

KLEBER BITENCOURT VACCIOLI

**EFEITO DA ADIÇÃO DE SÍLICA, ÓXIDO DE GRAFENO E AGENTES
ORGANOSSULFURADOS NA VULCANIZAÇÃO E NAS
PROPRIEDADES DE COMPOSTOS BASEADOS EM BORRACHA
NATURAL**

São Paulo

2022

KLEBER BITENCOURT VACCIOLI

**EFEITO DA ADIÇÃO DE SÍLICA, ÓXIDO DE GRAFENO E AGENTES
ORGANOSSULFURADOS NA VULCANIZAÇÃO E NAS
PROPRIEDADES DE COMPOSTOS BASEADOS EM BORRACHA
NATURAL**

Versão corrigida

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

São Paulo

2022

KLEBER BITENCOURT VACCIOLI

**EFEITO DA ADIÇÃO DE SÍLICA, ÓXIDO DE GRAFENO E AGENTES
ORGANOSSULFURADOS NA VULCANIZAÇÃO E NAS
PROPRIEDADES DE COMPOSTOS BASEADOS EM BORRACHA
NATURAL**

Versão corrigida

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

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Ticiane Sanches Valera

São Paulo

2022

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

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

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Vaccioli, Kleber Bitencourt

EFEITO DA ADIÇÃO DE SÍLICA, ÓXIDO DE
GRAFENO E AGENTES ORGANOSSULFURADOS NA
VULCANIZAÇÃO E NAS PROPRIEDADES DE
COMPOSTOS BASEADOS EM BORRACHA NATURAL /
K. B. Vaccioli --

versão corr. -- São Paulo, 2022.

183 p.

Dedico este trabalho à minha esposa Denyse, pelo apoio, incentivo, paciência, compreensão e acima de tudo, por seu amor.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pela oportunidade de vivenciar a cada dia a dádiva da vida.

À minha esposa Denyse por sempre estar ao meu lado, incondicionalmente, auxiliando, apoiando e me incentivando em todos os momentos. Aos meus pais Ari e Ana, minha irmã Karina por todo apoio e incentivo em todos os momentos, durante minha trajetória acadêmica.

À Prof.^a Dra. Ticiane Sanches Valera pela orientação, apoio e incentivo ao longo deste trabalho. Por sua paciência e dedicação em me ensinar os verdadeiros valores da carreira acadêmica.

Às minhas grandes amigas, que espero levar pra vida toda! Natália Massaro, Carla Correia, Fernanda Cabrera e Luciana Galvão, por todo carinho, companheirismo, paciência, incentivo e acima de tudo por fazerem parte da minha vida e da minha história. Aos meus amigos do laboratório, Abel Gonzaga, Éder Baroni, Pedro Lins e Natália Barros pela amizade e companheirismo.

Ao meu primo, amigo e mentor Luis Carlos Cordeiro, por sua amizade, parceria e auxílio neste trabalho e, principalmente, por me presentear com aquele Kit “pequeno laboratório de química” quando eu tinha oito anos! Por todas as tardes de domingo me ensinado matemática e por me orientar no caminho da ciência e tecnologia.

Ao Prof. Dr. Samuel Márcio Toffoli, por sua amizade ao longo de todos esses anos, pelo incentivo e auxílio neste trabalho e em diversos momentos da minha trajetória acadêmica.

A todos os amigos, colegas, funcionários e professores do PMT que direta ou indiretamente foram essenciais para conclusão deste trabalho e da minha formação acadêmica.

“O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior -Brasil (CAPES) -Código de Financiamento 001.”

"Saber muito não lhe torna inteligente.
A inteligência se traduz na forma que você recolhe, julga, maneja e, sobretudo,
onde e como aplica esta informação."

Carl Sagan

RESUMO

Neste trabalho foram obtidos compostos vulcanizados de borracha natural (NR) com adição de dois tipos de carga, sílica amorfa comercial e partículas de óxido de grafeno (GO) obtidas a partir da grafita, e dois tipos de agentes organossulfurados, o tetrassulfeto de bis(trietoxisililpropil) (TESPT) e o 4,4- ditiodimorfolina (DTDM). A borracha natural foi obtida por meio da coagulação do látex de NR originário da Malásia. As cargas foram adicionadas à borracha natural por dois métodos: a) inseridas em dispersão aquosa diretamente no látex, antes da etapa de coagulação; b) inseridas na borracha natural seca por mistura mecânica. Assim, o trabalho foi dividido em duas etapas: na primeira, avaliou-se a síntese e caracterização do óxido de grafeno. Na segunda estudou-se a vulcanização e as propriedades mecânicas de compósitos de NR. Nesse estudo, foi investigado, inicialmente, o efeito dos agentes organossulfurantes, individualmente, no composto de NR. A seguir, foi investigado o efeito das cargas sobre os compostos de NR. Por fim avaliou-se o efeito da presença simultânea das cargas e dos agentes nos compostos. As partículas de GO foram caracterizadas por FTIR, AFM-IR, MEV, DRX e espectroscopia Raman. Os resultados indicaram a presença de grupos oxigenados nas partículas de GO, as quais apresentaram folhas nano e micrométricas, com espessuras nanométricas. Os parâmetros de vulcanização do composto de NR e dos compósitos foram obtidos por reometria de disco oscilatório (ODR). As propriedades físicas e químicas foram obtidas por DSC, TGA e FTIR. A morfologia e a composição química dos compósitos foram analisadas por MEV e EDS e as propriedades mecânicas determinadas por ensaios de resistência à tração, resistência ao rasgo e dureza. Os resultados indicaram que a adição de DTDM aumenta a taxa de vulcanização, os valores de resistência à tração, de módulo e de resistência ao rasgo, quando comparados aos valores obtidos para o composto de NR. Estes efeitos foram mais pronunciados com a adição simultânea de sílica e DTDM. Por outro lado, a adição de TESPT não afetou significativamente a vulcanização e as propriedades do composto de NR, mesmo em presença das cargas.

Palavras-Chave: Borracha natural, óxido de grafeno, sílica, DTDM, TESPT, compósito.

ABSTRACT

VACCIOLI, K.B. **Effect of the addition of silica, graphene oxide, and organosulfur agents on the vulcanization and properties of natural rubber-based compounds**-Tese (Doutorado em Ciências-Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo,2022.)

In this work, vulcanized compounds of natural rubber (NR) were obtained with the addition of two types of fillers, commercial amorphous silica, and graphene oxide(GO) obtained from graphite, and two types of organosulfur agents, bis(triethoxysilylpropyl) (TESPT) and 4,4-dithiodimorpholine (DTDM). Natural rubber was obtained by coagulating NR latex. The fillers were added to the natural rubber by two methods: a) in an aqueous dispersion directly into the latex, before the coagulation step; b) into dry natural rubber by mechanical mixing. The work was divided in two stages: firstly, the synthesis and characterization of graphene oxide were evaluated. Secondly, the vulcanization and properties of NR composites were studied. In this stage, the effect of the organosulfur agents, individually, on the NR compound, was initially investigated. Next, the effect of the fillers on NR compounds was investigated. Finally, the effect of the simultaneous presence of fillers and agents in the compounds was evaluated. The GO particles were characterized by FTIR, AFM-IR, SEM, XRD, and Raman spectroscopy. The results indicated the presence of oxygenated groups in the GO particles that presented nano and micrometric sheets, with nanometric thicknesses. The vulcanization parameters of the NR compounds and composites were obtained by oscillating disk rheometry (ODR). Physical and chemical properties were obtained by DSC, TGA and FTIR. The morphology and chemical composition of the composites were analyzed by SEM and EDS and the mechanical properties determined by tensile and tear strength, and hardness tests. The results indicated that the addition of DTDM increases the vulcanization rate, the values of tensile strength, modulus, and tear strength, when compared to the values obtained for the NR compound. These effects were more pronounced with the simultaneous addition of silica and DTDM. On the other hand, the addition of TESPT did not significantly affect the vulcanization and properties of NR compound, even in the presence of fillers.

Keywords: Natural rubber, graphene oxide, silica, DTDM, TESTP, composite.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1-Processo de sangria para extração do látex. | 29 |
| Figura 2-Representação da estrutura química do poliisopreno nas formas trans e cis..... | 31 |
| Figura 3-Representação do processo de reticulação das cadeias elastoméricas..... | 33 |
| Figura 4-Representação de cadeias poliméricas com reticulações: (a) em um estado sem tensões; (b) durante a deformação elástica em resposta a aplicação de uma força de tração. | 34 |
| Figura 5-Representação da reticulação das cadeias de poliisopreno com enxofre. | 35 |
| Figura 6- Representação da estrutura molecular do acelerador n-ciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida (CBS). | 38 |
| Figura 7-Representação da estrutura química do DTDM. | 40 |
| Figura 8- Mecanismo de vulcanização por enxofre via radical livre. | 42 |
| Figura 9-Mecanismos de ativação de vulcanização utilizando óxido de zinco e acelerador do tipo benzotiazol. | 43 |
| Figura 10- Mecanismo de vulcanização com enxofre na presença de agentes ativador (ZnO) e acelerador de vulcanização (MBTS). | 44 |
| Figura 11- Representação esquemática do mecanismo de vulcanização da NR com acelerador CBS. | 45 |
| Figura 12- Mecanismo de reação envolvendo íons de zinco na taxa e eficiência de formação de reticulações. | 46 |
| Figura 13-Curva reométrica típica de vulcanização..... | 50 |
| Figura 14-Esquema de funcionamento de um misturador aberto..... | 52 |
| Figura 15- Modelos de rotores utilizados em misturadores internos. | 52 |
| Figura 16- Representação do processo de vulcanização em prensa..... | 53 |
| Figura 17-Representação da estrutura tetraédrica da sílica..... | 57 |
| Figura 18- Representações, no plano, da estrutura da sílica em arranjo cristalino e também no estado amorfo. | 58 |
| Figura 19- Representação da estrutura de aglomerados e agregados de sílica..... | 59 |
| Figura 20- Grupos silanol e siloxano presentes na superfície da sílica..... | 60 |
| Figura 21- Representação do processo de silanização das partículas de sílica..... | 61 |
| figura 22-Representação da estrutura química do tetrassulfureto de bis 3-trietoxisililpropil (TESPT). | 63 |
| Figura 23- Representação esquemático do mecanismo de acoplamento entre o agente organossulfurado e a sílica. | 64 |
| Figura 24- Variação da energia de ativação aparente para a vulcanização das composições de borracha natural contendo negro de fumo e cinza da casca de arroz..... | 65 |
| Figura 25-Exemplos de estruturas alótropas do carbono. | 66 |
| Figura 26-Representação esquemática tridimensional de uma folha de grafeno. | 68 |
| Figura 27- Modelo estrutural do go com a representação dos grupos funcionais presentes: anéis de lactol de cinco e seis membros (azul), éster de álcool terciário (roxo), funcionalidade hidroxila (preto), epóxi (vermelho) e cetona (verde)..... | 71 |
| Figura 28-(1) Reação de oxidação da grafita para obtenção do óxido de grafite (maior distância entre as folhas). (2) esfoliação do óxido de grafite em água por ultrassom para obter coloides aquosos estabilizados por repulsão eletrostática. | 72 |
| Figura 29-Representação esquemática do processo de oxidação da grafita até a obtenção do óxido de grafeno. | 73 |
| figura 30- espectros obtidos por espectroscopia Raman das bandas D e G para grafita, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido..... | 74 |
| Figura 31-Análise por Raman de estruturas gráficas- banda 2D em função do número de camadas..... | 75 |
| Figura 32-Ilustração da etapa de pré-oxidação da grafita. (a) mistura e aquecimento; (b) grafita pré-oxidada após secagem em estufa..... | 82 |
| Figura 33-Representação da rota de obtenção do óxido de grafeno pelo método de Hummers modificado. | 83 |

| | |
|--|-----|
| Figura 34-Fotografias da borracha natural após o processo de (a): coagulação; (b): secagem em estufa; (c) processamento cilindro aberto. | 85 |
| Figura 35- Fluxograma de obtenção e processamento dos compostos vulcanizados. | 87 |
| Figura 36-Método-I de incorporação das cargas ao látex: (a- adição das cargas em meio aquoso; b- etapa de dispersão; c- coagulação do látex; d- neutralização do pH). | 91 |
| Figura 37- a) câmara de mistura mecânica thermo haake r-3000; b) composições de borracha natural após processamento (método-s)..... | 92 |
| Figura 38-Curvas obtidas por espectroscopia raman da grafita. | 98 |
| Figura 39-Curvas obtidas por espectroscopia Raman das amostras de grafita e GO. | 99 |
| Figura 40-Curvas obtidas por FTIR das amostras de grafita e GO. | 100 |
| Figura 41- Resultados da análise de espectroscopia de infravermelho com base em microscopia de força atômica para a amostra de GO. | 102 |
| Figura 42-Microscopia de força atômica da amostra de GO: a) topografia de área com 5x5µm da dispersão de go sobre substrato de mica; b) perfil topográfico das linhas 1, 2 e 3. | 103 |
| Figura 43- Micrografia do GO obtida por MEV com aumento de 250 vezes. | 105 |
| Figura 44-Micrografia do GO obtida por MEV com aumento de 1.000 vezes. | 105 |
| Figura 45-Micrografia do GO obtida por MEV com aumento de 1.500 vezes. | 106 |
| Figura 46-Micrografia do GO obtida por MEV com aumento de 2.500 vezes. | 106 |
| Figura 47-Curva de FTIR obtida para a borracha natural..... | 108 |
| Figura 48- Curva de FTIR obtida para o composto TESPT..... | 110 |
| Figura 49-Curva de FTIR obtida para o composto DTDM. | 110 |
| Figura 50-Curva de FTIR obtida para a borracha natural com adição de TESPT..... | 110 |
| Figura 51-Curva de FTIR obtida para a borracha natural com adição de DTDM. | 112 |
| Figura 52-Curvas reométricas das amostras vulcanizadas a 160°C, por 15 min: (a) NR-a e NR-b; (b) NR-t, métodos a e b; (c) NR-D1, métodos a e b; (d) NR-D2, métodos a e b..... | 115 |
| Figura 53-Curvas de vulcanização dos compósitos de NR/SiO ₂ obtidas pelo método I. | 125 |
| Figura 54-Curvas de vulcanização dos compósitos de NR/SiO ₂ obtidos pelo método S. | 125 |
| Figura 55-Curvas de vulcanização dos compósitos de NR/GO obtidos pelo método I. | 127 |
| Figura 56-Curvas de vulcanização dos compósitos de NRL/GO/SiO ₂ obtidos pelo método I. | 129 |
| Figura 57-Curva de tg para o composto de NR vulcanizada. | 130 |
| Figura 58-Curva de tg para o composto vulcanizado de NR com 10 phr de sílica..... | 131 |
| Figura 59-Curva de tg para o composto vulcanizado de NR com 1 phr de GO. | 131 |
| Figura 60-Curva obtida por análise de DSC do composto vulcanizado de NR. | 133 |
| Figura 61-Curva obtida por análise de DSC do compósito vulcanizado de NRL/SiO ₂ | 133 |
| Figura 62-Curva obtida por análise de DSC do compósito vulcanizado de NRL/GO..... | 134 |
| Figura 63-Micrografias da amostra de NR vulcanizada, obtidas por MEV. Aumentos de 1.000 e 5.000 vezes. | 135 |
| Figura 64-Micrografia da superfície da borracha natural vulcanizada analisada por EDS..... | 136 |
| Figura 65-Micrografias do compósito vulcanizado de NR com 10 phr de sílica, obtido pelo método I. Aumentos de 1.000 e 5.000 vezes..... | 137 |
| Figura 66-Micrografia da superfície do compósito de NR/SiO ₂ vulcanizado, analisada por EDS. | 138 |
| Figura 67-Micrografias do compósito vulcanizado de NR com 10 phr de sílica com adição de 1,0 phr de TESPT, obtido pelo método I. Aumentos de 1.000 e 5.000 vezes. | 139 |
| Figura 68-Micrografia da superfície do compósito de NRL/SiO ₂ /TESPT analisada por EDS. | 139 |
| Figura 69- Micrografias do compósito vulcanizado de NR com 10 phr de sílica com adição de 1,0 phr de DTDM, obtido pelo método I. Aumentos de 1.000 e 5.000 vezes..... | 140 |
| Figura 70-Micrografia da superfície do compósito de NR/SiO ₂ /dtm-1 vulcanizado, analisada por EDS. | 141 |
| Figura 71-Micrografias do compósito vulcanizado de NR com 10 phr de sílica com adição de 2,0 phr de DTDM, obtido pelo método I. Aumentos de 1.000 e 5.000 vezes..... | 142 |
| Figura 72-Micrografia da superfície do compósito de NR/SiO ₂ /DTDM-2 vulcanizado, analisada por EDS. | 142 |

| | |
|---|-----|
| Figura 73- Micrografias do compósito vulcanizado de NR com 10 phr de sílica, obtido pelo método b. Aumentos de 1.000 e 5.000 vezes..... | 143 |
| Figura 74-Micrografia da superfície do compósito vulcanizado de NR/SiO ₂ , obtido pelo método S, analisado por EDS..... | 144 |
| Figura 75- Micrografias do compósito vulcanizado de NR com 10 phr de sílica + TESPT, obtido pelo método S. Aumentos de 1.000 e 5.000 vezes. | 145 |
| Figura 76-Micrografia da superfície do compósito vulcanizado de NR/SiO ₂ , com adição de 1,0 phr de TESPT, obtido pelo método s, analisado por EDS. | 146 |
| Figura 77- Micrografias do compósito vulcanizado de NR com 10 phr de sílica com adição de 1,0 phr de DTDM, obtido pelo método S. Aumentos de 1.000 e 5.000 vezes. | 147 |
| Figura 78-Micrografia da superfície do compósito vulcanizado de NR/SiO ₂ , com adição de 1,0 phr de DTDM, obtido pelo método S, analisado por EDS..... | 148 |
| Figura 79-Micrografias do compósito vulcanizado de NR com 10 phr de sílica com adição de 2,0 phr de DTDM,, obtido pelo método S. Aumentos de 1.000 e 5.000 vezes. | 149 |
| Figura 80-Micrografia da superfície do compósito vulcanizado de NR/SiO ₂ , com adição de 2,0 phr de DTDM, obtido pelo método s, analisado por EDS. | 149 |
| Figura 81-Micrografias do compósito de NR com 1phr de GO obtido pelo método l. Aumentos de 1.000 e 5.000 vezes. | 150 |
| Figura 82-Micrografia da superfície do compósito vulcanizado de NRL/GO analisada por EDS..... | 151 |
| Figura 83-Micrografias do compósito híbrido vulcanizado de NR com 1phr de GO e 10 phr de sílica. Aumentos de 1.000 e 5.000 vezes..... | 152 |
| Figura 84-Micrografia da superfície do compósito vulcanizado de NRL/GO/SiO ₂ analisada por EDS. | 153 |
| Figura 85-Micrografias do compósito híbrido vulcanizado de NR com 1phr de GO e 10 phr de sílica com adição de 1,0 phr de TESPT. Aumentos de 1.000 e 5.000 vezes. | 154 |
| Figura 86-Micrografia da superfície do compósito vulcanizado de NRL/GO/SiO ₂ /TESPT analisada por EDS. | 154 |
| Figura 87-Micrografias do compósito híbrido vulcanizado de NR com 1,0 phr de GO e 10 phr de sílica com adição de 2,0 phr de DTDM. Aumentos de 1.000 e 5.000 vezes. | 155 |
| Figura 88-Micrografia da superfície do compósito NRL/GO/SiO ₂ /DTDM analisada por EDS. | 156 |
| Figura 89- Histograma do ensaio de resistência à tração na ruptura. | 159 |
| Figura 90-Histograma do ensaio de resistência à tração – módulo a 100% de deformação. | 159 |
| Figura 91-Histograma do ensaio de resistência à tração – módulo a 200% de deformação. | 160 |
| Figura 92-Histograma do ensaio de resistência à tração – módulo a 300% de deformação. | 160 |
| Figura 93-Histograma do ensaio de resistência à tração – alongamento máximo..... | 161 |
| Figura 94- Histograma do ensaio de resistência ao rasgo. | 161 |
| Figura 95- Histograma do ensaio de dureza. | 162 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| Tabela 1-Composição química média do látex recém-coletado. | 28 |
| Tabela 2- Propriedades típicas da borracha natural. | 32 |
| Tabela 3-Sistemas de vulcanização em função das quantidades de enxofre e aceleradores utilizados. | 47 |
| Tabela 4- Propriedades da borracha natural vulcanizada em função do tipo de sistema de vulcanização. | 48 |
| Tabela 5- Características do látex comercial. | 78 |
| Tabela 6- Características da sílica Aerosil 200® (dados fornecidos pelo fabricante)..... | 79 |
| Tabela 7- Reagentes e quantidades utilizadas na etapa de pré-oxidação da grafita. | 81 |
| Tabela 8- Formulação utilizada para obtenção do composto vulcanizado de NR..... | 93 |
| Tabela 9- Atribuição das bandas dos espectros FTIR do GO. | 101 |
| Tabela 10- Análise de FTIR da borracha natural. | 109 |
| Tabela 11- Análise de FTIR dos compostos TESPT e DTDM e da borracha natural. | 112 |
| Tabela 12- Composições analisadas e seus respectivos códigos. | 123 |
| Tabela 13- Valores de torque mínimo (m_i), torque máximo (m_h), δm , tempo de pré-vulcanização (t_{s2}), tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) e índice da taxa de cura (cri). | 124 |
| Tabela 14- Composição química identificada por eds de pontos específicos na superfície do composto de NR vulcanizado. | 136 |
| Tabela 15- Composição química identificada por EDS de pontos específicos na superfície do compósito de NR/SiO ₂ vulcanizado. | 138 |
| Tabela 16- Composição química identificada por EDS de pontos específicos na superfície do compósito de NR/SiO ₂ /TESPT vulcanizado. | 140 |
| Tabela 17- Composição química identificada por EDS de pontos específicos na superfície do compósito de NR/SiO ₂ /DTDM-1 vulcanizado. | 141 |
| Tabela 18- Composição química identificada por EDS de pontos específicos na superfície do compósito de NR/SiO ₂ /DTDM-2 vulcanizado. | 143 |
| tabela 19- composição química identificada por eds de pontos específicos na superfície do compósito vulcanizado de NR/SiO ₂ obtido pelo método S. | 144 |
| Tabela 20 -Composição química identificada por EDS de pontos específicos na superfície do compósito vulcanizado de NR/SiO ₂ /TESPT obtido pelo método S. | 146 |
| Tabela 21- Composição química identificada por EDS de pontos específicos na superfície do compósito vulcanizado de NR/SiO ₂ /DTDM-1 obtido pelo método S. | 148 |
| Tabela 22- Composição química identificada por EDS de pontos específicos na superfície do compósito vulcanizado de NR/SiO ₂ /DTDM-2 obtido pelo método S. | 150 |
| Tabela 23- Composição química identificada por EDS de pontos específicos na superfície do compósito de NRL/GO vulcanizado. | 151 |
| Tabela 24- Composição química identificada por EDS de pontos específicos na superfície do compósito de NR/GO/SiO ₂ vulcanizado. | 153 |
| Tabela 25- Composição química identificada por EDS de pontos específicos na superfície do compósito de NRL/GO/SiO ₂ /tespt vulcanizado. | 155 |
| Tabela 26- Composição química identificada por EDS de pontos específicos na superfície do compósito de NRL/GO/SiO ₂ /DTDM vulcanizado. | 156 |
| Tabela 27- Valores obtidos na caracterização mecânicas dos compostos vulcanizados de NR e para os compósitos vulcanizados de NR com sílica e GO. | 158 |

LISTA DE ABREVIações

ABRABOR – Associação Brasileira dos Produtores e Beneficiadores de Borracha Natural

AFM-IR – Espectroscopia de infravermelho com base em microscopia de força atômica

Aprox. – Aproximadamente

ASTM- American Society for Testing and Materials

CBS- N-ciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida

CNPEM - Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais

CR – Borracha de policloropreno

CV- Sistema convencional de vulcanização

DCR- Teor de borracha seca

DOTG- di-o-toluilguanidina

DPG- Difenilguanidina

DPMTT- Tetrasulfeto de dipentametilenotiamina

DRX- Difração de raios X

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

DTDM- 4,4- ditioldimorfolina

EDS- Espectroscopia de energia dispersiva de raios X

ENR – Borracha natural epoxidada

EPDM – Elastômero de etileno-propileno-dieno

EPUSP- Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

EV- Sistema eficiente de vulcanização

FTIR- Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier

GO – Óxido de grafeno

IR – Borracha de Poliisopreno

ISO – International Organization for Standardization

LABPOL - Laboratório de Análise e Processamento de Materiais Poliméricos

LNnano- Laboratório Nacional de Nanotecnologia

MBT- 2-mercaptobenzotiazol

MBTS- 2,2' –ditiobisbenzotiazol

MCTIC- Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações

MEV- Microscopia eletrônica de varredura

NBR – Borracha nitrílica

NR- Borracha natural

ODR- Reometria de disco oscilatório

phr – *Parts per hundred rubber*

ppm – Partes por milhão

PVI- N-(ciclohexiltio)ftalimida

SBR – Elastômero de estireno-butadieno

SEV- Sistema semi-eficiente de vulcanização

TBBS- N-terc-butilbenzotiazol-2-sulfenamida

TESPT- Tetrassulfeto de bis(trietoxisililpropil)

TG – Termogravimetria

TMTD- Disulfeto de tetrametiltiuram

TMTM- Monossulfeto de tetrametiltiuram

TPG- Trifenilguanidina

ZDEC- Dietil-ditiocarbamato de zinco

ZDMD- Dimetil-ditiocarbamato de zinco

Sumário

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 21 |
| 1.1. Objetivo | 24 |
| 2. REVISÃO DA LITERATURA | 25 |
| 2.1. Aspectos históricos | 25 |
| 2.2. Látex de borracha natural | 27 |
| 2.2.1. Extração do Látex | 28 |
| 2.2.2. Coagulação do látex..... | 29 |
| 2.3. Borracha Natural | 30 |
| 2.3.1. Características da borracha natural | 31 |
| 2.3.2. Propriedades da borracha natural..... | 31 |
| 2.4. Vulcanização | 33 |
| 2.4.1. Agentes de vulcanização | 35 |
| 2.4.2. Mecanismos de vulcanização | 41 |
| 2.4.3. Sistemas de vulcanização..... | 47 |
| 2.4.4. Avaliação da vulcanização | 48 |
| 2.5. Obtenção de compostos elastoméricos | 51 |
| 2.7. Cargas | 54 |
| 2.7.1. Características gerais..... | 54 |
| 2.7.2. Sílica..... | 56 |
| 2.8. Carbono | 66 |
| 2.8.1. Grafita..... | 67 |
| 2.8.2. Grafeno..... | 67 |
| 3. MATERIAIS E METODOLOGIA | 78 |
| 3.1. Materiais | 78 |
| 3.1.1. Látex de borracha natural | 78 |
| 3.1.2. Sílica amorfa pirogênica Aerosil 200..... | 78 |
| 3.1.3. Grafita..... | 79 |
| 3.1.4. Reagentes e compostos químicos | 79 |
| 3.2. Metodologia | 80 |
| 3.2.1. Etapa 1: Obtenção e caracterização do óxido de grafeno | 81 |
| 3.2.2. Etapa 2: Obtenção e caracterização dos compostos de NR com adição dos agentes organossulfurados | 84 |
| 3.2.3. Etapa 3: Obtenção e caracterização dos compostos de NR com adição de sílica e óxido de grafeno | 88 |
| 3.2.4. Caracterização dos compósitos | 93 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 97 |

| | |
|---|------------|
| 4.1.2. Espectroscopia de Raman | 97 |
| 4.1.2. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) | 99 |
| 4.1.3. Espectroscopia de infravermelho com base em microscopia de força atômica (AFMIR) | 101 |
| 4.1.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) | 104 |
| 4.2. Caracterização dos compostos de Borracha natural com adição de agentes organossulfurados (Etapa 2)..... | 107 |
| 4.2.1. Viscosidade Mooney | 107 |
| 4.4.1. Reometria ODR | 124 |
| 4.4.2. Termogravimetria (TG) | 130 |
| 4.4.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)..... | 132 |
| 4.4.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS)..... | 134 |
| 4.4.5. Propriedades Mecânicas | 157 |
| 5. CONCLUSÃO | 166 |
| 6. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS | 170 |
| 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 171 |

1. INTRODUÇÃO

A incessante busca por melhores condições de vida sempre motivou a humanidade a explorar e manipular os recursos naturais ao seu redor, garantindo assim a sobrevivência da nossa espécie. Ao longo dos séculos, se desenvolveram processos para extrair da natureza materiais orgânicos e inorgânicos, transformando-os em matérias-primas indispensáveis para a sociedade como, por exemplo, metais e cerâmicas. Dentre as principais matérias-primas naturais pode-se citar a seda, o algodão, a celulose e a borracha natural ^[1].

Originária da extração do látex de árvores do tipo seringueira (*Hevea brasiliensis*), a borracha natural, em sua forma original, não apresenta características e propriedades mecânicas atraentes para utilização industrial. Porém, quando vulcanizada (processo químico com enxofre, calor e pressão), adquire excelentes propriedades, como exemplo, resistência à tração, resistência ao rasgo, dureza, resiliência, estabilidade térmica e dimensional, mantendo suas características intrínsecas de elasticidade e flexibilidade ^[2,3]. Atualmente, os produtos baseados em borracha natural estão presentes em quase todas as atividades humanas, e exercem um papel fundamental na indústria e conseqüentemente, na economia de diversas nações ^[4,5].

Normalmente, compostos elastoméricos que necessitam de alto desempenho mecânico apresentam, em sua formulação, algum tipo de carga, seja para efeito de reforço, estabilidade térmica e dimensional ou simplesmente para redução de custo ^[6]. As cargas como o negro de fumo e a sílica são muito utilizadas na fabricação de produtos como, por exemplo, pneus, correias transportadoras e de transmissão, vedações, peças automotivas e revestimentos de cilindros ^[7]. De modo geral, a adição de sílica amorfa em materiais poliméricos visa proporcionar melhorias significativas em propriedades mecânicas e térmicas ^[8-11]. Contudo, as características mais almejadas nesses compósitos são: maior dureza, resistência à abrasão e menor histerese ^[12]. Tais propriedades são de extrema importância para borrachas submetidas a trabalhos dinâmicos como, por exemplo, em pneus automotivos e correias transportadoras ^[13]. Ademais, diversos autores ^[10,14-18] relataram resultados positivos na obtenção de compósitos híbridos reforçados com sílica amorfa combinada a outras cargas, como exemplo, argilas montmorilonitas, fibras de celulose e negro de fumo. Estudos mais recentes reportaram também,

êxitos na obtenção de compósitos híbridos baseados em grafeno e óxido de grafeno [19-22]. Inúmeras pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o objetivo de agregar as excelentes propriedades do grafeno aos materiais poliméricos como, por exemplo, plásticos de engenharia e elastômeros [23-28]. Segundo a base de dados SCOPUS [29] até o ano de 2021 foram registradas 173.641 publicações com o termo “*graphene*”, 62.690 com o termo “*graphene oxide*” e 22.846 publicações com os termos “*graphene composite*”. Esses números se justificam devido às propriedades físico-químicas exibidas por materiais baseados em grafeno, pois uma folha isolada de grafeno possui módulo de elasticidade de aproximadamente 1,0 TPa, condutividade elétrica correspondente à do cobre (até 6000 S/cm) e condutividade térmica superior a de todos os outros materiais conhecidos (5000 W/m.K) [30-32]. Com base em tais propriedades, o grafeno é considerado um material revolucionário e muito promissor. No entanto, a produção de grafeno em grande escala para aplicação em compósitos poliméricos é um processo complexo e de alto custo operacional. Neste caso, considera-se mais viável comercialmente, a utilização do óxido de grafeno (GO), obtido a partir da síntese da grafita, no qual, uma metodologia muito empregada é a oxidação das camadas da grafita via síntese química. Diversos trabalhos reportam êxitos na aplicação de óxido de grafeno como carga de reforço em matrizes poliméricas, evidenciando melhorias significativas em propriedades mecânicas, permeabilidade a gases e maior condutividade térmica e elétrica [19,20,21,23-36].

Do ponto de vista químico, a estrutura das folhas de óxido de grafeno possui caráter fortemente polar e hidrofílico. Isto se deve principalmente à presença de grupos funcionais hidroxila (-OH), em virtude do processo de oxidação [37]. Esta característica química, também ocorre na sílica amorfa, utilizada como reforço em compósitos poliméricos. Em virtude do processo de obtenção ou de armazenamento, as partículas de sílica podem apresentar grupos silanol (Si-OH) ligados na sua superfície, resultando em uma sílica com caráter fortemente polar e hidrofílico [38]. Em virtude disso, as obtenções de compósitos de borracha natural reforçados com cargas dessa natureza apresentam uma série de dificuldades no que diz respeito à dispersão, homogeneização e também, à menor interação química da carga junto à matriz de borracha [39-41]. Portanto, em tais circunstâncias, as propriedades de reforço dessas cargas podem não atuar completamente [42-44].

Em se tratando especificamente de compósitos carregados com sílica, uma estratégia para promover maior sinergia entre partículas de sílica e polímeros

apolares é a funcionalização da sílica com organosilanos ^[45], pois a presença de compostos dessa natureza química pode reduzir a hidrofiliabilidade da sílica e, conseqüentemente, aumentar sua compatibilidade com borrachas apolares como, por exemplo, a borracha natural ^[46,47]. Entretanto, trata-se de um processo complexo que envolve etapas de pré-tratamento da sílica e maior controle no processamento, resultando em aumento no custo de obtenção do compósito ^[48]. Uma alternativa comercialmente utilizada para promover maior interação entre a sílica e elastômeros apolares é a adição de compostos organossulfurados silanizados, ou seja, agentes de acoplamento que contêm pelo menos uma ligação carbono-enxofre em sua estrutura ^[38].

Diversos compostos organossulfurados são comumente utilizados em processos de vulcanização de elastômeros, como aceleradores secundários e/ou doadores de enxofre, pois são capazes de liberar radicais mono e dissulfeto durante a vulcanização. Desse modo, podem alterar significativamente as características e propriedades finais dos compostos vulcanizados ^[49,50]. Como exemplo, pode-se citar o composto 4,4-ditiodimorfolina (DTDM), geralmente utilizado como acelerador secundário juntamente com outros aceleradores em sistemas de vulcanização, com baixo teor de enxofre, ou seja, inferior a 1,0 phr (partes por cem de borracha). Isso favorece a formação de ligações cruzadas do tipo mono e dissulfídica, resultando em um vulcanizado com melhor estabilidade dimensional e maior resistência à termo-oxidação ^[51,52].

Em se tratando de agentes de acoplamento baseados em compostos organossulfurados associados a grupos orgânicos silanizados, pode-se citar como exemplo, o bis(trietoxisililpropil) tetrassulfeto (TESPT), um composto organossulfurado que contém grupos funcionais reativos ^[38,9,53]. Uma grande vantagem da utilização de agentes de acoplamento como o TESPT, em relação aos processos convencionais de silanização das partículas de sílica, é a possibilidade de ele ser adicionado ao elastômero junto com a carga, no início do processo de mistura. Assim, o acoplamento entre as partículas de sílica e a borracha natural (NR) ocorre simultaneamente à produção do composto ^[47,54].

Recentes pesquisas têm sido realizadas para avaliar a eficiência desse tipo de agente de acoplamento nas características físico-químicas e nas propriedades mecânicas de compósitos vulcanizados de borracha natural com cargas como, sílica e óxido de grafeno, adicionadas isoladamente ou em conjunto ^[19, 55-58]. Grande parte

dessas pesquisas se concentra em investigar a morfologia de dispersão, a interação entre as partículas na matriz polimérica e as propriedades mecânicas finais dos compósitos, visto que ambas as cargas apresentam grande dificuldade de dispersão e fraca interação com matrizes apolares. No entanto, pouco se discute, de maneira sistemática, o efeito da adição de agentes organossulfurados na vulcanização e nas propriedades finais de compostos baseados em borracha natural.

Neste contexto, propôs-se neste trabalho, investigar o efeito da adição dos agentes organossulfurados, TESPT e DTDM, nas características de vulcanização e nas propriedades mecânicas de compostos de borracha natural com e sem adição de sílica e óxido de grafeno. E também, avaliar a influência da metodologia de adição das cargas e de processamento, nas propriedades mecânicas finais de compostos de NR vulcanizados. Para tal, este trabalho contempla os objetivos apresentados a seguir.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo principal

O presente trabalho teve como principal objetivo investigar o efeito da adição de óxido de grafeno, sílica e dois tipos de agentes organossulfurados (TESPT e DTDM), nas propriedades físico-químicas e nos parâmetros de vulcanização de compostos de borracha natural. E também, investigar a influência das metodologias de adição das cargas e de processamento, nas propriedades mecânicas de compostos vulcanizados de borracha natural.

1.1.2. Objetivos secundários

- Obter e caracterizar o óxido de grafeno (GO), produzido a partir da síntese da grafita;
- Obter e caracterizar os compostos vulcanizados de borracha natural com adição dos agentes organossulfurados TESPT e DTDM;
- Obter e caracterizar os compósitos vulcanizados de borracha natural com adição de óxido de grafeno e sílica, utilizando diferentes métodos de incorporação das cargas.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo será apresentada uma breve revisão bibliográfica a respeito dos principais temas estudados neste trabalho. Inicialmente, apresenta-se uma sucinta descrição acerca das características, propriedades e o processo de vulcanização da borracha natural. Subsequente, são apresentadas as características gerais e propriedades das sílicas comerciais, seguida por uma revisão a respeito das atuais tecnologias empregadas na obtenção de compósitos baseados em borracha natural e sílica. Em seguida, apresenta-se uma descrição sobre materiais baseados em grafeno, com ênfase na obtenção e nas propriedades físicas e químicas do óxido de grafeno, na qual serão relatados os principais processos de obtenção, características gerais, aplicações e avanços encontrados na literatura sobre o tema.

Ao final deste capítulo, apresenta-se uma breve revisão acerca dos recentes avanços em pesquisa e desenvolvimento de compósitos baseados em borracha natural reforçados com óxido de grafeno.

2.1. Aspectos históricos

A borracha natural pode ser obtida a partir da coagulação do látex, uma substância formada basicamente por moléculas de poli-(cis-1,4-isopreno), proteínas, carboidratos, lipídios e minerais ^[59]. Trata-se de uma matéria prima de origem natural amplamente utilizada pela humanidade há vários séculos. Existem relatos históricos de sua utilização por índios latino-americanos que antecedem a vinda dos europeus às Américas.

Em 1525, o padre D'Anghieria relatou ter visto índios mexicanos brincando com bolas elásticas. Outros documentos da mesma época indicam que alguns povos indígenas da América do Sul também já utilizavam artefatos feitos de látex como, por exemplo, calçados, mantas impermeabilizantes, bolas, dentre outros, de acordo com a cultura de cada civilização ^[1]. Por volta de 1700, o pesquisador francês Charles de La Condamine, em exploração pela região do Peru enviou algumas amostras de látex para a França, originando algumas pesquisas e publicações acadêmicas acerca deste material na Europa. Relata-se que, em meados de 1770 o pesquisador inglês Joseph Priestley difundiu em Londres o uso da “borracha” para apagar grafias de lápis esfregando-a sobre o papel, denominando-a de “*rubber*”, do inglês *rub*, e que significa esfregar. A origem da

palavra “borracha” para designar tal material ocorreu na mesma época, quando os portugueses o empregaram na fabricação de botijas, em substituição às “borrachas”, um recipiente de couro típico da Espanha utilizado para transportar pequenas quantidades de líquidos como água ou vinho ^[8]. Na década de 1820, o industrial inglês Nadier conseguiu produzir fios de borracha, utilizando-os em acessórios de vestuário. Na mesma época, os calçados impermeáveis de borracha denominados “botas de neve”, faziam sucesso na América do Norte. Entretanto, logo desinteressaram os consumidores, em virtude das alterações físicas que tais artefatos sofriam sob a influência da temperatura, tornando-se rígidos e quebradiços no frio, ou aderentes e pegajosos quando expostos ao calor ^[60].

Em meados do século XIX, após inúmeras tentativas para melhorar as características da borracha natural, Thomas Hancock, um serralheiro do Reino Unido, evidenciando a importância do calor e do cisalhamento no processamento da borracha, desenvolveu processos de corte, laminação, prensagem e principalmente o processo de mastigação, permitindo assim que a borracha natural fosse amaciada e conformada. Simultaneamente, nos Estados Unidos, o inventor Charles Goodyear, na tentativa de diminuir a viscosidade da borracha natural com a adição de diversos produtos químicos em forma de pó, sendo um deles o enxofre, descobriu acidentalmente ao deixar cair uma de suas misturas em uma chapa aquecida, um processo térmico capaz de modificar e melhorar as características da borracha. Este processo foi denominado vulcanização, em alusão ao Vulcano - o deus do fogo e dos metais na mitologia romana, por se tratar de um processo em que, em elevada temperatura, o enxofre reage quimicamente com a borracha formando uma rede de ligações cruzadas entre as cadeias da borracha, fazendo com que esta adquira estabilidade térmica e maior resistência mecânica, mantendo suas principais características como, flexibilidade e elasticidade. Porém, apesar da descoberta da vulcanização por Goodyear nos Estados Unidos, Hancock aperfeiçoou o processo do americano e, desse modo, também patenteou o processo de vulcanização na Inglaterra em novembro de 1843 (oito semanas antes que Goodyear), fazendo grande fortuna ^[5,61].

Em 1845, R.W. Thomson desenvolveu um processo pneumático para inflar câmaras de ar feitas de borracha e assim, passou a utilizá-las como o precursor do pneu em bicicletas. No entanto, foi a partir da ideia dos irmãos Michelin em adaptar

o pneu utilizado em bicicletas aos automóveis da época que a borracha passou a ocupar um lugar de destaque no mercado mundial ^[60].

Ao final do século XIX, a borracha natural já era considerada um material promissor para indústrias no mundo todo (4). Foi então que o inglês Henry Wickham enviou milhares de sementes de *Hevea brasiliensis* (seringueira) do Brasil para o Jardim Botânico de Londres. Essas sementes foram encaminhadas a colônias inglesas no sudeste asiático, para serem plantadas e desenvolvidas, pois a região apresentava um clima bastante similar ao da Amazônia. Por fim, em 1890, Henry N. Ridley desenvolveu o método de “sangria” do látex através da casca, sem danificar a árvore seringueira. Esse feito contribuiu para que, posteriormente, a Ásia se consolidasse como o maior produtor de borracha natural do planeta ^[1]. Atualmente, a Ásia produz 85% da borracha natural comercializada no mundo, e seus principais países produtores são a Tailândia, Indonésia, Malásia, China, Índia e Vietnã.

O Brasil, no período entre 1870 a 1910, foi o principal produtor e exportador de borracha natural no mundo. Atualmente, é responsável por cerca de 1% da produção mundial, sendo necessária a importação de aproximadamente 60% da borracha natural consumida no território nacional. No entanto, o estado de São Paulo destaca-se como o maior produtor de borracha natural da América Latina ^[62].

2.2. Látex de borracha natural

Diversas espécies botânicas da família das Euforbiáceas, espalhadas por todo o planeta, são capazes de produzir látex. Dentre elas, aproximadamente mil espécies contêm borracha ^[1]. Entretanto, a única espécie que gera um tipo de borracha de alta qualidade e em condições econômicas viáveis é a *Hevea brasiliensis*, ou popularmente conhecida como seringueira. Uma árvore originária da região amazônica, com cerca de 10 a 15 metros de altura, tronco retilíneo e diâmetro aproximado de 30 cm. As seringueiras somente começam a produzir o látex indicado para extração após 7 a 8 anos de plantio. Neste caso, para suprir a demanda atual, são realizados processos de enxertia de árvores reconhecidas como de alta produção em mudas denominadas clones, garantindo espécies de alta produtividade ^[5].

O látex pode ser definido como um sistema coloidal polifásico, constituído de micelas de poli(cis-1,4-isopreno), proteínas, lipídios, carboidratos e minerais, dispersos em um soro aquoso ^[63]. Análises fitoquímicas também evidenciaram a

presença de outros constituintes secundários no látex, como, por exemplo, flavonoides, açúcares e ácidos graxos. O látex recém-coletado, apresenta pH na faixa de 6,0 a 7,0 e densidade média de $0,98 \text{ g/cm}^3$. A Tabela 1 apresenta a composição química média do látex de borracha natural quando recém-coletado ^[64].

Tabela 1- Composição química média do látex recém-coletado.

| Constituinte | % mássica no látex |
|----------------------|--------------------|
| Borracha | 25 - 45 |
| Proteína | 1,0 - 1,8 |
| Carboidratos | 1,0 - 2,0 |
| Lipídios neutros | 0,4 - 1,1 |
| Lipídios polares | 0,5 - 0,6 |
| Inorgânicos | 0,4 - 0,6 |
| Aminoácidos e aminas | 0,4 - 0,6 |
| Água | 49 -71 |

Fonte: [64].

2.2.1. Extração do Látex

O látex de borracha natural é extraído da árvore seringueira através de cortes inclinados normalmente chamados de “sangria”, feitos no tronco das árvores. O líquido extraído é coletado em pequenas canecas, como ilustrado na Figura 1. Após um período de, em média três horas de sangria, o látex é retirado dos recipientes e acondicionado em tanques, no qual se adiciona amônia como agente estabilizante para evitar sua coagulação precoce. A amônia também exerce uma função bactericida muito eficiente quando utilizada em concentrações superiores a 0,35% em massa. Em baixas concentrações, favorece a proliferação de bactérias por manter o pH da solução entre 6,5 e 8,0, resultando em um ambiente ideal para a proliferação de micro-organismos ^[64].

Figura 1- Processo de sangria para extração do látex.



Fonte: [62].

Após a etapa de extração e estabilização, o látex é encaminhado aos processos de beneficiamento seguido de coagulação, onde são inseridos os agentes coagulantes (ácido fórmico ou ácido acético). Após a coagulação, o látex passa por etapas de separação da água resultante, que pode ser realizada por decantação, centrifugação ou em rolos, cujo objetivo é uma borracha o mais seca possível. Grande parte das demais substâncias solúveis em água é removida durante essa etapa. Ao final do processo, entre 40 e 60% do látex coagulado torna-se borracha natural seca ^[3].

2.2.2. Coagulação do látex

O látex de borracha natural extraído da *Hevea brasiliensis* é um complexo sistema constituído de partículas coloidais polidispersas suspensas em um soro aquoso, no qual, predominam dois tipos de partículas: as micelas de borracha (fase dispersa) e substâncias não borracha, como por exemplo, os lutóides e o soro C, que contém proteínas aniônicas e sais minerais que conferem estabilidade coloidal ao sistema ^[65].

Segundo Rippel e Galembeck ^[66], citando também Southorn e Yip ^[67], as partículas de borracha dispersas no látex apresentam forma esférica e são, em sua maioria, constituídas pela estrutura poli(cis-1,4-isopreno) envolvido por uma

membrana proteica fosfolipídica que confere carga negativa à partícula, contribuindo para a estabilidade coloidal.

Os lutóides, por sua vez, são estruturas constituídas de proteínas, fosfolipídios e sais minerais negativamente carregadas ^[65]. No interior dos lutóides encontra-se o soro B, com carga elétrica positiva, devido ao excesso de cátions como Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Na^+ e proteínas catiônicas. Estes dois sistemas mantêm a estabilidade das partículas de borracha dispersas em meio aquoso por forças de repulsão eletrostática ^[66,67].

O processo de agregação ou floculação em um sistema coloidal é regido por forças de van der Waals ^[61]. Entretanto, em meio aquoso ocorre a adsorção de íons seletivos da solução na superfície e, por consequência, as partículas tornam-se eletricamente carregadas e se repelem. Desse modo, a estabilidade coloidal de um sistema é diretamente afetada pela densidade eletrostática. A combinação dessas duas forças (atrativas e repulsivas) é a base da teoria denominada DLVO, em homenagem aos cientistas que a elaboraram: Derjaguim, Landau, Verwey e Overbeek ^[68]. Portanto, o fenômeno de coagulação do látex de borracha natural pode ser explicado com base na teoria DLVO, no qual a adição de um ácido e / ou uma combinação ácido/cátion é capaz de neutralizar a membrana aniônica que reveste as micelas de borracha, desestabilizando o sistema eletrostático. As partículas neutralizadas começam a colidir umas com as outras até romper a membrana, resultando na livre movimentação das cadeias poliméricas de poliisopreno, resultando em entrelaçamento e agregação dessas cadeias ^[69].

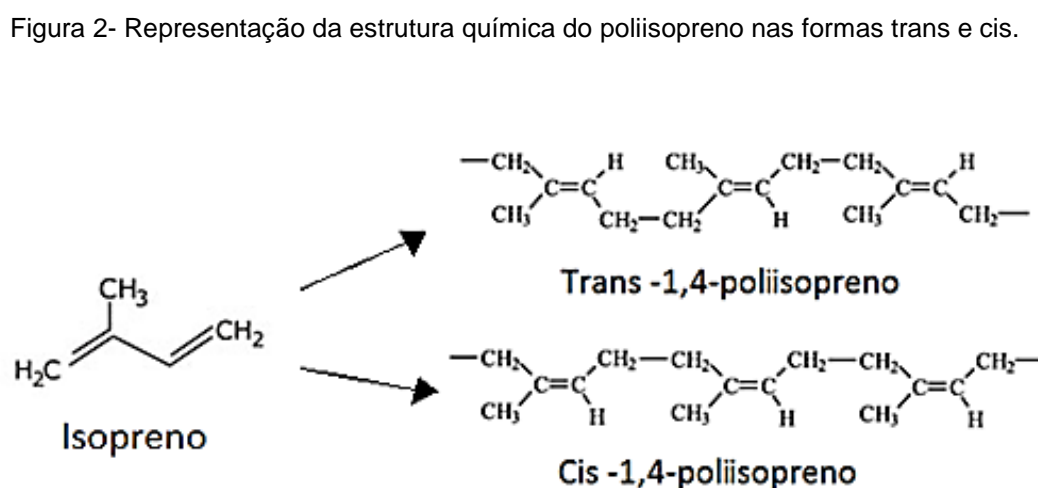
2.3. Borracha Natural

A borracha natural, ou em inglês "*Natural Rubber*" (NR) é o produto final da extração do látex de seringueira. Trata-se de um elastômero amplamente utilizado como matéria-prima em inúmeras aplicações industriais. A seguir, apresenta-se uma breve revisão acerca das principais características e propriedades da borracha natural.

2.3.1. Características da borracha natural

A borracha natural é o único elastômero comercial obtido de fonte renovável, a seringueira, a partir da extração e beneficiamento do látex. Os demais elastômeros comerciais sintéticos são obtidos a partir de derivados do petróleo [7].

Trata-se de um polímero de alta massa molar com cadeias lineares longas, formadas por unidades repetitivas de poliisopreno, apresentando em sua estrutura duas formas estereoisômeras: a cis-1,4-poliisopreno e a trans-1,4-poliisopreno [70], conforme ilustrado na Figura 2.



Fonte: adaptado de [71].

As árvores do tipo seringueira (*Hevea brasiliensis*) produzem borracha natural de alta massa molar com aproximadamente 97% de estrutura poli (cis-1,4-isopreno). Isto proporciona maior estereoregularidade à estrutura polimérica, pois a forma *cis* apresenta todos os grupos laterais de hidrogênio no mesmo lado da cadeia, favorecendo o processo de reticulação e, conseqüentemente, exercendo importante papel sobre as propriedades de elasticidade e deformação da borracha [72,73].

2.3.2. Propriedades da borracha natural

A borracha natural “crua”, ou seja, sem reticulações, não apresenta propriedades atrativas para seu uso industrial. Em vista disso, é necessário realizar a reticulação por meio de reações químicas com enxofre (vulcanização) ou com

peróxidos orgânicos (cura), para conferir propriedades físico-químicas atrativas para sua utilização industrial [74].

Ambos os processos de reticulação da borracha natural dão origem a um composto, cujas propriedades finais dependem de diversas variáveis como, por exemplo, origem do látex, processo de beneficiamento, massa molar média, viscosidade e outros aspectos [63].

Apresenta-se na Tabela 2 uma média dos valores de propriedades físicas e mecânicas da borracha natural, com base no banco de dados de matérias-primas do *software Ansys Granta EduPack*[®]. As propriedades aqui descritas representam uma faixa média dos valores obtidos para diversos tipos de borracha natural vulcanizada com enxofre [75].

Tabela 2- Propriedades típicas da borracha natural.

| Propriedades físicas | |
|--------------------------------------|-----------|
| Densidade (g/cm ³) | 9,3 - 9,7 |
| Módulo de Young (MPa) | 1,2 - 2,1 |
| Resistência à tração (MPa) | 10 - 34 |
| Alongamento (%) | 500 - 700 |
| Dureza (Shore A) | 30 - 45 |
| Resistência ao rasgamento (N/mm) | 25 - 45 |
| Temperatura de transição vítrea (°C) | -78 - -63 |

Fonte: [75].

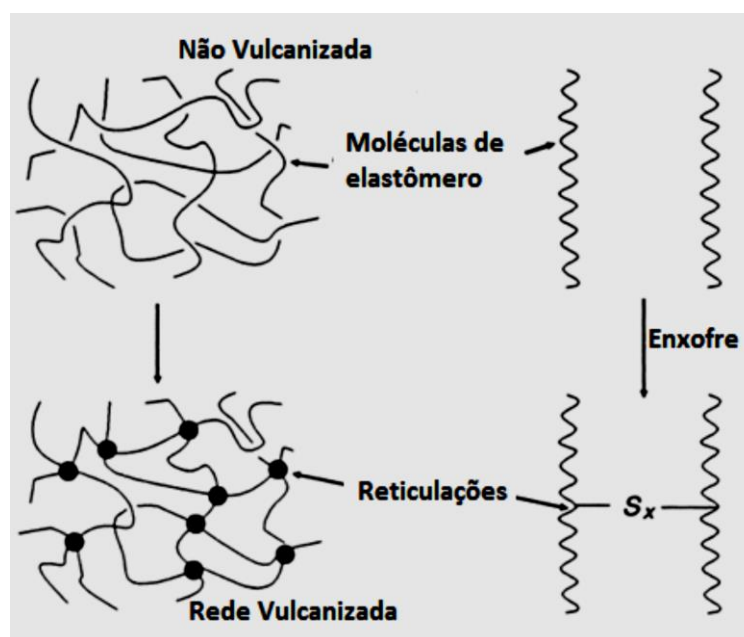
Em comparação com as borrachas sintéticas, a borracha natural depois de reticulada pode apresentar excelentes propriedades de elasticidade, flexibilidade, resistência ao rasgo e resiliência. No entanto, geralmente apresenta baixa resistência química aos derivados de petróleo, como por exemplo, solventes, óleos, combustíveis e lubrificantes. Também apresenta pouca resistência ao intemperismo (luz, variação de temperatura, gases, poeiras, umidade, radiação ultravioleta e ozônio) [76].

2.4. Vulcanização

Neste item são abordadas as principais características, mecanismos e componentes envolvidos no processo de vulcanização da borracha natural.

Sucintamente, a vulcanização de elastômeros consiste na formação de uma rede de ligações cruzadas (reticulação), entre átomos de enxofre e as cadeias poliméricas da borracha [77]. Mediante este processo, as cadeias se interligam em caráter covalente, constituindo uma estrutura tridimensional, por intermédio de átomos de enxofre [2]. A Figura 3 mostra uma representação do processo de reticulação das cadeias elastoméricas com enxofre.

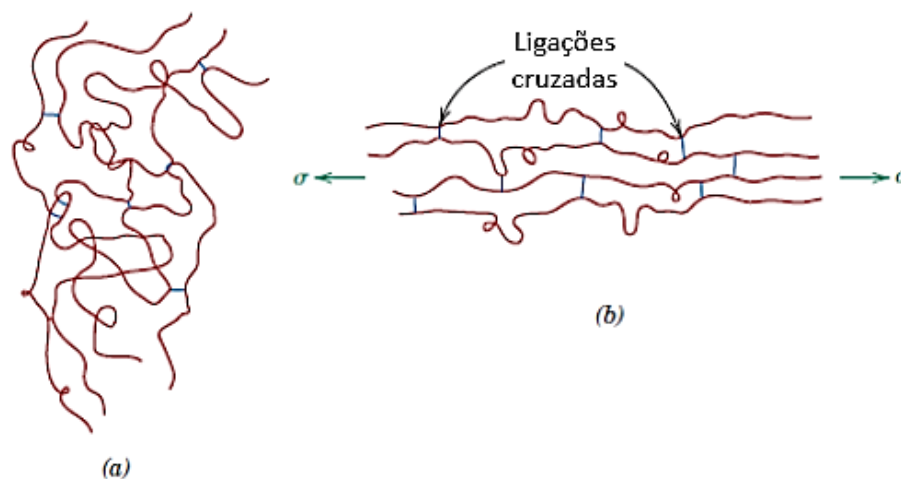
Figura 3- Representação do processo de reticulação das cadeias elastoméricas.



Fonte: adaptado de [72].

A presença de reticulações ao longo das cadeias elastoméricas restringe a movimentação ou o deslizamento entre cadeias quando submetidas à ação de força externa. Mostra-se na Figura 4 uma representação do comportamento de cadeias elastoméricas com reticulações quando submetidas à tensão.

Figura 4- Representação de cadeias poliméricas com reticulações: (a) em um estado sem tensões; (b) durante a deformação elástica em resposta a aplicação de uma força de tração.

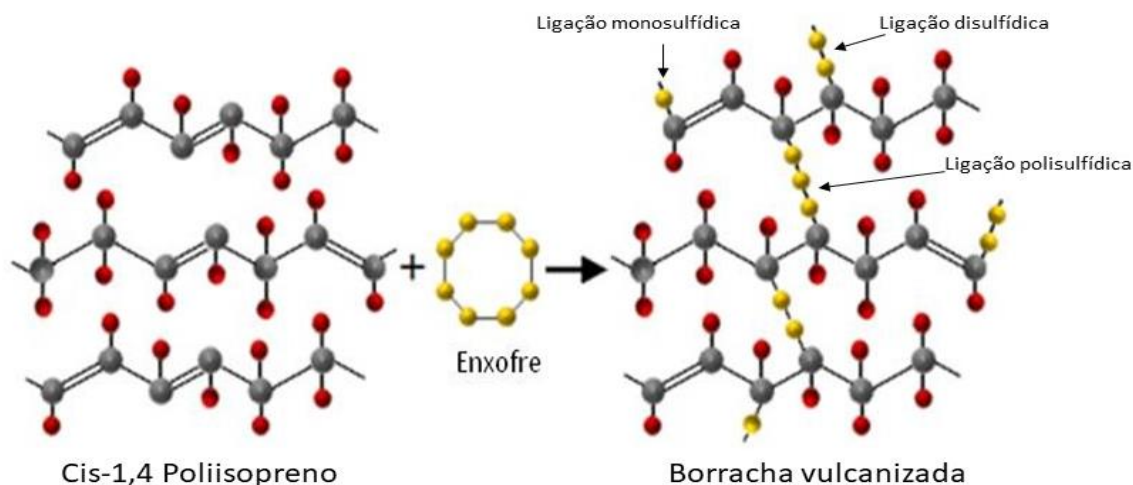


Fonte: [78].

Observa-se na Figura 4 que, em um estado sem tensões (a), as cadeias poliméricas não apresentam estrutura ordenada, ou seja, apresentam estrutura amorfa (cadeias altamente torcidas, dobradas e espiraladas). Se aplicada uma força de tração (b), as cadeias se desenrolam e esticam no sentido da força aplicada, porém, este comportamento é, em parte, restringido pela ação de forças de ligação que atuam entre as cadeias, em virtude das reticulações com enxofre. Desse modo, cessada a tensão aplicada, as cadeias se enrolam novamente, retornando à sua conformação inicial ^[8,78].

Portanto, as propriedades mecânicas de uma borracha depois de vulcanizada, como, por exemplo, alongamento, tensão de ruptura, resistência à fadiga, módulo elástico, rigidez, deformação permanente, dentre outras, dependem, em grande parte da quantidade de reticulações formadas ao longo da cadeia polimérica ^[12,50,79]. Ademais, as propriedades físico-químicas da borracha vulcanizada estão relacionadas também, à quantidade de átomos de enxofre presentes em cada ligação sulfídica predominante na cadeia polimérica, sendo do tipo: monossulfídica, dissulfídica ou polissulfídica, respectivamente, um, dois, três ou mais átomos de enxofre entre as cadeias ^[5,80,81]. Esses três tipos de ligações sulfídicas entre cadeias de poliisopreno são mostradas na Figura 5.

Figura 5- Representação esquemática da reticulação das cadeias de poliisopreno com enxofre.



Fonte: Adaptado de [82].

É importante salientar que, não somente a quantidade de enxofre empregada no processo de vulcanização, mas fatores como o tempo de reação e a temperatura em que a vulcanização da borracha ocorre também são aspectos importantes a serem considerados no processo de vulcanização para que a borracha vulcanizada adquira as propriedades mecânicas desejadas. Portanto, os ativadores de vulcanização, os aceleradores, o tipo e quantidade de cargas e a presença de aditivos no composto, são elementos indispensáveis para garantir a eficiência do processo e a qualidade da borracha vulcanizada [8,59,83,84].

2.4.1. Agentes de vulcanização

Nos itens a seguir, são descritos os principais componentes utilizados no processo de vulcanização da borracha natural.

2.4.1.1. Enxofre

O enxofre, (do latim *sulphur*) é um elemento químico representado na tabela periódica pelo símbolo “S” e classificado como um não metal da família dos calcogênios. Em temperatura ambiente é um sólido de coloração amarela, quebradiço, inodoro e insolúvel em água. Sua temperatura de fusão é de em média 115 °C e ebulição 445 °C, sua densidade é em torno de 2,07 g/cm³. Pode ser encontrado no solo, na água e na atmosfera [85].

O enxofre apresenta diversos alótropos (S_2 , S_4 , S_6 e S_8), contudo, do ponto de vista industrial, os principais alótropos são: o ortorrômbico e o monoclinico, ambos formados por um anel com oito átomos de enxofre ligados (S_8), os quais se diferenciam não apenas quanto ao arranjo molecular, mas por suas propriedades físicas, pois a estrutura ortorrômbica apresenta maior densidade, porém, menor ponto de fusão ^[86]. Dentre suas inúmeras aplicações, é amplamente utilizado na produção de artefatos baseados em borracha natural e elastômeros sintéticos, como elemento essencial para o processo de vulcanização ^[7,82].

2.4.1.2. Ativadores de vulcanização

Os ativadores de vulcanização facilitam o processo de reticulação, pois potencializam a ação dos aceleradores, tornando o sistema de aceleração mais efetivo. Quase todos os aceleradores requerem a adição de um ativador para se alcançar as propriedades de vulcanização desejada em um intervalo de tempo controlado ^[80].

Os sistemas de ativação mais comuns são constituídos por ácidos orgânicos como, por exemplo, ácidos graxos (ácido esteárico, láurico, palmítico, oleico e naftênico); e por substâncias alcalinas, geralmente, óxidos metálicos (óxido de zinco ou óxido de magnésio). No entanto, as substâncias mais utilizadas industrialmente são o óxido de zinco (ZnO) e ácido esteárico ($CH_3(CH_2)_{16}COOH$), no qual, o mecanismo de ativação ocorre a partir da formação do estearato de zinco, que é solúvel na borracha e, desta forma, facilita o processo de reticulação ^[5,87]. O mecanismo de vulcanização envolvendo os sistemas de ativação será abordado com mais detalhes no item 2.4.3 deste texto.

2.4.1.3. Aceleradores de vulcanização

A reação de reticulação da borracha utilizando-se somente o enxofre como agente de vulcanização é extremamente lenta, mesmo em elevadas temperaturas, além de gerar um produto vulcanizado com propriedades físico-químicas inferiores ^[2,5,81]. Como exemplo, a reação de vulcanização da borracha natural a uma temperatura de 140 °C, adicionando-se oito partes de enxofre por cem partes de borracha ou, em outros termos, 8,0 phr (*parts per hundred rubber*), leva em torno de 5 horas para ocorrer. Esse tempo pode ser reduzido para cerca de 3 horas com a

adição de ativadores de vulcanização e cerca de 3 a 10 minutos com o uso adicional dos aceleradores, reduzindo-se a quantidade de enxofre para no máximo 3,0 phr ^[87].

O primeiro composto químico utilizado como acelerador de vulcanização foi a anilina ($C_6H_5NH_2$) em 1906, por Oenslager ^[88]. Desde então, foram desenvolvidos diversos compostos orgânicos com o objetivo de melhor controlar a cinética de vulcanização, como exemplo: tiocarbanilida (1907); tiurans e derivados do ditiocarbamato (1919); difenilguanidina (1921) mercaptobenzotiazol e 2,2-ditiobisbenzotiazol (1925); sulfenamida (1937). No entanto, somente em 1968, com a utilização da N-(ciclohexiltio)ftalimida (PVI), foi possível se obter o controle do tempo de vulcanização quase que independente da taxa de reticulação ^[89,90].

Desse modo, existem diversos tipos de aceleradores, os quais são classificados de acordo com sua composição química e também, devido ao seu efeito na cinética de vulcanização ^[5,51,79,82,87]. As principais classes de aceleradores comumente empregados são:

- Guanidinas
- Ditiocarbamatos
- Tiurans
- Mercaptobenzotiazóis
- Benzotiazol-sulfenamidas

Guanidinas: são aceleradores de velocidade média, geralmente utilizados como aceleradores secundários, de preferência em conjunto com aceleradores do tipo mercaptobenzotiazóis. As guanidinas mais comumente utilizadas são: difenilguanidina (DPG); di-*o*-toluilguanidina (DOTG); e trifetilguanidina (TPG).

Ditiocarbamatos: classificados como ultra-aceleradores, os ditiocarbamatos produzem uma vulcanização muito rápida, com efeito acentuado tanto no início como durante a reação de vulcanização. Por isso são utilizados como aceleradores primários. Os ditiocarbamatos comerciais mais importantes são: dietil-ditiocarbamato de zinco (ZDEC) e o dimetil-ditiocarbamato de zinco (ZDMD).

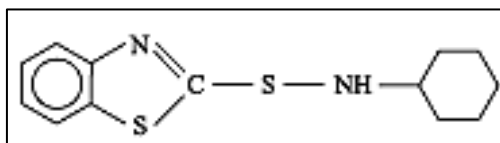
Tiurans: são aceleradores que promovem uma vulcanização rápida, mas com o início mais lento que os ditiocarbamatos. O tempo de inibição é devido à necessidade de quebrar a molécula do tiuran em fragmentos de ditiocarbamatos. Os

principais aceleradores tiurans são: disulfeto de tetrametiltiuram (TMTD), e o monossulfeto de tetrametiltiuram (TMTM).

Mercaptobenzotiazóis: os aceleradores da classe dos tiazóis são os mais utilizados industrialmente por oferecerem o início de atuação mais lenta, porém, com rápida vulcanização. Alguns dos mercaptobenzotiazóis mais utilizados são: 2-mercaptobenzotiazol (MBT) e o 2,2' -ditiobisbenzotiazol (MBTS).

Benzotiazol-sulfenamidas: esta classe de acelerador combina a ação de aceleração dos mercaptobenzotiazóis com o poder de ativação das aminas. Desta maneira, promovem um aumento na quantidade de reticulações. Algumas das sulfenamidas mais utilizadas industrialmente são: o N-ciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida (CBS) e o N-terc-butilbenzotiazol-2-sulfenamida (TBBS). Neste trabalho, utilizou-se o acelerador CBS em todas as formulações. Uma representação da estrutura molecular do acelerador CBS ($C_{13}H_{16}N_2S_2$), é mostrada na Figura 6.

Figura 6- Representação da estrutura molecular do acelerador N-ciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida (CBS).



Fonte: adaptado de [5].

A seguir, apresenta-se na Tabela 3, uma classificação para os aceleradores descritos em função da natureza química e da velocidade de vulcanização.

Tabela 3- Classificação dos aceleradores em função da natureza química e da velocidade de vulcanização.

| Classe | Acelerador | Natureza química | Velocidade de vulcanização |
|--------------------------|----------------|------------------|----------------------------|
| Guanidinas | DPG, DOTG, TPG | Básica | Lenta |
| Ditiocarbamatos | ZEDC, ZDMD | Ácida | Muito rápida |
| Tiurans | TMTD, TMTM | Ácida | Muito rápida |
| Mercaptobenzotiazóis | MBT, MBTS | Ácida | Rápida |
| Benzotiazol-sulfenamidas | CBS, TBBS | Ácida | Rápida |

Fonte: [91].

2.4.1.4. Aditivos e auxiliares de processo

Outros compostos químicos denominados aditivos podem ser inseridos em uma formulação para melhorar a processabilidade da borracha (óleos lubrificantes e agentes peptizantes) e, também, para evitar sua degradação, como por exemplo, compostos antioxidantes e antiozonantes, capazes de minimizar o envelhecimento de elastômeros causado pela ação de agentes naturais como a exposição aos raios solares e às intempéries ^[84].

2.4.1.5. Compostos organossulfurados

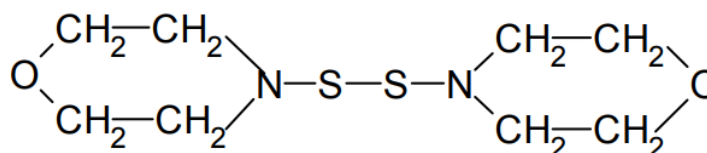
São compostos químicos que apresentam em sua estrutura, pelo menos uma ligação covalente entre carbono e enxofre ^[85]. Esses compostos ocorrem em abundância na natureza como, carvão mineral, petróleo, gás natural e outras substâncias derivadas de combustíveis fósseis. Inúmeros compostos bioquímicos também são constituídos por moléculas organossulfuradas, como exemplo, aminoácidos, cisteína, metionina, homocisteína, taurina, dentre outros ^[92]. Em se tratando de química dos polímeros, podemos citar os compostos organossulfurados baseados em: tióis (R-S-H), tiazóis (C₃H₃NS), dissulfetos (R-S-S-R) e polissulfetos (R-S_x-R), utilizados em agentes de vulcanização como aceleradores e doadores de enxofre ^[87,93].

2.4.1.6. 4-4-ditiodimorfolina (DTDM)

Trata-se de um composto organossulfurado bifuncional, utilizado no processo de vulcanização como acelerador e doador de enxofre, principalmente em sistemas

de vulcanização com baixo teor de enxofre ($\leq 1,0$ phr). Como ilustrado na Figura 7, sua fórmula química molecular é: $C_8H_{16}N_2O_2S_2$. Portanto, durante o processamento de compostos elastoméricos, pode liberar radicais livres de enxofre na forma de mono ou dissulfeto, favorecendo a formação de ligações cruzadas do tipo mono e dissulfídicas. Essa característica resulta, principalmente, em compostos vulcanizados com maior resistência ao envelhecimento térmico e à reversão ^[50,52,87]. Como acelerador de vulcanização, em virtude de seu caráter ácido, tende a promover uma vulcanização lenta, neste caso, geralmente é utilizado em conjunto com aceleradores do tipo tiurans ou sufenamidas como, por exemplo, o CBS ^[82].

Figura 7- Representação da estrutura química do DTDM.



Fonte: adaptado de [87].

Diversos autores investigaram os efeitos da adição de DTDM em formulações de compostos vulcanizados com baixo ou nenhum teor de enxofre ^[12,49,51,99,108]. Guo, 2016 ^[94] mostrou que o sistema de vulcanização com DTDM e TMTD (dissulfeto de tetrametiltiuram) resultou em um composto vulcanizado de borracha nitrílica (NBR) com menor taxa de contração e alto módulo de elasticidade. Sob outro enfoque, Zhang, 2010 ^[95] investigou as propriedades de envelhecimento térmico do EPDM vulcanizado e concluíram que o aumento do teor de DTDM resultou em maior estabilidade térmica do composto. Manleh, 2013 ^[52] investigou os efeitos de compostos doadores de enxofre nas propriedades de vulcanizados de NR/PP. Os resultados mostraram que a adição de doadores de enxofre resultou em melhor estabilidade térmica. No entanto, os compostos com adição de DPMTT (tetrasulfeto de dipentametileno tiuram) apresentaram melhores propriedades dinâmicas e maior densidade de reticulação, em comparação aos compostos vulcanizados com TMTD e DTDM. Em outros trabalhos ^[94,96,97], também reporta-se a influência de agentes organossulfurados no comportamento de vulcanização alterando o tempo de pré-vulcanização (t_{S2}) e/ou o tempo ótimo de vulcanização (t_{90}), em função da quantidade adicionada. Além disso, os autores também concluíram que a adição de

DTDM resulta em redução nas propriedades mecânicas finais dos compostos elastoméricos.

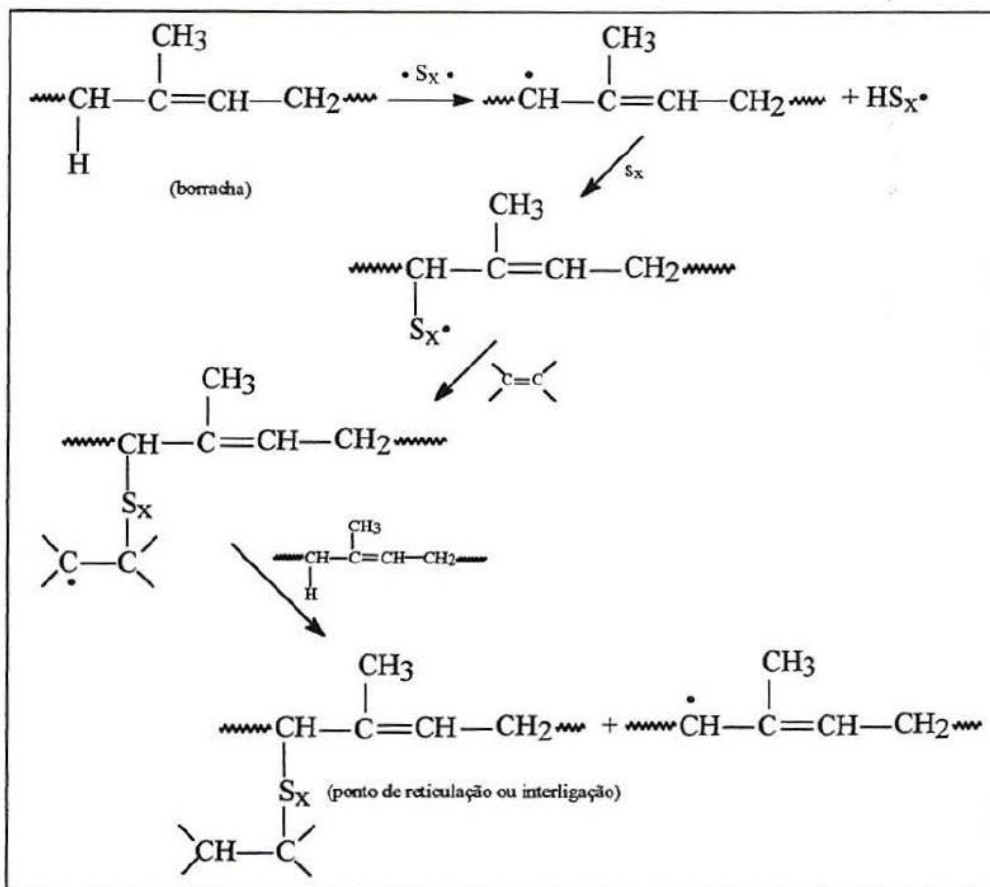
A seguir, são descritos alguns dos principais mecanismos utilizados para explicar o processo de vulcanização de compostos de borracha natural.

2.4.2. Mecanismos de vulcanização

Suscintamente, o processo de reticulação consiste na formação de uma estrutura de rede tridimensional ao longo de uma cadeia polimérica, por um agente químico ou físico ^[8,40,81]. Em se tratando da vulcanização, a reticulação de cadeias elastoméricas pode ocorrer via radical livre ou iônica, por reações de adição, substituição e eliminação, e pode envolver duas ou mesmo todas elas ^[83,91].

O mecanismo de vulcanização por enxofre via radical livre proposto por Farmer e Shipley ^[98], é regido pela ação do calor e forças de cisalhamento gerados durante o processo de vulcanização do composto. No qual, inicialmente, se originam radicais, -Sx·, que promovem a reticulação entre as cadeias elastoméricas ^[40]. Portanto, de acordo com o mecanismo de vulcanização da borracha natural por enxofre via radical livre mostrado na Figura 8, o processo de vulcanização pode ser explicado da seguinte forma: a energia de dissociação da ligação S-S é de 54 kcal/mol, sendo mais fraca que as ligações C-C (82,6 kcal/mol) presentes na cadeia da borracha. Desta forma, a reação inicia-se com a formação de um radical de enxofre, -Sx·. Esse radical por sua vez, ataca o hidrogênio ligado ao carbono adjacente ao carbono que realiza a dupla ligação (hidrogênio alílico) na borracha, cuja energia de dissociação é 77 kcal/mol, gerando a reticulação entre as cadeias ^[81,99].

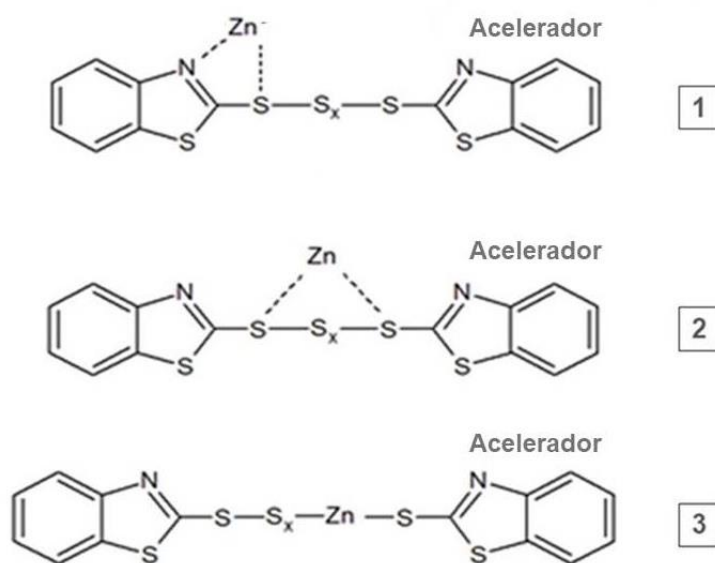
Figura 8- Mecanismo de vulcanização por enxofre via radical livre.



Fonte: adaptado de [99].

O próximo exemplo, mostrado na Figura 9, refere-se a três mecanismos de ativação entre o composto óxido de zinco / ácido esteárico (par de ativadores) e um acelerador do tipo benzotiazol. Inicialmente, o ácido esteárico atua como um agente solubilizante do óxido de zinco e como efeito secundário, pode ocorrer um aumento na quantidade de sulfeto de zinco produzido formando um complexo com o enxofre presente no acelerador. Porém, tanto a solubilidade como a reatividade aumentam se o zinco se coordenar com um grupo amina ou amida ^[89,99] e esse mecanismo será abordado nas figuras subsequentes. Desse modo, a reação de ativação pode ocorrer por três mecanismos, em função da interação entre o zinco, enxofre e grupos amina.

Figura 9- Mecanismos de ativação de vulcanização utilizando óxido de zinco e acelerador do tipo benzotiazol.



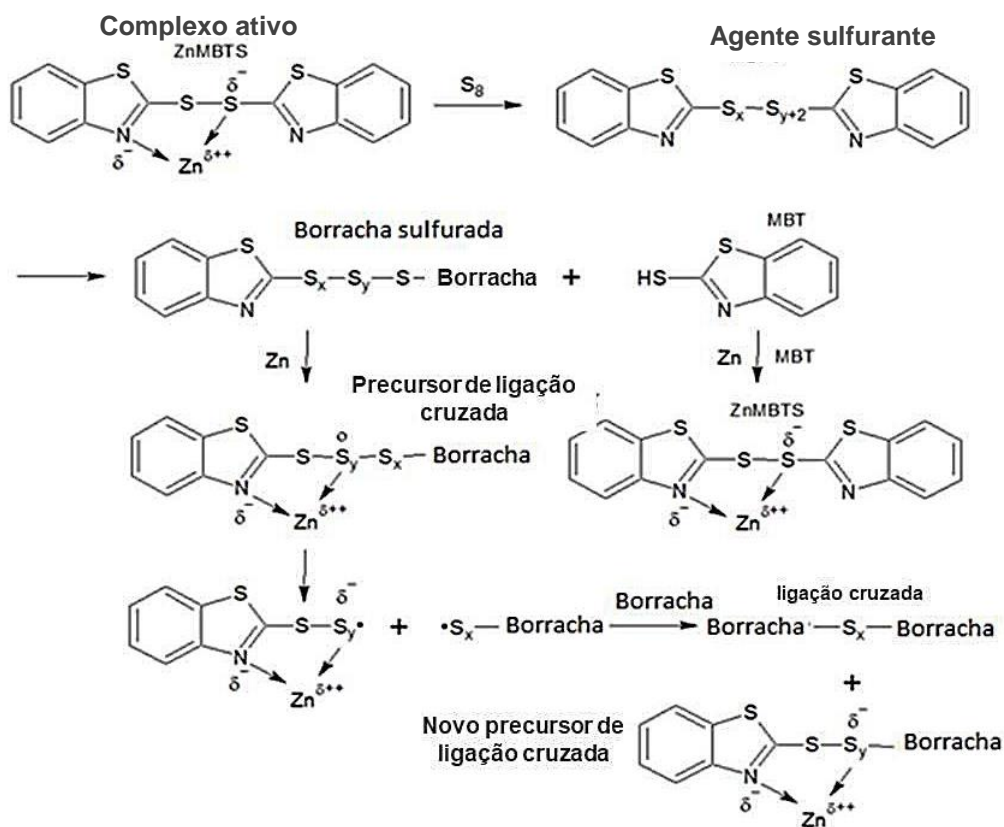
Fonte: adaptado de [99].

A seguir, mostra-se na Figura 10, uma representação esquemática do mecanismo de vulcanização envolvendo o agente ativador (óxido de zinco / ácido esteárico) e o acelerador MBTS.

Inicialmente, é formado um complexo ativo entre o acelerador e o ativador, conforme mostrado anteriormente na Figura 9. O complexo formado pode reagir com o enxofre molecular, de modo a reduzir a energia de dissociação das ligações de enxofre, ocasionando a abertura do anel de S_8 , para formar um agente sulfurante. Em seguida, o agente sulfurante pode reagir com as cadeias de borracha para formar um precursor de ligação cruzada e o composto 2-mercapto-benzotiazol (MBT). Na etapa subsequente, o precursor de ligação cruzada quebra homoliticamente em um radical polissulfeto de borracha, no qual são formadas as ligações de enxofre; e um radical benzotiazol polissulfídico, que ligado às cadeias de borracha formam novos precursores de ligação cruzada ^[5,89,91].

Durante este processo, pode ocorrer uma redução no teor de ligações cruzadas devido a reações laterais como a decomposição ou dessulfurização dos agentes precursores de ligação cruzada, ocasionando a formação de grupos como, por exemplo, sulfetos cíclicos, dienos conjugados, trienos, ZnS, e grupos monossulfídicos pendentes, incapazes de promover reticulações entre as cadeias de borracha ^[50].

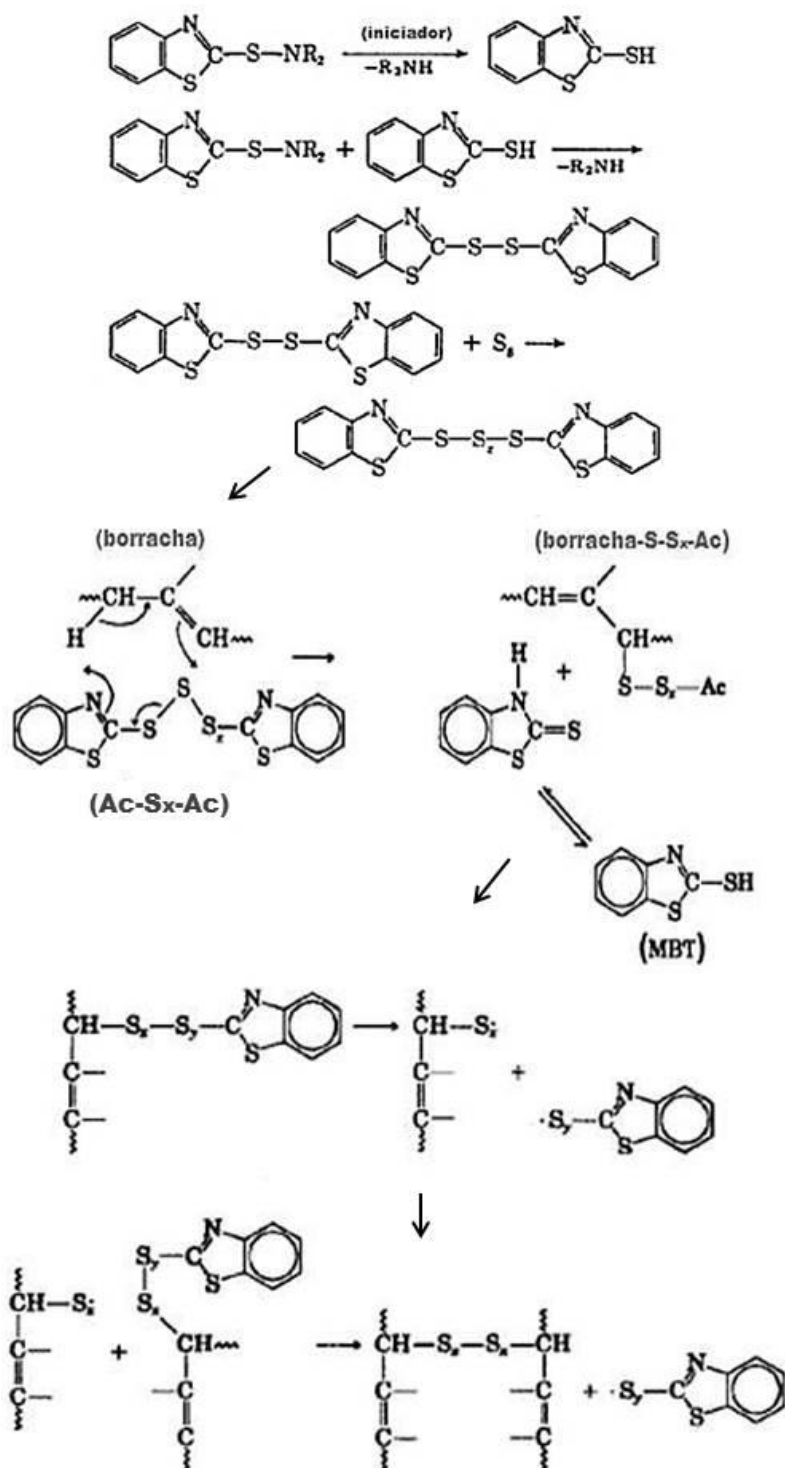
Figura 10- Mecanismo de vulcanização com enxofre na presença de agente ativador (ZnO) e acelerador de vulcanização (MBTS).



Fonte: Adaptado de [99].

A seguir, é mostrada na Figura 11 uma representação esquemática do mecanismo de reação de vulcanização com utilização do acelerador CBS. [50,89] De acordo com este mecanismo, inicialmente ocorre a quebra da estrutura química do CBS pelo radical $-R_2NH$, seguido da formação de um complexo ativo entre o acelerador e o enxofre. Subsequente, observa-se a formação de um agente sulfurante em virtude da abertura do anel de enxofre (S_8). Nesta etapa, o acelerador reage com enxofre originando polissulfetos monoméricos de estrutura **Ac-S_x-Ac**, onde Ac é um radical orgânico derivado do acelerador (2-benzotiazol). Em seguida, observa-se que os polissulfetos monoméricos interagem com a borracha para formar polissulfetos poliméricos (**borracha-S-S_x-Ac**), denominada borracha sulfurada. Nesta etapa da reação, a molécula de MBT é formada, derivada do acelerador benzotiazol. Por fim, a borracha sulfurada reage quimicamente (diretamente ou por meio de um intermediário) com as cadeias de poliisopreno, para formar as ligações cruzadas (borracha-S_x-borracha).

Figura 11- Representação esquemática do mecanismo de vulcanização da NR com acelerador CBS.

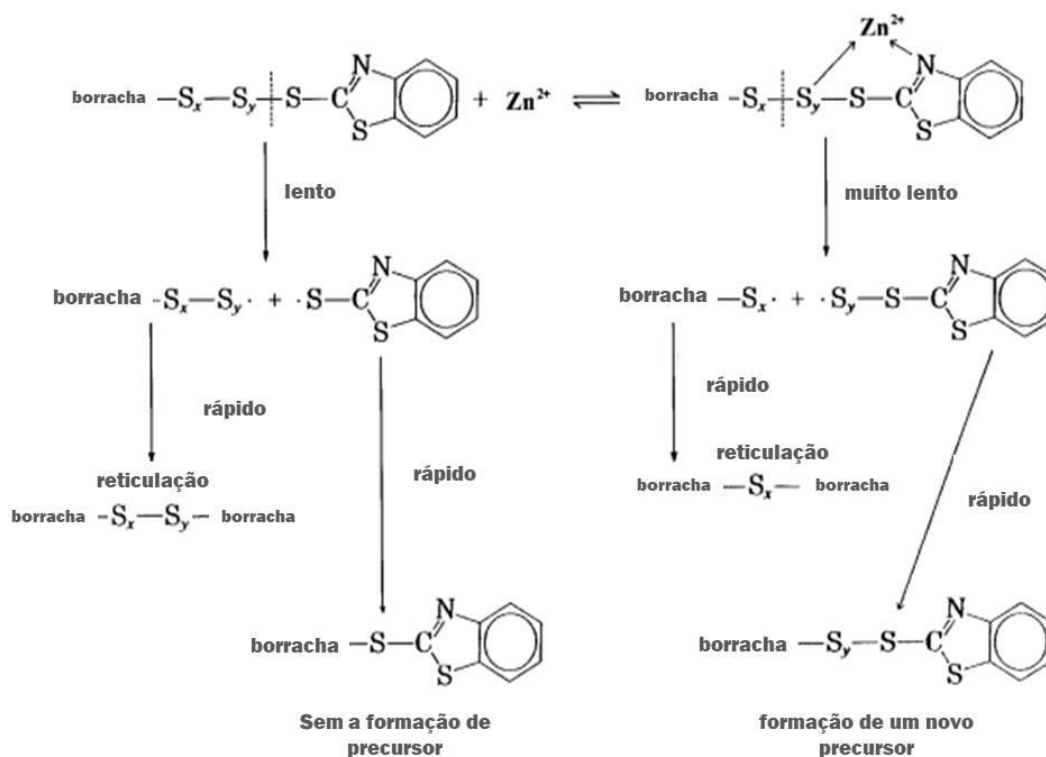


Fonte: Adaptado de [89].

Segundo Coran, 2003 ^[89], um aumento no teor, ou maior dispersão dos ativadores (óxido de zinco/ácido esteárico) na matriz elastomérica, resulta em aumento da taxa global no início das reações de vulcanização, ou seja, durante o

período de indução, que levam à formação de elementos “borracha-S_x-Ac” (borracha sulfurada). No entanto, a taxa de formação de ligações cruzadas é reduzida, mas a extensão da reticulação é aumentada. Isto ocorre porque, para a formação de precursores de vulcanização via Zn²⁺, uma ligação mais forte que a ligação entre átomos de enxofre (54 kcal/mol) deve ser quebrada, resultando na redução da taxa de reticulações. No entanto, a extensão de ligações cruzadas aumenta, pois menos enxofre é consumido em cada reticulação, como ilustrado no mecanismo da Figura 12.

Figura 12- Mecanismos de reação envolvendo íons de zinco.



Fonte: Adaptado de [89].

De modo geral, o aumento na quantidade de enxofre ou de aceleradores doadores de enxofre na formulação de compostos vulcanizados de borracha natural, resulta em aumento na densidade de reticulações [49,81,93]. No entanto, à medida que a razão entre acelerador e enxofre aumenta a proporção de ligações cruzadas monossulfídicas também aumenta. Isto ocorre porque o aumento no teor de acelerador (em relação ao enxofre) favorece a formação de grupos pendentes do tipo S_x-Ac ligados às cadeias de borracha. Por outro lado, o aumento da

concentração de enxofre (em relação ao acelerador), favorece a formação de reticulações de polissulfeto e, conseqüentemente, aumenta a quantidade de enxofre na forma de anéis heterocíclicos de seis membros ligados às cadeias de borracha. Portanto, algumas das propriedades mecânicas da borracha vulcanizada como, por exemplo, a resistência à tração, resistência ao rasgo e o alongamento, podem ser melhoradas, devido ao aumento no teor de reticulações do tipo monossulfídica, dissulfídica e polissulfídica, ao longo da cadeia elastomérica. Porém, com poucas alterações da cadeia principal da borracha, ou seja, com menos grupos pendentos e estruturas cíclicas ^[40,50,89].

2.4.3. Sistemas de vulcanização

Devido ao tipo e quantidade de cada componente empregado no processo de vulcanização, se obtêm diferentes propriedades físicas e químicas do composto vulcanizado ^[2,13,59,87]. Em geral, efetua-se o cálculo das quantidades presentes em uma formulação utilizando a unidade “phr” (do inglês, *parts per hundred rubber*), isto é, partes por cem de borracha. Desse modo, os agentes de vulcanização, aditivos e cargas, são adicionados na formulação com base na quantidade total de borracha presente no composto. No entanto, um sistema de vulcanização é determinado essencialmente pela razão entre a quantidade de enxofre e aceleradores empregados. A proporção entre enxofre e acelerador resulta em diferentes características de reticulação e, conseqüentemente, afeta as propriedades físicas e químicas do composto vulcanizado ^[7,74,100]. A Tabela 4 apresenta as proporções de acelerador/enxofre referentes a três sistemas de vulcanização comumente utilizados em formulações de elastômeros.

Tabela 4- Sistemas de vulcanização em função das quantidades de enxofre e aceleradores utilizados.

| Sistema | Enxofre (phr) | Aceleradores (phr) |
|------------------------------|---------------|--------------------|
| Sistema convencional (CV) | de 2,0 a 3,5 | de 0,4 a 1,2 |
| Sistema semi-eficiente (SEV) | de 1,0 a 2,0 | de 1,2 a 2,5 |
| Sistema eficiente (EV) | de 0,4 a 1,0 | de 2,5 a 5,0 |

Fonte: [4].

O sistema convencional é caracterizado por apresentar alto teor de enxofre, já o sistema eficiente por quantidades mínimas de enxofre, porém, ambas com

quantidades inversamente proporcionais de acelerador. Por fim, o sistema semi-eficiente se caracteriza por apresentar um equilíbrio entre a razão enxofre/acelerador ^[82]. A Tabela 5 apresenta uma descrição das principais propriedades da borracha natural vulcanizada, que podem ser obtidas a partir do sistema de vulcanização utilizado. Desse modo, é possível se estabelecer uma correlação entre o tipo de reticulação predominante e as propriedades desejadas no composto vulcanizado.

Tabela 5- Propriedades da borracha natural vulcanizada em função do tipo de sistema de vulcanização.

| Propriedades | Sistemas de Vulcanização | | |
|---|--------------------------|-------|---------|
| | CV | SEV | EV |
| Reticulações poli e dissulfídicas (%) | 95 | 50 | 20 |
| Reticulações monossulfídicas (%) | 5 | 50 | 80 |
| Resistência à reversão | Pequena | Média | Elevada |
| Resistência ao envelhecimento por calor | Pequena | Média | Elevada |
| Resistência à fadiga | Elevada | Média | Pequena |
| Resistência à tração | Elevado | Médio | Pequeno |
| Resistência ao rasgamento | Elevada | Média | Pequena |
| Resistência à compressão | Elevada | Média | Pequena |

Fonte: [82].

2.4.4. Avaliação da vulcanização

Apresenta-se a seguir, um breve resumo acerca das principais técnicas abordadas neste trabalho para avaliar as características e propriedades de vulcanização da borracha natural e dos compósitos vulcanizados obtidos.

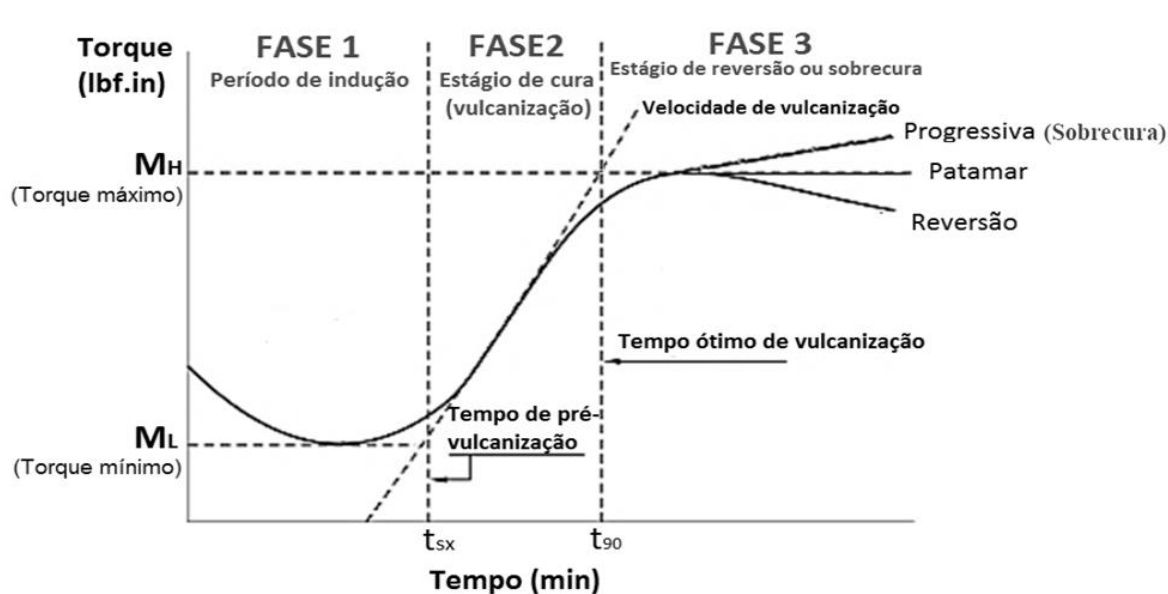
2.4.4.1. Reometria

A reometria é uma técnica amplamente utilizada para se determinar o tempo de vulcanização do composto e também, características importantes do processo de vulcanização ^[100]. A partir da curva reométrica, é possível se determinar:

- **O torque mínimo (M_L)**, relacionado à viscosidade inicial do composto a uma determinada temperatura;
- **O tempo de pré-vulcanização (*scorch time* ou t_{sx})**, que é o tempo necessário para aumentar o torque mínimo em 1 (t_{s1}) ou 2 (t_{s2}) lb.in, a depender do ângulo de oscilação utilizado. O t_{sx} indica o grau de segurança do processo, ou seja, tempos de pré-vulcanização mais altos sugerem que a massa possui menores probabilidades de vulcanizar durante o processo de mistura;
- **O tempo ótimo de vulcanização (t_{90})**, que é o tempo necessário para que ocorra 90% da vulcanização do composto;
- **O torque máximo (M_H)**, relacionado ao grau de vulcanização, e que pode indicar, razoavelmente, o módulo sob cisalhamento ou a rigidez do produto vulcanizado;

A técnica de reometria de disco oscilatório (ODR) baseia-se no princípio de que a rigidez do elastômero é proporcional à sua densidade de reticulação. O ensaio consiste em um teste de vulcanização, no qual uma amostra da composição de borracha (ainda não vulcanizada) é prensada por dois discos oscilatórios sulcados (para promover maior aderência à amostra). À medida que a amostra é aquecida se inicia sua vulcanização e, conseqüentemente, ocorre o aumento da viscosidade do composto. Portanto, esta técnica registra a resistência ao movimento oscilatório do disco (na forma de torque) em função do tempo, para ângulos de oscilação de 1 a 5°. Os parâmetros de vulcanização são extraídos através da curva reométrica gerada durante o ensaio. Um exemplo de curva de vulcanização típica e explicativa é mostrada na Figura 13.

Figura 13- Curva reométrica típica do processo de vulcanização.



Fonte: Adaptado de [102].

Nesta curva notam-se três fases características: a primeira fase corresponde ao período de indução; a segunda fase corresponde ao estágio de vulcanização; e a terceira fase corresponde à maturação. A partir desse estágio, ou seja, depois de vulcanizado, dependendo do tipo de borracha, tempo, temperatura e mesmo do tipo de acelerador usado, os compostos poderão permanecer em um patamar ou iniciar o processo de reversão, no qual o composto começa a perder as propriedades mecânicas ótimas obtidas, ou então, seguir um comportamento ascendente progressivo, indicando que a reticulação do composto não foi completa, necessitando de uma pós-cura em estufa ^[102].

Em geral, utiliza-se o tempo ótimo de vulcanização (t_{90}), como referência de tempo de prensagem para a vulcanização dos compostos. Esse parâmetro é calculado pela equação 1:

Em que:

T_{90} : tempo ótimo de vulcanização;

M_L : torque mínimo;

M_H : torque máximo.

$$t_{90} = (M_H - M_L) \times 0,9 + M_L$$

Equação 1

2.5. Obtenção de compostos elastoméricos

A borracha natural, assim como os demais elastômeros sintéticos, pode ser transformada em compostos vulcanizados por meio de processos mecânicos e termomecânicos que promovem a mistura e homogeneização dos componentes da formulação como, por exemplo, cargas, óleos, aditivos e agentes de vulcanização, dentre outros, seguido de conformação e temperatura ^[100,103].

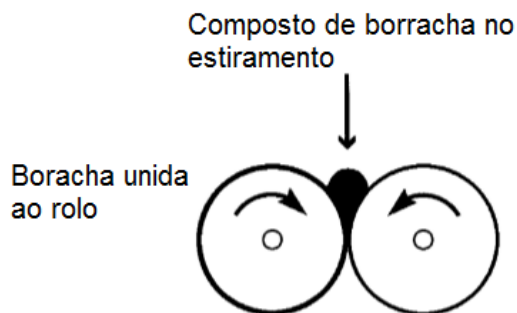
2.5.1. Processo de mistura

Em geral, a primeira etapa de processamento consiste no cisalhamento ou “mastigação” da borracha em cilindros ou rotores. Durante essa etapa, são adicionados e homogeneizados os componentes da formulação. Geralmente, esse processo é realizado em equipamentos denominados misturadores, os quais podem ser do tipo:

- *Misturador de cilindro ou “misturador aberto”*

Equipamento essencial para o processamento de elastômeros em geral. É utilizado em quase todas as etapas de processamento, desde a mastigação, adição de componentes, homogeneização e pré-moldagem. Mecanicamente, é constituído por dois cilindros metálicos paralelos acoplados a um motor elétrico, que giram em sentidos opostos, como pode ser observado na Figura 14. É possível se alterar a distância entre os cilindros, resultando em variação da taxa de cisalhamento da borracha. Os cilindros trabalham em velocidade de rotação diferente, em geral um dos cilindros gira mais rápido e essa diferença é denominada razão de fricção ^[87].

Figura 14- Esquema de funcionamento de um misturador aberto.

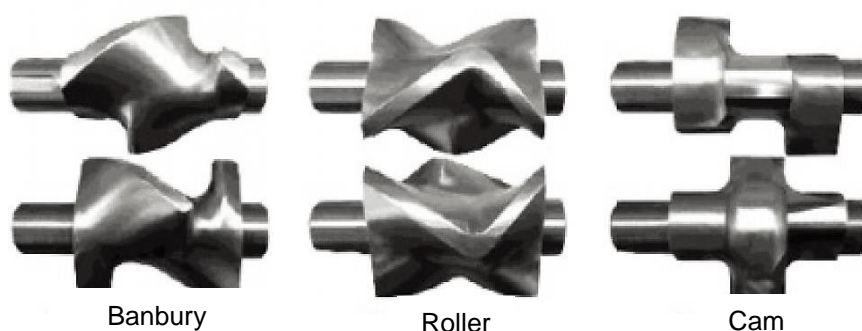


Fonte: [104].

- *Câmara de mistura*

Este tipo de equipamento promove o cisalhamento da borracha e ou a mistura dos demais componentes de uma formulação dentro de uma câmara. Em geral, são constituídos por dois rotores que giram com velocidades diferentes entre si no mesmo sentido ou em sentidos opostos, dependendo do tipo de equipamento ^[59]. Os rotores apresentam perfil geométrico helicoidal com diferentes configurações como pode ser observado na Figura 15, de modo a proporcionar diferentes condições de processamento. Alguns dos equipamentos que possuem câmaras de mistura para processamento de materiais poliméricos são: Banbury, Kneader, Thermo Haake Rheomix, Brabender mixers e homogeneizador Drais ^[87].

Figura 15- Tipos de rotores utilizados em câmara de mistura Thermo Haake Rheomix.



Fonte: [60].

2.5.2. Prensagem

Este processo é amplamente utilizado para a vulcanização de compostos elastoméricos e consiste em uma prensa termo-hidráulica, na qual duas placas aquecidas comprimem o composto de borracha inserido em um molde de metal, em condições de pressão, tempo e temperatura pré-estabelecidos. Ao final do processo tem-se o composto vulcanizado na forma e dimensões do molde, como mostrado na Figura 16.

Figura 16- Representação do processo de vulcanização em prensa.



Fonte: [o autor].

2.6. Compósitos elastoméricos

Materiais compósitos podem ser definidos como sendo qualquer material multifásico com propriedades físicas e químicas distintas entre seus componentes, que exiba uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem ^[78]. Desse modo, é imprescindível a combinação adequada das características dos materiais constituintes, pois um desses materiais deverá garantir a ligação entre eles por meio de uma fase contínua na estrutura (matriz) e outro componente, (fase descontínua), denominada de reforço ou carga, com a função de gerar um material com melhores propriedades.

Os nanocompósitos, por sua vez, são uma classe de materiais que têm como característica principal a presença de partículas dispersas na matriz, com pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica ^[105]. Em se tratando de nanocompósitos poliméricos o principal objetivo é combinar as propriedades das

partículas utilizadas como carga, com a processabilidade e flexibilidade da matriz polimérica, utilizando baixos teores de carga (<5% em massa) ^[106]. As propriedades físicas e mecânicas de compósitos e nanocompósitos poliméricos são diretamente influenciadas pelo tipo de carga, distribuição média e área superficial das partículas, concentração, morfologia de dispersão e grau de interação com a matriz polimérica ^[107].

Em geral, artefatos elastoméricos apresentam em sua formulação algum tipo de carga, seja para efeito de reforço, estabilidade térmica e dimensional ou para redução de custo ^[84]. Isso porque a maioria dos elastômeros apresenta baixo desempenho se comparado aos materiais metálicos e cerâmicos, principalmente em propriedades como, resistência mecânica, térmica e de permeabilidade.

Os compósitos elastoméricos podem ser divididos em duas categorias, micro e nanocompósitos, dependendo do tamanho e da distribuição das partículas na matriz. Sendo assim, classificam-se como microcompósito, quando a faixa de distribuição de tamanho médio das cargas na matriz é da ordem de micrômetros e nanocompósito, quando a faixa de distribuição de tamanho médio das cargas na matriz for menor que 100 nm, em pelo menos uma das suas dimensões ^[8,74].

As cargas mais comuns em compósitos elastoméricos são: talco, carbonatos metálicos, argila, sílica e negro de fumo (geralmente adicionadas em quantidades superiores a 10 phr), para promoverem alterações significativas nas propriedades do compósito ^[87]. Por outro lado, os nanocompósitos apresentam características mecânicas superiores, quando comparadas à dos microcompósitos, a partir de um baixo teor de carga (< 10 phr). Neste caso, destacam-se as sílicas precipitadas de alta dispersão, nanosílicas pirogênicas, nanofibras de origem natural e cargas baseadas em carbono (negro de fumo, grafeno e óxido de grafeno). Porém, tal desempenho depende do grau de dispersão e da interação entre a carga e a matriz. Estes fatores estão diretamente relacionados à natureza química dos componentes, metodologia de adição das cargas e condições de processamento ^[108,109].

2.7. Cargas

Apresenta-se aqui, uma breve descrição acerca das características e propriedades gerais das cargas utilizadas na obtenção dos compósitos deste trabalho.

2.7.1. Características gerais

De acordo com a norma ISO 1382-12, determina-se carga o ingrediente de composição sólida adicionado aos materiais poliméricos por razões técnicas ou econômicas. De um modo geral, as cargas destinam-se a melhorar as propriedades físicas de compostos elastoméricos, sua processabilidade e a reduzir seus custos. No entanto, o efeito desejado depende de diversos fatores, tais como, as características físicas e químicas do elastômero, a natureza química e granulometria da carga, a concentração empregada e o método de incorporação à matriz ^[84]. Ademais, em função das propriedades desejadas, algumas cargas podem ser combinadas para formar um compósito híbrido, e desse modo, associar sinergeticamente as características de cada tipo de carga a um mesmo material ^[12,17].

Materiais particulados como o negro de fumo, a sílica, o talco, carbonatos e silicatos são amplamente utilizados como cargas, visando à melhoria de propriedades de compostos elastoméricos ^[7]. Em geral, do total de cargas utilizadas em formulações de borracha, cerca de 70% são de negro de fumo, 15% são de caulim, 8% de carbonato de cálcio e apenas 4% são as sílicas e silicatos ^[4,60,87].

Industrialmente, as cargas utilizadas em compósitos elastoméricos são classificadas também de acordo com sua função ^[87]. Cargas não-reforçantes ou inertes são utilizadas principalmente como enchimento, ou seja, para redução de custo, ou para melhor processamento e estabilidade dimensional do composto. Como exemplo, podemos citar o talco, caulim, carbonatos e alguns tipos de argilas. Por outro lado, as cargas consideradas semi-reforçantes apresentam redução de custo, entretanto, podem proporcionar um reforço moderado nas propriedades dos compostos vulcanizados, o qual depende do tamanho médio das partículas e do seu grau de afinidade e dispersão na matriz. As principais cargas de caráter semi-reforçantes são: caulim, carbonato de cálcio e de magnésio, sílicas provenientes da queima da casca de arroz, entre outras. Por fim, as cargas de caráter reforçante são capazes de proporcionar aumentos em dureza, resistência à tração e ao rasgamento, resistência à abrasão, na estabilidade térmica e dimensional, na condutividade térmica e elétrica e nas propriedades dinâmicas ^[7,84,100]. Dentre as principais cargas de reforço, destacam-se o negro de fumo e as sílicas precipitadas

e pirogênicas, ambas amplamente utilizadas em artefatos técnicos que necessitam de alto desempenho mecânico e maior durabilidade ^[111].

Dentre as características já citadas, certamente a que mais influencia na interação carga/borracha e, conseqüentemente, nas propriedades mecânicas de compostos vulcanizados é a natureza química da partícula ^[59]. Em especial, sua eletronegatividade, propriedade fundamental para estabelecer a afinidade e dispersabilidade da carga na borracha. Outra característica importante é o tamanho médio da partícula. Quanto menor o tamanho das partículas, maior será a sua área de superfície específica e, assim, maior a área de contato total com o elastômero ^[12]. Portanto, controlar essas características é a chave para obtenção de compósitos elastoméricos com melhores propriedades mecânicas ^[9,87,112,].

2.7.2. Sílica

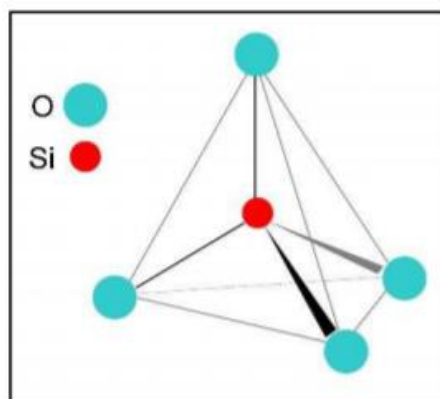
O dióxido de silício (SiO_2), ou sílica, é um dos óxidos mais abundantes da natureza e uma das matérias-primas mais utilizadas no mundo ^[113]. Dele pode ser extraído o silício. As aplicações da sílica vão desde a fabricação de vidros de todos os tipos, porcelanas, cerâmica de revestimento (pisos e azulejos) e cerâmicas refratárias, até células solares, fibras ópticas, cristais piezolétricos, e muitas outras ^[114]. Em materiais poliméricos, como plásticos e elastômeros, é utilizada como carga reforçante em diversos setores da indústria ^[105].

Embora a vida no planeta Terra se baseie no elemento carbono, sua camada mais externa (litosfera) é constituída principalmente de compostos derivados de sílica, os silicatos. A crosta terrestre é composta de 27,7% de silício, na qual somente o átomo de oxigênio é mais abundante. No entanto, o silício somente ocorre na natureza combinado a outros elementos químicos, quase exclusivamente na forma de sólidos cristalinos, presente em mais de 800 minerais diferentes ^[115]. O silício combinado ao oxigênio dá origem à sílica ou dióxido de silício (SiO_2), enquanto que são comuns os silicatos de elementos metálicos, tais como os silicatos de alumínio, magnésio, cálcio, sódio, potássio ou ferro ^[114].

O elemento químico silício, do latim, *silix* ou *silicis*, que significa “pedra dura”, é um sólido duro, de cor cinza escuro, apresentando certo brilho metálico. Já a sílica, quimicamente, apresenta uma unidade estrutural muito estável que, por isso, encontra-se presente também nos silicatos: um arranjo tetraédrico de quatro átomos de oxigênio ao redor de um átomo de silício centralizado, formando a unidade SiO_4 .

As quatro ligações Si-O são equivalentes. Assim, apesar de a sílica existir tanto sob diversas formas cristalinas e, também, na forma amorfa (como, por exemplo, o vidro de sílica), em todas elas, encontra-se essa unidade estrutural básica, conforme representado na Figura 17 ^[115].

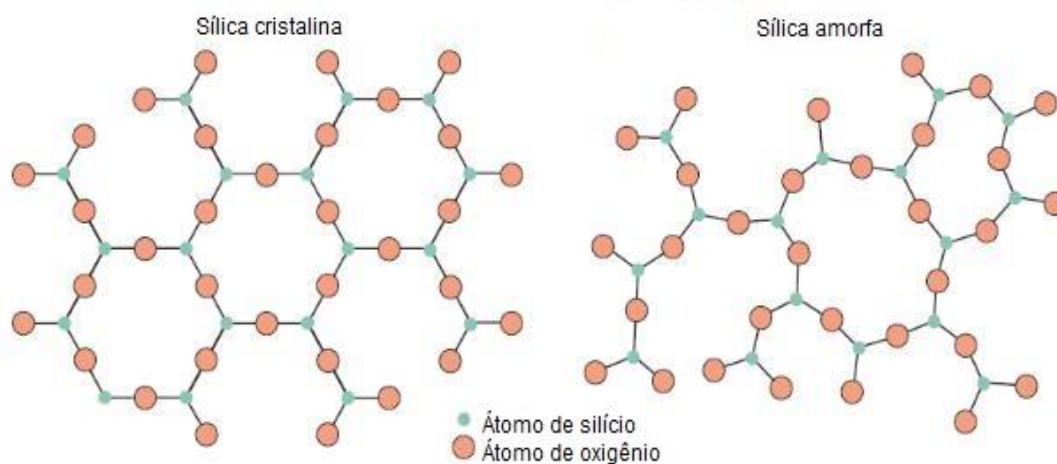
Figura 17- Representação da estrutura tetraédrica da sílica.



Fonte: [115].

Na sílica cristalina, os átomos de oxigênio e silício são agrupados dentro de um padrão regular que abrange toda a extensão do cristal, resultante da conexão entre tetraedros: cada um dos quatro oxigênios de um tetraedro é compartilhado por dois átomos de silício, pertencentes a dois tetraedros contíguos, ou seja, cada oxigênio é compartilhado por dois tetraedros. Como exemplo, podemos citar as três principais formas de sílica cristalina: quartzo, cristobalita e tridimita, resultantes de três diferentes formas de encadeamento dos tetraedros – todas regulares e repetitivas. Já a sílica amorfa, é o resultado da ação de condições naturais ou artificiais sobre o dióxido de silício (por exemplo, através de aquecimento a altas temperaturas, provocando a fusão da estrutura cristalina, como é o caso na fabricação de vidros industriais), formando sólidos sem ordenação espacial dos átomos a média e longa distâncias atômicas ^[78]. Uma representação da estrutura da sílica em um exemplo de arranjo cristalino e também no estado amorfo é mostrada na Figura 18. Ressalta-se nesta ilustração que, o quarto oxigênio de cada tetraedro (posicionado acima ou abaixo do plano da figura) não aparece representado.

Figura 18- Representações, no plano, da estrutura da sílica em arranjo cristalino e no estado amorfo.



Fonte: [105].

Observa-se que mesmo no estado amorfo, a sílica continua apresentando conectividade entre os tetraedros por meio do compartilhamento de átomos de oxigênio, o que representa ordem a curta distância (atômica), ou seja, de um átomo com os seus primeiros vizinhos. Entretanto, não apresentam qualquer padrão repetitivo quando se consideram distâncias maiores.

A sílica amorfa também pode ser encontrada naturalmente, sob a forma de sílicas biogênicas (sílica produzida por organismos vivos), obtidas sinteticamente como a sílica vítrea ou a sílica fundida (vidro), ou produzidas a partir do tratamento térmico das formas cristalinas da sílica ^[115]. Os dois tipos de sílica sintética amorfa mais comumente utilizada em compostos poliméricos são: a sílica precipitada e a sílica pirogênica ^[100].

2.7.2.1. Sílica precipitada

A sílica precipitada pode ser obtida, industrialmente, a partir de um processo químico envolvendo areia e carbonato de sódio ou hidróxido de sódio, bases químicas que dissolvem a sílica, formando um composto denominado silicato de sódio. O silicato de sódio é então tratado com ácido sulfúrico, ocasionando a precipitação da sílica, a qual é então lavada e filtrada, para a retirada de reagentes residuais. As condições de reação (velocidade de adição dos reagentes, concentração, agitação, temperatura e pH) determinam as propriedades da sílica precipitada e a dimensão das partículas ^[116]. As sílicas mais utilizadas na indústria de transformação da borracha são as sílicas precipitadas com diâmetro médio de

partículas na ordem de 25 nm, que oferecem o mesmo poder de reforço de alguns tipos de negro de fumo ^[111].

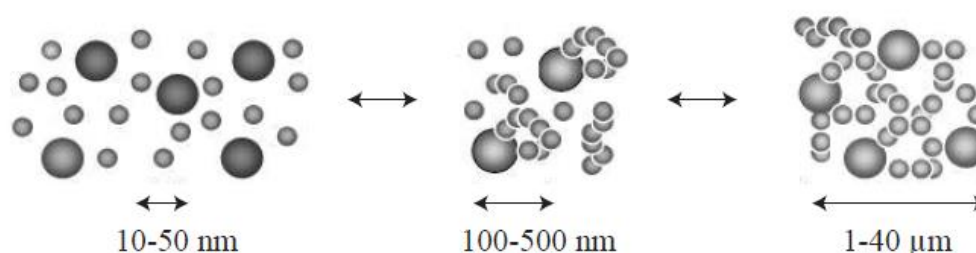
2.7.2.2. Sílica Pirogênica

A sílica pirogênica é produzida por meio da pirólise do tetracloreto de silício (SiCl_4), na presença de hidrogênio e oxigênio. A síntese do SiO_2 se inicia com a reação entre oxigênio e hidrogênio (formação de H_2O), seguida da reação de hidrólise do SiCl_4 com H_2O . Neste processo, uma chama de hidrogênio que contém SiCl_4 queima continuamente na câmara de reação. A água resultante reage com o SiCl_4 produzindo ácido clorídrico (gás) e as partículas de SiO_2 . A etapa subsequente consiste no resfriamento e separação dos sólidos e gases, no entanto, o SiO_2 formado contém alta concentração de HCl, adsorvido na superfície das partículas, sendo necessária uma etapa de desacidificação para remover o HCl ^[115].

2.7.2.3. Características gerais da sílica amorfa

Em geral, a sílica amorfa utilizada como carga de reforço em compósitos poliméricos apresenta superfície fortemente polar ^[116]. Um dos principais fatores que regem o potencial de reforço da sílica em compósitos é sua estrutura ^[53], que pode ser dividida em partículas primárias, agregados e aglomerados, conforme ilustrado na Figura 19.

Figura 19- Representação da estrutura de aglomerados e agregados de sílica.



Fonte: [53].

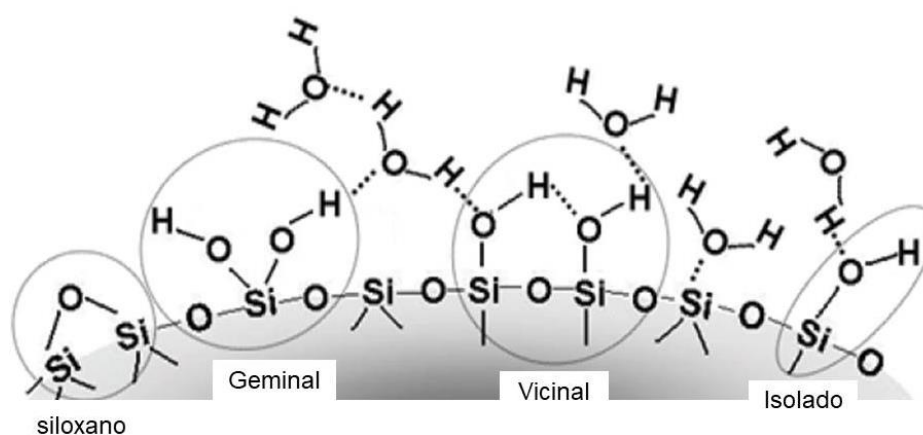
As menores partículas de sílica (partículas primárias) apresentam dimensões em escala nanométrica entre 10 e 50 nm e são formadas por ligações covalentes do tipo Si-O-Si ^[116]. O conjunto de partículas primárias formam os agregados, com dimensões na faixa de 100 a 500 nm. E por sua vez, o agrupamento desses

agregados formam os aglomerados de sílica, que apresentam dimensões de 1 a 40 μm . No entanto, esse agrupamento de partículas pode ser disperso por forças de cisalhamento ou interações químicas, pois, tanto os agregados como os aglomerados são formados por ligações de hidrogênio e por forças van der Waals [116,117].

Em geral, nanopartículas de sílica apresentam em sua superfície grupos hidroxila ligados a um átomo de silício, denominando silanol (Si-OH) e grupos siloxano, quando um átomo de oxigênio é compartilhado por dois átomos de silício (Si-O-Si), como mostrado na Figura 20. Os grupos silanol presentes na superfície da sílica podem ser classificados em três categorias, em função da disposição dos grupos hidroxila [118-119]:

- ✓ *Silanol livre ou isolado*: um único grupo hidroxila agrupado a um átomo de silício;
- ✓ *Silanol vicinal*: dois grupos hidroxila agrupados a átomos de silício adjacentes;
- ✓ *Silanol geminal*: dois grupos hidroxila agrupados no mesmo átomo de silício.

Figura 20- Grupos silanol e siloxano presentes na superfície da sílica.



Fonte: Adaptado de [118].

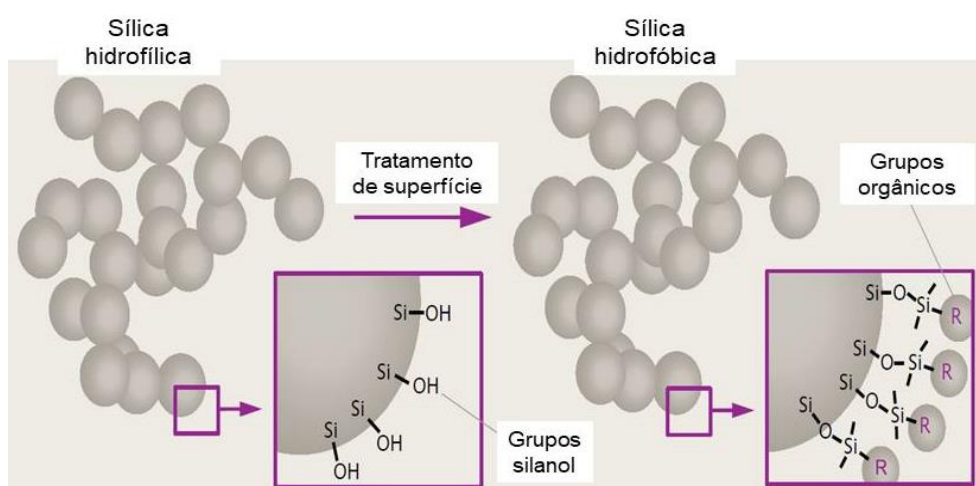
Essas características são de vital importância na interação físico-química entre as partículas de sílica e a matriz elastomérica. O fato de a sílica apresentar uma superfície polar a torna pouco compatível com borrachas apolares, tais como a

borracha natural (NR), a borracha de estireno-butadieno (SBR) e a borracha de butadieno (BR), por outro lado, compatível com borrachas polares, como a borracha de policloropreno (CR) e a borracha de acrilonitrila-butadieno (NBR) [41]. Contudo, processos de modificação química na superfície da sílica são uma alternativa amplamente utilizada para melhorar a interação superficial entre a sílica e polímeros apolares [120]. Este processo é abordado, detalhadamente, no tópico seguinte.

2.7.2.4. Modificação superficial da sílica

Compósitos poliméricos que apresentam forte adesão entre a carga e a matriz, apresentam melhores propriedades mecânicas, uma vez que, quanto maior a adesão, maior a transferência de tensão da matriz para a carga e, conseqüentemente, melhor o desempenho mecânico do compósito [121]. Em vista disso, se desenvolveram diversos processos químicos capazes de modificar a superfície da sílica por meio de agentes de acoplamento denominados silanos ou organosilanos. Os silanos organofuncionais são substâncias capazes de melhorar a adesão entre polímeros orgânicos e partículas ou substratos inorgânicos [122-124]. Um exemplo do processo de tratamento de superfície de partículas de sílica com organosilanos (silanização) é mostrado na Figura 21.

Figura 21- representação do processo de silanização das partículas de sílica.



Fonte: Adaptado de [124].

A estrutura química dos silanos é representada por X_3-R-Si onde, X representa os grupos hidrolisáveis, dentre eles podemos citar: o cloro (Cl), grupos

metóxi (-OCH₃) e grupos etóxi (-OCH₂CH₃), responsáveis por reagir com os grupos hidroxila na superfície da sílica; a letra R representa os grupos organofuncionais, designado para ser compatível ou reagir com a matriz polimérica; e Si os átomos de silício ^[122]. Nota-se que a “ancoragem” dos grupos “X” ocorre por uma reação de substituição do hidrogênio presente no grupo silanol e, desse modo, formando uma forte ligação Si-O-Si na superfície das partículas ^[45,124].

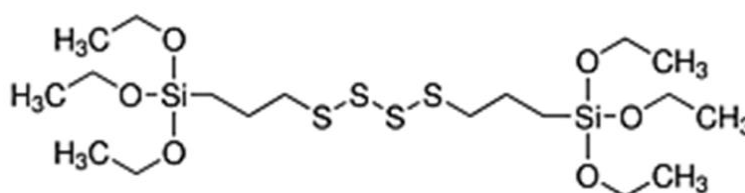
2.7.2.5. Agentes de acoplamento baseados em silano

A incorporação de sílica em borrachas apolares como, por exemplo, a borracha natural, sem agentes compatibilizantes, muitas vezes resulta em baixa dispersão e em propriedades inferiores ^[47,54,96,118]. Além disso, os grupos funcionais polares presentes na superfície da sílica podem formar ligações de hidrogênio com outros componentes polares presentes na formulação de compostos elastoméricos, como, por exemplo, os aceleradores, que podem ser adsorvidos à superfície ácida da sílica, o que retarda o tempo de vulcanização e, em se tratando de aceleradores doadores de enxofre, pode afetar negativamente as propriedades de vulcanização do composto, por indisponibilizar átomos de enxofre promotores da vulcanização ^[93]. Portanto, a presença de agentes compatibilizantes em formulações contendo borracha natural reforçadas com sílica é fundamental para promover maior interação entre a carga e a matriz e, desse modo, melhorar seu desempenho mecânico ^[125].

Em alternativa aos processos de tratamento químico realizados na sílica, antes da sua incorporação ao polímero ^[105,116,122] agentes de acoplamento baseados em organosilanos como o tetrassulfeto de bis(trietoxisililpropil) (TESPT) são amplamente utilizados em compósitos elastoméricos vulcanizados com adição de sílica ^[45,46,48,118,126]. Este tipo de compatibilizante, quando adicionado ao processo de mistura do composto, pode criar uma ligação química entre as partículas primárias de sílica e as moléculas de borracha. Essa reação reduz o caráter hidrofílico da carga e aumenta sua compatibilidade com a borracha ^[53]. Comparado aos processos de silanização convencionais, a grande vantagem desse tipo de agente de acoplamento é a possibilidade de ser adicionado diretamente ao composto de borracha, durante o estágio de mistura com a sílica, isto é, durante o processamento do compósito. Neste caso, a reação de acoplamento entre a sílica e a borracha ocorre simultaneamente à formação do compósito ^[54,9].

O composto TESPT apresenta fórmula química molecular $C_{18} H_{42} O_6 S_4 Si_2$. Trata-se de uma molécula bifuncional que contém dois tipos de grupos funcionais reativos. Os grupos siloxi($\equiv SiO-$) hidrolisados se ligam às partículas de sílica e os grupos polissulfeto (átomos de enxofre ligados às cadeias orgânicas) se ligam à cadeia polimérica ^[47].

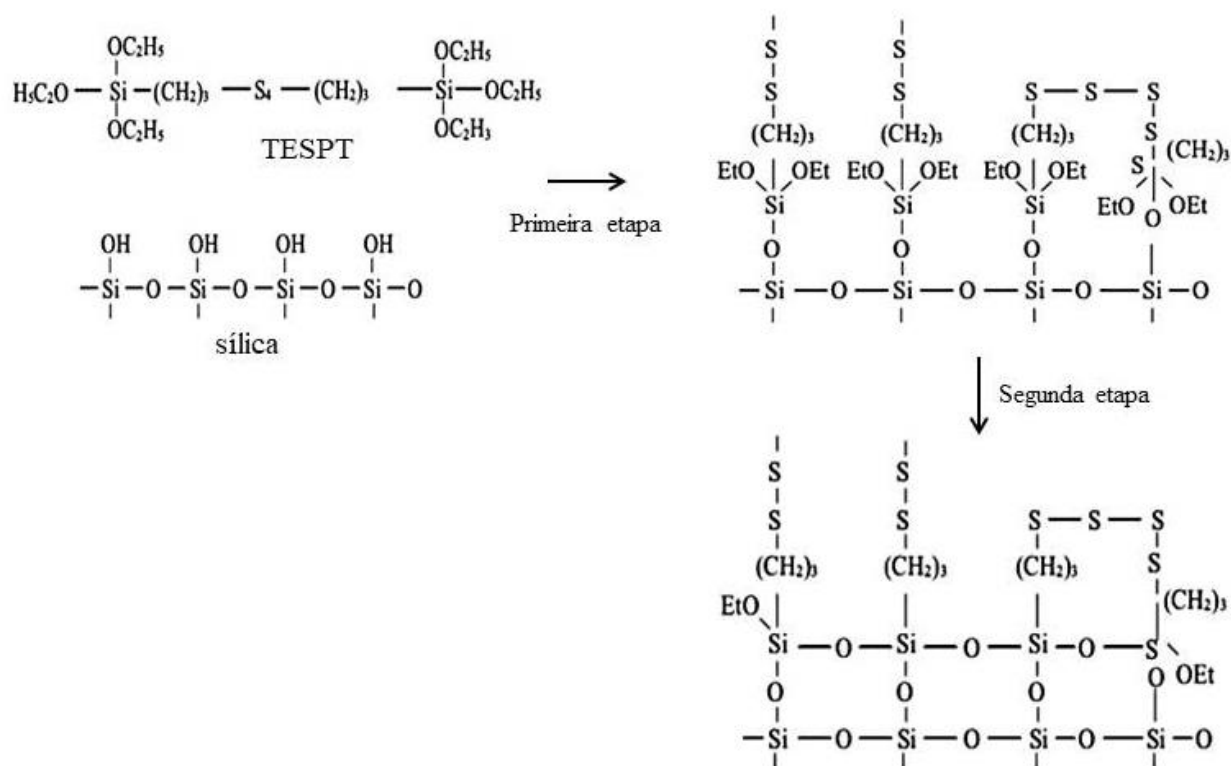
Figura 22-Tetrassulfeto de bis 3-trietoxisililpropil (TESPT).



Fonte: [53].

Durante a reação de silanização, os grupos hidroxila da superfície da sílica reagem quimicamente com os grupos alcoxi do TESPT. Essa reação pode ocorrer em um ou dois estágios: No primeiro estágio, ocorre uma reação direta entre o grupo alcoxi presente no TESPT e o grupo silanol na superfície da sílica; No segundo estágio, ocorre a desidratação do grupo alcoxi com o grupo silanol. Esta reação pode ser considerada uma reação de condensação entre moléculas de TESPT adjacentes que estão quimicamente ligadas à superfície da sílica. Uma representação esquemática desse mecanismo é mostrada na Figura 23.

Figura 23- Representação esquemática do mecanismo de acoplamento entre o agente organossulfurado e a sílica.



Fonte: Adaptado de [46].

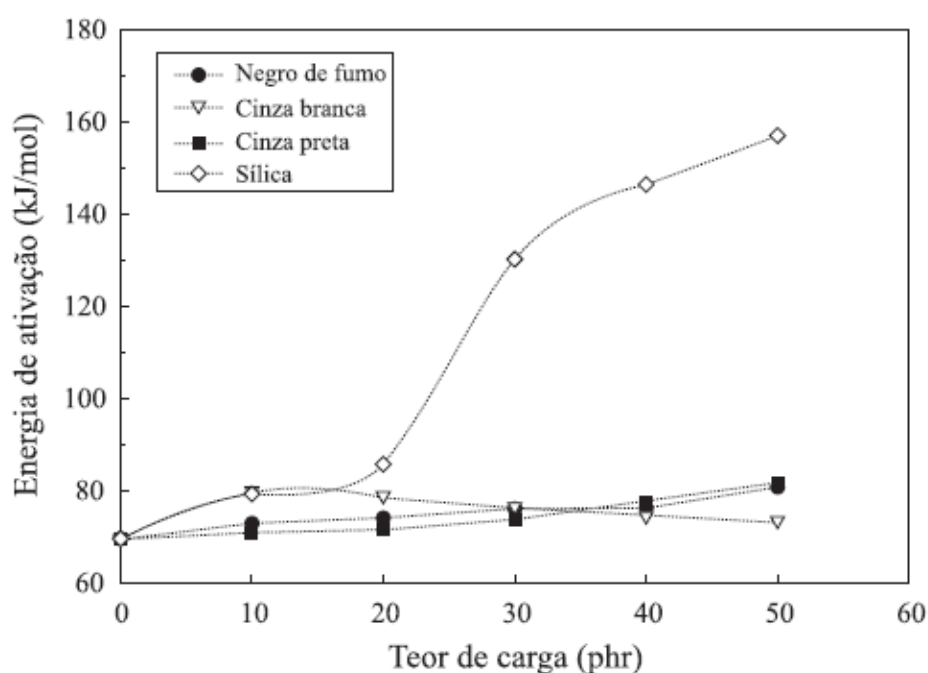
2.7.2.6. Aplicação da sílica amorfa em compostos de borracha

Embora a adição de sílica proporcione melhorias em diversas propriedades mecânicas de compostos vulcanizados, uma das razões para o uso da sílica amorfa em compostos de borracha é minimizar o acúmulo de calor em condições dinâmicas, ou seja, menor histerese. Esta propriedade é de extrema importância para produtos elastoméricos submetidos a trabalho dinâmico como, por exemplo, pneus automotivos, correias transportadoras e de transmissão, cilindros e calandras [2,9,96,118].

Diversos trabalhos científicos investigaram, de maneira sistemática, a utilização da sílica amorfa como carga de reforço aplicada aos elastômeros. Os mecanismos de reforço e sua influência nas características de vulcanização da borracha são objeto de estudos no meio acadêmico, assim como suas características de reforço são amplamente conhecidas [14,19,115,116,122,127,128].

Os efeitos da adição de sílica nas características de vulcanização da borracha natural são amplamente reportados na literatura [41,47,95,125]. Pode-se citar o trabalho desenvolvido por Costa *et al.* [93], que investigou o efeito da adição da sílica amorfa proveniente da cinza da casca de arroz e do negro de fumo, na cinética de vulcanização de compostos de borracha natural. A Figura 24 mostra, para diferentes tipos de carga, os resultados que o autor obteve, por meio da aplicação de modelos matemáticos, para a energia de ativação do sistema de vulcanização (ativadores, acelerador e enxofre), a partir de parâmetros de vulcanização a 150, 160, 170 e 180 °C, obtidos por ensaios de reometria.

Figura 24- Variação da energia de ativação aparente para a vulcanização das composições de borracha natural contendo negro de fumo, cinza da casca de arroz branca e preta e sílica.



Fonte: Adaptado de [93].

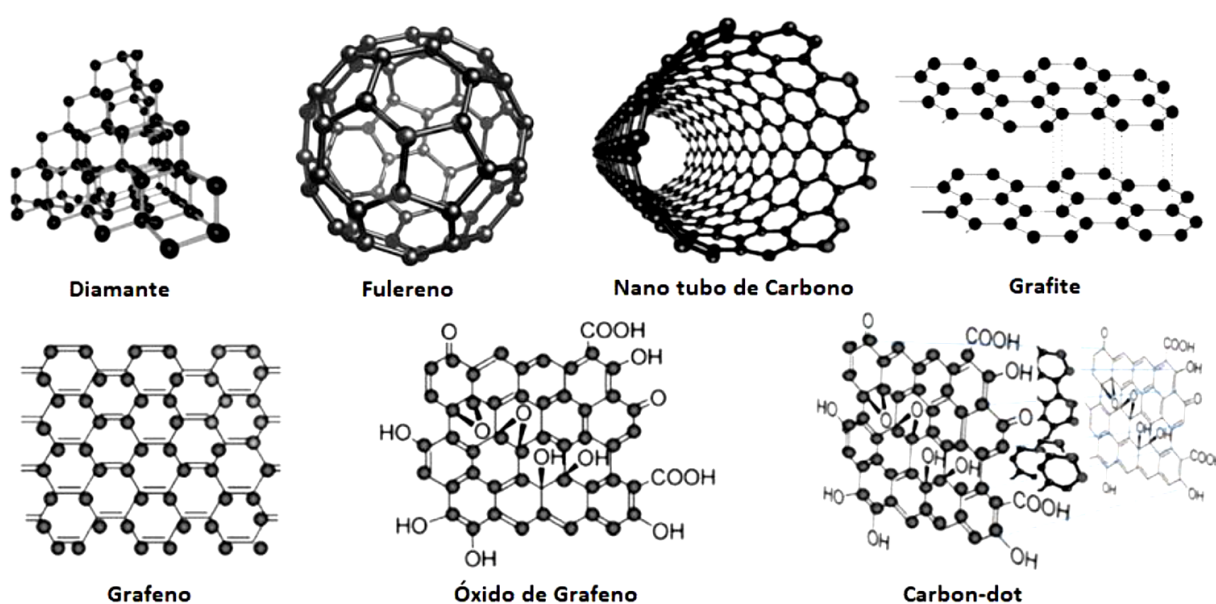
Os elevados valores de energia de ativação obtidos para as composições de NR com sílica indicam que a velocidade de vulcanização desse composto será menor. Este fenômeno pode ser atribuído à interação sílica / ativador, ou seja, as partículas de sílica reagem com o agente ativador de vulcanização (óxido de zinco e ácido esteárico, presentes na formulação), reduzindo a disponibilidade desses compostos no processo de reticulação com o enxofre, desse modo influenciando diretamente os parâmetros de vulcanização da borracha.

2.8. Carbono

O carbono (*do latim "carbo"*) é um elemento químico representado pelo símbolo "C". Apresenta três isótopos com formação natural, C^{12} e C^{13} estáveis e C^{14} radioativo. Sólido à temperatura ambiente, é o 15º elemento químico mais abundante na crosta terrestre e está presente em todas as formas de vida. No corpo humano é o segundo elemento mais abundante em massa [85].

O carbono possui a propriedade de formar inúmeros compostos estáveis a partir de ligações entre seus átomos, este fenômeno é denominado alotropia. Desse modo, pode apresentar até 25 estruturas cristalinas distintas com diferentes propriedades físico-químicas, de acordo com o arranjo cristalino formado [78]. Essa capacidade de formar diversos materiais é decorrente da propriedade de hibridização do carbono, que varia de acordo com o número de átomos vizinhos a sua volta. Se houver dois átomos vizinhos, a estrutura irá apresentar hibridização sp , para três átomos vizinhos apresentará hibridização sp^2 e, por último, no caso de quatro átomos vizinhos apresentará hibridização sp^3 [85]. As hibridizações sp resultam em estruturas do tipo cadeia, sp^2 em estruturas planares e sp^3 em arranjos tetraédricos [129]. Na Figura 25 são mostrados alguns exemplos de estruturas cristalinas alotrópicas do carbono.

Figura 25- Exemplos de estruturas cristalinas alotrópicas do carbono.



Fonte: [130].

2.8.1. Grafita

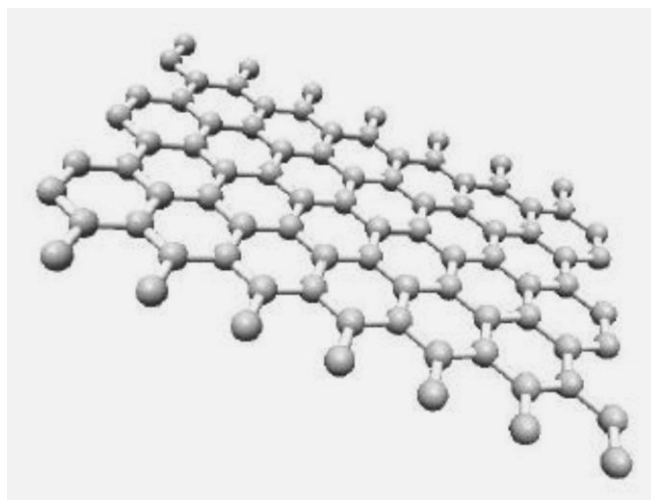
A grafita ocorre naturalmente na crosta terrestre na forma de sólido cristalino de estrutura lamelar. Cada átomo de carbono possui hibridização sp^2 , formando um conjunto de folhas bidimensionais. Neste caso, cada uma dessas folhas recebe a denominação de grafeno, sendo que a força de van der Waals as mantém unidas e “empilhadas” na forma de grafita. Assim, a grafita é a principal fonte para obtenção do grafeno.

2.8.2. Grafeno

Apesar de o grafeno já ser objeto de estudos teóricos há muitos anos (o termo grafeno foi adotado em 1962, a partir da junção da palavra grafita com o sufixo eno, devido à dupla ligação entre carbonos existente na estrutura química) ^[131], somente foi obtido e caracterizado em 2004 pelos pesquisadores A. Geim e K. Novoselov, ao submeter amostras da grafita a sucessivas etapas de esfoliação mecânica (*peeling*), por meio de uma fita adesiva ^[132]. Este feito lhes rendeu, em 2010, o prêmio Nobel de Física.

Do ponto de vista químico, o grafeno pode ser definido como uma rede bidimensional planar de átomos de carbono com hibridização sp^2 , em ligações covalentes arranjadas em uma estrutura cristalina hexagonal com espessura em escala atômica (aproximadamente 1,0 angstrom) ^[24], conforme representado na Figura 26. Em outras palavras, grafeno é uma estrutura bidimensional composta de carbonos ligados de maneira hexagonal por hibridização sp^2 , com espessura de um átomo ^[32,131,132].

Figura 26- Representação esquemática tridimensional de uma folha de grafeno.



Fonte: [132].

2.8.2.1. Características do grafeno

Devido à interação atômica $C_{sp^2} - C_{sp^2}$ (ligação mais forte conhecida na natureza), o grafeno apresenta excelentes propriedades físico-químicas, mecânicas, térmicas, elétricas, ópticas, entre outras [32]. Possui resistência mecânica superior a do aço (módulo de Young ≈ 1 TPa), flexibilidade, elevada área superficial ($2600 \text{ m}^2/\text{g}$), condutividade elétrica correspondente à do cobre (até 6000 S/cm) e condutividade térmica superior a de todos os outros materiais conhecidos (5000 W/m.K) [30,31].

Com base em tais propriedades, o grafeno é considerado um material revolucionário e extremamente promissor. Sua utilização se estende a diversas áreas industriais, com aplicações em dispositivos eletrônicos e foto-eletrônicos, sensores, transistores, supercapacitores, sistemas eletromecânicos, armazenamento de energia eletroquímica, entre outras [33]. Pesquisas na área de compósitos têm sido desenvolvidas com o objetivo de agregar as excelentes propriedades do grafeno aos materiais poliméricos de alto desempenho, como por exemplo, plásticos de engenharia e elastômeros [23-28]. Segundo a base de dados (Scopus, 2022) [29], até ano de 2021 foram registradas 173.641 publicações com o termo “*graphene*”, 62.690 com o termo “*graphene oxide*” e 22.846 publicações com os termos “*graphene composite*”.

2.8.2.2. Obtenção do grafeno

Dentre os processos conhecidos para obtenção do grafeno, se destacam os métodos, *Bottom-up* e *Top-down* ^[133]. A seguir, um breve descritivo desses dois métodos:

- **Método *Bottom-up*:** Conjunto de técnicas que consiste na manipulação de átomos de carbono seja por deposição química na fase vapor (CVD), por crescimento epitaxial em carbeto de silício ou redução de monóxido de carbono. Este método proporciona a obtenção de folhas de grafeno livre de defeitos, mas com baixíssimo rendimento, sendo mais voltado para estudos fundamentais e aplicações eletrônicas;
- **Método *Top-down*:** Consiste na obtenção do grafeno por separação e subsequente exfoliação da grafita ou de compostos derivados da grafita, como o óxido de grafeno ou o fluoreto de grafite. A vantagem desse método é a obtenção do grafeno em larga escala.

Portanto, o grafeno pode ser produzido a partir da grafita por métodos químicos de deposição de vapor, esfoliação mecânica ou ataque químico. No entanto, para produzir grafeno em grandes quantidades, o processo de oxidação da grafita é preferível para produzir óxido de grafite, seguido de esfoliação para óxido de grafeno (GO) ^[31,34,37,136,149]

2.8.2.3. Óxido de grafeno (GO)

O primeiro relato de síntese de materiais gráfiticos data de 1859, pelo pesquisador D.C. Brodie, com a obtenção do óxido de grafite adicionando clorato de potássio e grafita ao ácido nítrico fumegante. Ele observou que o material formado era composto de carbono, hidrogênio e oxigênio, resultando em uma massa final maior que a quantidade de grafita inicial. Em 1898, Staudenmaier aprimorou essa técnica, adicionando ácido sulfúrico para aumentar o poder de oxidação ^[135]. Finalmente, em 1958, Hummers e Holfmann desenvolveram uma metodologia de oxidação da grafita com permanganato de potássio, nitrato de sódio e ácido sulfúrico concentrado. Esse método, tornou-se então, o mais utilizado até os dias

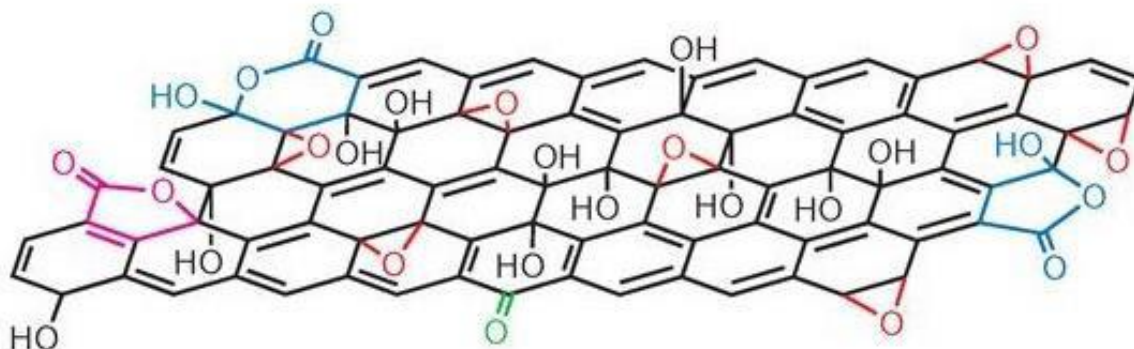
atuais, sendo o mais seguro entre os três citados, por oferecer melhor controle térmico de reação e por não liberar dióxido de cloro (ClO_2), um gás tóxico e explosivo [133].

Atualmente, muitos pesquisadores utilizam como base o método de oxidação da grafita desenvolvido por Hummers, porém, com modificações e adaptações na rota de oxidação, como por exemplo, menor quantidade de reagentes e diferentes tempos de reação. Essa nova metodologia de oxidação é conhecida como método de Hummers “modificado” [136]. Diversos trabalhos também mencionam melhores resultados de oxidação com a adição de outros tipos de reagentes oxidantes ao método de Hummers [135, 137-140].

Segundo a metodologia proposta por (Kovtyukhova, 1999) [138], a inclusão de uma etapa de pré-oxidação da grafita ao método de Hummers modificado, com adição dos reagentes $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (persulfato de potássio), P_2O_5 (pentóxido de difósforo) e H_2SO_4 (ácido sulfúrico), promove um aumento significativo na oxidação da grafita em etapas subsequentes [30].

Após a etapa de oxidação da grafita, o GO obtido apresenta em sua estrutura grupos funcionais do tipo epoxi (-O-) e hidroxil (-OH) posicionados em planos basais e grupos carbonilas (-C=O) e carboxilas (-COOH) localizados nas bordas [135]. Segundo (Gao, 2009) [140], o GO obtido pelo método de Hummers modificado também possui em sua estrutura: cetonas, álcoois terciários e lactonas. A presença desses grupos funcionais ao longo da estrutura do GO pode alterar, em parte, a hibridização dos carbonos presentes na estrutura de sp^2 para sp^3 . Uma ilustração do modelo estrutural do GO proposto por [140] é mostrada na Figura 27.

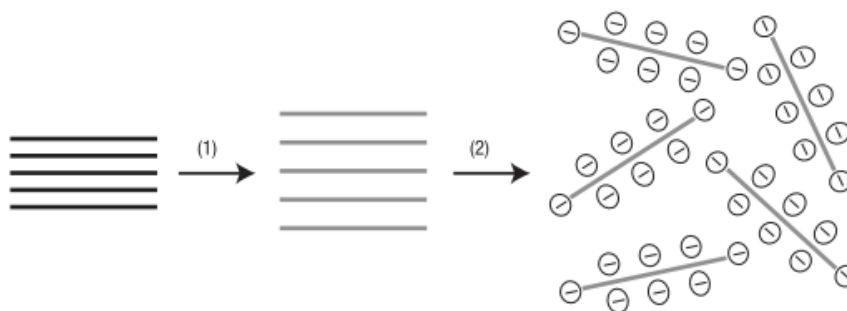
Figura 27- Modelo estrutural do GO com a representação dos grupos funcionais presentes: anéis de lactol de cinco e seis membros (azul), éster de álcool terciário (roxo), funcionalidade hidroxila (preto), epóxi (vermelho) e cetona (verde).



Fonte: [140]

Com base no método de Hummers, subsequente à reação de oxidação, o óxido de grafite obtido é submetido ao processo de esfoliação para obtenção do GO com poucas ou uma única camada de óxido de grafeno. Este processo pode ser realizado por ataque ácido (H_2SO_4) seguido por esfoliação mecânica por meio de um equipamento de ultrasonicação. Ao final desta etapa, é recomendável que se realize a centrifugação do GO para promover a precipitação e, conseqüentemente, a separação de partículas de óxido de grafite não esfoliadas [26,27,31,132,134,136]. Rani *et al.* [141], sugere que o GO pode formar coloides aquosos bem dispersos, devido não somente à sua hidrofiliçidade, mas também por repulsão eletrostática, em virtude da eletronegatividade das folhas dispersas em água, decorrente da ionização dos grupos hidroxilas e ácidos carboxílicos contidos nessas folhas. A Figura 28 mostra uma representação desse fenômeno.

Figura 28- (1) Reação de oxidação da grafita para obtenção do óxido de grafite (maior distância entre as folhas). (2) Esfoliação do óxido de grafite em água por ultrassom para obter coloides aquosos estabilizados por repulsão eletrostática.



Fonte: [141]

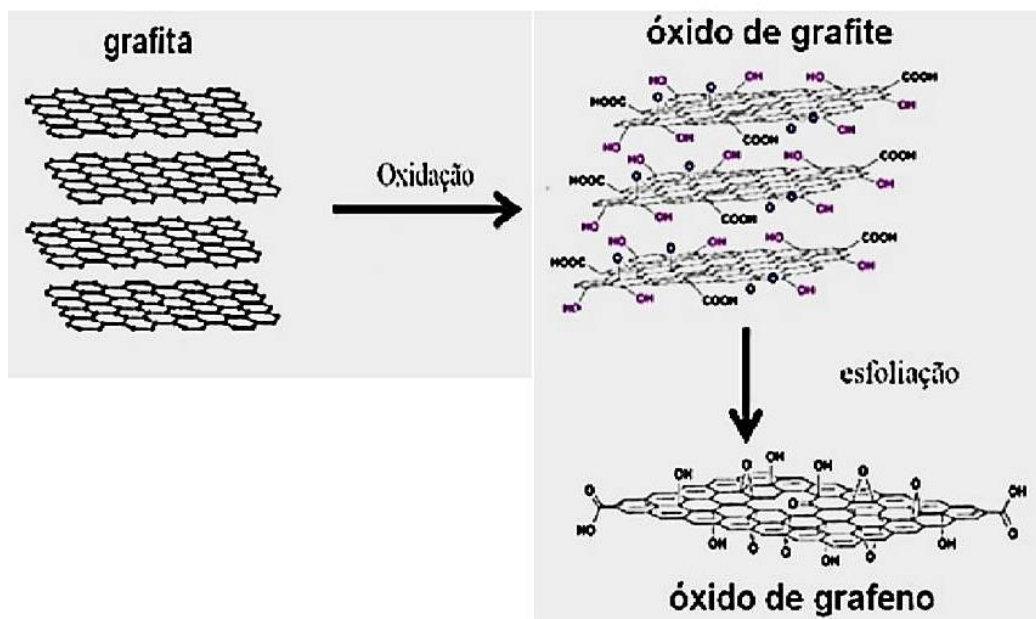
No presente trabalho, para obtenção do óxido de grafeno optou-se pela metodologia *Top-down* a partir da grafita como matéria prima. O processo de obtenção do GO é descrito com mais detalhes no item subsequente.

Método de obtenção do óxido de grafeno:

Um dos métodos mais utilizados para a obtenção do óxido de grafeno (GO) é a partir da síntese química da grafita [24,134,140]. Uma representação esquemática da obtenção do óxido de grafeno a partir da grafita é ilustrada na Figura 29. Com base neste método, o processo para obtenção do óxido de grafeno neste trabalho pode ser resumido em três etapas fundamentais: pré-oxidação, oxidação e esfoliação [26,27,31,132,136].

- *Pré-oxidação da grafita:* etapa adicional ao método de Hummers modificado, na qual são adicionados quimicamente à grafita agentes oxidantes para potencializar as reações de oxidação em etapas subsequentes;
- *Oxidação da grafita:* etapa inicial em que diversos átomos de carbono com hibridização sp^2 presentes nas camadas gráficas são oxidados a sp^3 , pela adição de grupos oxigenados, obtendo-se o óxido de grafite;
- *Esfoliação do óxido de grafite:* nessa etapa ocorre a separação das folhas, resultando na conversão do óxido de grafite em óxido de grafeno (GO);

Figura 29- Representação esquemática do processo de oxidação da grafita até a obtenção do óxido de grafeno.



Fonte: adaptado de [31].

2.8.2.4. Técnicas de caracterização do grafeno

A seguir, são apresentadas e discutidas algumas das principais técnicas de caracterização do grafeno e do óxido de grafeno.

Espectroscopia Raman

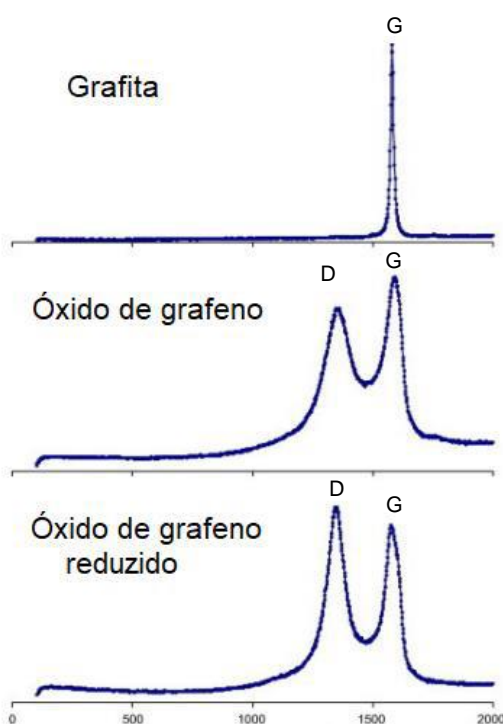
Uma das principais técnicas para analisar as propriedades do grafeno é a espectroscopia Raman. As informações obtidas por meio desta técnica podem ser associadas ao número de camadas e a quantidade de bordas e de defeitos ^[142]. Os materiais gráfiticos apresentam bandas características, tais como as seguintes: [30,141]

- Banda D: ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$), associada a falhas das ligações sp^3 e aos defeitos de borda, no qual as bordas apresentam ligações incompletas elevando ainda mais a intensidade dessa banda;
- Banda G: ($\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$), é atribuída aos modos de estiramento C=C das estruturas gráficas. O alargamento dessa banda indica maior heterogeneidade ou desordem da estrutura;

- Banda G' ou 2D: ($\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$), é característica de materiais grafíticos e pode ser diretamente relacionada à organização estrutural no plano bidimensional e, dependendo do método de obtenção do grafeno, pode ser utilizada para contagem do número de camadas presentes no óxido de grafeno.

Childres, 2009 ^[143], analisou por espectroscopia Raman amostras de grafita, óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO). Os resultados obtidos são mostrados na Figura 30.

Figura 30- Espectros obtidos por espectroscopia Raman das bandas D e G para grafita, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido.



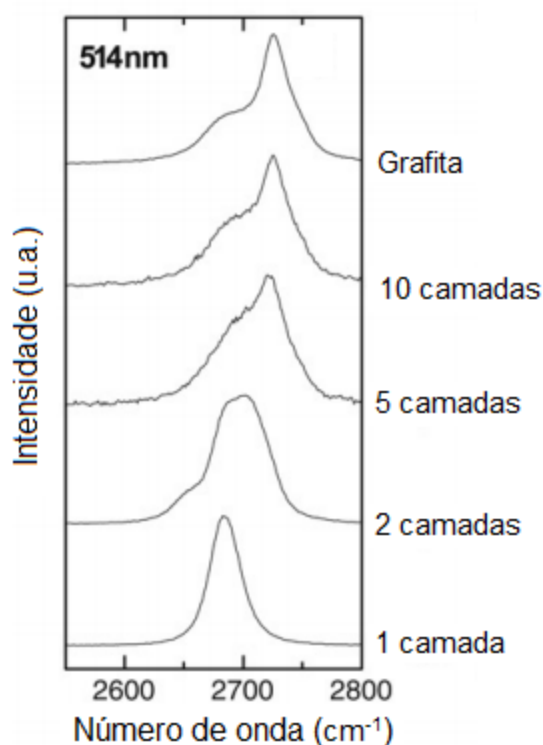
Fonte: [143].

Com base nos resultados apresentados por Childres, 2009 ^[143], observa-se que a grafita apresentou a banda G mais intensa e estreita, em virtude do empilhamento das folhas na estrutura cristalina grafítica, na qual há predominância das ligações sp^2 . O processo de oxidação da grafita resulta na formação de heteroátomos, isto é, presença de átomos que não são de carbono nem de hidrogênio entre dois ou mais átomos de carbono, na estrutura das folhas, alterando algumas ligações sp^2 para ligações sp^3 . Este fenômeno resulta em aumento na intensidade da banda D ^[144]. Também é possível observar para o GO e rGO, o

alargamento e diminuição da banda G, resultado do aumento da desordem na estrutura gráfica [137].

Ferrari, 2007 [144], estudaram a correlação de uma pequena banda próximo a 2700 cm^{-1} , denominada banda G' ou 2D. Esta banda é característica de materiais gráficos e relacionada à estrutura bidimensional do material em função do número de camadas de grafeno empilhadas [145]. Os resultados obtidos neste estudo são mostrados na Figura 31.

Figura 31-Análise por espectroscopia Raman de estruturas gráficas- Banda 2D em função do número de camadas



Fonte: [144].

Nota-se que a banda 2D apresenta alterações significativas em formato e intensidade em relação às diferentes estruturas gráficas. Segundo interpretação de Ferrari, há uma mudança significativa na forma e intensidade da banda 2D do grafeno, com 1 camada, em comparação à grafita. A banda 2D da grafita consiste em dois componentes (duas bandas). Uma única folha de grafeno apresentaria uma única e nítida banda, cerca de quatro vezes mais intensa que a banda G. Em

relação ao óxido de grafeno, Ferrari, 2007 ^[144], observou uma redução na intensidade das bandas 2D em virtude do aumento no número de camadas.

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

Esta técnica 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.

A análise de FTIR é amplamente utilizada para verificar a presença de grupos óxidos em amostras de GO. Como referência, podemos citar o trabalho realizado por ^[146], que utilizou a técnica de FTIR para caracterizar as bandas presentes em amostras obtidas de GO. Os autores observaram bandas referentes aos grupos O-H, C=O, C-OH e C-O-C referentes ao processo de oxidação da grafita.

Microscopia de força atômica (AFM)

Esta técnica consiste na varredura da superfície de uma amostra sólida por meio de uma ponta afiada (raio da ponta aproximadamente 10 nm), a qual utiliza a interação de van der Waals entre a amostra e a ponta para formar uma imagem topográfica, em escala nanométrica da amostra ^[147]. Desse modo, a análise por AFM é uma importante ferramenta para obter informações importantes acerca do tamanho médio e morfologia das folhas de GO.

2.8.2.5. Compósitos elastoméricos de NR/GO

Diversos trabalhos reportam estudos de compósitos elastoméricos com adição de óxido de grafeno ^[19-21,23,26-28,69], dentre outros. No entanto, um grande desafio na obtenção de compósitos de NR/GO é a dispersão e homogeneização das partículas de GO em matrizes poliméricas de caráter apolar, como exemplo, a borracha natural, pois nanocargas de caráter polar tendem a se aglomerar dentro da matriz de NR ^[56,148]. Dentre os trabalhos citados, diferentes metodologias foram empregadas para melhorar a dispersão e aumentar a interação entre a borracha natural, e o GO e, desse modo, promover melhores propriedades mecânicas no composto vulcanizado.

Potts, 2012 ^[28], aplicou uma metodologia de incorporação do GO (obtido pelo método de Hummers) ao látex em meio aquoso. O GO foi inserido à dispersão de látex (60%) e homogeneizado por agitação mecânica, seguido dos processos de coagulação e vulcanização. Essa metodologia proporcionou ao GO uma morfologia do tipo segregada ou “teia de aranha”, entre as partículas de látex, e favoreceu as propriedades de condutividade térmica e elétrica. Potts, 2012 ^[28], relatou um aumento considerável em rigidez e redução significativa do alongamento da NR. No entanto, quando o compósito foi submetido ao processamento por misturador aberto, a estrutura tipo “teia de aranha” foi quebrada, resultando em um compósito com menor rigidez e maior alongamento. Scherillo, 2014 ^[43], avaliou as propriedades de barreira a gás de compostos de NR/ rGO com morfologia segregada e não segregada. De acordo com os resultados obtidos, as amostras com folhas de rGO orientadas de modo uniforme (não segregada), apresentam uma discreta diminuição da permeabilidade a gás em função da concentração de carga. Por outro lado, as amostras com morfologia segregada exibiram uma acentuada redução em permeabilidade, mesmo a baixas concentrações de rGO.

Em outra perspectiva, Kodal, 2019 ^[148], investigou as propriedades de vulcanização de compostos de NR com adição de GO. Os resultados evidenciaram um aumento na densidade de reticulação da borracha natural em função da adição de grafeno. Segundo Wu, 2013 ^[149], a presença de grupos funcionais que contém oxigênio como o C-O, C=O e O-C=O apresentam influência direta na interação entre o GO e a matriz e, conseqüentemente, nas propriedades de vulcanização da NR.

Portanto, tanto as metodologias de síntese e incorporação das cargas, quanto as características de processamento da borracha e também, a possibilidade de adição de aditivos e compostos de diversas naturezas químicas, podem ser amplamente exploradas para se obter maior interação e controle morfológico das cargas na borracha e, conseqüentemente, promover melhorias nas propriedades físicas e químicas de compostos de borracha natural vulcanizada.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais utilizados e a metodologia empregada para a obtenção e caracterização das cargas e dos compósitos vulcanizados de borracha natural.

3.1. Materiais

A seguir, são descritos os materiais utilizados para a obtenção dos compósitos de borracha natural.

3.1.1. *Látex de borracha natural*

Neste trabalho foi utilizado o látex comercial com 60% de borracha sólida, proveniente da Malásia, fornecido pela empresa BDF Comércio de Produtos Agrícolas LTDA- Guarantã/SP. Segundo o fabricante, esse látex apresenta uma dispersão coloidal de partículas de borracha natural em água, preservada com hidróxido de amônia (NH₃). Algumas das características do látex, segundo laudo técnico fornecido pelo fabricante, são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6- Características do látex comercial BDF.

| Características | |
|-----------------------------------|---------------------------------------|
| Aparência | Líquido branco viscoso |
| Odor | Característico de hidróxido de amônia |
| pH | ≈10 |
| Teor total de sólidos | 61% |
| Teor de borracha seca (DCR) | 60% |
| Teor de amônia (NH ₃) | 0,60% |
| Ácidos graxos voláteis (VFA) | 0,0136% |

Fonte: [150]

3.1.2. *Sílica amorfa pirogênica Aerosil 200*

A seguir, na Tabela 7 são apresentadas algumas das características da sílica amorfa Aerosil 200[®], segundo informações do fabricante.

Tabela 7- Características da sílica Aerosil 200[®] fornecido pelo fabricante.

| Características | Valores |
|-----------------------------------|----------------------------|
| Sílica amorfa pirogênica | Mínimo de 99,8 % |
| Área específica superficial (BET) | 50 – 500 m ² /g |
| Partícula primária média | 5 – 50 nm |
| Cor | Branco |
| Al | >10 ppm |
| Fe | >3,0 ppm |
| Ca | >0,3 ppm |
| Mg | >0,3 ppm |
| Densidade | 50 – 250 g/l |
| pH | 3 - 5 |

Fonte: [124].

3.1.3. Grafita

Neste trabalho foi utilizada como matéria-prima para a síntese do óxido de grafeno a grafita GRAFMAX[®] FP 120, fornecida pela empresa Nacional de Grafite, São Paulo/SP. Segundo dados fornecidos pelo fabricante, a grafita apresenta teor de carbono de 99,98% m/m, granulometria > 325 mesh e área de superfície específica pelo método BET de 5,5 m²/g.

3.1.4. Reagentes e compostos químicos

Todos os reagentes e compostos químicos utilizados neste trabalho foram utilizados conforme recebidos, sem modificação e/ou tratamento.

Para a síntese do GO foram utilizados os seguintes reagentes químicos: ácido sulfúrico P.A. (H₂SO₄); persulfato de potássio P.A. (K₂S₂O₈); pentóxido de difósforo (P₂O₅); nitrato de sódio P.A. (NaNO₃); permanganato de potássio P.A. (KMnO₄); peróxido de hidrogênio P.A. (H₂O₂); ácido clorídrico P.A. (HCl); adquiridos da empresa Vetec Química .

Os componentes utilizados para a formulação dos compostos de NR foram: enxofre (S₈); óxido de zinco (ZnO); ácido esteárico (C₁₈H₃₆O₂); N-ciclohexil,2-benzotiazol sulfenamida (CBS), doados pela empresa Alphatech LTDA, São Paulo/SP.

Os compostos químicos organossulfurados utilizados neste trabalho foram: o agente compatibilizante tetrassulfureto de bis(trietoxisililpropil) TESPT, um composto bifuncional utilizado comercialmente para promover maior interação entre as cargas e a matriz elastomérica, fornecido pela empresa Rhodia-Solvay S.A, Paulínia/SP; e o acelerador de vulcanização 4,4-ditiodimorfolina (DTDM), utilizado também como doador de enxofre em formulações eficientes e semi-eficientes, fornecido pela empresa Alphatech LTDA..

3.2. Metodologia

O presente trabalho foi dividido em três etapas:

1ª Etapa – Obtenção e caracterização do óxido de grafeno (GO), produzido a partir da oxidação e esfoliação da grafita. Esta etapa consiste em duas partes:

- Obtenção do óxido de grafeno via método de Hummers modificado a partir da síntese da grafita;
- Caracterização físico-química e morfológica das partículas de óxido de grafeno obtidas.

2ª Etapa – Obtenção e caracterização de compostos vulcanizados de borracha natural com adição de agentes organossulfurados. Esta etapa consiste em duas partes:

- Obtenção dos compósitos vulcanizados de borracha natural com TESPT e DTDM;
- Caracterização físico-química e mecânica dos compostos vulcanizados de borracha natural com agentes organossulfurados.

3ª Etapa – Obtenção e caracterização de compósitos vulcanizados de borracha natural com óxido de grafeno e sílica. Esta etapa consiste em três partes:

- Obtenção dos compósitos vulcanizados de borracha natural com óxido de grafeno e sílica;
- Caracterização físico-química e morfológica dos compósitos vulcanizados de borracha natural com óxido de grafeno e sílica;
- Caracterização das propriedades mecânicas dos compósitos vulcanizados de borracha natural com óxido de grafeno e sílica.

3.2.1. Etapa 1: Obtenção e caracterização do óxido de grafeno

A seguir, é apresentada a metodologia utilizada neste trabalho para obtenção e caracterização do óxido de grafeno (GO).

3.2.1.1. Obtenção do óxido de grafeno

Atualmente, o método de Hummers modificado é muito utilizado para obtenção do óxido de grafeno (GO) em grande escala [24-28,34,37,136,149]. Por meio desse método, inicialmente, realizou-se a conversão química da grafita em óxido de grafite e, depois de esfoliado mecanicamente por ultrassom em meio aquoso, obteve-se o óxido de grafeno [139,165,170]. Entretanto, neste trabalho, a obtenção do GO foi realizada em duas etapas, no qual, adicionou-se uma etapa de pré-oxidação da grafita, antes da síntese do GO. Este procedimento foi adotado com o objetivo de potencializar a reação de pré-oxidação da grafita nas etapas subsequentes do processo de obtenção do GO. [132,134,153,168,]

A metodologia utilizada neste trabalho para obtenção do GO, a partir do método de Hummers modificado, utilizada pela equipe de pesquisadores do Laboratório de Análise e Processamento de Materiais Poliméricos (LABPOL) da EPUSP [134,145,159] é detalhada a seguir:

Pré-oxidação da grafita

Inicialmente, realizou-se uma etapa de pré-oxidação da grafita em meio ácido com o objetivo de potencializar as reações de oxidação. Os reagentes utilizados e suas respectivas quantidades estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8- Reagentes e quantidades utilizadas na etapa de pré-oxidação da grafita.

| Substâncias* | Quantidade |
|--|------------|
| Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄)** | 0,03 L |
| Persulfato de potássio (K ₂ S ₂ O ₈) | 5 g |
| Pentóxido de difósforo (P ₂ O ₅) | 5 g |
| Grafita | 10 g |

*As substâncias estão listadas conforme ordem de adição.

** Ácido sulfúrico concentrado (95 - 98% m/m).

Em um erlenmeyer de 0,1 L foram inseridos os três reagentes, individualmente, e por último a grafita, para evitar seu inchamento e facilitar a dispersão. Agitou-se a dispersão por 6 horas a 80°C. Ao final desse tempo, a dispersão foi filtrada e o sólido lavado com água destilada deionizada até que a solução de lavagem atingisse pH neutro. Por fim, a grafita foi seca em estufa em vácuo a 70°C por 24 horas. Uma ilustração dessa etapa é mostrada na Figura 32.

Figura 32- Grafita pré-oxidada após secagem em estufa.



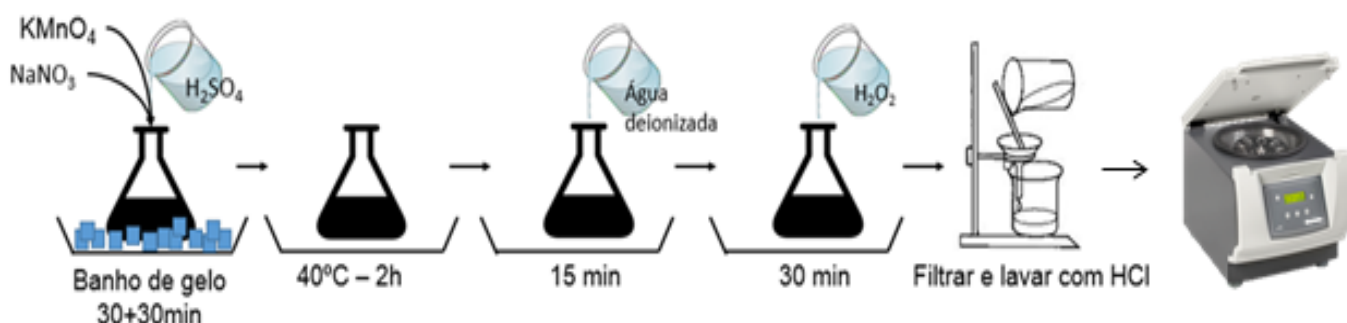
Fonte: [o autor].

Síntese do óxido de grafeno

Nesta etapa do processo, primeiramente, adicionou-se à grafita pré-oxidada 0,46 L de ácido sulfúrico concentrado (95 - 98% m/m) e 5,0 g de nitrato de sódio. Essa etapa da reação é extremamente exotérmica, portanto, o sistema foi mantido em banho de gelo sob agitação constante. Em seguida, adicionou-se à dispersão 30 g de permanganato de potássio (99,0% m/m), com o sistema permanecendo em banho de gelo por mais 1 hora. Transcorrido esse tempo, a dispersão foi aquecida a 40°C, por um período de 2 horas. Em seguida, adicionou-se à dispersão mais 0,92 L de água destilada deionizada, permanecendo em agitação por mais 15 min. Após isso, 0,05 L de solução aquosa de peróxido de hidrogênio (30% m/m) foram adicionados à dispersão, a qual permaneceu em agitação por mais 30 min. A dispersão foi, então, filtrada em um funil de Büchner, em sistema a vácuo. O material retido no funil foi lavado utilizando 1 L de solução aquosa de HCl (10% m/m).

A dispersão foi envolvida em papel celofane e foi realizada diálise em água deionizada, por aproximadamente dez dias, até alcançar o pH de aproximadamente 7. A dispersão neutralizada foi então submetida ao processo de ultrasonicação por 30 minutos e levado a centrifuga por 15 minutos, a uma rotação de aproximadamente 2000 RPM, para eliminar o óxido de grafite não esfoliado. Na Figura 33 é mostrada uma representação da rota de obtenção do óxido de grafeno pelo método de Hummers modificado.

Figura 33- Representação da rota de obtenção do óxido de grafeno pelo método de Hummers modificado.



Fonte: [134].

3.2.1.3. Caracterização do óxido de grafeno

Com o objetivo de avaliar o efeito e a eficiência dos processos de pré-oxidação seguido da obtenção do GO, por meio do método de Hummers modificado, a grafita GRAFMAX-120[®] e o óxido de grafeno obtido foram caracterizados por espectroscopia Raman, difração de raios X e espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). O GO obtido também foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho com base em microscopia de força atômica (AFM-IR) e por termogravimetria (TG).

Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman da grafita GRAFMAX[®] FP-120 e do GO obtido foram realizadas na forma de pó, utilizando um espectrômetro Raman da marca WITEC, modelo Confocal Raman Microscope Alpha 300R, com comprimento de onda verde de 532 nm e 45 mW, localizado no Laboratório de Microeletrônica (LME) – EPUSP.

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

As amostras de grafita e GO em forma de pó foram analisadas por meio de refletância difusa (DRIFT), utilizando-se o equipamento marca Thermo Scientific, modelo Nicolet 6700, com resolução de 2 cm^{-1} , localizado no Laboratório de Processos Cerâmicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.

Espectroscopia de infravermelho com base em microscopia de força atômica (AFM-IR)

Similar à análise apresentada no item anterior, a técnica de AFM-IR possibilita a identificação e caracterização de compostos químicos por meio de sua resposta vibracional, porém, com resolução nanométrica. Nesta técnica uma ponta metálica é utilizada como antena no confinamento da luz incidente, resultante da excitação óptica da amostra por uma fonte laser. Desse modo, a amostra vibrará em função de sua expansão térmica, a qual será detectada pela ponta do AFM. Por análise da vibração da ponta em função do comprimento de onda de excitação, é possível se obter um espectro infravermelho da amostra ^[162].

As análises de AFM e espectroscopia de infravermelho foram realizadas em um microscópio de força atômica com auxílio do sistema Anasys NanoIR2-s acoplado a um microscópio óptico de digitalização de campo próximo, respectivamente. Este equipamento está instalado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), localizado no CNPEM/MCTIC na cidade de Campinas/SP.

A dispersão de GO em água foi bastante diluída e gotejada sobre um porta amostras com superfície em ouro, onde ficou em estufa por 12 horas.

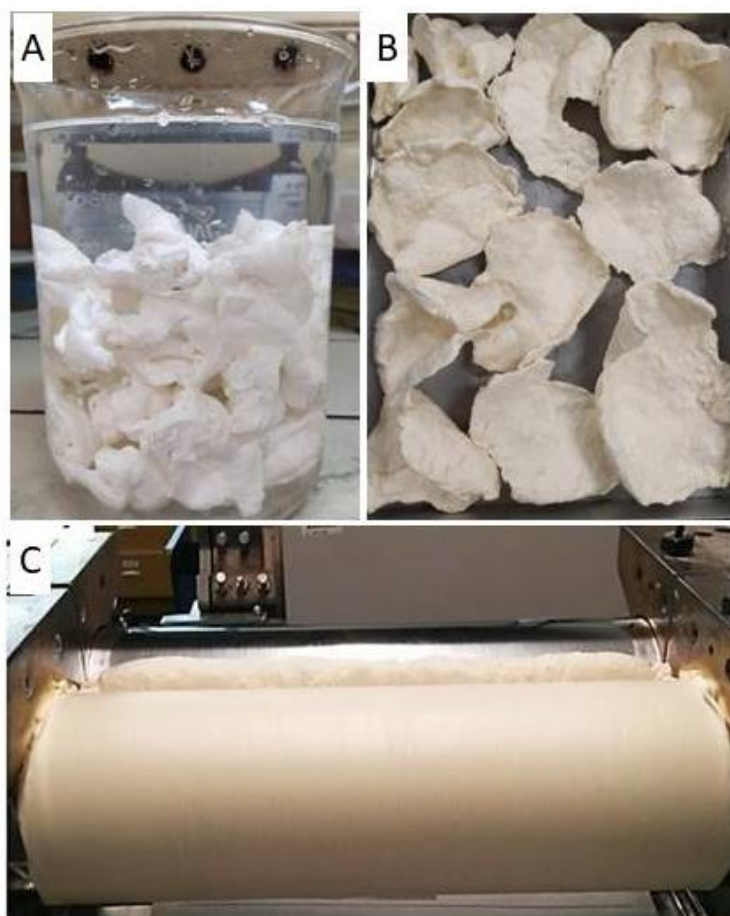
3.2.2. Etapa 2: Obtenção e caracterização dos compostos de NR com adição dos agentes organossulfurados

A seguir, é apresentada a metodologia utilizada na obtenção e caracterização dos compostos vulcanizados de NR com adição dos agentes organossulfurados.

3.2.2.1. Obtenção da borracha natural

A borracha natural utilizada neste trabalho foi obtida a partir da coagulação do látex via ácido acético ^[69,151]. Para tal, se utilizou uma solução de ácido acético na concentração de 3,0 m/m. O látex foi introduzido a um recipiente contendo a solução ácida e coagulado pouco a pouco, formando pequenos “aglomerados de borracha”, que foram acondicionados em água destilada deionizada para neutralização do pH, como mostrado na Figura 34(a). Após essa etapa, a NR foi desumidificada em estufa a 55°C por 24 horas. A seguir, os aglomerados de NR foram laminados em um misturador aberto Mecanoplast, modelo C400 para adquirir a forma de “folhas” (b), e permaneceram em estufa a 55°C por mais 24h para melhor secagem. Por fim, depois de seca, a NR foi novamente processada em um misturador aberto de cilindros (c), para adquirir a forma de “manta”.

Figura 34- Fotografias da borracha natural após os processos de (a): coagulação; (b): secagem em estufa; (c) conformação em cilindro aberto.



Fonte: [o autor].

3.2.2.2. Compostos vulcanizados de NR com TESPT e DTDM

A obtenção dos compostos de NR vulcanizados com adição de TESPT e DTDM (agentes organossulfurados) foi realizada utilizando-se duas abordagens diferentes, denominadas métodos A e B. As principais diferenças entre os métodos foram: o procedimento de mistura, a temperatura e o tempo de mistura e a ordem de adição dos componentes. O objetivo geral dessas estratégias foi avaliar o efeito do método de mistura, bem como a ordem de adição dos agentes organossulfurados, na vulcanização e nas propriedades mecânicas finais dos compostos. Essas duas metodologias são descritas a seguir:

➤ *Método A: misturador aberto*

Neste método, todos os componentes foram adicionados ao composto por mistura mecânica em um misturador aberto de cilindros. Primeiramente, a NR foi mastigada por 10 min. Em seguida, adicionou-se óxido de zinco e, após mais 5 minutos, adicionou-se ácido esteárico, permanecendo em mastigação por mais 5 minutos. Após 24 horas de repouso, foram adicionados os agentes organossulfurados, DTDM ou TESPT. Então, após um processamento de 5 min, o CBS foi adicionado. Após mais 5 min, foi adicionado o enxofre e o processamento continuou por mais 5 min, totalizando 15 min de tempo de mistura nesta segunda etapa.

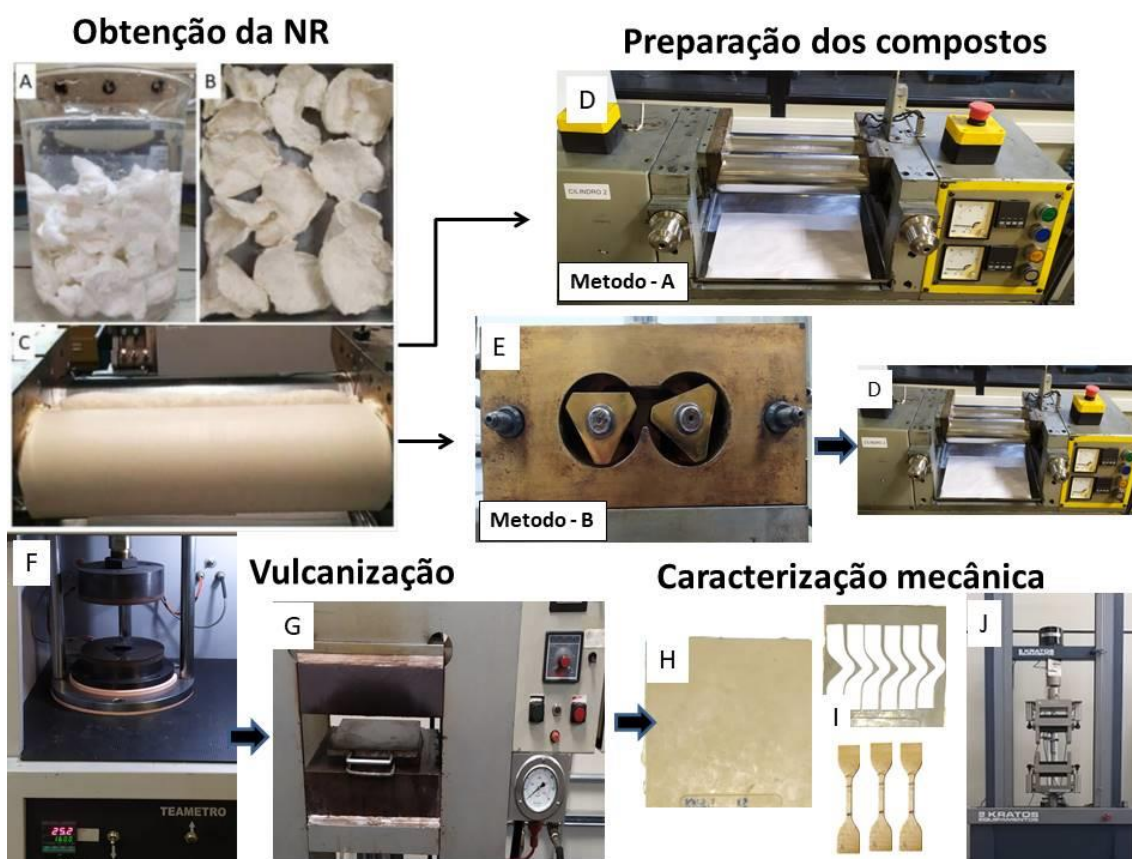
➤ *Método B: câmara de mistura + misturador aberto*

O processo de mistura nesta abordagem foi realizado em duas etapas: inicialmente, em uma câmara de mistura Thermo Haake (Rheomix 3000), a NR foi mastigada por 2 min, a 70 RPM e 100°C. Em seguida, foi adicionado o agente organossulfurado, DTDM ou TESPT. O processamento continuou por mais 6 min, quando os ativadores de vulcanização foram adicionados. A mistura continuou por mais 2 min (tempo total de mistura de 10 min), então o composto foi removido da câmara. Durante o processamento, a temperatura interna da câmara atingiu 135°C. Na segunda etapa, após um repouso de 24 horas, os compostos foram processados em um misturador aberto por 10 min, para a incorporação do acelerador (CBS) e do enxofre.

Para fins de comparação, dois compostos de NR foram preparados seguindo os métodos A e B, mas sem adição de DTDM e TESPT (NR-A e NR-B, respectivamente).

Ao final da etapa de processamento, todos os compostos obtidos pelos métodos A e B permaneceram em repouso por 4 horas. Após esse período, foram vulcanizados em prensa, a 160°C. O tempo de vulcanização para cada composto foi determinado pelo valor de t_{90} (tempo ótimo de cura), obtido a partir da análise reométrica. Os corpos de prova utilizados na caracterização dos compostos de NR foram extraídos das placas vulcanizadas resultantes. Na Figura 35 é mostrada uma ilustração do fluxograma de obtenção dos compostos pelos métodos A e B.

Figura 35- Fluxograma de obtenção e processamento dos compostos vulcanizados.



Fonte: [o autor].

A concentração dos agentes organossulfurados na formulação dos compostos de NR obtidos neste estudo foi definida com base em trabalhos reportados na literatura por [9,38,45,46,126,152,153], dentre outros.

Desse modo, com base na literatura, os melhores resultados de reforço em compósitos com adição de sílica foram obtidos com 10% de TESPT em relação ao teor de sílica. No presente trabalho, como o teor de sílica Aerosil 200[®] adicionado à borracha natural foi definido em 10 phr, a adição de TESPT ficou definida em 1,0 phr.

Do mesmo modo, a concentração de DTDM adicionada à NR foi definida com base em trabalhos reportados na literatura por: ^[49,52,87,95], no entanto, para melhor investigar os efeitos do DTDM nas propriedades da NR vulcanizada, foi proposto a adição em dois teores: 1,0 e 2,0 phr.

A quantidade de cada componente, em phr (partes por cem de borracha), e a respectiva identificação do composto NR, para ambos os métodos (A e B), são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9- Identificação e formulação de componentes dos compostos NR (em phr).

| Compostos | ZnO | ácido esteárico | TESPT* | DTDM** | CBS*** | enxofre |
|---------------|-----|-----------------|--------|--------|--------|---------|
| NR-(A e B) | 5 | 3 | - | - | 0,8 | 2 |
| NR-T-(A e B) | 5 | 3 | 1 | - | 0,8 | 2 |
| NR-D1-(A e B) | 5 | 3 | - | 1 | 0,8 | 2 |
| NR-D2-(A e B) | 5 | 3 | - | 2 | 0,8 | 2 |

*Tetrasulfeto de bis(trietoxisililpropil);

**4-4 Ditioldimorfolina;

*** N-ciclohexil,2-benzotiazol sulfenamida.

3.2.3. Etapa 3: Obtenção e caracterização dos compostos de NR com adição de sílica e óxido de grafeno

No presente trabalho, o teor de sílica adicionado à borracha natural foi definido em 10 phr. Esse teor de carga foi definido em função das características da sílica Aerosil 200[®] tais como, elevada área superficial 200 m²/g, tamanho médio de partícula primária de 5,0 nm e alta dispersão em meio aquoso ^[124]; e com base em trabalhos reportados na literatura por ^[9,38,46,126,127,152], dentre outros.

Do mesmo modo, a concentração de óxido de grafeno (GO) adicionado à NR foi definida em 1,0 phr, com base nos resultados obtidos na caracterização do GO

produzido neste estudo e em trabalhos reportados na literatura [24,44,57,44,137], dentre outros.

A obtenção dos compósitos vulcanizados de NR com as cargas sílica Aerosil 200[®] e óxido de grafeno (GO) obtido neste trabalho, foi realizada por meio de duas metodologias distintas, denominadas neste trabalho como método “L” e método “S”. Isto foi proposto para se avaliar o efeito do método de adição das cargas na morfologia e nas propriedades finais dos compósitos.

No método L, as cargas foram adicionadas ao látex de NR em meio aquoso e posteriormente realizou-se a coagulação do sistema já com as cargas inseridas na borracha. As partículas de GO (em dispersão aquosa) e a sílica Aerosil 200[®] apresentam caráter hidrofílico, o que possibilitou a incorporação das cargas por esse processo.

No método S, a sílica foi incorporada à NR após as etapas de coagulação e secagem (conforme descrito no item 3.2.2.1). A sílica foi adicionada à NR por meio de mistura mecânica em uma câmara de mistura Thermo-Haake, modelo Rheomix 3000. Não foi possível realizar a incorporação do GO por esse método, pois a secagem do óxido de grafeno por meio de liofilização resultou em aglomerados de partículas de GO muito grandes (na ordem de milímetros), o que resultaria em um microcompósito com grandes aglomerados e, conseqüentemente, propriedades mecânicas inferiores.

A seguir, as duas metodologias de incorporação das cargas são detalhadas.

➤ *Método L: Incorporação das cargas em látex por dispersão aquosa*

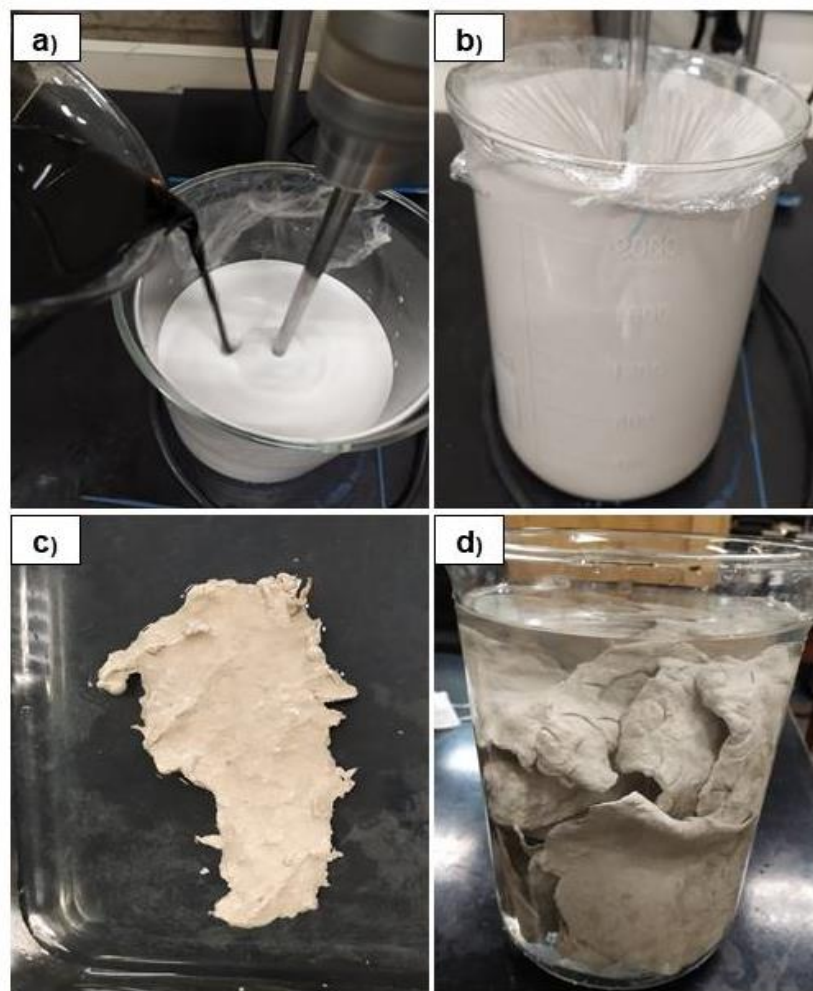
Primeiramente, as cargas foram dispersas em água por meio de agitação mecânica a 2.000 rpm por 1 hora, seguido de ultrasonicação por 20 min. Em seguida, a dispersão foi adicionada ao látex de NR em agitação moderada (~200 RPM por 2 horas) para evitar a coagulação precoce do látex. Realizou-se então, a coagulação da borracha com ácido acético, seguido de lavagem com água destilada para neutralização do pH. Este procedimento é mostrado nas fotografias da Figura 36. Após secagem em estufa, os compósitos obtidos foram processados em uma câmara de mistura Thermo Haake modelo Rheomix 3000 por 10 min a 70 RPM e 130°C, para adição dos agentes organossulfurados TESPT e DTDM, individualmente, e dos ativadores de vulcanização. As massas foram descarregadas

e conformadas em cilindro aberto para adquirir a forma de mantas. Após um período de 24 horas de descanso, realizou-se a adição do acelerador e do enxofre em cilindro aberto. Os parâmetros de vulcanização dos compósitos obtidos foram determinados por reometria de disco oscilatório e, subsequente, vulcanizados em prensa a 160°C.

Os compósitos híbridos, isto é, compósitos de NR vulcanizado com adição conjunta dos dois tipos de cargas (NR/GO/SiO₂), foram obtidos seguindo o método-L. Inicialmente, as cargas foram dispersas individualmente em meio aquoso e adicionadas no látex separadamente, de acordo com o procedimento descrito no método-L. Após as etapas de coagulação e secagem, as misturas de NR/GO e NR/SiO₂ foram submetidas ao processamento em câmara de mistura (Thermo Haake Rheomix-3000) no qual foram adicionados os agentes organossulfurados e os ativadores de vulcanização (óxido de zinco e ácido esteárico). Nesta etapa, os compósitos híbridos (NR/GO/SiO₂), foram submetidos a 10 minutos de processamento a 130°C e 70 RPM.

Após 24 horas de descanso, os compósitos foram processados em cilindro aberto para adição dos agentes de vulcanização (acelerador e enxofre) e processados por 10 minutos. Ao final desta etapa, as misturas permaneceram em repouso por 4 h. Após este período, foram obtidos, por meio de um equipamento de reometria em disco oscilatório (ODR), os parâmetros de vulcanização de todas as amostras para a determinação do tempo ótimo de vulcanização (t_{90}). Após isso, as amostras foram vulcanizadas em uma prensa termo-hidráulica da marca Sirma a 160°C, com força de prensagem de 140 kgf.

Figura 36- Método-L de incorporação das cargas ao látex: a) adição das cargas em meio aquoso; b) etapa de dispersão; c) coagulação do látex; d) neutralização do pH.



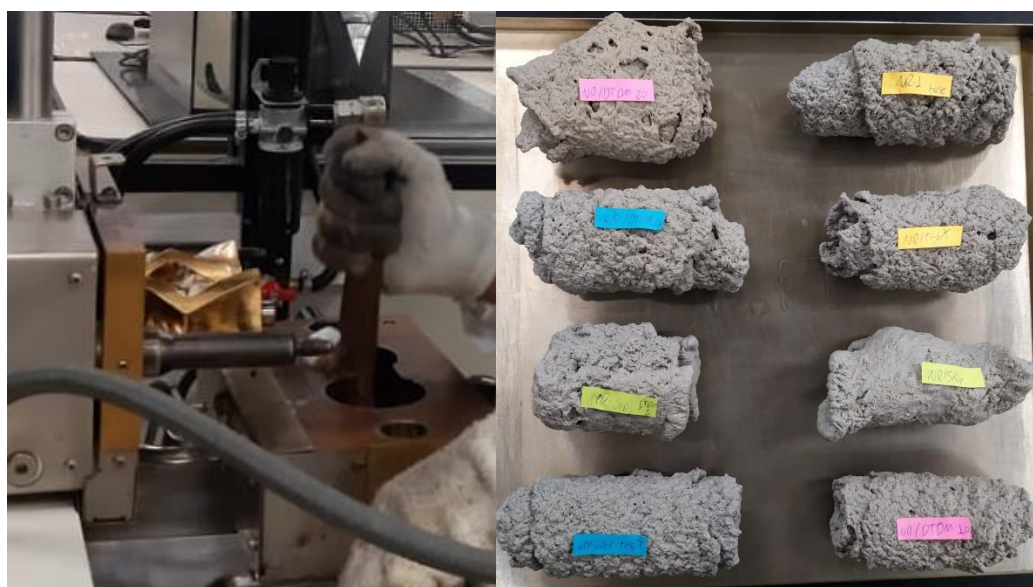
Fonte: [o autor]

➤ *Método S: Incorporação da carga à borracha seca por mistura mecânica*

A sílica Aerosil 200[®] (seca) foi adicionada na forma de pó à borracha natural seca (depois de submetida aos processos de coagulação e secagem em estufa), por meio de mistura mecânica em uma câmara de mistura Thermo Haake modelo Rheomix 3000 (Figura 37). Inicialmente, a NR foi inserida ao misturador e processada por 2 min a 70 RPM e 80°C. Em seguida, foram adicionados os agentes de acoplamento (TESPT ou DTDM) juntamente com a carga. O processo de mistura seguiu por mais 2 min a 130°C, quando então foram adicionados os ativadores de vulcanização. A mistura prosseguiu até completar 10 min. As massas foram descarregadas e conformadas em cilindro aberto para adquirir a forma de mantas.

Após um período de 24 horas de descanso, realizou-se a adição do acelerador e do enxofre em cilindro aberto. Os parâmetros de vulcanização dos compósitos obtidos foram determinados por reometria de disco oscilatório e, subsequentemente, vulcanizados em prensa a 160°C.

Figura 37- Método S: a) Câmara de mistura mecânica Thermo Haake R-3000; b) Compostos de borracha natural após processamento.



Fonte: [o autor].

A seguir, a formulação dos compósitos obtidos neste trabalho é apresentada na Tabela 10.

Tabela 10- Formulação utilizada para obtenção do composto vulcanizado de NR.

| FORMULAÇÃO DOS COMPOSTOS (quantidades em phr) | | | | | | | | | | |
|---|-----|-------------------------|------------------|-----------|-------|------|--------------------|-----|-----|---------|
| Composições | NR | SiO ₂ aq. | SiO ₂ | GO aq. | TESPT | DTDM | Ácido Esteárico | ZnO | CBS | Enxofre |
| NR | 100 | x | x | x | x | x | 3 | 5 | 0,8 | 2 |
| NR/TESPT | 100 | x | x | x | 1 | x | 3 | 5 | 0,8 | 2 |
| NR/DTDM-1 | 100 | x | x | x | x | 1 | 3 | 5 | 0,8 | 2 |
| NR/DTDM-2 | 100 | x | x | x | x | 2 | 3 | 5 | 0,8 | 2 |
| NR/GO (L) | 100 | x | x | 1 | x | x | 3 | 5 | 0,8 | 2 |
| NR/GO + TESPT (L) | 100 | x | x | 1 | 1 | x | 3 | 5 | 0,8 | 2 |
| NR/GO + DTDM-1 (L) | 100 | x | x | 1 | x | 1 | 3 | 5 | 0,8 | 2 |
| NR/GO + DTDM-2 (L) | 100 | x | x | 1 | x | 2 | 3 | 5 | 0,8 | 2 |
| NR/ SiO ₂ (L) | 100 | 10 | x | x | x | x | 3 | 5 | 0,8 | 2 |
| NR/ SiO ₂ + TESPT (L) | 100 | 10 | x | x | 1 | x | 3 | 5 | 0,8 | 2 |
| NR/ SiO ₂ + DTDM-1 (L) | 100 | 10 | x | x | x | 1 | 3 | 5 | 0,8 | 2 |
| NR/ SiO ₂ + DTDM-2 (L) | 100 | 10 | x | x | x | 2 | 3 | 5 | 0,8 | 2 |
| NR/ SiO ₂ (S) | 100 | x | 10 | x | x | x | 3 | 5 | 0,8 | 2 |
| NR/ SiO ₂ + TESPT (S) | 100 | x | 10 | x | 1 | x | 3 | 5 | 0,8 | 2 |
| NR/ SiO ₂ + DTDM-1 (S) | 100 | x | 10 | x | x | 1 | 3 | 5 | 0,8 | 2 |
| NR/ SiO ₂ + DTDM-2 (S) | 100 | x | 10 | x | x | 2 | 3 | 5 | 0,8 | 2 |
| NR/GO/SiO ₂ (L) | 100 | 10 | x | 1 | x | x | 3 | 5 | 0,8 | 2 |
| NR/GO/ SiO ₂ + TESPT (L) | 100 | 10 | x | 1 | 1 | x | 3 | 5 | 0,8 | 2 |
| NR/GO/ SiO ₂ + DTDM-1 (L) | 100 | 10 | x | 1 | x | 1 | 3 | 5 | 0,8 | 2 |
| NR/GO/ SiO ₂ + DTDM-2 (L) | 100 | 10 | x | 1 | x | 2 | 3 | 5 | 0,8 | 2 |

(L) adição das cargas pelo método L; (S) adição das cargas pelo método S.

(SiO₂ aq.) Dispersão e adição da sílica em meio aquoso; (GO aq.) Dispersão e adição do GO em meio aquoso.

3.2.4. Caracterização dos compósitos

A seguir, apresentam-se as técnicas utilizadas para a caracterização dos compostos de borracha natural obtidos nas etapas 2 e 3 deste trabalho.

Viscosidade Mooney

A viscosidade Mooney da borracha natural, não vulcanizada e sem adição de cargas ou aditivos, utilizada neste trabalho foi determinada em um equipamento da marca Alpha Technologies, modelo Mooney 2000. As condições de análise foram (1+ 4) a 100°C, com base na norma ASTM D1646/2007.

Reometria ODR

Os compostos e compósitos obtidos foram submetidos à análise de reometria, utilizando um reômetro de disco oscilatório modelo Teametro, da marca Team, para determinação dos parâmetros de vulcanização, como o tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) e os torques máximo (M_H) e mínimo (M_L). A análise foi realizada a 160°C, com arco de 1°, baseando-se na norma ASTM-D2084-11.

Densidade de ligações cruzadas

Os valores de densidade de ligações cruzadas (ν) foram determinados pelo método de inchamento, utilizando a Equação de Flory- Rehner^[154] (Equações 2 e 3).

$$\nu = \frac{1}{2M_c} \quad \text{Equação 2}$$

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

Nas quais M_c é a massa molar entre ligações cruzadas; ν_n é o volume molar do solvente; ρ_p é a densidade do polímero; V_{rf} é a fração volumétrica da amostra de borracha inchada; e χ é o parâmetro de interação entre o polímero e o solvente de Flory-Huggins, que é fornecido pela equação proposta por Hildebrand e Porter^[155], (Equação 4).

$$\chi = \beta + \frac{\nu_n}{RT} (\delta_s - \delta_p)^2 \quad \text{Equação 4}$$

Em que: β a constante de rede; δ_p e δ_s são os parâmetros de solubilidade do polímero e solvente, respectivamente; R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta. Foram utilizados os valores de 8,1 e 8,9 cal/cm^{1/2} para δ_p (borracha natural) e δ_s (tolueno)^[156].

Foram analisadas amostras de compostos vulcanizados da NR pura e dos compostos vulcanizados de NR com adição dos agentes organossulfurados. O ensaio de inchamento foi realizado em tolueno, durante 72 horas à temperatura ambiente, utilizando-se amostras com as dimensões de 2,0 x 2,0 cm e 2,0 mm de espessura. A fração volumétrica dos compósitos de NR inchados foi calculada considerando-se apenas a fração da composição de borracha.

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

As características químicas da borracha natural, dos compósitos obtidos e dos agentes de compatibilização (TESPT e DTDM), foram analisadas por espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho, utilizando um equipamento marca Thermo Scientific modelo Nicolet iS10, com resolução de 4 cm^{-1} e a configuração de reflectância total atenuada (ATR).

Termogravimetria (TG)

A termogravimetria do composto de NR vulcanizado e dos compósitos vulcanizados de NR/SiO₂ e NR/GO obtidos pelo método A, foi avaliada em um equipamento da marca TA Instruments, modelo Q50. As amostras foram aquecidas partindo-se da temperatura ambiente até 600°C, a uma taxa de 10°C/min, sob fluxo de nitrogênio de 20 mL/min.

Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A temperatura de transição vítrea (T_g) do composto de NR vulcanizado e dos compósitos vulcanizados de NR/SiO₂ e NR/GO obtidos pelo método A foi determinada por análise de DSC em um equipamento da marca TA Instruments, modelo Q100. As condições de análise foram: temperatura inicial de -80°C e temperatura final de 30°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto, sob fluxo de nitrogênio de 20 mL/min.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS)

As micrografias dos compósitos vulcanizados foram obtidas em aumentos de 500, 1.000, 2.000, 5.000, 10.000 e 40.000 vezes, a 10 kV de voltagem de aceleração, em um equipamento da marca Phillips, modelo XL-30. As análises foram realizadas na superfície de fratura de corpos de prova após ensaio de tração. As superfícies analisadas foram recobertas com ouro. No mesmo equipamento, foram também realizadas análises químicas semi-quantitativas por energia dispersiva de raios X (EDS).

Ensaio de resistência à tração

Baseado na norma ASTM D412-06, o ensaio foi realizado em uma máquina universal da marca Kratos, modelo 3000, em temperatura ambiente, com célula de carga de 100 kgf e velocidade de deslocamento de garras de 500 mm/min. O alongamento dos corpos de prova durante o ensaio foi medido com auxílio de um extensômetro.

Os corpos de prova foram extraídos de placas vulcanizadas com espessura média de 2,0 mm e dimensões de acordo com a norma ASTM D412-06C. Os corpos de prova foram acondicionados em embalagens plásticas e armazenados em local seco e sem exposição à luz. Foram ensaiados no mínimo sete corpos de prova para cada composição.

Ensaio de resistência ao rasgo

Baseado na norma ASTM D624-00, o ensaio foi realizado em uma máquina universal da marca Kratos, modelo 3000, em temperatura ambiente, com célula de carga de 100 kgf e velocidade de deslocamento de garras de 500 mm/min.

Os corpos de prova foram extraídos de placas vulcanizadas com espessura média de 2,0 mm e dimensões de acordo com a norma ASTM D624-00C. Os corpos de prova foram acondicionados em embalagens plásticas e armazenados em local seco e sem exposição à luz. Foram ensaiados no mínimo sete corpos de prova para cada composição.

Dureza

O ensaio de dureza Shore A foi realizado utilizando-se um durômetro da marca Bareiss, em temperatura ambiente, com carga de 1 kgf e tempo de penetração da ponteira ajustado para 3 segundos, com base na norma ASTM D2240-05. Os corpos de prova foram extraídos de placas vulcanizadas e ensaiados com espessura média de 6,0 mm, com base na norma ASTM D2240-05. Os corpos de prova foram acondicionados em embalagens plásticas e armazenados em local seco e sem exposição à luz. O ensaio foi realizado em triplicata.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, primeiramente são apresentados e discutidos os resultados obtidos na etapa 1, referente à caracterização da grafita e do óxido de grafeno. A seguir, são apresentados e discutidos os resultados obtidos na caracterização dos compostos vulcanizados com adição dos agentes organossulfurados (TESPT e DTDM). Por fim, são apresentados e discutidos os resultados de caracterização dos compósitos vulcanizados de borracha natural com sílica e óxido de grafeno com e sem agentes organossulfurados.

4.1. Caracterização da grafita e do óxido de grafeno (Etapa 1)

Aqui são apresentados e discutidos os resultados obtidos na caracterização da grafita e do óxido de grafeno obtido pelo método de Hummers modificado.

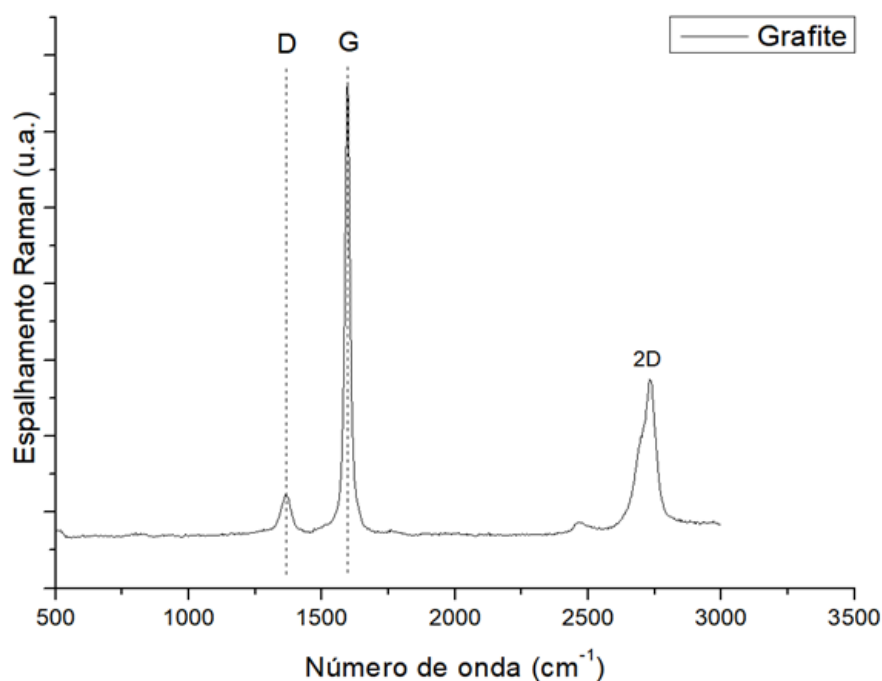
4.1.2. Espectroscopia Raman

A análise por espectroscopia Raman permite analisar estruturas de materiais grafíticos, possibilitando obter informações tais como, o número de camadas e a quantidade de bordas e de defeitos presentes na estrutura^[142].

Na Figura 38 é mostrada a curva obtida por Raman da grafita utilizada neste trabalho para a obtenção do óxido de grafeno. É possível identificar-se a maior proeminência da banda G ($\sim 1580\text{ cm}^{-1}$), atribuída à vibração de átomos de carbono sp^2 em uma rede bidimensional. Verifica-se também a presença da banda 2D ($\sim 2690\text{ cm}^{-1}$), relacionada à organização estrutural no plano bidimensional. A banda D ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$) exibiu menor intensidade, o que sugere poucos defeitos nesta estrutura^[33,143].

Tais observações a respeito da estrutura da grafita são importantes, pois servem de base para comparações com processos subsequentes de pré-oxidação da grafita e obtenção do óxido de grafeno.

Figura 38- Curva obtida por espectroscopia Raman da grafita Grafimax FP-100[®], utilizada neste trabalho para obtenção do óxido de grafeno.



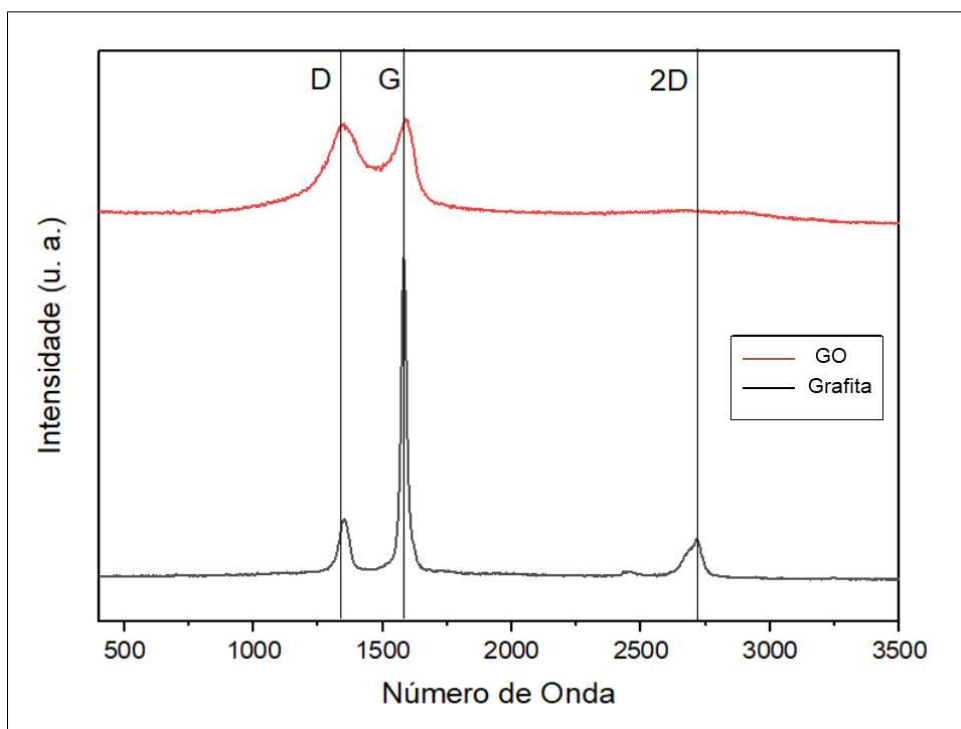
Fonte: [o autor].

As curvas obtidas por Raman das amostras de grafita e do GO obtido são mostradas na Figura 39. Comparando-se as duas curvas, verifica-se uma expressiva diminuição da banda G ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$). Este comportamento está diretamente relacionado à desordem na estrutura gráfitica causada pelo processo de oxidação da grafita. Este fenômeno pode ser observado também pela ausência da banda 2D ($\sim 2690 \text{ cm}^{-1}$) na curva do GO, relacionada à organização estrutural no plano bidimensional de estruturas gráfiticas, isto é, a banda 2D está diretamente relacionada à ausência de defeitos na estrutura gráfitica. Portanto, é esperada uma mudança significativa na forma e intensidade da banda 2D do GO em comparação à da grafita, pois a presença de grupos oxigenados nas folhas do GO inibe a formação da banda 2D (157). Desse modo, Ferrari, 2007 ^[144] sugeriu que uma única folha de grafeno apresentaria uma única e nítida banda 2D, cerca de quatro vezes mais intensa do que a banda G.

Nota-se também, para a curva referente ao GO, um aumento e alargamento da banda D ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$), devido à presença de ligações de heteroátomos na estrutura das folhas, alterando algumas ligações sp^2 para sp^3 . Resultados similares

também foram reportados por outros autores ^[134,141,143], estudando a grafita, o óxido de grafeno e o óxido de grafeno reduzido.

Figura 39- Curvas obtidas por espectroscopia Raman das amostras de grafita e GO.



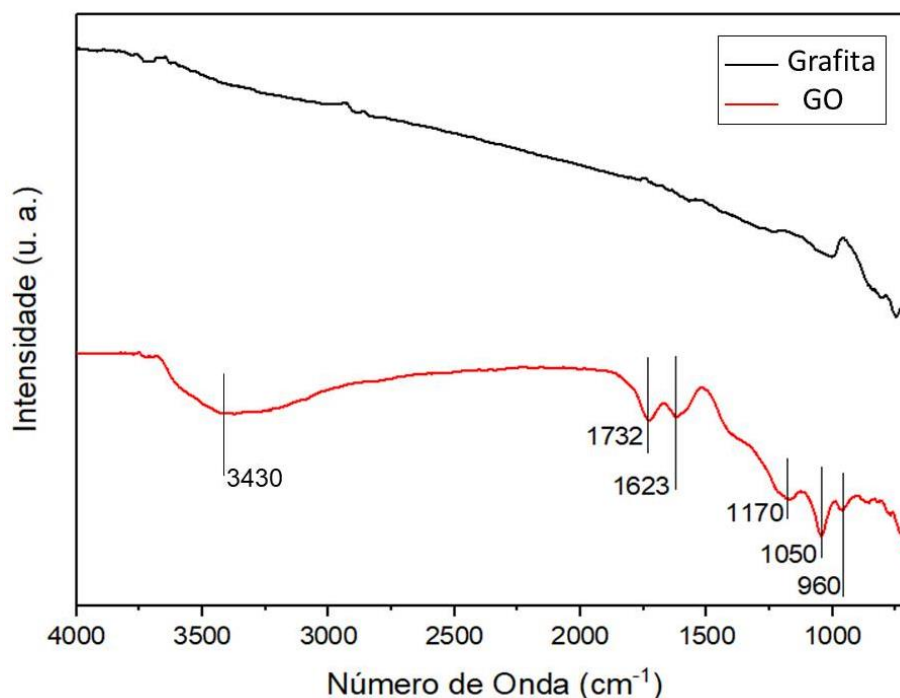
Fonte: [o autor].

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

Esta análise teve por objetivo investigar a presença de grupos óxidos inseridos na estrutura gráfica pelo processo de oxidação, por determinação dos estiramentos vibracionais referentes a esses grupos.

Na Figura 40 são mostrados os espectros obtidos por espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das amostras de grafita e do GO obtido.

Figura 40- Curvas obtidas por FTIR das amostras de grafita e GO.



Fonte: [o autor].

Comparando-se os espectros obtidos por FTIR, nota-se que a amostra de grafita não apresentou grupos funcionais em sua estrutura. No entanto a amostra de GO apresentou cinco grupos funcionais bem evidentes, originados pelo processo oxidativo. A interpretação dos grupos funcionais foi realizada com base em dados da literatura ^[145,160,161], apresentados na Tabela 11. Inicialmente, observa-se uma banda larga na faixa entre 3000 a 3600 cm^{-1} , devido às vibrações de estiramento simétrico e assimétrico de grupos hidroxila (O-H). A banda referente ao grupo carbonila (C=O) aparece em 1732 cm^{-1} e, em 1623 cm^{-1} nota-se o estiramento das ligações duplas em compostos fenólicos (C=C). O estiramento de grupos epóxidos (C-O-C) aparece em 1170 cm^{-1} , a banda referente ao estiramento de grupos alcóxi (C-O) em 1050 cm^{-1} . Por fim, para ambas as amostras observa-se, na região de 960 cm^{-1} , a banda referente ao estiramento da ligação de carbono e hidrogênio (C-H) em carbonos com orbital sp^2 ^[161].

Tabela 11- Atribuição das bandas dos espectros FTIR do GO.

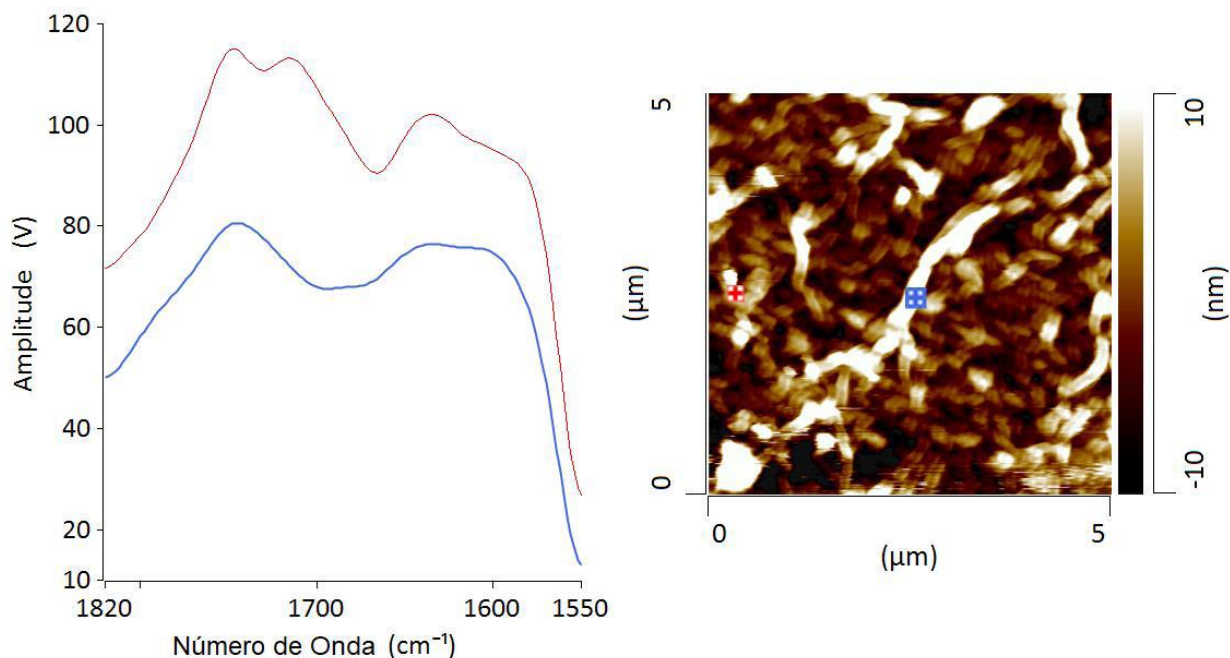
| Número de onda (cm ⁻¹) | Atribuição |
|------------------------------------|---|
| 960 | Estiramento C-H (sp ²) |
| 1050 | Estiramento C – O |
| 1170 | Estiramento C–O–C (Grupos epóxidos) |
| 1625 | Estiramento C=C (Anéis aromáticos) |
| 1732 | Estiramento C=O e –COOH (Carbonilas e carboxilas) |
| 3164 | Estiramento O-H (Hidroxilas) |
| 3430 | Estiramento O-H (Hidroxilas) |

Fonte: [160].

4.1.3. Espectroscopia de infravermelho com base em microscopia de força atômica (AFMIR)

As amostras do óxido de grafeno (GO) obtidas neste trabalho foram analisadas por AFM-IR tendo por objetivos, melhor identificar a presença de grupos funcionais oxigenados em regiões específicas da amostra e avaliar as dimensões e a topografia da estrutura gráfitica. Esses dados possibilitam uma melhor avaliação da eficiência do processo de oxidação e da qualidade do GO obtido. Os resultados obtidos por espectroscopia no infravermelho e por AFM são mostrados na Figura 41.

Figura 41- Resultados da análise de espectroscopia de infravermelho com base em microscopia de força atômica para a amostra de GO, em duas regiões distintas da mesma amostra, marcadas pelos pontos em vermelho e azul.



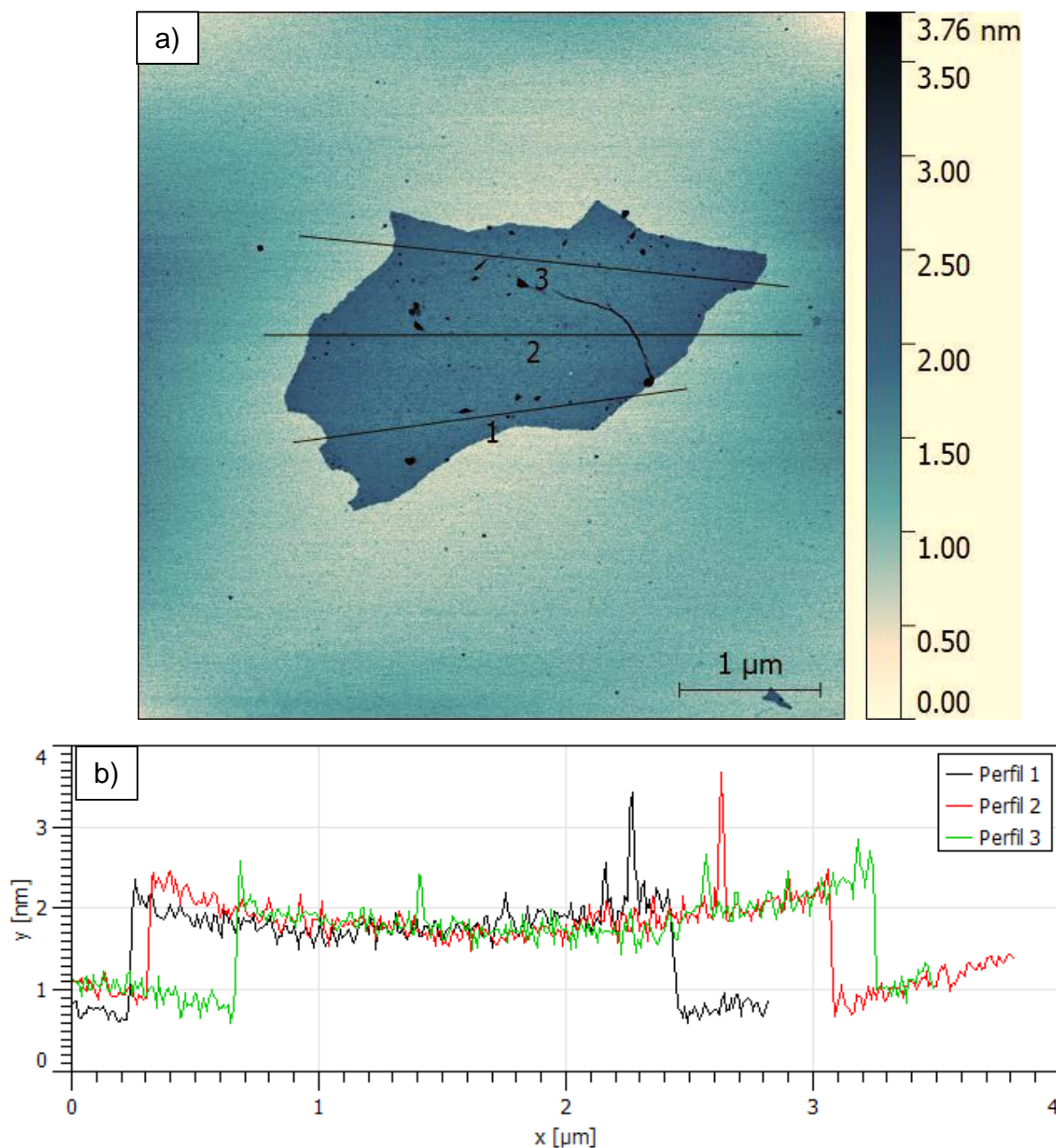
Fonte: [o autor].

Foram analisadas por espectroscopia de infravermelho, duas regiões diferentes da mesma amostra (pontos vermelho e azul), com ênfase na faixa de número de onda entre 1550 e 1820 cm^{-1} . Esta região foi selecionada porque contém as bandas de maior interesse para a avaliação do processo oxidativo da grafita, referentes ao estiramento C=O presente em grupos carboxila ($\sim 1732 \text{ cm}^{-1}$) e do estiramento C=C de anéis aromáticos ($\sim 1623 \text{ cm}^{-1}$) [157,163].

Nota-se que os espectros obtidos exibiram comportamento geral similar. No entanto, o espectro com maior amplitude (ponto e curva em vermelho) apresentou maior intensidade para a banda referente às ligações C=C (anéis aromáticos) e, também, a presença de uma banda referente aos grupos carbonila ($\sim 1720 \text{ cm}^{-1}$). Este comportamento indica que possivelmente esta região da amostra apresenta maior grau de oxidação em comparação à outra região analisada [135,145]. Como esperado, os resultados dos espectros de AFM-IR corroboram os resultados de FTIR reportados no item 4.1.2.

Para avaliar as dimensões do GO e o número de camadas presente em cada folha, foi realizada análise de microscopia de força atômica (AFM). As micrografias obtidas são mostradas na Figura 42.

Figura 42- Microscopia de força atômica da amostra de GO: a) Topografia de área com 5 x 5 μm da dispersão de GO sobre substrato de mica; b) Perfil topográfico das linhas 1, 2 e 3.



Fonte: [o autor].

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. Conforme mostrado na

Figura 41-a, observa-se a presença de folhas de óxido de grafeno empilhadas, formando uma estrutura de aproximadamente 3,0 μm de largura e com espessura média de aproximadamente 2,0 nm, de acordo com a análise do perfil topográfico ao longo das regiões traçadas pelas linhas 1, 2 e 3, mostradas na Figura 41-b.

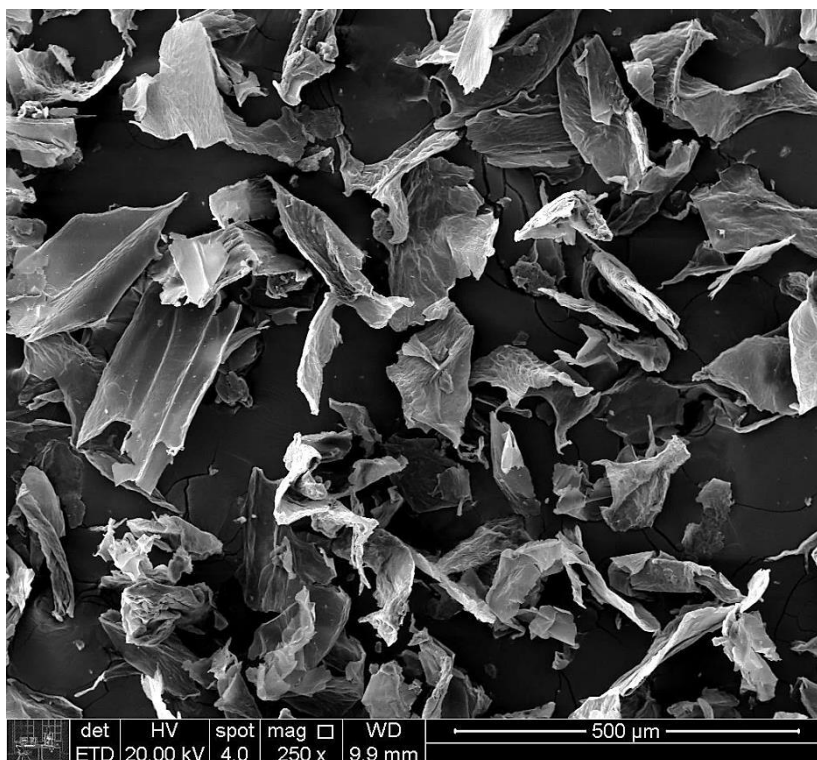
Com base em trabalhos publicados por Novoselov ^[32,164], sabe-se que, as folhas de grafeno com mais de dez camadas empilhadas tendem a perder sua estrutura eletrônica e, desse modo, se assemelham à estrutura da grafita. Segundo resultados reportados por Pan e Aksay ^[165], o espaçamento entre as camadas da grafita é de aproximadamente 0,34 nm. Porém, quando as folhas de grafeno possuem grupos oxigenados entre as camadas, o espaçamento pode atingir valores próximos a 0,76 nm ^[166]. Portanto, em vista dos resultados obtidos por AFM pode-se supor que as folhas de GO obtidas neste trabalho apresentam em média cerca de duas camadas (com grupos oxigenados) e seis camadas (sem grupos oxigenados). Neste caso, parte da estrutura grafítica obtida no presente trabalho, pode ser considerada uma estrutura de grafeno multicamadas ^[31,135,167].

4.1.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das folhas de GO foi analisada por microscopia eletrônica de varredura. Foram obtidas micrografias de amostras de GO com aumentos de 250, 1.000, 1.500 e 2.500 vezes, as quais são mostradas nas Figuras 43 a 46, respectivamente.

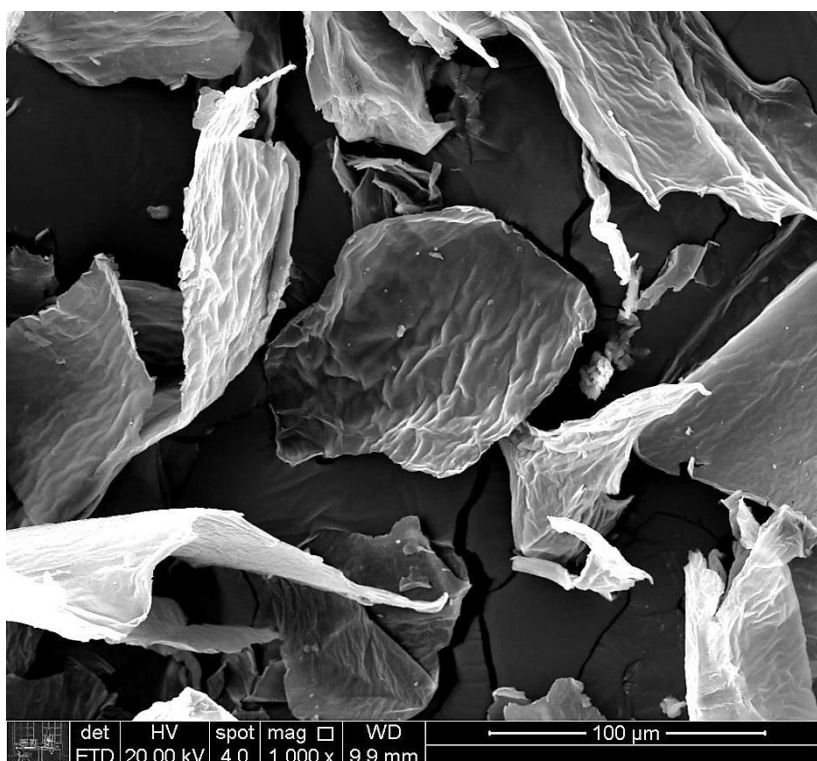
Observa-se, na Figura 43 (aumento de 250 vezes), uma dispersão de partículas relativamente grandes (~50 a 250 μm) e, também, partículas extremamente pequenas, menores que 10 μm , melhor observadas nas figuras subsequentes (Figuras 44-46), com maiores aumentos. Nota-se que, as folhas de GO apresentam elevada largura e comprimento, em contraposição à fina espessura, o que possibilita curvatura ou dobradura da estrutura.

Figura 43- Micrografia do GO obtida por MEV com aumento de 250 vezes.



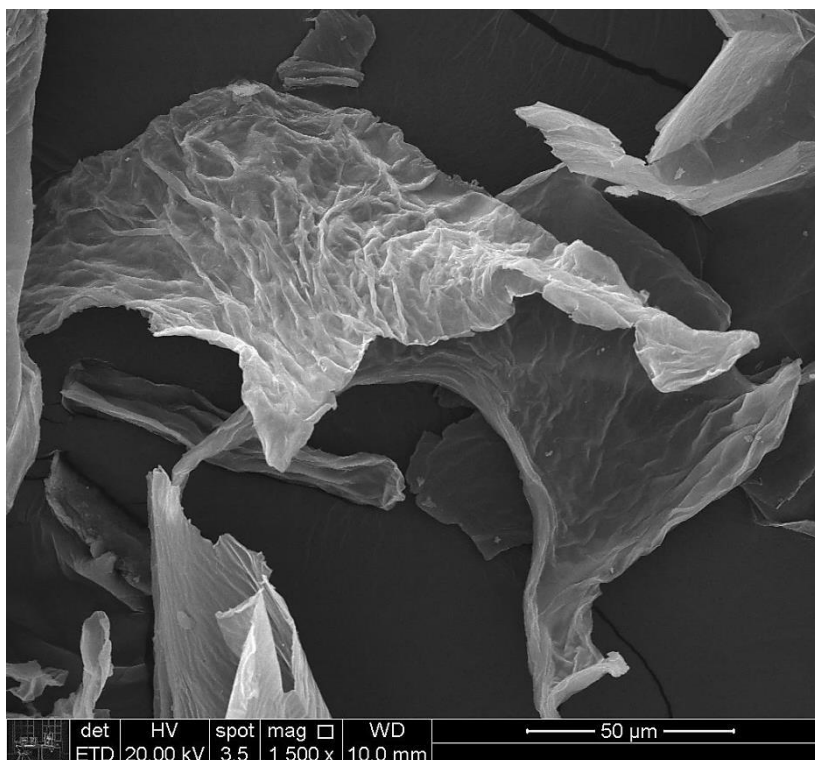
Fonte: [o autor].

Figura 44- Micrografia do GO obtida por MEV com aumento de 1.000 vezes.



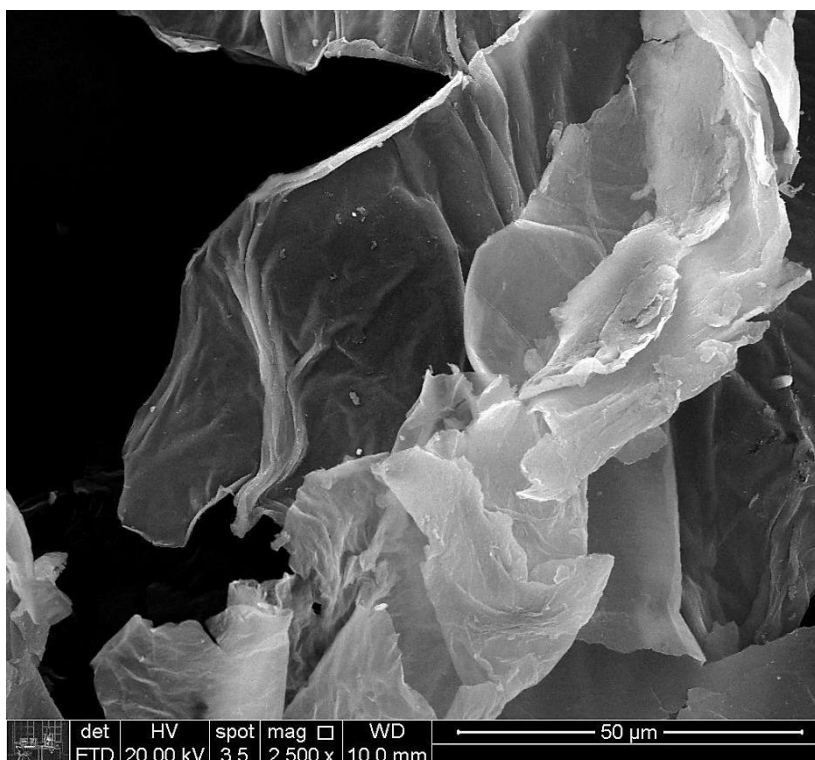
Fonte: [o autor].

Figura 45- Micrografia do GO obtida por MEV com aumento de 1.500 vezes.



Fonte: [o autor].

Figura 46- Micrografia do GO obtida por MEV com aumento de 2.500 vezes.



Fonte: [o autor].

O aspecto dimensional das folhas de GO é um fator determinante sobre as propriedades finais de compostos baseados em grafeno [168]. Desse modo, uma estrutura de GO com maior área apresenta maior condutividade elétrica e maior eficácia na transferência de tensão quando usado como carga de reforço em compósitos poliméricos [43,152,169].

Durante o processo de obtenção do GO [170] a etapa de ultrasonicação em meio aquoso promove a esfoliação da estrutura grafítica, no entanto, a energia hidrodinâmica aplicada na dispersão das partículas também pode reduzir o tamanho das folhas de óxido de grafeno [171]. Alguns dos fatores que determinam o tamanho médio de folhas de GO durante seu processo de obtenção foram estudados por Pan e Aksay [165]. Eles concluíram que o tamanho médio das folhas de GO obtido a partir da oxidação da grafita é determinado por dois fatores: 1- o caminho de oxidação da grafita no plano (002) resultando em rachaduras da camada superior de óxido de grafeno obtido, limitando sua dimensão lateral a menos de 30 μm ; 2- a energia mecânica aplicada por ultrasonicação durante a esfoliação do GO, promovendo a propagação de trincas e, conseqüentemente, o craqueamento da estrutura grafítica. Portanto, com base nos resultados obtidos por MEV, constata-se que ambos os fatores contribuíram para a morfologia do GO obtido neste trabalho.

4.2. Caracterização dos compostos de borracha natural com adição de agentes organossulfurados (Etapa 2)

A seguir, são apresentados e discutidos os resultados de caracterização da borracha natural obtida por meio da coagulação do látex. Subseqüentemente, apresentam-se os resultados de caracterização dos compostos de NR com adição dos agentes organossulfurados.

4.2.1. Viscosidade Mooney

A viscosidade Mooney pode ser correlacionada com a massa molar média da borracha natural e a sua distribuição. Desse modo, quanto mais baixa a massa molar da borracha menor será sua viscosidade Mooney [7]. A avaliação desse parâmetro é importante por se tratar de um produto de origem natural, o qual

apresenta variações de massa molar em função de diversos fatores como, por exemplo, região e período de produção, condições climáticas e do solo e tipo de clone utilizado para extração do látex ^[172].

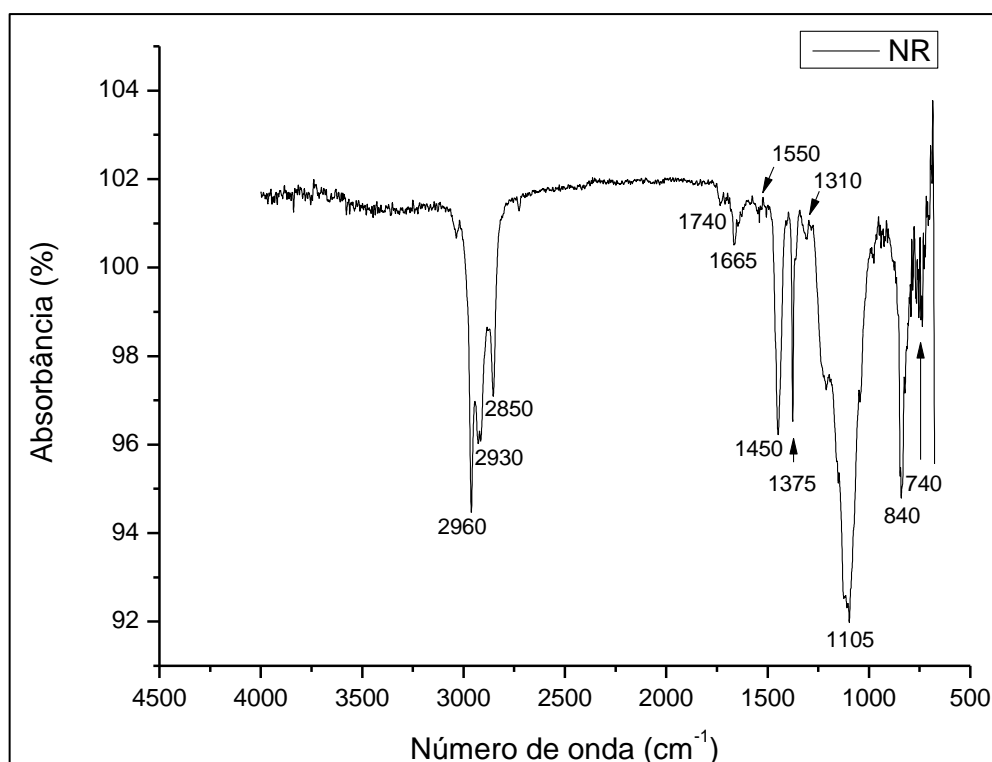
Os resultados indicaram que a NR apresentou viscosidade Mooney na faixa de 62,5. Este resultado está de acordo com o reportado na literatura, uma vez que diversos trabalhos relatam valores médios de viscosidade Mooney na faixa de 45 a 70 ^[104,173-175].

A seguir, são apresentados e discutidos os resultados de caracterização do composto vulcanizado de NR com adição dos agentes organossulfurados (TESPT e DTDM).

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

Na Figura 47 é mostrada uma curva obtida por FTIR da borracha natural depois de vulcanizada. As bandas de absorção e os grupos funcionais identificados por FTIR para a borracha natural são apresentados na Tabela 12.

Figura 47- Curva de FTIR obtida para o composto de borracha natural vulcanizado.



Fonte: [o autor].

Tabela 12- Análise de FTIR da borracha natural.

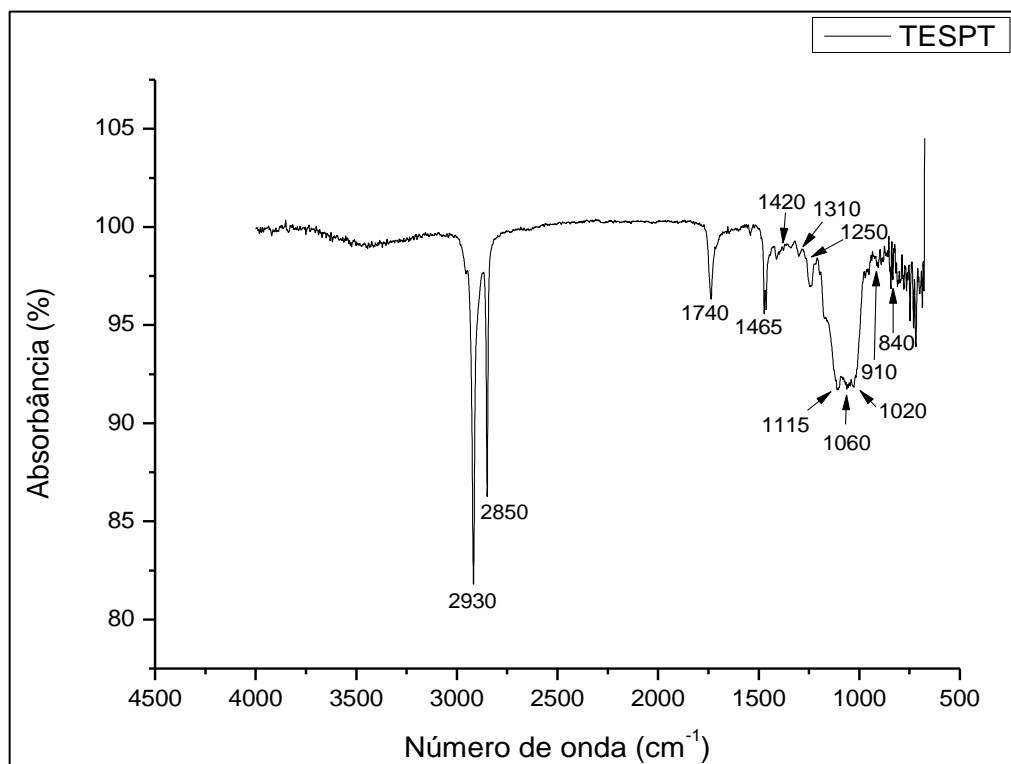
| Número de onda (cm ⁻¹) | Grupos funcionais |
|------------------------------------|--|
| 2960 | C-H de alifáticos (CH ₃ , CH ₂) |
| 2930 | C-H de alifáticos |
| 2850 | C-H de alifáticos (CH ₃ , CH ₂) |
| 1740 | C=O de aldeídos (carbonila) |
| 1665 | C=C |
| 1550 | NH ₂ |
| 1450 | Deformação angular de CH ₂ |
| 1375 | Deformação angular de CH ₃ |
| 1310 | SO ₂ (sulfona) |
| 1105 | C-O de álcoois e fenóis |
| 840 | R ₂ -C=CHR |
| 740 | Grupos etila e propila / Anel aromático |

Fonte: [160].

Com base na estrutura química do poliisopreno, realizou-se uma interpretação das bandas identificadas por FITR [160]. Os grupos funcionais referentes aos hidrocarbonetos foram identificados acima de 2850 cm⁻¹ e nas bandas em 1375, 1450, 840 e 740 cm⁻¹. Em 1740 e 1105 cm⁻¹ identificou-se dois grupos oxigenados, provavelmente devido ao processo de oxidação da borracha durante o processamento em misturador a 135°C e ao processo de vulcanização a 160°C. Nota-se em 1665 cm⁻¹ uma banda referente à deformação axial de C=C, característica do poliisopreno. Em 1550 e 1310 cm⁻¹ identificou-se, respectivamente, a presença de grupos nitrogenados e sulfonados, resultantes do processo de vulcanização.

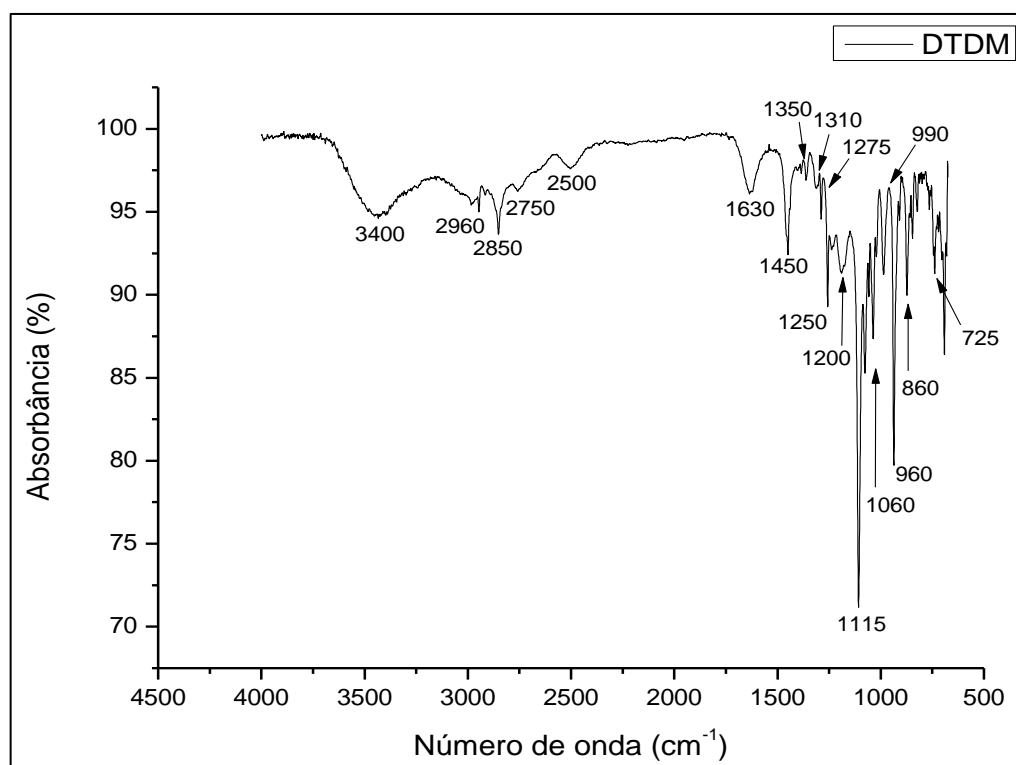
A seguir, são mostradas nas Figuras 48 e 49, as curvas de FTIR para os compostos: tetrassulfureto de bis(trietoxisililpropil) (TESPT) e 4,4-ditiodimorfolina (DTDM). Após isso, nas Figuras 50 e 51 são mostradas as curvas de FTIR da borracha natural com adição (isoladamente), de TESPT e DTDM durante o processamento por meio do método B.

Figura 48- Curva de FTIR obtida para o agente organossulfurado TESPT.



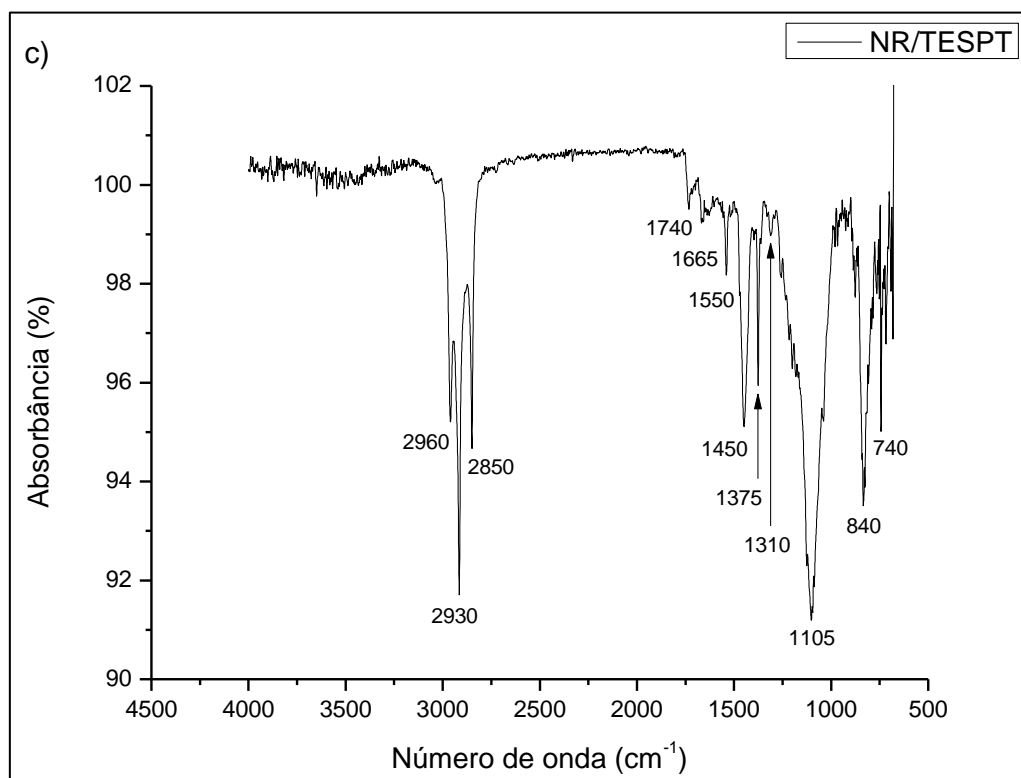
Fonte: [o autor].

Figura 49- Curva de FTIR obtida para o agente organossulfurado DTDM.



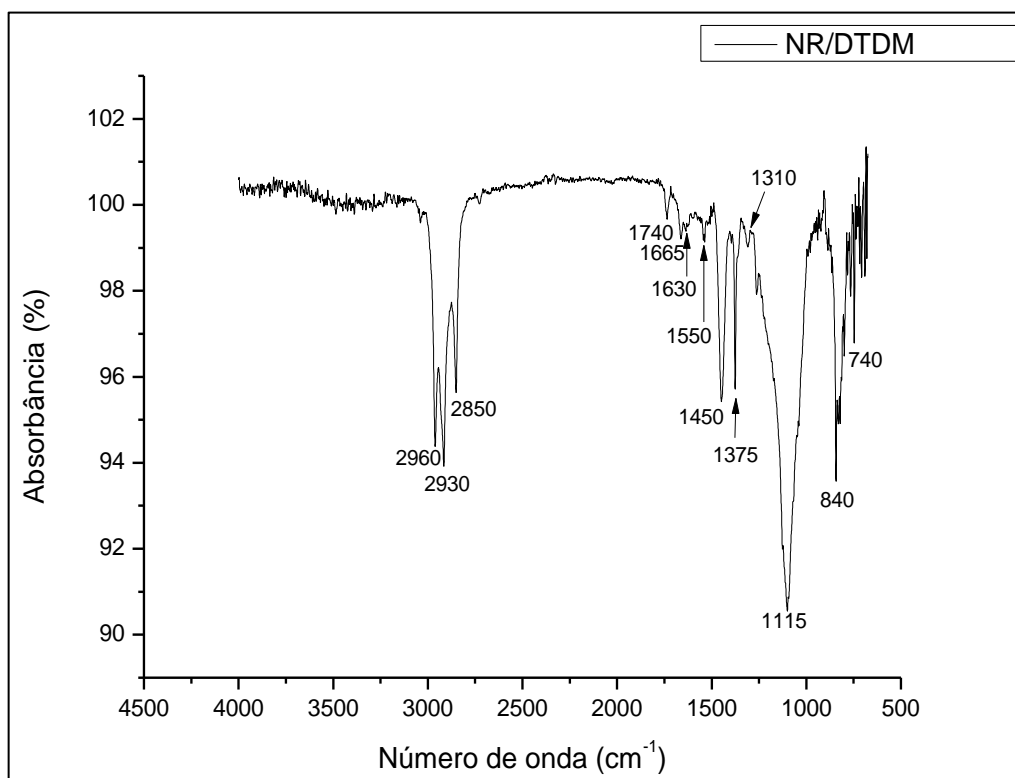
Fonte: [o autor].

Figura 50- Curva de FTIR obtida para o composto de borracha natural vulcanizado, com adição de TESPT via método B.



Fonte: [o autor].

Figura 51- Curva de FTIR obtida para o composto de borracha natural vulcanizado, com adição de DTDM via método B.



Fonte: [o autor].

Observa-se que o composto TESPT é caracterizado pelos grupos oxigenados identificados em 1740, 1420, 1250, 1020 e 1115 cm^{-1} . Por outro lado, o composto DTDM caracteriza-se pela presença de grupos nitrogenados em 3400 cm^{-1} e nos grupos oxigenados em 2500, 1630, 1275, 1250, 1200 e 1115 cm^{-1} e pela presença de grupos aromáticos em 860 e 725 cm^{-1} . Em ambos os compostos se identificou a presença de enxofre nas bandas 1350, 1310 e 1060 cm^{-1} .

As análises de FTIR para os compostos de NR/DESPT e NR/DTDM apresentaram espectros similares, com ênfase para a presença do grupo (C=O) identificado na banda em 1630 cm^{-1} para o composto com DTDM.

Uma compilação das bandas e os respectivos grupos funcionais identificados nas curvas obtidas por FTIR da NR e dos compostos organossulfurados é apresentada na Tabela 13.

Tabela 13- Compilação das bandas e respectivos grupos funcionais identificados por FTIR dos compostos de NR e dos agentes organossulfurados TESPT e DTDM.

| Número de onda (cm ⁻¹) | Grupos funcionais |
|------------------------------------|---|
| 3400 | NH ₂ (associado às aminas alifáticas e aromáticas) |
| 2960 | C-H de alifáticos (CH ₃ , CH ₂) |
| 2930 | C-H de alifáticos |
| 2850 | C-H de alifáticos (CH ₃ , CH ₂) |
| 2750 | C-H de alifáticos (CH ₃ , CH ₂) |
| 2500 | O-H (quelato) ligação de hidrogênio intramolecular com C=O, NO ₂ . |
| 1740 | C=O de aldeídos (carbonila) |
| 1630 | C=O de amidas |
| 1465 | Deformação angular de CH ₂ |
| 1450 | Deformação angular de CH ₂ |
| 1420 | CH ₂ adjacente a carbonila/ C-O de ácidos carboxílicos |
| 1350 | SO ₂ (sulfona) |
| 1310 | SO ₂ (sulfona) |
| 1275 | C-O de éteres (aromáticos e vinílicos) |
| 1250 | C-O de ésteres (insaturados e aromáticos) |
| 1200 | C-O de álcoois e fenóis |
| 1115 | C-O de álcoois e fenóis |
| 1060 | S=O (sulfóxido) |
| 1020 | C-O de éteres (aromáticos e vinílicos) |
| 990 | RCH=CH ₂ |
| 960 | -CH=CH- |
| 910 | RCH=CH ₂ |
| 860 | Anel aromático |
| 840 | R ₂ C=CHR |
| 725 | Grupos etila e propila / Anel aromático |

Fonte: [160].

4.3. Caracterização dos compósitos de NR com adição dos agentes organossulfurados

Conforme descrito no item 3.2.2.2, para se avaliar o efeito da adição dos agentes organossulfurados na borracha, isoladamente das cargas, foram obtidos compostos vulcanizados de NR com adição de TESPT e DTDM, por meio de duas rotas de processamento, denominadas métodos A e B. Os compostos de NR com 1,0 phr de TESPT foram denominados NR-T; os compostos de NR com 1,0 e 2,0 phr de DTDM foram denominados NR-D1 e NR-D2, respectivamente. Para fins de comparação, dois compostos de NR foram preparados seguindo os métodos A e B, mas sem adição de DTDM e de TESPT (NR-A e NR-B, respectivamente). Os resultados obtidos na caracterização desses compostos são apresentados a seguir.

4.3.1. Reometria de disco oscilatório

Na Figura 52 são mostradas as curvas de torque versus tempo, obtidas por reometria de disco oscilatório (ODR), das amostras vulcanizadas a 160°C por 15min: (a) NR-A e NR-B; (b) NR-T(A) e NR-T(B); (c) NR-D1(A) e NR-D1(B); (d) NR-D2(A) e NR-D2(B). Na Tabela 14 são mostrados os valores de torque mínimo (M_L), torque máximo (M_H) e tempo ótimo de vulcanização (t_{90}).

Figura 52- Curvas reométricas das amostras vulcanizadas a 160°C, por 15 min: (a) NR-A e NR-B; (b) NR-T, métodos A e B; (c) NR-D1, métodos A e B; (d) NR-D2, métodos A e B.

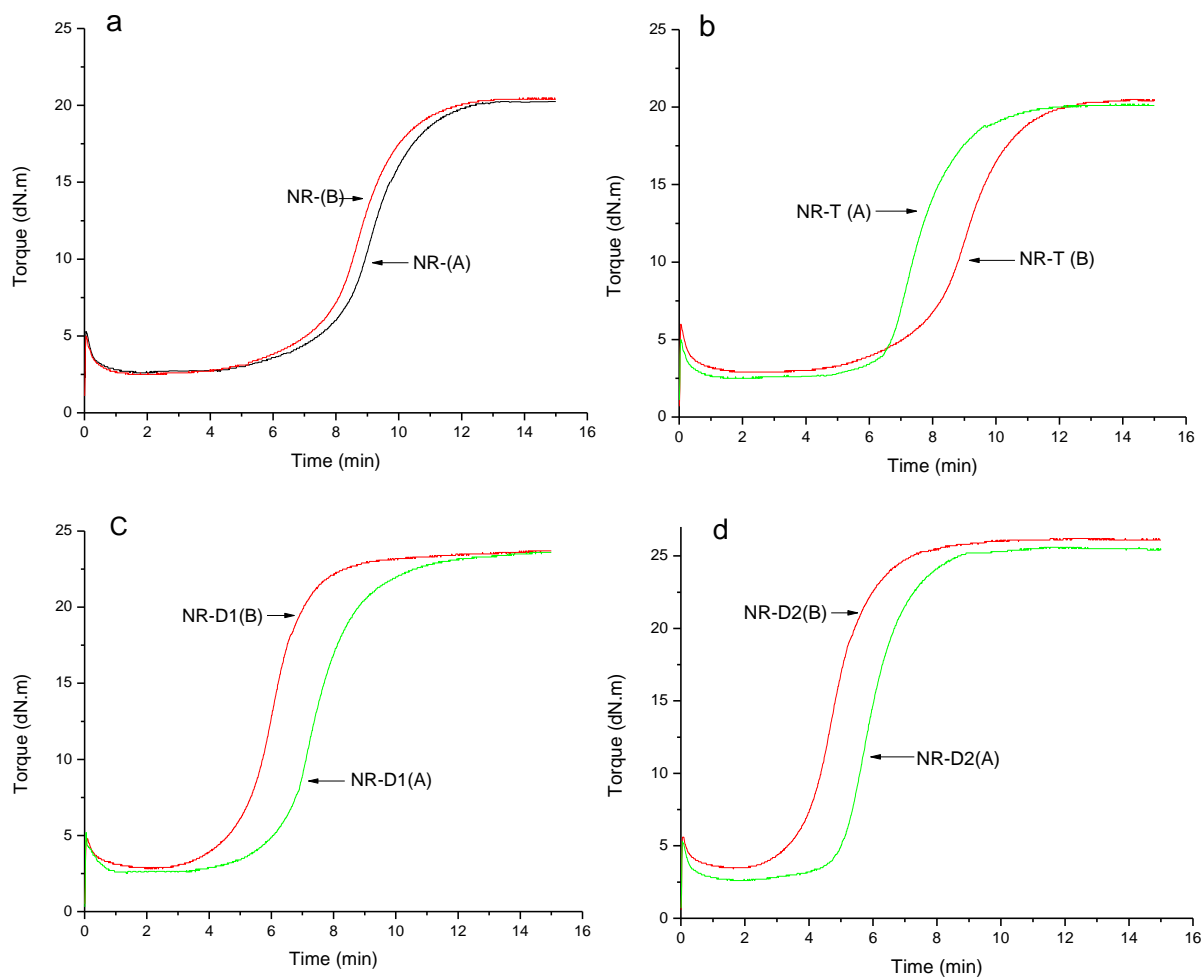


Tabela 14- Valores de torque mínimo (M_L), torque máximo (M_H), ΔM , tempo de pré-vulcanização (t_{s2}), tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) e índice de taxa de cura (CRI).

| Composto | M_L [dN.m] | M_H [dN.m] | ΔM^* | t_{s2} [min] | t_{90} [min] | CRI** |
|-----------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------|
| NR-(A) | 2,9 | 22,8 | 19,9 | 7,1 | 10,7 | 27 |
| NR-(B) | 2,8 | 23,2 | 20,4 | 6,7 | 10,3 | 28 |
| NR-T(A) | 2,7 | 22,8 | 20,1 | 6,5 | 9,2 | 37 |
| NR-T(B) | 3,5 | 22,8 | 19,3 | 7,3 | 10,5 | 31 |
| NR-D1(A) | 2,9 | 26,7 | 23,8 | 5,8 | 9,3 | 28 |
| NR-D1(B) | 3,1 | 26,8 | 23,7 | 4,5 | 7,4 | 34 |
| NR-D2(A) | 2,7 | 28,9 | 26,2 | 4,3 | 7,3 | 33 |
| NR-D2(B) | 3,8 | 29,6 | 25,8 | 3,5 | 6,3 | 36 |

* ΔM : [$M_H - M_L$] ** CRI: índice da taxa de cura [$100 / (t_{90} - t_{s2})$].

As curvas reométricas obtidas para os compostos NR sem adição de agentes organossulfurados, obtidas pelos métodos A e B, são mostradas na Figura 52(a). Ressalta-se que o método de mistura não resultou em alterações significativas nos valores de torque. No entanto, a curva obtida para o método B (NR-B) indicou tempos de indução (t_{s2}) e vulcanização (t_{90}) menores, com leve aumento na taxa de cura (CRI). Isso pode estar associado a uma melhor dispersão dos ativadores de vulcanização (ZnO e ácido esteárico), devido ao método de mistura B, que favoreceu a reticulação das cadeias de borracha, uma vez que esses ativadores atuam diretamente no processo de vulcanização. Inicialmente, um complexo ativo acelerador-ativador é formado. Este reage quimicamente com o enxofre molecular a fim de reduzir a energia de dissociação das ligações sulfurosas, provocando a abertura do anel de enxofre (S_8), constituindo um agente sulfuroso, que, por sua vez, atua como precursor de ligações cruzadas [89,93]. Assim, é possível que a melhor dispersão dos ativadores entre as cadeias de poliisopreno (NR) tenha favorecido esse mecanismo. Resultados semelhantes foram apresentados em trabalhos realizados por [6,20,176], em que o maior grau de dispersão dos componentes resultou na diminuição do tempo de vulcanização da mistura.

Na Figura 52(b) é mostrada a curva de vulcanização para os compostos com a adição de TESPT por meio dos métodos A e B. A adição via câmara de mistura

(método B) resultou em um aumento no torque mínimo (cerca de 20%), que pode ser relacionado à pré-vulcanização da NR, por sua vez devido ao grupo tetrasulfeto presente na composição química do TESPT, visto que o processo de mistura do composto atingiu a temperatura de 135°C [9,46]. Por outro lado, não houve mudanças significativas no torque máximo (M_H) e nos tempos de vulcanização, e apenas um leve aumento na taxa de vulcanização (CRI). A adição de TESPT via misturador aberto (método A) não alterou os valores de torque em relação aos do composto NR-A. No entanto, resultou em tempos de indução e de vulcanização mais curtos (t_{S2} e t_{90}) e uma maior taxa de vulcanização (cerca de 37%). Isso pode estar associado à presença de grupos tetrassulfeto e trietoxi-silil, presentes na composição do TESPT. Quando o TESPT é adicionado a compostos de NR carregados com sílica, a formação de uma ligação química do grupo sulfeto à cadeia elastomérica ocorre durante a vulcanização, deixando os grupos etoxi-silil livres para interagir quimicamente com as partículas de sílica [7,9,53]. Por outro lado, quando o TESPT é adicionado ao composto NR na ausência de sílica, os grupos etoxi-silil ficam livres para reagir quimicamente com os agentes de vulcanização (ativadores e aceleradores), afetando diretamente as características de vulcanização do composto. No método A, o agente é adicionado ao final do processo de mistura, atingindo temperaturas de apenas 70°C. Apesar disso, o efeito do TESPT foi mais pronunciado neste método do que no método B.

As curvas de vulcanização para os compostos com adição de 1,0 e 2,0 phr de DTDM são mostradas, respectivamente, nas Figuras 52(c) e (d). Observa-se que esses compostos, quando misturados na câmara (método B), apresentaram, respectivamente, aumentos em torno de 10 e 26%, no valor de torque mínimo (M_L), e 13 e 22%, no torque máximo (M_H), em relação à NR-B. Esses comportamentos podem ser explicados pela pré-vulcanização da NR durante o processamento e pela melhor homogeneização dos componentes. Em particular, o composto NR-D2(B) apresentou redução de 90 e 40% no tempo de indução (t_{S2}) e no tempo ótimo de vulcanização (t_{90}), respectivamente, e um aumento de 22% no CRI, quando comparado aos valores obtidos para NR-B.

Ainda comparando os comportamentos dos compostos contendo DTDM, mas preparados pelo método A, NR-D1(A) e NR-D2(A), não foi observada variação no torque mínimo em função do teor de DTDM. Isso já era esperado, pois ambos os compostos diferem por apenas 1,0 phr de DTDM, além das condições de

processamento não serem favoráveis à pré-vulcanização. No entanto, ao comparar os compostos com teores de DTDM semelhantes, mas processados por diferentes métodos de mistura, percebe-se que ambos apresentaram valores semelhantes no torque máximo (M_H). Neste caso, como o método B promove uma melhor homogeneização do DTDM com os ativadores de vulcanização no misturador interno, o CRI aumenta e os tempos de vulcanização diminuem, ou seja, a vulcanização é favorecida. Além disso, apesar de o enxofre presente no DTDM ser consumido durante a etapa inicial de mistura no método B, ambos os métodos produzem valores equivalentes de M_H , uma vez que o aumento da quantidade de enxofre no método A (de DTDM e enxofre na formulação) é compensado pela melhor homogeneização dos componentes na etapa inicial do método B.

4.3.2. Caracterização mecânica

A seguir, a Tabela 15 apresenta os valores obtidos na caracterização mecânica dos compostos vulcanizados, obtidos por ensaios de resistência à tração, resistência ao rasgo e dureza Shore-A.

Tabela 15-Valores obtidos nos ensaios de tração e rasgo e de dureza Shore-A, para os compostos vulcanizados de NR, NR-T, NR-D1 e NR-D2.

| Composto | Resist. ao rasgo (MPa) | Resist. à tração (MPa) | Módulo à 100% (MPa) | Módulo à 200% (MPa) | Módulo à 300% (MPa) | Alongamento na ruptura (%) | Dureza (Shore A) |
|----------|------------------------|------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------------|------------------|
| NR-A | 25,8 ± 1,5 | 17,3 ± 1,1 | 0,5 ± 0,1 | 0,7 ± 0,1 | 1,1 ± 0,1 | 667 ± 33 | 34 ± 1 |
| NR-B | 26,7 ± 1,2 | 17,7 ± 0,8 | 0,5 ± 0,1 | 0,8 ± 0,1 | 1,2 ± 0,1 | 658 ± 28 | 34 ± 1 |
| NR-T(A) | 26,1 ± 1,4 | 16,6 ± 1,8 | 0,7 ± 0,1 | 1,1 ± 0,1 | 1,6 ± 0,1 | 710 ± 24 | 36 ± 1 |
| NR-T(B) | 27,8 ± 0,9 | 19,2 ± 0,9 | 0,7 ± 0,1 | 1,1 ± 0,1 | 1,6 ± 0,1 | 495 ± 54 | 39 ± 1 |
| NR-D1(A) | 27,6 ± 1,3 | 17,7 ± 0,9 | 0,7 ± 0,1 | 1,2 ± 0,1 | 1,9 ± 0,1 | 637 ± 14 | 34 ± 1 |
| NR-D1(B) | 32,3 ± 1,5 | 21,2 ± 0,7 | 0,8 ± 0,1 | 1,4 ± 0,1 | 2,1 ± 0,2 | 561 ± 57 | 37 ± 1 |
| NR-D2(A) | 28,4 ± 1,8 | 18,7 ± 1,2 | 0,7 ± 0,1 | 1,3 ± 0,1 | 1,9 ± 0,1 | 648 ± 23 | 38 ± 1 |
| NR-D2(B) | 36,2 ± 2,6 | 21,1 ± 0,9 | 0,9 ± 0,1 | 1,5 ± 0,1 | 2,4 ± 0,1 | 592 ± 28 | 41 ± 1 |

De acordo com os resultados obtidos na caracterização mecânica das amostras vulcanizadas, observa-se que os compostos NR sem adição de agentes organossulfurados (NR-A e NR-B), apresentaram comportamento mecânico

semelhante, independente do método de mistura. Nesse caso, a melhor homogeneização dos ativadores no método B favoreceu a velocidade de vulcanização, conforme mostrado na Tabela 14. Entretanto, não foi suficiente para alterar as propriedades mecânicas da borracha após a vulcanização, pois os valores de torque máximo para ambos os compostos são semelhantes, indicando que o processo de mistura afetou a taxa de vulcanização, mas não aumentou a quantidade de reticulações formadas.

Ao se comparar os resultados das propriedades mecânicas dos compostos com a adição de TESPT, NR-T(A) e NR-T(B), pode-se observar que o método A de processamento não alterou significativamente as propriedades mecânicas, com exceção de um ligeiro aumento no alongamento e na dureza, em comparação com os valores obtidos para o composto de NR sem adições (NR-A). Por outro lado, o método B resultou em um leve aumento na resistência à tração (7%) e dureza (13%), com uma redução significativa no alongamento (33%), quando comparado ao composto NR-B vulcanizado. Essa maior rigidez pode estar relacionada à interação entre os grupos funcionais do TESPT e as moléculas de NR, promovendo uma aproximação das moléculas de borracha e até a formação de aglomerados, quando comparadas às maiores distâncias entre as cadeias, encontrada em redes de borracha vulcanizada sem a presença de TESPT.

Os compostos que receberam a adição de 1,0 e 2,0 phr de DTDM, e foram preparados pelo método A, não alteraram significativamente as propriedades mecânicas da NR, mesmo com aumentos no torque máximo (M_H) durante a vulcanização. Tais valores máximos de torque podem estar relacionados à maior densidade de reticulações, uma vez que o DTDM atua como doador de enxofre. No entanto, esta condição não foi suficiente para melhorar as propriedades mecânicas finais dos compostos, como já descrito por Manleh, 2013 ^[52] e Zhang, 2010 ^[95], para compostos vulcanizados de EPDM e NR/PP, onde a adição de DTDM resultou em diminuição das propriedades mecânicas.

Por outro lado, compostos contendo 1,0 e 2,0 phr de DTDM, preparados pelo método B, apresentaram um aumento de 16% em resistência à tração, quando comparados ao NR(B), além de aumentos de 17% (NR-D1) e 26 % (NR-D2) na resistência ao rasgo e cerca de 10% na dureza, para ambas as composições. Apesar disso, os compostos apresentaram redução no alongamento de cerca de 17 e 10%, respectivamente. A redução no alongamento pode estar associada a uma

maior restrição na mobilidade entre as cadeias de isopreno devido ao tipo e grau de ligações cruzadas [118,177,178]. Em resumo, a comparação das propriedades mecânicas sugere que o método de mistura B, baseado na metodologia proposta por Kaewsakul, 2012 [9] para a adição de TESPT a compósitos elastoméricos carregados com sílica, favoreceu a ação do DTDM, resultando em compostos vulcanizados com maior taxa de vulcanização e melhor desempenho mecânico. Isso pode ser atribuído à melhor homogeneização dos componentes da formulação e também ao tipo e quantidade de reticulações formadas. Uma possível explicação para isso é a possibilidade de que durante a vulcanização dos compostos de NR-D1 e de NR-D2 pelo método B, o enxofre (S_8), adicionado ao final do processamento, favoreça a formação de reticulações do tipo polissulfídicas, além de ligações cruzadas mono e dissulfídicas promovidas pelo DTDM, no início da mistura [89]. Isso resulta em uma rede de ligações cruzadas, parte mono e dissulfídica, e parte polissulfídica, agregando ao composto vulcanizado propriedades inerentes a ambos os tipos de ligações sulfídicas e, conseqüentemente, resultando em um composto vulcanizado com melhores propriedades mecânicas.

4.3.3. Densidade de ligações cruzadas

A seguir, na Tabela 16 são apresentados os resultados obtidos no ensaio de inchamento dos compostos vulcanizados.

Tabela 16- Densidade de ligações cruzadas (v) obtido por ensaio de inchamento de acordo com a equações de Flory-Rehner para os compostos vulcanizados de NR, NR/TESPT e NR/DTDM.

| Amostra | v (gmol/cm ³) $\times 10^{-5}$ |
|-----------|---|
| NR-A | 3,95 ± 0,08 |
| NR-B | 4,75 ± 0,08 |
| NR-T (A) | 4,13 ± 0,04 |
| NR-T (B) | 5,23 ± 0,02 |
| NR-D1 (A) | 5,09 ± 0,02 |
| NR-D1(B) | 6,12 ± 0,02 |
| NR-D2 (A) | 6,35 ± 0,04 |
| NR-D2 (B) | 7,40 ± 0,07 |

Com base nos valores referentes à densidade de ligações cruzadas (ν), observa-se que os compostos de NR sem adição de agentes organossulfurados, obtidos pelos métodos A e B, NR-A e NR-B, respectivamente, apresentaram uma ligeira diferença na quantidade de reticulações. Esta característica foi observada na análise de reometria (ODR), como mostrado na Figura 52-a, na qual a curva obtida para o método B (NR-B) apresentou um leve aumento no torque máximo (M_H) e na taxa de cura (CRI). Isso pode estar associado à melhor dispersão dos ativadores de vulcanização (ZnO e ácido esteárico), devido ao método de mistura B, que favoreceu a reticulação das cadeias de borracha ^[89].

Com relação aos compostos vulcanizados de NR com adição de TESPT pelos métodos A e B, NR-T (A) e NR-T (B), mostrado na Figura 52-b, nota-se que o composto com adição de TESPT no início do processo de mistura (método B) apresentou um aumento na densidade de reticulações em comparação ao obtido pelo método A. Este resultado já era esperado, visto que o composto NR-T (B) apresentou um aumento de 20% no torque mínimo, comparado à NR-A, NR-B e NR-T (A), provavelmente devido à pré-vulcanização da borracha durante o processo inicial de mistura. O aumento na densidade de ligações cruzadas no composto NR-T (B) pode ter ocasionado maior restrição entre as cadeias de poliisopreno e, conseqüentemente, aumentando a rigidez do composto vulcanizado, o que contribuiu para os diferentes valores nas propriedades mecânicas entre os compostos com adição de TESPT por diferentes métodos, como apresentado na Tabela 15.

Em se tratando dos compostos vulcanizados com adição de 1,0 e 2,0 phr de DTDM, de acordo com os resultados apresentados na Tabela 16, ambos os compostos NR-D1 e NR-D2 (obtidos pelos métodos A e B) apresentaram aumentos na quantidade de reticulações, em comparação à NR-A e NR-B. Este comportamento pode ser atribuído à maior quantidade de enxofre presente na borracha, uma vez que o DTDM atua como doador de enxofre, ou seja, fornece radicais do tipo mono e dissulfeto, capazes de formar reticulações na cadeia elastomérica ^[49,87,95]. Este resultado corrobora os resultados obtidos por reometria (item 4.3.1). Observando-se as curvas reométricas mostradas na Figura 52 (c) e (d), notam-se que os compostos NR-D1 e NR-D2 obtidos pelo método B, apresentaram aumentos significativos no valor de torque mínimo (M_L) e torque máximo (M_H), em relação àqueles da NR-B, possivelmente devido à pré-vulcanização da borracha

durante o processamento e pela melhor homogeneização dos componentes. No entanto, os compostos obtidos pelo método A, NR-D1(A) e NR-D2(A), não apresentaram variação no torque mínimo (M_L), em função do teor de DTDM adicionado. Isto pode ser explicado com base na metodologia de mistura, pois no método A, o DTDM foi adicionado ao final do processo de mistura em cilindro aberto, e temperatura da borracha em aproximadamente 70°C. Essas condições de processamento não são favoráveis à pré-vulcanização da borracha [93,118]. Entretanto, comparando os valores de torque máximo (M_H), para ambos os compostos com DTDM, observa-se que os compostos NR-D1(A) e NR-D2(A), apresentaram valores similares aos obtidos pelo método B. Isto se deve ao aumento da quantidade total de enxofre adicionado ao final do processo de mistura (enxofre livre fornecido pelo DTDM somado ao enxofre presente na formulação).

No entanto, os compostos NR-D1 (B) e NR-D2 (B) apresentaram maior quantidade de reticulações em comparação aos compostos com DTDM obtidos pelo método A. Estes resultados corroboram as propriedades mecânicas apresentadas na Tabela 15, uma vez que os compostos com 1,0 e 2,0 phr de DTDM obtidos pelo método B apresentaram melhor desempenho mecânico, com ganhos expressivos em resistência à tração, resistência ao rasgo e dureza. Neste caso, o aumento na densidade de reticulações pode estar relacionado a fatores como: pré-vulcanização da NR na etapa inicial de mistura (reticulações mono e dissulfídicas) e a melhor homogeneização dos ativadores de vulcanização na etapa inicial, ocasionando aumento na quantidade de reticulações polissulfídicas durante o processo de vulcanização.

4.4. Caracterização dos compósitos de NR com adição de sílica e óxido de grafeno com e sem adição de agentes organossulfurados (Etapa-3)

A seguir, são apresentados e discutidos os resultados obtidos na caracterização dos compósitos de NR com sílica e óxido de grafeno com e sem adição dos agentes organossulfurados.

Em virtude do grande número de composições obtidas neste trabalho, para facilitar a compreensão dos resultados, optou-se por utilizar, a partir deste ponto, uma nomenclatura unificada para identificar as composições analisadas nesta etapa do trabalho. As composições e seus respectivos códigos são apresentados na

Tabela 17, onde o conjunto de amostras e resultados são classificados em quatro grupos, de acordo com os componentes presentes na formulação do compósito e na metodologia empregada para a incorporação das cargas à matriz. Desse modo, tem-se o grupo dos compósitos de NR/SiO₂ obtidos pelos métodos S e L, o grupo de compósitos de NR/GO obtidos pelo método L, e finalmente, o grupo de compósitos híbridos de NR/GO/SiO₂, obtidos pelo método L.

Tabela 17- Composições analisadas e seus respectivos códigos.

| Composição | Código |
|---|---------------|
| NR (branco) | NR |
| NR/ SiO ₂ (método S) | NR-Si |
| NR/ SiO ₂ + TESPT (método S) | NR-Si-T |
| NR/ SiO ₂ + DTDM-1 (método S) | NR-Si-D1 |
| NR/ SiO ₂ + DTDM-2 (método S) | NR-Si-D2 |
| NR/ SiO ₂ (método L) | NRL-Si |
| NR/ SiO ₂ + TESPT (método L) | NRL-Si-T |
| NR/ SiO ₂ + DTDM-1 (método L) | NRL-Si-D1 |
| NR/ SiO ₂ + DTDM-2 (método L) | NRL-Si-D2 |
| NR/GO (método L) | NRL-GO |
| NR/GO + TESPT (método L) | NRL-GO-T |
| NR/GO + DTDM-1 (método L) | NRL-GO-D1 |
| NR/GO + DTDM-2 (método L) | NRL-GO-D2 |
| NR/GO/SiO ₂ (método L) | NRL-GO-Si |
| NR/GO/ SiO ₂ + TESPT (método L) | NRL-GO-Si-T |
| NR/GO/ SiO ₂ + DTDM-1 (método L) | NRL-GO-Si-D1 |
| NR/GO/ SiO ₂ + DTDM-2 (método L) | NRL-GO-Si-D2 |

4.4.1. Reometria ODR

Na Tabela 18 são apresentados os parâmetros de vulcanização obtidos para todas as formulações: torque mínimo (M_L) e máximo (M_H) e tempo ótimo de vulcanização (t_{90}), obtidos por reometria de disco oscilatório para os compostos de NR e seus respectivos compósitos com sílica e GO. Todos os ensaios foram realizados a 160°C por 15 min.

Tabela 18- Valores de torque mínimo (M_L), torque máximo (M_H), ΔM , tempo de pré-vulcanização (t_{s2}), tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) e índice da taxa de cura (CRI).

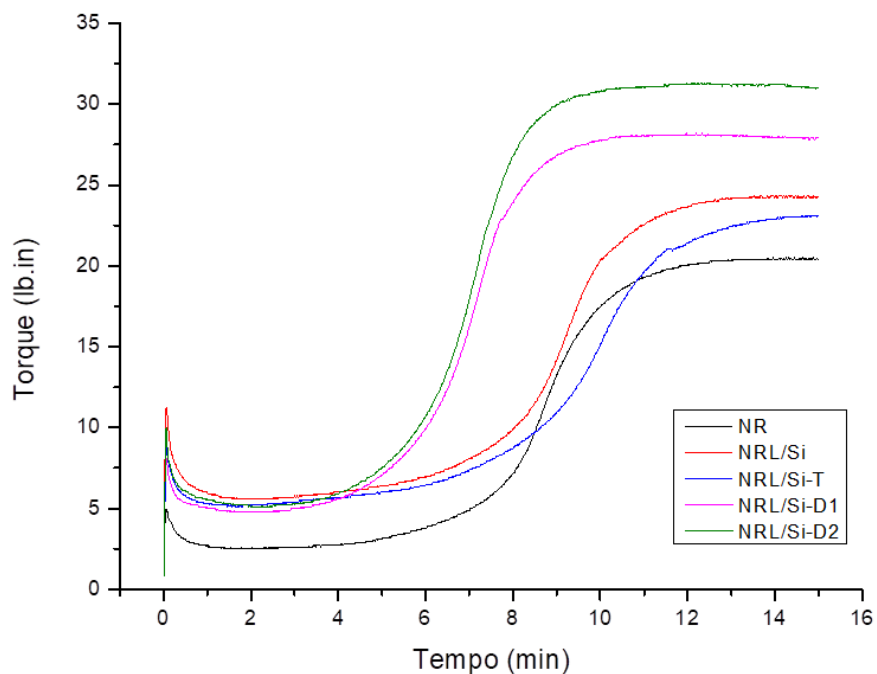
| Amostra | M_L (lb.in) | M_H (lb.in) | ΔM^* | Tempo de pré- vulcanização t_{s2} (min) | Tempo ótimo de vulcanização t_{90} (min) | CRI** |
|--------------|------------------|------------------|--------------|---|--|-------|
| NR | 2,5 | 20,5 | 18 | 6,7 | 10,5 | 26 |
| NR-Si | 5 | 23,4 | 18,4 | 6,3 | 10,1 | 26 |
| NR-Si-T | 4,9 | 22,3 | 17,4 | 6,9 | 10,9 | 25 |
| NR-Si-D1 | 4,1 | 26,9 | 22,8 | 4,2 | 7,1 | 34 |
| NR-Si-D2 | 4,6 | 30,9 | 26,3 | 4,3 | 7,3 | 33 |
| NRL-Si | 5,6 | 24,3 | 18,7 | 6,7 | 10,9 | 24 |
| NRL-Si-T | 5,1 | 23,2 | 18,1 | 6,8 | 11,9 | 20 |
| NRL-Si-D1 | 4,8 | 28,2 | 23,4 | 4,9 | 8,5 | 28 |
| NRL-Si-D2 | 5,1 | 31,3 | 26,2 | 4,8 | 8,4 | 28 |
| NRL-GO | 2,6 | 19,4 | 16,8 | 6,2 | 10,5 | 23 |
| NRL-GO-T | 3,3 | 22 | 18,7 | 5,6 | 10,7 | 20 |
| NRL-GO-D1 | 3 | 23,6 | 20,6 | 5,5 | 9,4 | 26 |
| NRL-GO-D2 | 3,8 | 26,1 | 22,3 | 5,2 | 9,5 | 23 |
| NRL-GO-Si | 3,2 | 21 | 17,8 | 4,7 | 11,7 | 14 |
| NRL-GO-Si-T | 3,8 | 19,7 | 15,9 | 5 | 11,9 | 14 |
| NRL-GO-Si-D1 | 4 | 20,4 | 16,4 | 5,7 | 9,8 | 24 |
| NRL-GO-Si-D2 | 4,4 | 26,8 | 22,4 | 4,1 | 7,4 | 30 |

* ΔM : [$M_H - M_L$] ** CRI: índice da taxa de cura [$100 / t_{90} - t_{s2}$].

Para melhor visualização e comparação dos resultados, os gráficos obtidos por reometria (torque *versus* tempo) são apresentados a seguir. Para facilitar a observação e discussão dos resultados, as 17 curvas obtidas foram divididas em cinco grupos, contendo quatro composições cada.

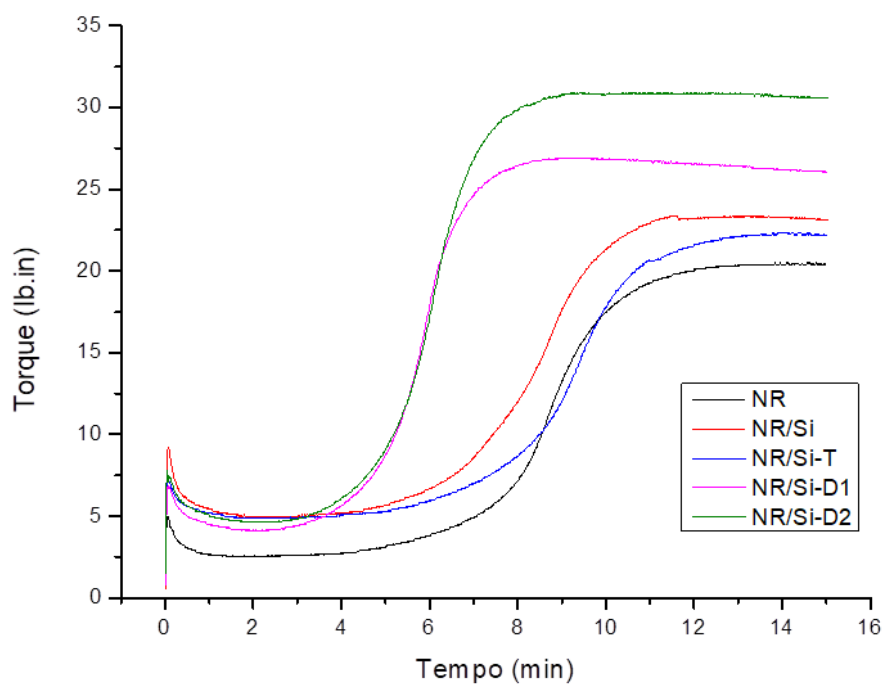
Nas Figuras 53 e 54 são mostradas, respectivamente, as curvas reométricas obtidas para as composições de NR com sílica, obtidas pelos métodos L e S.

Figura 53- Curvas de vulcanização dos compósitos de NR/SiO₂ obtidas pelo método L.



Fonte: [o autor].

Figura 54- Curvas de vulcanização dos compósitos de NR/SiO₂ obtidos pelo método S.



Fonte: [o autor].

Com base nos valores apresentados na Tabela 18 e nas curvas mostradas nas Figuras 53 e 54, observa-se que o método de incorporação da sílica à NR não alterou significativamente as propriedades de vulcanização dos compósitos. No entanto, os compósitos obtidos pelo método L (sílica adicionada ao látex) exibiram os maiores valores de torque em comparação aos demais compósitos avaliados.

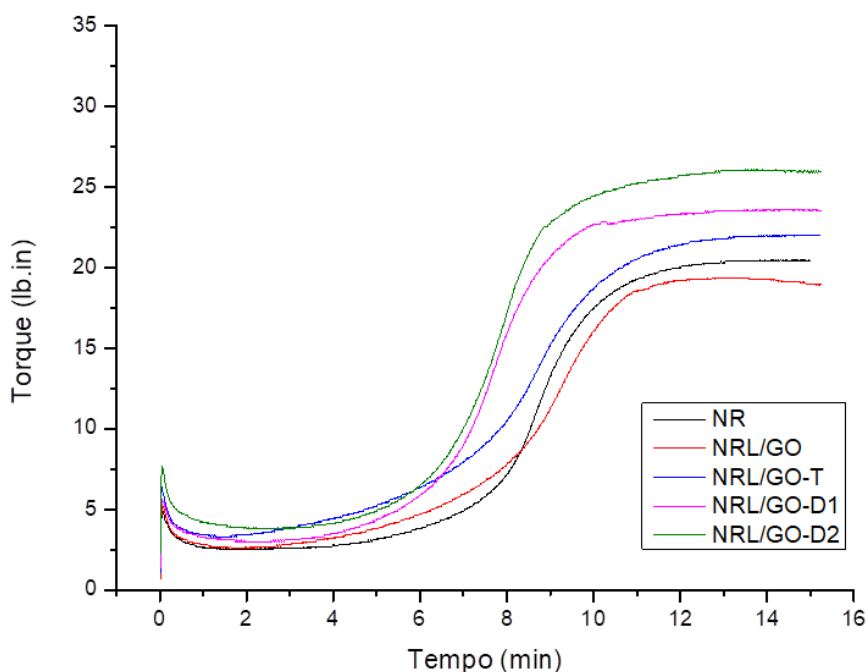
A adição de 10 phr de sílica aumentou a viscosidade dos compósitos de NR/SiO₂, evidenciado pelo aumento no toque mínimo de 2,5 lb.in (NR) para cerca de 5,0 lb.in. Quanto ao torque máximo, o compósito com TESPT apresentou valores inferiores ao do compósito com adição de sílica apenas. Este comportamento está aquém do esperado e pode estar relacionado à baixa compatibilização entre a borracha e a sílica resultante de substâncias químicas não borracha presentes na NR. A borracha natural, após coagulação, pode reter uma considerável quantidade de substâncias não borracha como, proteínas, lipídeos, aminoácidos, carboidratos, dentre outras, proveniente do látex [63]. A influência dessas substâncias em compósitos de NR carregados com sílica foi investigada por outros autores [179-181] os quais concluíram que a presença de substâncias não borracha pode enfraquecer ou, em altas concentrações interromper a interação sílica-sílica em compósitos vulcanizados de NR, mesmo na presença de um agente de acoplamento de silano como, por exemplo, o TESPT.

Por outro lado, nota-se um expressivo aumento no torque máximo para as composições com DTDM, as quais exibiram aumentos de, em média, 30% em relação à NR. Este comportamento pode estar associado ao maior grau de reticulação da borracha somado à característica reforçante da sílica Aerosil 200® [124]. Neste caso, a presença de DTDM pode ter aumentado a interação química entre as partículas de sílica e a matriz elastomérica, resultando em maior rigidez do compósito [46,54]. Ademais, os compostos com DTDM apresentam grupos funcionais oxigenados, nitrogenados e aromáticos, que podem ter ocasionado interações químicas mais fortes entre as cadeias isoprênicas, como ocorre, por exemplo, para a NR epoxidada [174], no qual são enxertados grupos oxigenados epóxi para promover maior interação entre as cadeias e resultar em uma estrutura mais eletronegativa e conseqüentemente com maior polaridade, resultando em um composto de NR com melhor desempenho mecânico e maior compatibilidade com cargas polares como, por exemplo, a sílica e o GO [97,120,182].

Em relação à velocidade de vulcanização, todos os compósitos obtidos pelo método L (adição da sílica ao látex) apresentaram maior tempo de pré-vulcanização (*scorch time*) e maior tempo de vulcanização em relação aos obtidos pelo método S (adição da sílica à NR sólida) os quais, por sua vez, apresentaram a maior taxa de vulcanização. Este comportamento pode estar relacionado à melhor dispersão da sílica na matriz de NR, visto que a incorporação da sílica hidrofílica ao látex em meio aquoso tende a favorecer a dispersão dessas partículas, resultando em maior área superficial da sílica e, conseqüentemente, aumento da acidez e interação/absorção dos agentes de vulcanização, ocasionando maior tempo de indução e término da vulcanização [10,183-185]. Esta hipótese pode ser corroborada pelos valores de torque máximo, visto que os compósitos obtidos pelo método L apresentaram os maiores valores de torque ao final da vulcanização.

A seguir, são mostradas na Figura 55 e posteriormente discutidas, as curvas de vulcanização referentes aos compósitos de NRL/GO, obtidos pelo método L.

Figura 55- Curvas de vulcanização dos compósitos de NRL/GO obtidos pelo método L.



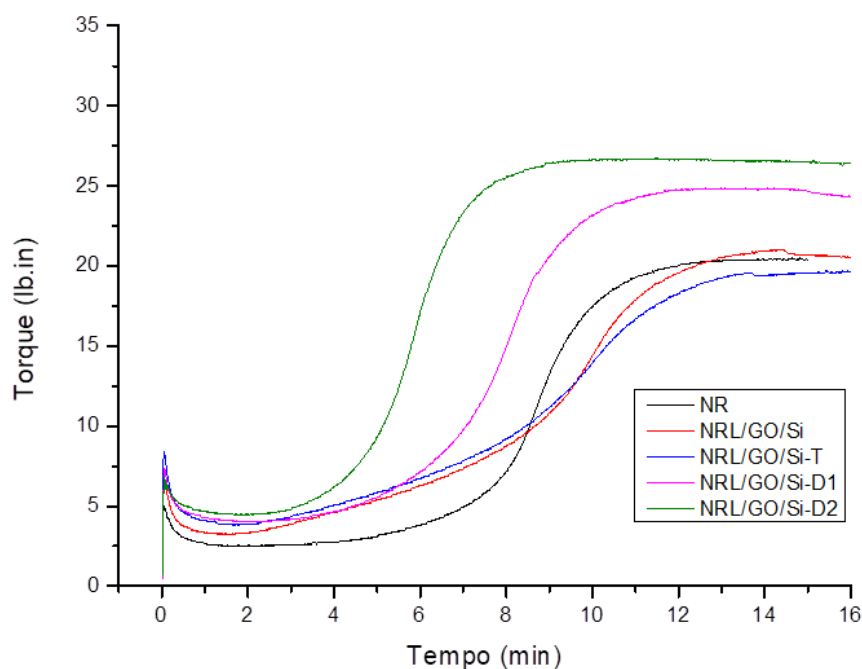
Fonte: [o autor].

Ao comparar as curvas de vulcanização da NR e do compósito NRL/GO, nota-se que a adição de 1,0 phr de GO não alterou o torque mínimo, o tempo de indução (t_{s2}) e tempo ótimo de vulcanização (t_{90}). No entanto, houve diminuição no torque máximo e na taxa de vulcanização. Este comportamento pode estar associado à interação química entre as partículas de GO e enxofre, como reportado por Kang, 2012 ^[153], no qual a presença de GO alterou a vulcanização da borracha natural, especificamente a taxa de vulcanização e o tipo de ligação sulfídica do compósito. Wu, 2013 ^[149], investigou sistematicamente os efeitos da adição de GO na cinética de vulcanização da borracha natural e concluíram que o grafeno participa do processo de vulcanização. A adição de 0,5 phr de GO resultou na diminuição da energia de ativação da reação de vulcanização. Wu, 2013 ^[149] também reportaram que a presença de nanopartículas de grafeno em compósitos elastoméricos pode reduzir o ponto de fusão do enxofre, e conseqüentemente, reduzir o tempo de indução/ vulcanização. Este comportamento também foi reportado por Zhan, 2011 ^[37] e Zheng, 2018 ^[56].

Com relação ao compósito de NRL/GO/TESPT, nota-se um aumento nos valores de torque mínimo (24%) e máximo (12%) em função da adição de TESPT. Entretanto, observa-se uma redução significativa no tempo de indução (t_{s2}) e na taxa de vulcanização. Este comportamento também é observado para os compósitos de NRL/GO com adição de DTDM. Portanto, fica evidente que a presença do GO afetou as propriedades de vulcanização dos compósitos.

Por fim, na Figura 56 são mostradas e discutidas as curvas de vulcanização obtidas para os compósitos híbridos de NRL/GO/SiO₂ obtidos pelo método L.

Figura 56- Curvas de vulcanização dos compósitos de NRL/GO/SiO₂ obtidos pelo método L.



Fonte: [o autor].

Com base nos resultados apresentados na Tabela 18 nota-se que os compósitos de NRL/GO/SiO₂ com e sem adição de TESPT apresentaram comportamentos similares ao longo do processo de vulcanização. Porém, a adição de TESPT resultou em diminuição do torque máximo em torno de 12%. Este comportamento também foi observado para os compósitos de NR/SiO₂/TESPT obtidos pelos métodos L e S. Com relação à velocidade de vulcanização, ambos os compósitos apresentaram uma grande redução na taxa de vulcanização (cerca de 85%), comparado ao composto de NR. Análogo às curvas obtidas para os compósitos de NRL/GO e NRL/SiO₂/TESPT que apresentaram redução na taxa de vulcanização, é possível que a junção desses elementos em um mesmo compósito tenha intensificado esse efeito, e desse modo, resulta em uma vulcanização muito lenta.

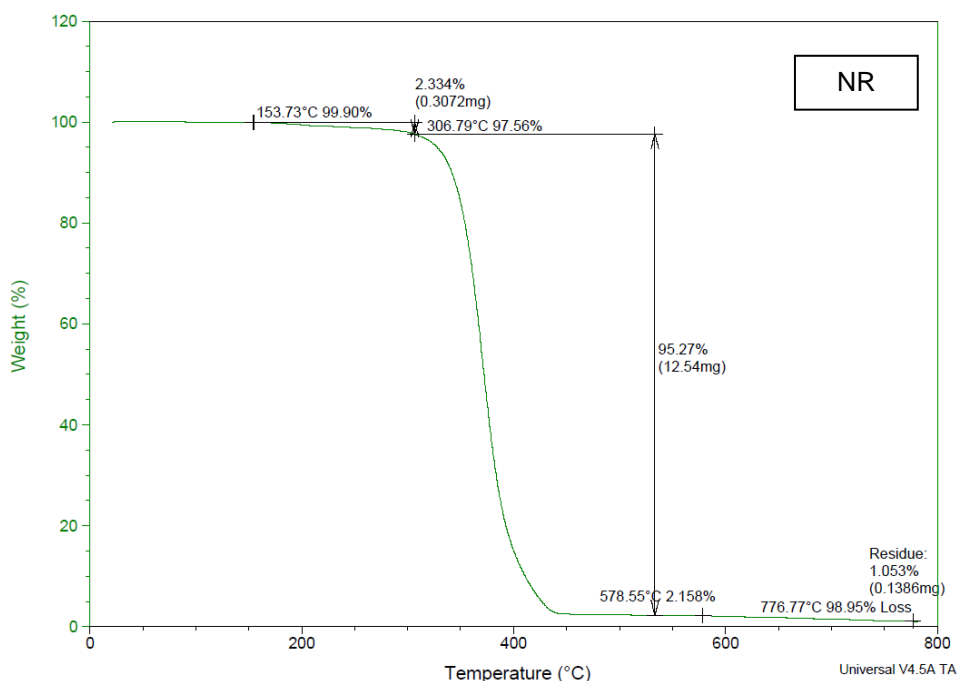
Ao observar as curvas obtidas para os compósitos híbridos de NRL/GO/SiO₂ com adição de DTDM, nota-se que a presença de GO e sílica em um mesmo compósito resultou em alterações no torque e na velocidade de vulcanização em função do teor de DTDM adicionados (1,0 e 2,0 phr). Em comparação aos compósitos de NRL/GO/DTDM e NRL/SiO₂/DTDM, os compósitos híbridos apresentaram valores de torque mínimo similares às composições com adição de

sílica, porém, com menores valores de torque máximo, assemelhando-se aos resultados obtidos para os compósitos com adição de GO. Com relação à velocidade de vulcanização em função do teor de DTDM, a formulação com maior teor apresentou menor tempo de indução/vulcanização, a uma taxa de vulcanização 20% maior que a formulação com 1,0 phr de DTDM. Neste caso, supõe-se que o aumento no teor de DTDM possa ter minimizado os efeitos da adição de sílica e de GO na velocidade de vulcanização de compósitos de NR.

4.4.2. Termogravimetria (TG)

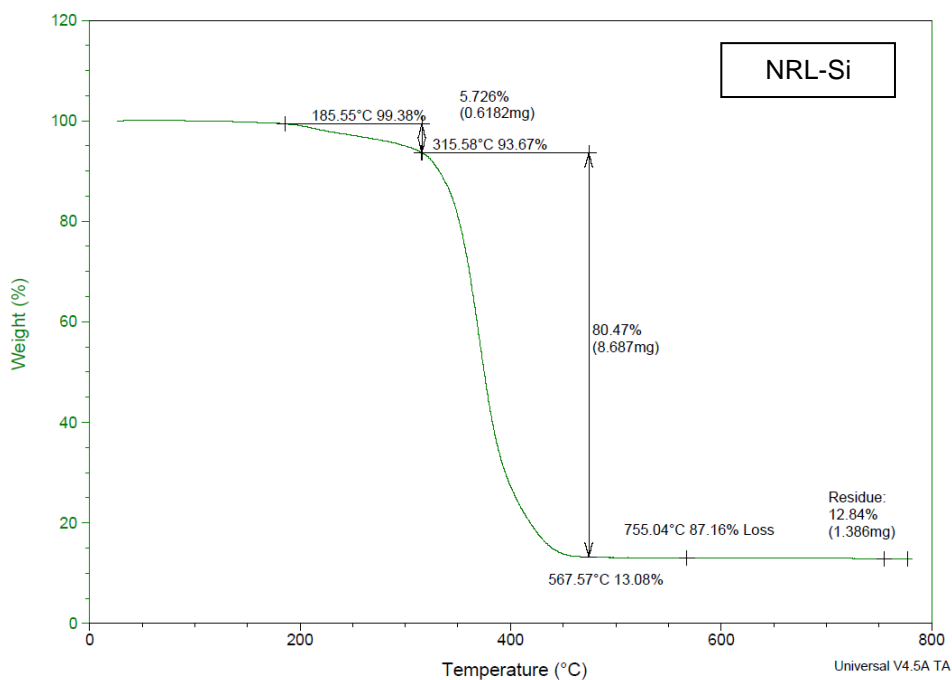
Nas Figuras 57, 58 e 59 são mostradas, respectivamente, as curvas obtidas por TG para o composto de NR vulcanizada e os compósitos vulcanizados de NR contendo 10 phr de sílica Aerosil 200[®] e NR contendo 1,0 phr de GO, ambos os compósitos obtidos pelo método L.

Figura 57- Curva de TG para o composto de NR vulcanizada.



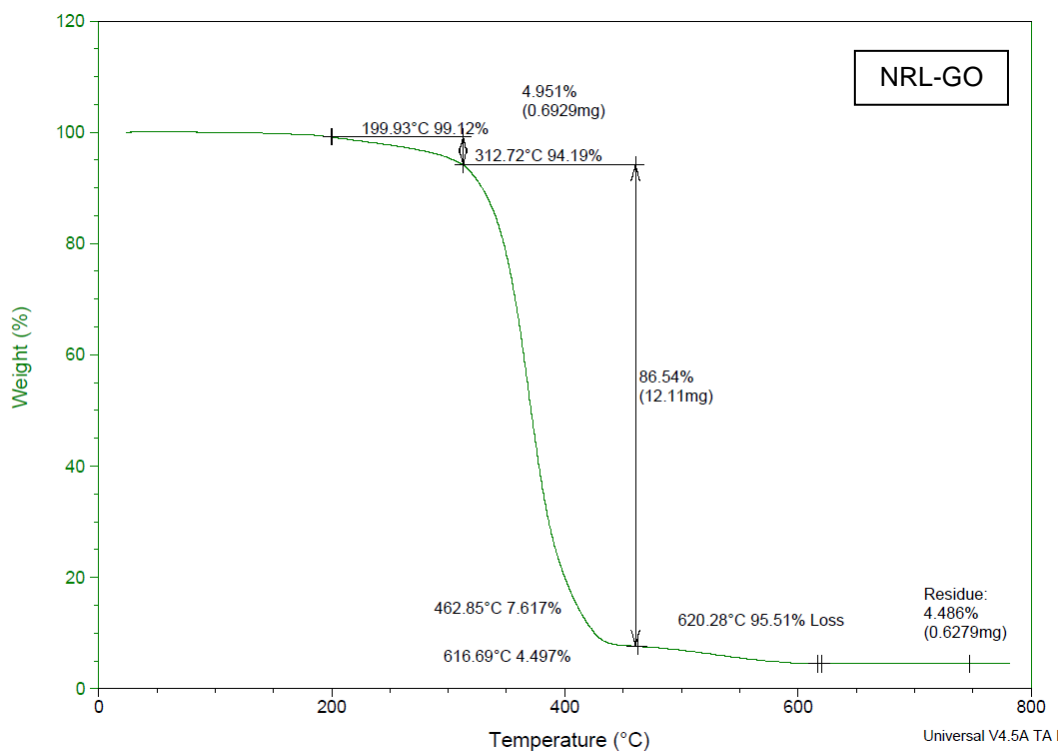
Fonte: [o autor].

Figura 58- Curva de TG para o composto vulcanizado de NR com 10 phr de sílica.



Fonte: [o autor].

Figura 59- Curva de TG para o composto vulcanizado de NR com 1 phr de GO.



Fonte: [o autor].

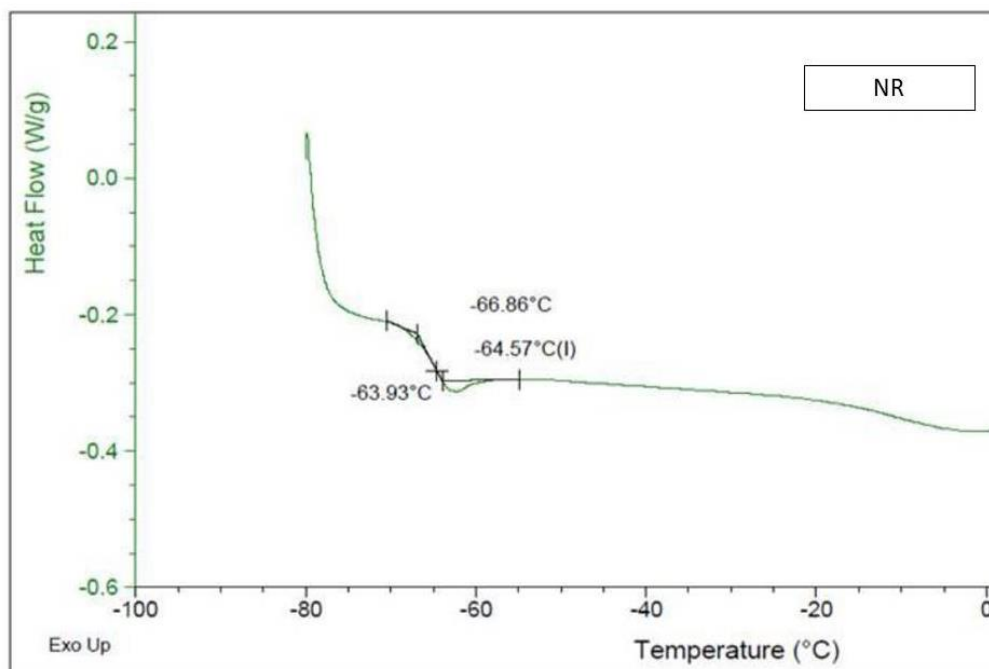
As curvas termogravimétricas indicam que o primeiro estágio de perda de massa para todos os compostos avaliados inicia-se em aproximadamente 160°C, estendendo-se até cerca de 310°C. Este fenômeno pode estar associado à exclusão de compostos voláteis e, principalmente, água, presentes na estrutura, uma vez que os compostos foram obtidos a partir da coagulação do látex em meio aquoso. Nota-se que, a perda de massa nessa faixa de temperatura é mais acentuada para os compostos com cargas, podendo ser associadas à presença de água adsorvida pelo processo de dispersão das cargas no composto com sílica e GO.

A partir de aproximadamente 310°C, inicia-se a degradação térmica dos compostos, com a exclusão dos componentes orgânicos, em uma faixa de temperatura que se estende até, cerca de, 600°C. Observa-se que a presença das cargas não influenciou a degradação dos compostos. Destaca-se o composto de NR/GO, que apresentou um terceiro estágio de perda de massa, na faixa de temperaturas entre aproximadamente 450°C até, cerca de, 600°C. Este fenômeno pode estar associado à presença de água fortemente ligada à estrutura do GO e também pode ser resultado da termo-oxidação do GO durante o processo de degradação do composto.

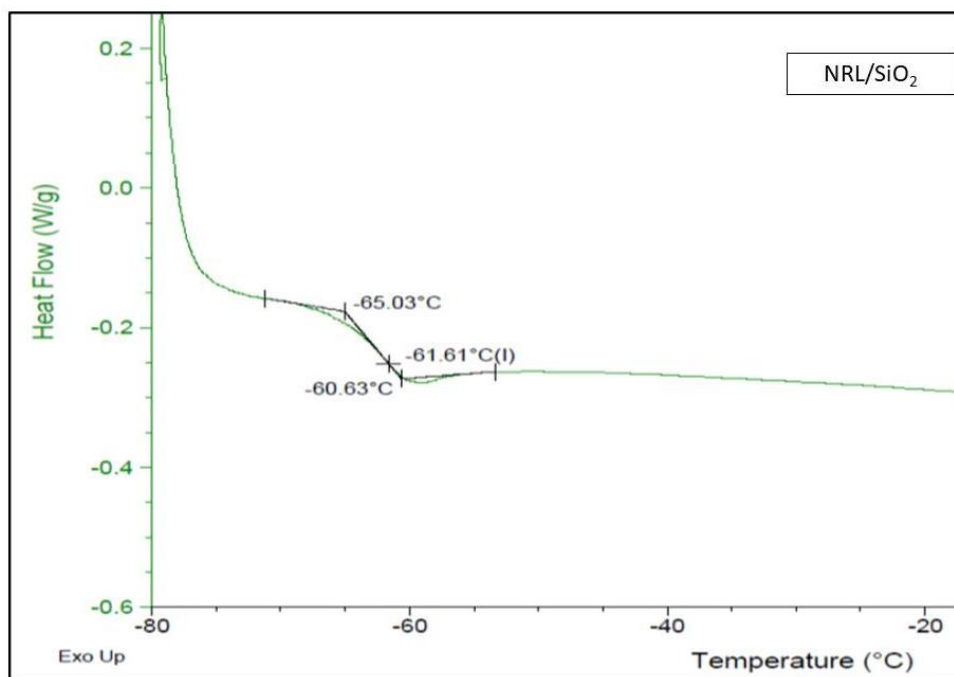
4.4.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Nas Figuras 60 a 62 são mostradas, as curvas obtidas por análise de DSC para o composto vulcanizado de NR e para os compósitos vulcanizados com adição de 10 phr de sílica Aerosil 200[®] e 1,0 phr de GO obtidos pelo método L.

Figura 60- Curva obtida por análise de DSC do composto vulcanizado de NR.

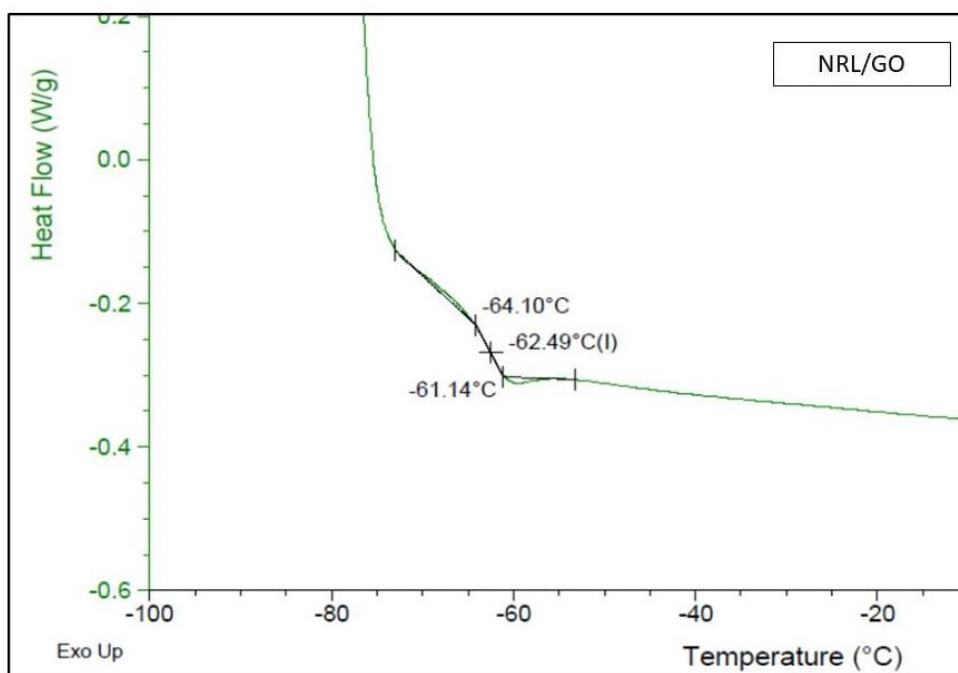


Fonte: [o autor].

Figura 61- Curva obtida por análise de DSC do compósito vulcanizado de NRL/SiO₂.

Fonte: [o autor].

Figura 62- Curva obtida por análise de DSC do compósito vulcanizado de NRL/GO.



Fonte: [o autor].

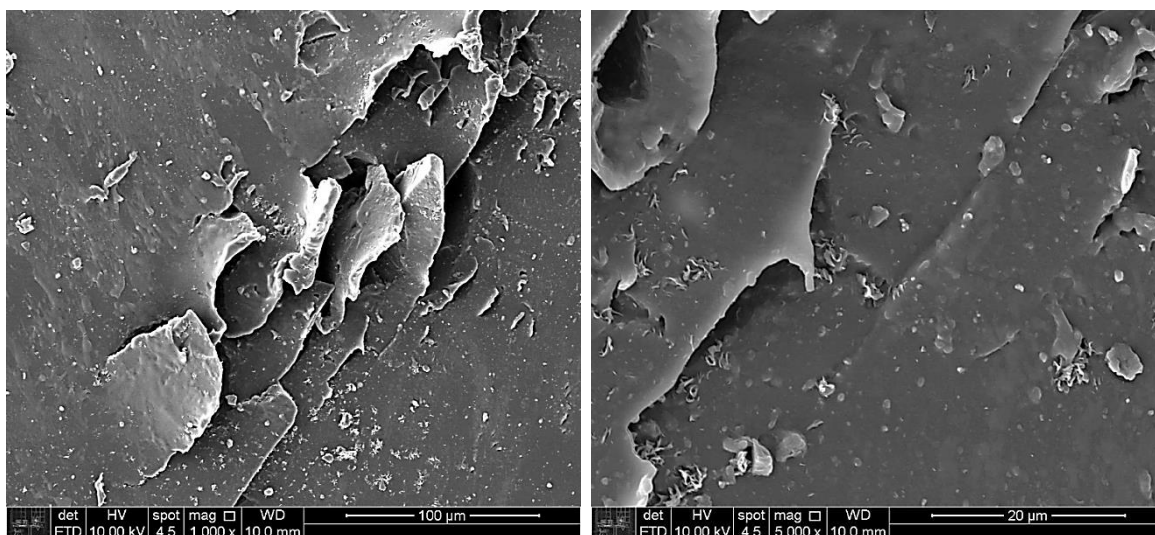
A análise de DSC evidenciou um pequeno aumento na temperatura de transição vítrea (T_g), da borracha natural em virtude da adição das cargas. Nota-se que esse efeito foi mais pronunciado para o compósito com adição de 10 phr de sílica. Com base na literatura ^[78,174], pode-se afirmar que a temperatura de transição vítrea é definida como a temperatura em que se iniciam as rotações livres internas na cadeia polimérica. Portanto, a temperatura na qual as rotações se iniciam depende da extensão e estrutura da cadeia principal, flexibilidade dos segmentos da cadeia e, o tipo e tamanho de grupos laterais ligados à cadeia principal ^[44,158]. Neste caso, a presença de partículas de sílica e GO alojadas entre as cadeias de poliisopreno pode restringir a mobilidade dessas cadeias resultando em aumento da T_g .

4.4.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS)

Foram realizadas análises de MEV e EDS na superfície de fratura de corpos de prova submetidos ao ensaio de tração do composto de NR vulcanizado e os compósitos de NR/SiO₂, NRL/GO e NRL/GO/SiO₂.

Inicialmente, na Figura 63 são mostradas as micrografias obtidas por MEV do composto vulcanizado de NR, em aumentos de 1.000 e 5.000 vezes.

Figura 63- Micrografias da amostra de NR vulcanizada, obtidas por MEV. Aumentos de 1.000 e 5.000 vezes.

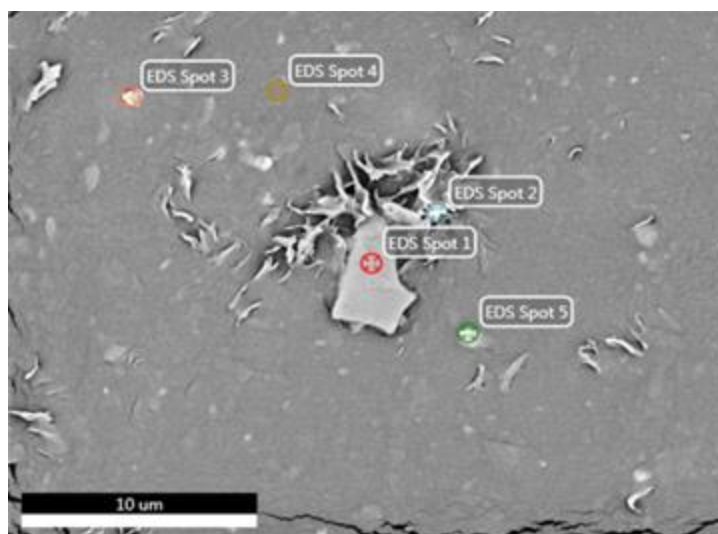


Fonte: [o autor].

As micrografias referentes ao composto de NR vulcanizado indicam a presença de partículas e aglomerados de agentes de vulcanização como o óxido de zinco e outros compostos insolúveis na borracha. Observa-se na superfície fraturada a presença de pontos de deformação e dilaceração de camadas, típica de um processo de estiramento de borracha até sua ruptura, ocasionado pelo ensaio de tração. Nota-se também, na imagem ampliada em 5000 vezes, a presença de pequenas cavidades que podem ter sido originadas por partículas desprendidas da superfície.

A seguir, são apresentados e discutidos os resultados de EDS para o composto vulcanizado de NR. A superfície analisada e a composição química semiquantitativa de pontos específicos são mostradas na Figura 64 e apresentadas na Tabela 19, respectivamente.

Figura 64- Micrografia da superfície da borracha natural vulcanizada analisada por EDS.



Fonte: [o autor].

Tabela 19- Composição química identificada por EDS de pontos específicos na superfície do composto de NR vulcanizado.

| Elemento | Spot(Ponto) (% em massa) | | | | |
|---------------|--------------------------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| C | 22,7 | 70,8 | 83,5 | 85,7 | 75,4 |
| O | 32,0 | 4,4 | 3,8 | 4,7 | 2,9 |
| Zn | 2,1 | 2,0 | 12,7 | 9,6 | 2,8 |
| N | 2,3 | * | * | * | * |
| Si | * | 5,9 | * | * | 4,1 |
| Ni | 40,9 | * | * | * | * |
| Cu | * | * | * | * | 6,5 |
| Se | * | * | * | * | 8,3 |
| S | * | 16,8 | * | * | * |
| Totais | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

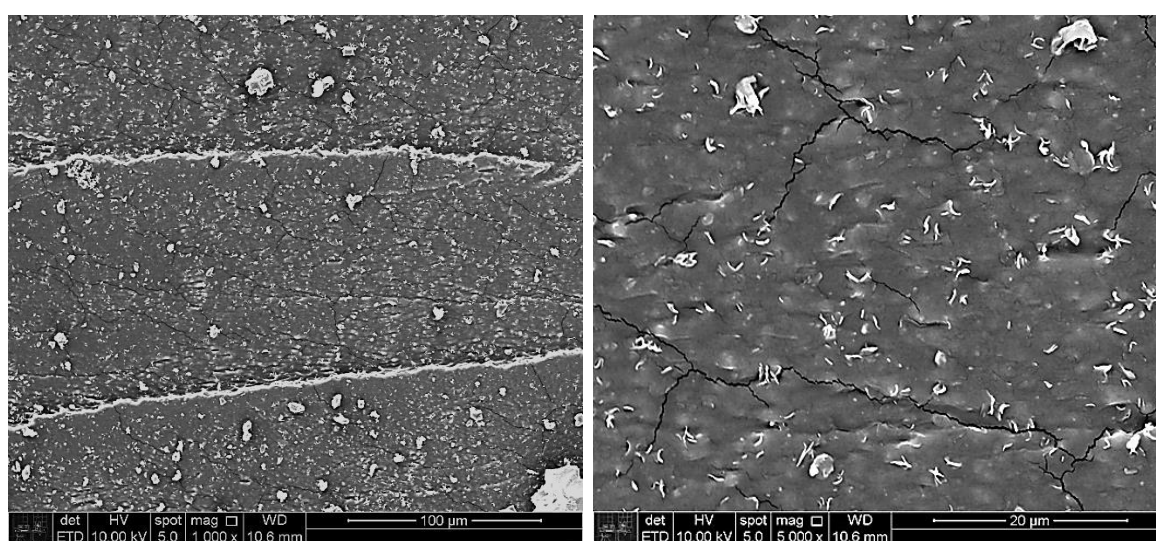
*Valor inferior a 0,01%

A análise de EDS para os cinco pontos específicos na superfície da NR confirmam a presença dos principais agentes de vulcanização adicionados à borracha. No entanto, nos pontos 1 e 5 foram identificados elementos metálicos (níquel, cobre e selênio), não comuns em formulações de borracha. Esses elementos podem ser provenientes do desgaste por abrasão dos equipamentos durante o processo de mistura mecânica. No ponto 2, identificou-se a presença de

silício que pode estar associado à contaminação por partículas de sílica, remanescente do processo de mistura mecânica em rotores ou em cilindro.

A seguir são apresentadas e discutidas as micrografias obtidas por MEV para os compósitos vulcanizados de NRL/SiO₂ obtidos pelo método L. A seguir, são apresentados e discutidos os resultados de EDS para o composto vulcanizado de NRL/SiO₂.

Figura 65- Micrografias do compósito vulcanizado de NR com 10 phr de sílica, obtido pelo método L. Aumentos de 1.000 e 5.000 vezes.



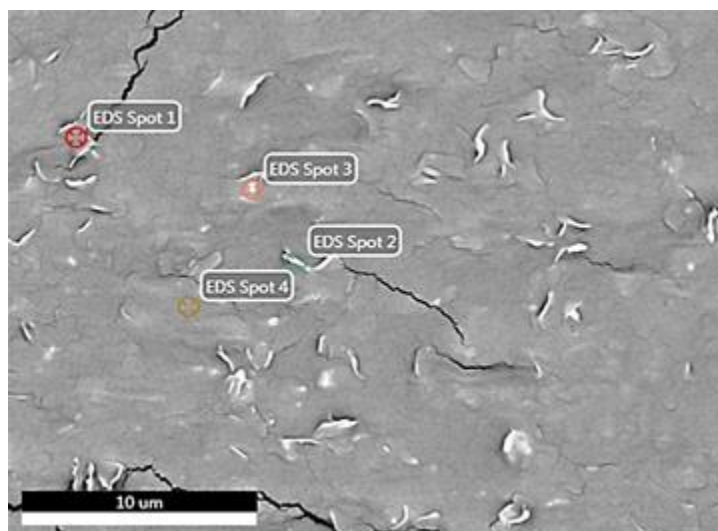
Fonte: [o autor].

Como esperado, a adição de 10 phr de sílica resultou em um aumento expressivo na quantidade de partículas presentes na superfície da NR. Observa-se um grande número de partículas finas ($< 1,0 \mu\text{m}$), dispersas homoganeamente ao longo da matriz. Acredita-se se tratar de partículas de sílica, às quais foram inseridas e dispersas na matriz de NR em meio aquoso, resultando na dispersão fina e homogênea observada.

Observam-se, em menor quantidade, grandes aglomerados formados por partículas de óxido de zinco, sílica e demais substâncias insolúveis na borracha. Por outro lado, na micrografia com aumento de 5000 vezes nota-se a presença de partículas na forma de agrupamentos de folhas dobradas. Essa morfologia pode ser associada ao óxido de zinco, uma vez que, diversos autores, tais como Oliveira, 2009 ^[186], reportaram que no processo de obtenção do óxido de zinco, as condições de síntese podem alterar a morfologia das partículas resultando em formas típicas

distintas, as quais, são comumente denominadas como, “*clusters de flores*” e nano bastões.

Figura 66- Micrografia da superfície do compósito de NR/SiO₂ vulcanizado, analisada por EDS.



Fonte: [o autor].

Tabela 20-Composição química identificada por EDS de pontos específicos na superfície do compósito de NR/SiO₂ vulcanizado.

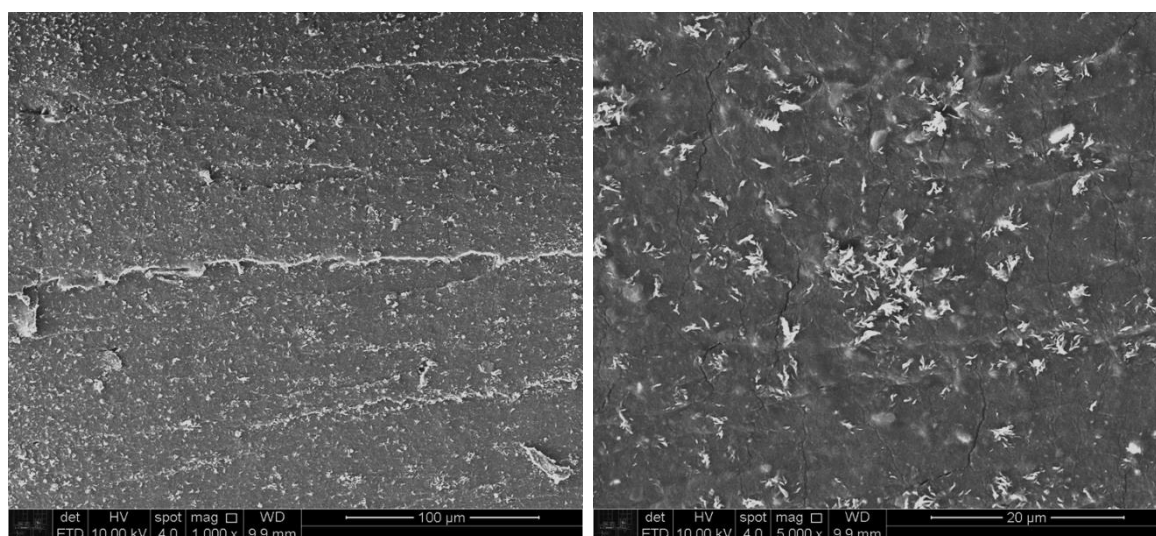
| Elemento | Spot(Ponto) (% em massa) | | | |
|---------------|--------------------------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| C | 71,7 | 73,9 | 56,6 | 76,0 |
| O | 8,3 | 9,7 | 10,6 | 6,0 |
| Zn | 4,2 | 2,4 | 24,9 | 3,5 |
| Si | 15,7 | 14,0 | 7,8 | 14,5 |
| S | * | * | * | * |
| Totais | 100 | 100 | 100 | 100 |

*Valor inferior a 0,01%

Os resultados de EDS indicam elevada presença de zinco em regiões com maior concentração de “*clusters de flores*”, evidenciando tratar-se de estruturas de óxido de zinco.

A seguir, são apresentadas e discutidas (Figura 67), as análises de MEV e EDS para os compósitos de NR/SiO₂ com adição de 1,0 phr de TESPT e com adição de DTDM em concentrações de 1,0 e 2,0 phr, ambos obtidos pelo método L.

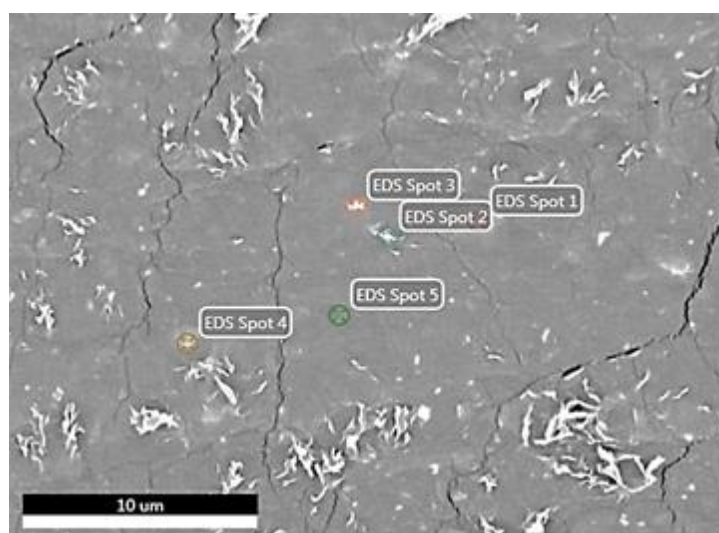
Figura 67- Micrografias do compósito vulcanizado de NR com 10 phr de sílica com adição de 1,0 phr de TESPT, obtido pelo método L. Aumentos de 1.000 e 5.000 vezes.



Fonte: [o autor].

Em relação ao compósito de NRL/SiO₂ (micrografias da Figura 65), a adição de TESPT resultou em uma dispersão de partículas mais fina e com menos aglomerados. Novamente, nota-se a presença partículas com a morfologia de “flores”, as quais podem ser associadas ao óxido de zinco.

Figura 68- Micrografia da superfície do compósito de NRL/SiO₂/TESPT analisada por EDS.



Fonte: [o autor].

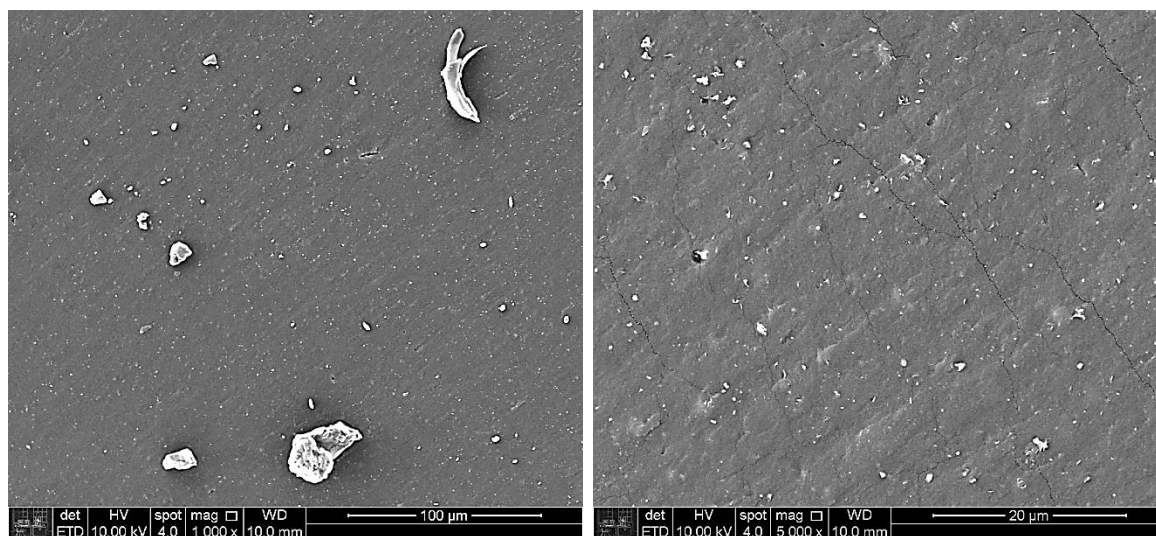
Tabela 21- Composição química identificada por EDS de pontos específicos na superfície do compósito de NR/SiO₂/TESPT vulcanizado.

| Elemento | Spot(Ponto) (% em massa) | | | | |
|---------------|--------------------------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| C | 68,6 | 68,5 | 43,3 | 70,5 | 75,1 |
| O | 16,4 | 17,0 | 15,4 | 19,1 | 8,9 |
| Zn | 6,8 | 3,9 | 35,5 | 3,3 | 1,6 |
| Si | 8,2 | 5,2 | 5,7 | 7,1 | 4,7 |
| S | * | * | * | * | 9,7 |
| Totais | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

*Valor inferior a 0,01%

Os resultados mostrados na Tabela 21 novamente confirmam a presença de zinco na estrutura de flores e também indicam uma distribuição uniforme no teor de silício, o que pode estar relacionado à melhor dispersão da sílica na matriz de NR.

Figura 69- Micrografias do compósito vulcanizado de NR com 10 phr de sílica com adição de 1,0 phr de DTDM, obtido pelo método L. Aumentos de 1.000 e 5.000 vezes.

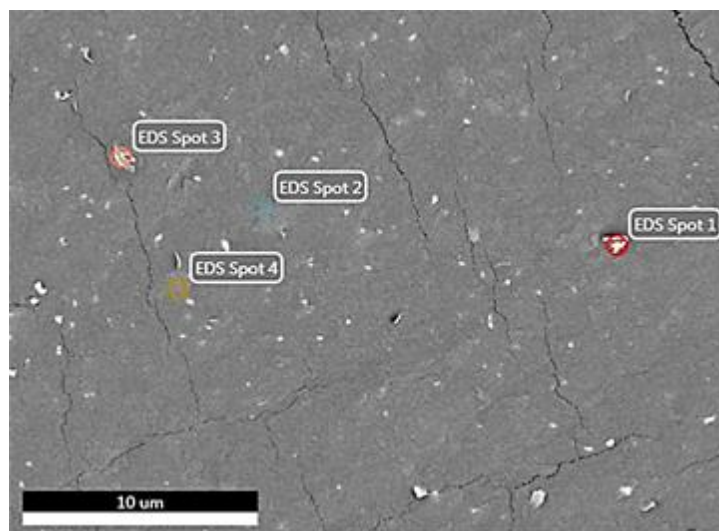


Fonte: [o autor].

Na Figura 69 são mostradas as imagens de MEV do compósito com 1,0 phr de DTDM, onde pode ser vista uma morfologia de fratura lisa e sem imperfeições pronunciadas. Isto sugere que este compósito apresenta um comportamento mais elástico, comparado aos compósitos de NR/SiO₂ e NR/SiO₂/TESPT (Figuras 65 e 67). Observa-se também que a adição de 1,0 phr de DTDM resultou em uma dispersão de partículas mais fina e homogênea do que a obtida pela adição de TESPT, indicando uma provável melhor dispersão das cargas na matriz. Na imagem

com aumento de 1000 vezes, nota-se a presença de alguns poucos aglomerados, os quais podem ter-se originado tanto de partículas de óxido de zinco que não foram totalmente desagregadas durante o processo de mistura mecânica, ou de partículas de sujeira ambiente aderidas à superfície do corpo de prova.

Figura 70- Micrografia da superfície do compósito de NR/SiO₂/DTDM-1 vulcanizado, analisada por EDS.



Fonte: [o autor].

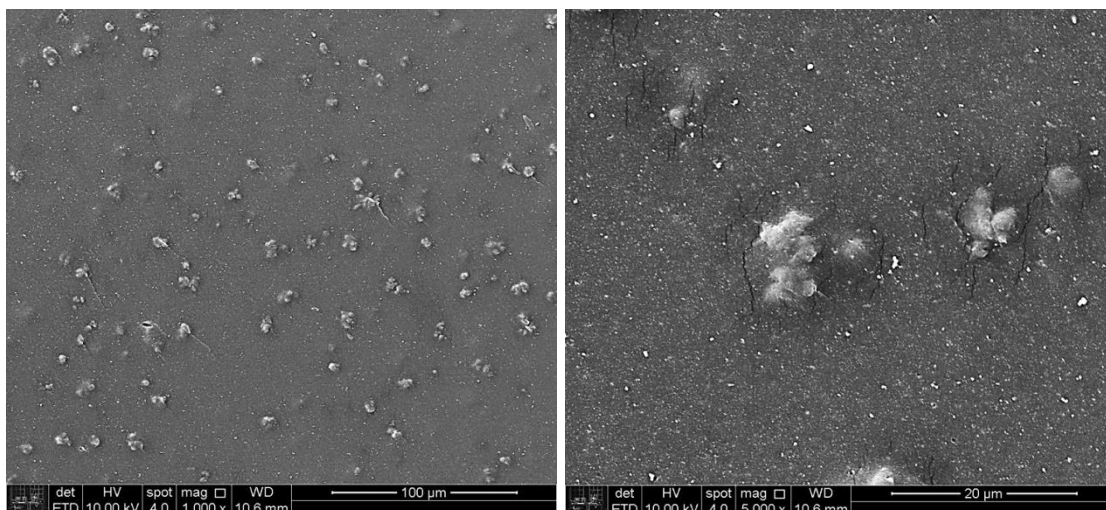
Tabela 22-Composição química identificada por EDS de pontos específicos na superfície do compósito de NR/SiO₂/DTDM-1 vulcanizado.

| Elemento | Spot(Ponto) (% em massa) | | | |
|---------------|--------------------------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| C | 61,9 | 77,4 | 60,4 | 75,8 |
| O | 7,5 | 3,9 | 15,4 | 4,6 |
| Zn | 16,4 | 2,3 | 2,3 | 2,7 |
| Si | 3,3 | 4,5 | 11,4 | 4,4 |
| S | 10,9 | 11,8 | 10,4 | 12,5 |
| Totais | 100 | 100 | 100 | 100 |

Os resultados de EDS apresentados na Tabela 22 indicam que o compósito com 1,0 phr DTDM apresenta maior concentração de enxofre comparado às composições com e sem TESPT. Este resultado pode estar relacionado com as ligações sulfídicas formadas em resultado da adição do DTDM durante o processo de mistura. Este composto contém dois átomos de enxofre em sua estrutura

química. Desse modo, tende a formar ligações mono e dissulfídicas e, conseqüentemente, um maior número de reticulações ao longo da cadeia polimérica, o que explicaria a maior quantidade e dispersabilidade do elemento enxofre.

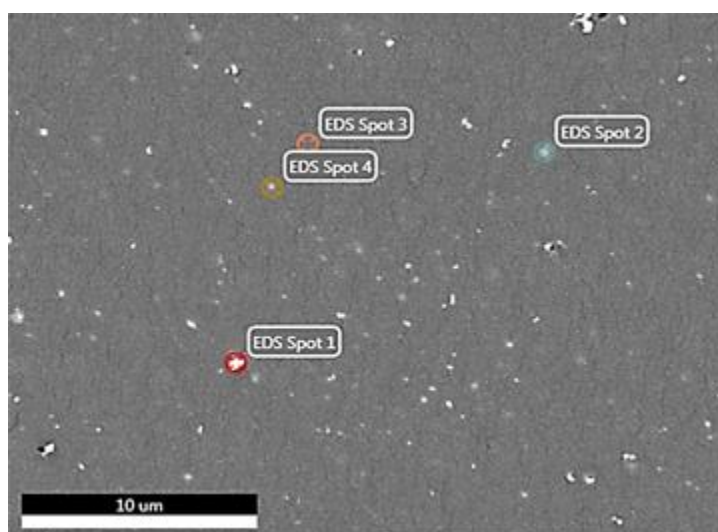
Figura 71- Micrografias do compósito vulcanizado de NR com 10 phr de sílica com adição de 2,0 phr de DTDM, obtido pelo método L. Aumentos de 1.000 e 5.000 vezes.



Fonte: [o autor].

Ao observarem-se as micrografias mostradas na Figura 71, nota-se que a adição de 2,0 phr de DTDM resultou em uma morfologia similar à observada para o compósito de NR/SiO₂ com 1,0 phr de DTDM. No entanto, o aumento no teor de DTDM favoreceu a formação de grandes aglomerados de óxido de zinco na forma de *clusters* de flores.

Figura 72- Micrografia da superfície do compósito de NR/SiO₂/DTDM-2 vulcanizado, obtida por EDS.



Fonte: [o autor].

Tabela 23- Composição química identificada por EDS de pontos específicos na superfície do compósito de NR/SiO₂/DTDM-2 vulcanizado.

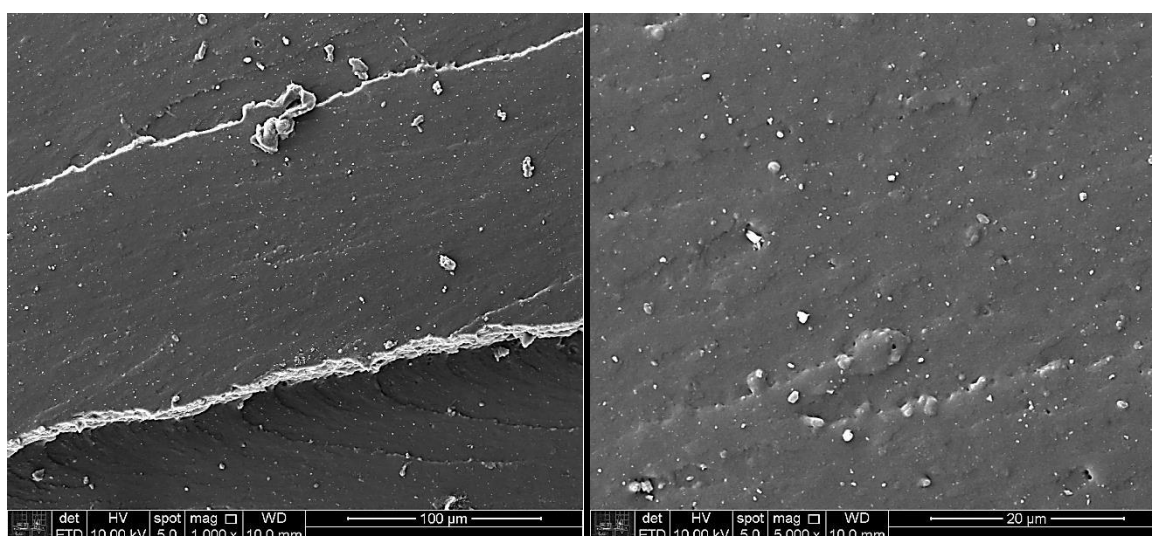
| Elemento | Spot(Ponto) (% em massa) | | | |
|---------------|--------------------------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| C | 23,9 | 54,5 | 79,1 | 68,9 |
| O | 15,0 | 6,7 | 3,8 | 5,9 |
| Zn | 61,1 | 29,8 | 2,5 | 13,2 |
| Si | * | 2,3 | 4,4 | 3,5 |
| S | * | 6,6 | 10,3 | 8,4 |
| Totais | 100 | 100 | 100 | 100 |

*Valor inferior a 0,01%

Os resultados apresentados na Tabela 23 confirmam a presença de zinco e oxigênio nas partículas identificadas nos pontos 1, 2 e 4. Por outro lado, o ponto 3, referente a uma região sem partículas evidentes, indica maior concentração de sílica e enxofre, que pode estar relacionado à melhor dispersão e interação da sílica na matriz polimérica em razão do processo de incorporação à borracha (meio aquoso) e da adição de DTDM, respectivamente.

A seguir, são mostradas na Figura 73, as micrografias obtidas para o compósito vulcanizado de NR com sílica, obtido pelo método S. Subsequentemente, mostram-se na Figura 74 e Tabela 24, os resultados de EDS da mesma região.

Figura 73- Micrografias do compósito vulcanizado de NR com 10 phr de sílica, obtido pelo método S. Aumentos de 1.000 e 5.000 vezes.

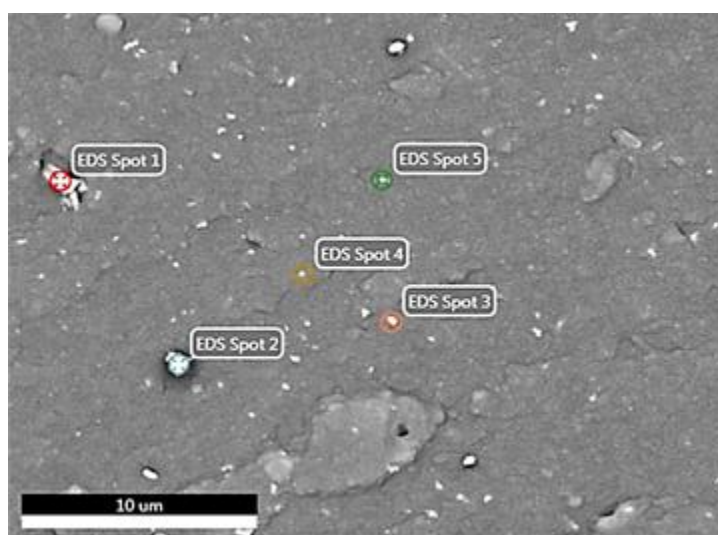


Fonte: [o autor].

As micrografias referentes ao compósito vulcanizado de NR/SiO₂ obtido pelo método S (Figura 73), apontam uma superfície de fratura mais rígida, comparada à morfologia observada para o compósito de NRL/SiO₂ obtido pelo método L. Isto sugere que o método S (adição/dispersão da sílica diretamente na borracha sólida seca), resulta em um compósito com menor elasticidade em relação ao compósito obtido com adição da sílica em meio aquoso.

Observa-se também, a presença de partículas finas e grandes aglomerados na superfície da borracha, que podem ser associados à sílica e óxido de zinco. Ademais, a imagem com ampliação de 5000 vezes evidencia a presença de cavidades que podem ter sido originadas por partículas desprendidas da superfície.

Figura 74- Micrografia da superfície do compósito vulcanizado de NR/SiO₂, obtido pelo método S, analisado por EDS.



Fonte: [o autor].

Tabela 24-Composição química identificada por EDS de pontos específicos na superfície do compósito vulcanizado de NR/SiO₂ obtido pelo método S.

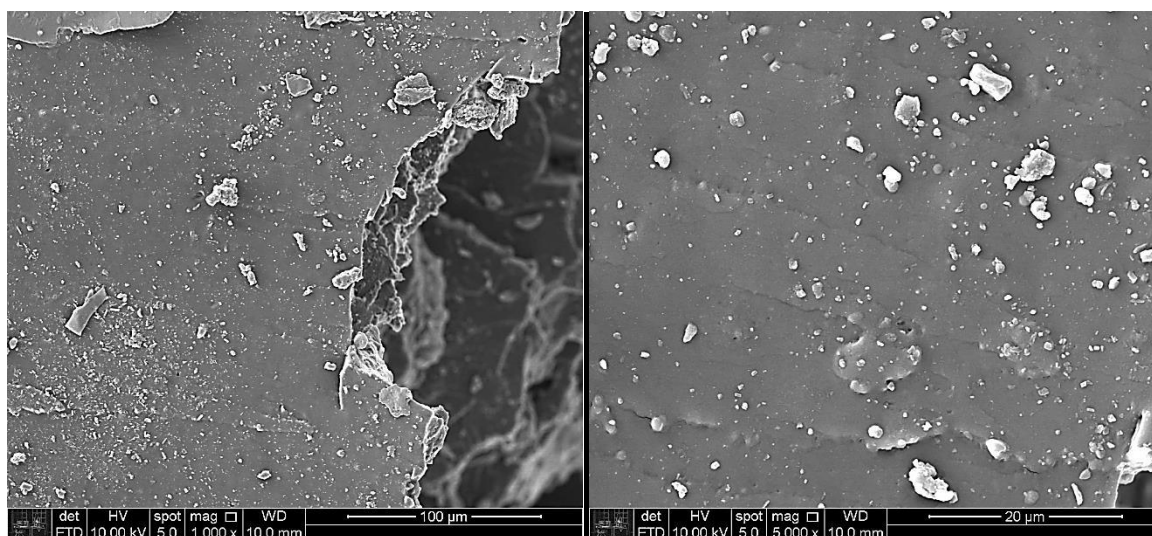
| Elemento | Spot(Ponto) (% em massa) | | | | |
|---------------|--------------------------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| C | 55,5 | 70,2 | 71,5 | 71,4 | 63,7 |
| O | 9,9 | 4,5 | 6,1 | 7,0 | 7,9 |
| Zn | 27,5 | 15,8 | 12,1 | 13,2 | 21,8 |
| Si | 7,0 | 5,3 | 10,3 | 8,6 | 6,5 |
| S | * | * | * | * | * |
| Totais | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

*Valor inferior a 0,01%

Como esperado, os grandes aglomerados identificados na superfície e analisados por EDS apresentam elevada concentração de zinco. No entanto, também se identifica a presença de silício junto a esses aglomerados. Conforme o processo de obtenção dos compósitos pelo método S, a sílica (seca) é incorporada à borracha natural em uma câmara de mistura e processada por quatro minutos. Após esse período, o óxido de zinco é adicionado e a mistura é processada por mais quatro minutos. Este procedimento pode ter relação com a presença de sílica junto aos aglomerados de óxido de zinco, uma vez que ambos foram inseridos e dispersos em uma mesma etapa e condições de processamento.

Na sequência, são apresentadas e discutidas as análises de MEV e EDS para os compósitos de NR/SiO₂ com adição de 1,0 phr de TESPT e com adição de DTDM em concentrações de 1,0 e 2,0 phr, ambos obtidos pelo método S.

Figura 75- Micrografias do compósito vulcanizado de NR com 10 phr de sílica + TESPT, obtido pelo método S. Aumentos de 1.000 e 5.000 vezes.

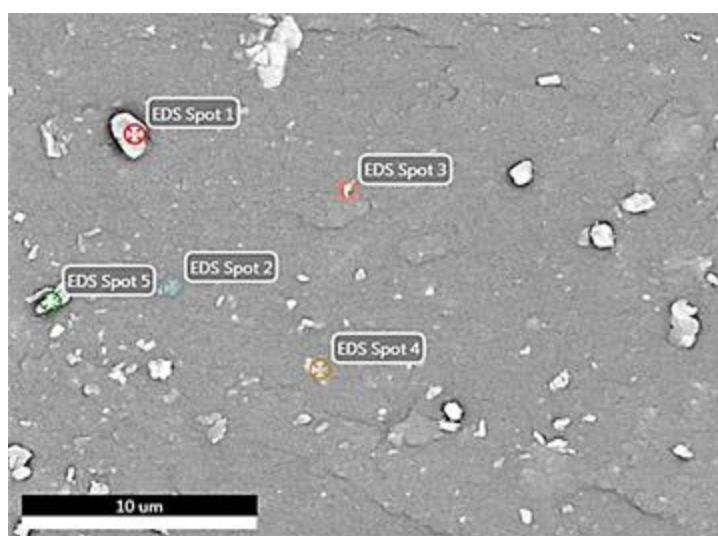


Fonte: [o autor].

Ao observarem-se as micrografias mostradas na Figura 75, nota-se que este compósito apresentou um comportamento de fratura frágil, provavelmente, devido a fatores como, o aumento da rigidez resultante da adição de TESPT e, também, em decorrência da maior concentração de grandes aglomerados de partículas, possivelmente óxido de zinco e sílica. Uma análise visual da superfície de fratura indica que não houve uma dispersão homogênea das partículas menores, resultando em uma maior concentração de carga em regiões específicas ou em pequenos aglomerados. Esta morfologia de dispersão tende a comprometer o

desempenho mecânico do compósito, pois reduz a distribuição de tensões ao longo da matriz. Além disso, a presença de grandes aglomerados induzem a concentração de tensões, podendo resultar em falha por solitação mecânica ^[78]. A seguir, mostram-se na Figura 76 e Tabela 25, os resultados de EDS dessa região.

Figura 76-Micrografia da superfície do compósito vulcanizado de NR/SiO₂, com adição de 1,0 phr de TESPT, obtido pelo método S, analisado por EDS.



Fonte: [o autor].

Tabela 25 -Composição química identificada por EDS de pontos específicos na superfície do compósito vulcanizado de NR/SiO₂/TESPT obtido pelo método S.

| Elemento | Spot(Ponto) (% em massa) | | | | |
|---------------|--------------------------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| C | 60,5 | 76,3 | 70,0 | 61,6 | 75,1 |
| O | 17,1 | 9,5 | 6,8 | 2,1 | 11,6 |
| Zn | 3,7 | 4,9 | 2,3 | 1,2 | 4,1 |
| Si | 12,2 | 9,1 | 7,4 | 3,5 | 9,2 |
| S | * | * | * | 31,5 | * |
| Mg | 0,5 | * | * | * | * |
| Al | 3,8 | * | * | * | * |
| Ca | 2,2 | * | * | * | * |
| Fe | * | * | 12,9 | * | * |
| Totais | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

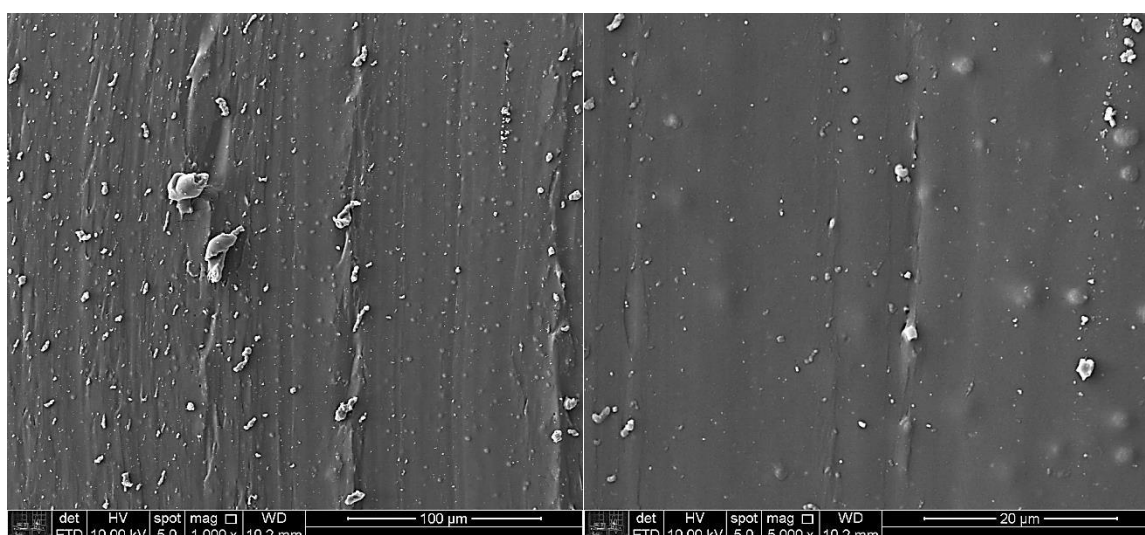
*Valor inferior a 0,01%

A análise de EDS (Tabela 25) indica a presença de silício nos aglomerados, confirmando a hipótese de que se tratam de aglomerados de sílica. Ademais, nos

pontos 1 e 3 foram identificados elementos metálicos não comuns em formulações de borracha. Novamente, esses elementos podem ser originários do desgaste por abrasão entre componentes metálicos durante o processo de mistura mecânica. No ponto 4, identificou-se a presença de uma partícula contendo um teor expressivo de enxofre, a qual pode ter sido originada por uma má dispersão pontual durante o processo de mistura mecânica em cilindro.

A seguir, são mostradas nas Figuras 77 e 78, respectivamente, as análises de MEV e EDS para os compósitos de NR/SiO₂ com adição de 10 phr de sílica e 1,0 phr de DTDM, obtidos pelo método S. Os valores da composição química identificada por EDS são apresentados na Tabela 26.

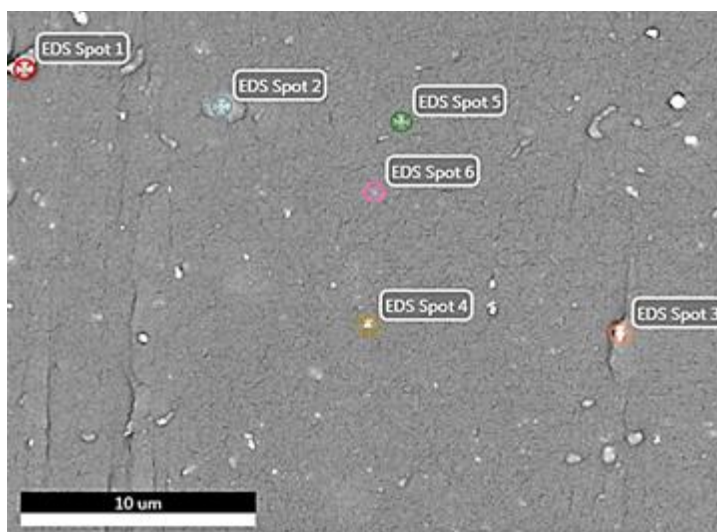
Figura 77- Micrografias do compósito vulcanizado de NR com 10 phr de sílica com adição de 1,0 phr de DTDM, obtido pelo método S. Aumentos de 1.000 e 5.000 vezes.



Fonte: [o autor].

As imagens obtidas por MEV da superfície de fratura do compósito de NR/SiO₂ com adição de 1,0 phr de DTDM exibem uma superfície lisa com regiões alongadas no sentido da tração à que o material foi submetido durante o ensaio. Isto sugere um comportamento mais elástico, comparado ao compósito com TESPT. Observa-se a presença de pequenos aglomerados de partículas sólidas e uma fina dispersão de partículas menores.

Figura 78-Micrografia da superfície do compósito vulcanizado de NR/SiO₂, com adição de 1,0 phr de DTDM, obtido pelo método S, analisado por EDS.



Fonte: [o autor].

Tabela 26- Composição química identificada por EDS de pontos específicos na superfície do compósito vulcanizado de NR/SiO₂/DTDM-1 obtido pelo método S.

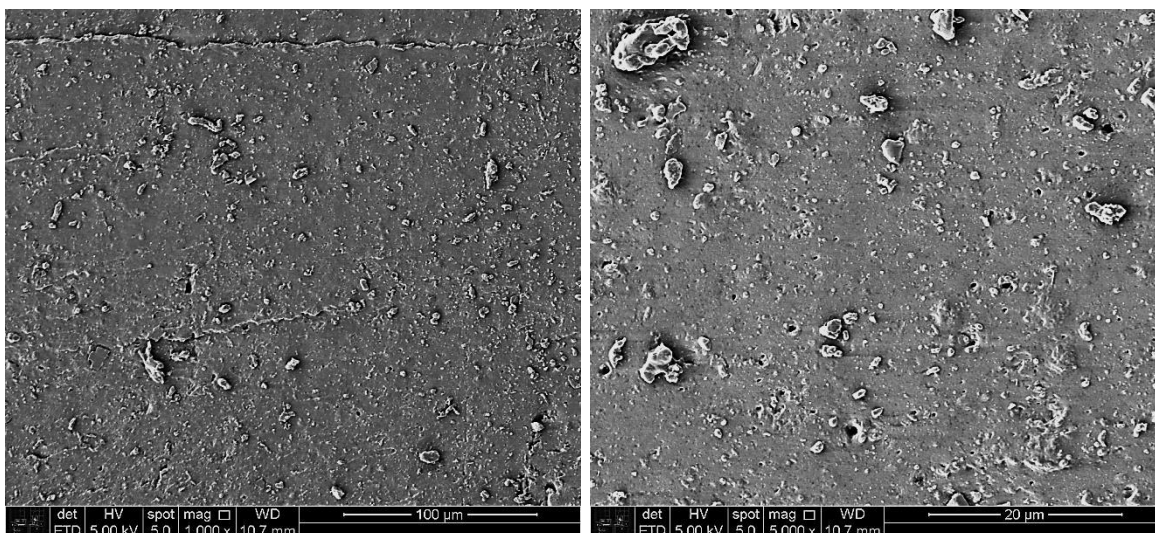
| Elemento | Spot(Ponto) (% em massa) | | | | | |
|---------------|--------------------------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| C | 75,6 | 77,9 | 83,0 | 5,1 | 48,4 | 78,1 |
| O | 3,1 | 8,9 | 7,5 | 10,3 | 8,3 | 6,0 |
| Zn | 2,0 | 13,2 | 2,7 | 31,2 | 40,4 | 9,1 |
| Si | 4,6 | * | 6,8 | 4,3 | 1,8 | 6,8 |
| S | 14,7 | * | * | * | * | * |
| Totais | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

*Valor inferior a 0,01%

Com base nos valores apresentados na Tabela 26, nota-se que as partículas identificadas são constituídas predominantemente por sílica e enxofre (ponto 1); sílica e óxido de zinco (pontos 3, 4 e 6); e óxido de zinco (pontos 2 e 5).

A seguir, são mostradas nas Figuras 79 e 80, respectivamente, as análises de MEV e EDS para os compósitos de NR/SiO₂ com adição de 10 phr de sílica e 2,0 phr de DTDM, obtidos pelo método S. Os valores da composição química identificada por EDS são apresentados na Tabela 27.

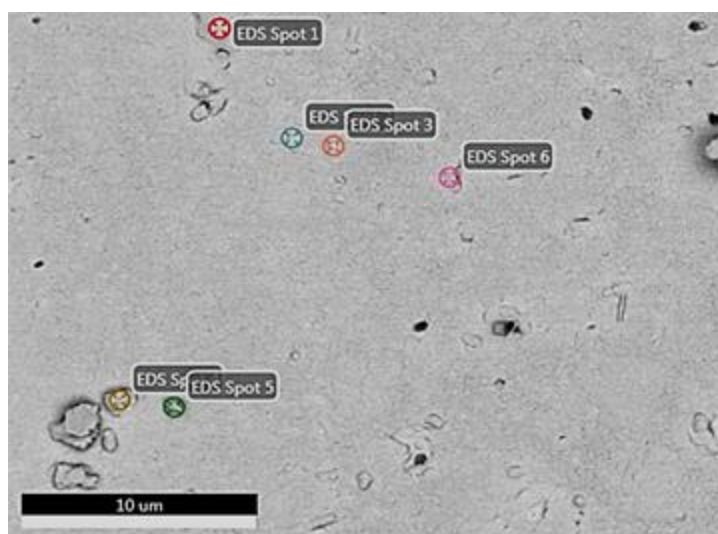
Figura 79- Micrografias do compósito vulcanizado de NR com 10 phr de sílica com adição de 2,0 phr de DTDM, obtido pelo método S. Aumentos de 1.000 e 5.000 vezes.



Fonte: [o autor].

Observa-se que o compósito com 2,0 phr de DTDM (Figura 79), apresenta maior quantidade de partículas e de aglomerados, em relação ao composto com 1,0 phr desse composto. Também nota-se a presença de diversas cavidades ocasionadas pelo destacamento de partículas. Tais fatores sugerem que a maior quantidade de DTDM contribuiu para a formação de aglomerados de sílica e óxido de zinco.

Figura 80- Micrografia da superfície do compósito vulcanizado de NR/SiO₂, com adição de 2,0 phr de DTDM, obtido pelo método S, analisado por EDS.



Fonte: [o autor].

Tabela 27- Composição química identificada por EDS de pontos específicos na superfície do compósito vulcanizado de NR/SiO₂/DTDM-2 obtido pelo método S.

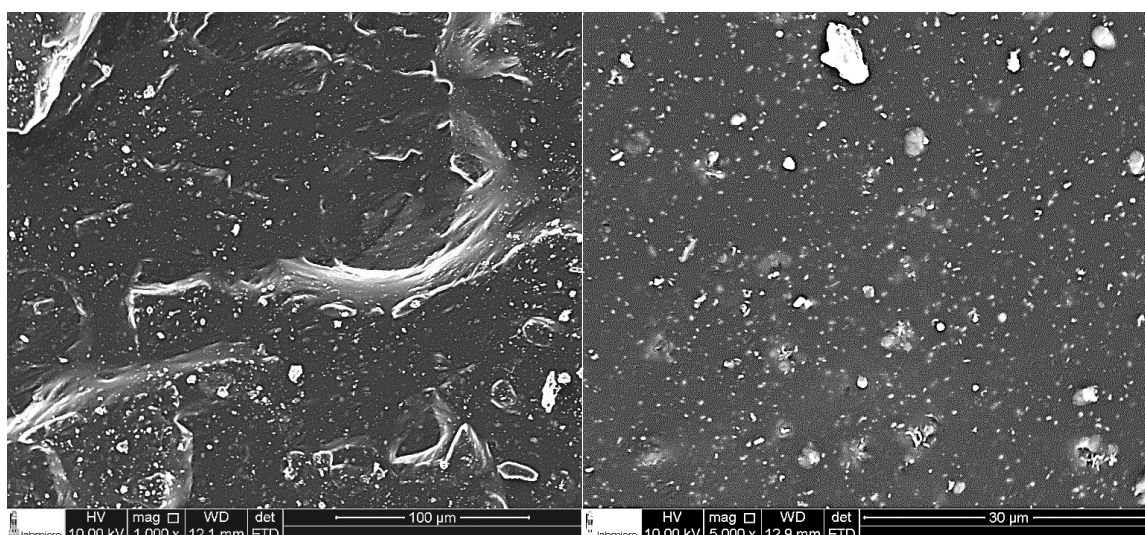
| Elemento | Spot(Ponto) (% em massa) | | | | | |
|---------------|--------------------------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| C | 81,0 | 54,9 | 91,2 | 77,9 | 75,5 | 76,3 |
| O | 19,0 | 28,5 | 8,8 | 21,1 | 19,7 | 9,4 |
| Zn | * | 3,5 | * | 1,0 | 4,8 | 14,3 |
| Si | * | 13,1 | * | * | * | * |
| S | * | * | * | * | * | * |
| Totais | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

*Valor inferior a 0,01%

De acordo com os valores obtidos por EDS dos pontos selecionados, reportados na Tabela 27, como já era antecipado, os aglomerados investigados são, em maior parte, constituídos por sílica (ponto 2) e óxido de zinco (pontos 5 e 6).

A seguir, são mostradas na Figura 81, as micrografias obtidas para o compósito vulcanizado de NR com adição de 1,0 phr de óxido de grafeno, obtido pelo método A. Subsequentemente, são apresentados e discutidos os resultados de EDS para esse compósito.

Figura 81- Micrografias do compósito de NR com 1,0 phr de GO obtido pelo método L. Aumentos de 1.000 e 5.000 vezes.

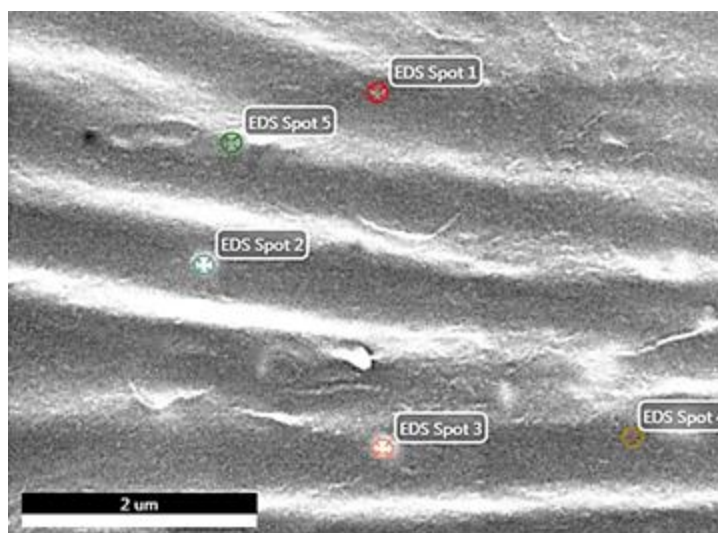


Fonte: [o autor].

Observa-se na Figura 81, que a incorporação do GO resultou em uma morfologia com aspecto menos rugoso e a presença de pequenos domínios. Não foi possível a identificação precisa das partículas de GO dispersas na borracha, devido

à falta de diferenciação de composição química com a borracha. Entretanto, supõe-se que tais partículas estejam concentradas nos pequenos domínios, formando uma rede segregada ao redor dos domínios de borracha.

Figura 82- Micrografia da superfície do compósito vulcanizado de NRL/GO analisada por EDS.



Fonte: [o autor].

Tabela 28- Composição química identificada por EDS de pontos específicos na superfície do compósito de NRL/GO vulcanizado.

| Elemento | Spot(Ponto) (% em massa) | | | | |
|---------------|--------------------------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| C | 45,0 | 68,4 | 83,3 | 70,3 | 70,5 |
| O | * | * | * | * | * |
| Zn | 2,4 | 19,1 | 3,4 | 17,2 | 15,6 |
| S | 6,1 | 12,5 | 13,3 | 12,5 | 13,9 |
| Au | 46,3 | * | * | * | * |
| Totais | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

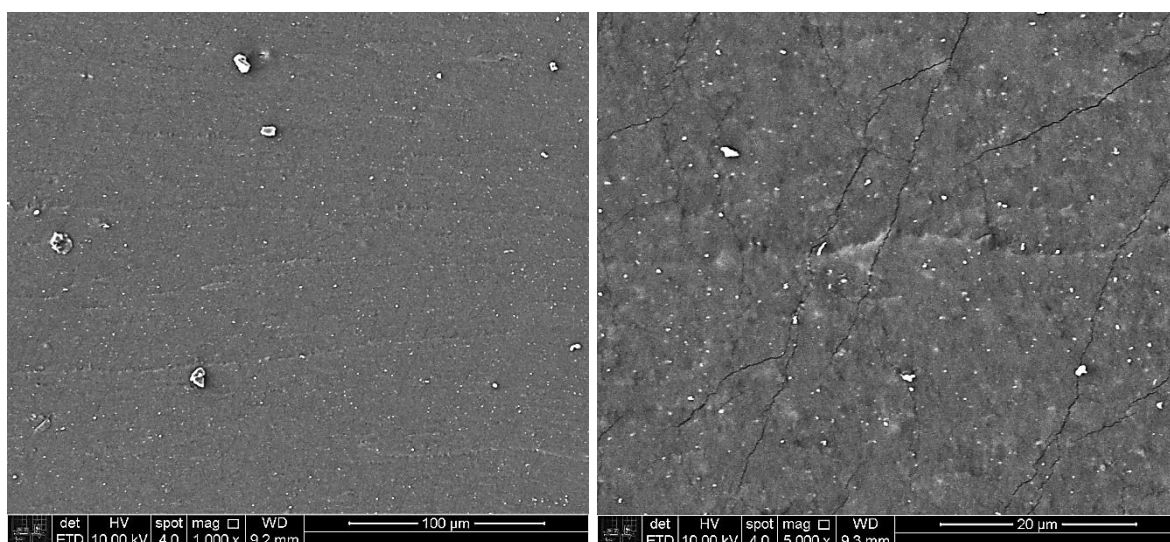
*Valor inferior a 0,01%

Os resultados da análise semiquantitativa obtida por EDS dos pontos especificados confirmam a presença dos agentes de vulcanização (zinco e enxofre) e também o elemento carbono. No entanto, devido à composição química do GO e do poliisopreno (NR), constituídos predominantemente por carbono, não foi possível por meio dessa análise, diferenciar as estruturas gráficas da matriz elastomérica.

Na Tabela 28, observa-se, no ponto 1, a presença de grande concentração do elemento ouro. Isto se deve ao acúmulo desse elemento nesse ponto durante o processo de recobrimento da superfície analisada com uma camada nanométrica de ouro, necessária para a dispersão do feixe de elétrons durante a análise de MEV.

A seguir, são mostradas na Figura 83 as micrografias obtidas para o compósito híbrido vulcanizado de NR com adição de 1,0 phr óxido de grafeno e 10 phr de sílica, obtidos pelo método L.

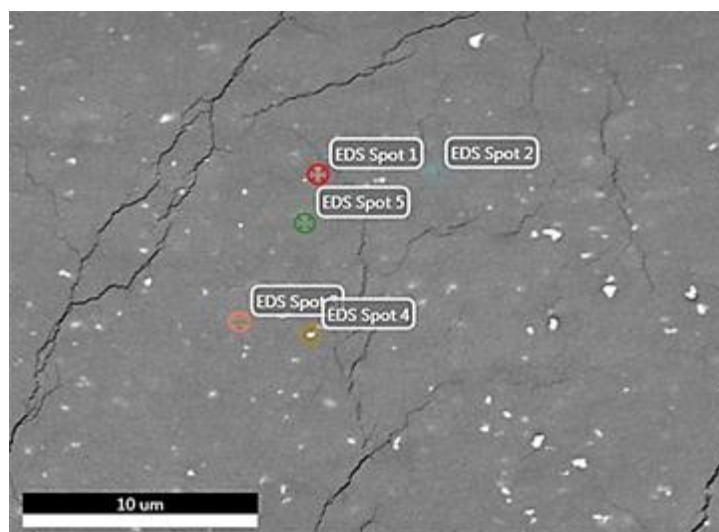
Figura 83- Micrografias do compósito híbrido vulcanizado de NR com 1,0 phr de GO e 10 phr de sílica. Aumentos de 1.000 e 5.000 vezes.



Fonte: [o autor].

As imagens de MEV do compósito de NRL/GO com 10 phr de sílica mostram uma morfologia de fratura lisa e sem grandes imperfeições. Nota-se que a distribuição de partículas é fina e homogênea, com poucos aglomerados. Este comportamento pode estar associado ao método de obtenção do compósito, uma vez que as cargas foram dispersas em meio aquoso e inseridas à NR na fase de látex.

Figura 84- Micrografia da superfície do compósito vulcanizado de NRL/GO/SiO₂ analisada por EDS.



Fonte: [o autor].

Tabela 29- Composição química identificada por EDS de pontos específicos na superfície do compósito de NRL/GO/SiO₂ vulcanizado.

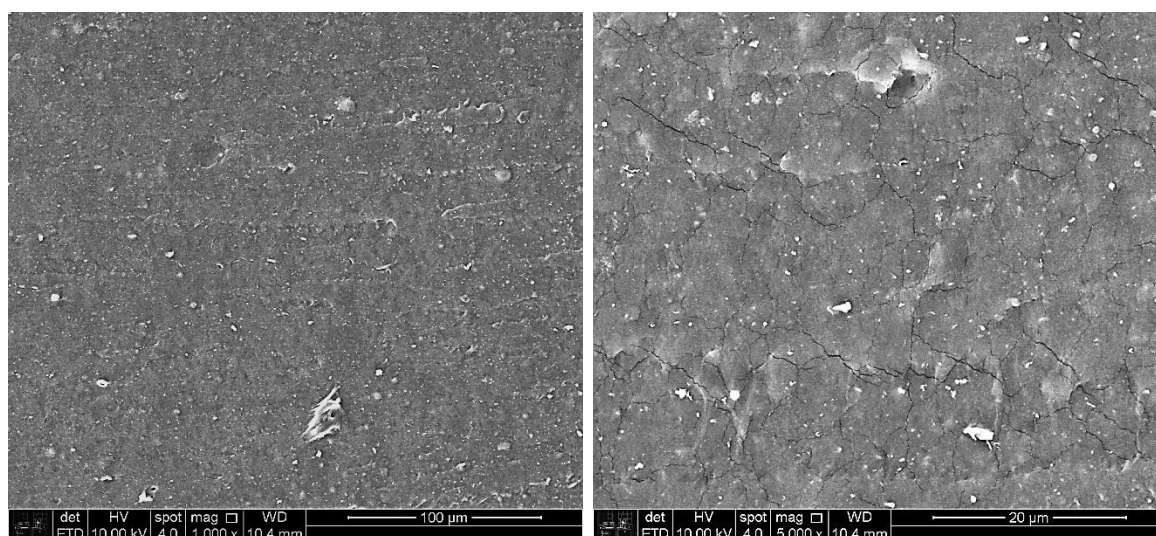
| Elemento | Spot(Ponto) (% em massa) | | | | |
|---------------|--------------------------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| C | 75,6 | 82,5 | 80,3 | 71,9 | 79,2 |
| O | 5,3 | 7,1 | 3,5 | 6,4 | 3,4 |
| Zn | 3,1 | 3,5 | 1,7 | 7,6 | 1,8 |
| Si | 4,6 | 6,9 | 4,3 | 4,0 | 4,7 |
| S | 11,4 | * | 10,2 | 10,0 | 10,9 |
| Totais | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

*Valor inferior a 0,01%

De acordo com os valores obtidos por EDS dos pontos selecionados, reportados na Tabela 29, as partículas investigadas são, em sua maior parte, constituídos por sílica e óxido de zinco, além de aglomerados de enxofre.

A seguir, são mostradas nas Figuras 85 e 86, respectivamente, as micrografias obtidas para os compósitos híbridos vulcanizados de NRL/GO/SiO₂/TESPT e NRL/GO/SiO₂/DTDM. Após isso, apresentam-se os resultados de EDS para ambos os compósitos.

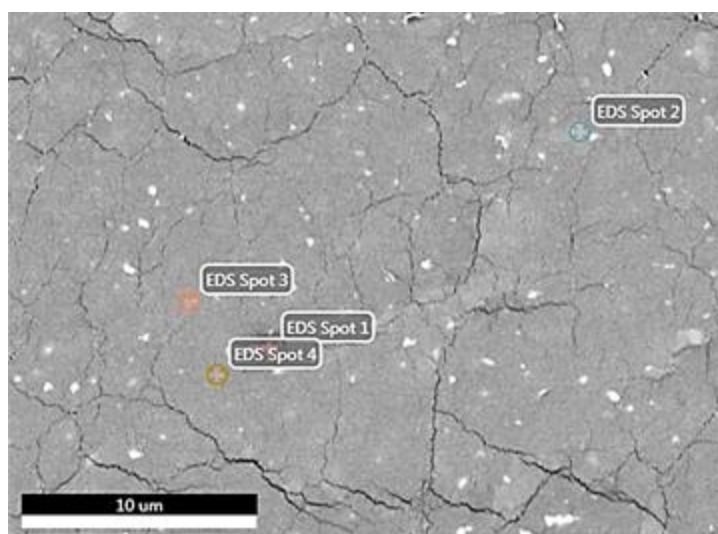
Figura 85- Micrografias do compósito híbrido vulcanizado de NR com 1,0 phr de GO e 10 phr de sílica com adição de 1,0 phr de TESPT. Aumentos de 1.000 e 5.000 vezes.



Fonte: [o autor].

Nota-se que a adição de TESPT ao compósito de NRL/GO/SiO₂ não resultou em alterações na morfologia da superfície de fratura. As imagens exibem uma superfície lisa com regiões alongadas, evidenciando um comportamento dúctil frente ao ensaio de tração e dispersão fina e homogênea das partículas com poucos aglomerados na região analisada.

Figura 86- Micrografia da superfície do compósito vulcanizado de NRL/GO/SiO₂/TESPT analisada por EDS.



Fonte: [o autor].

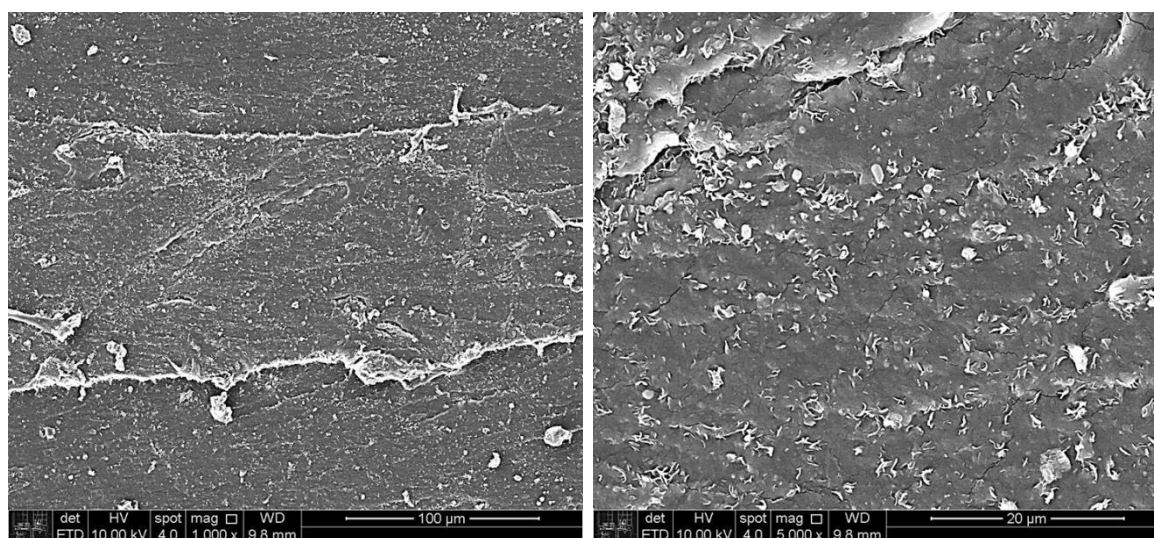
Tabela 30- Composição química identificada por EDS de pontos específicos na superfície do compósito de NRL/GO/SiO₂/TESPT vulcanizado.

| Elemento | Spot(Ponto) (% em massa) | | | |
|---------------|--------------------------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| C | 65,7 | 77,6 | 72,9 | 78,1 |
| O | 8,3 | 8,9 | 7,3 | 4,2 |
| Zn | 0,8 | 6,8 | 2,1 | 2,6 |
| Si | 6,0 | 6,6 | 5,9 | 4,3 |
| S | 19,2 | * | 11,7 | 10,8 |
| Totais | 100 | 100 | 100 | 100 |

*Valor inferior a 0,01%

Com base nos valores apresentados na Tabela 30, nota-se que as partículas investigadas são em maior parte constituídas por aglomerados de enxofre que não foram totalmente dispersos durante o processo de mistura, à exceção da região analisada no ponto 2, a qual sugere a presença de sílica e óxido de zinco.

Figura 87-Micrografias do compósito híbrido vulcanizado de NR com 1,0 phr de GO e 10 phr de sílica com adição de 2,0 phr de DTDM. Aumentos de 1.000 e 5.000 vezes.

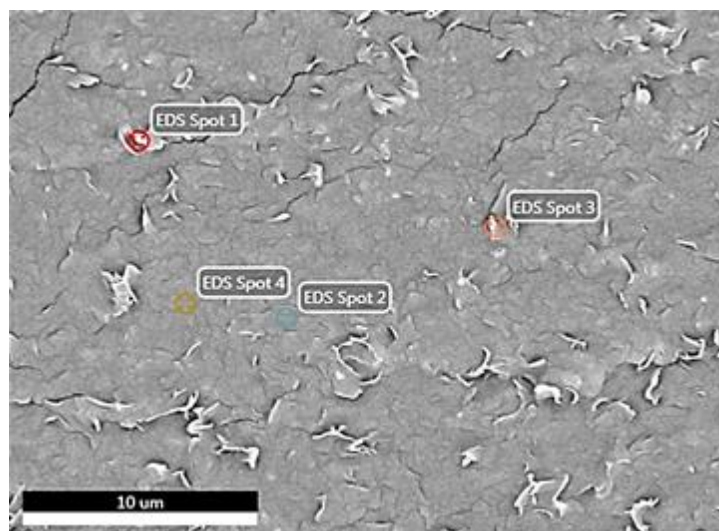


Fonte: [o autor].

Análogo ao comportamento observado para os compósitos de NR/SiO₂ com adição de 2,0 phr de DTDM, ilustrado nas micrografias apresentadas na Figura 73 (método L) e na Figura 79 (método S), o maior teor de DTDM resultou em maior rigidez da borracha, como evidenciado na morfologia de fratura observada. Além disso, parece também favorecer a aglomeração de partículas, principalmente de

óxido de zinco, evidenciado na forma de “clusters de flores”, visíveis na micrografia com aumento de 5000 vezes.

Figura 88- Micrografia da superfície do compósito NRL/GO/SiO₂/DTDM analisada por EDS.



Fonte: [o autor].

Tabela 31- Composição química identificada por EDS de pontos específicos na superfície do compósito de NRL/GO/SiO₂/DTDM vulcanizado.

| Elemento | Spot(Ponto) (% em massa) | | | |
|---------------|--------------------------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| C | 76,9 | 74,2 | 74,9 | 79,7 |
| O | 10,4 | 3,5 | 3,9 | 6,2 |
| Zn | 5,3 | 2,5 | 2,1 | 4,8 |
| Si | 7,5 | 4,8 | 4,6 | 9,3 |
| S | * | 15,0 | 14,5 | * |
| Totais | 100 | 100 | 100 | 100 |

*Valor inferior a 0,01%

Os resultados obtidos por EDS reportados na Tabela 31 indicam maior concentração de sílica e óxido de zinco nos pontos 1 e 4. Por outro lado, os pontos 2 e 3 evidenciam uma elevada quantidade de enxofre junto aos elementos silício e zinco, em regiões sem aglomerados aparentes. Isto sugere que o enxofre pode estar altamente disperso na forma de ligações mono e dissulfídicas, resultando em maior densidade de reticulações ao longo da cadeia polimérica e maior interação com as cargas presentes.

4.4.5. *Propriedades Mecânicas*

O desempenho mecânico de um compósito elastomérico depende de diversos fatores, como as propriedades inerentes à borracha e o grau de reticulação, o tipo, a concentração e a morfologia de dispersão das cargas e suas interações físico-químicas com a matriz [2,78,100]. Portanto, a interpretação dos valores obtidos na caracterização mecânica de um compósito elastomérico deve ser ponderada com base em análises de caracterização física, química e morfológica.

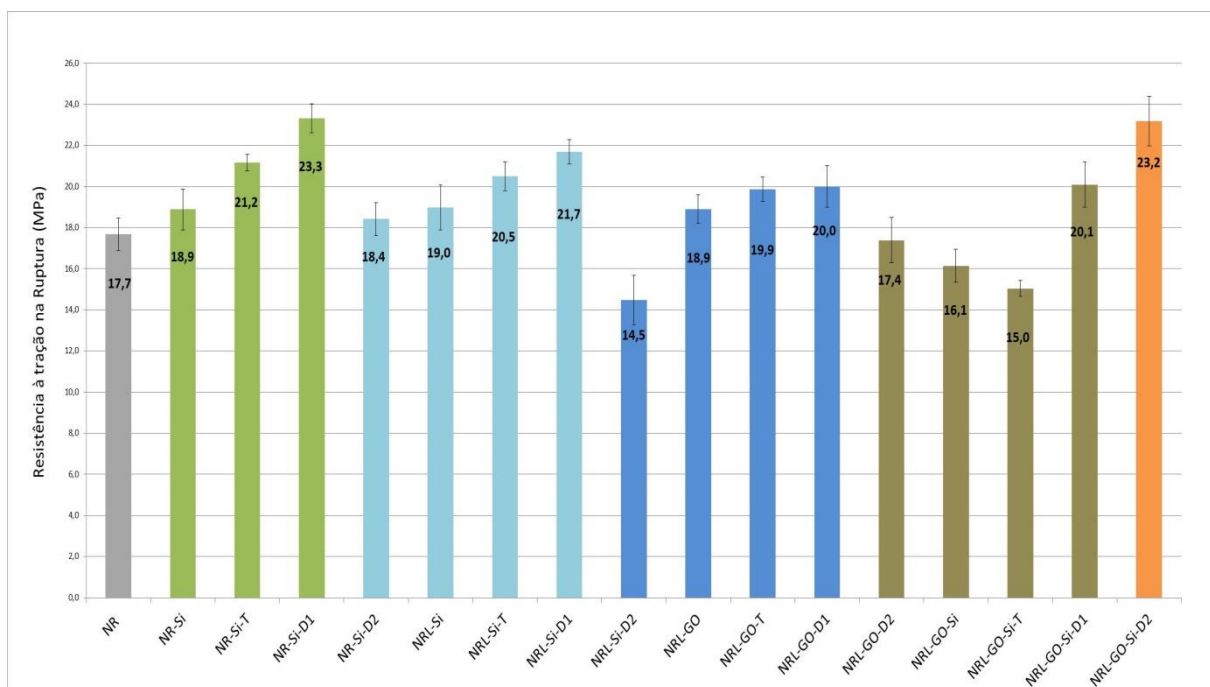
As propriedades mecânicas dos compostos vulcanizados de NR e dos compósitos de NR com adição de sílica e óxido de grafeno foram avaliadas por ensaio de resistência à tração, resistência ao rasgo e dureza. Uma compilação dos resultados obtidos é apresentada na Tabela 32. Subsequentemente, os resultados são apresentados por meio de histogramas, seguido de discussão acerca dos valores obtidos.

Tabela 32- Valores obtidos para as propriedades mecânicas dos compostos vulcanizados de NR e para os compósitos vulcanizados de NR com sílica e GO.

| Composição | Resistência à tração na ruptura (MPa) | Módulo a 100% (MPa) | Módulo a 200% (MPa) | Módulo a 300% (MPa) | Alongamento máximo (%) | Resistência ao rasgo (N/mm) | Dureza (Shore A) |
|--------------|---------------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|------------------------|-----------------------------|------------------|
| NR | 17,7 ±0,8 | 0,5 ±0,1 | 0,8 ±0,1 | 1,2 ±0,1 | 658 ±28 | 26,7 ±1,2 | 34 ±1 |
| NR-Si | 18,9 ±1,0 | 0,7 ±0,1 | 1,2 ±0,1 | 1,8 ±0,2 | 595 ±59 | 28,6 ±2,3 | 37 ±1 |
| NR-Si-T | 21,2 ±0,4 | 0,8 ±0,1 | 1,2 ±0,1 | 1,9 ±0,1 | 563 ±66 | 30,1 ±1,9 | 39 ±1 |
| NR-Si-D1 | 23,3 ±0,7 | 1,2 ±0,1 | 2,1 ±0,1 | 3,5 ±0,3 | 556 ±44 | 32,3 ±1,6 | 43 ±1 |
| NR-Si-D2 | 18,4 ±0,8 | 1,3 ±0,1 | 2,3 ±0,2 | 3,7 ±0,3 | 533 ±35 | 44,9 ±2,9 | 48 ±1 |
| NRL-Si | 19,0 ±1,1 | 0,7 ±0,1 | 1,2 ±0,1 | 1,8 ±0,1 | 605 ±43 | 31,1 ±1,0 | 39 ±1 |
| NRL-Si-T | 20,5 ±0,7 | 0,8 ±0,1 | 1,3 ±0,1 | 2,0 ±0,1 | 526 ±66 | 30,9 ±2,5 | 38 ±1 |
| NRL-Si-D1 | 21,7 ±0,6 | 1,1 ±0,1 | 2,0 ±0,1 | 3,2 ±0,2 | 500 ±49 | 36,2 ±2,3 | 44 ±1 |
| NRL-Si-D2 | 14,5 ±1,2 | 1,2 ±0,1 | 2,3 ±0,2 | 3,8 ±0,2 | 487 ±33 | 38,5 ±0,6 | 49 ±1 |
| NRL-GO | 18,9 ±0,7 | 0,7 ±0,1 | 1,1 ±0,1 | 1,6 ±0,1 | 568 ±67 | 26,5 ±1,7 | 38 ±1 |
| NRL-GO-T | 19,9 ±0,6 | 0,7 ±0,1 | 1,2 ±0,1 | 1,8 ±0,1 | 609 ±38 | 27,8 ±1,3 | 36 ±1 |
| NRL-GO-D1 | 20,0 ±1,0 | 0,8 ±0,1 | 1,3 ±0,1 | 1,9 ±0,1 | 667 ±24 | 31,2 ±2,3 | 38 ±1 |
| NRL-GO-D2 | 17,4 ±1,1 | 0,9 ±0,1 | 1,6 ±0,1 | 1,6 ±0,1 | 568 ±26 | 32,4 ±1,6 | 39 ±1 |
| NRL-GO-Si | 16,1 ±0,8 | 0,6 ±0,1 | 1,1 ±0,1 | 1,8 ±0,2 | 693 ±66 | 28,0 ±2,3 | 43 ±1 |
| NRL-GO-Si-T | 15,0 ±0,4 | 0,6 ±0,1 | 1,0 ±0,1 | 1,6 ±0,1 | 733 ±18 | 26,0 ±2,0 | 45 ±1 |
| NRL-GO-Si-D1 | 20,7 ±1,1 | 0,7 ±0,1 | 1,4 ±0,1 | 2,3 ±0,2 | 621 ±64 | 32,7 ±2,4 | 48 ±1 |
| NRL-GO-Si-D2 | 22,1 ±0,9 | 1,0 ±0,1 | 1,8 ±0,1 | 3,0 ±0,2 | 604 ±34 | 37,5 ±1,3 | 52 ±1 |

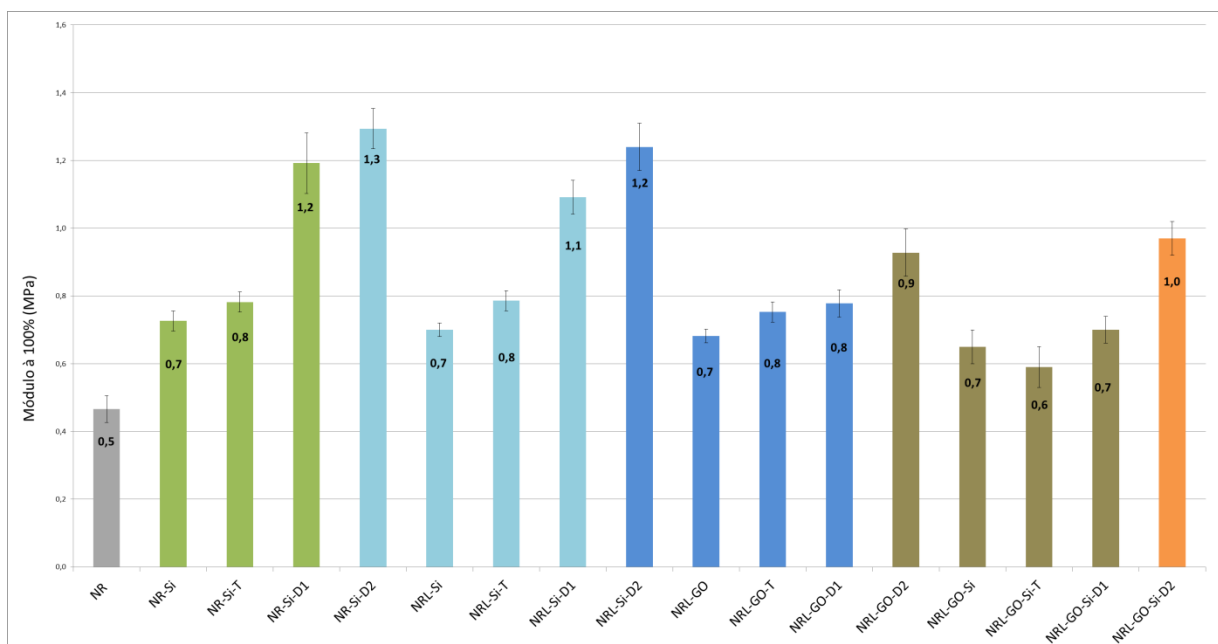
Para melhor visualização e interpretação dos resultados, a seguir são apresentados de forma gráfica os valores referentes aos ensaios mecânicos realizados.

Figura 89- Histograma do ensaio de resistência à tração na ruptura.



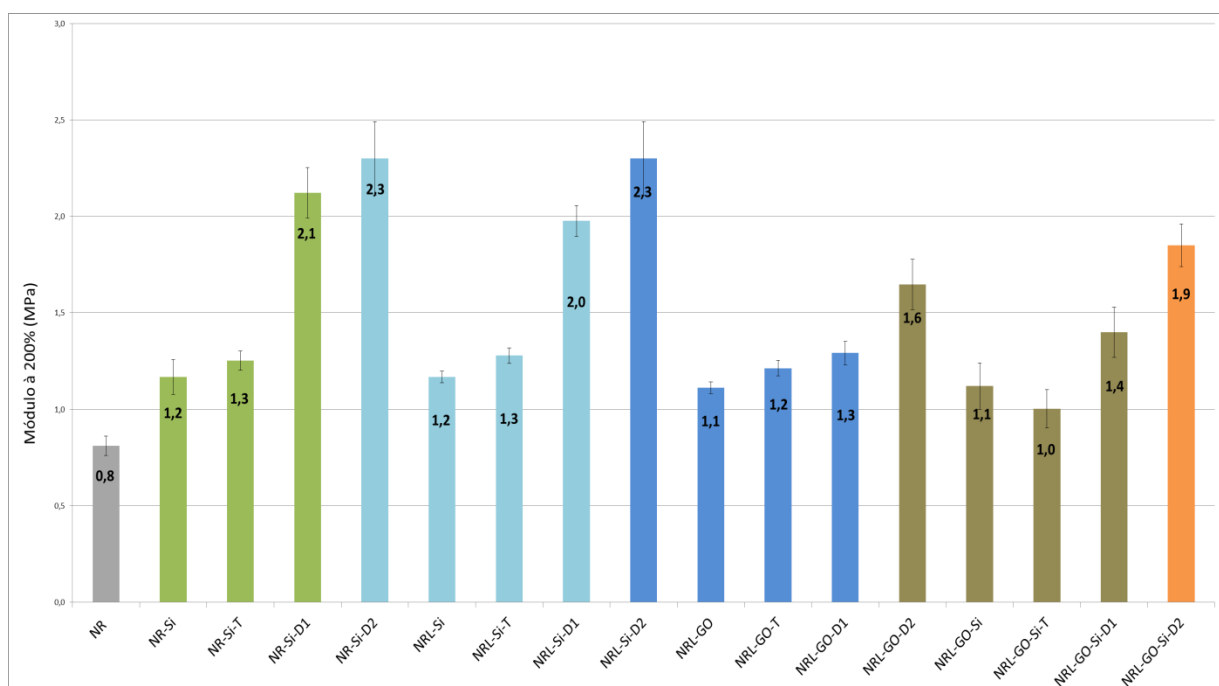
Fonte: [o autor].

Figura 90- Histograma do ensaio de resistência à tração – Módulo a 100% de deformação.



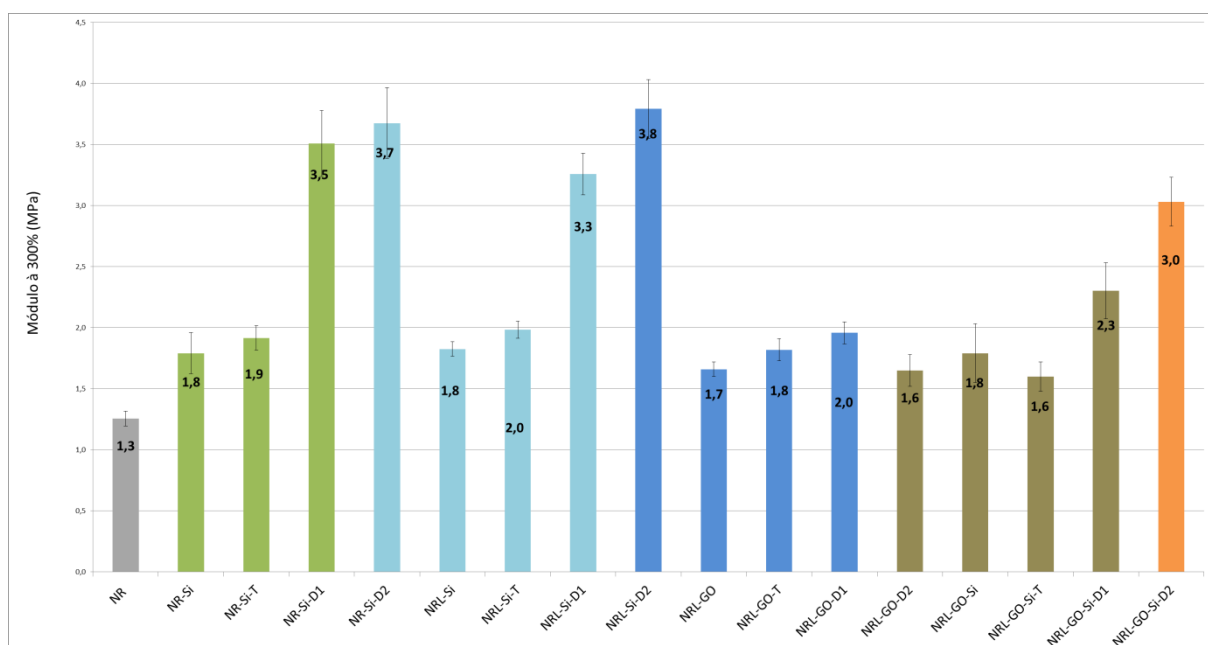
Fonte: [o autor].

Figura 91- Histograma do ensaio de resistência à tração – Módulo a 200% de deformação.



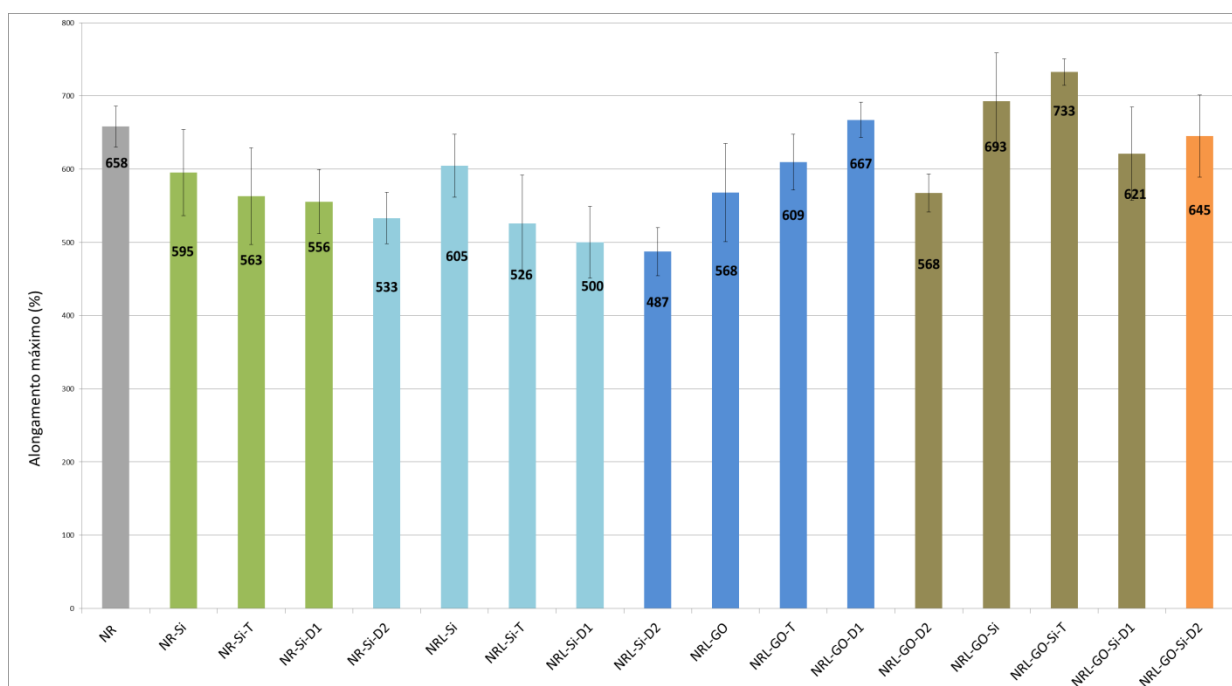
Fonte: [o autor].

Figura 92- Histograma do ensaio de resistência à tração – Módulo a 300% de deformação.



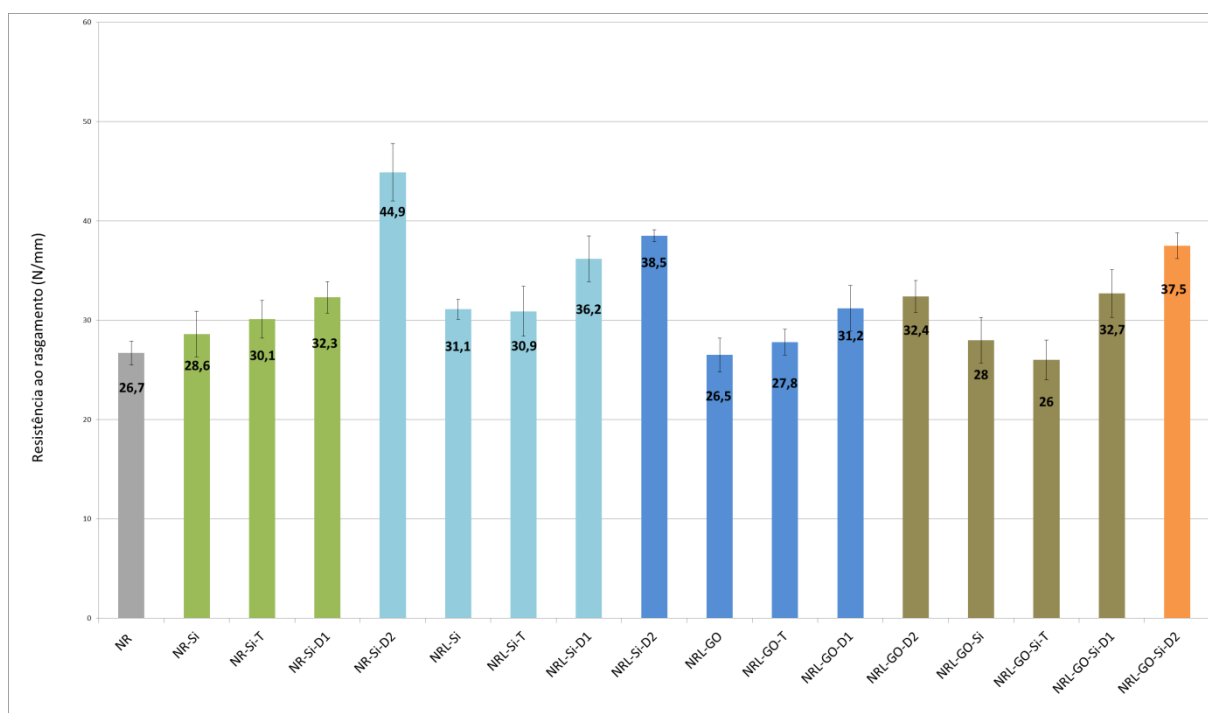
Fonte: [o autor].

Figura 93- Histograma do ensaio de resistência à tração – Alongamento máximo.



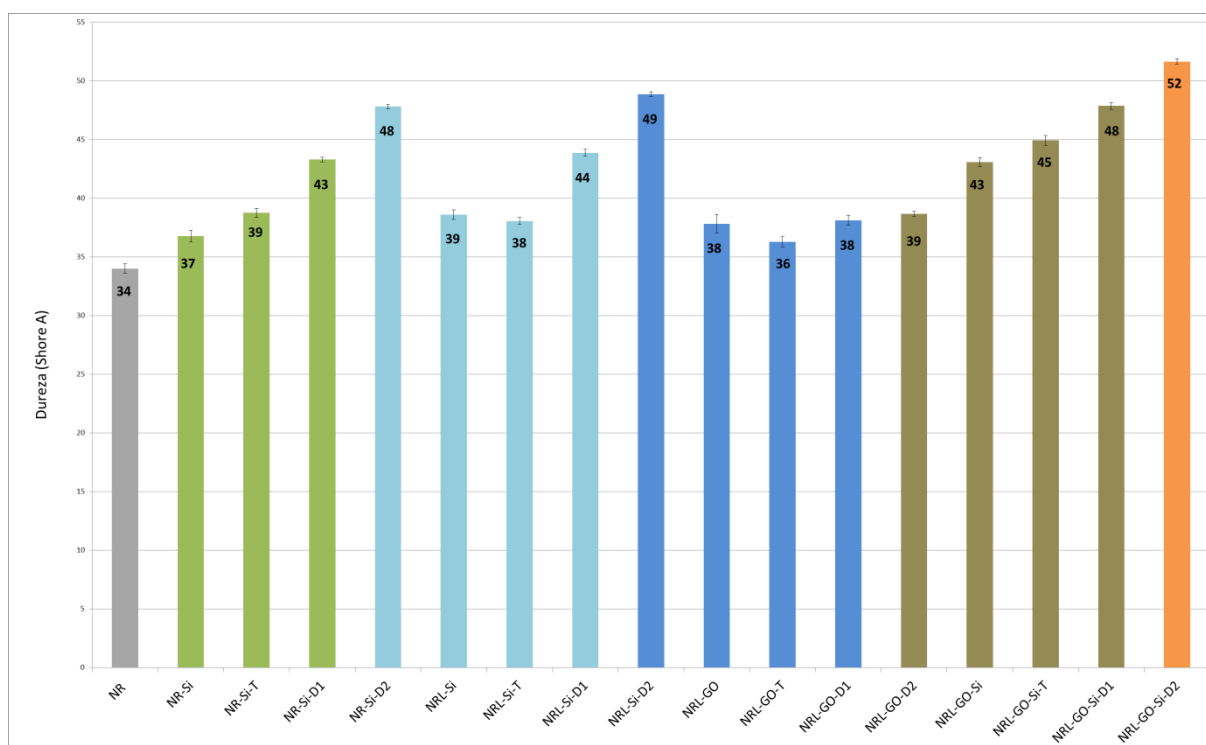
Fonte: [o autor].

Figura 94- Histograma do ensaio de resistência ao rasgo.



Fonte: [o autor].

Figura 95- Histograma do ensaio de dureza.



Fonte: [o autor].

Observando-se os resultados mecânicos obtidos para o grupo de compósitos com adição de sílica em dispersão aquosa no látex de NR (método L), e para os compósitos obtidos por meio da sílica incorporada à NR sólida seca por mistura mecânica durante a etapa de processamento (método S), em comparação ao composto de NR (*in natura*), os compósitos de NR com adição de 10 phr de sílica Aerosil 200[®] (independente do método de incorporação da sílica) apresentaram aumento de, em média 6% na resistência à tração, com redução de aproximadamente 10% no alongamento máximo. No entanto, maiores valores de resistência ao rasgo e dureza foram registrados para o compósito de NR/SiO₂ obtido pelo método L, com aumentos de 14% (rasgo) e 13% (dureza). Os compósitos de NR/SiO₂ obtidos pelo método S apresentaram aumentos em média de 7% e de 8% nas propriedades de resistência ao rasgo e dureza, respectivamente. Este comportamento pode estar diretamente relacionado à melhor dispersão da sílica na matriz elastomérica em virtude do processo de incorporação realizado no método L. Neste processo, a sílica passa por duas etapas de dispersão em meio aquoso (agitação mecânica e ponteira ultrassônica) antes de inserida à borracha na fase látex. Após coagulação e secagem da borracha, o compósito é submetido a outras

duas etapas de processamento mecânico para adição dos agentes de vulcanização (câmara de mistura por rotores, seguido de mistura por cilindros). Desse modo, objetivou-se que as partículas de sílica presentes nos compósitos obtidos por essa metodologia apresentem melhor dispersão na matriz comparada ao método S, no qual a sílica seca é adicionada à borracha natural durante a etapa de mistura mecânica por rotores. Este comportamento foi confirmado em análises de MEV. Ao observar-se as micrografias da superfície de fratura desses compósitos, nota-se que aqueles de NR/SiO₂ obtidos pelo método L apresentaram melhor dispersão de cargas ao longo da superfície analisada. Esta característica foi melhorada com a adição de TESPT e DTDM, pois nestes casos, a morfologia de superfície apresentou menos rugosidade, distribuição fina e homogênea das cargas e presença de poucos aglomerados.

Em se tratando especificamente dos compósitos de NR/SiO₂ obtidos pelos métodos L e S com adição de TESPT, os valores obtidos para resistência ao rasgo e dureza, foram em média de 13% (método L) e de 11% (método S) para resistência ao rasgo e de 10% (método L) e de 13% (método S) para dureza, em relação ao composto de NR. Entretanto, os compósitos exibiram aumentos em resistência à tração em média de 13% (método L) e de 16% (método S), com queda no alongamento máximo de 25% (método L) e de 17% (método S). Neste caso, o melhor desempenho mecânico obtido pelo compósito com adição da sílica pelo método S pode ter favorecido o acoplamento das partículas de sílica aos grupos silano presentes na estrutura química do TESPT, uma vez que neste processo, ambos (sílica e TESPT) foram inseridos e homogeneizados simultaneamente durante a etapa de processamento do compósito ^[9,46]. Em vista disso, essa metodologia de processamento (método S), demonstrou proporcionar maior ancoragem química das partículas de sílica junto à matriz elastomérica e conseqüentemente, maior interação entre a carga e a matriz, favorecendo as propriedades mecânicas do compósito.

Os compósitos de NR/SiO₂ obtidos pelos métodos L e S com adição de DTDM apresentaram alterações expressivas nas propriedades mecânicas avaliadas. A adição de 1,0 phr de DTDM proporcionou aumentos em resistência à tração em média de 18% (método L) e de 24% (método S), em relação à NR. No entanto, os compósitos com adição de 2,0 phr de DTDM apresentaram queda de 22% (método L) e aumento de apenas 4% (método S) na resistência à tração. Todavia, os quatro

compósitos em questão apresentaram valores similares de módulo a 100, 200 e 300%. Este comportamento indica que os compósitos se tornam mais rígidos em função do teor de DTDM adicionado, conforme observado nas análises reométricas. Conseqüentemente, todos os compósitos apresentaram queda no alongamento máximo. Porém, os compósitos obtidos pelo método L apresentaram o pior desempenho de alongamento (-30%). Por outro lado, os compósitos com adição de 2,0 phr de DTDM apresentaram aumentos em resistência ao rasgo em média de 40% (método S) e de 30% (método L); e aumento de 30% na dureza para ambos os métodos. Este comportamento pode estar relacionado à maior interação química entre as partículas de sílica e as cadeias isoprênicas em virtude de dois principais fatores: a adição da sílica junto ao DTDM durante o processamento do compósito e à presença de grupos funcionais nitrogenados e oxigenados na composição química do DTDM, de modo a intensificar a polaridade da NR e, conseqüentemente, a compatibilidade com a superfície polar da sílica ^[11,187,188].

Os compósitos com adição de 1,0 phr de óxido de grafeno (GO) exibiram aumentos em média de 6% (NRL/GO) e de 11% na resistência à tração para os compósitos com adição de TESPT e DTDM-1 e aumentos de 10% na dureza para os compósitos com e sem adição de 1,0 phr de DTDM. Este desempenho assemelha-se ao obtido para os compósitos com adição de 10 phr de sílica. A resistência ao rasgo aumentou em função do teor de DTDM em aproximadamente 15 e 18%, para 1,0 e 2,0 phr de DTDM, respectivamente. No entanto, as demais propriedades avaliadas sofreram queda para todas as composições de NRL/GO. As propriedades mecânicas medidas mostraram que a adição de TESPT não atuou quimicamente nas partículas de GO do mesmo modo que nos compósitos com sílica. Com relação à adição de 1,0 e 2,0 de DTDM, o baixo desempenho mecânico pode estar relacionado a dois fatores: (1) a interação química entre as partículas de GO e enxofre, como reportado por Yan, 2016 ^[222] e por Wu, 2013 ^[149], no qual a presença de GO alterou as propriedades de vulcanização da borracha natural, especificamente a taxa de vulcanização (conforme evidenciado por análise de reometria) e o tipo de ligação sulfídica do compósito, resultando na diminuição de reticulações polissulfídicas, as quais, favorecem propriedades mecânicas como resistência à tração e alongamento ^[51,77,103]; e (2) a presença de grandes aglomerados de partículas em virtude da adição de DTDM conforme evidenciado nas micrografias obtidas por MEV. Esses aglomerados atuam como defeito ou

concentradores de tensão ao longo da matriz elastomérica e, conseqüentemente, diminuem o desempenho mecânico do compósito ^[17,42,106].

De acordo com os resultados mecânicos obtidos na caracterização dos compósitos híbridos de NRL/GO/SiO₂, com e sem adição de TESPT nota-se uma redução da resistência à tração, com um ligeiro aumento no alongamento, porém, com aumentos de 20% na dureza, provavelmente em função da presença de sílica. Por outro lado, a adição de 1,0 e 2,0 phr de DTDM resultou em aumentos em média de 15% e de 20% na resistência à tração, de 18 e de 29% na resistência ao rasgo e de 30 e de 35% na dureza, respectivamente. Ambos os compósitos não apresentaram redução significativa no alongamento. Este desempenho mecânico está aquém do esperado, pois comparando-o aos resultados obtidos para o compósito de NRL/SiO₂ obtido pelo mesmo método, não houve melhoria significativa em função da adição do GO, provavelmente em função dos mesmos fatores atribuídos ao compósito de NRL/GO.

5. CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como principal objetivo investigar as propriedades físicas, mecânicas e de vulcanização de compósitos de borracha natural com adição de dois tipos de agentes organossulfurados, o tetrassulfeto de bis(trietoxisililpropil) (TESPT) e 4,4-ditiodimorfolina (DTDM), e de dois tipos de cargas, óxido de grafeno e sílica amorfa comercial. Além disso, foram propostas alternativas de método de adição desses componentes à NR e são uma contribuição deste trabalho.

As principais conclusões obtidas nas 3 etapas em que se dividiu este trabalho são apresentadas a seguir:

Etapa 1: Obtenção do óxido de grafeno

- O processo de oxidação da grafita, método de Hummers modificado, resultou em um óxido de grafeno com um aumento de intensidade da banda D da espectroscopia Raman, indicando a alteração de algumas ligações sp^2 para ligações sp^3 ;
- Este resultado foi corroborado por análise de FTIR, que confirmaram a presença de grupos funcionais oxigenados na estrutura da amostra;
- Micrografias por MEV e AFMIR de partículas de GO mostraram a presença de folhas nano e micrométricas, com espessuras nanométricas.

Etapa 2: Obtenção e caracterização dos compostos de NR com TESPT e DTDM

- A metodologia de adição dos agentes organossulfurados pode afetar as propriedades de vulcanização e o desempenho mecânico dos compostos vulcanizados de NR;
- Os parâmetros de vulcanização para o composto de NR/TESPT, quando o agente é adicionado no início do processamento, via câmara de mistura (método B), mostraram um aumento no torque mínimo (M_L) e um pequeno atraso no tempo de pré-vulcanização, porém, com maior índice de cura (CRI), em relação aos compostos de borracha natural (NR-B);
- Os valores das propriedades mecânicas mostraram um ligeiro aumento da resistência à tração e do módulo de elasticidade, seguido de um aumento

significativo da dureza, com redução do alongamento máximo em cerca de 33%;

- Por outro lado, a adição de TESPT por meio de um misturador de aberto (método A) não alterou significativamente as propriedades mecânicas do composto vulcanizado;
- A principal alteração em relação ao composto NR-A foi a diminuição do tempo de indução (t_{S2}) e do tempo ótimo de vulcanização (t_{90}), resultando em um aumento significativo de 37% no índice de cura (CRI), o que pode ser atribuído à presença de grupos etoxi-silil ao longo da cadeia elastomérica, os quais podem reagir com o acelerador e enxofre, afetando as características de vulcanização;
- Em relação aos compostos com adição de 1,0 e 2,0 phr de DTDM, via método A (metodologia mais comum de adição deste agente), observou-se aumentos no torque máximo, redução no tempo de pré-vulcanização e maior CRI, proporcionalmente ao teor de DTDM adicionado;
- Os compostos com 1,0 e 2,0 phr de DTDM obtidos pelo método B, exibiram aumentos nos torques mínimo e máximo (até 26%), bem como uma redução significativa no t_{S2} (90%) e t_{90} (40%), em relação aos do composto NR-B;
- As propriedades mecânicas desses compostos foram significativamente alteradas, com aumentos em relação à NR-B, em torno de 16% na resistência à tração, de 17% (para 1,0 phr) e de 26% (para 2,0 phr) na resistência ao rasgo e cerca de 18% de dureza;
- As melhores propriedades dos compostos processados pelo método B podem ser atribuídas à melhor homogeneização dos componentes na etapa inicial do método B, além de a temperatura mais alta e o tempo de mistura. Além disso, o enxofre presente no DTDM é consumido durante a etapa inicial de mistura no método B, favorecendo a formação de ligações cruzadas mono e dissulfídicas, ao contrário do enxofre (S_8) adicionado ao final do processamento, que favorece a reticulação do tipo polissulfídica, por ambos os métodos;
- Em conclusão, acredita-se que para o método B, uma rede de ligações cruzadas é formada, parte monossulfídica e dissulfídica, e parte polissulfídica,

enquanto que para o método A, uma rede de ligações polissulfídicas é, predominantemente, formada.

Etapa 3: Obtenção e caracterização dos compostos de NR com sílica e óxido de grafeno

- O método L (adição das cargas ao látex disperso em água) favoreceu a morfologia de dispersão da sílica, resultando em compósitos com morfologia de dispersão mais fina e homogênea;
- Mecanicamente, os resultados indicaram que este foi o melhor método para obtenção de compósitos de borracha natural com sílicas de caráter hidrofílico;
- A adição da sílica diretamente à borracha seca (método S) induziu a formação de aglomerados de óxido de zinco e sílica. No entanto, para este grupo de compósitos, a adição de TESPT e DTDM, resultou em melhor desempenho mecânico e maior taxa de vulcanização;
- O compósito vulcanizado de NR com adição de 1,0 phr de GO exibiu propriedades mecânicas similares às dos compósitos com adição de 10 phr de sílica, evidenciando que o GO obtido neste trabalho apresenta características reforçantes;
- A adição dos compostos TESPT e DTDM não potencializou as propriedades mecânicas dos compósitos híbridos de NR/GO/SiO₂. Este comportamento pode estar relacionado aos seguintes fatores: a incompatibilidade química entre os compostos sulfurados (TESPT e DTDM) e o óxido de grafeno e a característica apolar da borracha natural.

Desse modo, as conclusões gerais deste trabalho de pesquisa podem ser assim resumidas:

1. É possível obter óxido de grafeno com dimensões nanométricas e propriedades reforçantes para compostos baseados em borracha natural, a partir da oxidação e esfoliação da grafita;
2. As características de vulcanização e o desempenho mecânico de compostos vulcanizados de NR e de NR/SiO₂ podem ser aprimorados apenas com a adição, na etapa inicial de processamento, de DTDM;

3. A metodologia de dispersão e a adição da sílica à borracha natural, assim como as etapas de processamento, têm influência direta nas características de vulcanização e nas propriedades físicas e mecânicas do compósito vulcanizado.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Obter e caracterizar compósitos vulcanizados de NR e de NR/sílica, com adição de óxido de grafeno em pó (seco), obtido por processos como, por exemplo, a liofilização ou a secagem em sistemas de *spray dryer*;
- Efetuar a redução química do GO, com objetivo de melhorar a interação química, dispersão e esfoliação da carga na borracha, proporcionando assim, ganhos em propriedades físicas e mecânicas;
- Realizar um estudo sistemático da adição de outros compostos organossulfurados nas propriedades de vulcanização e nas propriedades mecânicas de compósitos vulcanizados de borracha natural.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MUCAMBO. **História da borracha**. Disponível em: <<http://www.mucambo.com.br/pdfs/historiadaborracha>>. Acesso em: 9 abril 2017.
2. HOFMANN, W. **Rubber Technology Handbook**. New York : Ed. Hanser, 1989.
3. SUBRAMANIAM, A. Natural Rubber. In: Morton, M. (eds) Rubber Technology. **Springer**, Boston, MA, 1987. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-7823-96>.
4. CAETANO, M. **Ciência e Tecnologia da Borracha**. Disponível em: <https://www.ctborracha.com/>. Acesso em 30 abril de 2017.
5. COSTA, H. M., VISCONTI, L. L. Y., NUNES, R. C. R., & FURTADO, C. R. G. Aspectos históricos da vulcanização. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.13 n.2, p.125-129, 2003.
6. CASTRO, D. F., NUNES, R. C. R., VISCONTI, L. L. Y., & SUAREZ, J. C. M. Efeito da ordem de adição de componentes nas propriedades de misturas NR/BR. **Polímeros**, v.17, n.1, p. 51-55, 2007. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282007000100012>.
7. GRISON, E. C. **Borrachas e seus aditivos, componentes, influência e seus segredos**. Porto Alegre: Suliani, 2010.
8. CIELSIESKI, A. **Introduction to Rubber Technology**. Shrewsbury: Rapra Technology Ltd, 1999.
9. KAEWSAKUL, W., SAHAKARO, K., DIERKES, W. K., & NOORDERMEER, J. W. M. Optimization of mixing conditions for silica-reinforced natural rubber tire tread compounds. **Rubber Chemistry and Technology**, v.85, n.2, p. 277-294, 2012. <https://doi.org/10.5254/rct.12.88935>.
10. DEBAPRIYA, D., PANDA, P.K., BHUNIA, S., & MADHUSUDAN, R. Effect of sol-gel-derived nano-silica on the properties of natural rubber-poly butadiene rubber-reclaim rubber ternary blends/silica nanocomposites. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 53, n.11, p.1131–1141, 2014.
11. IREZ, A. B., BAYRAKTAR, E., & MISKIOGLU, I. Design and Mechanical-Physical Properties of Epoxy-Rubber Based Composites Reinforced with Nanoparticles. **Procedia Engineering**. V.184, n.1, p. 486-496, 2017.
12. BEG, M. D., BIJARIMI, M., & HASSAN, Z. Mechanical Properties of Industrial Tyre Rubber Compounds. **Journal of Applied Sciences**. V. 10, n.13, p. 1345-1348, 2010.
13. MORTON, M. **Rubber technology**. New York: Ed. Van Nostrand Reinhold, pp.638, 1989.
14. GHOSH, R., & BHATTACHERJEE, S. A review study on precipitated silica and Activated Carbon from Rice Husk. **Journal of Chemical Engineering and Process Technology**, v. 4, n.4, p.156-163, 2013. <https://doi.org/10.4172/2157-7048.1000156>.

15. SARKAWI, S., DIERKES, W. K., & NOORDERMEER, J. W. M. Morphology of silica reinforced natural rubber: the effect of silane coupling agent. **Rubber Chemistry and Technology**, v.88, n.3, p. 359-372, 2015. <https://doi.org/10.5254/rct.15.86936>.
16. LAY, M., AZURA, A. R., OTHMAN, N., TEZUKA, Y., & PEN, C. Effect of nanosilica fillers on the cure characteristics and mechanical properties of natural rubber composites. **Advanced Materials Research**, v. 626, p.818–822, 2013.
17. QIN, F., ZHANG, Y., & XU, H. *et al.* Properties of vulcanized rubber nanocomposites filled with nanokaolin and precipitated silica. **Applied Clay Science**, v.42, n.2, p. 232-237, 2008.
18. ZHANG, H., LIU, Q., ZHANG, Q., & LU, Y. Gas barrier properties of natural rubber/kaolin composites prepared by melt blending. **Applied Clay Science**, v.50, n.2, p.255-259, 2010.
19. CHAROENCHAI, M., TANGBUNSUK, M., & KEAWWATTANA, M. C. Silica-graphene oxide nanohybrids as reinforcing filler for natural rubber. **Journal of Polymer Research**, v.27, p. 270-230, 2020.
20. CAO, L., SINHA, T. K., TAO, L., LI, H., ZONG, C., & KIM, J. K. Synergistic reinforcement of silanized silica-graphene oxide hybrid in natural rubber for tire-tread fabrication: A latex based facile approach. **Composites Part B: Engineering**, v.161, p.667-676, 2019.
21. ZHANG, S, ZHENG, L., LIU, D., XU, Z., ZHANG, L & WEN, S.. Improved mechanical and fatigue properties of graphene oxide/silica/SBR composites. **The Royal Society of Chemistry**, v.65, p. 40813–40818, 2017.
22. PRAZERES, K. M. **Reatividade da grafite prístina e oxidada, modificada por SO₂. Mecanismo de ozonização da grafite.** Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, UFSC, 2015.
23. YAN, N. *et al.* The role of reduced graphene oxide on chemical, mechanical and barrier properties of natural rubber composites. **Composites science and technology**, v. 102, p. 74-81, 2014.
24. KIM, H., ABDALA, A. A., & MACOSKO, C. W. Graphene/polymer nanocomposites. **Macromolecules**, v. 43, p.6515–6530, 2010.
25. WANG, J. Simultaneous reduction and surface functionalization of graphene oxide and the application for rubber composites., **Journal of Applied Polymer Science**, v.136, n.15, p. 473- 475, 2013.
26. STANKOVICH, S. *et al.* Graphene-based composite materials. **Nature**, v. 442, p. 282–286, 2006.
27. ZHAN, Y. Dispersion and exfoliation of graphene in rubber by an ultrasonically assisted latex mixing and in situ reduction process. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 296, n.7, p. 590-602, 2011.

28. POTTS, J.R. *et al.* Processing-Morology-Properties Theoretical analysis of reduced graphene oxide / natural rubber nanocomposites. **Macromolecules**, v.45, p.6488–6495, 2012.
29. SCOPUS. **Scopus Preview**. Disponível em: <https://www.scopus.com/>. Acesso: 12 de fevereiro de 2022.
30. KUILA, T. *et al.* Recent advances in the efficient reduction of graphene oxide and its application as energy storage electrode materials. **Nanoscale**, v.5, p.52–73, 2013.
31. VIEIRA, J. E. D. & VILLAR, E. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.11, n.2, p. 54–57, 2016.
32. NOVOSELOV, K. S. & GEIM, A. The rise of graphene. **Nature Materials**, v.6, p.183–191, 2007.
33. ZARBIN, A. J. G. & OLIVEIRA, M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno). **Química Nova**, v.36, n.10, p.1533-1539, 2013.
34. PAPAGEORGIOU, D. G., KINLOCH, I. A. & YOUNG, R. J. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. **Progress in Materials Science**, v.90, p.75–127, 2017.
35. ZAHIRI, B., NOROOZI, M., & PANAH-SARMAD, M. Sensors and Actuators A : Physical Graphene-based composite for dielectric elastomer actuator : A comprehensive review., **Sensors & Actuators: A. Physical**, v.293, p.222–241, 2019.
36. 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.
37. ZHAN, Y. *et al.* Dispersion and Exfoliation of Graphene in Natural Rubber Latex by ultrasound and (In situ reduction process). **Macromoleculars Materials and Enginnering**, v.54, n.2, p.590-602, 2011.
38. BLUM, F. **Silane coupling agent**. New York: Jonh Wiley and Sons, 2004.
39. GOMES, L. S., FURTADO, A.C.R., & SOUZA, M.C. A Sílica e suas Particularidades. **Virtual Química**, v.10, n.4, p.1018-1038, 2018.
40. ERICH, F.R. **Science and Technology of Rubber**. Academic Press Inc,1994.
- 41.TANGBORIBOONRAT, P. Composite natural rubber based latex particles: a novel approach. **Polymer**, v.46, p.1373-1378, 2005.
42. LIN, Z. H., TANG, B. C., GUO, G. S., HUANG. Y., & WU, T. F. Natural rubber/graphene oxide composites: Effect of sheet size on mechanical properties and strain-induced crystallization behavior. **Express Polymer Letters**, v.99, n.8, p.672-685, 2015.

43. SCHERILLO, G. *et al.* Tailoring Assembly of Reduced Graphene Oxide Nanosheets to Control Gas Barrier Properties of Natural Rubber Nanocomposites. **ACS Applied Materials Interfaces**, v.6, n.4, p.2230–2234, 2014.
44. CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos Polímeros: Um Texto Básico Para Tecnólogos e Engenheiros**. São Paulo : Altliber, 2010.
45. KATUEANGNGAN, K. *et al.* Renewable Interfacial Modifier for Silica Filled Natural Rubber compound. **Procedia Chemistry**,v.19, p. 447 – 454, 2016.
46. KIM, K.J. Bifunctional Silane (TESPD) Effects on Silica Containing Elastomer Compound Part I: Natural Rubber (NR). **Elastomers and Composites**, v.44, n.2, p.34-42, 2009.
47. SUNG-SEEN e WOO, K. Influence of TESPT Content on Crosslink Types and Rheological Behaviors of Natural Rubber Compounds Reinforced with Silica. **Journal of Applied Polymer Science**,v.106, p.2753–2758, 2007.
48. LAN, C. *et al.* Synergistic reinforcement of silanized silica-graphene oxide hybrid in natural rubber for tire-tread fabrication: A latex based facile approach. **Composites**, v.161, p.667–676, 2019.
49. BHOWMICK, A. K., & DE, S. K. Dithiodimorpholine-based accelerator system in the tread compound for high-temperature vulcanization. **Rubber chemistry and technology**, v.52, n.5, p. 985-995, 1979.
50. MORRISON, N. J., & PORTER, M. Vulcanization and crosslinking in elastomers. **Rubber Chemistry and Technology**, v.14, p.57-64, 1984.
51. KREJSA, M. R., & e KOENIG, J. L. A Review of Sulfur Crosslinking Fundamentals for Accelerated and Unaccelerated Vulcanization. **Rubber Chemistry and Technology**, v.42, p.376–410, 1993.
52. MANLEH, C., NAKASON, C., LOPATTANANON, N., & KAESAMAN, A. Effect of sulfur donor on properties of thermoplastic vulcanizates based on NR/PP. **Advanced Materials Research**, v.626, p.54-57, 2013. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.626.54>.
53. SARKAWI, S.S. **Morphology of silica reinforced natural rubber: the effect of silane coupling agent**. In 184th technical meeting of the rubber division of the American Chemical Society. Cleveland, Ohio, USA, 2013.
54. MAKARA, A. R. *et al.* Effect of nanosilica fillers on the cure characteristics and mechanical properties of natural rubber composites. **Advanced Materials Research**, v. 626, p.818-822, 2013.
55. NURHAFIZAHA, M.D. *et al.* Low-temperature exfoliated graphene oxide incorporated with different types of natural rubber latex: Electrical and morphological properties and its capacitance performance. **Ceramics International**, v.46, n.5, p. 5610-5622, 2020.
56. ZHENG-TIAN XIE *et al.* Effects of graphene oxide on the strain-induced crystallization and mechanical properties of natural rubber crosslinked by different vulcanization systems. **Polymer**, v.151, p.279-286, 2018.

57. ABBAS, S.S. *et al.* Facile Silane Functionalization of Graphene Oxide. **Royal Society of Chemistry**, v.15, p.1-29, 2018.
58. ZHANG, S. *et al.* Improved mechanical and fatigue properties of graphene oxide/silica/SBR composites. **The Royal Society of Chemistry**, v.7, p.40813–40818, 2017.
59. BARLOW, F.W. & DEKKER, M. **Rubber Compounding - Principles, Methods and Technics**. New York: CRC Press, 1988.
60. GOMES, M.M. **Rubberpedia**. Disponível em: < <http://www.rubberpedia.com>.> Acesso em 15 de março de 2022.
61. 1. SOLOMONS, T. W. G., FRYHLE, T. B. & SNYDER, S. A. **Organic Chemistry**. New York: John Wiley and Sons, 2017.
62. ABRABOR. **Associação Brasileira de Produtores e Beneficiadores de Borracha Natural**. Disponível em: <<http://www.abrabor.org.br>.> Acesso em 2 abril de 2022)
63. AGOSTINI, D.L.S. **Caracterização dos constituintes do látex e da borracha natural que estimulam a angiogênese**. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências de Bauru, 2009. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/94503>.
64. TANAKA, Y. Structural Characterization of Natural Polyisoprenes: Solve the Mystery of Natural Rubber Based on Structural Study. **Rubber Chemistry and Technology**, v.74, n.3, p.355–375, 2001.
65. SETHURAJ, M. R. & Mathew, N.M. Natural Rubber, Biology, Cultivation and Technology. **Elsevier Sci.**, v.23, p.76-80, 1992.
66. RIPPEL, M. & GALEMBECK, F. **Heterogeneidade do látex de borracha natural: caracterização das partículas de borracha**. Disponível em: <http://www.s bq.org.br/ranteriores/23/resumos/0475/index.html>. Acesso em: 10 de dezembro de 2018.
67. SOUTHORN, W.A. & YIP, E., J. **Natural Rubber**. Malaya : s.n. (1968).
68. GONÇALVES, R.H. **Síntese coloidal de nanocristais magnéticos com superfície macromolecular**. Dissertação (mestrado), Centro de Ciências exatas e tecnologia. Universidade Federal de São Carlos. <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/6547>. (2009).
69. LYKLEMA, J. Coagulation by multivalent counterions and the Schulze–Hardy rule. **Journal of Colloid and Interface Science**, v18, p.102–104, 2013.
70. JOSEPH, S., JACOB, M. & THOMAS, S. Natural Fiber-rubber Composites and Their Applications in Natural fibers. **Biopolymers and biocomposites**, London: Taylor & Francis, 2005.
71. NAUTON, W, J. S. **Applied Science of Rubber**. London : LTD, 1961.

72. HWEE, E. A. & TANAKA, Y. Structure of natural rubber. **Trends in Polymer Science**, v.3, p.493–513, 1993.
73. OLIVEIRA, L. M. **Caracterização do compósito de borracha natural reforçado com nanocristais de celulose**. Dissertação (Mestrado), Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo. doi:10.11606/D.3.2017.tde-26092017-141427. (2016).
74. GOMES, J.B. & YIP, E. Microhelices in Hevea látex. **Journal of Ultrastructure Research**, v.52, n.1, p.76-84,1975.
75. ASHBY, M. **CES Edu Pac**. London : Granta Desing, 2016.
76. KLINGENDER, R. C. **Handbook of Specialty Elastomers**. Boca Raton: CRC Press, 2008. doi:https://doi.org/10.1201/9781420017670.
77. RAJKIEWICZ, M., ŚLĄCZKA, M. & CZAKAJ, J. **Part I–The Butyl Rubber Compounds. Adhesive Properties**. London: Taylor and Francis, Academic press,2014.
78. CALLISTER, W. & RETHWISCH, D. **Ciência e Engenharia dos Materiais - Uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2015.
79. HOFMANN, W. **Rubber Technology Handbook**. New York: Hanser, 1989.
80. KRAMBEER, M. **Rubber Compounding - advance course**. Hamburgo: Schill and Seilacher, 1991.
81. CORAN, A. Y. The art of sulfur vulcanization. **Chemtech**, p.106-116, 1983.
82. DATTA, R. N., HUNTINK, N. M., DATTA, S. & TALMA, A. G. Rubber Vulcanizates Degradation and Stabilization. **Rubber Chemistry and Technology**, v.80, n.3, p.436-480, 2007. https://doi.org/10.5254/1.3548174.
83. CORAN, A. Y. Vulcanization: Conventional and dynamic. **Rubber Chemistry and Technology**, p. 351-375, 1995.
84. ESCÓCIO, V.A., MARTINS, A. F., VISCONTE, L. L. Y. & NUNES R.C. R. Efeito do envelhecimento nas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas de composições de borracha natural com mica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.14, n.1, p.13-16, 2004.
85. ATKINS, P., & JONES, L. **Princípios da química: questionando a vida moderna e o meio ambiente** : Porto Alegre: Bookman, 2018.
86. LIDE, D. **Handbook of Chemistry and Physics**. Boca Raton, Academic press, 2007.
87. PINHEIRO, M. S. **Manual de formulações de artefatos de borracha**. Porto Alegre: Evangraf, 2016.
88. OENSLAGER, G. Organic accelerators. **Ind Eng Chem** , v.25, p. 232, 1933.

89. CORAN, A.Y. Chemistry of the Vulcanization and Protection of Elastomers: A Review of the Achievements. **Journal of Applied Polymer Science**, v.87, p.24-30, 2003.
90. SOLOMONS, T. W. G., FRYHLE, T. B. & SNYDER, S. A. Organic Chemistry. New York: John Wiley and Sons, 2017.
91. ASHIBA, M. & HASHIM, A. S. Vulcanization and crosslinking in elastomers. **Polym. Sci.**, v.22, p.475-521, 1997.
92. CARRUTERS, W. **Some Modern Methods of Organic Synthesis**. New York : Cambridge, University Press, 1974.
93. COSTA, H. M., VISCONTE, L.L.Y., NUNES, R.C.R. & FURTADO, C.R.G. Cinética de vulcanização de composições de borracha natural. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.13 n.2, p.102-106, 2003. <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282003000200007>.
94. GUO, J., Li, Z. & ZHANG, X. Effect of curing systems on vulcanization, mechanical properties, and stress softening of hydrogenated nitrile butadiene rubber vulcanizates. **Journal of Elastomers and Plastics**, v.49, n.3, p.1-15. 2016. <https://doi.org/10.1177/0095244316644861>.
95. ZHANG, H. *et al.* Modification of EPDM with alkylphenol, polysulfide for use in tire sidewalls, mechanical properties. **Macromol. Mater. Eng**, v.295, p.67–75, 2010.
96. PINPAT, W. *et al.* Effect of Ashes as Biomass in Silica Filled Natural Rubber. **Advanced Materials Research- Key Engineering Materials**, v.735, p.153-157, 2017.
97. KINASIH, N A. *et al.* Swelling behaviour in n-pentane and mechanical properties of epoxidized natural rubber with different epoxide content. **Materials Science and Engineering**, v.223, p.1-12, 2017.
98. FARMER, E. H. & SHIPLEY, F. W. J. Modern views on the chemistry of vulcanization changes. Part I. Nature of the reaction between sulfur and olefins. **Polymer**, v.293, 1946.
99. FAGUNDES, E.C.M. **Estudo do Sistema N-Ciclohexil-2-Benzotiazoi-Sulfenamida (CBS) I Enxofre na Vulcanização da Borracha Natural**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. <https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/159455/000270437.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. (1999).
100. SOUZA, S.G., HERBST, G., SILVEIRA, M.L.L., KUREK, A.P. & SELLIN, N. Avaliação de diferentes formulações de compostos elastoméricos SBR/NR visando minimizar a pré-vulcanização. **Matéria**, v.23 n.4, p.1-11, 2018.
101. COSTA, H. M., VISCONTE, L.L.Y., NUNES, R.C.R. & FURTADO, C.R.G. Cinética de vulcanização de composições de borracha natural. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.13, n.2, p.102-106, 2003. <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282003000200007>.

102. SIRQUEIRA, A. S. & SOARES, B. G. Efeito de EPDM Modificado com Grupos Mercapto ou Tioacetato na Cinética de Vulcanização de Misturas NR/EPDM. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.16, n.4, p.299-304, 2006.
103. GALEMBECK, F. & SOUZA, E.F. **Heterogeneity of Polymer Latexes: Demonstration and Consequences. Polymer Interfaces and Emulsions.** New York: Ed., Marcel Dekker Inc, 1999.
104. SUBRAMANIAM, A. Natural rubber. in: **Rubber Technology**, cap.4, M. Morton (ed.), Van Nostrand Reinhold Company Inc., New York. (1987).
105. MAGLIANO, M. **Sílica coloidal como agente ligante e fonte multizadora em concretos refratários.** (Dissertação de Mestrado). Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos - UFSCAR. <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/794>. (2009).
106. UTRACK, L.A. **Clay-containing polymeric nanocomposites.** Shawbury : Editora Rapra Technology, 2004.
107. REZENDE, M.C. O uso de compósitos estruturais na indústria aeroespacial. **Ciência e tecnologia**, v.10, p.4-10, 2002.
108. BHOWMICK, A. K. **Current topics in elastomers research.** London : Taylor & Francis Group, CRC press, 2008.
109. NETRAVALI, A. N. & MITALL, K. L. **Interphase in polymer nanocomposites.** Beverly, Massachusetts : Scrivener Publishing LLC, 2017.
110. ERMAN, B., MARK, J. E. & ROLAND, C. M. **The Science and Technology of Rubber.** Academic Press Elsevier Inc, 2013.
111. ROCHA, E.C, LOVISON, V.M.H. & PIEROZAN, N.J. **Tecnologia de transformação dos elastômeros.** São Leopoldo/RS : SENAI. (2003).
112. BRABIN, W. W. & RODGERS, M. B. **The Science of rubber compounding.** in: *The Science and Technology of Rubber*, cap.9, F. R. Eirich & B. Erman, Academic Press, New York. (1994).
113. ILLER, K, R. **The Chemistry of Silica.** New York : John Wiley and sons, 1979.
114. DUTROW, B. & KLEIN, C. **Manual de Ciências dos Minerais.** Porto Alegre : Bookman, 2012.
115. BROWN, R. P. **Physical Testing of Rubber.** New York: Elsevier Applied Science Publishers, 1986.
116. GHOSH, R. & BHATTACHERJEE, S. A Review Study on Precipitated Silica. **Journal Chemical Engineering & Process Technology**, v.4, p.2-7, 2013. doi:10.4172/2157-7048.1000156.
117. HUNSCHE, A. **Rubber compounds.** In 150th Meeting of the Rubber Division, American Chemical Society. Louisville, KY. (1996).
118. SARKAWI, S. S., SAHAKARO, K., DIERKES, W. K., KAEWSAKUL, W. & NOORDERMEER, J. W. M. Review on Reinforcement of Natural Rubber by Silica

Fillers for Use in Low-Rolling Resistance Tyres. **Journal of Rubber Research**, v.18, n.4, p.203-233, 2015.

119. KRAMER, O. & GOOD, W. R. Science and Technology of Rubber. **Journal of Applied Polymer Science**, v.16, p. 2658-2677, 1972.

120. AKINLAB, A.K. *et al.* Thermal aging properties and chemical resistance of blends of natural rubber and epoxidized low molecular weight natural rubber. **Journal of Applied Polymer Science**, v.98, p.4-15, 2015.

121. SILVA, E.S. **Efeito da incorporação de sílica tratada com aminosilanos em nanocompósitos PMMA/SAN/Sílica**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. (2017).

122. MORELL, S. H. **The chemistry and technology of vulcanization**. in: Rubber Technology and Manufacture, cap.5, C. M. Blow, Newnes-Butterworths, London. (1975).

123. CROWTER, B.G. **The Handbook of Rubber Bonding**. Shawbury, U.K. : Rapra Technology Ltd, 2010.

124. EVONIK. Evonik Chemistry. **Aerosil - technical overview**. Disponível em: < <https://central-south-america.evonik.com/pt>.> Acesso em 9 de abril de 2019.

125. SARKAWI, S., DIERKES, W. K. & NOORDERMEER, J. W. M. Morphology of silica reinforced natural rubber: the effect of silane coupling agent. **Rubber Chemistry and Technology**. v.88 n.3, p.359-372, 2015. <https://doi.org/10.5254/rct.15.86936>.

126. Zheng, T. *et al.* A slurry compounding route to disperse graphene oxide in rubber. **Materials Letters**, v.191, p.93–96, 2017.

127. BUNDERBERG, E.R. **Caracterização da sílica amorfa extraída da casca de arroz obtida por pré-hidrólise ácida e calcinação, e sua aplicação em borracha de estireno-butadieno (SBR)**. Tese (doutorado), Escola de Engenharia de Lorena, University of São Paulo, Lorena. (2013). doi:10.11606/T.97.2013.tde-08102013-095809.

128. FERNANDES, L., SABINO, M.G. & ROSSETTO, H. L. Método de extração da sílica de casca de arroz. **Cerâmica**, v60, p.160-163, 2014.

129. MORGAN, P. **Carbon fibers and their composites**. London: Taylor & Francis, 2005.

130. YAN, Q.L. *et al.* Highly energetic compositions based on functionalized carbon nanomaterials. **Nanoscale**, v.89, n.9, p.4799–4851, 2016.

131. DREYER, D. R. *et al.* The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, v.39, n.1, p. 228–240, 2010.

132. UCAR, N. *et al.* The effect of oxidation process on graphene oxide fiber properties. **Mater. Sci. Pol.**, v. 37, n. 1, p. 83–89, 2019.

133. POORALI, M. S. & MOHAGUEGUI, M. M. B. Comparison of chemical and physical reduction methods to prepare layered graphene by graphene oxide : optimization of the structural properties and tuning of energy band gap. **Journal of Materials Science**, v.27, p. 260–271, 2015.
134. BARROS, N.G. Óxido de grafeno: estratégias de síntese e de redução e sua incorporação em compostos de EPDM. Tese (doutorado), Depto. de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Escola Politécnica -USP. São Paulo. (2022).
135. LERF, A. *et al.* Structure of Graphite Oxide Revisited. **The Journal of Physical Chemistry**, v.102,n.23, p.4477–4482, 1998.
136. ZHU, Y. *et al.* Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications. **Advanced Materials. Advanced Materials**, v.22, n.35, p.3906-3924, 2010.
137. CHEN, J. *et al.* An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. **Carbon**, v.64, p.225–229, 2013.
138. KOVTYUKHOVA, N. I. Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations. **Chemistry of Materials**, v.11, n.3, p.771–778, 1999.
139. GILJE, S. *et al.* A chemical route to graphene for device applications. **Nano Letters**, v.7, n.11, p.3394–3398, 2007.
140. GAO, W. *et al.* New insights into the structure and reduction of graphite oxide. **Nature Chemistry**, v.1, p.403, 2009.
141. RANI, J. R. *et al.* Raman Spectra of Luminescent Graphene Oxide (GO)-Phosphor Hybrid Nanoscrolls. **Materials**, v.8, p.8460–8466, 2015.
142. NANDA, S. S. *et al.* Raman spectrum of graphene with its versatile future perspectives. **Trends in Analytical Chemistry**, v.80, p.125–131, 2016.
143. CHILDRES, I. *et al.* Raman Spectroscopy of Graphene and Related Materials. **Frontiers of Molecular Spectroscopy**, v.85, p.553–595, 2009.
144. FERRARI, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. **Solid State Communications**, v.143, n.1–2, p.47–57, 2007.
145. NEGRETI, M.A. **Obtenção e caracterização de compósitos poliméricos com óxido de grafeno reduzido**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, doi:10.11606/D.3.2017.tde-13032017-115009. (2016).
146. CHUA, C. K. & PUMERA, M. Reduction of graphene oxide with substituted borohydrides. **Journal of Materials Chemistry** , v.1, n.5, p.1892–1898,2013.
147. BHUSHHAN, B. **Handbook of Nanotechnology**. New York: Springer, 2004.
148. KODAL, M. *et al.* Rubber Nanocomposites Containing Carbon Nanofillers. **Rubber Nanocomposites**. V.20, p.325-366, 2019.

149. WU, J. *et al.* Vulcanization kinetics of graphene/natural rubber nanocomposites. **Polymer**, v.54, n.13, p.3314–3323, 2013.
150. BDF . **BDF Produtos Agrícolas**.Disponível em: <<http://www.bdf.com.br>> Acesso em: 7 de janeiro de 2020).
151. VERNEKAR, S. P., SABNE, M. B. S., PATIL, D., PATIL, A. S., IDAGE, S. B., AVADHANI, C. V. & SIVARAM, S. Effect of latex concentration on epoxidation of natural rubber (NR) latex. **Journal of Applied Polymer Science**, v.44, n.12, p. 2107–2114, 1992.
152. ZHANG, L. *et al.* Efficient Preparation of Large-Area Graphene Oxide Sheets for Transparent Conductive Films. **ACS Nano**, v.13, p.5245–5252. 2010.
153. KANG, D.-W.; SHIN, H.-S. Control of size and physical properties of graphene oxide by changing the oxidation temperature. **Carbon Lett.**, v. 13, n. 1, p. 39–43, 2012.
154. FLORY, P. J. & REHNER, J. Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks I. Rubberlike Elasticity. **The Journal of Chemical Physics**, v.11, p.512–520, 1943.
155. HILDEBRAND, H. & PORTER, J. D. The Solubility of Nonelectrolytes. **Science**, v.113, p.450–451, 1950.
156. MARK, J. E. **Physical Properties of Polymers Handbook**. New York, NY : ed.: Springer, 2007.
157. ZHAO, J., LIU, L. & LI, F. **Graphene Oxide: Physics and Applications**. Berlin: Springer, 2015.
158. CANEVAROLO, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo : Altliber, 2017.
159. GONZAGA, A.C. **Influência da adição de óxido de grafeno nas propriedades mecânicas e em diferentes estágios da reação de vulcanização da borracha de EPDM**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Escola Politécnica -USP. São Paulo. (2021).
160. SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., KIEMLE, D. J. & BRYCE, D. L. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005.
161. GRIFFITHS, P. & HASETH, J. **Fourier Transform Infrared Spectrometry**. New York: Springer, 2007.
162. EATON, P. & WEST, P. **Atomic Force Microscopy**. Oxford: University Press, 2010.
163. VIEIRA, J. & VILAR, E. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.11, n.2, p.54–57, 2016.

164. NOVOSELOV, K. S. *et al.* Two-dimensional atomic crystals. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v.102, n.30, p.10451–10453, 2005.
165. 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.
166. LIN, Z. *et al.* Precise Control of the Number of Layers of Graphene by Picosecond Laser Thinning. **Scientific Reports**, v.5, p.1156-1162, 2015.
167. 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.902-911, 2018.
168. KIM, H. & MACOSKO, C. W. Morphology and Properties of Polyester/Exfoliated Graphite Nanocomposites. **Macromolecules**, v.41 n.9, p.3317–3327, 2008. doi:<https://doi.org/10.1021/ma702385h>.
169. RATTANASOM, N. *et al.* Comparison of the mechanical properties at similar hardness level of natural rubber filled with various reinforcing-fillers. **Polymer Testing**, v.28, p.8-12, 2009.
170. HUMMERS, W. S. & OFFMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v.80, n.6, p.1339, 1958.
171. SCHNIEEP, H. C. *et al.* Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide. **J. Phys. Chem**, v.110, n.17, p.8535–8539, 2006.
172. COSTA, H. M. *et al.* Efeito do Óleo de Mamona em Composições de Borracha Natural Contendo Sílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.14, n.1, 46-50, 2004.
173. MACCHIARULO, R. **Borracha absorvedora de hidrogênio para aplicações em pirotécnicos**. tese (doutorado)-IMA-UFRJ. Rio de Janeiro. (2010).
174. GELLING, I. R. Epoxidised natural rubber. **Journal of Natural Rubber Research**, v.6, n.3, p.184-205, 1991.
175. MILHAIIOV, M. *et al.* Epoxidation of natural rubber latex in latexin the presence of a reducing agent. **J. Applied Polymer Science**, v.50, p.191-204, 1993.
176. VISCONTE, L. L. Y., MARTINS, A. F., NUNES, R. C. R. & SUAREZ, J. C. M. Misturas de NR/SBR: modos de preparação e propriedades. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.11, n.2, p.76-81, 2001.
177. LIU, F. *et al.* Properties of vulcanized rubber nanocomposites filled with nanokaolin and precipitated silica. **Applied Clay Science**, v.42, p.232-237, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.12.005>.
178. PUTMAN, J.B. **An improved method for measuring filler dispersion of uncured rubber**. **ACS Rubber Division Fall Meeting**, v.19, p.1–10, 2001.
179. DATTA, R.N., MIHARA, S. & NOORDERMEER, J.W.M. Flocculation in Silica Reinforced Rubber Compounds. **Rubber Chemistry Technology**, v.82, p.524–540, 2009.

180. OTHMAN, A.B. & HASMA, H. Influence of Hevea Proteins and Amino-acids on Properties of Natural Rubber. **Journal of Natural Rubber Research**, v.22, p.184-205, 1988.
181. LIN, C.J., HERGENROTHER, W.L., ALEXANIAN, E. & BÖHM, G.G.A. Filler Flocculation in Silica-Filled Rubbers. Part I. Quantifying and Tracking the Filler Flocculation and Polymer-Filler Interactions in the Unvulcanised Rubber Compounds. **Rubber Chemistry Technology**, v.75, p.865-890, 2002.
182. SWERN, D. **Organic peroxy Acids as oxidizing agents epoxidation**. New York: Wiley Interscience, 1971.
183. BUNDEBERG, E.R. **Caracterização da sílica amorfa extraída da casca de arroz obtida por pré-hidrólise ácida e calcinação, e sua aplicação em borracha de estireno-butadieno (SBR)**. Tese (doutorado), Escola de Engenharia de Lorena, University of São Paulo, Lorena. doi:10.11606/T.97.2013.tde-08102013-095809. (2013).
184. LIMA, L. H. B. **Influência da metodologia de incorporação de cargas de reforço sobre as propriedades finais de compósitos elastoméricos de borracha natural/argila**. Dissertação (mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Rio Grande do Sul. (2013).
185. GERSPAVHER, M., O'FARRELL, CP. & YANG, HH. **Better filler dispersion impacts essential compound characteristics**. ITEC '96 Conf Proc, Akron, OH. pp. 43–47. (1996).
186. OLIVEIRA, A. **Microestruturas do óxido de zinco obtidas pelo método hidrotermal em microondas doméstico**. Dissertação (mestrado)- Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa. (2009).
187. DEROUET, D. & BROSSE, J.C. Chemical modification of polydienes in latex medium: Study of epoxidation and ring opening of oxiranes. **Journal of Applied Polymer Science**, v.95, p.39-52, 2005,
188. TANAKA, Y., ENG, A. H. & GAN, S. N. Some properties of epoxidised deproteinised natural rubber. **Journal natural rubber**, v.12, n.2, p.82-89, 1997.
189. ICBA. **Guia do utilizador do negro de fumo**. Disponível em: <<https://static1.squarespace.com/static/5fd161c5b1bc2872873bd5ee/t/5fdcee1590d688540a58cac4/1608314390607>>. Acesso em: 6 de novembro de 2020).
190. CNQ. **Indústria de Transformados Plásticos e de Borracha**. Disponível em:<<http://cnq.org.br/system/uploads/publication/fcf439c7b2180c290f531cc4b44743ab/file/panorama-transformados-plasticos-e-borracha-b.pdf>>. Acesso em: 6 de novembro de 2020).
191. ISO-1382. Norma ISO 1382-12 "**Rubber Vocabulary**". Disponível em: <<http://www.iso.org>> Acesso em: 6 de novembro de 2020).
192. CRQ. **Vocabulário técnico de borrachas e aditivos**. Disponível em: <https://www.crq4.org.br/quimicaviva_borrachas_vocabulario>. Acesso em: 6 de novembro de 2020).

193. M e K. LTDA. **Testing machine for rubber and elastomers**. Disponível em:<<https://www.mandk.info/sp/en/seihin-joho/?id=1548637335-442895>>. Acesso em: 6 de novembro de 2020).
- 194.MSPC. **Ensaio de materiais**. Disponível em: <http://www.mspc.eng.br/ciemat/ensaio110.shtml>>. Acesso em: 6 de novembro de 2020).
195. ASTM-D3053. **Annual Book of ASTM Standards**, Section 9 Rubber. 445–447. (2020).
196. ASTM D1054-10. **(Standard Test Method for Rubber Property-Resilience Using a Goodyear-Healey Rebound Pendulum)**. (2020).
197. ZHANG, Y. *et al.* Gas barrier properties of natural rubber/kaolin composites prepared by melt blending. **Applied Clay Science**, v.50, n.2, p.255-259, 2010.
198. PRAZERES, K. M. (2015). **Reatividade da grafite prístina e oxidada, modificada por SO₂. Mecanismo de ozonização da grafite**. Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, UFSC. (2015).
199. TANAKA, Y. Structural Characterization of Natural Polyisoprenes: Solve the Mystery of Natural Rubber Based on Structural Study. **Rubber Chemistry and Technology**, v.74, n.3, p.355-375, 2001.
200. CORAN, A. Y. Vulcanization: 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. <https://doi.org/10.5254/1.3535628>.
201. ISAYEV, A. I. & DENG, J. S. Non isothermal Vulcanization of Rubber Compounds. **Rubber Chemistry and Technology**, v.61, n.2, p.340–361,1988.
202. ALLAHBAKHS, A. *et al.* Cure kinetics and chemorheology of EPDM/graphene oxide nanocomposites. **Thermochimica Acta**, v.563, p.22–32, 2013.
203. 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, n.11, p.4783-4799, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.08.024>.
204. DOMINGUES, S. H. **Filmes finos, transparentes e condutores baseados em grafeno**. Tese (Doutorado em Química)- Instituto de Química, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, PR(2013).
205. MOURA, M. J. *et al.* Aplicação das Técnicas de Picnometria de Gás e de Porosimetria de Mercúrio à Caracterização da Madeira. **Globulus. Silva Lusitana**, v.10, n.2, p. 207 – 216, 2002.
206. POSSAMAI, V. **Obtenção de sílica de alta pureza a partir do tratamento da cinza de casca de arroz**. Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. (2002).

207. RAMBO, M.K.D. **Aproveitamento da casca de arroz para produção de xilitol e sílica xerogel**. Dissertação (mestrado)- Universidade Federal de Santa Maria. Santa maria / RS. (2009).
208. SADHAN, K. & WHITE, J. R. **Rubber technologist's handbook**. Shawbury : Rapra Technology LTD, 2001.
209. TASHIMA, M. M., SILVA, E. J. & AKASAKI, J. L. Estudo de reações expansivas em argamassas de cimento portland com cinza de casca de arroz. **Revista brasileira de eng^o agrícola e ambiental**, v.2, p.72–86, 2007.
210. FERNANDES, L., SABINO, M. G. & ROSSETTO H. L. Método de extração de sílica da casca do arroz. **Cerâmica**, v.60, p,160-163, 2014.
212. SILICA BRASIL. Disponível em: <<http://www.silicabrasil.com.br/>>. Acesso em 12 de janeiro de 2021.
213. BRITO, T. C. G. **Efeito da incorporação de polietileno clorossulfonado (CSM) na borracha polietileno propileno dieno (EPDM) na resistencia a óleos**. Dissertação (mestrado). Instituto de Pesquisas Tecnológicas. IPT. São Paulo. (2017).
214. BROWN, R. P. & SOEKARNEIN, A. An Investigation of the Reproducibility of Rubber Hardness Tests. **Polymer Testing**, v.10, p.117-137, 1991.
215. CARBON. Disponível em: <<https://birlacarbon.com/>>. Acesso em: 12 de fevereiro de 2021).
216. CELESTINO, M. L. **Desenvolvimento de misturas elastoméricas de borracha acrílica e borracha nitrílica**. Tese (doutorado)- UFRJ. Rio de Janeiro. (2007).
217. CORAN, A. Y. & PATEL, R. Rubber Thermoplastic Compositions. **Chemistry and Technology**, v.53, p141-150, 1980.
218. DE PAOLI, A. M. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. São Paulo : Editora Artliber, 2008.
219. DICK, J & GALE, M. **Processability tests**. [A. do livro] R. Brown. Handbook of Polymer Testing: Physical Methods. (1999).
220. ERMAN, B., MARK, J. E., & ROLAND, C. M. The Science and Technology of Rubber. Academic Press Elsevier Inc, 2013.
221. GERSPACHER, M., O'FARRELL, C. P. & WAMPLER, W. A. An alternate approach to study carbon black. **Rubber World**, v.212, n.3, p.26–32, 1995.
222. YAN, Q. L. *et al.* Highly energetic compositions based on functionalized carbon nanomaterials. **Nanoscale**, v. 8, n. 9, p. 4799–4851, 2016.
224. FURTADO, C.R.G. GUERRA, B.B. & COUTINHO, F.M.B. Avaliação reológica de elastômeros e suas composições. **Polímeros**, p. 289-294, 2004.
225. HESS, W.M. & HER, C. R. Carbon Black -Microstructure, morphology and general physical properties. **Carbon Black Science**, v.2, p.89–173, 1993.

226. JOVANOVIĆ, S. *et al.* Elastomers based on NR/BR/SBR ternary rubber blend: Morphological, mechanical and thermal properties. **Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly**, v.25, p.31-38, 2019.
227. MEDALIA, AI. Effect of carbon black on dynamic properties of rubber vulcanizates. **Rubber Chemical Technology**, p.437-523, 1978.
228. MOLNAR, W. *et al.* Correlation of rubber based conveyor belt properties and abrasive wear rates under 2-and 3-body conditions. **Wear**, v.320, p.1-6, 2014.
229. MOONEY, M. The reology of raw rubber. **Physics**, v.7, n.11, p.413-420, 1936.
230. MOONEY, M. The rheology of processing quality of raw. **Rubber**, p.69-80, 1946.
231. OLIVEIRA, M. A, *et al.* **Influência do teor de negro de fumo nas propriedades dinâmico-mecânicas de borracha natural**. 21^o CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Cuiabá-MT. (2014).
232. 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, n. 5–6, p. 362–366, 2015.
233. PAYNE, A. R. & WHITAKER, R. E. Low strain dynamic properties of filled rubbers. **Rubber Chem Technol**, v.44, p.440–478, 1971.
234. ROCHA, T. C. J. Copolímeros elastoméricos à base de butadieno. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. V.17, n.4, p.299-307, 2007.
235. DREYER, D. R. *et al.* The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 228–240, 2010.
236. SCHAEFER, R.J. **Mechanical Properties of Rubber**. [A. do livro] C.M. Harris e A.G. Piersol. Harri's shock and vibration handbook. McGRAW-HILL, (2002).
237. WAMPLER, W., GERSPAHER, M. & YANG, HH. Carbon black's role in compound curing behavior. **Rubber World**, v.210, n.1, p.39–43, 1994.
239. WOLFF, S. & WANG, M. J. Filler-Elastomer Interactions. Part IV: The Effect of the Surface Energies of Fillers on Elastomer Reinforcement. **Rubber Chemistry and Technology**, v.65, n.2, p.329-342, 1992. <https://doi.org/10.5254/1.3538615>.
240. KATUEANGNGANA, K. *et al.* Renewable Interfacial Modifier for Silica Filled Natural Rubber Compound. **Procedia Chemistry**, v.19, p.447–454, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.037>.
241. LERF, A. *et al.* Structure of Graphite Oxide Revisited II. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 23, p. 4477–4482, 1998.
242. KEMPERMANN, T., KOCH, S., & SUMMER, J. Manual for the Rubber Industry. Bayer AG, Leverkusen: Bayer Publications, 1993.