ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

ABEL CARDOSO GONZAGA NETO

**Avaliação do mecanismo de vulcanização de compostos de EPDM com e sem
adição de nanopartículas de óxido de grafeno**

São Paulo
2021

ABEL CARDOSO GONZAGA NETO

**Avaliação do mecanismo de vulcanização de compostos de EPDM com e sem
adição de nanopartículas de óxido de grafeno**

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Ciências.

Área de Concentração: Engenharia
Metalúrgica e de Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Ticiane Sanches
Valera

São Paulo
2021

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, 14 de Setembro de 2021

Assinatura do autor: Abel Cardoso Gonzaga Neto

Assinatura do orientador: Liciane Gonçalves Valente

Catálogo-na-publicação

Gonzaga Neto, Abel Cardoso

Avaliação do mecanismo de vulcanização de compostos de EPDM com e sem adição de nanopartículas de óxido de grafeno / A. C. Gonzaga Neto -- versão corr. -- São Paulo, 2014.
136 p.

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

1.BORRACHA 2.VULCANIZAÇÃO 3.POLÍMEROS (MATERIAIS)
4.ELASTÔMEROS 5.QUÍMICA ORGÂNICA I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

À minha família, com amor, admiração e gratidão por sua compreensão, carinho, presença e incansável apoio ao longo de toda minha vida.

AGRADECIMENTOS

Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PMT) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP) e aos seus funcionários que durante o desenvolvimento deste trabalho proporcionaram todas as condições necessárias para meu desenvolvimento acadêmico.

A todos os colegas do laboratório de polímeros, pelos conselhos, discussões, dicas e apoio, diariamente, durante todo o trabalho.

À Professora Doutora Ticiane Sanches Valera, pelo apoio, incentivo, ensinamento e orientação durante a realização deste trabalho.

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

Às instituições de pesquisa IPEN, IPT e CNPEM pelo auxílio nas caracterizações dos materiais.

À CAPES pelo apoio financeiro.

“O caminho mais doce inofensivo da vida passa pelas avenidas da ciência e do saber; e, quem quer que possa remover quaisquer obstáculos desta via ou abrir uma nova perspectiva, deve ser considerado um benfeitor da humanidade”

(HUME, D. **Investigação sobre o entendimento humano**.
São Paulo: Editora Lafonte Ltda, 2017.)

RESUMO

Estudos da literatura já demonstraram que a incorporação de óxido de grafeno (GO) a diferentes tipos de elastômeros pode diminuir de maneira significativa a energia de ativação durante o processo de vulcanização. Entretanto, até o momento, não foram encontrados na literatura trabalhos que tenham utilizado modelos matemáticos para descrever a ação do GO em distintas etapas da vulcanização da borracha de EPDM. Nesse contexto, foi proposta, neste trabalho, a síntese de partículas de óxido de grafeno (GO), empregando-as, a seguir, como reforço em uma matriz de EPDM, para dessa forma propor um mecanismo de reação vulcanização que inclua a participação de nano partículas de GO. O objetivo foi analisar, por meio dos modelos matemáticos de Isayev e de Coran, a cinética de vulcanização de compostos de EPDM com CBS, e, desta forma, verificar a influência da adição de GO nessa reação. Os resultados indicaram que a variação da proporção de acelerador / ZnO altera os valores da constante cinética das semirreações. As formulações dos nanocompósitos sem ZnO apresentaram menor densidade de ligação, quando comparado aos compostos de EPDM sem ZnO. Por outro lado, as formulações dos nanocompósitos com ZnO apresentaram maior densidade de ligação quando comparado aos compostos de EPDM com ZnO. Deste modo, foi possível propor adequações ao mecanismo de vulcanização proposto nos estudos de Wu *et al.* para as reações na presença de GO, no qual o agente sulfurante ativo polissulfídico ($A''Zn^{++}$) reage com o GO formando precursores de ligação cruzada.

Palavras-chave: Borracha, Vulcanização, Elastômero, Cinética, Óxido de Grafeno.

ABSTRACT

Some works have already demonstrated that the incorporation of graphene oxide (GO) to different types of elastomers can significantly decrease the activation energy during the vulcanization process. However, so far, no works have been found in the literature that have used mathematical models to describe the action of GO in different stages of EPDM rubber vulcanization. In this context, this work proposes the synthesis of graphene oxide (GO) particles, using them as reinforcement in an EPDM matrix, in order to propose a vulcanization reaction mechanism that includes the participation of nano particles of GO. The objective was to analyze, through the mathematical models of Isayev and Coran, the vulcanization kinetics of EPDM compounds with CBS, and, in this way, to analyze the influence of the addition of GO in this reaction. The results indicated that the variation of the accelerator / ZnO ratio alters the values of the kinetic constant of the semi-reactions. Nanocomposites formulations without ZnO showed lower binding density when compared to EPDM compounds without ZnO. On the other hand, the formulations of nanocomposites with ZnO showed higher bonding density when compared to EPDM with ZnO. Thus, it was possible to propose adjustments to the vulcanization mechanism proposed in the studies by Wu et al. for reactions in the presence of GO, in which the polysulfide active sulfuring agent ($A''Zn^{++}$) reacts with GO to form cross-linked precursors.

Keywords: Rubber, Vulcanization, Elastomer, Kinetics, Graphene Oxide.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Diferentes formas dos nanomateriais de carbono.	22
Figura 2 – Método de Hummers modificado atualmente utilizado para a preparação do rGO. ...	25
Figura 3 - Modelo estrutural de GO, considerando a presença de grupos funcionais do tipo epoxilas, hidroxilas, carbonilas e carboxilas.	26
Figura 4 - Modelo estrutural de GO, considerando a presença de anéis de lactol de cinco e seis membros (azul), éster de álcool terciário (roxo), funcionalidade hidroxila (preto), epóxi (vermelho) e cetona (verde).	26
Figura 5 – Curvas obtidas por espectroscopia Raman das bandas D e G para grafita, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido, reproduzidas da referência.	27
Figura 6 - Evolução da banda 2D em função do número de camadas.	29
Figura 7 - Espectros obtidos por ATR-FTIR de GO e rGO.	30
Figura 8 – Micrografias da folha de óxido de grafeno obtidas após 6 horas de oxidação: a) sem agitação ou sonicação; b) submetido a 6 horas de agitação; c) submetido a 6 horas de agitação e 30 minutos de sonicação.	31
Figura 9 – Estrutura do terpolímero de EPDM, na qual o dieno utilizado é o norborneno etilideno.	31
Figura 10 – Monômeros: a) Etileno; b) Propileno; c) DCPD; d) EBN; e) HD.	32
Figura 11 – Reometria oscilatória de amostras de EPDM com 55 % e 70 % de etileno e de blendas PP / EPDM (50/50).	33
Figura 12 – Reação de formação do agente sulfurante ativo.	37
Figura 13 – Reação de formação do polissulfeto polimérico	37
Figura 14 – Reação de formação do precursor de ligação cruzada ativo.	38
Figura 15 – Competição entre a reação de formação de ligação cruzada e de formação de precursor de ligação cruzada.	39
Figura 16 – Curva típica de reticulação por enxofre com acelerador, obtida pela técnica de ODR.	40
Figura 17 - Inchamento e densidade de ligações cruzadas de compostos EPDM com diferentes concentrações de ZnO.	42
Figura 18 – Curvas de $\ln(k)$ em função do inverso da temperatura, para misturas com diferentes concentrações de GO.	44
Figura 19 – Curva típica de $\ln(1 - \Delta Mt \Delta M)$ em função do tempo, de acordo com o modelo de Coran.	46

Figura 20 - Representação da estrutura em rede do EPDM (a) sem GO e (b) com GO.	49
Figura 21 – Descrição das etapas de preparo e caracterização das amostras.....	51
Figura 22 – Fluxograma das etapas de pré-oxidação da grafita.....	53
Figura 23 – Etapa de pré-oxidação da grafita. a) Adição dos reagentes; b) Mistura e aquecimento a uma temperatura de 80 °C por 6 horas.	53
Figura 24 – Neutralização e secagem da grafita pré-oxidada: a) pH da dispersão antes de lavar; b) pH da dispersão após lavar; c) Grafite pré-oxidado seco.....	54
Figura 25 – Fluxograma da síntese do GO.	55
Figura 26 – a) Agitação e aquecimento durante o método de Hummers; b) Filtragem após a etapa de oxidação.	55
Figura 27 – Fluxograma de adição do GO em EPDM pelo método A.....	56
Figura 28 – Fluxograma de adição do GO em EPDM pelo método B.....	57
Figura 29 – Comparação das curvas de TGA para o EPDM e o <i>masterbatch</i> do método B. ...	58
Figura 30 – Fluxograma de adição do GO em EPDM pelo método C.	59
Figura 31 – Fluxograma de incorporação do GO em EPDM pelo método D.	60
Figura 32 – Curvas obtidas por espectroscopia Raman das amostras GRF e GO.	67
Figura 33 – Curvas obtidas por espectroscopia Raman, para os números de onda entre 1200 e 1800 cm^{-1} , e comparação entre a razão I_D/I_G para as amostras GRF e GO.....	68
Figura 34 – Curvas obtidas por FTIR das amostras GO e GRF.	69
Figura 35 – Ensaio de espectroscopia de infravermelho com base em microscopia de força atômica (AFMIR) para a amostra de GO.....	71
Figura 36 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra de GO.....	72
Figura 37 – Microscopia de força atômica da amostra de GO: a) Topografia de área com 5x5 μm da dispersão de GO sobre substrato de mica; b) Perfil topográfico das linhas 1, 2 e 3 apresentadas em a)	73
Figura 38 - Curvas do ensaio de ODR das formulações: a) F-5ZnO-0,5CBS, F-5ZnO-1CBS e F-5ZnO-1,5CBS à 170 °C; b) F-5ZnO-1CBS nas temperaturas de 160 °C, 170 °C e 180 °C; c) F-0ZnO-0,5CBS, F-0ZnO-1CBS e F-0ZnO-1,5CBS à 160 °C; d) F-0ZnO-1CBS nas temperaturas de 160 °C, 170 °C e 180 °C.	76
Figura 39 – Densidade de ligação cruzada dos compostos de EPDM	78
Figura 40 - Conversão da reação em função do tempo das formulações F-5ZnO-1CBS e F-0ZnO-1CBS a 170 °C.....	79
Figura 41- Reação entre o acelerador (A') e íon de zinco disperso (Zn^{++}) formando um intermediário de agente sulfurante ativo ($A'\text{Zn}^{++}$)	80

Figura 42 - Constante cinética k_1 em função da temperatura, para as formulações do composto de EPDM com ZnO.....	81
Figura 43 – Rotas intermediárias de formação de agentes sulfurantes.....	82
Figura 44 – Rotas intermediárias de formação de precursores de ligação cruzada [4,91].	83
Figura 45 – Constante cinética k_2 em função da temperatura, para as formulações do composto de EPDM com ZnO.....	84
Figura 46 - Rota de reação intermediária do precursor de ligação cruzada (B) para a formação de precursor de ligação cruzada ativo (B*) [4,91].....	85
Figura 47 – Razão k_4/k_3 em função da temperatura, para as formulações dos compostos de EPDM com ZnO.....	86
Figura 48 - Rotas de reação intermediária do precursor de ligação cruzada ativo (B) com formação da ligação cruzada e rotas de reação do fragmento de acelerador ativo com EPDM para formação de precursor de ligação cruzada. [4,91].....	86
Figura 49 - Reação entre precursor de ligação cruzada e agente sulfurante [4].....	87
Figura 50 – Amostras obtidas pelos métodos A, B, C e D: a) <i>masterbatch</i> ; b) misturas dos <i>masterbatches</i> com componentes da formulação antes da vulcanização; c) nanocompósitos vulcanizados.....	88
Figura 51 - Curva do ensaio de ODR das formulações: a) FGO-5ZnO-0,5CBS, FGO-5ZnO-1CBS e FGO-5ZnO-1,5CBS à 170 °C; b) FGO-0ZnO-0,5CBS, FGO-0ZnO-1CBS e FGO-0ZnO-1,5CBS à 170 °C; c) FGO-5ZnO-1CBS nas temperaturas de 160 °C, 170 °C e 180 °C; d) FGO-0ZnO-1CBS nas temperaturas de 160 °C, 170 °C e 180 °C.....	91
Figura 52 - Curva do ensaio de ODR das formulações: a) FGO-0ZnO-0,5CBS e F-0ZnO-0,5CBS à 170 °C; b) FGO-5ZnO-0,5CBS e F-5ZnO-0,5CBS à 170 °C; c) FGO-0ZnO-1CBS e F-0ZnO-1CBS à 170 °C; d) FGO-5ZnO-1CBS e F-5ZnO-1CBS à 170 °C; e) FGO-0ZnO-1,5CBS e F-0ZnO-1,5CBS à 170 °C; f) FGO-5ZnO-1,5CBS e F-5ZnO-1,5CBS à 170°C.....	92
Figura 53 – Densidade de ligação cruzada dos compostos de EPDM e dos nanocompósitos GO/EPDM: a) com ZnO; b) sem ZnO.....	93
Figura 54 - Conversão da reação em função do tempo para formulações FGO-5ZnO-1CBS e FGO-0ZnO-1CBS a 170 °C.....	95
Figura 55 – Constante cinética k_1 em função da temperatura, para as formulações do nanocompósito GO/EPDM com ZnO.....	98
Figura 56 – Constante cinética k_2 em função da temperatura, para as formulações do nanocompósito GO/EPDM com ZnO.....	99

Figura 57 – Razão k_4/k_3 em função da temperatura, para as formulações do nanocompósito com ZnO.....	99
Figura 58 - Mecanismo de Wu <i>et al.</i> [40] para a participação do GO na primeira etapa da formação de precursor de ligação cruzada. Adaptado ao modelo de Coran[4,91]	102
Figura 59 - Mecanismo de Wu <i>et al.</i> [40] para a participação do GO na segunda etapa da formação de precursor de ligação cruzada. Adaptado ao modelo de Coran[4,91]	103
Figura 60 – Mecanismo de Wu <i>et al.</i> [40] para a participação do GO na etapa da formação de precursor de ligação cruzada ativo. Adaptado ao modelo de Coran[4,91].....	103
Figura 61 – Mecanismo de Wu <i>et al.</i> [40] para a participação do GO na etapa da formação da ligação cruzada entre GO e EPDM. Adaptado ao modelo de Coran [4,91].	104
Figura 62 – Mecanismo proposto de formação de agente sulfurante, agente sulfurante ativo e das partículas de GO com grupos sulfídicos.	105
Figura 63 – Mecanismo proposto para formação de partículas de GO precursores de ligação cruzada.....	106
Figura 64 – Mecanismo proposto para formação de partículas de GO precursores de ligação cruzada ativo.	107
Figura 65 - Mecanismo proposto para formação da ligação cruzada por meio das partículas de GO precursores de ligação cruzada.....	108
Figura 66 – Ensaio de reometria de disco oscilatório dos compostos de EPDM com ZnO na formulação.	120
Figura 67 – Ensaio de reometria de disco oscilatório dos compostos de EPDM com ZnO na formulação.	121
Figura 68 – Ensaio de reometria de disco oscilatório dos nanocompósitos GO/EPDM com ZnO na formulação.	122
Figura 69 – Ensaio de reometria de disco oscilatório dos nanocompósitos GO/EPDM sem ZnO na formulação.	123
Figura 70 - Conversão da reação em função do tempo das formulações: a) F-5ZnO-0,5CBS a 160 °C; b) F-5ZnO-0,5CBS a 170 °C; c) F-5ZnO-0,5CBS a 180 °C; d) F-5ZnO-1CBS a 160 °C; e) F-5ZnO-1CBS a 170 °C; f) F-5ZnO-1CBS a 180 °C; g) F-5ZnO-1,5CBS a 160 °C; h) F-5ZnO-1,5CBS a 170 °C; i) F-5ZnO-1,5CBS a 180 °C.....	128
Figura 71 - Conversão da reação em função do tempo das formulações: a) F-0ZnO-0,5CBS a 160 °C; b) F-0ZnO-0,5CBS a 170 °C; c) F-0ZnO-0,5CBS a 180 °C; d) F-0ZnO-1CBS a 160 °C; e) F-0ZnO-1CBS a 170 °C; f) F-0ZnO-1CBS a 180 °C; g) F-0ZnO-1,5CBS a 160 °C; h) F-0ZnO-1,5CBS a 170 °C; i) F-0ZnO-1,5CBS a 180 °C.....	129

Figura 72 - Conversão da reação em função do tempo das formulações: a) FGO-5ZnO-0,5CBS a 160 °C; b) FGO-5ZnO-0,5CBS a 170 °C; c) FGO-5ZnO-0,5CBS a 180 °C; d) FGO-5ZnO-1CBS a 160 °C; e) FGO-5ZnO-1CBS a 170 °C; f) FGO-5ZnO-1CBS a 180 °C; g) FGO-5ZnO-1,5CBS a 160 °C; h) FGO-5ZnO-1,5CBS a 170 °C; i) FGO-5ZnO-1,5CBS a 180 °C.	130
Figura 73 - Conversão da reação em função do tempo das formulações: a) FGO-0ZnO-0,5CBS a 160 °C; b) FGO-0ZnO-0,5CBS a 170 °C; c) FGO-0ZnO-0,5CBS a 180 °C; d) FGO-0ZnO-1CBS a 160 °C; e) FGO-0ZnO-1CBS a 170 °C; f) FGO-0ZnO-1CBS a 180 °C; g) FGO-0ZnO-1,5CBS a 160 °C; h) FGO-0ZnO-1,5CBS a 170 °C; i) FGO-0ZnO-1,5CBS a 180 °C.	131
Figura 74 – $\ln(k)$ versus $1000/T$ dos compostos de EPDM.....	132
Figura 75 – $\ln(k)$ versus $1000/T$ dos nanocompósitos GO/EPDM.....	133
Figura 76 – Reação de vulcanização do EPDM acelerado com CBS, segundo Coran[4,91]...	134
Figura 77 – Mecanismo de Wu <i>et al.</i> [40] para a participação do GO na reação de vulcanização do EPDM acelerado com CBS. Adaptado ao modelo de Coran[4,91]	135
Figura 78 – Mecanismo proposto para a participação do GO na reação de vulcanização do EPDM acelerado com CBS. Adaptado ao modelo de Coran [4,91].	136

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Densidade de ligação cruzada (M_c^{-1}), quantidade de enxofre ligado organicamente (Sc) e número de átomos de enxofre ligado por reticulação ($2 Sc / M_c^{-1}$).....	34
Tabela 2 – Composições dos sistemas de vulcanização CV, semi-EF e EF.	36
Tabela 3 – Nomenclatura das amostras.....	56
Tabela 4 – Formulações utilizadas para analisar os diferentes métodos de incorporação do GO em EPDM.	61
Tabela 5 – Formulações dos compostos de EPDM.....	62
Tabela 6 – Formulações dos nanocompósitos de GO/EPDM.....	62
Tabela 7 - Atribuição das principais bandas presentes no espectro FTIR do GO.....	70
Tabela 8 – Valores do torque mínimo (M_l), torque máximo (M_h), diferença entre M_h e M_l (ΔM), tempo necessário para que 90 % da reticulação ocorra (T_{90}) e tempo requerido para a reação de reticulação tornar-se uma reação de primeira ordem (t_{dis}), para as formulações sem GO, obtidas pelo ensaio de ODR.....	75
Tabela 9 - Densidade de ligação cruzada dos compostos de EPDM vulcanizados a 170 °C. ...	77
Tabela 10 – Constante cinética (k) e energia de ativação (E_a) das formulações do composto de EPDM.	80
Tabela 11 - Constantes cinética das diferentes etapas de vulcanização das formulações dos compostos de EPDM.	87
Tabela 12 – Valores do torque mínimo (M_l), torque máximo (M_h), diferença entre M_h e M_l (ΔM), tempo necessário para que 90 % da cura ocorra (T_{90}) e tempo requerido para a reação de reticulação tornar-se uma reação de primeira ordem (t_{dis}), para as formulações com GO obtidos pelo ensaio de ODR.....	89
Tabela 13 - Densidade de ligação cruzada dos compostos de EPDM e nanocompósito GO/EPDM, vulcanizados a 170 °C.....	94
Tabela 14 – Constante cinética (k) e energia de ativação (E_a) das formulações do nanocompósito GO/EPDM.....	96
Tabela 15 – Constante cinética (k) e energia de ativação (E_a) das formulações do nanocompósito GO/EPDM.....	96
Tabela 16 – Comparação entre k_1 dos nanocompósitos EPDM /GO com o k_1 dos compostos de EPDM	100
Tabela 17 - Comparação entre k_2 dos nanocompósitos EPDM /GO com o k_2 dos compostos de EPDM	100

Tabela 18 - Comparação entre a razão k_4/k_3 dos nanocompósitos EPDM /GO com a razão k_4/k_3 dos compostos de EPDM.....	101
Tabela 19- Valores e constantes obtidos no ensaio de ODR e dos modelos de vulcanização, para os compostos de EPDM com ZnO.	124
Tabela 20- Valores e constantes obtidos no ensaio de ODR e dos modelos de vulcanização, para os compostos de EPDM sem ZnO.	125
Tabela 21- Valores e constantes obtidos no ensaio de ODR e dos modelos de vulcanização para os nanocompósitos GO/EPDM com ZnO.	126
Tabela 22- Valores e constantes obtidos no ensaio de ODR e dos modelos de vulcanização para os nanocompósitos GO/EPDM sem ZnO.	127

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	17
2. OBJETIVOS.....	21
2.1. Objetivos específicos	21
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
3.1. Grafeno.....	22
3.1.1. Óxido de grafeno (GO)	23
3.1.1.1. Caracterização do óxido de grafeno (GO).....	27
3.2. EPDM	31
3.2.1. Formulação de compostos de EPDM.....	34
3.2.2. Vulcanização	37
3.2.2.1. Caracterização da reação de vulcanização	39
3.2.2.2. Modelos da cinética de vulcanização	42
3.2.2.2.1. Modelo de Isayev.....	43
3.2.2.2.2. Modelo de Coran	44
3.3. Nanocompósitos de matriz elastomérica.....	47
3.3.1. Interface GO / EPDM	48
4. MATERIAIS E MÉTODOS	51
4.1. Materiais	52
4.2. Procedimento Experimental	52
4.2.1. Obtenção do GO pelo método de Hummers modificado	52
4.2.2. Métodos de preparo dos nanocompósitos GO/EPDM.....	56
4.2.3. Processamento dos compostos de EPDM e nanocompósitos de EPDM / GO	61
4.3. Caracterização das amostras	63
4.3.1. Espectroscopia Raman.....	63
4.3.2. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	63
4.3.3. Espectroscopia de infravermelho em microscopia de força atômica (AFMIR)	63
4.3.4. Microscopia de força atômica (AFM).....	63
4.3.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	64
4.3.6. Análise termogravimétrica (TGA)	64
4.3.7. Reometria de disco oscilatório (ODR).....	64
4.3.8. Ensaio de Inchamento	64
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	66

5.1. Caracterização do GO	66
5.1.1. Espectroscopia Raman.....	66
5.1.2. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	69
5.1.3. Microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica	71
5.2. Cinética de vulcanização da borracha de EPDM	74
5.3. Comparação entre os métodos de preparo dos nanocompósitos GO/EPDM.....	88
6. CONCLUSÕES.....	109
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	111
APÊNDICE A - Gráficos do ensaio de reometria de disco oscilatório dos compostos de EPDM e dos nanocompostos GO/EPDM.	120
APÊNDICE B - Valores e constantes OBTIDOS POR ODR e dos modelos de vulcanização	124
APÊNDICE C - Gráficos de conversão da reação de vulcanização em função do tempo, com o ajuste da curva teórica para o modelo de Isayev	128
APÊNDICE D - Linha de tendência para $\ln(k)$ em função de $1000/T$, dos compostos de EPDM e nanocompositos GO/EPDM.	132
APÊNDICE E - Rotas completas das reações de vulcanização.	134

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas tem-se notado o crescente avanço da utilização de materiais poliméricos em aplicações que antes eram tradicionalmente destinada aos materiais cerâmicos e metálicos [1]. Um grande exemplo é a indústria automobilística que vem substituindo partes dos veículos tradicionalmente constituídas de aço, como para-choques, para-lamas, capô e porta-malas. Até mesmo espaços com contaminação de óleos e combustíveis ou que são submetidas a altas temperaturas, já são fabricados em polímeros, a exemplo de peças do motor, cárter, galerias de combustível, tubos, mangueiras e conexões. Desta forma, um automóvel, com uma vida útil de 150 mil quilômetros, poderá economizar 750 litros de combustível devido à baixa densidade dos materiais poliméricos [2].

Os elastômeros constituem uma importante classe de polímeros com alta elasticidade, flexibilidade a baixas temperaturas e excelentes propriedades dinâmicas [3,4]. De acordo com a definição geral da International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), elastômeros são polímeros que exibem elasticidade semelhante à da borracha [5]. Para alguns autores, os materiais semelhantes à borracha consistem em materiais de cadeias poliméricas relativamente longas com um alto grau de flexibilidade e mobilidade, que são unidas em uma estrutura de rede. Desta forma, como resultado de um estresse imposto externamente em um elastômero, as cadeias longas podem alterar suas configurações, e, devido a estrutura de rede, na remoção da força externa, ele recupera rapidamente suas dimensões originais, essencialmente sem deformação residual ou irreversível.[4] Como resultado dessas propriedades mecânicas exclusivas, as borrachas são comumente utilizadas nos produtos industriais e automotivos por apresentar propriedades mecânicas diferentes dos polímeros commodities e alguns plásticos de engenharia, além de ter custo relativamente menor [6].

Como exemplo de elastômero de grande interesse industrial, é possível citar a borracha de etileno-propileno-dieno (EPDM). O EPDM é um elastômero sintético não resistente aos derivados de petróleo. Entretanto, devido à baixa densidade de insaturações, possui alta resistência ao ozônio, intemperismo e radiação. Apresenta

temperatura de trabalho entre -20 e 140 °C e possui grande capacidade de incorporar cargas [3]. Por esses motivos, o EPDM é um dos elastômeros mais utilizados comercialmente em diferentes aplicações como, vedação, fios, cabos e mangueiras em indústrias automotivas, nucleares e de construção civil [7,8]. Segundo o relatório de mercado para EPDM da empresa *Grand View Research* [9], a taxa de crescimento anual composta deste elastômero é projetada para ser de 6,5 % até 2025.

Apesar das várias características atraentes, os elastômeros em geral apresentam baixo desempenho quando comparado a materiais das classes dos materiais metálicos e cerâmicos, em algumas propriedades, tais como resistência mecânica, resistência ao calor, aos raios UV, condutividade elétrica e térmica e permeabilidade a gases [1,10].

Assim, na tentativa de melhorar as propriedades do elastômero e de atingir o desempenho exigido do produto, torna-se necessário o domínio dos efeitos que a quantidade dos componentes que serão adicionados à formulação dos elastômeros irão causar, especialmente dos componentes que irão interferir diretamente na cinética de sua vulcanização [3]. A vulcanização é uma etapa fundamental do processamento, pois é nela que o elastômero desenvolve suas propriedades finais. Ao longo dessa etapa, o polímero reage com alguns componentes para produzir uma rede de ligações cruzadas, ou seja, ligações estabelecidas entre moléculas poliméricas.

Dentre os componentes que atuam na vulcanização dos elastômeros destacam-se o enxofre, os aceleradores, o ácido esteárico e o óxido de zinco (ZnO). O ZnO é adicionado aos compostos elastoméricos para tornar o acelerador ativo e, assim, reduzir o tempo de vulcanização. No entanto, há atualmente uma forte preocupação com a liberação de zinco no meio ambiente, podendo ocorrer durante a produção, o descarte ou a reciclagem de produtos elastoméricos (por exemplo, através da lixiviação em aterros sanitários), causando, por exemplo, a bioacumulação de zinco em diversas espécies de peixe. Por esse motivo, estudos da possibilidade de reduzir o teor de ZnO em produtos de borracha são frequentemente encontrados na literatura [11–13].

Uma alternativa rápida e de baixo custo para induzir melhora nas propriedades de resistência física e química dos elastômeros é a adição de cargas [3], como por exemplo, negro de fumo, que historicamente tem sido utilizado para reforçar essas matrizes, dando origem, assim, a um compósito [6].

Os relatos da literatura [14–17] mostram que algumas cargas, quando incorporadas a matrizes poliméricas, permitem, por exemplo, aumentar sua resistência mecânica [14], proporcionar condutividade térmica [15], elétrica [16] e capacidade de barreira a gases [17]. Porém, para que o compósito apresente melhoria nas propriedades da fase matriz, é necessário que ocorra afinidade físico-química entre a fase matriz e a fase dispersa (carga), além de apresentar morfologia com dispersão homogênea das cargas na matriz [18].

No grupo dos materiais compósitos, nas últimas décadas, os nanocompósitos ganharam destaque, tanto em temas de projetos de pesquisa fundamental, quanto em aplicações tecnológicas [19]. Isto ocorre devido, principalmente, à grande quantidade de área interfacial carga-matriz, em relação ao volume total das partículas de carga, o que pode proporcionar melhoria das propriedades mecânicas, térmicas e elétricas dos nanocompósitos, com a adição de menor proporção de carga, quando comparado aos compósitos tradicionais [20]. Assim sendo, os nanocompósitos já estão sendo utilizados em algumas aplicações avançadas, como por exemplo: películas de proteção anticorrosivas [21], estruturas de proteção balística [22], componentes eletrônicos (sensores, atuadores, células a combustível, células fotovoltaicas, dielétricos, blindagem eletromagnética...) [23], membranas para tratamento de água [24], etc.

Além de negro de fumo, outros diferentes tipos de cargas inorgânicas têm sido investigados, gerando nanocompósitos elastoméricos de alto desempenho. Exemplos dessas cargas incluem: nanopartículas de sílica, silicatos lamelares, nanotubos de carbono de paredes múltiplas e outros nanomateriais [6]. Contudo, vale lembrar que cada tipo de carga afeta as propriedades finais do nanocompósito de maneira diferente, dependendo das suas características estruturais e geométricas [25].

Dentre as cargas com dimensões nanométricas, uma que ganhou grande destaque recentemente e se torna cada vez mais estudada é o grafeno. O número de publicações científicas sobre grafeno cresceu muito nos últimos anos, chegando a 24.075 publicações com o termo “graphene” e 6.243 publicações com os termos “graphene” e “composite” contidos no título, resumo ou palavras-chave, somente no ano de 2020, segundo a base de dados SCOPUS [26].

Todo esse interesse pelo grafeno é justificado por suas excelentes propriedades. Uma folha isolada de grafeno, além de possuir os maiores valores de módulo de elasticidade (cerca de 1 TPa) e resistência à tração (cerca de 130 GPa) já medidos, também apresenta alta condutividade elétrica (cerca de 6.000 S/cm) [18]. A aplicação do grafeno como carga em matrizes poliméricas pode trazer melhorias significativas às propriedades do polímero matriz, como por exemplo: barreira a vapor e a gás [27], condutividade térmica [8], condutividade elétrica [28] e resistência mecânica [29]. O método mais usado para a preparação em larga escala do grafeno é por meio da adição de grupos oxigenados entre as camadas da grafita, o que leva à esfoliação de folhas individuais de óxido de grafeno (GO) [21,22].

Estudos baseados no terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM) contendo negro de fumo e grafeno [30,31] mostraram que a substituição parcial do negro de fumo por GO, além de não afetar as propriedades mecânicas finais do nanocompósito, ainda proporciona um aumento nos valores de sua condutividade térmica e de absorção de impacto, podendo aumentar a aplicabilidade do nanocompósito na indústria automotiva, aeroespacial e de construção civil [32–34]. Além disso, há também estudos [35–37] que demonstram que a incorporação do GO a diferentes tipos de elastômeros, pode diminuir de maneira significativa a energia de ativação para o processo de vulcanização, em comparação àquelas de borrachas sem a nanopartícula.

Por outro lado, apesar de existirem estudos comparando os efeitos da presença do GO nas propriedades mecânicas de EPDM [29,31,37] e em sua cinética de vulcanização [35], não foi encontrado na literatura nenhum trabalho que tenha utilizado modelos matemáticos para descrever a ação do GO em distintas etapas da vulcanização da borracha de EPDM.

Nesse contexto, foi proposta, neste trabalho, a síntese, a partir da grafita, de partículas de óxido de grafeno (GO) em escala de laboratório, empregando-as, a seguir, como reforço em uma matriz de EPDM. Por meio dos resultados obtidos em ensaios reológicos do compósito, tratados através de modelos matemáticos, foi possível propor um mecanismo de reação para a participação do GO em diferentes estágios do processo de vulcanização da borracha de EPDM.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi o de estudar as propriedades de compósitos de EPDM e nanopartículas de GO sintetizadas em laboratório. Além disto, analisar a influência da adição de GO na cinética de vulcanização destes compósitos, através da avaliação sistemática dos parâmetros globais e parciais de vulcanização, segundo o modelos de Isayev [38] e de Coran [39].

2.1. Objetivos específicos

Para atender ao objetivo principal, o trabalho foi dividido nos seguintes objetivos específicos:

- Determinar uma metodologia para a adição de nanopartículas GO em matriz de EPDM, que permita otimizar a dispersão das nanopartículas de GO no nanocompósito GO/EPDM.
- Analisar sistematicamente a cinética de vulcanização de compostos de EPDM e nanocompósitos GO/EPDM, segundo os modelos de vulcanização propostos por Isayev [38] e Coran [39].
- Propor a adequação do mecanismo de vulcanização de Wu *et al.* [40], para nanocompósitos GO/EPDM.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Grafeno

O grafeno é um material constituído por monocamada de átomos de carbono ou poucas camadas compactadas de forma bidimensional (2D), podendo ser considerado um bloco de construção básico para materiais gráfiticos de outras dimensionalidades como, por exemplo: fulerenos, nanotubos de carbono e grafite, ilustrados na Figura 1 [41]. Esta forma bidimensional do carbono vem sendo estudada, teoricamente, por mais de 70 anos, para descrever as propriedades de materiais a base de carbono [42]. No entanto, o grafeno só foi sintetizado pela primeira vez a poucos anos, através do processo de clivagem micromecânica [43].

Figura 1 - Diferentes formas dos nanomateriais de carbono.
Fonte: Adaptado de Yan *et al.* [44].

Após a síntese do grafeno, as pesquisas passaram a concentrar-se em entender suas principais propriedades físicas, devido ao grande potencial de suas aplicações [45]. Como exemplos de aplicações para o grafeno, podemos citar: transistores de elétron único [46], displays flexíveis [47], células solares [48], e reforço para compósito de matriz polimérica [27].

A primeira síntese de grafeno foi realizada em 2004 por meio da clivagem

micromecânica da grafite [43]. Essa técnica fornece folhas de grafeno que são amplamente utilizadas para estudos e elucidações das propriedades do grafeno. No entanto, as folhas obtidas por essa técnica possuem no máximo alguns microns de largura e formato irregular, além da dificuldade de produção em larga escala, o que dificulta a maioria das aplicações [49].

Outro processo de síntese de grafeno é a deposição química na fase vapor sobre metal de transição. Esse processo fornece grafeno de alta qualidade e é mais frequentemente empregado [49]. O processo baseia-se na saturação do carbono em um metal de transição exposto a um gás hidrocarboneto, em alta temperatura. Enquanto o substrato é resfriado, a solubilidade do carbono no metal de transição diminui e uma película fina de carbono é precipitada na superfície [50,51].

A síntese do grafeno também pode ser realizada por meio de esfoliação química. Nesse processo aumenta-se o espaçamento entre camadas para diminuir as forças de van der Waals, preparando, assim, compostos lamelares de grafeno que serão posteriormente esfoliados por rápido aquecimento ou por sonicação [51].

Independente da rota de obtenção, o grafeno apresenta propriedades únicas que justificam o altíssimo interesse dos pesquisadores e da indústria pelo material. Uma folha de grafeno, possui valores de módulo de elasticidade próximos a 1 TPa e resistência à tração de cerca de 130 GPa, segundo análises de nanoindentação por AFM. Além disso, também apresenta altíssima condutividade elétrica, cerca de 6.000 S/cm [18].

3.1.1. Óxido de grafeno (GO)

O método mais utilizado para a preparação em larga escala do grafeno é por meio da oxidação da grafita, que leva à esfoliação de folhas individuais de óxido de grafeno, seguida de uma etapa de redução [52,53].

O GO pode ser preparado a partir de várias abordagens. O método de Brodie [54] foi o primeiro a ser relatado em 1859. No entanto, este método apresenta algumas complicações, como:

- longo tempo de reação (cerca de 4 dias);
- 4 ciclos de oxidação;

- gases tóxicos, como óxido nitroso (NO_2), que resultam do ácido nítrico (HNO_3) fumegante;
- gera-se também o dióxido de cloro (ClO_2), que é altamente explosivo.

Como alternativa a esse método, Staudenmaier [55] propôs uma nova reação que oxidava a grafite em GO com melhor eficiência. Entretanto, esse processo mantinha os longos tempos de reação e a formação de ClO_2 [56–59].

Ambos, Brodie e Staudenmaier, usaram tanto o clorato de potássio (KClO_3) quanto o HNO_3 para a oxidação da grafite. Essas condições de oxidação estavam entre as mais fortes conhecidas na época. O HNO_3 , além de ser um agente oxidante muito comum, pode reagir fortemente com superfícies de carbono. A reação utilizando o ácido nítrico resulta na formação de várias espécies contendo oxigênio, incluindo carboxilas, lactonas e cetonas. Apesar disso, as oxidações liberam NO_2 , que é tóxico. Da mesma forma, o KClO_3 , além de ser uma fonte típica de oxigênio (O_2) *in situ*, é um agente oxidante muito forte, comumente utilizado em explosivos [58,59].

Em 1958, surgiu um novo método que utilizava ácido sulfúrico (H_2SO_4) para intercalar com a grafite, além de utilizar nitrato de sódio (NaNO_3) e permanganato de potássio (KMnO_4) para oxidar a grafite intercalada ao ácido. Esse método ficou conhecido como método de Hummers [60]. Nesse método, a utilização do KMnO_4 , que é um ácido forte, faz com que a reação se conclua em poucas horas, além de não gerar nenhum gás explosivo [56,57]. Entretanto, algumas desvantagens podem ser observadas:

- a introdução de NaNO_3 gera gases tóxicos, como NO_2 ;
- a água residual formada durante o processo de síntese e purificação do GO apresenta íons de sódio (Na^+) e de nitrato (NO_3^-), ambos difíceis de serem removidos;
- ocorre oxidação incompleta resultando em mistura entre a grafite e o GO.

Na tentativa de se evitar a presença da grafite não oxidada pelo método de Hummers, modificações começaram a ser propostas. Kovtyukhova [61], em 1999, propôs, com o intuito de aumentar o nível de oxidação, um pré-tratamento da grafite em mistura com H_2SO_4 , persulfato de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) e pentóxido de fósforo (P_2O_5), por

várias horas, a uma determinada temperatura. Outras modificações foram relatadas, por exemplo, o aumento da quantidade de KMnO_4 [57,62]. O processo de obtenção de óxido de grafeno reduzido (rGO), por meio do método de Hummers modificado, mais frequentemente utilizado na literatura, está descrito na Figura 2.

Figura 2 – Método de Hummers modificado atualmente utilizado para a preparação do rGO.
Fonte: Adaptado de Gao *et al.* [53].

Segundo Lerf *et al.* [63], após a etapa de oxidação da grafita, o GO apresentará alguns grupos funcionais do tipo epoxilas (-O-) e hidroxilas (-OH), posicionados em planos basais e grupos carbonilas (-C=O) e carboxilas (-COOH) localizados nas bordas. A Figura 3 mostra o modelo estrutural do GO proposto por Lerf *et al.*. Gao *et al.* [64] propôs que o GO também possui cetonas, álcoois terciários e lactonas. A Figura 4 reproduz o modelo estrutural do GO proposto por Gao *et al.* Todos esses grupos fazem com que parte da hibridização do carbono passe de sp^2 para sp^3 .

Dependendo do objetivo de síntese do GO, faz-se necessário à sua redução. A redução do óxido de grafeno para óxido de grafeno reduzido consiste em retirar parcialmente ou totalmente os grupos funcionais com oxigênio. Este é um processo que determinará o quão próximo, em termos de estrutura, o rGO estará em comparação ao

grafeno, devido à restauração das redes de carbono sp^2 . Existem várias formas de redução do GO: por meios químicos [65,66]; térmicos [67]; ou por radiação [68–70].

Figura 3 - Modelo estrutural de GO, considerando a presença de grupos funcionais do tipo epoxilas, hidroxilas, carbonilas e carboxilas.

Fonte: Lerf *et al.* [63].

Figura 4 - Modelo estrutural de GO, considerando a presença de anéis de lactol de cinco e seis membros (azul), éster de álcool terciário (roxo), funcionalidade hidroxila (preto), epóxi (vermelho) e cetona (verde).

Fonte: Gao *et al.* [64].

3.1.1.1. Caracterização do óxido de grafeno

Há diversas técnicas utilizadas para analisar as dimensões geométricas, a eficiência do processo de oxidação, os tipos de defeitos gerados nas superfícies, os grupos oxigenados presentes na estrutura e a quantidade de camadas do óxido de grafeno.

Uma das técnicas mais importantes para detectar e distinguir as propriedades do grafeno é a espectroscopia Raman. Esta técnica pode fornecer informações úteis e expor dados associados ao grafeno, como por exemplo, o número de camadas, a quantidade de bordas e de defeitos [71].

Em seus estudos Childres *et al.* [72] compararam a grafita, com óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido. A Figura 5 reproduz as curvas obtidas por espectroscopia Raman, das bandas D e G, para a grafita, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido reportadas nesse trabalho.

Figura 5 – Curvas obtidas por espectroscopia Raman das bandas D e G para grafita, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido, reproduzidas da referência.

Fonte: Adaptado de Childres *et al.* [72].

A banda G, centrada em aproximadamente 1580 cm^{-1} , é atribuída aos modos de estiramento C=C das estruturas gráficas, enquanto a banda D, normalmente centrada em aproximadamente 1350 cm^{-1} , é comumente associada às falhas na estrutura em rede das ligações sp^2 e às bordas [73,74]. Nota-se que na curva da grafita há predominância da banda G. Este comportamento é atribuído a ordem apresentada pelo empilhamento das folhas na estrutura cristalina gráfica e, portanto, indica o predomínio das ligações sp^2 . Após o processo de oxidação da grafita, é possível notar o aumento da intensidade da banda D devido à presença de ligações de heteroátomos na estrutura das folhas, alterando algumas ligações sp^2 para ligações sp^3 . Também é possível observar o alargamento e diminuição da banda G, resultado do aumento da desordem na estrutura gráfica [75].

No espectro de Raman de amostras de GO também é possível observar uma pequena banda próximo a 2700 cm^{-1} , conhecida como banda 2D, característica de materiais gráficos e relacionada à estrutura bidimensional do material [71,74,75]. Há uma mudança significativa na forma e intensidade da banda 2D do grafeno em comparação à grafita. A banda 2D da grafita consiste em dois componentes. Uma única folha de grafeno apresentaria uma única e nítida banda, cerca de quatro vezes mais intensa que a banda G [71,74,75]. Ferrari [74] estudou a correlação da banda 2D em função do número de camadas de grafeno. A Figura 6 reproduz os resultados obtidos nesse estudo para a evolução da banda 2D em função do número de camadas. Nota-se que com o aumento no número de camadas, há uma redução na intensidade das bandas 2D localizadas a frequências mais baixas. Para mais de cinco camadas, torna-se muito difícil a distinção entre o espectro Raman da grafita e do grafeno.

Figura 6 - Evolução da banda 2D em função do número de camadas.
Fonte: Adaptado de Ferrari [74].

Outra importante análise para caracterização do GO é a espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), que permite determinar a fração da radiação eletromagnética, incidente na amostra, que será absorvida ou transmitida em cada frequência. A frequência ou comprimento de onda da absorção ou transmissão vai depender das massas relativas dos átomos, das forças das ligações e do arranjo estrutural dos átomos no composto [75].

O trabalho de Chua e Pumera [76] utilizou a técnica de FTIR para verificar os grupos óxidos persistentes em amostras de GO e rGO. Seus resultados estão reproduzidos na Figura 7, que mostra os espectros de FTIR de GO e rGO desse trabalho. Após a redução com borohidreto de sódio (NaBH_4), observaram-se bandas persistentes referentes aos grupos O-H, C=O, C-OH e C-O-C. No entanto, especificamente para a banda da ligação C=O, a redução com borohidreto de sódio apresentou traços quase insignificantes, comprovando a redução efetiva desse grupo funcional [76].

Figura 7 - Espectros obtidos por ATR-FTIR de GO e rGO.
Fonte: Adaptado de Chua e Pumera [76].

Para a caracterização geométrica das partículas de GO, a microscopia de força atômica (AFM) é muito utilizada. Ela utiliza a interação de van der Waals entre a amostra e uma ponta afiada (raio da ponta aproximadamente 10 nm) para mapear em escala nanométrica a superfície das amostras [77].

Pan e Aksay [78] estudaram, por meio de imagens de AFM, a relação do tamanho das folhas de GO com o tempo de agitação e sonicação delas. A relação ficou clara ao analisarmos as imagens reportadas nesse trabalho e transcritas na Figura 8. Há uma expressiva redução no tamanho das folhas em função do uso e do tempo de agitação e sonicação.

Figura 8 – Micrografias da folha de óxido de grafeno obtidas após 6 horas de oxidação: a) sem agitação ou sonicação; b) submetido a 6 horas de agitação; c) submetido a 6 horas de agitação e 30 minutos de sonicação.

Fonte: Adaptado de Pan e Aksay [78].

3.2. EPDM

O EPDM é um terpolímero, cuja estrutura química é mostrada na Figura 9, e sua síntese envolve a união dos monômeros de etileno, propileno e algum tipo de dieno (diciclopentadieno (DCPD), norborneno etilideno (EBN) ou hexadieno(HD)), conforme ilustrado na Figura 10. Quando vulcanizado, esse elastômero sintético é capaz de trabalhar em temperaturas entre -20 °C e 140 °C, além de proporcionar resistência a ozônio, intemperismo e radiação UV, apesar de não resistir aos derivados de petróleo [3,4].

Figura 9 – Estrutura do terpolímero de EPDM, na qual o dieno utilizado é o norborneno etilideno.

Fonte: Allen [3].

Figura 10 – Monômeros: a) Etileno; b) Propileno; c) DCPD; d) EBN; e) HD.

A composição estrutural do EPDM pode impactar diretamente nas propriedades dos produtos. Quanto maior a aleatoriedade de distribuição dos monômeros e menor a proporção de etileno no polímero (entre 45 % e 75 %), menor a chance de apresentar áreas de cristalização. Compostos de EPDM que contém alguma cristalinidade apresentarão maior módulo de elasticidade antes de vulcanizar e maior capacidade de retenção de carga. Entretanto, esses fatores podem dificultar o processamento e a mistura [3,4].

A Figura 11 mostra resultados obtidos em ensaios de disco oscilatório, do trabalho de Avalos *et al.*[79], que comparam amostras de EPDM com 55 % (EPDM-55) e 70 % (EPDM-70) de etileno e de blendas PP / EPDM (50/50). Os resultados corroboram com o apresentado na literatura, indicando que o EPDM-70, que possui maior proporção de etileno, e, conseqüentemente, maior chance de apresentar área de cristalização, possui maior torque antes da vulcanização [3,4,79].

Figura 11 – Reometria oscilatória de amostras de EDPM com 55 % e 70 % de etileno e de blendas PP / EPDM (50/50).
Fonte: Avalos [79].

Há diversos outros fatores que podem interferir nas propriedades finais do elastômero, como por exemplo, a massa molar, sua polidispersividade e o tipo e/ou a quantidade de dieno presente no EPDM. Quanto maior a massa molar do EPDM, maior será sua resistência à tração antes do processo de vulcanização, dificultando o seu processamento e melhorando a capacidade de incorporação de carga. No que se refere à polidispersão, é visto que o EPDM menos polidisperso está mais presente nas aplicações em geral, isso porque geram vulcanizações mais rápidas e facilitam o processo de extrusão [3,4].

Além da insaturação, que possibilitará a reticulação do EPDM com enxofre, cada tipo de dieno pode fornecer características diferentes ao polímero, devido a sua estrutura. O ENB tem como característica principal a maior atividade para reticulação por enxofre (vulcanização), o HD fornece ao polímero uma boa resistência a temperaturas mais altas e o DCPD maior resistência ao ozônio [3,4].

Por fim, a quantidade de dieno no EPDM pode causar variações nas propriedades do elastômero, uma vez que o dieno fornece a insaturação ao terpolímero, para que haja a vulcanização. Por isso, o efeito esperado é o aumento na taxa de vulcanização com o aumento da quantidade de dieno [3,4].

Fujimoto [80] estudou mais detalhadamente a influência do tipo de dieno na estrutura de diferentes borrachas de EPDM vulcanizadas. A Tabela 1 reproduz seus resultados de densidade de ligação cruzada, quantidade de enxofre e número de átomos de enxofre combinados por reticulação. A análise dos resultados nos permite observar que a ordem de maior densidade de ligação cruzada para diferentes tipos de monômero, nas mesmas condições de ensaio, é: ENB > HD > DCPD, além de mostrar que, ao observar o mesmo tipo de dieno, há um aumento na taxa de vulcanização com o aumento da quantidade de dieno.

Tabela 1 – Densidade de ligação cruzada (Mc^{-1}), quantidade de enxofre ligado organicamente (Sc) e número de átomos de enxofre ligado por reticulação ($2 \text{ Sc} / \text{Mc}^{-1}$)

Polímero	Temper. de reação (°C)	Tempo de reação (min)	Mc^{-1} ($\times 10^{-4} \text{ mol/g}$)	Sc ($\times 10^{-4} \text{ mol/g}$)	2 Sc/Mc^{-1}
DCPD (Royalene 301)	160	15	0,59	3,25	11,00
HD (Nordel 1070)	160	8	0,81	2,78	6,90
ENB (Royalene 501)	160	8	1,00	3,41	6,80
HD (Nordel 1070)	160	80	1,21	2,34	3,99
HD (Nordel 1145)	160	80	2,07	2,75	2,70

Fonte: Fujimoto [80].

3.2.1. Formulação de compostos de EPDM

Composição ou formulação de borracha refere-se à adição de certos produtos químicos à borracha bruta, a fim de obter as propriedades desejadas. Elastômeros não formulados se comportam como moléculas de alta massa molar, com baixa elasticidade e força. Através da formulação e, posteriormente, a reação de vulcanização, moléculas de cadeia longa são quimicamente ligadas entre si, formando redes e transformando o

material em um sólido elástico [81]. Os produtos químicos disponíveis para a formulação de um composto de EPDM podem ser divididos em quatro categorias[4]:

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

A categoria talvez mais importante na formulação é a dos agentes de vulcanização, pois esses irão interferir diretamente na cinética da sua vulcanização. Há dois agentes vulcanizantes de uso extensivo na indústria da borracha de EPDM: enxofre e peróxidos. A química dos peróxidos não será tratada nesse trabalho [3].

Os sistemas de vulcanização com alto teor de enxofre favorecem a formação de ligação polissulfídica. Esses sistemas oferecem altas propriedades de tensão-deformação e boa flexibilidade, mas a estabilidade térmica é menor em comparação com os sistemas que geram ligações monossulfídicas [82]. O enxofre é solúvel em borracha em níveis de até 2,0 phr (*parts per hundred of rubber*). Acima dessa concentração, pode haver a migração de enxofre para a superfície do composto; processo conhecido como exudação ou *bloom* [4].

Dentre os componentes que atuam na vulcanização com enxofre encontra-se presente o ácido esteárico e o óxido de zinco (ZnO). Eles são adicionados aos compostos de borracha para tornar o acelerador ativo e, assim, reduzir o tempo de vulcanização [11,12]. Níveis de ácido esteárico em 2,0 phr e óxido de zinco em 5,0 phr, são aceitos em toda a indústria da borracha como adequados para a obtenção de ótimas propriedades físicas de compostos, quando combinados com uma ampla gama de classes de aceleradores [4].

Outros componentes importantes para a reação de vulcanização são os aceleradores. Aceleradores são produtos que aumentam a taxa e a densidade de ligação cruzada durante a reação de vulcanização. Os aceleradores podem ser classificados tanto pelo grupo químico que pertence, como pela taxa de vulcanização que produz durante a reação [4]. A maioria dos aceleradores se enquadra em um dos oito grupos:

aldeídos (aceleradores lentos), tioureias, ditiocarbamatos (ultra aceleradores), xantatos (ultra aceleradores), guanidinas (aceleradores de taxa média), tiurams (semi-aceleradores), sulfenamidas (aceleradores rápidos), tiazóis (aceleradores rápidos) [3].

A prática da escolha de sistemas de aceleração binário é bem comum na indústria da borracha. Isso ocorre quando aceleradores secundários são adicionados aos aceleradores primários, com o propósito de aumentar a taxa de vulcanização e o grau de reticulação devido ao fenômeno do sinergismo, no qual uma combinação de aceleradores é sinérgica, ou seja, o efeito combinado é sempre mais poderoso do que os efeitos adicionados dos componentes individuais [4].

Os sistemas de aceleração básicos para EPDM consistem na utilização de um acelerador primário: tiazol; e aceleradores secundários: tiuram e ditiocarbomato. Grandes quantidades de ultra aceleradores (de 2 até 3 phr) são usadas no EPDM, isto é, quando comparado com borrachas mais altamente insaturadas [82].

A resistência ao *bloom* também é um fator que influencia na escolha de um sistema de aceleração. Quantidades limitadas de aceleradores mistos produzem menos *bloom* do que quantidades equivalentes de um único acelerador. A adição de polietileno glicol aumentará a solubilidade dos aceleradores, que também contribuirá para a inibição do bloom [82].

Por fim, o nível de enxofre utilizado na formulação, assim como o valor da razão acelerador/enxofre é frequentemente utilizado para classificar o sistema de vulcanização escolhido, podendo ser: convencional (CV), semi-eficiente (semi-EF) e eficiente (EF).[83] A Tabela 2 apresenta as composições dos sistemas de vulcanização CV, semi-EF e EF.

Tabela 2 – Composições dos sistemas de vulcanização CV, semi-EF e EF.

Tipo	Enxofre (S, phr)	Acelerador (A, phr)	Razão A/S
CV	2,0 – 3,5	1,2 – 0,4	0,1 – 0,6
Semi - EF	1,0 - 1,7	2,5 – 1,2	0,7 – 2,5
EF	0,4 – 0,8	5,0 – 2,0	2,5 - 12

Fonte : Ishiaku & Poh [83].

3.2.2. Vulcanização

Segundo Coran [39], o termo vulcanização pode ser definido como um processo realizado quimicamente para a formação de uma rede molecular reticulada, que ao sofrer uma deformação, aumenta a força de retração e reduz a quantidade de deformação permanente após a remoção da força, aumentando assim a elasticidade e reduzindo a plasticidade do material. Este processo é normalmente realizado aquecendo o polímero (misturado com agentes vulcanizantes) em um molde sob pressão [39].

O processo de reticulação, utilizando enxofre, ocorre quando há a substituição do átomo de hidrogênio alílico por pontes de enxofre, geralmente na presença de ativadores (ZnO e ácido esteárico) e aceleradores (TMTD, MBTS, CBS etc.). Como pode ser visto na Figura 12 [84], o acelerador (A') têm o papel de reagir com o íon de zinco, proveniente do ZnO e do ácido esteárico, e com o enxofre para gerar polissulfetos monoméricos (agente sulfurante ativo (A)), de estrutura $Ac-S_z-Ac$, na qual Ac é um radical orgânico derivado do acelerador [35]. Para fins de visualização, os hidrogênios ligados aos carbonos e nitrogênios, de todas as reações, foram suprimidos.

Figura 12 – Reação de formação do agente sulfurante ativo.

O agente sulfurante ativo interage com o EPDM para formar polissulfetos poliméricos (precursor da ligação cruzada B), de estrutura, $EPDM-S_z-Ac$ e fragmentos de acelerador (A_f). Esta reação está descrita na Figura 13, na qual k_1 é a constante cinética dessa reação [39].

Figura 13 – Reação de formação do polissulfeto polimérico

Na etapa seguinte, mostrada na Figura 14, as ligações covalentes entre átomos de enxofre do precursor da ligação cruzada sofrem uma cisão, gerando um precursor da ligação cruzada ativo (B^*), de estrutura, EPDM- S_x^* e outro fragmento de acelerador ativo (A_f^*). Nessa reação k_2 é a constante cinética [39].

Figura 14 – Reação de formação do precursor de ligação cruzada ativo.

Por fim, o precursor de ligação cruzada ativo reage com outra molécula de EPDM para gerar a ligação cruzada polissulfídica, EPDM- S_x -EPDM.[4] Esta etapa da reação de vulcanização está apresentada na Figura 15, na qual k_3 é a constante cinética dessa reação. Ao mesmo tempo, os fragmentos de acelerador ativo (A_f^*) competem com essa etapa da reação para formar novamente precursores de ligação cruzada (B), em uma rota na qual a cinética da reação é definida por k_4 . [39] A competição entre as reações está representada na Figura 15.

Figura 15 – Competição entre a reação de formação de ligação cruzada e de formação de precursor de ligação cruzada.

Em uma etapa subsequente, pode haver também a maturação das ligações cruzadas polissulfídicas, durante a qual ocorre, também, a dessulfurização e a decomposição dessas ligações cruzadas [36].

3.2.2.1. Caracterização da reação de vulcanização

Existem diferentes técnicas que podem ser utilizadas para estudar o processo de vulcanização. A técnica de reometria de disco oscilante (ODR) baseia-se no fato de que a rigidez do elastômero é proporcional à sua densidade de ligação cruzada. Podemos observar na Figura 16 a curva típica para um processo de reticulação por enxofre, com o uso de acelerador. Nessa curva notamos três regiões: a primeira região corresponde ao período de indução; a segunda região corresponde ao período de vulcanização; e a terceira região corresponde à maturação. Na região de maturação a curva pode se tornar constante, pode continuar subindo, indicando uma curva marchante, ou pode até decrescer, indicando reversão [36].

Figura 16 – Curva típica de reticulação por enxofre com acelerador, obtida pela técnica de ODR
Fonte: Adaptado de Siqueira e Soares [36].

Diversos são os parâmetros de vulcanização que podem ser obtidos por meio da curva de vulcanização, como por exemplo: torque máximo (M_H); torque mínimo (M_L); torque de um determinado momento do processo de vulcanização (M_t); tempo necessário para atingir 90 % da vulcanização (t_{90}); tempo de indução(t_i); e o grau de vulcanização (θ) do elastômero naquele exato momento, como mostra a equação 1 [3].

$$\theta = \frac{M_t - M_L}{M_H - M_L} \quad (1)$$

Arrillaga [85] relatou e discutiu a aplicação e utilidade de diferentes técnicas para caracterizar o comportamento de reticulação de compostos de borracha. Em seus estudos, os dados cinéticos obtidos por meio de ensaios de ODR, reômetria de cavidade oscilante (MDR) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), foram ajustados aos modelos matemáticos de Kamal[86] e Isayev[38]. A comparação entre os ajustes das curvas teóricas geradas pelos modelos, e das curvas obtidas por meio dos ensaios, permitiu verificar qual dos modelos pode representar melhor o comportamento de reticulação de compostos de borracha. Arrillaga [85] concluiu que, apesar das análises

reportarem valores próximos aos de ambos os modelos, a análise de ODR ficou mais fidedigna ao modelo de Kamal [86] enquanto a análise de MDR se aproximou mais dos valores do modelo de Isayev [38].

Outro fator importante a ser caracterizado é a densidade de ligação cruzada gerada pela reação da vulcanização. Esse dado pode ser obtido por meio do ensaio de inchamento. A técnica consiste na medida do aumento do volume das amostras devido a ação de solvente na borracha, aplicando a equação de Flory – Rehner [35,87], conforme descrito a seguir:

$$M_c = \frac{-\rho V_s V_r^{1/3}}{\ln(1-V_r) + V_r + X V_r^2} \quad (2)$$

Na qual, M_c , ρ e V_s são a massa molecular entre ligações cruzadas, a densidade do EPDM e o volume molar do solvente, respectivamente. V_r é a fração volumétrica da borracha inchada e X é o coeficiente de interação entre a rede elastomérica e o solvente, os quais são calculados segundo as equações 3 e 4, respectivamente [35,87,88]:

$$V_r = \frac{1}{1+Q_m} \quad (3)$$

$$X = \frac{(\delta_s - \delta_r) V_s}{RT} \quad (4)$$

Nas quais, Q_m , δ_s e δ_r são as massas de inchamento dos compostos no solvente e os parâmetros de solubilidade do solvente e da borracha, respectivamente. R e T são, respectivamente, a constante universal dos gases e a temperatura absoluta. Por fim, a densidade de ligação cruzada (ρ_l) é calculado usando a equação 5 [35,87,88].

$$\rho_l = \frac{1}{2M_c} \quad (5)$$

O mecanismo de difusão nas borrachas está essencialmente conectado à capacidade do polímero de fornecer caminhos para o solvente progredir na forma de vazios gerados aleatoriamente. À medida que a formação de vazios diminui, com a adição do GO, a absorção de solvente também diminui, o que leva a um aumento nos

valores de densidade de ligação cruzada [89]. Para evitar que os valores de densidade de ligação cruzada sejam influenciados pela concentração de carga, usa-se uma correção, na qual o volume ocupado pela carga é retirado do volume inicial do nanocompósito.

Heideman *et al.* [12] aplicou a equação de Flory – Rehner para, conforme mostrado na Figura 17, identificar o aumento da densidade de ligação cruzada em função do aumento da concentração de óxido de zinco no composto [12].

Figura 17 - Inchamento e densidade de ligação cruzada de compostos EPDM com diferentes concentrações de ZnO.

Fonte: Adaptado de Heideman *et al.* [12].

3.2.2.2. Modelos da cinética de vulcanização

A estrutura de rede tridimensional do elastômero será formada pela reação de vulcanização e definirá o grau e o tipo de estruturas de ligação cruzada, características importantes para se entender as propriedades do elastômero vulcanizado, como também suas possíveis aplicações [90]. Há muitos modelos empíricos na literatura que descrevem a reação de vulcanização [35,36,40,85].

3.2.2.2.1. Modelo de Isayev

Segundo Isayev [38], a vulcanização acontece em dois estágios. O primeiro estágio é o período de indução, no qual nenhuma reação ocorre. Com o fim do período de indução, a reação começa e prossegue com a variação da taxa de reticulação. Assim, qualquer descrição significativa do estado de reticulação na borracha deve levar em consideração o tempo de indução. O modelo matemático proposto por Isayev [38] para descrever a reação global, isotérmica, de vulcanização da borracha é expresso da seguinte forma:

$$\theta = \frac{k(t-t_s)^n}{1+k(t-t_s)^n} \quad (6)$$

Na qual, θ é o estado de vulcanização, k é a constante cinética para a vulcanização, t e t_s são o tempo e o tempo de indução, respectivamente, e n é a ordem da reação.

Para essa reação de enésima ordem, k representa a taxa de reação dependente da temperatura, obedecendo à conhecida equação de Arrhenius:

$$k = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (7)$$

Na qual, k , E , R e T são respectivamente, o fator de velocidade de reação, a energia de ativação, a constante universal dos gases e a temperatura absoluta. Além disso, k_0 representa a incidência de colisões moleculares que devem ser obtidas para o início da reação química.

A Figura 18 mostra as curvas de $\ln(k)$ pelo inverso da temperatura, descrita no estudo de Allahbakhsh *et al.* [35]. Nesse estudo, Allahbakhsh *et al.* [35] utilizaram o modelo de Isayev para determinar como diferentes concentrações de GO iriam interferir na energia de ativação da vulcanização do EPDM. Allahbakhsh *et al.* [35] notaram que a energia de ativação necessária para a reticulação diminuiu cerca de 150 kJ / mol na presença de 1 phr de GO e 70 kJ / mol na presença de 3 phr de GO, em comparação com o EPDM puro, chegando à conclusão que essa queda na energia de ativação deve-

se a melhoria na propriedade de transferência de calor proporcionada pelo GO, disperso na matriz de EPDM [35].

Figura 18 – Curvas de $\ln(k)$ em função do inverso da temperatura, para misturas com diferentes concentrações de GO.

Fonte: Allahbakhsh *et al.* [35]

3.2.2.2.2. Modelo de Coran

Coran [91] propôs um modelo que leva em consideração distintas etapas da vulcanização, para as concentrações iniciais da reação, de acordo com o esquema apresentado a seguir [91]:

Nas quais, A é o agente sulfurante ativo, B é o precursor de reticulação; B* é uma forma ativada de B; Vu é a ligação cruzada; α e β são parâmetros estequiométricos ajustáveis. k_1 , k_2 , k_3 e k_4 são constantes cinéticas de cada etapa da reação. Assim, para

determinar as constantes de cinética do modelo de Coran, foram propostas as seguintes equações:

$$\ln\left(1 - \frac{1}{\theta}\right) = tk_2 \quad (10)$$

$$k_1 t_{dis} - \ln k_1 = k_2 t_{dis} - \ln k_2 \quad (11)$$

$$k_2 t_{dis} = \frac{-\ln Z}{(1-Z)} \quad (12)$$

$$\frac{k_4}{k_3} = -\left(\frac{M_A U}{C_A}\right)\left(\frac{1}{\theta}\right)\ln\left(\frac{k_2 e^{k_1 t} - k_1 e^{k_2 t}}{k_2 - k_1}\right) \quad (13)$$

Em que, C_A é a concentração de aceleradores, U é o número de mols de ligações duplas por 100 g de elastômero e M_A é a massa molar do acelerador. O t_{dis} é o tempo requerido para a reação de reticulação tornar-se uma reação de primeira ordem. Para utilizar o modelo, Coran assume que $k_1/k_2 = Z$ [91].

A Figura 19 mostra a metodologia utilizada para obtenção do t_{dis} e de k_2 . O valor de t_{dis} é obtido no ponto em que a reta tangente encontra a curva na região linear, enquanto que o k_2 é obtido como o coeficiente linear da curva nessa região. Depois de se obter essas constantes, calcula-se o valor do produto $k_2 \cdot t_{dis}$. À partir do produto $k_2 \cdot t_{dis}$ obtém-se o valor de Z que satisfaça a equação 12. Com os valores de $k_2 \cdot t_{dis}$ e de Z , é possível obter-se k_1 utilizando a relação proposta por Coran: $k_1/k_2 = Z$ [36]. O modelo de Coran de reação de vulcanização é válido apenas para concentrações iniciais da reação [91]. Desta forma, para o cálculo da razão k_4/k_3 utiliza-se a média dos valores encontrados para cada θ , ou seja, $(M_t - M_i) / (M_h - M_i)$, de 0,10 até 0,15.

Figura 19 – Curva típica de $\ln(1 - \Delta M_t / \Delta M)$ em função do tempo, de acordo com o modelo de Coran.
Fonte: Sirqueira & Soares [36].

Sirqueira & Soares [36] utilizaram o modelo de Coran para analisar a influência que a inserção de copolímeros, funcionalizados com grupos compatibilizantes, exercem sobre a cinética de vulcanização de blendas de EPDM e borracha natural. Com esse modelo os autores conseguiram observar que copolímeros funcionalizados com anidrido favorecem a reação entre precursores de ligação ativo e aceleradores, indicado pelo aumento da razão k_4/k_3 . Por outro lado, a presença de copolímeros mercapto-funcionalizados resultou em menores valores de k_4/k_3 , indicando que a formação de reticulação foi favorecida [36].

3.3. Nanocompósitos de matriz elastomérica

Materiais poliméricos, apesar de apresentarem algumas características vantajosas, apresentam baixo desempenho, quando comparados a metais e cerâmicas, em algumas propriedades, como, por exemplo: resistência mecânica; resistência ao calor; aos raios UV e a intempéries; condutividade elétrica e térmica; e permeabilidade à gases [1,10].

Em muitos casos, o investimento em novas tecnologias permite sintetizar materiais poliméricos com melhores desempenhos. Entretanto, o custo do desenvolvimento de novos polímeros acaba sendo muito alto. Uma alternativa mais barata e rápida é a incorporação de carga em matrizes poliméricas, formando, assim, um compósito [3].

A literatura tem mostrado que algumas cargas, quando incorporadas em matrizes poliméricas, permitem, por exemplo, aumentar a resistência mecânica [14], proporcionar condutividade térmica [15], elétrica [16] e capacidade de barreira a gás [17].

Dependendo das dimensões dos aditivos sólidos ou cargas, os compósitos podem ser divididos em microcompósitos (carga com dimensões em escala micrométrica) e nanocompósitos (carga com pelo menos uma das dimensões menor que 100 nm). No caso dos microcompósitos, as cargas comuns são granulares (talco, carbonato de cálcio etc.) ou fibras (fibras de vidro, fibras de carbono, polimérica etc.). Compósitos ou microcompósitos convencionais, geralmente, requerem uma grande quantidade de carga para gerar mudanças importantes nas propriedades da fase que está sendo reforçada [92].

Nanocompósito é uma classe de nova geração de compósitos, exibindo pelo menos uma das dimensões em escala da ordem dos nanômetros, caracterizada, principalmente, pela grande área interfacial entre o polímero e a nanocarga. Uma das principais vantagens dos nanocompósitos é a possibilidade de alcançar melhorias significativas nas propriedades da fase que está sendo reforçada com a incorporação de pequenas quantidades de carga (até 5 % em massa). No entanto, o desempenho dos nanocompósitos depende do grau de dispersão e da qualidade da adesão entre os

constituintes, o que está relacionado, em parte, com as propriedades físico-químicas dos componentes e às condições de processamento [92,93].

3.3.1. Interface GO / EPDM

Entender a estrutura e as propriedades da interface e da região interfacial é extremamente importante para o correto controle e otimização das propriedades dos nanocompósitos poliméricos, pois esta região possui propriedades diferentes da matriz polimérica e, além disso, devido à grande área interfacial das nanopartículas, a região interfacial pode constituir um volume significativo do nanocompósito [94].

Dentre os fatores que serão determinantes para caracterizar a região interfacial podemos citar: a morfologia da nanopartícula; a interação entre polímero e partícula (atração ou repulsão); as ligações químicas entre as nanopartículas e o polímero; a concentração das nanopartículas; e a dispersão das nanopartículas [95].

A dispersão homogênea das nanopartículas é muito importante para otimizar a quantidade de área interfacial. Por esse motivo, deve-se evitar cargas que gerem forças de repulsão com a matriz. Entretanto, a literatura nos diz que mesmo quando não há características de atração ou repulsão entre matriz e partícula, pode haver forças de depleção que incentivam a aglomeração das partículas. Na maioria dos casos, quando as partículas são suficientemente pequenas, a força motriz entálpica para aglomeração é determinada, principalmente, pelas forças van der Waals [94,96,97].

À medida que as interações termodinâmicas são ajustadas entre a carga e o polímero, a estrutura química da região interfacial pode mudar. Isso pode ocorrer em matrizes elastoméricas quando o grau de vulcanização é impactado pela presença de nanopartículas [20]. Neste contexto, a região interfacial pode ser dominada por uma diferença na densidade de ligação cruzada, devido à adsorção preferencial do agente de vulcanização, ou ainda, a nanopartícula pode, em alguns casos, atuar como catalisador, aumentando a densidade de ligação cruzada e alterando a cinética de reticulação [98]. Por outro lado, há também a possibilidade de a presença de uma interface interromper a formação da rede de ligação cruzada durante a reticulação e, assim, diminuir a densidade de ligação. Ou ainda, segregar o agente de reticulação [99].

De acordo com os estudos de Wu *et al.* [40] os grupos hidroxila (-OH) e carboxila (-COOH) presentes no GO podem ser convertidos, após a reação com enxofre, nos grupos tiol (-SH), tioéster (-CSOR) e éster ditiocarboxílico (-CSSR). Esses grupos interagem com acelerador e enxofre, gerando, assim, espécies de polissulfetos que atacam os sítios insaturados e formam reticulações [35]. A Figura 20 reproduz a representação da estrutura em rede do EPDM (a) sem GO e (b) com GO, proposto no trabalho de Wu *et al.* [40].

Figura 20 - Representação da estrutura em rede do EPDM (a) sem GO e (b) com GO.
Fonte: Adaptado de Wu *et al.* [40].

Além de proporcionar ligações químicas, interferindo na reticulação dos polímeros, as nanopartículas podem também repelir ou atrair as cadeias poliméricas, modificando, assim, sua mobilidade. A mudança na mobilidade da interface, entre o polímero e nanopartícula, mudará a resposta, dependente do tempo do material, à perturbação externa. A resposta mecânica nos polímeros é dependente da taxa de deformação e exibe comportamento viscoelástico, uma vez que surge diretamente dos relaxamentos dependentes da mobilidade da cadeia. Assim, as interações fortes entre a matriz e a carga podem ter um efeito positivo, aumentando a resistência mecânica do

material e aumentando a temperatura de transição vítrea. Enquanto as interações fracas ou desfavoráveis entre a matriz e a carga podem ter um efeito plastificante, reduzindo a temperatura de transição vítrea [94].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos a metodologia e os materiais utilizados para a síntese das cargas (GO), para o processamento dos compostos de EPDM e dos nanocompósitos GO/EPDM. Também serão descritas as técnicas de caracterização empregadas para estudar os materiais.

A Figura 21 mostra as etapas de realização do trabalho e suas respectivas caracterizações. Inicialmente, o GO foi sintetizado e caracterizado. Diferentes métodos de dispersão das partículas de GO foram testados. Foi escolhido o melhor método de dispersão. Na sequência, a cinética de vulcanização do composto de EPDM e do nanocompósito GO/EPDM foi analisada, por meio dos modelos de Isayev e Coran. Por fim, as propriedades mecânicas dos compostos de EPDM e do nanocompósito GO/EPDM foram comparadas.

Figura 21 – Descrição das etapas de preparo e caracterização das amostras
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.1. Materiais

A grafita utilizada para a síntese do GO foi fornecida pela empresa Nacional de Grafite. Conforme a especificação do fabricante, a grafita utilizada, denominada de Grafmax FP 120, apresenta teor de carbono de 99,98 % m/m.

Para a produção do GO foram utilizados os seguintes reagentes químicos: ácido sulfúrico P.A. - H_2SO_4 ; persulfato de potássio P.A. - $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$; 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.S. - NaBH_4 ; e álcool etílico 99,5 % P.A. - $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. Os reagentes químicos foram adquiridos em empresas de produtos para laboratórios e utilizados como recebidos.

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

Os componentes utilizados para formulação dos compostos de EPDM foram: enxofre - S_8 ; óxido de zinco - ZnO ; ácido esteárico - $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$; N-ciclohexil,2-benzotiazol sulfenamida (CBS). Doados pela empresa Borrachas Esper. Além desses componentes, também foi utilizado óleo antioxidante (fenol estirenado) Protetox NS® fornecido pela empresa Proquitech.

4.2. Procedimento Experimental

4.2.1. Obtenção do GO pelo método de Hummers modificado

O primeiro processo para obtenção do GO foi a pré-oxidação da grafita. A Figura 22 ilustra o fluxograma de todas as etapas de pré-oxidação da grafita. Para a pré-oxidação da grafita, 30 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4), 5 g de persulfato de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 5 g de pentóxido de difósforo (P_2O_5) e 10 g de grafita (pó) foram misturados e agitados a uma temperatura de 80 °C por 6 horas. A Figura 23 mostra essa etapa de pré-oxidação da grafita. Após a mistura resfriar naturalmente até a temperatura ambiente, foi acrescentado 1 L de água deionizada e em seguida lavado por filtração até alcançar pH

de aproximadamente 7. A dispersão foi seca em estufa a 70 °C por 15 h. A Figura 24 mostra a etapa de neutralização e secagem da grafita pré-oxidada.

Figura 22 – Fluxograma das etapas de pré-oxidação da grafita.

Figura 23 – Etapa de pré-oxidação da grafita. a) Adição dos reagentes; b) Mistura e aquecimento a uma temperatura de 80 °C por 6 horas.

Figura 24 –Neutralização e secagem da grafita pré-oxidada: a) pH da dispersão antes de lavar; b)pH da dispersão após lavar; c) Grafite pré-oxidado seco.

A Figura 25 ilustra o fluxograma das demais etapas da síntese de GO. A grafita pré-oxidada foi adicionada a um banho de gelo com 460 mL de ácido sulfúrico e 5 g de nitrato de sódio, onde permaneceu por 30 min sobre agitação constante. Adicionou-se 30 g de permanganato de potássio, esta dispersão foi agitada em banho de gelo, por mais 30 min. Então, a dispersão foi aquecida a temperatura de 40 °C por 2 h. Depois do aquecimento, 920 mL de água deionizada foi inserida. Adicionou-se à dispersão resultante 50 mL peróxido de hidrogênio e agitou-se por mais 30 min, em seguida a dispersão foi filtrada. A Figura 26 mostra a agitação e a filtragem durante o método de Hummers para a síntese do GO. Após a filtragem, o soluto obtido foi inserido em 1000 mL de solução de ácido clorídrico (274 mL de HCl + 726 H₂O deionizada) e filtrado novamente. A dispersão foi envolvida em papel celofane e foi realizada diálise em água deionizada até alcançar o pH de aproximadamente 7. A dispersão neutralizada foi sonicada por 30 minutos e levado a centrifuga (2000 rpm – 15 min).

Figura 25 – Fluxograma da síntese do GO.

Figura 26 – a) Agitação e aquecimento durante o método de Hummers; b) Filtragem após a etapa de oxidação.

Para caracterização e adição do GO no compósito a dispersão centrifugada foi congelada e liofilizada. A Tabela 3 apresenta a nomenclatura que será utilizada ao longo deste trabalho para identificação as amostras obtidas.

Tabela 3 – Nomenclatura das amostras.

Nomenclatura	Descrição da amostra
GFT	Grafita
GO	Óxido de grafeno

4.2.2. Métodos de preparo dos nanocompósitos GO/EPDM

Para a dispersão das partículas de GO nas borrachas de EPDM foram avaliados quatro métodos de preparo, conforme descrito nos esquemas a seguir:

Método A – Mistura de GO liofilizado em borracha de EPDM.

O fluxograma que descreve o método A de adição do GO em EPDM está ilustrado na Figura 27. A dispersão de GO obtida pelo método de Hummers modificado foi congelada e liofilizada. O GO liofilizado foi misturado ao EPDM em misturador interno acoplado ao reômetro de torque (Haake/PolyLab900) Rheomix 600p, por 8 minutos a 140 °C, na proporção em massa de 1 parte de GO para 40 de EPDM.

Figura 27 – Fluxograma de adição do GO em EPDM pelo método A.

Método B – Mistura da dispersão do GO na borracha de EPDM dissolvida em tolueno.

O fluxograma que descreve o método B de dispersão do GO em EPDM está ilustrado na Figura 28. A dispersão de GO obtida pelo método de Hummers modificado

foi aquecida por 5 horas a 60 °C. O objetivo foi concentrar a dispersão por meio da evaporação lenta da água. A dispersão concentrada foi sonicada por meio de um ultrassom de ponteira (Sonics Vibracell VCX 750) com ponteira inteiriça de 19 mm por 1 hora a uma potência média de 55 W (amplitude de 70%). Concomitantemente, 10 g de EPDM foram misturados a 200 mL de tolueno e aquecido a 60 °C por 2 horas. 150 mL da dispersão concentrada foi misturada ao EPDM dissolvido em tolueno. A mistura foi aquecida em estufa a 60 °C durante 24 horas para completa evaporação do solvente. O material de EPDM e GO resultante foi misturado no misturador interno acoplado ao reômetro de torque (Haake/PolyLab900) Rheomix 600p, por 8 minutos a 140 °C. A concentração de GO no *masterbatch* final foi estabelecida por análise termogravimétrica.

Figura 28 – Fluxograma de adição do GO em EPDM pelo método B.

Os métodos A, C e D utilizaram GO liofilizado para se obter o *masterbatch*, o que possibilitou um controle preciso da concentração de GO. No entanto, no método B, a dispersão de GO em água foi misturada ao EPDM, dissolvido em tolueno. Para calcular a concentração do GO, no *masterbatch* proveniente do método B, foi utilizado a análise de TGA.

A Figura 29 mostra a comparação das curvas obtidas para o ensaio de TGA do EPDM e do *masterbatch*, obtido pelo método B. Nota-se que há 6 % de perda de massa

entre 100 e 400 °C para a curva do *masterbatch*. O mesmo não ocorre na curva do EPDM. Essa perda de massa inicial, deve ser atribuível, principalmente, a presença de água, tolueno e à grande decomposição dos grupos funcionais oxigenados instáveis, presentes nas folhas de GO (como grupos hidroxila e carboxílico, etc.) [100,101]. A principal perda de massa para as duas amostras ocorre entre 400 e 500 °C. O trabalho de Janković *et al.* [102] reporta o pico de degradação para o EPDM em 462 °C. Nota-se no final da curva que, enquanto o EPDM apresenta 0,64 % de massa residual, o *masterbatch* apresenta 8,65 %. Assim, para a formulação F-B, considerou-se que o *masterbatch* do método B possui 8 % de GO em massa.

Figura 29 – Comparação das curvas de TGA para o EPDM e o *masterbatch* do método B.

Método C – Mistura de *masterbatch* líquido em borracha de EPDM.

O fluxograma que descreve o método C de dispersão do GO no EPDM está ilustrado na Figura 30. Neste método, a dispersão de GO obtida pelo método de Hummers modificado foi congelada e liofilizada. 1 g de GO liofilizado foi misturado a 40 mL de óleo anti-oxidante (fenol estirenado) e sonicado por meio de um ultrassom de

ponteira (Sonics Vibracell VCX 750) com ponteira inteiriça de 19 mm por 1 hora a uma potência média de 55 W (amplitude de 70%). Essa dispersão foi misturada ao EPDM no misturador interno acoplado ao reômetro de torque (Haake/PolyLab900) Rheomix 600p, por 8 minutos a 140 °C, na proporção em massa de 0,5 parte de GO para 40 de EPDM.

Figura 30 – Fluxograma de adição do GO em EPDM pelo método C.

Método D – Mistura de GO liofilizado sonicado em tetraidrofurano (THF) na borracha de EPDM dissolvida em tolueno

O fluxograma que descreve o método D de adição do GO em EPDM está ilustrado na Figura 31. A dispersão de GO obtida pelo método de Hummers modificado foi congelada e liofilizada. 1 g do GO liofilizado foi misturado a 150 mL de THF e sonicado por meio de um ultrassom de ponteira (Sonics Vibracell VCX 750) com ponteira inteiriça de 19 mm por 1 hora a uma potência média de 55 W (amplitude de 70%). Concomitantemente, 10 g de EPDM foram misturados a 200 mL de tolueno e aquecido a 60 °C por 2 horas. O EPDM dissolvido e a dispersão de GO em THF foram misturados. A mistura foi aquecida em estufa a 60 °C durante 24 horas para completa evaporação do solvente. O processo foi repetido 4 vezes. As massas de EPDM e GO resultante foram misturadas no misturador interno acoplado ao reômetro de torque (Haake/PolyLab900) Rheomix 600p, por 8 minutos a 140 °C.

Figura 31 – Fluxograma de incorporação do GO em EPDM pelo método D.

A mistura de GO e EPDM obtida por todos os métodos foram denominadas *masterbatches*, estes foram incorporados em formulações e prensados a 170 °C por 10 minutos. As formulações estudadas para analisar o melhor método de dispersão do GO na borracha de EPDM estão descritas na Tabela 4. A cálculo de phr (*parts per hundred of rubber*), feito para indicar a concentração dos componentes nas formulações levou em consideração a concentração de EPDM no *masterbatch*.

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

Os compostos de EPDM e nanocompósitos de GO/EPDM foram processados em misturador aberto de cilindros, Mecanoplast, modelo C400, pré-aquecido a 60 °C. O elastômero foi previamente misturado durante 3 minutos. 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 descrita na Tabela 4.

Tabela 4 – Formulações utilizadas para analisar os diferentes métodos de incorporação do GO em EPDM.

Componentes	Formulações (phr)			
	F- A	F- B	F- C	F - D
EPDM Vistalon™ 6602	100	100	100	100
GO	0,5	0,5	0,5	0,5
Óxido de Zinco	5	5	5	5
Ácido Esteárico	2	2	2	2
Óleo antioxidante ^A	2	2	20	2
Enxofre	2	2	2	2
CBS ^B	1	1	1	1

A - Fenol estirenado (Protetox NS[®]) B - N-ciclohexil,2-benzotiazol sulfenamida

4.2.3. Processamento dos compostos de EPDM e nanocompósitos de EPDM/GO

As formulações estudadas para analisar a cinética de vulcanização e propriedades mecânicas dos compostos de EPDM e nanocompósitos GO/EPDM estão descritas na Tabela 5 e Tabela 6 respectivamente. Nessa etapa variou-se a concentração de acelerador (0,5/1,0/1,5) e de óxido de zinco (0,0/5,0). Como o principal objetivo do trabalho é a análise da cinética de vulcanização, foi decidido utilizar formulações com menor quantidade de componentes, além de sistema de aceleração de apenas um acelerador. O *masterbatch* de GO/EPDM utilizado foi processado pelo método D, conforme apresentado no item 4.2.2. O cálculo de phr feito para indicar a concentração dos componentes nas formulações levou em consideração a concentração de EPDM no *masterbatch*.

Os compostos de EPDM e nanocompósitos de GO/EPDM foram processados em misturador aberto de cilindros, Mecanoplast, modelo C400, pré-aquecido a 60 °C. O elastômero foi previamente misturado durante 3 minutos. 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 descrita na Tabela 5 e Tabela 6.

Tabela 5 – Formulações dos compostos de EPDM

Componentes	Formulações (phr)					
	F-5ZnO-0,5CBS	F-5ZnO-1CBS	F-5ZnO-1,5CBS	F-0ZnO-0,5CBS	F-0ZnO-1CBS	F-0ZnO-1,5CBS
EPDM Vistalon™ 6602	100	100	100	100	100	100
GO	0	0	0	0	0	0
Óxido de Zinco	5	5	5	0	0	0
Ácido Esteárico	2	2	2	2	2	2
Óleo antioxidante	2	2	2	2	2	2
Enxofre	2	2	2	2	2	2
CBS	0,5	1,0	1,5	0,5	1,0	1,5
A - Fenol estirenado (Protetox NS®)			B - N-ciclohexil,2-benzotiazol sulfenamida			

Tabela 6 – Formulações dos nanocompósitos de GO/EPDM

Componentes	Formulações (phr)					
	FGO-5ZnO-0,5CBS	FGO-5ZnO-1CBS	FGO-5ZnO-1,5CBS	FGO-0ZnO-0,5CBS	FGO-0ZnO-1CBS	FGO-0ZnO-1,5CBS
EPDM Vistalon™ 6602	100	100	100	100	100	100
GO	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Óxido de Zinco	5	5	5	0	0	0
Ácido Esteárico	2	2	2	2	2	2
Óleo antioxidante ^A	2	2	2	2	2	2
Enxofre	2	2	2	2	2	2
CBS ^B	0,5	1,0	1,5	0,5	1,0	1,5
A - Fenol estirenado (Protetox NS®)			B - N-ciclohexil,2-benzotiazol sulfenamida			

4.3. Caracterização das amostras

4.3.1. Espectroscopia Raman

Os ensaios de espectroscopia Raman foram realizados na amostra liofilizada de GO e na grafite. Ao menos 3 espectros foram obtidos para cada amostra, utilizando um espectrômetro Raman da marca WITEC, modelo Confocal Raman Microscope Alpha 300 R, com comprimento de onda verde de 532 nm e 45 mW, localizado no Laboratório de Micro Eletrônica (LME) – da Escola Politécnica da USP (EPUSP), no Grupo de Novos Materiais de Dispositivos (GNMD).

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

As amostras de GO, após etapa de liofilização, foram analisadas por espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho, utilizando um equipamento marca Thermo Scientific modelo Nicolet iS10, com resolução de 4 cm^{-1} . As amostras foram analisadas utilizando a técnica de reflectância total atenuada (ATR), no Laboratório de Análises Químicas (LAQ) do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT).

4.3.3. Espectroscopia de infravermelho em microscopia de força atômica (AFMIR)

As análises de topografia e espectroscopia foram feitas no Microscópio Óptico de Digitalização de Campo Próximo e Microscópio de Força Atômica com auxílio do sistema Anasys NanoIR2-s do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNnano) localizado no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações (CNPEM/MCTIC). A preparação da amostra foi feita utilizando a dispersão de GO, que foi diluída e gotejada sobre superfície de ouro, onde ficou em estufa por 12 horas.

4.3.4. Microscopia de força atômica (AFM)

As análises de microscopia topográfica e de perfil topográfico do GO, foram realizadas por meio do Microscópio de Força Atômica modelo MultiMode VIII (BRUKER)

do LNNano, localizado no CNPEM/MCTIC. A preparação da amostra foi feita utilizando a dispersão de GO, que foi diluída e gotejada sobre superfície de mica, onde ficou em estufa por 12 horas.

4.3.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O GO liofilizado, o composto de EPDM vulcanizado (F-5ZnO-1CBS) e o nanocompósito GO/EPDM vulcanizado (FGO-5ZnO-1CBS) foram ensaiados por MEV no equipamento 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. Usou-se tensão de aceleração de 5 kV e 10 kV analisando os elétrons secundários.

4.3.6. Análise termogravimétrica (TGA)

A borracha de EPDM pura e o *masterbatch* obtido pelo método B, descrito no capítulo 4.2.2, foram submetidos a análise termogravimétrica. Foi utilizado um equipamento da marca TA *Instruments* modelo Q50, no LAQ do IPT. A rampa de aquecimento do ensaio foi de 20.00 °C/min, de 20 °C até 900 °C. O ensaio foi realizado em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min.

4.3.7. Reometria de disco oscilatório (ODR)

Todas as formulações do composto de EPDM e do nanocompósito GO/EPDM foram submetidas ao ensaio de reometria de disco oscilatório (ODR) em um equipamento da marca TEAM, seguindo a norma ASTM D2084, nas temperaturas de 160 °C, 170 °C e 180 °C, durante 60 minutos. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Processamento de Polímeros localizado no PMT da EPUSP.

4.3.8. Ensaio de Inchamento

O ensaio de inchamento foi realizado em todas as formulações dos compostos de EPDM e do nanocompósitos GO/EPDM, vulcanizadas em prensa. O tempo de vulcanização utilizado foi o T₉₀ das formulações com ZnO. Os corpos de prova foram pesados e então submerso em decalina por 72 horas. Após o período submerso, foram

pesados novamente e então colocados em estufa a 60 °C por mais 72 horas. Depois do período de estufa os corpos de prova foram pesados novamente. Os resultados obtidos foram submetidos a equação de Flory – Rehner, conforme apresentado na Equação 2 do capítulo 3.2.2.1, com correção para o volume de GO presente nas amostras do nanocompósito. O parâmetro de solubilidade do solvente δ_s e do polímero δ_p utilizados foram 8,8 (cal/cm)^{1/2} e 8,1 (cal/cm)^{1/2}, respectivamente[32].

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados, primeiramente, os resultados de caracterização da GFT e do GO. Também serão apresentados os resultados de reometria e cinética de vulcanização dos compostos de EPDM e dos nanocompósitos GO/EPDM.

5.1. Caracterização do GO

5.1.1. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma das técnicas mais importantes para detectar e distinguir as propriedades do grafeno. Esta técnica pode fornecer informações úteis e expor dados associados ao grafeno, como por exemplo, o número de camadas, a quantidade de bordas e de defeitos [71].

A Figura 32 mostra curvas obtidas por Espectroscopia Raman das amostras da grafita (GRF) e do óxido de grafeno (GO). Nota-se a presença de bandas D (1350 cm^{-1}), G (1580 cm^{-1}) e 2D (2690 cm^{-1}). A banda G, centrada em aproximadamente 1580 cm^{-1} , é atribuída aos modos de estiramento C=C das estruturas gráficas, enquanto a banda D, normalmente centrada em aproximadamente 1350 cm^{-1} , é comumente associada às falhas na estrutura em rede das ligações sp^2 e às bordas [73,74]. Mostra-se na Figura 33 a comparação dos espectros Raman das amostras para os números de onda entre 1200 e 1800 cm^{-1} . Nesta faixa, apenas as bandas D e G estão presentes e a relação entre bandas pode ser melhor observada. Childres *et al.* [72] compararam curvas obtidas por espectroscopia Raman, das bandas D e G, para a grafita, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido, obtendo curvas com perfis similares às obtidas neste trabalho. Nota-se, na Figura 33, que na curva da amostra de grafita, há predominância da banda G. Este comportamento é atribuído a ordem apresentada pelo empilhamento das folhas na estrutura cristalina gráfica e, portanto, indica o predomínio das ligações sp^2 . Após o processo de oxidação da grafita, é possível notar o aumento da intensidade da banda D, devido à presença de ligações de heteroátomos na estrutura das folhas, alterando algumas ligações sp^2 para ligações sp^3 . Também é possível observar o alargamento e

diminuição da banda G, resultado do aumento da desordem na estrutura gráfica [75]. Isso também pode ser observado devido ao aumento da razão de intensidade I_D/I_G em comparação à GRF, indicando a diminuição do tamanho médio do domínio sp^2 e, conseqüentemente, o aumento da quantidade de novos domínios com maior densidade de defeitos e/ou bordas das folhas, devido ao processo de oxidação da grafita [75,103,104]. Com base nesses resultados podemos concluir que houve uma real oxidação da grafita e, conseqüentemente, formação de GO [71,74,75].

Figura 32 – Curvas obtidas por espectroscopia Raman das amostras GRF e GO.

Figura 33 – Curvas obtidas por espectroscopia Raman, para os números de onda entre 1200 e 1800 cm^{-1} , e comparação entre a razão I_D/I_G para as amostras GRF e GO.

Nas curvas completas, mostradas na Figura 32, também é possível observar uma pequena banda próximo a 2700 cm^{-1} , conhecida como banda 2D, característica de materiais gráfiticos e relacionada à estrutura bidimensional do material [71,74,75]. Há uma mudança significativa na forma e intensidade da banda 2D do grafeno em comparação à grafita. A banda 2D da grafita consiste em dois componentes. Uma única folha de grafeno apresentaria uma única e nítida banda, cerca de quatro vezes mais intensa que a banda G [74]. É fácil notar a presença de dois componentes relacionados a banda 2D da grafita, no entanto, na curva do GO, não é possível identificar uma banda em 2700 cm^{-1} . Isso ocorre porque, diferente da banda D, que é ativada apenas na

presença de defeitos, a banda 2D é ativada na ausência de defeitos [59]. Logo, a presença de grupos oxigenados nas folhas do GO inibe a formação da banda 2D.

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

A Figura 34 mostra os espectros da espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das amostras de GRF e GO. A atribuição provável das principais absorções FTIR reportadas na Figura 34 é apresentada na Tabela 7.

Figura 34 – Curvas obtidas por FTIR das amostras GO e GRF.

A análise de FTIR permite determinar a fração da radiação eletromagnética, incidente na amostra, que será absorvida ou transmitida em cada frequência. A frequência ou comprimento de onda da absorção ou transmissão vai depender das

massas relativas dos átomos, das forças das ligações e do arranjo estrutural dos átomos no composto [75]. Como pode ser observado na Figura 34, o espectro de FTIR da amostra GRF é caracterizado pela ausência de bandas significativas, indicando a inércia química da amostra da grafita [105]. Por outro lado, o espectro de FTIR da amostra GO apresenta diversas bandas indicando a presença de vários grupos funcionais. A banda larga e intensa próxima a 3430 cm^{-1} está presente devido às vibrações de estiramento da ligação de hidroxila (O-H). O estiramento do grupo carbonila (C=O) aparece em 1732 cm^{-1} , o estiramento das ligações duplas em compostos aromáticos (C=C) está presente em 1623 cm^{-1} , em 1170 cm^{-1} aparece a banda referente ao estiramento de grupos epóxidos (C-O-C), em 1050 cm^{-1} é possível observar a banda referente a estiramento de grupos alcóxi (C-O) e em 960 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação de carbono e hidrogênio (C-H), em carbonos com orbital sp^2 [105,106].

Tabela 7 - Atribuição das principais bandas presentes no espectro FTIR do GO.

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição
3430	Estiramento (O-H) [75,107]
1732	Estiramento C=O em -COOH [75,107]
1623	Estiramento C=C dos anéis aromáticos [75,107]
1170	Estiramento C-O-C em grupos epóxidos [75,107]
1050	Estiramento C - O [75,107]
960	Estiramento C-H sp^2 [75,107]

Para uma análise mais detalhada das bandas referentes ao estiramento C=O em -COOH (1732 cm^{-1}) e ao estiramento C=C dos anéis aromáticos (1623 cm^{-1}) foi realizado o ensaio de espectroscopia de infravermelho com base em microscopia de força atômica (AFMIR). De forma análoga à estabelecida por FTIR, a AFMIR é capaz de identificar e caracterizar um composto químico por meio de sua resposta vibracional, no entanto, com uma resolução espacial nanométrica. Seu funcionamento baseia-se na excitação óptica da amostra usando fonte de laser sintonizável. Assim, a amostra vibrará por causa de sua expansão térmica e essa vibração será detectada pela ponta do AFM. A amplitude da vibração da ponta será proporcional à absorção de luz neste comprimento de onda

específico. Analisando a vibração da ponta em função do comprimento de onda de excitação, podemos obter um espectro infravermelho do material da amostra [77].

Nessa caracterização, 2 pontos de regiões diferentes da mesma amostra foram analisados. Os dois pontos da amostra de GO e seus respectivos espectros são mostrados na Figura 35. Nota-se claramente a presença das duas bandas, do estiramento C=O em -COOH (1732 cm^{-1}) e do estiramento C=C dos anéis aromáticos (1623 cm^{-1}). Os espectros encontrados para os dois pontos das mesmas amostras mantiveram perfil semelhante, indicando que os perfis obtidos representam o comportamento geral da amostra. Assim como era esperado, os resultados dos espectros de AFMIR confirmaram os resultados de FTIR.

Figura 35 – Ensaio de espectroscopia de infravermelho com base em microscopia de força atômica (AFMIR) para a amostra de GO

5.1.3. Microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica

As análises da morfologia das partículas de GO foram feitas por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM). A Figura 36 mostra uma imagem de MEV das partículas de GO com aumento de 1500

vezes. Nota-se a presença de algumas folhas de GO com espessura em escala nanométrica e largura de dezenas de micrometros.

Figura 36 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra de GO.

Para analisar a dimensão das espessuras da amostra de GO e o número de camadas presente em cada amostra, foi realizado análise de AFM. A Figura 37 a) e b) mostram a microscopia de força atômica da topografia da amostra de GO e o gráfico de perfil de altura, respectivamente. A microscopia de força atômica (AFM) utiliza a interação de van der Waals entre a amostra e uma ponta afiada (raio da ponta

aproximadamente 10 nm) para mapear em escala nanométrica a superfície das amostras [77].

a)

b)

Figura 37 – Microscopia de força atômica da amostra de GO: a) Topografia de área com 5x5 μm da dispersão de GO sobre substrato de mica; b) Perfil topográfico das linhas 1, 2 e 3 apresentadas em a)

Ao observar as imagens apresentadas nas Figura 37 a) e b) notamos a presença de folhas de óxido de grafeno empilhadas, formando uma estrutura de aproximadamente

3 μm de largura. A análise do perfil topográfico das linhas 1, 2 e 3, ilustrada na Figura 37 b), indica que essa estrutura possui aproximadamente 2 nm de espessura. Segundo Geim e Novoselov[41], as folhas de grafeno, a partir de 10 camadas, perdem sua estrutura eletrônica e se aproximam da estrutura da grafite (3D). O espaçamento entre as camadas da grafite é de aproximadamente 0,34 nm, e quando as folhas de grafeno possuem grupos oxigenados entre as camadas [78], o espaçamento pode atingir valores próximos a 0,76 nm [108]. Assim, a estrutura apresentada na Figura 37 a) deve possuir entre 2 (com grupos oxigenados) e 6 (sem grupos oxigenados) camadas, podendo, portanto, ser considerada uma estrutura de grafeno multi-camadas [109].

5.2. Cinética de vulcanização da borracha de EPDM

A Tabela 8 apresenta os valores, fornecidos pelo ensaio de reometria de disco oscilatório (ODR), do torque mínimo (M_l), torque máximo (M_h), da diferença entre M_h e M_l (ΔM), tempo necessário para que ocorra 90 % de reticulação (T_{90}) e do tempo requerido para a reação de reticulação tornar-se uma reação de primeira ordem (t_{dis}), para as formulações do composto de EPDM em diferentes temperaturas de vulcanização.

A Figura 38 mostra a comparação entre os ensaios de ODR de formulações: a) na presença de ZnO, com diferentes concentrações de acelerador, em uma única temperatura; b) na presença de ZnO, com a mesma concentração de acelerador, em diferentes temperaturas; c) na ausência de ZnO, com diferentes concentrações de acelerador, em uma única temperatura; d) na ausência de ZnO, com a mesma concentração de acelerador, em diferentes temperaturas. Os ensaios de ODR para as demais formulações estão apresentadas no apêndice A deste trabalho.

Nota-se, ao observar as curvas da Figura 38 b) e d), que, assim como é esperado, as reações de vulcanização são favorecidas com o aumento da temperatura do sistema. Por outro lado, o comportamento da curva a), indica que, o aumento da concentração de acelerador na formulação, não necessariamente favorece a reação. Esse comportamento é confirmado ao verificar, na Tabela 8, o t_{dis} das formulações a 160 °C na presença de ZnO.

Tabela 8 – Valores do torque mínimo (M_l), torque máximo (M_h), diferença entre M_h e M_l (ΔM), tempo necessário para que 90 % da reticulação ocorra (T_{90}) e tempo requerido para a reação de reticulação tornar-se uma reação de primeira ordem (t_{dis}), para as formulações sem GO, obtidas pelo ensaio de ODR.

Formulação	Temperatura °C	t_{dis} min	t_{90} min	Torque máximo N.m (lb.in)	Torque mínimo N.m (lb.in)	ΔM N.m (lb.in)
F-5ZnO- 0,5CBS	160	9,8	31,8	4,7 (42,0)	1,2 (10,3)	3,6 (31,7)
	170	4,7	19,1	5,0 (44,1)	1,2 (10,4)	3,8 (33,7)
	180	3,3	11,5	5,1 (44,8)	1,2 (10,5)	3,9 (34,3)
F-5ZnO- 1CBS	160	13,8	26,0	4,8 (42,9)	1,2 (10,3)	3,7 (32,6)
	170	7,1	12,7	5,0 (44,0)	1,1 (9,8)	3,9 (34,2)
	180	3,8	8,4	5,1 (45,0)	1,1 (9,7)	4,0 (35,3)
F-5ZnO- 1,5CBS	160	13,3	25,6	5,1 (45,1)	1,1 (10)	4,0 (35,1)
	170	7,3	14,5	5,2 (45,7)	1,1 (9,7)	4,1 (36,0)
	180	4,3	8,4	5,2 (46,0)	1,1 (9,7)	4,1 (36,3)
F-0ZnO- 0,5CBS	160	9,3	12,3	2,0 (17,5)	1,2 (10,5)	0,8 (7,0)
	170	5,6	7,5	2,0 (17,9)	1,1 (10,0)	0,9 (7,9)
	180	3,8	5,2	1,9 (17,3)	1,0 (9,3)	0,9 (8,0)
F-0ZnO- 1CBS	160	10,7	12,7	2,6 (22,7)	1,1 (10,1)	1,4 (12,6)
	170	6,3	7,4	2,5 (22,5)	1,1 (9,6)	1,5 (12,9)
	180	4,2	4,8	5,6 (22,9)	1,0 (9,3)	1,5 (13,6)
F-0ZnO- 1,5CBS	160	11,9	14,3	2,8 (25,2)	1,1 (10,1)	1,7 (15,1)
	170	7,3	8,3	2,9 (25,3)	1,1 (9,4)	1,8 (15,9)
	180	4,9	5,6	2,9 (25,9)	1,0 (8,9)	1,9 (17,0)

Figura 38 - Curvas do ensaio de ODR das formulações: a) F-5ZnO-0,5CBS, F-5ZnO-1CBS e F-5ZnO-1,5CBS à 170 °C; b) F-5ZnO-1CBS nas temperaturas de 160 °C, 170 °C e 180 °C; c) F-0ZnO-0,5CBS, F-0ZnO-1CBS e F-0ZnO-1,5CBS à 160 °C; d) F-0ZnO-1CBS nas temperaturas de 160 °C, 170 °C e 180 °C.

Segundo Coran [91], a reação de vulcanização é influenciada pela proporção óxido de zinco / acelerador presente na mistura. Logo, é possível verificar na Figura 38 c), e na Tabela 8, que, retirando-se o óxido de zinco da formulação e aumentando-se a concentração de acelerador, o t_{dis} passa a aumentar.

A adição de concentrações maiores de CBS provocou o aumento do tempo para iniciar a vulcanização e o aumento da taxa de reticulação (inclinação da região linear da curva de vulcanização). Isso ocorreu pois, os aceleradores do grupo das sulfenamidas aumentam o tempo de indução e a taxa de vulcanização [4].

Outro dado importante obtido nos ensaios de ODR é o ΔM . Sabemos que o aumento de torque, durante a reação de vulcanização, é gerado pelo aumento de densidade de ligações cruzadas. Desse modo, o ΔM nos permite comparar níveis de densidade de ligação cruzada entre os compostos [110]. Assim, ao verificar os dados da Tabela 8 de compostos na mesma temperatura, nota-se maiores valores de ΔM em formulações com maiores valores de acelerador.

A Figura 39 e a Tabela 9 mostram os resultados de análise de inchamento para os compostos de EPDM, vulcanizados a 170 °C. Esses resultados corroboram com a tendência de aumento de densidade da ligação cruzada estabelecida pela comparação entre ΔM . Ou seja, as formulações com maiores concentrações de acelerador tendem a apresentar maiores valores de densidade de ligação cruzada.

Tabela 9 - Densidade de ligação cruzada dos compostos de EPDM vulcanizados a 170 °C.

Amostra	F-5ZnO- 0,5CBS	F-5ZnO- 1CBS	F-5ZnO- 1,5CBS	F-0ZnO- 0,5CBS	F-0ZnO- 1CBS	F-0ZnO- 1,5CBS
Dens. de ligação cruzada (10^{-5} mol/cm ³)	3,7	3,7	4,6	0,08	0,32	0,36
Desvio Padrão (10^{-5} mol/cm ³)	0,07	0,08	0,09	0,012	0,008	0,002

Figura 39 – Densidade de ligação cruzada dos compostos de EPDM

Os dados obtidos por meio do ensaio de ODR foram também utilizados para fornecer os dados requeridos para os cálculos nos modelos de Coran [91] e Isayev [38]. Esses dados, assim como as constantes obtidas pelos modelos, estão apresentados no apêndice B deste trabalho.

A Figura 40 mostra as curvas de conversão da reação de vulcanização em função do tempo das formulações F-5ZnO-1CBS e F-0ZnO-1CBS a 170 °C. A linha vermelha representa os valores teóricos ajustados ao modelo de Isayev (equação 7). As curvas das demais formulações, estão apresentadas no apêndice C deste trabalho. Com essa curva é possível notar que o valor teórico do modelo de Isayev se ajusta adequadamente aos resultados do ensaio, obtendo coeficiente de correlação superior a 98 % para todas as amostras.

Figura 40 - Conversão da reação em função do tempo das formulações F-5ZnO-1CBS e F-0ZnO-1CBS a 170 °C.

A partir dos valores da constante cinética da reação global (k), obtidos por meio do modelo teórico de Isayev para as três temperaturas (160, 170 e 180 °C), foi possível traçar a linha de tendência no gráfico de $\ln(k)$ em função de $1000/T$, mostrado no apêndice D deste trabalho. O coeficiente angular da curva de tendência deste gráfico permite calcular, por meio da equação 8, apresentada em 3.2.2.2.1, a energia de ativação da reação de vulcanização. Os valores de k e da energia de ativação e das formulações dos compostos estão apresentados na Tabela 10.

Os valores apresentados na Tabela 10 permitem identificar a redução da energia de ativação das formulações com ZnO, em relação as formulações que não possuem ZnO. Isso é esperado pois, o aumento na concentração de íon zinco (Zn^{++}) disperso e disponível, causa um aumento na taxa geral das reações predecessoras à formação de agente sulfurante ativo (A) [4]. A Figura 41 mostra a reação entre o acelerador (A') e íon zinco disperso (Zn^{++}), formando um intermediário de agente sulfurante ativo ($A'Zn^{++}$), na

qual $A'Zn^{++}$ é bem mais reativa que A' [91]. Para fins de visualização, os hidrogênios ligados aos carbonos e nitrogênios, de todas as reações, foram suprimidos.

Tabela 10 – Constante cinética (k) e energia de ativação (E_a) das formulações do composto de EPDM.

Formulação	Temperatura (° C)	k (min ⁻¹)	E_a (KJ/mol)
F-5ZnO-0,5CBS	160	$2,71 \cdot 10^{-3}$	308,4
	170	$4,29 \cdot 10^{-2}$	
	180	$1,17 \cdot 10^{-1}$	
F-5ZnO-1CBS	160	$6,03 \cdot 10^{-6}$	712,1
	170	$1,78 \cdot 10^{-3}$	
	180	$3,65 \cdot 10^{-2}$	
F-5ZnO-1,5CBS	160	$1,76 \cdot 10^{-5}$	532,5
	170	$1,46 \cdot 10^{-3}$	
	180	$1,18 \cdot 10^{-2}$	
F-0ZnO-0,5CBS	160	$2,22 \cdot 10^{-7}$	909,3
	170	$4,40 \cdot 10^{-4}$	
	180	$1,49 \cdot 10^{-2}$	
F-0ZnO-1CBS	160	$4,58 \cdot 10^{-11}$	1305,4
	170	$6,03 \cdot 10^{-7}$	
	180	$3,98 \cdot 10^{-4}$	
F-0ZnO-1,5CBS	160	$3,17 \cdot 10^{-8}$	696,2
	170	$8,89 \cdot 10^{-8}$	
	180	$1,70 \cdot 10^{-4}$

Figura 41- Reação entre o acelerador (A') e íon de zinco disperso (Zn^{++}) formando um intermediário de agente sulfurante ativo ($A'Zn^{++}$)

Com o intuito de analisar cada etapa da vulcanização do composto de EPDM, foi utilizado o modelo de Coran [91]. Para melhor compreensão da reação, algumas etapas

serão apresentadas neste capítulo separadamente. No entanto, as rotas completas da reação de vulcanização, com e sem ZnO, proposto por Coran, estão descritas no Apêndice E.

Utilizando as equações do item 3.2.2.2.2, obteve-se os valores da constante cinética k_1 , em função da temperatura, para as formulações com ZnO, como mostra a Figura 42. Esta constante tem relação direta com o tempo necessário para a reação de reticulação tornar-se uma reação de primeira ordem. Nota-se, no entanto, nas formulações com ZnO, maiores valores de k_1 para menores concentrações de aceleradores.

Figura 42 - Constante cinética k_1 em função da temperatura, para as formulações do composto de EPDM com ZnO.

Os maiores valores de k_1 , em menores concentrações de CBS, ocorrem pela maior proporção de óxido de zinco/acelerador nas formulações com menor quantidade de acelerador. Para correta compreensão desse comportamento é necessário a análise das rotas de formação do precursor de ligação cruzada. Coran [39] estabelece semirreações para essa etapa, cada etapa terá uma constante cinética referente a sua

reação, logo, k_1 será a soma das constantes de cada etapa do início da vulcanização até a formação do precursor de ligação cruzada (B). A Figura 43 mostra a reação entre o acelerador (A') e íon de zinco (Zn^{2+}) formando um intermediário de agente sulfurante ativo ($A'Zn^{2+}$), que é uma forma mais reativa do que o acelerador (A'). Nota-se que a interação entre o intermediário de agente sulfurante ativo ($A'Zn^{2+}$) e um agente sulfurante sem zinco (A'') resulta em um produto com agente sulfurante ativo ($A''Zn^{2+}$). Tanto A'' como $A''Zn^{2+}$ são agentes sulfurantes e podem agir para formação do precursor de ligação cruzada, com rotas independentes. As semirreações desta etapa da reação estão caracterizadas pela constante cinética k'_1 [91].

Figura 43 – Rotas intermediarias de formação de agentes sulfurantes.

Na sequência tanto A'' como $A''Zn^{2+}$ interagem com a molécula de EPDM para formar o precursor de ligação cruzada (B). A Figura 44 mostra duas rotas de formação para o precursor de ligação cruzada. A rota da esquerda acontece sem a participação do zinco, tendo o A'' como reagente e formando um precursor de ligação cruzada identificado como B_1 , além de alguns fragmentos de acelerador. A rota da direita parte do reagente $A''Zn^{2+}$ e forma um precursor de ligação cruzada identificado como B_2 , além de também formar fragmentos de acelerador. A constante cinética dessa etapa está representada por k_1'' . Tanto B_1 como B_2 reagirão posteriormente pra formar precursores de ligação cruzada ativos.

Figura 44 – Rotas intermediárias de formação de precursores de ligação cruzada [4,91].

Segundo Coran [91], alguns fragmentos de acelerador (A_f), como por exemplo o fragmento de CBS liberado na formação de B, podem retirar o íon de zinco de A'Zn²⁺ formando A' e, desta forma, diminuindo a concentração de A'Zn²⁺ no sistema. Como os intermediários são mais reativos do que o acelerador (A'), é provável que A' reaja para formar o agente sulfurante (A''), mas reagirá mais lentamente do que o intermediário A'Zn²⁺ para formação de agente sulfurante ativo (A''Zn²⁺). Deste modo, como a formação dos intermediários controla a taxa para a formação de precursor de ligação cruzada (B) e a concentração do intermediário [A'Zn²⁺] está mais relacionada a concentração do íon [Zn²⁺] do que do produto dos reagentes [Zn²⁺][A'], o aumento da proporção de óxido de zinco/acelerador na formulação induz o aumento de k_1 [91].

A Figura 45 mostra a constante cinética k_2 em função da temperatura para as formulações com ZnO. Segundo Coran [91], as constantes k_2 são obtidas a partir dos coeficientes angulares das retas, posteriores ao período de indução, descritas pelas

equações do capítulo 3.2.2.2.2. Esta constante caracteriza a conversão das espécies precursores de ligação cruzada (B) em precursores de ligação cruzada ativos (B*) [36].

Figura 45 – Constante cinética k_2 em função da temperatura, para as formulações do composto de EPDM com ZnO.

Os resultados mostrados na Figura 45 indicam que os valores de k_2 tendem a aumentar em função da concentração de acelerador e da temperatura do ensaio. A Figura 46 mostra as rotas de dissociação do precursor de ligação cruzada com íon Zn^{++} (B_2) e sem do íon Zn^{++} (B_1), para formar o precursor de ligação cruzada ativo (B_2^* e B_1^*) e o fragmento de acelerador ativo (A_f^*). A presença do íon Zn^{++} ligado ao precursor de ligação cruzada (B_2) dificulta o processo de dissociação do fragmento de acelerador (A_f^*) de B_2 , para a formação do precursor de ligação cruzada ativo (B_2^*). Logo, o aumento da proporção de óxido de zinco/acelerador induz o aumento da proporção de B_2 em relação a B_1 , como B_2 se dissocia do fragmento de forma mais lenta que B_1 ocorre a diminuição de k_2 [91].

Figura 46 - Rota de reação intermediária do precursor de ligação cruzada (B) para a formação de precursor de ligação cruzada ativo (B^*) [4,91].

Por fim, as constantes k_3 e k_4 , não são matematicamente encontradas de forma isolada, entretanto, através das equações do item 3.2.2.2.2, é possível estabelecer a razão entre as duas. A Figura 47 mostra os valores da razão k_4/k_3 em função da temperatura para as formulações com ZnO. Os pontos mostrados na Figura 47 indicam que a razão k_4/k_3 diminui com o aumento da concentração de acelerador na formulação. Esta razão estabelece a competição entre dois processos mostrados na Figura 48. O primeiro processo é o da reação entre o precursor de ligação cruzada ativo (B^*) e o EPDM, que resulta na formação de ligações cruzadas, a constante cinética dessa etapa da reação é representada por k_3 . O outro processo é a reação entre o fragmento de acelerador ativo (A_f^*) e o EPDM, que resulta no precursor de ligação cruzada (B_1) ou em moléculas que não atuam como precursor de ligação cruzada. Outra rota alternativa, na presença de Zn^{++} , é a reação entre o precursor de ligação cruzada ativo, B_2^* , e o agente sulfurante (A''), que resulta em precursor de ligação cruzada (B_1) e fragmentos de acelerador, como descrito na Figura 49. A constante cinética dessas possíveis rotas de reação é representada por k_4 [36].

Figura 47 – Razão k_4/k_3 em função da temperatura, para as formulações dos compostos de EPDM com ZnO.

Figura 48 - Rotas de reação intermediária do precursor de ligação cruzada ativo (B) com formação da ligação cruzada e rotas de reação do fragmento de acelerador ativo com EPDM para formação de precursor de ligação cruzada. [4,91]

Segundo Coran [91], a razão k_4/k_3 diminui com o aumento da concentração de acelerador na formulação pois, a rota na presença de Zn^{++} resulta em um centro ativo, presente em B_2^* , próximo à molécula de EPDM, que dificulta o ataque à outra molécula de EPDM, quando comprado à uma possível interação do EPDM com fragmentos de acelerador (A_f), descrita na Figura 48, ou até mesmo com o agente sulfurante (A''), descrito na Figura 49[4]. Além disso, embora a taxa de reticulação seja mais lenta, há aumento na formação de ligações cruzadas porque menos enxofre é usado em cada reticulação.

Figura 49 - Reação entre precursor de ligação cruzada e agente sulfurante [4].

A Tabela 11 apresenta os valores das constantes de cinética das etapas de vulcanização para o composto de EPDM.

Tabela 11 - Constantes cinética das diferentes etapas de vulcanização das formulações dos compostos de EPDM.

Formulação	Temperatura (° C)	k_1 (min ⁻¹)	k_2 (min ⁻¹)	k_4/k_3^*
F-5ZnO-0,5CBS	160	0,088	0,12	118
	170	0,187	0,24	119
	180	0,202	0,43	110
F-5ZnO-1CBS	160	0,014	0,21	105
	170	0,037	0,36	61
	180	0,098	0,54	44
F-5ZnO-1,5CBS	160	0,005	0,32	62
	170	0,016	0,48	47
	180	0,039	0,72	36

*Os valores de k_4 / k_3 apresentados aqui, são as médias dos valores obtidos pelo modelo de Coran, usando os valores do ensaio de ODR, no qual os valores de $(M_t - M_i) / (M_h - M_i)$ variam de 0,10 até 0,15.

5.3. Comparação entre os métodos de preparo dos nanocompósitos GO/EPDM

Neste capítulo será discutido os resultados da dispersão do GO na borracha de EPDM, para os métodos descritos no item 4.2.2..

Os *masterbatches* obtidos por meio dos métodos de incorporação A, B, C e D, descritos no capítulo 4.2.2., são mostrados na Figura 50 (a). A Figura 50 (b) mostra a mistura das formulações F-A, F-B, F-C e F-D antes da vulcanização e a Figura 50 (c) mostra os nanocompósitos vulcanizados para as formulações F-A, F-B, F-C e F-D.

a)

b)

c)

Figura 50 – Amostras obtidas pelos métodos A, B, C e D: a) *masterbatch*; b) misturas dos *masterbatches* com componentes da formulação antes da vulcanização; c) nanocompósitos vulcanizados.

Todas as amostras vulcanizadas possuem a mesma proporção de GO (0,5 phr). Desta forma, é fácil notar aglomerados de GO presentes nas amostras do F-A, F-B e F-C, visíveis a olho nu. Além disso, a coloração mais escura da amostra obtida pelo método D permite concluir que esta amostra apresentou melhor dispersão do GO na matriz de

EPDM. Dessa forma, todas as etapas subsequentes, descritas neste trabalho, foram realizadas utilizando o método D de dispersão do GO em EPDM.

5.4. Cinética de vulcanização do nanocompósito GO/EPDM

A Tabela 12 apresenta os valores, fornecidos pelo ensaio de reometria de disco oscilatório (ODR), do torque mínimo (M_l), torque máximo (M_h), da diferença entre M_h e M_l (ΔM), tempo necessário para que 90 % da cura ocorra (T_{90}) e do tempo requerido para a reação de reticulação tornar-se uma reação de primeira ordem (t_{dis}), para as formulações com GO em diferentes temperaturas de vulcanização.

Tabela 12 – Valores do torque mínimo (M_l), torque máximo (M_h), diferença entre M_h e M_l (ΔM), tempo necessário para que 90 % da cura ocorra (T_{90}) e tempo requerido para a reação de reticulação tornar-se uma reação de primeira ordem (t_{dis}), para as formulações com GO obtidos pelo ensaio de ODR.

Formulação	Temp. °C	t_{dis} min	t_{90} min	Torque máximo N.m (lb.in)	Torque mínimo N.m (lb.in)	ΔM N.m (lb.in)
FGO-5ZnO-0,5CBS	160	8,7	39,9	4,9 (43,4)	1,14 (10,1)	3,76 (33,3)
	170	4,5	21,5	5,05 (44,7)	1,10 (9,8)	3,94 (34,9)
	180	3,3	13,1	5,02 (44,5)	1,09 (9,7)	3,93 (34,8)
FGO-5ZnO-1CBS	160	10,0	29,6	5,06 (44,8)	1,15 (10,2)	3,90 (34,6)
	170	6,0	20,2	5,15 (45,6)	1,08 (9,6)	4,06 (36,0)
	180	3,5	9,9	5,11 (45,3)	1,09 (9,7)	4,02 (35,6)
FGO-5ZnO-1,5CBS	160	10,4	23,8	5,09 (45,1)	1,07 (9,5)	4,02 (35,6)
	170	6,4	14,4	5,17 (45,8)	1,01 (9)	4,15 (36,8)
	180	4,3	8,1	5,15 (45,6)	1,00 (8,9)	4,14 (36,7)
FGO-0ZnO-0,5CBS	160	6,8	6,6	1,71 (15,2)	1,01 (9)	0,70 (6,2)
	170	3,9	7,4	1,76 (15,6)	0,94 (8,4)	0,81 (7,2)
	180	2,7	5,3	1,78 (15,8)	0,91 (8,1)	0,86 (7,7)
FGO-0ZnO-1CBS	160	7,4	9,7	2,09 (18,5)	0,97 (8,6)	1,11 (9,9)
	170	4,7	6,2	2,13 (18,9)	0,93 (8,3)	1,19 (10,6)
	180	3,3	4,0	2,12 (18,8)	0,90 (8,0)	1,22 (10,8)
FGO-0ZnO-1,5CBS	160	7,9	9,9	2,31 (20,5)	0,96 (8,5)	1,35 (12,0)
	170	5,6	6,7	2,33 (20,7)	0,89 (7,9)	1,44 (12,8)
	180	3,4	4,0	2,4 (21,3)	0,85 (7,6)	1,54 (13,7)

A Figura 51 mostra a comparação entre os ensaios de ODR de formulações dos nanocompósito: a) Na presença de ZnO, com diferentes concentrações de acelerador em uma única temperatura; b) Na ausência de ZnO, com diferentes concentrações de acelerador em uma única temperatura; c) Na presença de ZnO, com a mesma

concentração de acelerador em diferentes temperaturas; d) Na ausência de ZnO, com a mesma concentração de acelerador em diferentes temperaturas. Os ensaios de ODR para as demais formulações estão apresentadas no apêndice A deste trabalho.

Nota-se, ao observar a Figura 51 que o perfil das curvas seguiu o comportamento antes descrito pelo composto do EPDM, apresentado no capítulo 5.2. Ou seja, as reações de vulcanização são favorecidas com o aumento da temperatura do sistema e o aumento da concentração de acelerador aumenta o tempo para a vulcanização se tornar de uma reação de primeira ordem.

Figura 51 - Curva do ensaio de ODR das formulações: a) FGO-5ZnO-0,5CBS, FGO-5ZnO-1CBS e FGO-5ZnO-1,5CBS à 170 °C; b) FGO-0ZnO-0,5CBS, FGO-0ZnO-1CBS e FGO-0ZnO-1,5CBS à 170 °C; c) FGO-5ZnO-1CBS nas temperaturas de 160 °C, 170 °C e 180 °C; d) FGO-0ZnO-1CBS nas temperaturas de 160 °C, 170 °C e 180 °C.

A Figura 52 mostra as curvas do ensaio de ODR das formulações: a) FGO-0ZnO-0,5CBS e F-0ZnO-0,5CBS à 170 °C; b) FGO-5ZnO-0,5CBS e F-5ZnO-0,5CBS à 170 °C; c) FGO-0ZnO-1CBS e F-0ZnO-1CBS à 170 °C; d) FGO-5ZnO-1CBS e F-5ZnO-1CBS à 170 °C; e) FGO-0ZnO-1,5CBS e F-0ZnO-1,5CBS à 170 °C; f) FGO-5ZnO-1,5CBS e F-5ZnO-1,5CBS à 170 °C.

Figura 52 - Curva do ensaio de ODR das formulações: a) FGO-0ZnO-0,5CBS e F-0ZnO-0,5CBS à 170 °C; b) FGO-5ZnO-0,5CBS e F-5ZnO-0,5CBS à 170 °C; c) FGO-0ZnO-1CBS e F-0ZnO-1CBS à 170 °C; d) FGO-5ZnO-1CBS e F-5ZnO-1CBS à 170 °C; e) FGO-0ZnO-1,5CBS e F-0ZnO-1,5CBS à 170 °C; f) FGO-5ZnO-1,5CBS e F-5ZnO-1,5CBS à 170 °C.

Com essa figura é possível comparar o comportamento do nanocompósito GO/EPDM com o composto de EPDM. Nota-se que o GO presente provocou a tendência de adiantar a vulcanização do nanocompósito. Além disso, nas formulações sem ZnO, a presença da nanocarga diminuiu os valores de M_i e M_h , enquanto que nas formulações com ZnO a presença da nanocarga apenas diminuiu os valores de M_i .

A Figura 53 e Tabela 13 mostram a comparação dos resultados da análise de inchamento para os compostos de EPDM e os nanocompósitos, vulcanizados a 170 °C.

As formulações dos nanocompósitos com ZnO, apresentaram maiores valores de densidade de ligação do que as formulações do composto de EPDM. Nas formulações sem ZnO o resultado foi o inverso. Ou seja, maiores valores de densidade de ligação cruzada para os compostos de EPDM do que para os nanocompósitos.

Figura 53 – Densidade de ligação cruzada dos compostos de EPDM e dos nanocompósitos GO/EPDM: a) com ZnO; b) sem ZnO.

Tabela 13 - Densidade de ligação cruzada dos compostos de EPDM e nanocompósito GO/EPDM, vulcanizados a 170 °C.

Amostra	Densidade de ligação (10^{-5} mol/cm³)	Desvio padrão (10^{-5} mol/cm³)
F-5ZnO-0,5CBS	3,7	0,07
F-5ZnO-1CBS	3,7	0,08
F-5ZnO-1,5CBS	4,6	0,09
F-0ZnO-0,5CBS	0,084	0,012
F-0ZnO-1CBS	0,324	0,008
F-0ZnO-1,5CBS	0,362	0,002
FGO-5ZnO-0,5CBS	5,43	0,02
FGO-5ZnO-1CBS	5,16	0,12
FGO-5ZnO-1,5CBS	5,19	0,14
FGO-0ZnO-0,5CBS	0,036	0,002
FGO-0ZnO-1CBS	0,070	0,006
FGO-0ZnO-1,5CBS	0,19	0,01

Assim como para os resultados do composto de EPDM, os dados obtidos por meio do ensaio de ODR para o nanocompósito foram também utilizados para fornecer os valores necessários para os cálculos nos modelos de Coran [91] e Isayev [38]. Essas constantes, assim como as constantes obtidas pelos modelos estão apresentadas no apêndice B deste trabalho.

A Figura 54 mostra as curvas de conversão da reação de vulcanização em função do tempo das formulações FGO-5ZnO-1CBS e FGO-0ZnO-1CBS a 170 °C. A linha vermelha representa os valores teóricos do modelo de Isayev. As curvas das demais formulações, estão apresentadas no apêndice C deste trabalho. Com essa curva é possível notar que o valor teórico se ajusta adequadamente aos resultados do ensaio, obtendo coeficiente de correlação superior a 99 % para todas as amostras.

Figura 54 - Conversão da reação em função do tempo para formulações FGO-5ZnO-1CBS e FGO-0ZnO-1CBS a 170 °C.

Os valores da constante cinética da reação de vulcanização global (k) dos nanocompósitos, obtidos por meio do modelo teórico de Isayev para as três temperaturas (160, 170 e 180 °C), permitiu traçar a linha de tendência no gráfico de $\ln(k)$ em função de $1000/T$, mostrado no apêndice D deste trabalho. O coeficiente linear da curva de tendência deste gráfico é utilizado para calcular, por meio da equação apresentada em 3.2.2.2.1, a energia de ativação da reação de vulcanização. Os valores de k e da energia de ativação das formulações dos nanocompósitos estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 – Constante cinética (k) e energia de ativação (E_a) das formulações do nanocompósito GO/EPDM.

Formulações	Temperatura (°C)	k (min ⁻¹)	E_a (kJ/mol)
FGO-5ZnO-0,5CBS	160	$7,46 \cdot 10^{-3}$	245,2
	170	$6,26 \cdot 10^{-2}$	
	180	$1,49 \cdot 10^{-1}$	
FGO-5ZnO-1CBS	160	$1,95 \cdot 10^{-3}$	306,1
	170	$2,43 \cdot 10^{-2}$	
	180	$8,22 \cdot 10^{-2}$	
FGO-5ZnO-1,5CBS	160	$4,86 \cdot 10^{-4}$	335,7
	170	$5,82 \cdot 10^{-3}$	
	180	$2,96 \cdot 10^{-2}$	
FGO-0ZnO-0,5CBS	160	$2,56 \cdot 10^{-4}$	552,4
	170	$2,95 \cdot 10^{-2}$	
	180	$2,19 \cdot 10^{-1}$	
FGO-0ZnO-1CBS	160	$4,23 \cdot 10^{-5}$	555,2
	170	$2,06 \cdot 10^{-3}$	
	180	$3,79 \cdot 10^{-2}$	
FGO-0ZnO-1,5CBS	160	$2,28 \cdot 10^{-6}$	771,6
	170	$7,51 \cdot 10^{-5}$	
	180	$2,97 \cdot 10^{-2}$	

Assim como para os compostos de EPDM, os valores apresentados na Tabela 14, permitem identificar a redução da energia de ativação das formulações com ZnO em relação as formulações que não possuem ZnO.

A Tabela 15 apresenta a comparação entre as energias de ativação para as formulações do composto de EPDM e dos nanocompósitos GO/EPDM. Nota-se que, com exceção da formulação F-0ZnO-1,5CBS, todas as energias de ativação diminuíram significativamente com a adição do GO.

Tabela 15 – Constante cinética (k) e energia de ativação (E_a) das formulações do nanocompósito GO/EPDM.

Composto de EPDM	E_a (kJ/mol)	Nanocompósito GO/EPDM	E_a (kJ/mol)
F-5ZnO-0,5CBS	308	FGO-5ZnO-0,5CBS	245
F-5ZnO-1CBS	712	FGO-5ZnO-1CBS	306
F-5ZnO-1,5CBS	532	FGO-5ZnO-1,5CBS	336
F-0ZnO-0,5CBS	909	FGO-0ZnO-0,5CBS	552
F-0ZnO-1CBS	1305	FGO-0ZnO-1CBS	555
F-0ZnO-1,5CBS	696	FGO-0ZnO-1,5CBS	772

Allahbakhsh *et al.* [35] utilizaram também o modelo de Isayev para analisar a energia de ativação de nanocompósitos GO/EPDM com 0, 1, 3 e 5 phr de GO. Assim como nesse trabalho, os resultados de ajuste para o modelo apresentaram coeficiente de correlação superior a 99 %, sugerindo que o modelo é adequado para descrever o comportamento de cura desse sistema. Além disso, as formulações de 1 e 3 phr de GO também apresentaram valores menores de energia de ativação em comparação a amostra sem GO. Segundo Allahbakhsh *et al.* [35] essa queda na energia de ativação, ocorreu da melhora da transferência de calor provocada pelo GO nos sistemas. Apesar disso, quando 5 phr de GO foram adicionados, uma limitação da estrutura foi formada contra a reticulação, o que teria aumentado a energia necessária para o processo de vulcanização [35].

Wu *et al.* [40] caracterizaram, por meio da técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC), a vulcanização de nanocompósitos de GO/NR, com diferentes concentrações de GO. Em seus resultados, Wu *et al.* [40] mostraram que a energia de ativação aumenta no estágio de difusão dos componentes da reação química, com o aumento da concentração de GO. Entretanto no estágio da reação, o aumento da concentração de GO faz com que a energia de ativação diminua. Em resumo, os agentes de cura precisam superar a barreira de energia da difusão primeiro, para depois sofrerem uma reação de cura. Assim, o aumento da concentração de carga de grafeno dificultaria a difusão, mas facilitaria a reação [40].

Para analisar, qual etapa da reação é influenciada pelo GO, as formulações com ZnO e diferentes concentrações de CBS foram analisadas neste trabalho pelo modelo de Coran [91]. A Figura 55 mostra a constante cinética k_1 em função da temperatura, para as formulações do nanocompósito GO/EPDM com ZnO.

Figura 55 – Constante cinética k_1 em função da temperatura, para as formulações do nanocompósito GO/EPDM com ZnO.

A Figura 56 mostra a constante cinética k_2 em função da temperatura, para as formulações do nanocompósito GO/EPDM com ZnO. A Figura 57 mostra a razão k_4/k_3 em função da temperatura, para as formulações do nanocompósito com ZnO. Observa-se que as constantes k_1 e k_2 e a razão k_4/k_3 dos nanocompósitos, apresentaram resultados com comportamento similar ao apresentado para os compostos de EPDM. Ou seja, maiores valores de k_1 para menor concentração de acelerador, maior valor de k_2 para maior concentração de acelerador e maior razão k_4/k_3 para menor concentração de acelerador.

Figura 56 – Constante cinética k_2 em função da temperatura, para as formulações do nanocompósito GO/EPDM com ZnO.

Figura 57 – Razão k_4/k_3 em função da temperatura, para as formulações do nanocompósito com ZnO.

A Tabela 16 apresenta a comparação entre os valores de k_1 para as formulações com e sem GO. Nota-se que a presença de GO aumentou o valor k_1 em relação as amostras sem GO.

Tabela 16 – Comparação entre k_1 dos nanocompósitos EPDM /GO com o k_1 dos compostos de EPDM

Temperatura (°C)	Nanocompósito GO/EPDM	k_1 (min ⁻¹)	Composto de EPDM	k_1 (min ⁻¹)	Relação $k_1(\text{GO})/k_1$
160	FGO-5ZnO-0,5CBS	0,102	F-5ZnO-0,5CBS	0,088	16 %
170		0,203		0,187	8 %
180		0,258		0,202	28 %
160	FGO-5ZnO-1CBS	0,054	F-5ZnO-1CBS	0,014	283 %
170		0,125		0,037	240 %
180		0,222		0,098	126 %
160	FGO-5ZnO-1,5CBS	0,029	F-5ZnO-1,5CBS	0,005	458 %
170		0,067		0,016	310 %
180		0,112		0,039	188 %

A Tabela 17 apresenta a comparação entre os valores de k_2 para as formulações com e sem GO. Nota-se que a presença de GO teve a tendência de diminuir o valor k_2 em relação as amostras sem GO.

Tabela 17 - Comparação entre k_2 dos nanocompósitos EPDM /GO com o k_2 dos compostos de EPDM

Temperatura (°C)	Nanocompósito GO/EPDM	k_2 (min ⁻¹)	Composto de EPDM	k_2 (min ⁻¹)	Relação $k_2(\text{GO})/k_2$
160	FGO-5ZnO-0,5CBS	0,13	F-5ZnO-0,5CBS	0,12	10 %
170		0,24		0,24	0 %
180		0,35		0,43	-18 %
160	FGO-5ZnO-1CBS	0,17	F-5ZnO-1CBS	0,21	-21 %
170		0,22		0,36	-39 %
180		0,36		0,54	-34 %
160	FGO-5ZnO-1,5CBS	0,23	F-5ZnO-1,5CBS	0,32	-29 %
170		0,30		0,48	-38 %
180		0,42		0,72	-42 %

A Tabela 18 apresenta a comparação entre os valores da razão k_4/k_3 para as formulações com e sem GO. Nota-se que a presença de GO teve a tendência de aumentar o valor da razão k_4/k_3 em relação as amostras sem GO.

Tabela 18 - Comparação entre a razão k_4/k_3 dos nanocompósitos EPDM /GO com a razão k_4/k_3 dos compostos de EPDM

Temperatura (°C)	Nanocompósito GO/EPDM	k_4/k_3	Composto de EPDM	k_4/k_3	Relação $k_4/k_3(\text{GO})/k_4/k_3$
160	FGO-5ZnO-0,5CBS	165	F-5ZnO-0,5CBS	118	40 %
170		141		119	19 %
180		102		110	-8 %
160	FGO-5ZnO-1CBS	103	F-5ZnO-1CBS	105	-3 %
170		63		61	4 %
180		55		44	25 %
160	FGO-5ZnO-1,5CBS	77	F-5ZnO-1,5CBS	68	24 %
170		56		47	20 %
180		43		36	19 %

Já foi reportado na literatura [111, 112] que a introdução de grupos carboxila (-COOH) e hidroxila (-OH) nas paredes de nanotubos de carbono, permitem a formação de tiol (-SH), tioester (-CSOR) e ditioester (-CSSR), quando em contato com enxofre. Wu *et al.* [40], propuseram que o mesmo deve acontecer nos grupos presentes no GO. Logo, o GO participaria da reação de vulcanização [40].

O Apêndice E mostra o mecanismo completo proposto por Wu *et al.* [40] para a participação do GO na reação de vulcanização, adaptado ao modelo de Coran [4,91]. Para melhor compreensão do mecanismo proposto, algumas etapas serão apresentadas neste capítulo separadamente. A Figura 58 mostra a interação dos aceleradores e das nanopartículas de GO com o enxofre. Wu *et al.* [40] propôs que os grupos oxigenados das partículas de GO reagem com enxofre formando partículas de GO com grupos sulfídicos (GOs). Em paralelo, os aceleradores (A') formam agentes sulfurantes polissulfídicos (A''). As semirreações desta etapa da reação estão caracterizadas pela constante cinética k'_1 .

Figura 58 - Mecanismo de Wu *et al.* [40] para a participação do GO na primeira etapa da formação de precursor de ligação cruzada. Adaptado ao modelo de Coran[4,91]

O GO_s reagiria com agentes sulfurantes polissulfídicos (A'') para formar partícula de GO precursor de ligação cruzada (B1_{GO}) e fragmentos de acelerador (A_f), conforme mostrado na Figura 59. As semirreações desta etapa da reação estão caracterizadas pela constante cinética k'_1 . Faz-se necessário lembrar que, em paralelo as reações com a participação do GO, também ocorrem as etapas de vulcanização sem a participação do GO, já descritas anteriormente. Logo, k_1 será a soma das constantes de cada etapa do início da vulcanização até a formação dos precursores de ligação cruzada (B e B1_{GO}).

Figura 59 - Mecanismo de Wu *et al.*[40] para a participação do GO na segunda etapa da formação de precursor de ligação cruzada. Adaptado ao modelo de Coran[4,91]

O B1_{GO}, dissociado de fragmento de acelerador ativo (A_f*), formaria partículas de GO precursores de ligação cruzada ativos (B1_{GO}*). A semirreação desta etapa do mecanismo é caracterizada pela constante cinética k₂ e será mostrada na Figura 60.

Figura 60 – Mecanismo de Wu *et al.*[40] para a participação do GO na etapa da formação de precursor de ligação cruzada ativo. Adaptado ao modelo de Coran[4,91]

O B1_{GO}* reagiria com as insaturações do EPDM e formaria a ligação cruzada entre GO e EPDM. A semirreação desta etapa do mecanismo é caracterizada pela constante cinética k₃ e será mostrada na Figura 61.

Figura 61 – Mecanismo de Wu *et al.* [40] para a participação do GO na etapa da formação da ligação cruzada entre GO e EPDM. Adaptado ao modelo de Coran [4,91].

Esse mecanismo justificaria o aumento da densidade de ligação cruzada proporcionada pela incorporação do GO (ver Figura 53) [40]. Apesar do mecanismo proposto por Wu *et al.* [40] justificar o aumento da densidade de ligação cruzada nas formulações com GO, não é possível observar esse comportamento nas formulações sem ZnO. Na realidade, há uma diminuição da densidade de ligação cruzada com a adição de GO nas formulações sem ZnO. Para explicar isso, este trabalho propõe que as partículas de GO reagem com o enxofre formando GOs, como propõe Wu *et al.* [40], entretanto, GOs não reage com A'' para formar o B1_{GO}. Desta forma, em formulações sem ZnO, a reação do enxofre com o GO além de não gerar ligação cruzada, também diminuiria a disponibilidade de enxofre no meio.

Para justificar o aumento da densidade de ligação cruzada com a adição de GO em formulações com ZnO, esse trabalho propõe um mecanismo de vulcanização conforme mostrado no apêndice E. Para melhor compreensão do mecanismo proposto, algumas etapas serão apresentadas neste capítulo separadamente.

Nesse mecanismo, as partículas de GO reagem com o enxofre formando GOs assim como o acelerador (A') e o íon de zinco (Zn⁺⁺) formam um intermediário de agente sulfurante ativo (A'Zn⁺⁺), que é uma forma mais reativa do que o acelerador (A'). Conforme apresentado na Figura 62, há também a interação entre o intermediário de agente sulfurante ativo (A'Zn⁺⁺) e um agente sulfurante sem zinco (A'') resulta em um produto com agente sulfurante ativo (A''Zn⁺⁺).

Figura 62 – Mecanismo proposto de formação de agente sulfurante, agente sulfurante ativo e das partículas de GO com grupos sulfídicos.

A Figura 63 mostra o mecanismo proposto para formação de precursores de ligação cruzada envolvendo partículas de GO ($B2_{GO}$). Vale lembrar que tanto A'' como $A''Zn^{2+}$ são agentes sulfurantes e podem interagir com a molécula de EPDM para formação do precursor de ligação cruzada com rotas independentes (B1 e B2), no entanto, esse trabalho propõe que a interação com GOs é feita apenas pela forma mais ativa do agente sulfurante, ou seja, $A''Zn^{2+}$. Deste modo, o $A''Zn^{2+}$ dará origem tanto ao B2 (reação que não envolve GO, mostrada na Figura 44) como $B2_{GO}$. Isso irá induzir o aumento de k_1 , uma vez que essas etapas são mais rápidas do que a reação que forma B1 (reação que não envolve GO, mostrada na Figura 44).[91].

Figura 63 – Mecanismo proposto para formação de partículas de GO precursoras de ligação cruzada.

O inverso acontece com a dissociação do fragmento de acelerador para gerar precursor de ligação cruzada ativo (B2_{GO}* ou B2*), que é dificultada pela presença do Zn²⁺. Essa etapa do mecanismo é apresentada na Figura 64. A dificuldade da dissociação irá induzir a diminuição de k_2 em formulações com GO, uma vez que essas etapas são mais lentas do que a formação de B1* (reação que não envolve GO, mostrada na figura 46) [91].

Figura 64 – Mecanismo proposto para formação de partículas de GO precursores de ligação cruzada ativo.

Por fim, o aumento da razão k_4/k_3 , em formulações com GO ocorre pois, o elétron desemparelhado em $B2^*$ ou $B2_{GO}^*$ está mais próximo a estrutura do polímero ou do GO respectivamente, e portanto seu ataque a outra cadeia polimérica será mais difícil de acontecer do que o ataque ao agente sulfurante ativo (A) [91]. As rotas propostas para as reações que envolvem o GO, caracterizadas pelas constantes cinéticas razão k_4 e k_3 , estão apresentadas na Figura 65.

Figura 65 - Mecanismo proposto para formação da ligação cruzada por meio das partículas de GO precursores de ligação cruzada.

6. CONCLUSÕES

Por meio dos resultados apresentados no desenvolvimento deste trabalho foi possível obter-se as seguintes conclusões:

- a) As caracterizações das amostras de GO e de grafita permitiram concluir que o processo de oxidação da grafita mostrou-se eficiente, uma vez que os espectros Raman obtidos após o processo de oxidação da grafita, mostraram o aumento da intensidade da banda D, indicando a alteração de algumas ligações do tipo sp^2 para ligações do tipo sp^3 , além de mostrar também o alargamento e a diminuição da banda G, resultado do aumento da desordem na estrutura grafítica. Os espectros de FTIR também contribuíram para essa conclusão, uma vez que as curvas apresentaram perfis semelhantes aos reportados na literatura e bandas referentes à presença de grupos oxigenados na estrutura da amostra. Por meio das micrografias de MEV e AFM e do perfil topográfico gerado, foi possível concluir que o GO apresenta estruturas de espessura nanométrica e comprimento de poucos micrometros;
- b) Por meio da análise dos resultados obtidas na aplicação de quatro metodologias de adição do GO em EPDM, foi possível identificar que a metodologia com a mistura da dispersão de GO em THF e solubilização do EPDM em tolueno foi a que permitiu a melhor dispersão das nanopartículas de GO no nanocompósito GO/EPDM;
- c) O modelo matemático de Isayev se mostrou adequado para representar a reação de vulcanização de borracha de EPDM acelerada com CBS. Por meio desse modelo, foi possível obter-se a constante cinética da reação global de vulcanização e, também, os demais parâmetros necessários para calcular a energia de ativação para as formulações com e sem ZnO, dos compostos e dos nanocompósitos. Notou-se que a presença de ZnO diminui, de maneira significativa, a energia de ativação para as reações;
- d) As formulações dos compostos de EPDM na presença de ZnO apresentaram maior densidade de ligação cruzada quando comparado aos compostos de EPDM de formulação semelhante sem ZnO;

- e) Para análise de cada etapa da vulcanização, utilizou-se o mecanismo proposto por Coran para formulações com ZnO e diferentes concentrações de CBS. Esse mecanismo, desenvolvido por Coran em NR, também se mostrou válido para vulcanização em EPDM, permitindo encontrar-se valores de constante cinética para cada semirreação envolvida no processo de vulcanização;
- f) Com a análise das constantes calculadas notou-se uma relação entre a proporção ZnO / acelerador e a velocidade das reações envolvidas. O aumento desta razão, em geral, favorece a formação de precursores de ligação cruzada, caracterizada pela constante de velocidade k_1 . Esse aumento também desfavorece a dissociação de fragmentos de acelerador para formação de precursor de ligação cruzada ativo, observado com a diminuição da constante k_2 . Por fim, foi possível notar também que o aumento da proporção de ZnO na formulação proporcionou um aumento do valor da razão k_4/k_3 , o que indica maior dificuldade da formação de ligação cruzada por parte do precursor de ligação cruzada ativo em relação a uma possível interação com fragmentos de acelerador ou até mesmo com o agente sulfurante, quando comparado com formulações com maior concentração de acelerador. Desse modo, o aumento da proporção ZnO / acelerador tem comportamento divergente entre as constantes cinéticas de velocidade, o que indica que para uma concentração constante de enxofre, deve haver uma proporção ideal de ZnO / acelerador que potencialize a formação de ligações cruzadas;
- g) As formulações dos nanocompósitos sem ZnO apresentaram menor densidade de ligação quando comparado aos compostos de EPDM sem ZnO. Entretanto, as formulações dos nanocompósitos na presença de ZnO apresentaram maior densidade de ligações cruzadas quando comparados aos compostos de EPDM com ZnO. Essa análise, permitiu propor uma adequação do mecanismo de vulcanização de Wu *et al* [40] para as reações na presença de GO, no qual o agente sulfurante ativo polissulfídico ($A''Zn^{++}$) reage com o GO formando precursores de ligação cruzada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ASHBY, M. F. **Materials selection in mechanical design**. 3. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2004. 624 p. <https://doi.org/10.1016/B978-1-85617-663-7.00011-4>.
- [2] HERNAIS, C. A. Polímeros e a Indústria Automobilística. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 2, p. 107-114, 2003.
- [3] ALLEN, E. K.; EASTERBROOK R. D. Ethylene-Propylene Rubber. In: MORTON, M. (Ed.) **Rubber technology**. Akron, Springer Science, 2010: p. 260–283. <https://doi.org/10.1021/ed019p420>.
- [4] MARK, E.; ERMAN, B.; ROLAND, M. **The science and technology of rubber**, 4. ed. Oxford: Elsevier Inc., 2013. 786 p. <https://doi.org/10.1016/C2011-0-05820-9>
- [5] INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. Polymer Division. **Compendium of Polymer Terminology and Nomenclature**, Cambridge, The Royal Society of Chemistry, 2009. 443 p. <https://doi.org/10.1039/9781847559425>.
- [6] PAPAGEORGIOU, D. G.; KINLOCH, I. A.; YOUNG, R. J. Graphene/elastomer nanocomposites, **Carbon**, v. 95, p. 460–484. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.08.055>.
- [7] ISMAIL, H.; MATHIALAGAN, M. Comparative study on the effect of partial replacement of silica or calcium carbonate by bentonite on the properties of EPDM composites. **Polymer Testing**, v. 31, p. 199–208. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2011.09.002>.
- [8] ISMAIL, H.; PASBAKHSH, .P; MOHD NOOR, A. F; BAKAR, A. Morphological, thermal and tensile properties of halloysite nanotubes filled ethylene propylene diene monomer (EPDM) nanocomposites, **Polymer Testing**, v. 27, p. 841–850. 2008. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2008.06.007>.
- [9] GRAND VIEW RESEARCH, INC. **EPDM Market Size Worth \$6.46 Billion By 2025 | CAGR: 6.5 %**. San Francisco, CA. 2019. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/press-release/global-ethylene-propylene-diene-monomer-epdm-market> . Acesso em: 10 jun. 2021
- [10] MOURA, L. N. de. **Estudo de um método simples para produção de nanocompósitos de grafeno multicamadas no poliestireno- bloco -polibutadieno- bloco -poliestireno**. 2019. Dissertação (Mestrado em Ciência) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.
- [11] DORNELLES, F. N. **Avaliação de cobre e zinco em água, sedimento e peixe do rio apucarantina na região da terra indígena**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Paraná, 2016.
- [12] HEIDEMAN, G.; DATTA, R. N.; NOORDERMEER, J. W. M.; VAN BAARLE, B. Influence of Zinc Oxide during Different Stages of Sulfur Vulcanization. Elucidated by Model Compound Studies. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 95, p. 1388–1404, 2005. <https://doi.org/10.1002/app.21364>.
- [13] MOSTONI, S.; MILANA, P.; DI CREDICO, B.; ARIENZO, M. D.; SCOTTI, R. Zinc-Based Curing Activators : New Trends for Reducing Zinc Content in Rubber Vulcanization Process. **Catalysts**, v. 9, n. 8 p. 664, 2019.

- [14] LI, Y.; WANG, Q.; WANG, S. A review on enhancement of mechanical and tribological properties of polymer composites reinforced by carbon nanotubes and graphene sheet: Molecular dynamics simulations. **Composites Part B: Engineering**, v. 160, p. 348–361, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.12.026>
- [15] LI, H.; CHEN, W.; XU, J.; LI, J.; GAN, L.; CHU, X.; YAO, Y.; HE, Y.; LI, B.; KANG, F.; DU, H. Enhanced thermal conductivity by combined fillers in polymer composites. **Thermochimica Acta**, v. 676, p. 198–204, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.04.008>
- [16] LU, X.; YVONNET, J.; DETREZ, F.; BAI, J. Multiscale modeling of nonlinear electric conductivity in graphene-reinforced nanocomposites taking into account tunnelling effect, **Journal of Computational Physics**, v. 337, p. 116–131, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jcp.2017.01.063>.
- [17] AZEEM, M.; JAN, R.; FARRUKH, S.; HUSSAIN A. Improving gas barrier properties with boron nitride nanosheets in polymer-composites. **Results in Physics**, v. 12, p. 1535–1541, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.01.057>
- [18] KIM, H.; ABDALA, A. A.; MACOSKO, C. W. Graphene/polymer nanocomposites. **Macromolecules**, v. 43, p. 6515–6530, 2010. <https://doi.org/10.1021/ma100572e>
- [19] SONG, K.; LIU, C.; GUO, J. Z. **Polymer-Based Multifunctional Nanocomposites and Their Applications**. 1. ed. Elsevier Inc., 2019. <https://doi.org/10.1016/C2017-0-01215-6>.
- [20] CROSBY, A. J.; LEE J. Y. Polymer Nanocomposites : The “ Nano ” Effect on Mechanical Properties Polymer. **Polymer Reviews**, v. 47, n. 2, p. 217–229, 2007. <https://doi.org/10.1080/15583720701271278>.
- [21] UMOREN, S. A.; SOLOMON M. M. Progress in Materials Science Protective polymeric films for industrial substrates : A critical review on past and recent applications with conducting polymers and polymer composites / nanocomposites. **Progress in Materials Science**, v. 104, p. 380–450, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.04.002>.
- [22] CLIFTON, S.; THIMMAPPA, B. H. S.; SELVAM, R.; SHIVAMURTHY B. Polymer nanocomposites for high-velocity impact applications - A review. **Composites Communications**, v. 17, p. 72–86, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2019.11.013>
- [23] PONNAMMA, D.; CABIBIHAN, J.; RAJAN, M.; PETHAIAH, S. S.; DESHMUKH, K.; PRASAD, J.; PASHA, S. K. K.; AHAMED, M. B.; KRISHNEGOWDA, J.; CHANDRASHEKAR, B. N.; REDDY, A.; CHENG, C. Synthesis , optimization and applications of ZnO / polymer nanocomposites, **Materials Science & Engineering**, v. 98, p. 1210–1240, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.01.081>
- [24] NASIR, A.; MASOOD, F.; YASIN, T.; HAMEED A.; Progress in polymeric nanocomposite membranes for wastewater treatment : Preparation , properties and applications. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 79, p. 29–40, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.06.052>.
- [25] BASU, D.; DAS, A.; STOCKELHUBER, K. W.; WAGENKNECHT, U.; HEINRICH G.; Advances in layered double hydroxide (LDH)-based elastomer composites. **Progress in Polymer Science**, v. 39 p. 594–626, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.07.011>
- [26] SCOPUS SOURCE COMPARISON TOOL. Disponível em: <https://www.scopus.com/>, Acesso em: 13 abr. 2021
- [27] TAN B.; THOMAS, N. L. A review of the water barrier properties of polymer/clay and

polymer/graphene nanocomposites. **Journal of Membrane Science**, v. 514, p. 595–612, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.05.026>

[28] PANAHI-SARMAD M.; ZAHIRI, B.; NOROOZI M. Physical Graphene-based composite for dielectric elastomer actuator : A comprehensive review. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 293, p. 222–241. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2019.05.003>.

[29] PAPAGEORGIOU, D. G.; KINLOCH, I. A.; YOUNG, R. J. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. **Materials Science & Engineering C**, v. 90, p. 75–127, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.07.004>.

[30] PEREIRA, C. S. **Desenvolvimento de composto de borracha EPDM utilizando cargas alternativas obtidas da regeneração de borrachas vulcanizadas para fabricação de mangueiras de arrefecimento**, 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2015.

[31] VALENTINI, L.; BITTOLO BON, S.; LOPEZ-MANCHADO, M. A.; VERDEJO, R.; PAPPALARDO, L.; BOLOGNINI, A.; ALVINO, A.; BORSINI, S.; BERARDO, A.; PUGNO, N. M; Synergistic effect of graphene nanoplatelets and carbon black in multifunctional EPDM nanocomposites, **Composites Science and Technology**. v. 128, p. 123–130, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.03.024>.

[32] WYPYCH, G. **Handbook of Polymers**. 2. ed. Toronto: ChemTec Publishing, 2016. 705 p. <https://doi.org/10.1016/C2015-0-01462-9>.

[33] MCKEEN, L. W. **Permeability Properties of Plastics and Elastomers: A Guide to Packaging and Barrier Materials**. 2. ed. Norwich: Plastics Design Library, 2003. 585 p. [https://doi.org/10.1016/S0168-3659\(03\)00333-X](https://doi.org/10.1016/S0168-3659(03)00333-X).

[34] VALENTINI, L.; BOLOGNINI, A.; ALVINO, A.; BITTOLO BON, S.; MARTIN-GALLEGU, M.; LOPEZ-MANCHADO, M. A. Pyroshock testing on graphene based EPDM nanocomposites. **Composites Part B: Engineering**, v. 60, p. 479–484, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.12.022>.

[35] ALLAHBAKHSH, A; MAZINANI, S; KALAE, M. R.; SHARIF, F. Cure kinetics and chemorheology of EPDM/graphene oxide nanocomposites. **Thermochimica Acta**, v. 563, p. 22–32, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.04.010>.

[36] SIRQUEIRA, A. S.; SOARES, B. G. The effect of functionalized ethylene propylene diene rubber (EPDM) on the kinetics of sulfur vulcanization of normal rubber/EPDM blends. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 292 p. 62–69, 2007. <https://doi.org/10.1002/mame.200600332>

[37] MENSAH, B.; KANG, S. I.; WANG, W.; NAH, C. Effect of graphene on polar and nonpolar rubber matrices. **Mechanics of Advanced Materials and Modern Processes** v. 4, p. 1–12, 2018. <https://doi.org/10.1186/s40759-017-0034-0>.

[38] ISAYEV, A. I.; DENG, J. S. Nonisothermal Vulcanization of Rubber Compounds. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 61 p. 340–361, 1988. <https://doi.org/10.5254/1.3536192>.

[39] A.Y. CORAN, 7. Vulcanization, In: Mark, J. E.; Erman, B.; Eirich, F. R. (Eds.) **Science and Technology of Rubber**. 2. ed. San Diego, Academic Press, 1994: p. 339–385. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-051667-7.50012-3>

- [40] WU, J.; XING, W.; HUANG, G.; LI, H.; TANG, M.; WU, S.; LIU, Y. Vulcanization kinetics of graphene/natural rubber nanocomposites. **Polymer**, v. 54, p. 3314–3323, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.04.044>.
- [41] GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6 p. 183–191, 2007. <https://doi.org/10.1038/nmat1849>
- [42] WALLACE, P. R. The band theory of graphite. **Physical Review**, v. 71, p. 622–634, 1947. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.71.622>.
- [43] NOVOSELOV, K. S.; JIANG, D.; SCHEDIN, F.; BOOTH, T. J.; KHOTKEVICH, V. V.; MOROZOV, S. V.; GEIM, A. K. Two-dimensional atomic crystals. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 102, p. 10451–10453, 2005. <https://doi.org/10.1073/pnas.0502848102>.
- [44] YAN, Q.-L.; GOZIN, M.; ZHAO, F.-Q.; COHEN, A.; PANG, S.-P. Highly energetic compositions based on functionalized carbon nanomaterials, **Nanoscale**, v. 8, p. 4799–4851, 2016. <https://doi.org/10.1039/C5NR07855E>.
- [45] ROCHA, C. G.; RÜMMELI, M. H.; IBRAHIM, I.; SEVINCLI, H.; BÖRRNERT, F.; KUNSTMANN, J.; BACHMATIUK, A.; PÖTSCHKE, M.; LI, W.; MAKHARZA, S. A. M.; ROCHE, S.; BÜCHNER, B.; CUNIBERTI, G. Chapter 1. Tailoring the Physical Properties of Graphene, in: CHOI, W.; LEE, C. (Eds.), **Graphene: synthesis and applications**, Boca Raton, Taylor & Francis Group 2001: pp. 1–26. <https://doi.org/10.1117/3.853406.ch6>.
- [46] LIN, Y.; DIMITRAKOPOULOS, C.; JENKINS, K. A.; FARMER, D.B.; CHIU, H.; GRILL, A.; AVOURIS, P. 100-GHz Transistors from Wafer-Scale Epitaxial Graphene. **Science**, v. 327, p. 100, 2010. <https://doi.org/10.1126/science.1184289>
- [47] DE ARCO, L. G.; ZHANG, Y.; SCHLENKER, C. W.; RYU, K.; THOMPSON, M. E.; ZHOU, C. Continuous , Highly Flexible , and Transparent Graphene Films by Chemical Vapor Deposition for Organic Photovoltaics. **ACS Nano**, v. 4, p. 2865–2873. 2010. <https://doi.org/10.1021/nn901587x>.
- [48] YANG, N.; ZHAI, J.; WANG, D.; CHEN, Y.; JIANG, L. Two-dimensional graphene bridges enhanced photoinduced charge transport in dye-sensitized solar cells. **ACS Nano**, v. 4, p. 887, 2010. <http://dx.doi.org/10.1021/nn901660v>.
- [49] AVOURIS, P.; DIMITRAKOPOULOS, C. Graphene: Synthesis and applications. **Materials Today**, v. 15, p. 86–97, 2012. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(12\)70044-5](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(12)70044-5).
- [50] REINA, A.; JIA, X.; HO, J.; NEZICH, D.; SON, H.; BULOVIC, V.; DRESSELHAUS, M. S.; KONG, J. Large Area , Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition. **Nano Letters**, v. 9, p. 1–8, 2009. <https://doi.org/10.1021/nl801827v>.
- [51] RAO, C. N. R.; MAITRA, U. U.; MATTE, H. S. S. R. Synthesis, Characterization, and Selected Properties of Graphene, in: RAO, C. N.; SOOD, A. K. (Eds.), **Graphene: synthesis, properties and Phenomena**, Weinheim, Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2013: p. 1–48. <https://doi.org/10.1002/9783527651122>.
- [52] POWELL, C.; BEALL, G. W. Graphene oxide and graphene from low grade coal: Synthesis, characterization and applications. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 20, p. 362–366, 2015. <https://doi.org/10.1016/J.COCIS.2015.11.003>.

- [53] GAO, W.; MCDONALD, M. P.; MOROZOV, Y.; HODAK, J. H.; KUNO, M.; WU, G.; XU, Z. **Graphene Oxide: Reduction Recipes, Spectroscopy, and Applications**. 1. ed.: Springer International Publishing Switzerland, 2015. 147 p. <https://doi.org/10.1039/c2jm32231e>.
- [54] BRODIE, B. C. On the Atomic Weight of Graphite. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 149, p. 249–259, 1859 <https://doi.org/10.1098/rstl.1859.0013>.
- [55] STAUDENMAIER, L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. **Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft**, v. 31 p. 1481–1487, 1898 <https://doi.org/doi:10.1002/cber.18980310237>
- [56] CHEN, J.; LI, Y.; HUANG, L.; LI, C.; SHI, G. High-yield preparation of graphene oxide from small graphite flakes via an improved Hummers method with a simple purification process, **Carbon**, v. 81, p. 826–834, 2015. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2014.10.033>.
- [57] CHEN, J.; YAO, B.; LI, C.; SHI, G. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. **Carbon**, v. 64, p. 225–229, 2013. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2013.07.055>.
- [58] DREYER, D. R.; PARK, S.; BIELAWSKI, C. W.; RUOFF, R. S. The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, v. 39, p. 228–240, 2010. <https://doi.org/10.1039/b917103g>.
- [59] ZHAO, J.; LIU, L.; LI, F. **Graphene Oxide: Physics and Applications**. 1. ed.: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014. 154 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-44829-8>.
- [60] HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, p. 1339, 1958. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>.
- [61] KOVTYUKHOVA, N. I. Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations. **Chemistry of Materials**, v. 11, p. 771–778, 1999. <https://doi.org/10.1021/cm981085u>.
- [62] GILJE, S.; HAN, S.; WANG, M.; WANG, K. L.; KANER, R. B. A chemical route to graphene for device applications. **Nano Letters**, v. 7, p. 3394–3398, 2007. <https://doi.org/10.1021/nl0717715>.
- [63] LERF, A.; HE, H.; FORSTER, M.; KLINOWSKI, J. Structure of Graphite Oxide Revisited. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 23, p. 4477–4482, 1998. <https://doi.org/10.1021/jp9731821>.
- [64] GAO, W.; ALEMANY, L. B.; CI, L.; AJAYAN, P. M. New insights into the structure and reduction of graphite oxide. **Nature Chemistry**, v. 1, n. 5, p. 403–408, 2009. <https://doi.org/10.1038/nchem.281>.
- [65] SHIN, H. J. KIM, K. K.; BENAYAD, A.; YOON, S. M.; PARK, H. K.; JUNG, I. S.; JIN, M. H.; JEONG, H. K.; KIM, J. M.; CHOI, J. Y.; LEE, Y. H. 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. <https://doi.org/10.1002/adfm.200900167>.
- [66] YANG, Z. Z.; BIN ZHENG, Q.; QIU, H. X.; LI, J.; YANG, J. H. A simple method for the reduction of graphene oxide by sodium borohydride with CaCl₂ as a catalyst, *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Mater.* 30 (2015) 41–47. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(15\)60174-3](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(15)60174-3).
- [67] SALEEM, H.; HANEEF, M.; ABBASI, H. Y. Synthesis route of reduced graphene oxide via thermal reduction of chemically exfoliated graphene oxide. **Materials Chemistry and Physics**, v. 204, p. 1–7, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.10.020>.

- [68] BARAKET, M.; SHEEHAN, P.; WALTON, S. G.; ROBINSON, J. T.; WEI, Z.; LOCK, E. H. Reduction of graphene oxide by electron beam generated plasmas produced in methane/argon mixtures. **Carbon**, v. 48, p. 3382–3390, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.05.031>.
- [69] JUNG, C. H.; JUNG, J. M.; JUNG, C. H.; OH, M. S.; HWANG, I. T.; SHIN, K.; HWANG, J.; PARK, S. H.; CHOI, J. H. 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. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.04.059>.
- [70] SHAHRIARY, L.; ATHAWALE, A. A. Synthesis of graphene using gamma radiations. **Bulletin of Materials Science**, v. 38, p. 739–745, 2015. <https://doi.org/10.1007/s12034-015-0889-9>
- [71] NANDA, S. S.; KIM, M. J.; YEOM, K. S.; AN, S. S. A.; JU, H.; YI, D. K. Raman spectrum of graphene with its versatile future perspectives. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 80, p. 125–131, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.02.024>.
- [72] CHILDRES, I.; JAUREGUI, L. A.; PARK, W.; CAO, H.; CHEN, Y. P. Raman spectroscopy of graphene and related materials, in: JANG, J. I. (Ed.), **New developments in photon and materials research**, Hauppauge, Nova Science Publishers, 2009: p. 553–595. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53175-9.00016-7>.
- [73] CHEN, L.; XU, Z.; LI, J.; MIN, C.; LIU, L.; SONG, X.; CHEN, G.; MENG, X. Reduction and disorder in graphene oxide induced by electron-beam irradiation. **Materials Letters**, v. 65, p. 1229–1230, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.01.063>.
- [74] FERRARI, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. **Solid State Communications**, v. 143, p. 47–57, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.03.052>.
- [75] NEGRETI, M. A. de P. **Obtenção e caracterização de compósitos poliméricos com óxido de grafeno reduzido**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.
- [76] CHUA, C. K., PUMERA, M. Reduction of graphene oxide with substituted borohydrides. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 5, p. 1892–1898, 2013. <https://doi.org/10.1039/c2ta00665k>.
- [77] CENTRO NACIONAL DE PESQUISA EM ENERGIA E MATERIAIS. Laboratório Nacional de Nanotecnologia. **Available SPM Techniques**, Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações. Disponível em: <https://lnnano.cnpem.br/laboratories/lcs/techniques/>. Acesso em: 15 jun. 2019
- [78] PAN, S.; AKSAY, I. A. Factors controlling the size of graphene oxide sheets produced via the graphite oxide route. **ACS Nano**, v. 5, p. 4073–4083, 2011. <https://doi.org/10.1021/nn200666r>.
- [79] AVALOS, B.; MENDOZA, P.; ORTIZ, C.; RAMOS, V. Effect of the ethylene content on the properties m-polypropylene / EPDM blends. **MOJ Polymer Science**, v. 1 p. 5–9, 2017. <https://doi.org/10.15406/mojps.2017.01.00002>.
- [80] FUJIMOTO, I.; NAKADE, S. Effects of Termonomers on Crosslinking Rate and Crosslinking Structure of Ethylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 13, p. 1509–1522. 1969. <https://doi.org/10.1002/app.1969.070130714>

- [81] RAMEZANI, M.; RIPIN, Z. M.; Characteristics of elastomer materials, in: **Rubber-Pad Forming Processes**, Cambridge, Woodhead Publishing Limited., 2012: pp. 43–64. <https://doi.org/10.1533/9780857095497.43>
- [82] CHEREMISINOFF, N. P. **Product Design and Testing of Polymeric Materials**. 1. ed. New York: CRC Press, 1990. 576 p. <https://doi.org/10.1002/pola.1991.080290918>.
- [83] AKIBA, M; HASHIM, A. S. Vulcanization and crosslinking elastomers. **Progress in Polymer Science**, v. 22, n. 3, p.475-521, 1997. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(96\)00015-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(96)00015-9)
- [84] VAN DUIN, M. Chemistry of EPDM cross-linking. **KGK-Kautschuk Und Gummi Kunststoffe**. v. 55, n. 4, p. 150-156, 2002.
- [85] ARRILLAGA, A.; ZALDUA, A. M.; ATXURRA, R. M.; FARID, A. S. Techniques used for determining cure kinetics of rubber compounds. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 4783–4799, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.08.024>.
- [86] KAMAL, M. R.; SOUROUR, S. Kinetics and thermal characterization of thermoset cure. **Polymer Engineering & Science**, v. 13, p. 59–64. 1973. <https://doi.org/10.1002/pen.760130110>.
- [87] FLORY, P. J. **Principles of Polymer Chemistry**. 1. ed. New York: Cornell University Press, 1953. 672 p.
- [88] SPERLING, L. H. **Introduction to physical polymer**. 4. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006. 845 p.
- [89] JACOB, M.; THOMAS, S.; VARUGHESE, K. T. Mechanical properties of sisal/oil palm hybrid fiber reinforced natural rubber composites. **Composites Science and Technology**, v. 64, p. 955–965, 2004 [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00261-6](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00261-6).
- [90] KREJSA, M. R.; KOENIG, J. L. A Review of Sulfur Crosslinking Fundamentals for Accelerated and Unaccelerated Vulcanization. *Rubber Chemistry and Technology. Technol*, v. 66 p. 376–410, 1993. <https://doi.org/10.5254/1.3538317>.
- [91] CORAN A. Y., Vulcanization. Part VII. Kinetics of Sulfur Vulcanization of Natural Rubber in Presence of Delayed-Action Accelerators, **Rubber Chemistry and Technology**, v. 38, n. 1, p. 1–14, 1965.
- [92] KIM, H.; ABDALA, A. A.; MACOSKO, C. W. Graphene/Polymer Nanocomposites, in: RAKESH, K.; MUKHOPADHYAY, P. (Eds.), **Graphite, graphene and their polymer nanocomposites**, Boca Raton: CRC Press, 2013: p. 589.
- [93] A.K. BHOWMICK (Ed.), **Current topics in elastomers research**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 2008: 1069 p.
- [94] NETRAVALI, A. N.; MITTAL, K. L. (Eds.) *Interphase in polymer nanocomposites*. 1. ed. Beverly: Scrivener Publishing LLC, 2017: 411 p.
- [95] PITSA, D.; DANIKAS, M.; Interfaces features in polymer nanocomposites : A review of proposed models. **NANO: Brief Reports and Reviews**, v. 6, n. 6, p. 497–508, 2011. <https://doi.org/10.1142/S1793292011002949>.
- [96] GREEN P. F. The structure of chain end-grafted nanoparticle / homopolymer nanocomposites. **Soft Matter**, v. 7, p. 7914–7926, 2011. <https://doi.org/10.1039/c1sm05076a>.
- [97] HOOPER, J. B.; SCHWEIZER, K. S.; DESAI, T. G.; KOSHY, R.; KEBLINSKI, P. Structure, surface excess and effective interactions in polymer nanocomposite melts and

concentrated solutions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 121, n. 14, p. 6986 - 6997, 2011. <https://doi.org/10.1063/1.1790831>.

[98] SAEB, M. R.; RAMEZANI-DAKHEL, H.; ESTEKI, B. Composites, correlation between the crosslink density and mechanical properties of the natural rubber nanocomposites. In: 6th International Conference on Times of Polymers (TOP) and Composites. **Series of biennial workshops**. Ischia: American Institute of Physics. 1459 p. 83. <https://doi.org/10.1063/1.4738405>.

[99] PUTZ, K. W.; PALMERI, M. J.; COHN, R. B.; ANDREWS, R.; BRINSON, L. C. Effect of Cross-Link Density on Interphase Creation in Polymer Nanocomposites. **Macromolecules** v. 41, p. 6752-6756, 2008.

[100] ZHAO, X. W.; ZANG, C. G.; WEN, Y.Q.; JIAO, Q.J. Thermal and mechanical properties of liquid silicone rubber composites filled with functionalized graphene oxide. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 38, p. 1-10, 2015. <https://doi.org/10.1002/app.42582>.

[101] STANKOVICH, S.; PINER, R. D.; CHEN, X.; WU, N.; NGUYEN, S. T.; RUOFF, R. S. Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate). **Journal of Materials Chemistry**. v. 16, p. 155–158, 2006. <https://doi.org/10.1039/b512799h>.

[102] JANKOVIĆ, B.; MARINOVIĆ-CINCOVIĆ, M.; JOVANOVIĆ, V.; SAMARŽIJA-JOVANOVIĆ, S.; MARKOVIĆ, G. The comparative kinetic analysis of non-isothermal degradation process of acrylonitrile-butadiene/ethylene-propylene-diene rubber blends reinforced with carbon black/silica fillers. Part II. **Thermochimica Acta**, v. 543, p. 304–312, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.05.028>.

[103] HE, Y.; LI, J.; LI, L.; LI, J. Gamma-ray irradiation-induced reduction and self-assembly of graphene oxide into three-dimensional graphene aerogel. **Materials Letters**, v. 177, p. 76–79, 2016 <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.04.187>.

[104] ZHANG, B.; LI, L.; WANG, Z.; XIE, S.; ZHANG, Y.; SHEN, Y.; YU, M.; DENG, B.; HUANG, Q.; FAN, C.; LI, J. Radiation induced reduction: An effective and clean route to synthesize functionalized graphene. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 16, p. 7775–7781, 2012. <https://doi.org/10.1039/c2jm16722k>.

[105] BERA, M.; GUPTA, P.; MAJI, P. K. Facile One-Pot Synthesis of Graphene Oxide by Sonication Assisted Mechanochemical Approach and Its Surface Chemistry. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 18, p. 902–912, 2018. <https://doi.org/10.1166/jnn.2018.14306>.

[106] SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7. ed. Danvers: John Wiley & Sons, 2005. 502 p.

[107] DUNDALK INSTITUTE OF TECHNOLOGY, **Spectroscopy Data Table**, 2019, 19 p. Disponível em: https://2019-moodle.dkit.ie/pluginfile.php/251763/mod_resource/content/1/FTIR-spectra.pdf. Acesso em: 28 jun. 2019.

[108] LIN, Z.; YE, X.; HAN, J.; CHEN, Q.; FAN, P.; ZHANG, H.; XIE, D.; ZHU, H.; ZHONG, M. Precise Control of the Number of Layers of Graphene by Picosecond Laser Thinning. **Scientific Reports**, v. 5, p. 2045-2322, 2015. <https://doi.org/10.1038/srep11662>.

[109] BIANCO, A.; CHENG, H. M.; ENOKI, T.; GOGOTSI, Y.; HURT, R. H.; KORATKAR, N.; KYOTANI, T.; MONTHIOUX, M.; PARK, C. R.; TASCION, J. M. D.; ZHANG, J. All in the graphene

family - A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. **Carbon**, v. 65, p. 1–6, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.08.038>.

[110] SCAGLIUSI, S. R.; CARDOSO, E. C. L.; POZENATO, C. A. Efeitos da radiação de alta energia nas propriedades mecânicas e reométricas dos compostos de borracha butílica In: 12º Congresso Brasileiro de Polímeros. **Anais**. Florianópolis: Associação Brasileira de Polímeros. 2013.

[111] ČECH, J.; CURRAN, S. A.; ZHANG, D.; DEWALD, J. L.; AVADHANULA, A.; KANDADAI, M.; ROTH, S. Functionalization of multi-walled carbon nanotubes : Direct proof of sidewall thiolation. **Physica Status Solidi**, v. 243, n. 13, p. 3221–3225, 2006. <https://doi.org/10.1002/pssb.200669102>.

[112] CURRAN, S. A.; ČECH, J.; ZHANG, D.; DEWALD, J. L.; AVADHANULA, A.; KANDADAI, M.; ROTH, S. Thiolation of carbon nanotubes and sidewall functionalization. **Journal of Materials Research**, v. 21, p. 1012–1018, 2006. <https://doi.org/10.1557/jmr.2006.0125>.

APÊNDICE A - GRÁFICOS DO ENSAIO DE REOMETRIA DE DISCO OSCILATÓRIO DOS COMPOSTOS DE EPDM E DOS NANOCOMPOSTOS GO/EPDM.

Figura 66 – Ensaio de reometria de disco oscilatório dos compostos de EPDM com ZnO na formulação.

Figura 67 – Ensaio de reometria de disco oscilatório dos compostos de EPDM com ZnO na formulação.

Figura 68 – Ensaio de reometria de disco oscilatório dos nanocompósitos GO/EPDM com ZnO na formulação.

Figura 69 – Ensaio de reometria de disco oscilatório dos nanocompósitos GO/EPDM sem ZnO na formulação.

APÊNDICE B - VALORES E CONSTANTES OBTIDOS POR ODR E DOS MODELOS DE VULCANIZAÇÃO

Tabela 19- Valores e constantes obtidos no ensaio de ODR e dos modelos de vulcanização, para os compostos de EPDM com ZnO.

Formulação	F-5ZnO-0,5CBS			F-5ZnO-1CBS			F-5ZnO-1,5CBS		
Temp. (°C)	160	170	180	160	170	180	160	170	180
M _h (lb.in)	42,0	44,1	44,8	42,9	44,0	45,0	45,1	45,7	46,0
M _l (lb.in)	10,3	10,4	10,5	10,3	9,8	9,7	10	9,7	9,7
M ₉₀ (lb.in)	38,83	40,73	41,37	39,64	40,58	41,47	41,59	42,1	42,37
T ₉₀ (min)	31,82	19,05	11,45	25,96	12,67	8,37	25,58	14,45	8,37
t _i (min)	7,15	3,33	2,42	12,53	6,12	2,91	12,12	6,47	3,68
t _{dis} (min)	9,83	4,7	3,31	13,75	7,13	3,84	13,25	7,29	4,28
k (min ⁻¹)	2,71.10 ⁻³	4,29.10 ⁻²	1,17.10 ⁻¹	6,03.10 ⁻⁶	1,78.10 ⁻³	3,65.10 ⁻²	1,76.10 ⁻⁵	1,46.10 ⁻³	1,18.10 ⁻²
T _s (min)	1,89	1,27	1,00	2,47	1,72	1,05	2,76	2,12	1,19
R ²	1,00	1,00	0,99	0,99	1,00	1,00	0,99	0,99	0,99
ln (k)	-5,91	-3,15	-2,14	-12,02	-6,35	-3,31	-10,95	-6,53	-4,44
Coef. angular		-37,10			-85,65			-64,05	
R ² do coef.		0,94			0,97			0,96	
E _a (KJ/mol)		308,45			712,10			532,50	
k ₁ (min ⁻¹)	8,80.10 ⁻²	1,87.10 ⁻¹	2,02.10 ⁻¹	1,40.10 ⁻²	3,66.10 ⁻²	9,82.10 ⁻²	5,21.10 ⁻³	1,64.10 ⁻²	3,88.10 ⁻²
k ₂ (min ⁻¹)	1,17.10 ⁻¹	2,41.10 ⁻¹	4,30.10 ⁻¹	2,12.10 ⁻¹	3,55.10 ⁻¹	5,44.10 ⁻¹	3,20.10 ⁻¹	4,81.10 ⁻¹	7,23.10 ⁻¹
k ₄ /k ₃ (min ⁻¹)	118	119	110	105	61	44	62	47	36

Tabela 20- Valores e constantes obtidos no ensaio de ODR e dos modelos de vulcanização, para os compostos de EPDM sem ZnO.

Formulação	F-0ZnO-0,5CBS			F-0ZnO-1CBS			F-0ZnO-1CBS		
Temp. (°C)	160	170	180	160	170	180	160	170	180
M _h (lb.in)	17,5	17,9	17,3	22,7	22,5	22,9	25,2	25,3	25,9
M _l (lb.in)	10,5	10	9,3	10,1	9,6	9,3	10,1	9,4	8,9
M ₉₀ (lb.in)	16,8	17,11	16,5	21,44	21,21	21,54	23,69	23,71	24,2
T ₉₀ (min)	12,32	7,49	5,21	12,66	7,35	4,77	14,28	8,33	5,55
t _i (min)	8,68	5,1	3,4	10,17	5,91	3,82	10,92	6,79	4,44
t _{dis} (min)	9,34	5,63	3,8	10,74	6,32	4,16	11,87	7,29	4,85
k (min ⁻¹)	2,22.10 ⁻⁷	4,40.10 ⁻⁴	1,49.10 ⁻²	4,58.10 ⁻¹¹	6,03.10 ⁻⁷	3,98.10 ⁻⁴	3,17.10 ⁻⁸	8,89.10 ⁻⁸	1,70.10 ⁻⁴
T _s (min)	2,60	2,01	1,48	2,64	2,14	1,43	3,28	2,46	1,70
R ²	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	1,00	1,00	0,99
ln (k)	-15,32	-7,73	-4,21	-23,81	-14,32	-7,83	-17,27	-16,24	-8,68
Coef. angular		-109,37			-157,01			-83,74	
R ² do coef.		0,96			0,99			0,83	
E _a (KJ/mol)		909,30			1305,38			696,25	

Tabela 21- Valores e constantes obtidos no ensaio de ODR e dos modelos de vulcanização para os nanocompósitos GO/EPDM com ZnO.

Formulação	FGO-5ZnO-0,5CBS			FGO-5ZnO-1CBS			FGO-5ZnO-1,5CBS		
Temp. (°C)	160	170	180	160	170	180	160	170	180
M _h (lb.in)	43,4	44,7	44,5	44,8	45,6	45,3	45,1	45,8	45,6
M _l (lb.in)	10,1	9,8	9,7	10,2	9,6	9,7	9,5	9	8,9
M ₉₀ (lb.in)	40,07	41,21	41,02	41,34	42	41,74	41,54	42,12	41,93
T ₉₀ (min)	39,85	21,54	13,12	29,63	20,18	9,86	23,84	14,38	8,1
t _i (min)	6,63	3,48	2,44	8,78	4,889	2,872	9,492	5,759	3,7988
t _{dis} (min)	8,7	4,53	3,31	9,99	6,03	3,515	10,372	6,446	4,3139
k (min ⁻¹)	7,46.10 ⁻³	6,26.10 ⁻²	1,49.10 ⁻¹	1,95.10 ⁻³	2,43.10 ⁻²	8,22.10 ⁻²	4,86.10 ⁻⁴	5,82.10 ⁻³	2,96.10 ⁻²
T _s (min)	2,00	1,71	1,05	2,12	1,71	1,05	2,60	1,93	1,55
R ²	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
ln (k)	-4,90	-2,77	-1,90	-6,24	-3,72	-2,50	-7,63	-5,15	-3,52
Coef. angular		-29,50			-36,81			-40,38	
R ² do coef.		0,95			0,97			0,99	
E _a (KJ/mol)		245,25			306,05			335,72	
k ₁ (min ⁻¹)	1,02.10 ⁻¹	2,03.10 ⁻¹	2,58.10 ⁻¹	5,35.10 ⁻²	1,25.10 ⁻¹	2,22.10 ⁻¹	2,91.10 ⁻²	6,72.10 ⁻²	1,12.10 ⁻¹
k ₂ (min ⁻¹)	1,29.10 ⁻¹	2,40.10 ⁻¹	3,51.10 ⁻¹	1,68.10 ⁻¹	2,15.10 ⁻¹	3,57.10 ⁻¹	2,27.10 ⁻¹	2,99.10 ⁻¹	4,17.10 ⁻¹
k ₄ /k ₃ (min ⁻¹)	165	141	102	103	63	55	77	56	43

Tabela 22- Valores e constantes obtidos no ensaio de ODR e dos modelos de vulcanização para os nanocompósitos GO/EPDM sem ZnO.

Formulação	FGO-0ZnO-0,5CBS			FGO-0ZnO-1CBS			FGO-0ZnO-1,5CBS		
Temp. (°C)	160	170	180	160	170	180	160	170	180
M _h (lb.in)	15,2	15,6	15,8	18,5	18,9	18,8	20,5	20,7	21,3
M _l (lb.in)	9	8,4	8,1	8,6	8,3	8	8,5	7,9	7,6
M ₉₀ (lb.in)	14,58	14,88	15,03	17,51	17,84	17,72	19,3	19,42	19,93
T ₉₀ (min)	6,55	7,43	5,3	9,66	6,18	4,01	9,9	6,67	4
t _i (min)	6,03	3,45	2,30	6,77	4,35	3,02	7,38	5,13	3,13
t _{dis} (min)	6,79	3,87	2,67	7,37	4,74	3,35	7,95	5,58	3,37
k (min ⁻¹)	2,56.10 ⁻⁴	2,95.10 ⁻²	2,19.10 ⁻¹	4,23.10 ⁻⁵	2,06.10 ⁻³	3,79.10 ⁻²	2,28.10 ⁻⁶	7,51.10 ⁻⁵	2,97.10 ⁻²
T _s (min)	2,42	1,56	1,20	2,95	2,02	1,48	2,94	2,22	1,75
R ²	1,00	0,99	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
ln (k)	-8,27	-3,52	-1,52	-10,07	-6,19	-3,27	-12,99	-9,50	-3,52
Coef. angular		-66,45			-66,77			-92,80	
R ² do coef.		0,95			1,00			0,97	
E _a (KJ/mol)		552,42			555,16			771,57	

APÊNDICE C - GRÁFICOS DE CONVERSÃO DA REAÇÃO DE VULCANIZAÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO, COM O AJUSTE DA CURVA TEÓRICA PARA O MODELO DE ISAYEV

Figura 70 - Conversão da reação em função do tempo das formulações: a) F-5ZnO-0,5CBS a 160 °C; b) F-5ZnO-0,5CBS a 170 °C; c) F-5ZnO-0,5CBS a 180 °C; d) F-5ZnO-1CBS a 160 °C; e) F-5ZnO-1CBS a 170 °C; f) F-5ZnO-1CBS a 180 °C; g) F-5ZnO-1,5CBS a 160 °C; h) F-5ZnO-1,5CBS a 170 °C; i) F-5ZnO-1,5CBS a 180 °C.

Figura 71 - Conversão da reação em função do tempo das formulações: a) F-0ZnO-0,5CBS a 160 °C; b) F-0ZnO-0,5CBS a 170 °C; c) F-0ZnO-0,5CBS a 180 °C; d) F-0ZnO-1CBS a 160 °C; e) F-0ZnO-1CBS a 170 °C; f) F-0ZnO-1CBS a 180 °C; g) F-0ZnO-1,5CBS a 160 °C; h) F-0ZnO-1,5CBS a 170 °C; i) F-0ZnO-1,5CBS a 180 °C.

Figura 72 - Conversão da reação em função do tempo das formulações: a) FGO-5ZnO-0,5CBS a 160 °C; b) FGO-5ZnO-0,5CBS a 170 °C; c) FGO-5ZnO-0,5CBS a 180 °C; d) FGO-5ZnO-1CBS a 160 °C; e) FGO-5ZnO-1CBS a 170 °C; f) FGO-5ZnO-1CBS a 180 °C; g) FGO-5ZnO-1,5CBS a 160 °C; h) FGO-5ZnO-1,5CBS a 170 °C; i) FGO-5ZnO-1,5CBS a 180 °C.

Figura 73 - Conversão da reação em função do tempo das formulações: a) FGO-0ZnO-0,5CBS a 160 °C; b) FGO-0ZnO-0,5CBS a 170 °C; c) FGO-0ZnO-0,5CBS a 180 °C; d) FGO-0ZnO-1CBS a 160 °C; e) FGO-0ZnO-1CBS a 170 °C; f) FGO-0ZnO-1CBS a 180 °C; g) FGO-0ZnO-1,5CBS a 160 °C; h) FGO-0ZnO-1,5CBS a 170 °C; i) FGO-0ZnO-1,5CBS a 180 °C.

APÊNDICE D - LINHA DE TENDÊNCIA PARA LN(K) EM FUNÇÃO DE 1000/T, DOS COMPOSTOS DE EPDM E NANOCOMPOSITOS GO/EPDM.

Figura 74 – $\ln(k)$ versus $1000/T$ dos compostos de EPDM

Figura 75 – $\ln(k)$ versus $1000/T$ dos nanocompósitos GO/EPDM.

Figura 77 – Mecanismo de Wu *et al.*[40] para a participação do GO na reação de vulcanização do EPDM acelerado com CBS. Adaptado ao modelo de Coran[4,91]

Figura 78 – Mecanismo proposto para a participação do GO na reação de vulcanização do EPDM acelerado com CBS. Adaptado ao modelo de Coran [4,91].