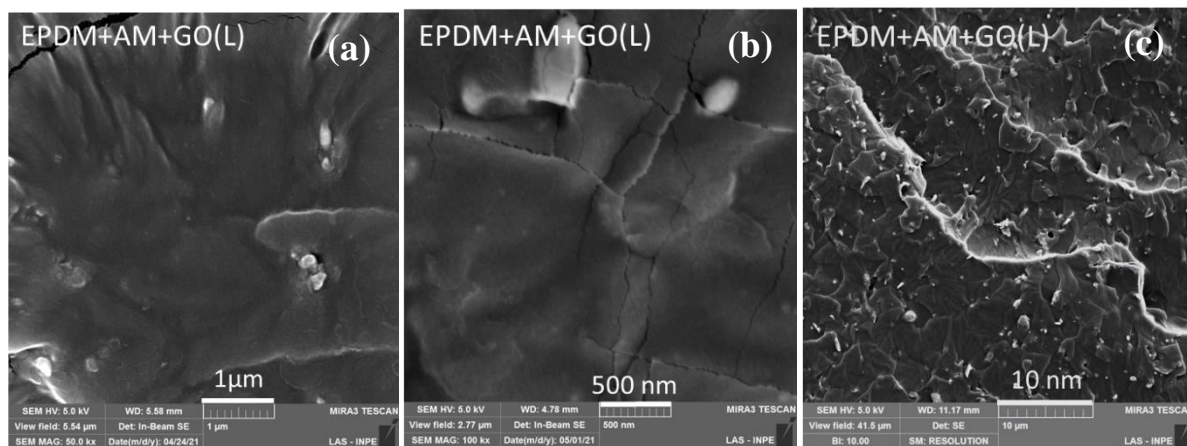


Figura 69 – Micrografias por MEV do EPDM+AM+GO(L) a uma escala de 1  $\mu\text{m}$  (a), 500 nm (b) e 10 nm (c).

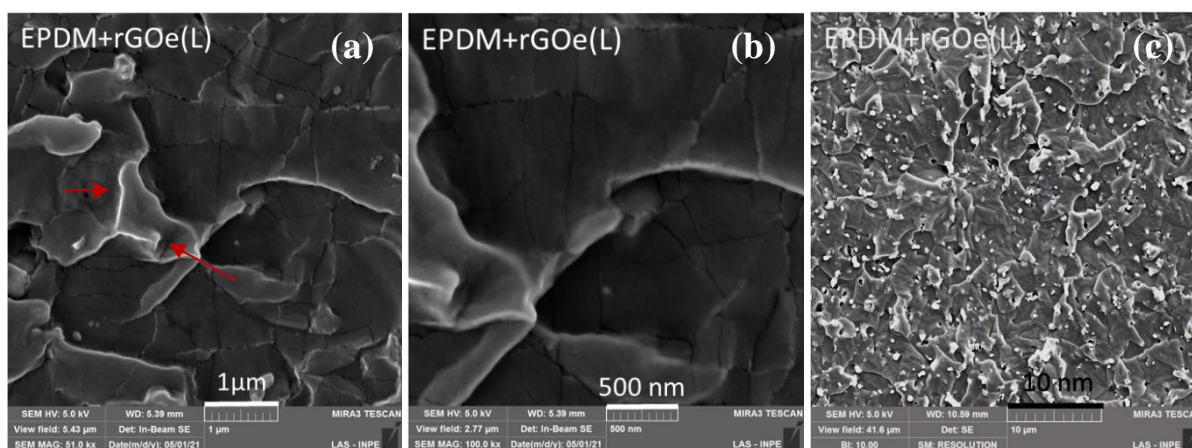


Figura 70 – Micrografias por MEV do EPDM+rGOe(L) a uma escala de 1  $\mu\text{m}$  (a), 500 nm (b) e 10 nm (c).

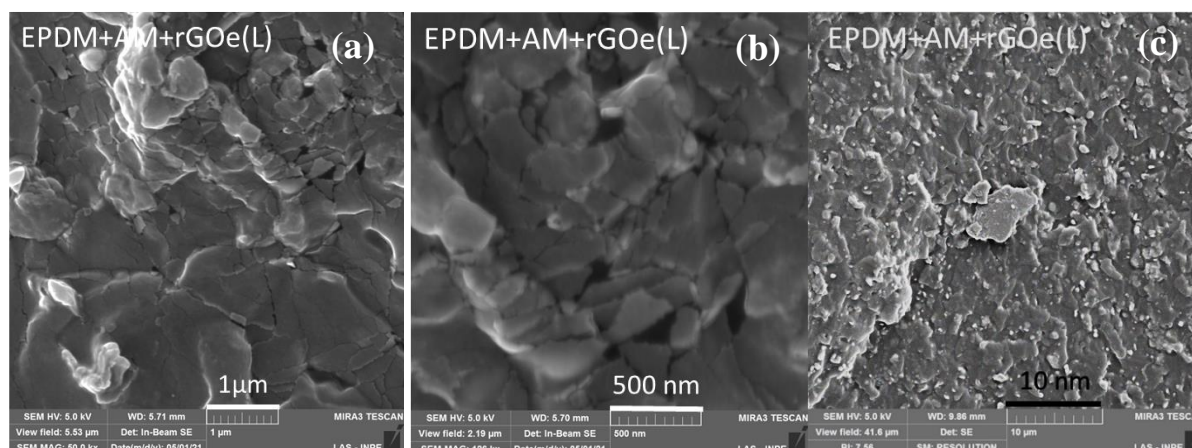


Figura 71 – Micrografias por MEV do EPDM+AM+rGOe(L) a uma escala de 1  $\mu\text{m}$  (a), 500 nm (b) e 10 nm (c).

Na Figura 66 é mostrada a estrutura contínua do EPDM, na qual as folhas de GO e rGO não podem ser distinguidas na superfície dos compostos de EPDM. Essas

imagens indicam que o método de incorporação das nanocargas é eficaz para a dispersão da nanocarga. Alguns aglomerados esbranquiçados são evidentes nas Figuras 66-71, e foram destacados por círculos vermelhos. Para identificar essas estruturas, a análise de EDS foi realizada no composto de EPDM sem AM, nas regiões demarcadas pelos círculos vermelhos, e os resultados mostraram evidências de zinco metálico nessas estruturas, que foi introduzido nos compostos de borracha como ativadores de vulcanização (Figura 72).

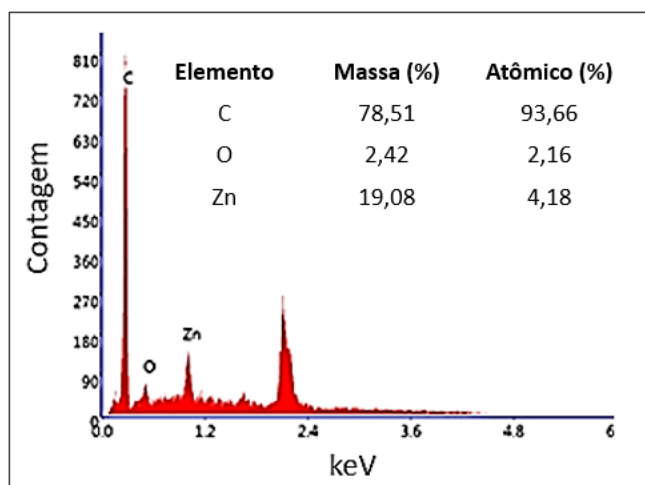


Figura 72. Análise elementar sem quantitativa por EDS nos compostos e nanocompósitos de EPDM.

A adição do compatibilizante de anidrido maleico às formulações contribui claramente para melhorar a dispersão de agentes vulcanizantes como o óxido de zinco. Além disso, as superfícies das formulações contendo anidrido maleico apresentam uma textura levemente enrugada. Algumas manchas esbranquiçadas foram indicadas por setas vermelhas nos contornos das superfícies enrugadas e nas regiões fraturadas, para os nanocompósitos de rGO, com e sem o compatibilizante AM. Mensah *et al.* [40] observaram micrografias semelhantes e atribuíram à presença de partículas de ZnO as manchas na superfície desses nanocompósitos.

Os autores Azizli *et al.* [44] estudaram as blendas de borracha natural e EPDM com óxido de grafeno (utilizando o anidrido maleico em todas as amostras que continham o GO, como agente compatibilizante). Os autores verificaram maior rugosidade na superfície quando se aumentava o teor de GO na formulação. Os autores atribuíram esta rugosidade ao fato da compatibilidade e interconexões entre a borracha natural, EPDM e EPDM-g-MA com óxido de grafeno. Eles propuseram que

os grupos funcionais carboxila e hidroxila nas superfícies do GO reagem com anidrido maleico funcionalizado com EPDM (EPDM-g-MA).

#### 4.4.4. Reometria de disco oscilatório (ODR) e ensaio de inchamento

As curvas de vulcanização dos compostos de EPDM e nanocompósitos com GO e rGO são mostradas na Figura 73. Todos os parâmetros obtidos a partir das curvas de vulcanização são apresentados na Tabela 19.

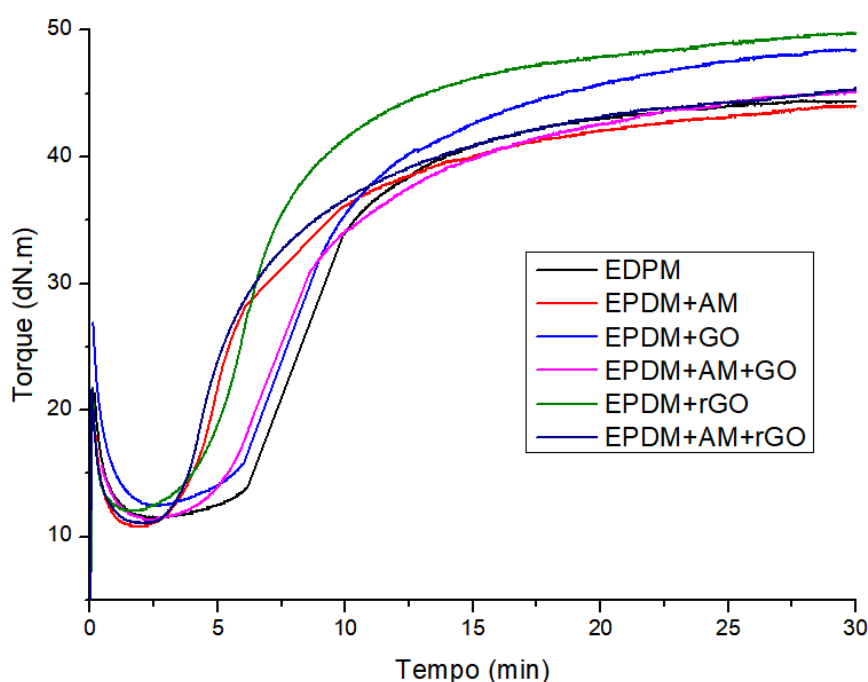


Figura 73 – Curvas do ensaio de ODR dos compostos e nanocompósitos de EPDM.

Na Tabela 19, constam os valores de torque mínimo ( $M_L$ ), torque máximo ( $M_H$ ), diferença entre  $M_H$  e  $M_L$  ( $\Delta M$ ), tempo necessário para que 90% da vulcanização ocorra ou tempo ótimo de vulcanização ( $t_{90}$ ), tempo de pré-cura ( $t_{s2}$ ) e índice de velocidade de cura (CRI) fornecidos pelo ensaio de reometria de disco oscilatório (ODR). Os resultados da densidade de ligação cruzada também estão apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 – Valores do tempo necessário para que 90% da vulcanização ocorra ( $t_{90}$ ), tempo de pré-cura ( $t_{s2}$ ), torque máximo ( $M_H$ ), torque mínimo ( $M_L$ ), diferença entre  $M_H$  e  $M_L$  ( $\Delta M$ ), índice de velocidade de cura (CRI) e densidade de ligações cruzadas.

Amostra	$t_{90}$ (min)	$t_{s2}$ (min)	$M_H$ (dN.m)	$M_L$ (dN.m)	$\Delta M^a$ (dN.m)	CRI <sup>b</sup> (min)	Densidade de ligações cruzadas $\times 10^{-5}$ (gmol/cm <sup>3</sup> )
EPDM	15,49	6,06	44,5	11,5	33,0	10,6	4,16
EPDM+AM	16,25	3,50	44,1	10,9	33,2	7,8	3,78
EPDM+GO	18,29	5,41	48,6	12,4	36,2	7,8	4,24
EPDM+AM+GO	18,15	4,85	45,2	11,4	33,8	7,6	4,02
EPDM+rGO	14,74	3,68	49,8	12,0	37,9	9,0	4,33
EPDM+AM+rGO	16,91	3,47	45,4	11,1	34,4	7,4	4,17

<sup>a</sup> $\Delta M = M_H - M_L$

<sup>b</sup>CRI = índice de velocidade de cura =  $100/(t_{90} - t_{s2})$

A introdução de GO e rGO no EPDM influencia diretamente o processo de vulcanização. Pode-se observar na Tabela 19 que a adição de GO aumenta o tempo ótimo de vulcanização e reduz o índice de velocidade de cura quando comparados aos compostos de EPDM. Coran propôs que as reações de cura em formulações usando aceleradores, como as sulfenâmidas, ocorrem em várias semirreações [100]. Portanto, as nanopartículas de GO e rGO participam das semirreações aumentando ou diminuindo as constantes cinéticas de velocidade, de maneira diferente para cada uma das semirreações. Como mostrou Neto [101], a presença do GO aumenta a velocidade das semirreações iniciais e diminui a velocidade das semirreações finais. O que explica (na presença das formulações contendo óxido de grafeno) a diminuição do  $t_{s2}$ , o aumento do  $t_{90}$  e a diminuição do CRI [40,41]. Porém, este comportamento não foi observado para o nanocompósito de EPDM+rGO, em que o  $t_{s2}$  diminuiu em relação ao composto de EPDM. Isso pode ser devido à redução da quantidade de grupos funcionais contendo oxigênio na folha de grafeno.

Mensah *et al.* [40] relataram que durante a vulcanização reações de enxofre em compostos EPDM podem ocorrer nas ligações duplas do 5-etilideno-2-norboneno (ENB). Assim, as insaturações do ENB podem não ser consumidas, mas ativar as posições alílicas, sofrendo isomerismo e produzindo espécies de sulfeto, com um grande número de estrutura reticulada, conforme ilustrado na Figura 74 (a). Quando



introduzidos como nanoreforços, GO e rGO reagem com os agentes de vulcanização, formando uma estrutura reticulada adicional com o EPDM. Wu *et al.* [41] relataram que a adição de grupos oxigenados como os grupos hidroxila e carboxila de GO e rGO reagiram com aceleradores pode gerar polissulfeto e formar precursores de reticulação, resultando em reticulações polissulfídicas (Figura 74 (b)). Um aumento no torque máximo dos nanocompósitos em relação ao composto de EPDM também é observado, e é atribuído à restrição do movimento da cadeia com a adição do nanoreforço.

Os compostos EPDM funcionalizados com anidrido maleico (EPDM+AM) e nanocompósitos EPDM+AM+GO ou rGO exibem um aumento no tempo ótimo de vulcanização em comparação com os compostos de EPDM não funcionalizados e nanocompósitos EPDM+rGO. Isso pode ser atribuído aos grupos ácido e anidrido envolvidos nas reações de vulcanização. Shanmugaraj *et al.* [42] demonstraram que certos grupos ácidos podem absorver aceleradores, retardando assim a vulcanização da borracha natural. Coran [146] também relatou que os grupos ácidos e anidridos podem retardar as reações de vulcanização. Wakelin e Stiehler [147] provaram que um pH ácido retarda as reações de vulcanização.

Por outro lado, os nanocompósitos funcionalizados com GO (EPDM+AM+GO) não apresentam diferenças significativas no tempo ótimo de vulcanização em relação aos nanocompósitos não funcionalizados (EPDM+GO). Portanto, a adição simultânea de anidrido maleico e GO não influencia sinergicamente as propriedades de vulcanização. Isso pode ser atribuído ao aumento excessivo dos grupos funcionais contendo oxigênio, das folhas de GO e do anidrido maleico, durante a etapa de vulcanização. Além disso,  $M_H$ ,  $M_L$  e  $\Delta M$  diminuem para todas as amostras funcionalizadas, sugerindo que o EPDM funcionalizado com anidrido maleico também atua como plastificante na formulação [49].

A presença do EPDM-g-AM reduziu a densidade de reticulação dos compostos de EPDM (EPDM+AM) e nanocompósitos (EPDM+AM+GO ou rGO). Esta redução pode ser devido à diferença de quantidade de dieno no EPDM-g-AM. Além disso o anidrido maleico pode reagir com as estruturas do dieno e ocupa sítios para potencial reticulação, suprimindo as interações entre GO e rGO com o EPDM [44]. Considerando que as reações de vulcanização ocorrem por diferentes vias e mecanismos, supõe-se que a reticulação seja gerada favoravelmente a partir das

reações entre os agentes de vulcanização com os grupos funcionais contendo oxigênio do anidrido maleico e GO ou rGO (Figura 74 (c)).

Os nanocompósitos GO ou rGO exibem um pequeno aumento na densidade de reticulação, quando comparados ao composto de EPDM. Os grupos hidroxila presentes no GO e rGO são doadores de elétrons nas reações de vulcanização, aumentando as interações nanocarga-EPDM, contribuindo assim para o aumento da reticulação. Portanto, a permeação do solvente nos nanocompósitos diminui, quando comparada ao do composto de EPDM [148].

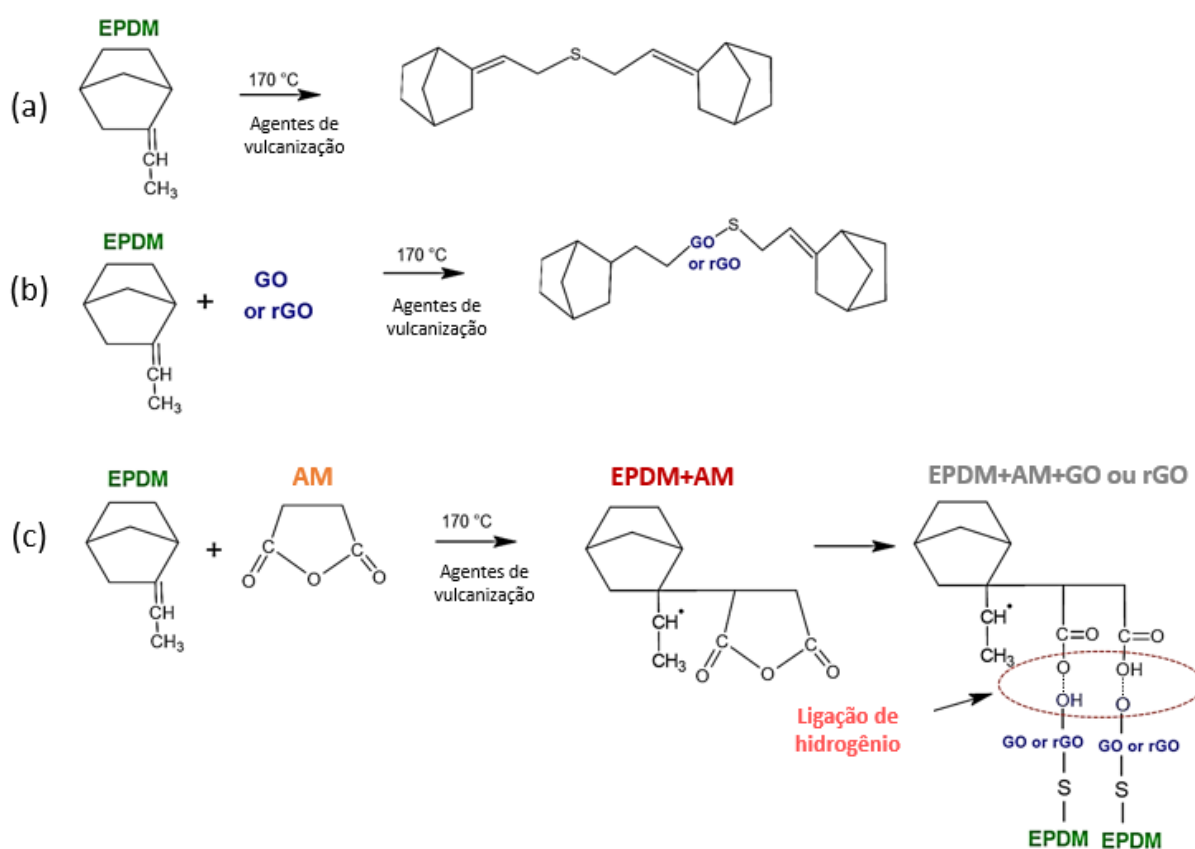


Figura 74. Esquema geral para a possível estrutura formada a partir (a) da vulcanização de EPDM, (b) nanocompósitos de EPDM com GO ou rGO, (c) nanocompósitos de EPDM+AM+ GO ou rGO.

#### 4.4.5. Conclusões parciais da caracterização dos nanocompósitos

Com os resultados obtidos foi possível avaliar-se o comportamento mecânico, térmico e reológico dos nanocompósitos de EPDM com GO e rGO. Avaliou-se também o impacto do anidrido maleico nestas formulações, além do método de dispersão destas nanocargas no polímero.

Quanto ao método de dispersão, utilizou-se duas formas de incorporação: (i) liofilizando e moendo o GO e rGO antes do processo de ultrassom com THF; e (ii) filtrando a vácuo, para posterior sonicação com THF. Claramente o melhor processo de dispersão é quando se retira a água do processo por liofilizador, possibilitando melhor homogeneidade na distribuição da nanocarga no polímero.

Quanto aos nanocompósitos produzidos com a etapa de liofilização, a partir da análise dos resultados das propriedades mecânicas, foi possível concluir que: (i) compostos de EPDM e nanocompósitos com GO ou rGO funcionalizados com anidrido maleico apresentaram maiores resistências à tração e alongamento em relação aos compostos não funcionalizados e nanocompósitos; (ii) o anidrido maleico contribuiu para obter-se uma melhor dispersão de GO ou rGO nos nanocompósitos, e (iii) os nanocompósitos com nanopartículas de rGO apresentaram maior desempenho em termos de propriedades mecânicas. Esses resultados podem ser atribuídos (i) à recuperação parcial da estrutura de grafite  $sp^2$  nas folhas de grafeno de rGO e (ii) à maior similaridade de polaridade entre o elastômero rGO e EPDM. Mensah *et al.* [40] obtiveram resultados semelhantes, ou seja, as propriedades mecânicas dos nanocompósitos com rGO se sobrepuseram às do GO. Além disso, a adição das nanocargas fez com que aumentasse a dureza e densidade dos nanocompósitos em relação ao composto de EPDM.

Quanto à análise térmica, não houve uma diferença significativa na decomposição das diferentes amostras produzidas. Porém, observou-se um aumento na temperatura de decomposição do GO e rGO quando estes estão aglomerados.

Já o MEV destes nanocompósitos com o processo de liofilização mostraram que não houve aglomerações das nanocargas no composto, sugerindo ter sido efetivo o processo de mistura adotado.

Os efeitos nas propriedades reológicas do GO e rGO nos compostos de EPDM e compostos de EPDM funcionalizados com anidrido maleico foram investigados. Com base nos resultados obtidos neste estudo, foi possível concluir que: (i) o uso de EPDM-g-AM no composto EPDM e nanocompósitos diminui a densidade de reticulação (ii) as reações de vulcanização ( $t_{90}$ ) são mais lentas para os nanocompósitos produzidos com GO, possivelmente devido à maior quantidade de grupos oxigenados nas superfícies das folhas das nanopartículas, em comparação com as de rGO; e (iii) quando GO e rGO são introduzidos em compostos de EPDM, observa-se um aumento no torque máximo, o que pode ser atribuído à restrição do movimento das cadeias

poliméricas, causada pelos reforços; além disso, (iv) o composto EPDM funcionalizado com anidrido maleico e os nanocompósitos EPDM+AM+GO ou rGO apresentam maiores valores de  $t_{90}$ , possivelmente causados pela presença de grupos ácido e anidrido, que retardam as reações de vulcanização.

## 5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram estudadas diversas metodologias de obtenção de óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido e a incorporação destas nanocargas para produção de nanocompósitos baseados em EPDM, com e sem adição de anidrido maleico.

Os protocolos de produção de GO, a partir da grafita, foram adaptados do método original descrito por Hummers [10], para aumentar a escala de produção e garantir a oxidação da grafita. A adição da etapa de pré-oxidação e o processo de centrifugação resultaram em maiores quantidades de GO por lote.

Foram avaliados diferentes procedimentos para obtenção de óxido de grafeno reduzido. Ao comparar as técnicas de redução de GO, as tradicionais reduções térmica e química, bem como os métodos mais recentes de redução por radiação ionizante, utilizando raios gama e feixe de elétrons, observou-se diferenças significativas na eficiência e nas características das partículas de rGO. Resumidamente, todos os métodos estudados resultaram na redução dos grupos funcionais oxigenados ligados covalentemente às folhas de grafeno. A redução via térmica gerou óxidos de grafeno com baixa densidade, porém a grande perda de material, superior a 90%, inviabiliza sua aplicação em nanocompósitos. A redução via química, apesar de apresentar satisfatórios níveis de redução, gerou contaminantes no rGO produzido, como o elemento sódio, além de envolver o uso de compostos perigosos. A redução por feixe de elétrons é uma técnica livre de redutores químicos, eficiente e rápida. Foram estudadas três doses de radiação distintas e os resultados obtidos mostraram que é possível correlacionar o nível de redução dos grupos óxidos com a dose de radiação aplicada, sendo, portanto, uma técnica que permite um fácil controle do grau de redução do óxido de grafeno, em função da especificação requerida. A radiação gama também foi analisada e apresentou menor complexidade de execução do que a redução química, por exemplo, além de não necessitar da inclusão de redutores tóxicos e não apresentar contaminantes no rGO obtido.

Foram estudadas duas maneiras de incorporação destas nanocargas (GO e rGO) na matriz polimérica (EPDM), pois sabe-se que a qualidade do nanocompósito está intrinsecamente relacionada à dispersão destas nanopartículas na borracha. Observou-se que os GO e rGOs que foram submetidos à liofilização e moagem (para posterior sonicação no THF e mistura no EPDM) estavam melhores dispersos no

polímero em comparação com os GOs e rGOs que foram filtrados à vácuo. Acredita-se que a água foi um contaminante no processo, aglomerando as nanocargas de GO e rGOs, gerando pontos de fragilidade mecânica na borracha.

Ainda com o intuito de obter homogeneidade na dispersão das nanocargas, avaliou-se o efeito do anidrido maleico como agente compatibilizante. Os resultados mostraram que sua adição foi eficaz, evidenciada pelas melhorias em propriedades mecânicas. Os nanocompósitos de EPDM com GO e rGO apresentaram melhores propriedades de resistências à tração, com a adição de apenas 1,25 phr destas nanocargas, em relação aos sem nanocarga. Os valores de resistência à tração aumentaram em até ~58% (podendo chegar em até 90%, quando associados ao anidrido maleico), o alongamento em até ~77% (aumentando até 100%, com a adição simultânea de nanocarga e AM) e os valores de módulo a 100% de alongamento em até ~18%. Os ensaios de reometria de disco oscilatório e inchamento mostraram que houve interações entre as nanocargas e a matriz polimérica.

Portanto, foi possível obter-se nanocompósitos de EPDM com propriedades mecânicas melhoradas, com a adição de apenas 1,25 phr de GO ou rGO ao composto de EPDM, e os resultados obtidos podem ser atribuídos à qualidade das nanocargas produzidas e aos métodos de dispersão estudados.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] KIM, H.; ABDALA, A. A.; MACOSKO, C. W. Graphene/polymer nanocomposites **Macromolecules**, v. 43, n. 16, p. 6515–6530, 2010.
- [2] PAPAGEORGIOU, D. G.; KINLOCH, I. A.; YOUNG, R. J. Graphene / elastomer nanocomposites. **Carbon**, v. 95, p. 460–484, 2015.
- [3] BIANCO, A. et al. All in the graphene family - A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. **Carbon**, v. 65, p. 1–6, 2013.
- [4] SAEDI, M.; MOHSENI, S. M.; GROOT, I. M. N. Thermodynamic analysis of graphene CVD grown on liquid metal: Growth on liquid metallic gallium or solid gallium oxide skin? **Materials Chemistry and Physics**, v. 275, p. 125203, 2022.
- [5] NOVOSELOV, K. S. et al. Two-dimensional atomic crystals. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**. v. 102, p. 10451–10453, 2005.
- [6] TAMBE, P. Synthesis and characterization of acid treated reduced graphene oxide. **Materials Today: Proceedings**, v. 49, p. 1294–1297, 2022.
- [7] DREYER, D. R. et al. The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, v. 39, p. 228–240, 2010.
- [8] KUILA, T. et al. Recent advances in the efficient reduction of graphene oxide and its application as energy storage electrode materials. **Nanoscale**, v. 5, n. 1, p. 52–71, 2013.
- [9] BRODIE, B.C. On the atomic weight of graphite. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, n. 149, p. 249–259, 1859.
- [10] WILLIAM, J.; HUMMERS, S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 1937, p. 1339, 1958.
- [11] ALKHOUSAAM, A. et al. Synthesis of graphene oxides particle of high oxidation degree using a modified Hummers method. **Ceramics International**, v. 46, n. 15, p. 23997–24007, 2020.
- [12] IKRAM, R.; JAN, B. M.; AHMAD, W. An overview of industrial scalable production of graphene oxide and analytical approaches for synthesis and characterization, **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 5, p. 11587–11610, 2020.
- [13] UCAR, N. et al. The effect of oxidation process on graphene oxide fiber properties. **Materials Science- Poland**, v. 37, n. 1, p. 83–89, 2019.
- [14] VIEIRA, M. A. et al. Synthesis of graphite oxide from milled graphite studied by solid-state <sup>13</sup>C nuclear magnetic resonance. **Carbon**, v. 98, p. 496–503, 2016.

- [15] PERERA, D. et al. Evolution of oxygen functionalities in graphene oxide and its impact on structure and exfoliation: An oxidation time based study. **Material Materials Chemistry and Physics**, v. 220, p. 417–425, 2018.
- [16] HOU, Y.; LV, S.; LIU, L.; LIU, X. High-quality preparation of graphene oxide via the Hummers' method: Understanding the roles of the intercalator, oxidant, and graphite particle size. **Ceramics International**, v. 46, n. 2, p. 2392–2402, 2020.
- [17] AIXART, J. et al. Increasing reaction time in Hummers' method towards well exfoliated graphene oxide of low oxidation degree. **Ceramics International**, v. 47, n. 15, p. 22130–22137, 2021.
- [18] KIM, Y. J. et al. Impact of synthesis routes on the chemical, optical, and electrical properties of graphene oxides and its derivatives. **Current Applied Physics journal**, v. 15, n. 11, p. 1435–1444, 2015.
- [19] DREWNIAK, S. et al. Investigations of selected physical properties of graphite oxide and thermally exfoliated/reduced graphene oxide in the aspect of their applications in photonic gas sensors. **Photonics Letters of Poland**, v. 7, n. 2, p. 47–49, 2015.
- [20] SOHAIL, M. et al. Modified and improved Hummer's synthesis of graphene oxide for capacitors applications. **Modern Electronic Materials**, v. 3, n. 3, p. 110–116, 2017.
- [21] WU, R. et al. Control of the oxidation level of graphene oxide for high efficiency polymer solar cells. **RSC Advances**, v. 5, n. 61, p. 49182–49187, 2015.
- [22] NAGAOKA, D. A.; GRASSESCHI, D.; DOMINGUES, S. H. Can reduced graphene oxide look like few-layer pristine graphene? **Diamond and Related Materials**, v. 120, p. 108616, 2021.
- [23] CHEN, J.; LI, L. Effect of oxidation degree on the thermal properties of graphene oxide. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 6, p. 13740–13748, 2020.
- [24] KAVITHA, C. A review on reduced Graphene oxide hybrid nano composites and their prominent applications. **Material Today: Proceedings**, v. 49, p. 811–816, 2021.
- [25] FENG, J. et al. Synthetic routes of the reduced graphene oxide. **Chemical Papers**, v. 74, n. 11, p. 3767–3783, 2020.
- [26] SENGUPTA, I. et al. Thermal reduction of graphene oxide: How temperature influences purity. **Journal of Materials Research**, v. 33, n. 23, p. 4113–4122, 2018.
- [27] AGARWAL, V.; ZETTERLUND, P. B. Strategies for reduction of graphene oxide – A comprehensive review. **Chemical Engineering**, v. 405, p. 127018, 2021.



- [28] HU, J. et al. Ultrafast room-temperature reduction of graphene oxide by sodium borohydride, sodium molybdate and hydrochloric acid. **Chinese Chemical Letters**, v. 32, n. 1, p. 543–547, 2021.
- [29] POORALI, M. S.; BAGHERI-MOHAGHEGHI, M. M. Comparison of chemical and physical reduction methods to prepare layered graphene by graphene oxide : optimization of the structural properties and tuning of energy band gap. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 1, p. 260–271, 2015.
- [30] YANG, Y. et al. Controllable reduction of graphene oxide by electron-beam irradiation. **RSC Advances**, v. 9, n. 7, p. 3597–3604, 2019.
- [31] JUNG, C. H. et al. Rapid, facile, and eco-friendly reduction of graphene oxide by electron beam irradiation in an alcohol-water solution. **Materials Letters**, v. 126, p. 151–153, 2014.
- [32] ZHANG, B. et al. Radiation induced reduction: An effective and clean route to synthesize functionalized graphene. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 16, p. 7775–7781, 2012.
- [33] ERSHOV, B. G. Kinetics, mechanism and intermediates of some radiation-induced reactions in aqueous solutions. **Russian Chemical Reviews**, v. 73, n.1, p. 107–120, 2004.
- [34] ATTA, M. M. et al. Gamma irradiation synthesis of wearable supercapacitor based on reduced graphene oxide/cotton yarn electrode. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 32, n. 3, p. 3688–3698, 2021.
- [35] ANSÓN-CASAOS, A. et al. The effect of gamma-irradiation on few-layered graphene materials. **Applied Surface Science**, v. 301, p. 264–272, 2014.
- [36] KANG, D. W.; SHIN, H. S. Control of size and physical properties of graphene oxide by changing the oxidation temperature. **Carbon letters**, v. 13, n. 1, p. 39–43, 2012.
- [37] B CHEN, B. et al. Effects of graphene oxide on surface energy, mechanical, damping and thermal properties of ethylene-propylene-diene rubber/petroleum resin blends. **RSC Advances**, v. 2, p. 4683–4689, 2012.
- [38] SURYA, I.; MUNIYADI, M.; ISMAIL, H. A review on clay-reinforced ethylene propylene diene terpolymer composites. **Polymer Composites**, v. 42, n. 4, p. 1698–1711, 2021.
- [39] DATTA, R.; INGHAM, A. **Rubber Technologist's Handbook**. 1<sup>a</sup> edição. Shawbury: Rapra Technology Limited. 2001. 576 p.
- [40] MENSAH, B. et al. Effect of graphene on polar and nonpolar rubber matrices. **Mechanics of Advanced Materials and Modern Processes**, v. 4, n. 1, p. 1–12, 2018.

- [41] WU, J. et al. Vulcanization kinetics of graphene/natural rubber nanocomposites. **Polymer**, v. 54, n. 13, p. 3314–3323, 2013.
- [42] SHANMUGHARAJ, A. M. et al. Physical and chemical characteristics of multiwalled carbon nanotubes functionalized with aminosilane and its influence on the properties of natural rubber composites. **Composites Science and Technology**, v. 67, n. 9, p. 1813–1822, 2007.
- [43] HERNÁNDEZ, M. et al. A. Overall performance of natural rubber/graphene nanocomposites," *Compos.* **Composites Science and Technology**, v. 73, n. 1, p. 40–46, 2012.
- [44] AZIZLI, M. J. et al. Compatibility, mechanical and rheological properties of hybrid rubber NR/EPDM-g-MA/EPDM/graphene oxide nanocomposites: Theoretical and experimental analyses. **Composites Communications**, v. 22, p. 100442, 2020.
- [45] ALLAHBAKHS, A.; MAZINANI, S. Influences of sodium dodecyl sulfate on vulcanization kinetics and mechanical performance of EPDM/graphene oxide nanocomposites. **RSC Advances**, v. 5, n. 58, p. 46694–46704, 2015.
- [46] KIM, H.; MIURA, Y.; MACOSKO, C. W. Graphene/polyurethane nanocomposites for improved gas barrier and electrical conductivity. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 11, p. 3441–3450, 2010.
- [47] PAREDES, J. I. et al. Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. **Langmuir**, v. 24, p. 10560–10564, 2008.
- [48] CHANG, Y. W. et al. Thermomechanical properties of ethylene-propylene-diene terpolymer/organoclay nanocomposites and foam processing in supercritical carbon dioxide. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 8, p. 1779–1784, 2011.
- [49] ZHANG, H. et al. Maleic-anhydride grafted EPM as compatibilising agent in NR/BR/EPDM blends. **European Polymer Journal**, v. 46, n. 4, p. 754–766, 2010.
- [50] ISMAIL, H.; MATHIALAGAN, M. Compatibilization of bentonite filled ethylene-propylene-diene monomer composites: effect of maleic anhydride grafted EPDM. **Journal of Applied Polymer Science**, p. 1164–1171, 2013.
- [51] SENGUPTA, R. et al. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 36, n. 5, p. 638–670, 2011.
- [52] BHARECH, S.; KUMAR, R. A review on the properties and applications of graphene. **Journal of Material Science and Mechanical Engineering**, v. 2, p. 70–73, 2015.

- [53] SOUZA, J. F. O. **Nanoestruturas de grafeno e o problema do confinamento de partículas de Dirac na descrição do contínuo**. 2015. 108 p. Doutorado. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2015.
- [54] NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.
- [55] DOMINGUES, S. H. **Filmes finos, transparentes e condutores baseados em grafeno**. 2013. 102 p., Doutorado. Universidade Federal Do Paraná. Curitiba, 2013.
- [56] TIWARI, S. K. et al. Graphene research and their outputs: Status and prospect. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 5, n. 1, p. 10–29, 2020.
- [57] KONG, W. et al. Path towards graphene commercialization from lab to market. **Nature Nanotechnology**, v. 14, n. 10, p. 927–938, 2019.
- [58] FOLEY, T. et al. **Graphene flagship annual report**. p. 1–62, 2019. Disponível em: <https://graphene-flagship.eu/media/rtenflf1/graphene-flagship-annual-report-2019.pdf>. Acesso em 15/03/2021. Online.
- [59] NASSEF, B. G.; NASSEF, G. A.; DAHA, M. A. Graphene and its industrial applications – A review. **International Journal of Materials Engineering**, v. 10, n. 1, p. 1–12, 2020.
- [60] PARK, S.; RUOFF, R. S. Chemical methods for the production of graphenes. **Nature nanotechnology**, v. 4, p. 45–47, 2009.
- [61] PEREIRA, H. **Compósitos Baseados em Grafite/Grafite Reconstituído e Elastômero SBS**. 2012. 60 p., Mestrado. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2012.
- [62] HONTORIA-LUCAS, C. et al. Study of oxygen-containing groups in a series of graphite oxides: Physical and chemical characterization. **Carbon**, v. 33, n. 11, p. 1585–1592, 1995.
- [63] SANTAMARÍA-JUÁREZ, G. et al. Safer modified Hummers' method for the synthesis of graphene oxide with high quality and high yield. **Materials Research Express**, v. 6, n. 12, 2019.
- [64] SUJIONO, E. H. et al. Graphene oxide based coconut shell waste: Synthesis by modified Hummers method and characterization. **Heliyon**, v. 6, n. 8, p. e04568, 2020.
- [65] JANKOVSKÝ, O. et al. Carbon fragments are ripped off from graphite oxide sheets during their thermal reduction. **New Journal of Chemistry**, v. 38, n. 12, p. 5700–5705, 2014.

- [66] ONG, B. K. et al. Graphenes prepared by Hummers, Staudenmaier and Hofmann methods for analysis of tnt-based nitroaromatic explosives in seawater. **Electroanalysis**, v. 24, n. 11, p. 2085–2093, 2012.
- [67] SARAVANAN, N. et al. Graphene and modified graphene-based polymer nanocomposites - A review. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 33, n. 12, p. 1158–1170, 2014.
- [68] BOTAS, C. et al. Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods. **Carbon**, v. 65, p. 156–164, 2013.
- [69] ALIYEV, E. et al. Structural characterization of graphene oxide: Surface functional groups and fractionated oxidative debris. **Nanomaterials**, v. 9, n. 8, 2019.
- [70] DIMIEV, A. M. et al. Mechanism of graphene oxide formation. **ACS Nano**, v. 8, n. 3, p. 3060–3068, 2014.
- [71] BONANNI, A. et al. Oxidation debris in graphene oxide is responsible for its inherent electroactivity. **ACS Nano**, v. 8, n. 5, p. 4197–4204, 2014.
- [72] TRÖMEL, M.; RUSS, M. Dimanganheptoxid zur selektiven Oxidation organischer Substrate. **Angewandte Chemie**, v. 99, n. 10., pp. 1037–1038, 1987.
- [73] MARCANO, D. C. et al. Improved synthesis of graphene oxide. **ACS Nano**, v. 4, n. 8, p. 4806–4814, 2010.
- [74] XU, Y. et al. Highly conductive chemically converted graphene prepared from mildly oxidized graphene oxide. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 20, p. 7376–7380, 2011.
- [75] CHEN, J. et al. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. **Carbon**, v. 64, n. 1, p. 225–229, 2013.
- [76] CHENG, S. et al. Reduced graphene oxide-induced polyethylene crystallization in solution and nanocomposites. **Macromolecules**, v. 45, n. 2, p. 993–1000, 2012.
- [77] SHAO, G. et al. Graphene oxide: The mechanisms of oxidation and exfoliation. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 10, p. 4400–4409, 2012.
- [78] STEURER, P. et al. Functionalized graphenes and thermoplastic nanocomposites based upon expanded graphite oxide. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 30, n. 4–5, p. 316–327, 2009.
- [79] POH, H. L. et al. Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties,” **Nanoscale**, v. 4, n. 11, p. 3515, 2012.

- [80] BOTAS, C. et al. Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation-reduction of graphite oxide. **Carbon**, v. 52, p. 476–485, 2013.
- [81] LERF, A. et al. Structure of Graphite Oxide Revisited. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 23, p. 4477–4482, 1998.
- [82] GAO, W. et al. New insights into the structure and reduction of graphite oxide. **Nature chemistry**, v. 1, n. 5, p. 403–408, 2009.
- [83] LI, D. et al. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. **Nature nanotechnology**, v. 3, n. 2, p. 101–105, 2008.
- [84] RAY, S. C. Application and uses of graphene oxide and reduced graphene oxide. **Applications of graphene and graphene-oxide based nanomaterials**. In: 1st Edition. Johannesburg: Elsevier Inc., 2015. cap. 2, p. 39-55.
- [85] GAO, W. et al. Direct laser writing of micro-supercapacitors on hydrated graphite oxide films. **Nature nanotechnology**, v. 6, n. 8, p. 496–500, 2011.
- [86] KUILLA, T. et al. Recent advances in graphene based polymer composites. **Progress in Polymer Science**, v. 35, n. 11, p. 1350–1375, 2010.
- [87] MCALLISTER, M. J. et al. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. **Chem Mater**, v. 19, n. 4, p. 4396–4404, 2007.
- [88] REN, P. G. et al. Temperature dependence of graphene oxide reduced by hydrazine hydrate. **Nanotechnology**, v. 22, n. 5, p. 055705, 2011.
- [89] PHAM, V. H. et al. Chemical functionalization of graphene sheets by solvothermal reduction of a graphene oxide suspension in N-methyl-2-pyrrolidone. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 10, p. 3371, 2011.
- [90] STANKOVICH, S. et al. Graphene-based composite materials. **Nature**, v. 442, n. 7100, p. 282–286, 2006.
- [91] SHAHRIARY, L.; ATHAWALE, A. A. Synthesis of graphene using gamma radiations. **Bulletin of Materials Science**, v. 38, n. 3, p. 739–745, 2015.
- [92] KASHIWAGI, M.; HOSHI, Y. Electron beam processing system and its application. **SEI Technical Review**, n. 75, p. 47–54, 2012.
- [93] ARABY, S. et al. Electrically and thermally conductive elastomer/graphene nanocomposites by solution mixing. **Polymer**, v. 55, n. 1, p. 201–210, 2014.
- [94] DASH, B. K. et al. Dielectric relaxation behavior of exfoliated graphite nanoplatelet-filled EPDM Vulcanizates. **Journal of Electronic Materials**, v. 46, n. 1, p. 563–572, 2017.

- [95] KONIOS D. et al. Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 430, p. 108–112, 2014.
- [96] RESTREPO-ZAPATA, N. C.; OSSWALD, T. A.; HERNANDEZ-ORTIZ, J. P. Vulcanization of EPDM rubber compounds with and without blowing agents: Identification of reaction events and TTT-Diagram using DSC data. **Polymer Engineering and Science**, p. 2073–2088, 2015.
- [97] Odian, G. **Principles of Polymerization**. 4<sup>o</sup> edição. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. 2004. 812 p.
- [98] DAMAZIO, D. et al. Determinação por FT-IR de Transmissão e Reflexão (UATR) de Etileno e Propileno em EPDM. **Polímeros**, v. 24, p. 703–710, 2014.
- [99] VALENTINI, L. et al. Synergistic effect of graphene nanoplatelets and carbon black in multifunctional EPDM nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 128, p. 123–130, 2016.
- [100] CORAN, A. Y. Kinetics of Sulfur Vulcanization of Natural Rubber in Presence of Delayed-Action Accelerators. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 38, n. n.1, p. 1–14, 1965.
- [101] NETO, A. C. G. **Avaliação do mecanismo de vulcanização de compostos de EPDM com e sem adição de nanopartículas de óxido de grafeno**. 2021. 136 p., Mestrado, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2021.
- [102] GUERRA, B. B., FURTADO, C. R. G., COUTINHO, F. M. B. Avaliação Reológica de Elastômeros e suas Composições. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, p. 289–294, 2004.
- [103] COSTA, H. M. et al. Efeito do óleo de mamona em composições de borracha natural contendo sílica. **Polímeros**, v. 14, n. 1, p. 46–50, 2004.
- [104] WANG, D. Y. et al. Structural characteristics and flammability of fire retarding EPDM/layered double hydroxide (LDH) nanocomposites. **RSC Advances**, v. 2, n. 9, p. 3927–3933, 2012.
- [105] BASHA, S. K. T. et al. Cure and degradation kinetics of sulfur cured nanocomposites of EPDM-NBR rubber blends. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 11, p. 23586–23595, 2018.
- [106] PASBAKHS, P. et al. Influence of maleic anhydride grafted ethylene propylene diene monomer (MAH-g-EPDM) on the properties of EPDM nanocomposites reinforced by halloysite nanotubes. **Polymer Testing**, v. 28, n. 5, p. 548–559, 2009.
- [107] SHAITO, A. et al. Maleated amorphous ethylene propylene compatibilized polyethylene nanocomposites: Room temperature nonlinear creep response. **Polymer Engineering and Science**, p. 1621–1632, 2010.

- [108] SIERADZKA, M. et al. Insight into the effect of graphite grain sizes on the morphology, structure and electrical properties of reduced graphene oxide. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 4, p. 7059–7067, 2020.
- [109] SOMESSARI, S. L. et al. Analysis of the power system from an electron beam accelerator and the correlation with the theoretical dosimetry for radiation processing. **Journal of Physical Science and Application**, v. 5, n. 5, 2015.
- [110] HAACK, M. S. **Caracterização De Grafeno Obtido Por Diferentes Métodos Utilizando Espectroscopia Raman**. 2017. 87 p., Mestrado. Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul. Porto Alegre. 2017.
- [111] DIAS, J. J. C. T. **Espectroscopia Molecular - Fundamentos, Métodos e Aplicações**. 1ª Edição. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian. 1986. 162 p.
- [112] ANDONOVIC, B. et al. Laue functions model vs scherrer equation in determination of graphene layers number on the ground of XRD data. **Journal of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 49, n. 6, p. 545–550, 2014.
- [113] ALMEIDA, S. H. **Caracterização do Ionômero Nation e sua Modificação por Irradiação de Raios X**. 1996. 158 p., Doutorado, Universidade de São Paulo. São Paulo, 1996.
- [114] CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. 1ª Edição. São Paulo: Artliber Editora Ltda. 2017. 448 p.
- [115] FLORY, P. J.; REHNER, J. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks. **The Journal of Chemical Physics**, v. 11, n. 11, p. 512–520, 1943.
- [116] ZHENG, H. et al. Influence of clay modification on the structure and mechanical properties of EPDM / montmorillonite nanocomposites. **Polymer Testing**, v. 23, p. 217–223, 2004.
- [117] FERRARI, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. **Solid State Communications**, v. 143, n. 1–2, p. 47–57, 2007.
- [118] MUZYKA, R. et al. Characterization of graphite oxide and reduced graphene oxide obtained from different graphite precursors and oxidized by different methods using Raman spectroscopy. **Materials**, v. 11, n. 7, p. 15–17, 2018.
- [119] RIBEIRO, H. **Síntese e caracterização de compósitos nanoestruturados a base de nanofolhas de grafeno quimicamente modificadas. Preparação, Estudo da Estrutura e Propriedades Físico-Químicas**. 2015. 88 p., Doutorado. Universidade Federal De Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.
- [120] HODKIEWICZ, J.; WALL, M. Introduction to Raman spectroscopy as a characterization tool for carbon nanotubes, graphene, and other carbon nanostructures. **NSTI-Nanotech 2010**, v. 1, p. 318–321, 2010.

- [121] KRISHNAMOORTHY, K. et al. The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. **Carbon**, v. 53, p. 38–49, 2013.
- [122] CHEN, J. et al. Water-enhanced oxidation of graphite to graphene oxide with controlled species of oxygenated groups. **Chemical Science**, v. 7, n. 3, p. 1874–1881, 2016.
- [123] MEHL, H. et al. The Effect of Variation of Reactional Parameters in the Preparation of Graphene By Oxidation and Reduction of Graphite. **Química Nova**, v. 37, n. 10, p. 1639–1645, 2014.
- [124] OLORUNKOSEBI, A. A. et al. Optimization of graphene oxide through various Hummers' methods and comparative reduction using green approach. **Diamond and Related Materials**, v. 117, n. April, p. 108456, 2021.
- [125] JOHRA, F. T.; LEE, J. W.; JUNG, W. G. Facile and safe graphene preparation on solution based platform. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, vol. 20, no. 5, pp. 2883–2887, 2014.
- [126] TU, N. D. K. et al. Remarkable conversion between n- and p-type reduced graphene oxide on varying the thermal annealing temperature. **Chemistry of Materials**, v. 27, n. 21. p. 7362–7369, 2015.
- [127] AL-GAASHANI, R. et al. XPS and structural studies of high quality graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by different chemical oxidation methods. **Ceramics International**, v. 45, n. 11, p. 14439–14448, 2019.
- [128] CASALLAS CAICEDO, F. M. et al. Synthesis of graphene oxide from graphite by ball milling. **Diamond and Related Materials**, v. 109, p. 108064, 2020.
- [129] NGUYEN, V. C. et al. Acid properties of GO and reduced GO as determined by microcalorimetry, FTIR, and kinetics of cellulose hydrolysis-hydrogenolysis. **Catalysts**, v. 10, n. 12, p. 1–13, 2020.
- [130] ZAABA, N. I. et al. Synthesis of graphene oxide using modified Hummers method: Solvent influence. **Procedia Engineering**, v. 184, p. 469–477, 2017.
- [131] FUJIMOTO, H. Theoretical X-ray scattering intensity of carbons with turbostratic stacking and AB stacking structures. **Carbon**, v. 41, n. 8, p. 1585–1592, 2003.
- [132] POPOVA, A. N. Crystallographic analysis of graphite by X-Ray diffraction. **Coke and Chemistry**, v. 60, n. 9, p. 361–365, 2017.
- [133] STOBINSKI, L. et al. Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 195, p. 145–154, 2014.
- [134] PAVOSKI, G. et al. Few layer reduced graphene oxide: Evaluation of the best experimental conditions for easy production. **Materials Research**, v. 20, n. 1, p. 53–61, 2017.



- [135] SHIN, H. J. et al. Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance. **Advanced Functional Materials**, v. 19, n. 12, p. 1987–1992, 2009.
- [136] CHUAH, R. et al. Synthesis and characterization of reduced graphene oxide using the aqueous extract of *Eclipta prostrata*. **3 Biotech**, v. 10, n. 8, p. 1–10, 2020.
- [137] POTTS, J. R. et al. Graphene-based polymer nanocomposites. **Polymer**, v. 52, n. 1, p. 5–25, 2011.
- [138] ACHARYA, H.; SRIVASTAVA, S. K.; BHOWMICK, A. K. Synthesis of partially exfoliated EPDM/LDH nanocomposites by solution intercalation: Structural characterization and properties. **Composites Science and Technology**, v. 67, n. 13, p. 2807–2816, 2007.
- [139] BORELLI, M. et al. Fluorescent polystyrene films for the detection of volatile organic compounds using the twisted intramolecular charge transfer mechanism. **Molecules**, v. 22, n. 8, p. 13–18, 2017.
- [140] WEXLER, A.; GREENSPAN, L. Vapor pressure equation for water in the range 0 to 100°C. **Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry**, v. 75A, n. 3, p. 213, 1971.
- [141] HANSEN, C. M. Appendix A: Table A.2. *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*. 2ª Edição. Boca Raton: Taylor & Francis Group, LLC. 2007, p. 485–505.
- [142] IQBAL, S. S. et al. Tailoring in thermomechanical properties of ethylene propylene diene monomer elastomer with silane functionalized multiwalled carbon nanotubes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 12, p. 1–10, 2016.
- [143] PARAN, S. M. R. et al. Experimental and theoretical analyses on mechanical properties and stiffness of hybrid graphene/graphene oxide reinforced EPDM/NBR nanocomposites. **Materials Today Communications**, v. 22, p. 100763, 2020.
- [144] ISMAIL, H. et al. Morphological, thermal and tensile properties of halloysite nanotubes filled ethylene propylene diene monomer ( EPDM ) nanocomposites. **Polymer Testing**, v. 27, p. 841–850, 2008.
- [145] VALENTINI, L. et al. Pyroshock testing on graphene based EPDM nanocomposites. **Composites Part B: Engineering**, v. 60, p. 479–484, 2014.
- [146] CORAN, A. Y. Blends of dissimilar rubbers - cure-rate incompatibility. **International Rubber Conference**, n. 61, p. 281–292, 1987.
- [147] WAKELIN, J. H.; STIEHLER, R. D. Mechanism and Theory of Vulcanization. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 39, n. 12, p. 1647–1654, 1947.

- [148] MENSAH, B. et al. Preparation and properties of acrylonitrile-butadiene rubber-graphene nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 36, p. 13–15, 2015.