

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

Estado da Arte sobre o efeito da adição de diferentes tipos de carga na vulcanização da Borracha Natural

São Paulo - SP

# ESTADO DA ARTE SOBRE O EFEITO DA ADIÇÃO DE DIFERENTES TIPOS DE CARGA NA VULCANIZAÇÃO DA BORRACHA NATURAL

Jefferson Bastida de O Alvares

Orientador:

Ticiane Sanches Valera

Projeto do Trabalho de Formatura  
apresentado à Escola Politécnica da  
USP como parte dos requisitos da  
disciplina PMT3596-Projeto de  
Formatura II.

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.

#### Catálogo-na-publicação

Alvares, Jefferson

Estado da Arte sobre o efeito da adição de diferentes tipos de carga na vulcanização da Borracha Natural / J. Alvares -- São Paulo, 2021.  
63 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Vulcanização 2.Borracha Natural I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

## **Agradecimentos**

Aos meus pais e meu irmão, que foram um apoio constante em todos os momentos.

Aos amigos do Grêmio Politécnico, que contribuíram para meu crescimento como pessoa. Em especial a Julinha, que além de companheira de Grêmio, foi companheira em diversas outras jornadas.

Aos que foram companhia essencial neste final de jornada, a Ludmila, a Rafaela e o Pasqua, com apoio e emoções compartilhadas.

À Professora Doutora Ticiane Sanches Valera pela orientação e ensino, não só nesta etapa final, mas durante a graduação. Assim como ao Kleber, com conselhos importantes.

E a tantos outros que não há espaço suficiente para mencionar aqui, mas foram essenciais para estar onde estou.

## RESUMO

A borracha natural é um dos polímeros de maior quantidade e diversidade de aplicações na história recente. Existem relatos de que este material é explorado desde 1700, contudo, a revolução no seu uso ocorreu a partir da descoberta do processo de vulcanização. Este processo foi responsável por conferir maior rigidez ao material e por ampliar o seu espectro de aplicações. Existem vários fatores que afetam o decorrer e o resultado do processo de vulcanização, alguns deles estão ligados a parâmetros de processo, como a temperatura e pressão em que a vulcanização ocorre. Outros estão ligados à formulação do composto de borracha natural (NR). Em relação à formulação, além de alterar os componentes, pode-se alterar suas proporções, como a quantidade de borracha, de aceleradores, agentes de reticulação, ativadores, doadores de enxofre e cargas. Portanto, a análise dos efeitos que diferentes formulações provocam no processo de vulcanização é importante para melhor elucidar meios de otimizar o processo. O objetivo deste trabalho foi realizar uma revisão bibliográfica e apresentar o estado da arte sobre o efeito da adição de cargas em uma matriz de borracha natural. Os artigos foram selecionados a partir de trabalhos que estudaram formulações de composto de borracha semelhantes, quanto aos componentes e seus teores, mas que diferissem quanto à carga adicionada. Optou-se por trabalhos que reportaram as seguintes cargas: grafeno, argila montmorilonita (MMT), argila bentonita (BNT) e nanotubos de carbono. As comparações entre os trabalhos buscaram destacar qual foi o método de obtenção dos compostos de borracha, com e sem adição de cargas, assim como as técnicas utilizadas para caracterizá-los, com destaque para: difração de raios X (XRD), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Para avaliar o efeito da adição das cargas na etapa de vulcanização dos compostos de NR foram escolhidos os seguintes parâmetros: *scorch time*, tempo ótimo de vulcanização, torque mínimo, torque máximo e a diferença entre o torque máximo e mínimo. Além disso, análises complementares sobre a etapa de vulcanização foram realizadas comparando-se resultados obtidos por análises térmicas e grau de reticulação.

**Palavras-Chave:** borracha natural, grafeno, argila bentonita, argila montmorilonita, nanotubos de carbono, vulcanização

## LISTA DE ABREVIATURAS

M<sub>H</sub> - Torque Máximo

M<sub>L</sub> - Torque Mínimo

MMT - Montmorilonita

BNT - Bentonita

Mt - Torque no Tempo T

NR - Borracha Natural

ODR - REOMETRIA DE DISCO OSCILANTE

t<sub>10</sub> - Tempo de Indução, *scorch time*

t<sub>90</sub> - tempo ótimo de vulcanização

TEM - microscopia eletrônica de transmissão

XRD -difração de raios X

XPS - espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades da Borracha Natural .....	17
Tabela 2 – Formulação dos compostos com acelerador CBS.....	34
Tabela 3 - Valores de $t_{10}$ , $t_{90}$ , diferença entre $t_{90}$ e $t_{10}$ , torque em $t_{10}$ (S $t_{10}$ ) torque em $t_{90}$ (S $t_{90}$ ) e diferença entre os torques ( $\Delta S$ ).....	40
Tabela 4 - Composição dos compósitos com matriz de borracha que utilizam o acelerador MBTS. ....	44
Tabela 5 - Características de Vulcanização dos Materiais Estudados.....	50
Tabela 6 - Scorch time ( $t_{50}$ ) e Tempo ótimo de reticulação ( $t_{90}$ ) para NR e compósitos com negro de fumo (NR/negro de fumo) e e nanotubos de carbono (NR/nanotubos de carbono), em diferentes temperaturas.....	54

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração das estereoisomerias da Borracha Natural.....	16
Figura 2 - Formação de ligação cruzada durante o processo de vulcanização.....	18
Figura 3 - Rota Geral do Processo de Vulcanização.....	20
Figura 4 - Esquema de um reômetro de disco oscilante.....	21
Figura 5 – Curva típica de um ensaio de reometria de disco oscilante.....	22
Figura 6 - Esquema de um misturador externo.....	24
Figura 7 - Representação das combinações entre compósitos com matriz polimérica, cerâmica e metálica. ....	25
Figura 8 - Estados de hibridização dos alótropos do carbono.....	28
Figura 9 - Tipos de morfologia dos nanocompósitos de carga lamelar. ....	30
Figura 10 - Imagens obtidas por TEM dos compósitos de NR com 1 phr de grafeno (GE-1).....	36
Figura 11 – Curvas obtidas por difração de raios X do óxido de grafeno e do grafeno, preparado por redução química em suspensão aquosa, e dos compósitos com concentrações de 2, 3 e 5 phr de GE. ....	36
Figura 12 – Curvas obtidas por XPS do Grafeno.....	37
Figura 13 – Curvas obtidas por DSC para NR e compósitos com nanotubos de carbono somente purificados (P-CNT-NR), que sofreram tratamentos (B-CNT-NR) e com negro de fumo (CB-NR).....	38
Figura 14 -Esquema da vulcanização de compósitos de grafeno e NR acelerados por CBS. Grafeno sendo representado pela barra vertical. ....	42
Figura 15 – Curvas obtidas por DSC para compostos sem a presença de grafeno (1) e com a presença de grafeno (2).....	43
Figura 16 – Curvas obtidas por DRX das argilas MMT(a) e dos compósitos de NR com as argilas MMT (b).....	46
Figura 17 – Curvas obtidas por XRD para compósitos de NR-argila BNT (a), NR-argila BNT organofílica antes da reticulação (b) e NR- argila BNT organofílica após a reticulação. ....	47
Figura 18 - Curvas Tan $\delta$ em função da temperatura para os compósitos NTNR-0 (NR), CBNR (NR-CB), NTNR10 (NR-SWNT) e NR com 40 phr de negro de fumo (NR-CB (40 phr)). ....	48
Figura 19 – Imagens obtidas por TEM dos compósitos de NR e folhas de grafeno funcionalizadas (FGS) com 0,1 phr (a), 0,5 phr (b), 1,0 phr (c) e 0,5 phr.....	49
Figura 20 – Curvas obtidas por XPS das folhas de grafeno.....	49
Figura 21 – Curvas obtidas por DSC das argilas Montmorillonita. ....	51
Figura 22 – Curvas obtidas por DSC dos compósitos CNR (NR/Argila BNT), OTNR (NR- octadecilamina), OCNR (NR/argila BNT organofilizada) para determinação da Tg. ....	52
Figura 23 -Grau de Reticulação para os compósitos NTNR-0 (NR), CBNR (NR-CB) e NTNR10 (NR-SWNT). ....	54



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>10</b>
1.1 <i>Objetivos .....</i>	13
<b>2.Revisão sobre a História da Borracha Natural, dos Processos usados na sua Produção e na Produção de Compósitos .....</b>	<b>14</b>
2.1. <i>Borracha Natural.....</i>	14
2.1.1. <i>Histórico.....</i>	14
2.1.2. <i>Látex.....</i>	15
2.1.3. <i>Propriedades da NR .....</i>	16
2.1.4 <i>Vulcanização da Borracha Natural.....</i>	17
2.1.4.1. <i>Caracterização da Vulcanização.....</i>	21
2.1.5. <i>Processamento da NR.....</i>	23
<b>3. Compósitos.....</b>	<b>24</b>
3.1. <i>Definição de compósitos .....</i>	24
3.1.1. <i>Aplicações de compósitos .....</i>	25
3.1.2. <i>Compósitos de matriz polimérica .....</i>	26
3.1.3. <i>Nanocompósitos poliméricos .....</i>	27
3.2. <i>Alotropias do carbono .....</i>	27
3.2.1. <i>Nanocompósitos poliméricos com óxido de grafeno e grafeno.....</i>	28
3.3. <i>Nanocompósitos poliméricos com Nanotubos de Carbono.....</i>	30
3.4. <i>Nanocompósitos poliméricos com Argilas.....</i>	31
<b>4. Estado da arte sobre o efeito das cargas argilas MMT / argilas BNT/ Nanotubos de carbono / Grafeno na Vulcanização da NR .....</b>	<b>33</b>
4.1. <i>Estudos com acelerador CBS.....</i>	33
4.1.1. <i>Preparação e Caracterização Estrutural dos Compósitos com CBS.....</i>	34
4.1.2. <i>Resultados após Vulcanização dos Compósitos com Acelerador CBS.....</i>	39
4.2. <i>Estudos com o Acelerador MBTS.....</i>	43
4.2.1. <i>Preparação e Caracterização Estrutural dos Compósitos com acelerador MBTS.....</i>	44
4.2.2. <i>Resultados após Vulcanização dos Compósitos com Acelerador MBTS.....</i>	50

5. Crítica aos artigos que abordam vulcanização da NR com diferentes cargas .....	55
---	----

REFERÊNCIAS.....	57
------------------	----

## 1. INTRODUÇÃO

Os elastômeros estão entre os materiais com maior diversidade de aplicação podendo ter usos mais comuns, como capa de celulares, mas também tem diversas utilizações que demandam alto desempenho como, por exemplo, isolantes elétricos, para altas correntes e altas voltagens, como componentes automobilísticos e na indústria aeroespacial, como tubulações, telhas e perfis, utilizados na indústria civil. Contudo, para que apresentem melhores propriedades mecânicas, outros elementos precisam ser adicionados aos mesmos, como cargas de natureza orgânica ou inorgânica, formando assim um compósito. Um dos principais elastômeros utilizado tanto em sua forma natural, como em combinação com outros elementos, é a borracha natural, a qual está presente em diversas atividades humanas e tem papel econômico considerável. <sup>[1]</sup>

De acordo com a norma 1382-12, o termo “borracha” refere-se a uma família de materiais classificados como elastômeros e podem ser entendidos como materiais poliméricos que possuem elasticidade e resiliência como uma das características principais. Por elasticidade podemos entender a capacidade do material de, após aplicação de um esforço, conseguir recuperar sua forma original rapidamente. Os principais artefatos elastoméricos produzidos no mundo em geral são originários de duas fontes, podem ser de borracha natural, extraídos do látex de árvores do tipo seringueira (*Hevea brasiliensis*), ou podem ser feitos de borracha sintética, obtida a partir de derivados do petróleo.<sup>[2]</sup>

Um dos métodos de obtenção da borracha natural (NR) é a coagulação do látex, uma substância formada basicamente por moléculas de poli-(cis1,4-isopreno), proteínas, lipídios e minerais. A partir do século XX, a invenção do processo de vulcanização por Charles Goodyear conferiu a NR melhor estabilidade térmica e dimensional, maior resistência mecânica e dureza, além de conservar suas propriedades de flexibilidade e elasticidade. Este processo permitiu à borracha natural uma maior gama de uso e aplicações, mesmo possuindo certa instabilidade química, como por exemplo, sua variação de massa molar que afeta diretamente as propriedades do composto, tanto durante o processo de vulcanização, quanto após. Essa instabilidade promoveu o desenvolvimento de pesquisas na produção de elastômeros sintéticos capazes de substituir a NR em suas principais propriedades e

aplicações. Contudo, mesmo com a grande evolução da borracha sintética, ela enfrenta um grande problema com seu preço, pois está estritamente ligado à variação do preço do petróleo, assim, quando o preço deste sobe, a borracha sintética encarece e a borracha natural passa a ter maior presença na produção industrial. [2,5]

Ao se comparar às propriedades mecânicas de elastômeros sintéticos, a borracha natural apresenta excelente elasticidade, resiliência, resistência ao rasgo, abrasão e resistência a baixas temperaturas. Entretanto, em temperaturas superiores a 80°C seu trabalho de longa duração é limitado. Também apresenta pouca resistência à chama e ao envelhecimento por agentes atmosféricos como radiação ultravioleta, oxigênio e ozônio. Além disso, sua resistência química a solventes orgânicos, como óleos, gasolina, e fluidos hidráulicos, é baixa. Em vista destes fatores é necessário o desenvolvimento de compósitos de NR, tanto para que ela continue apresentando competitividade no mercado quanto para a melhoria de suas propriedades físico-químicas. [2,7]

Há várias cargas que não só atuam como elemento de preenchimento como conferem ao compósito de borracha natural melhoria em propriedades como processabilidade, desempenho mecânico e durabilidade, também conferem melhor estabilidade térmica e dimensional, aumento nos valores de deformação e módulo elástico, além de diminuir o preço do produto final. Os principais fatores que determinam como a carga irá afetar o polímero são: concentração, tamanho de partícula, razão de aspecto, estrutura química e, principalmente, o grau de interação entre a carga e o polímero, sendo este o principal fator que afeta a morfologia de dispersão da carga na matriz. [6]

Estudos sobre diferentes cargas no composto de borracha natural, destacando o efeito causado na sua vulcanização e no produto final, são realizados há muito tempo e possuem vários avanços recentes. Felipe Avalos *et al.* estudou o efeito da argila montmorilonita nos parâmetros de vulcanização da NR, também analisando o efeito de argila, mas com o foco em argilas bentonitas organofílicas, MA López-Manchado *et al.* [8,9] relatou seu efeito em nanocompósitos de borracha natural. Além disso, também fez um estudo sobre o efeito de nanotubos de carbono nestes compostos, assim como Gang Sui *et al.*, contudo, considerando composições diferentes. [10,11] Na análise do efeito do grafeno já foram feitos estudos que abordaram

os aspectos gerais de sua influência na vulcanização<sup>[12]</sup>, outros que abordaram de forma indireta sua influência<sup>[14]</sup>, e os que detalharam os aspectos cinéticos da introdução desta carga<sup>[13]</sup>.

Compostos de borracha natural podem apresentar vantagens nas características finais e nas de processo devido a carga presente como, por exemplo, redução no tempo de indução e do tempo ótimo de vulcanização, como nos compósitos de grafeno e de grafeno funcionalizado. Esta alteração é atribuída à boa interação da carga com a matriz, a alta condutividade térmica do óxido de grafeno e a atuação do grafeno durante o tempo de indução no processo de vulcanização.<sup>[13,14]</sup> Efeito semelhante nestes tempos ocorre nos compostos de argila montmorilonita, esta carga atua inicialmente como um lubrificante, ajudando na dispersão, e em seguida, catalisando o processo de vulcanização.<sup>[8]</sup> Os nanotubos de carbono, também devido a boa interação com a matriz de NR, provocam um aumento do grau de reticulação.<sup>[10]</sup> Há ainda outras cargas com efeitos bem conhecidos, cargas que melhoram a processabilidade como sílica e carbonato de cálcio, cargas retardantes de chama como alumina e carbonato de magnésio e cargas resistentes a radiações nucleares, como óxido de chumbo e carbetto de boro. <sup>[3,6,18]</sup>

Assim, este trabalho se propõe a analisar as características antes da vulcanização e os resultados após a vulcanização dos compostos com as seguintes cargas: grafeno, argila montmorilonita (MMT), argila bentonita (BNT) e nanotubos de carbono. Os trabalhos foram selecionados com base na formulação dos compostos de borracha, buscando os compostos com composição semelhante quanto a agentes de reticulação, ativadores e doadores de enxofre, diferenciando-os pelas cargas mencionadas anteriormente. Os parâmetros de vulcanização selecionados para comparação entre os trabalhos foram o tempo de indução (*scorch time*), o tempo ótimo de vulcanização, torque mínimo, torque máximo e a diferença entre o torque máximo e mínimo. Além disso, análises complementares sobre a etapa de vulcanização foram realizadas com base em resultados reportados sobre análises térmicas e grau de reticulação.

## 1.1 Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo revisar os principais estudos envolvendo o efeito da adição das cargas grafeno, argila montmorilonita (MMT), argila Bentonita (BNT) e nanotubos de carbono nos parâmetros de vulcanização da borracha natural. Os parâmetros do processo de vulcanização selecionados para comparação foram o *scorch time*, o tempo ótimo de vulcanização, torque mínimo e máximo e a diferença entre eles. Também foram realizadas comparações complementares entre os trabalhos, destacando-se o efeito de resultados obtidos por análises térmicas e grau de reticulação na etapa de vulcanização.

## **2.Revisão sobre a História da Borracha Natural, dos Processos usados na sua Produção e na Produção de Compósitos**

Nesta seção será detalhada uma revisão bibliográfica sobre a história da borracha natural, os principais aspectos na produção de borracha e da borracha natural vulcanizada e aspectos gerais para produção de compósitos.

### **2.1. Borracha Natural**

#### **2.1.1. Histórico**

Os primeiros registros de trabalhos envolvendo látex ocorrem por volta de 1700. O termo “borracha” tem sua origem primeiramente no inglês como “rubber”, pois sua primeira utilização foi para apagar grafias de lápis esfregando o material sobre o papel, vindo, portanto, de *rub*, que pode ser traduzido como esfregar. A origem do termo em português veio do uso do material para fabricar botijas, substituindo às “borrachas”, couro típico espanhol utilizado para transportar pequenas quantidades de líquidos como água ou vinho.<sup>[4]</sup>

A borracha passou a ser usada em maior escala com as melhorias na produção feitas por Thomas Hancock e Charles Goodyear. O primeiro evidenciou a importância do calor e do cisalhamento no processamento da borracha, desenvolveu os processos de corte, laminação, prensagem e mastigação fazendo possível amaciar e conformar a borracha em outros produtos. Goodyear foi responsável por uma das principais descobertas envolvendo o avanço tecnológico da borracha, ao testar a viscosidade da mesma através da adição de produtos químicos em pó, descobriu o processo que hoje é conhecido como “vulcanização”, ao, por acidente, adicionar enxofre em uma das tentativas de adição. O nome do processo é uma homenagem ao deus Vulcano da mitologia romana, Efesto na mitologia grega, responsável pela forja de armas e armaduras dos deuses, e este foi escolhido para nomear a atividade pois esta, à alta temperatura, provoca a reação química do enxofre com as cadeias isoprênicas, formando uma rede de ligações cruzadas na cadeia polimérica, isto promove melhor estabilidade térmica e dimensional, maior resistência mecânica e dureza, além de manter as características de flexibilidade e elasticidade. Em contraponto, o processo dificulta a moldabilidade da borracha, já que ela fica muito mais rígida. Assim, os

estudos de como, e em que etapa, provocar a vulcanização no processo de produção se tornaram mais necessários. [16]

O Brasil hoje é responsável por cerca de 1% da produção mundial de borracha natural, contudo, 60% da NR que é consumida no país tem que ser importada. O Estado de São Paulo é o maior produtor do material no país. [1,5]

### **2.1.2. Látex**

O látex é produzido por diversas árvores, sendo que aproximadamente mil espécies contêm borracha. Contudo, somente a *Hevea brasiliensis*, mais frequentemente conhecida como seringueira produz uma borracha de qualidade suficientemente boa e com condições econômicas viáveis. Para estas plantas produzirem látex de qualidade é necessário cerca de 7 a 8 anos de plantio, assim, são realizados processos de enxertia de árvores reconhecidas como de produção em mudas denominadas clonas, o que garante a alta produtividade. [6,7]

Pode-se caracterizar quimicamente o látex como um sistema coloidal polifásico, constituído de micelas de poli (cis-1,4-isopreno), além de proteínas, lipídeos, carboidratos e minerais que são dispersos em um soro aquoso. Possui pH de 6 a 7, e densidade média de 0,98 g/cm<sup>3</sup>. A porcentagem de borracha no látex varia de 25% a 45%. É extraído da árvore através de cortes chamados de “sangria”, sendo necessário encaminhar o mesmo para usinas de beneficiamento onde serão realizados tratamentos químicos com estabilizantes biológicos como por exemplo, a adição de solução de amônia. A maior parte das substâncias solúveis em água são removidas nessa etapa. A partir deste processo, a borracha natural pode ser comercializada na forma líquida (em solução de látex em concentrações de em média 60% de NR) ou encaminhada aos processos de coagulação e secagem para que a borracha natural seca seja comercializada na forma de crepe ou fardos. [6,7]



### 2.1.3. Propriedades da NR

Como principal diferença em comparação com as borrachas sintéticas, se ressalta que a borracha natural é o um elastômero obtido de fonte renovável, pelos métodos mencionados anteriormente. Grande parte dos elastômeros comerciais são sintéticos e produzidas a partir de derivadas do petróleo. [2,5,7]

A borracha natural é um polímero de alta massa molar com cadeias lineares longas, possuindo mênos, unidades repetitivas, de isopreno. Possui dois estereoisômeras, a cis-1,4-poliisopreno e a trans-1,4-poliisopreno. Uma ilustração dessa estereoisomeria pode ser visto na figura 1. A borracha proveniente da seringueira possui na sua composição cerca de 97% da estrutura cis, o que é bom para o processo industrial, pois garante uma maior estereoregularidade, já que na forma cis os grupos laterais de hidrogênio estão do mesmo lado da cadeia, favorecendo o processo de reticulação.[7]

**Figura 1 - Ilustração das estereoisomerias da Borracha Natural**



Fonte [5]

As propriedades do compósito de NR dependem de variáveis como viscosidade do composto, concentração, grau de dispersão de aditivos e cargas, além de densidade e tipo de ligações cruzadas, entre outros fatores.

A Tabela 1 fornece as propriedades da borracha natural não reforçada. Ela foi obtida pelo banco de dados CES Edupack, fornecido pela Granta Design. As propriedades são referentes à borracha natural reticulada com enxofre, peróxido de bisfenol, e produzidas pelo látex da *Hevea brasiliensis*, com 100% de cis-poliisopreno e pequenas concentrações de resíduos proteicos e ácidos. [15]

**Tabela 1 - Propriedades da Borracha Natural**

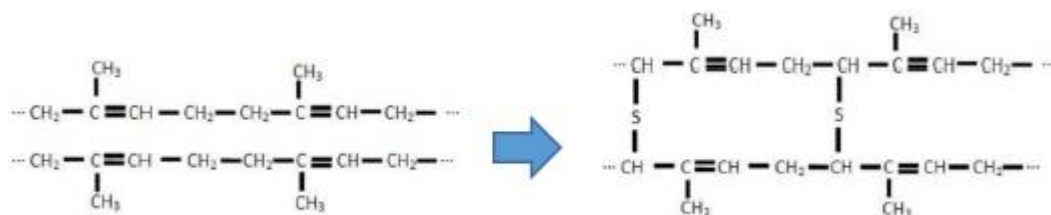
Propriedades físicas	
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	9,3 a 9,7
Módulo de Young (MPa)	1,2 a 2,1
Limite de elástico (MPa)	21 a 28
Resistência à tração (MPa)	10 a 33,6
Alongamento (%)	500 a 700
Dureza (Shore A)	30 a 45
Dureza (Shore D)	6 a 10
Resistência à fadiga para 10 <sup>7</sup> ciclos (MPa)	8,4 a 11,2
Tangente Delta	0,7 a 0,13
Resistência ao rasgamento (N/mm)	24,8 a 44
Temperatura de transição vítrea (°C)	-78 a -63
Temperatura máxima de serviço (°C)	69 a 107

#### 2.1.4 Vulcanização da Borracha Natural

A borracha natural com estrutura predominantemente cis, tem por natureza uma baixa resistência mecânica e térmica devido à natureza da estrutura cis. Tem transição vítrea em faixas de temperatura a -70°C à -50°C, sendo frágeis nessas temperaturas. Amolecem quando aquecidas, mas degradam em temperaturas superiores a 200 °C. O processo de vulcanização ajuda a melhorar essas propriedades, este consiste em um processo químico para promover ligações cruzadas (reticulação) entre as cadeias poliméricas da borracha natural e átomos de enxofre. A melhora das propriedades está relacionada com a ligação sulfídica que ocorre na vulcanização e da quantidade de ligações cruzadas que é formada ao longo de uma cadeia polimérica (densidade de reticulação). <sup>[5,7]</sup> A Figura 2 mostra um esquema simplificado do processo de vulcanização.

A densidade de reticulação depende da quantidade de enxofre utilizado na formulação do composto, além disso, fatores como tempo de reação e temperatura em que o processo ocorre são parâmetros que devem ser considerados. Assim, o uso e análise de agentes de reticulação, ativadores, aceleradores, doadores de enxofre e cargas são essenciais para a otimização do processo.<sup>[4,7]</sup>

**Figura 2 - Formação de ligação cruzada durante o processo de vulcanização.**



Fonte: [7]

Agentes de reticulação são responsáveis por estabelecer ligações entre sítios ativos da massa polimérica em todas as direções, o que provoca a união entre as macromoléculas. Na vulcanização comum, o enxofre é agente de reticulação, este ataca o hidrogênio alílico da cadeia polimérica gerando pontes de enxofre.

Aceleradores são substâncias que catalisam a reação de reticulação. No caso da vulcanização, os aceleradores mais comuns são: N-Ciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida (CBS), 2-mercaptobenzotiazol (MBT); 2-mercaptobenzotiazol dissulfeto de benzotiazila (MBTS); 2-mercaptobenzoato de zinco (ZMBT); dissulfeto de tetrametiluram (TMTD); monossulfeto de tetraetiluram (TMTM), dibenzilditiocarbonato de zinco (ZBEC).<sup>[17,18,19]</sup>

A vulcanização inicial descoberta por Goodyear-Hancock era um processo demasiado demorado o que dificultava um processo em larga escala. Contudo, os primeiros aceleradores orgânicos só foram ser usados em 1906, 65 anos após a descoberta inicial da vulcanização, com a descoberta por Oenslager do efeito da Anilina no processo.<sup>[20]</sup> Até 1925 os principais aceleradores usados eram guanidina e ditiocarbamatos; contudo, muitos forneciam tempo de indução baixo ou nulo, o que dificultava ou impossibilitava a produção em larga escala. Para tal, foram desenvolvidos os aceleradores de ação retardada, ou seja, permitiam certo *scorch time* antes de agir, sendo uns dos primeiros o MBT e o MBTS. Em 1968, foi possível vulcanizações com tempos de indução ainda maiores devido a descoberta de inibidores de vulcanização prematura. O composto era o N-(ciclohexiltio)ftalimida (CTP), pequenas concentrações eram adicionadas junto a compostos benzotiazilsulfenamidas.<sup>[18,19]</sup>

Ativadores são responsáveis por potencializar a ação dos aceleradores mencionados anteriormente, tornam o sistema mais efetivo e melhoram a sinergia entre agente de reticulação e acelerador. Os ativadores mais comuns na vulcanização são o ácido esteárico e o óxido de zinco. Esses componentes reagem entre si e formam reversivelmente o estearato de zinco, e assim criam condições para a formação de radicais mono, di e polisulfeto. Esse tipo de reação promove a interligação entre as cadeias, unindo sítios ativos das macromoléculas que possuam um ou mais átomos de enxofre.<sup>[3,17,19]</sup>

Doadores de enxofre são aditivos que complementam o teor de enxofre e potencializam o efeito dos aceleradores, também conhecidos como aceleradores secundários podem substituir o enxofre na formulação. Os principais doadores na vulcanização são: dissulfeto de tertrametil tiuram (TMTD); zinco metil ditiocarbamato (ZMDC); zinco butil ditiocarbamato (ZBDC).<sup>[18,19]</sup>

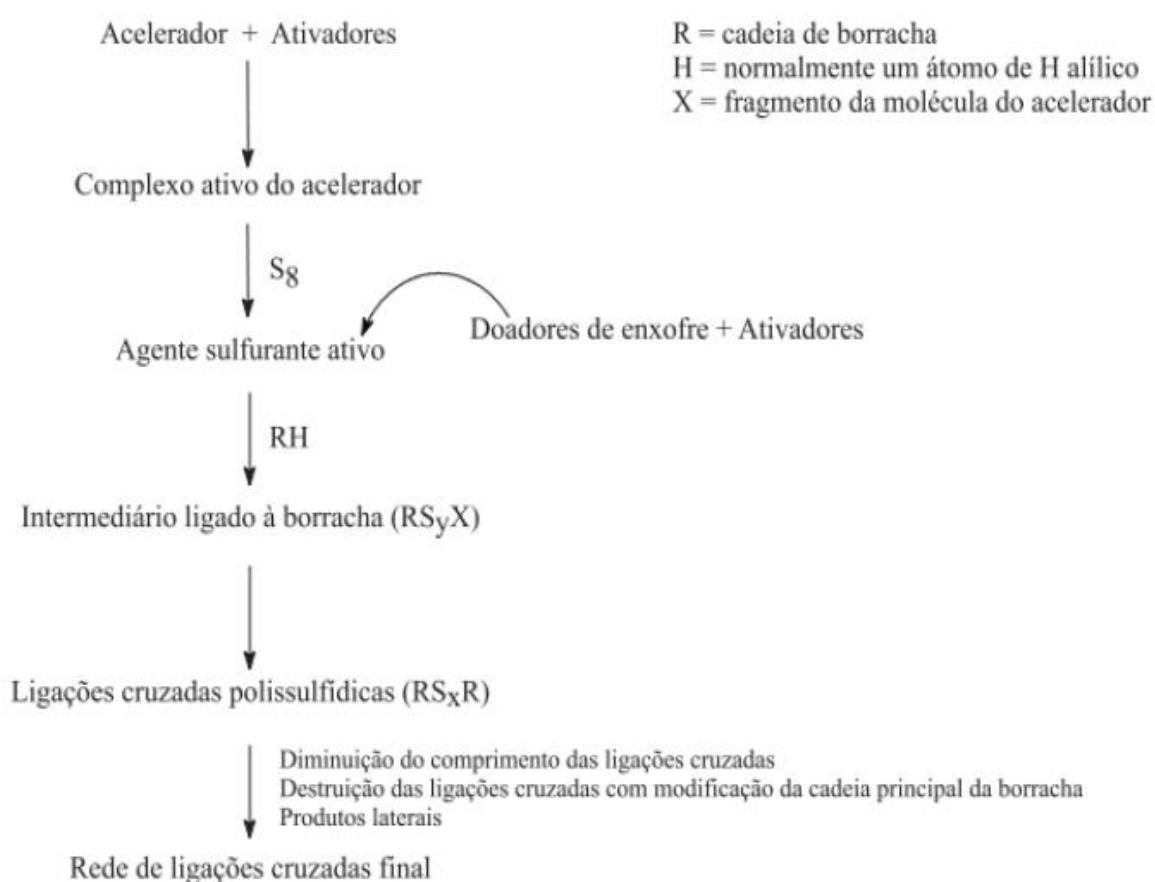
As cargas, que podem servir como enchimento ou reforço, são responsáveis por melhorar o desempenho do produto final, em geral, com relação às propriedades mecânicas. A classificação das cargas vai de acordo com o tipo de propriedade que elas alteram, podendo ser: cargas no modo geral, que atuam enchimento ou reforço; cargas retardantes de chama (alumina, carbonato de magnésio, Teflon em pó, e outros); cargas que melhoram usinagem (sílica, carbonato de cálcio); cargos resistentes às radiações nucleares (óxido de chumbo e carbetto de boro), além de outras classificações.<sup>[3,6,18]</sup>

Tendo em vista todos os fatores que já foram mencionados, o processo de vulcanização é um processo químico complexo, sua rota geral pode ser vista na Figura 3 e será detalhada a seguir.<sup>[16]</sup>

Primeiramente, um complexo ativo é formado pela interação preliminar entre acelerador e ativador, na presença de zinco solúvel. Esse complexo pode reagir com o enxofre molecular, mediante a abertura do anel de S<sub>8</sub>, e assim, formar um agente sulfurante. Em seguida, esse agente pode reagir com as cadeias poliméricas da NR e formar um precursor de ligações cruzadas, o qual leva a formação de ligações cruzadas polissulfídicas. Ao mesmo tempo, com o avanço do processo pode ocorrer a diminuição da eficiência na formação de ligações cruzadas devido a reações

laterais, como a decomposição ou dessulfurização de precursores. Este tipo de reação pode gerar a formação de sulfetos cíclicos, dienos conjugados, trienos, ZnS e grupos monossulfídicos, espécies que não contribuem para a geração de ligações cruzadas. Os principais fatores que influenciam a ocorrência desse tipo de reação são: atividade e concentração do complexo zinco-acelerador e temperatura. [3,16,18]

**Figura 3 - Rota Geral do Processo de Vulcanização.**



Fonte: [16]

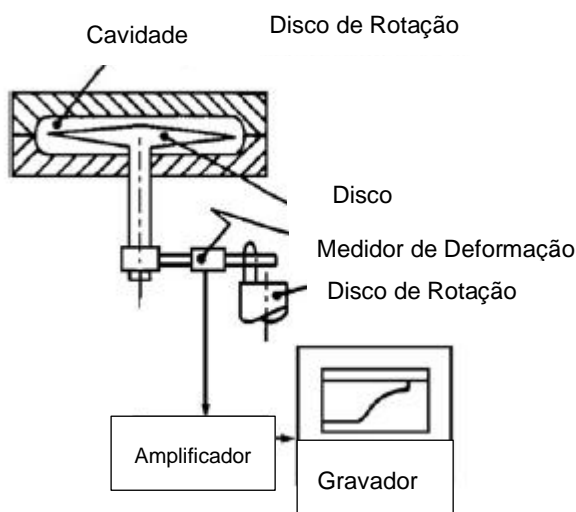
Por fim, a rede de ligações cruzadas inicialmente formada sofre maturação e, durante o processo, a dessulfurização (diminuição do tamanho das ligações cruzadas, eventualmente levando a ligações monossulfídicas) e/ou a decomposição das ligações polissulfídicas, ocorrem. [3,16,17,18]

#### 2.1.4.1. Caracterização da Vulcanização

Existem diversos métodos que podem ser utilizados para caracterizar a vulcanização da borracha natural. Um dos principais é a medição do torque em função do tempo pelo ensaio de reometria de disco oscilante (ODR).

Neste ensaio, uma amostra da borracha em estudo é colocada dentro de uma cavidade aquecida e embutida em um disco de metal que oscila sinusoidalmente sob uma determinada amplitude de oscilação. A vulcanização é medida então pelo aumento de torque para manter essa amplitude constante em uma dada temperatura. O torque é proporcional ao módulo elástico em baixas deformações. Como este torque é medido em temperaturas de vulcanização elevadas, a porção do seu valor que é devida a efeitos viscosos do material de estudo é mínima. Assim, é de entendimento geral que o aumento do torque durante a vulcanização é proporcional ao número de ligações cruzadas formadas por unidade de volume da borracha em estudo. O torque é, então, plotado em função do tempo e assim é obtida uma curva de vulcanização. Um esquema do modelo clássico de um reômetro de disco oscilante é mostrado na Figura 4. <sup>[18]</sup>

**Figura 4 - Esquema de um reômetro de disco oscilante.**



Fonte: adaptado de [18]

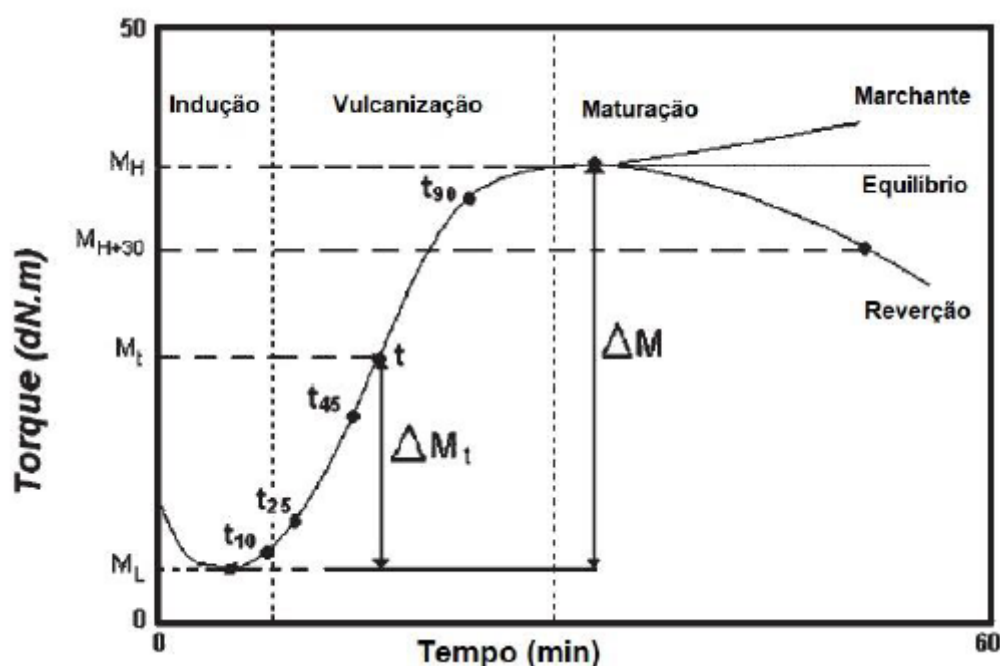
A curva de vulcanização obtida a partir deste ensaio fornece uma boa visão geral de todo processo, contemplando tanto a formação das ligações cruzadas, como o desaparecimento dessas ligações (reversão). <sup>[18]</sup>

Uma curva típica deste ensaio pode ser vista na Figura 5. Podemos detalhar esta curva da seguinte forma: i) a primeira região, aproximadamente até  $t_{10}$ , corresponde ao período de indução (ou *scorch time*), período o qual a reação de vulcanização ainda não se iniciou, neste tempo ocorre reação entre os ativadores; ii) a segunda região, entre  $t_{10}$  e  $t_{90}$ , aproximadamente, corresponde ao período de vulcanização, neste intervalo é onde ocorre a formação das ligações cruzadas de fato; iii) após  $t_{90}$ , é a região de maturação, neste período ainda pode ocorrer formação de ligações cruzadas, mas a uma taxa menor; ou até mesmo de degradação de algumas ligações.<sup>[3,19]</sup>

A partir deste ensaio, os principais parâmetros referentes a vulcanização que podem ser observados são: torque máximo ( $M_H$ ), torque mínimo ( $M_L$ ), torque de um tempo  $t$  específico ( $M_t$ ), tempo necessário para 90% de reticulação ( $t_{90}$ ) e tempo de indução ( $t_{10}$ ). A partir desses parâmetros é possível calcular o grau de vulcanização ( $\theta$ ) para um determinado tempo, conforme equação a seguir.<sup>[23]</sup>

$$\theta = \frac{M_t - M_L}{M_H - M_L}$$

Figura 5 – Curva típica de um ensaio de reometria de disco oscilante.



FONTE [21]

Vulcanometria é nome dado para estes ensaios que buscam caracterizar o processo de vulcanização, e inicialmente foi só uma ferramenta de estudo do processo. Com o tempo começou a ser usado para garantir a uniformidade da borracha misturada na indústria. Além disso, vulcanometria com temperaturas programadas tem sido usada para desenvolver formulações de borracha para uso industrial. É possível, por exemplo, utilizar a reometria de torque com as temperaturas que o composto de borracha será submetido no molde industrial. A amostra, portanto, será vulcanizada sob as mesmas condições encontradas na indústria. E assim, a mudança de torque e o grau de reticulação ao longo do processo pode ser obtido com valores já próximos da condição de produção.<sup>[18]</sup> Na seção seguir, serão detalhados alguns aspectos sobre o processamento da NR.

#### **2.1.5. Processamento da NR**

A etapa inicial de processamento da borracha é a pesagem precisa da NR e os dos componentes do composto, de modo que a formulação do produto é uma combinação da massa da borracha com a proporção de aditivos e cargas utilizados. É comum na área produtiva de borracha se utilizar o sistema *per hundred of rubber* (phr), em outras palavras, o quanto em massa de cada aditivo foi adicionado para cada 100 partes de borracha.<sup>[3,16]</sup>

Após a pesagem realiza-se o processo de mastigação da borracha. Nesta etapa são adicionadas as cargas, os aditivos e os agentes de vulcanização. Este processo pode ser realizado por meio de rotores em uma câmara fechada ou um sistema de rolos compressores em um misturador aberto. Por último, o composto é moldado pra o formato desejado por uma autoclave, forno ou prensa. Como é nessa etapa que ocorre a vulcanização, é necessário altas e temperaturas e pressão, as quais dependem do produto final desejado e que são influenciadas pelos aditivos e cargas que foram adicionados.<sup>[3,18]</sup>

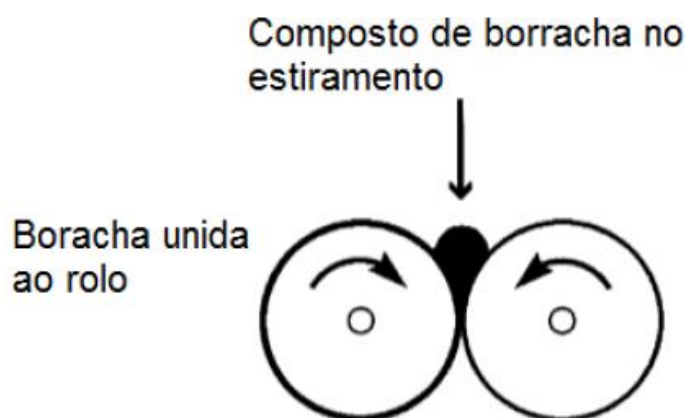
O método mais comum de misturar as substâncias com a borracha é através do misturador aberto de rolo-duplo. Eles são usados desde o início da indústria da borracha e são equipamentos essenciais do processo até hoje, sendo aplicáveis para mastigação, mistura e pré-moldagem. Consiste em dois cilindros de metal colocados



horizontalmente e que giram em sentidos opostos e velocidades diferentes, como mostra a Figura 6. A distância varia entre 0,25 a 2,0cm. [3]

A velocidade dos rolos é diferente uma da outra, a razão entre elas é denominada taxa de atrito e é a responsável pelo cisalhamento (atrito) que ajuda a dispersar os ingredientes. Também é esta força que faz com que o composto permaneça em um dos rolos, geralmente, o mais rápido. Além disso, o atrito gera calor nos rolos, e se for em excesso, deve ser removido para evitar uma vulcanização indesejada, os processos mais comuns para tal são a pulverização ou um sistema de troca de água interno dentro do rolo. [3]

**Figura 6 - Esquema de um misturador externo.**



Fonte: [3]

### **3. Compósitos**

Tendo em vista o que foi dito anteriormente sobre o processo de produção da borracha é importante se ressaltar que este processo constitui a produção de um compósito em muitos casos. Esta seção irá detalhar mais o que são compósitos e suas características.

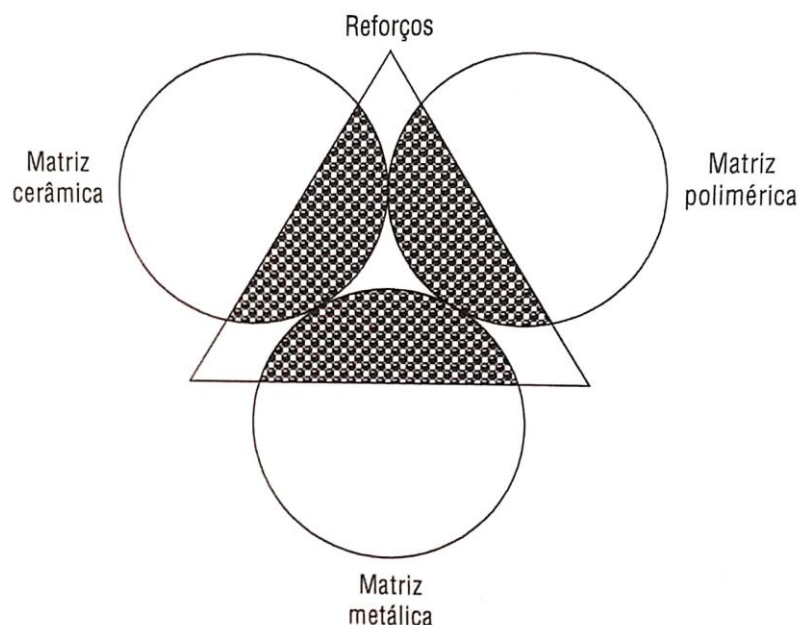
#### **3.1. Definição de compósitos**

A classe de materiais compósitos é ampla e abrangente, mas, de modo geral, pode-se definir compósitos como materiais que combinam, em níveis que variam do macroscópico ao submicroscópico, duas fases distintas denominadas por matriz e

reforço. Apesar desta palavra estar sempre ligada a inovação e tecnologia de ponta os compósitos existem há milhares de anos uma vez que, pela definição do mesmo, madeiras, ossos e músculos são exemplos de compósitos de extrema eficiência.<sup>[6]</sup>

Na maioria dos casos, a produção dos compósitos permite criar efeitos sinérgicos fazendo que o produto resultante tenha propriedades que nenhum dos seus constituintes possui isoladamente. Há vários compósitos que conseguem unir propriedades mecânicas e estruturais interessantes simultaneamente, como por exemplo: altos índices de resistência e rigidez por unidade de peso, mesmo quando são submetidos a esforços combinados de tração (ou compressão), flexão e torção; elevado amortecimento estrutural; ausência de corrosão em ambientes agressivos e boa tenacidade à fratura. <sup>[23,24]</sup> A Figura 7 mostra uma representação gráfica do conceito de se reforçar diferentes tipos de matriz para a obtenção de um compósito.

**Figura 7 - Representação das combinações entre compósitos com matriz polimérica, cerâmica e metálica.**



Fonte: [6]

### **3.1.1. Aplicações de compósitos**

Uma das principais aplicações de compósitos são como componentes estruturais. O uso destes em estruturas tem permitido uma redução significativa do

peso da estrutura, assim como tem contribuído para melhorar as resistências à corrosão e à fadiga de uma infinidade de componentes de aeronaves de última geração, plataformas marítimas de petróleo, satélites, submarinos, foguetes, carros, pás de geradores eólicos, vigas especiais e reparos para a construção civil, trens de alta velocidade, implantes ortopédicos, artigos esportivos (como raquetes de tênis e tacos de golfe) entre outras ainda.<sup>[6]</sup>

### **3.1.2. Compósitos de matriz polimérica**

Compósitos de matriz polimérica são compósitos em que pelo menos uma das fases distintas envolvidas é constituída de material polimérico. Podem ser formadas por uma fase contínua de matriz polimérica, ou pela justaposição de diversas lâminas de distintos materiais em orientações pré-estabelecidas <sup>[6,23]</sup>. As vantagens no peso, nas propriedades à temperatura ambiente, por serem baratos e de fácil processabilidade tem feito seu uso ser muito amplo.

A matriz polimérica é quem é responsável pelo aspecto externo do produto, além disso, também protege o reforço de ataques químicos, danos de abrasão e intempéries, transmitindo para este as tensões que o produto é submetido. Para que haja uma boa transmissão é necessária uma boa adesão entre a matriz e à fase dispersa, além de que a matriz possua uma deformação compatível com à deformação máxima da carga. A forma mais comum de se reforçar uma matriz, visando atender as necessidades do mercado, é com fibras, devido a sua melhor capacidade de transmitir esforços entre matriz e carga frente a outros tipos de formas. <sup>[6,24,25]</sup>

A distribuição, dispersão e tamanho das fibras é diretamente responsável por como o compósito reforçado com elas irá resistir aos esforços mecânicos. Fibras naturais tem sido utilizadas visando o uso de materiais renováveis, uma tendência do mercado. Contudo, a alta absorção de umidade e as propriedades mecânicas inferiores à de outros materiais tem sido limitante para o uso dos compósitos naturais em novas aplicações. Para tanto, há o estudo de inovação em fibras sintéticas. <sup>[25,26,30]</sup>

Outro tipo de reforço que pode ser adicionado à matriz polimérica são as cargas minerais, que tornam, em geral, o material mais rígido, mais duro e aumenta sua resistência a tração. A desvantagem é redução da tenacidade. <sup>[26,28]</sup>

### 3.1.3. Nanocompósitos poliméricos

Os nanocompósitos são uma categoria especial dentro dos compósitos, e são definidos quando a carga de reforço tem pelo menos uma das suas dimensões na escala nanométrica, isto é, menor do que 100 nm. [27]

A principal vantagem de se usar um nanocomposto como reforço para um compósito é, em vários casos, a sua elevada área superficial, o que facilita a adesão e interação entre carga e matriz, sendo fator essencial para o desempenho do produto final. As interações mais comuns nos nanocompósitos são a interação matriz e reforço, que conferem a melhoria de propriedades do material, entretanto, devido a escala menor dos materiais adicionados, também há a interação entre reforços, que pode provocar a indesejável formação de aglomerados. [27,28]

O progresso deste segmento depende de se sintetizar as nanopartículas e de dispersa-las de forma coesa, conferindo a interação desejada, no material que será a matriz do compósito.

Na seção a seguir, detalharemos aspectos dos nanocompósitos com as cargas: grafeno, argila organofílicas e nanotubos de carbono. Estas foram utilizadas como cargas nos compostos de borracha natural na seção 4.

### 3.2. Alotropias do carbono

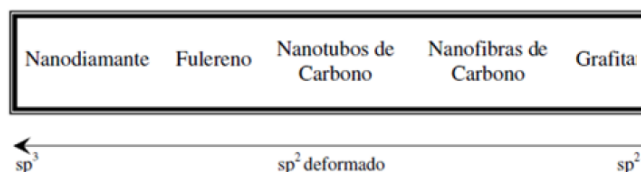
Antes de falar sobre os nanocompósitos com grafeno, essa seção irá abordar as diferentes alotropias do carbono.

A capacidade do carbono de formar ligações entre seus átomos permite que ele produza diversos compostos estáveis. Estes apresentam fórmulas moleculares e estruturas cristalinas distintas, e o grupo de combinações possíveis são as denominadas formas alotrópicas do carbono, sendo que suas propriedades variam de acordo com arranjo cristalino da estrutura. [29]

Esta capacidade de formar diversos materiais é decorrente da capacidade de hibridização do carbono, que varia de acordo com número de átomos vizinhos a sua volta. Se houver 2 átomos vizinhos, ele irá apresentar hibridização  $sp$ , para 3 apresenta hibridização  $sp^2$  e, por último, no caso de 4 vizinhos apresenta hibridização

$sp^3$ . A Figura 8 mostra os estados de hibridização de algumas alotropias do carbono. As hibridizações  $sp$  resultam em estruturas do tipo cadeia,  $sp^2$  em estruturas planares e  $sp^3$  em arranjos tetraédricos.<sup>[29]</sup>

**Figura 8 - Estados de hibridização dos alótropos do carbono.**



Fonte: [29]

A grafita ocorre naturalmente na crosta terrestre, é um sólido cristalino de estrutura lamelar, cada átomo de carbono possui hibridização  $sp^2$ , formando um conjunto de folhas bidimensionais. Cada uma dessas folhas recebe a denominação de grafeno, sendo que é a força de Van der Waals que as mantém unidas na forma de grafita. Assim, a grafita é a principal fonte para obtenção do 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), ele somente foi obtido e caracterizado em 2004 pelos pesquisadores A. Geim e K. Novoselov, ao submeter amostras de grafita a sucessivas etapas de esfoliação mecânica (peeling) por meio de uma fita adesiva. Este feito lhes rendeu o prêmio Nobel de Física em 2010. O termo grafeno engloba todos os compostos com uma única camada de até 10 folhas empilhadas de maneira organizada. É um material que apresenta excelente condutividade elétrica, correspondente a do cobre, condutividade térmica excepcional além de ser resistente e duro.<sup>[29,30]</sup>

Sendo assim, desenvolver um compósito que possa englobar as diversas vantagens do grafeno é de grande interesse tecnológico e econômico.

### **3.2.1. Nanocompósitos poliméricos com óxido de grafeno e grafeno**

A característica essencial para que um nanocompósito consiga englobar bem as características do material de reforço é a boa dispersão das partículas na matriz.

Atualmente, para um sistema com matriz polimérica e reforço de óxido de grafeno (GO) os principais métodos são: em solução (*casting*), polimerização *in situ*, e processo de fusão. [32]

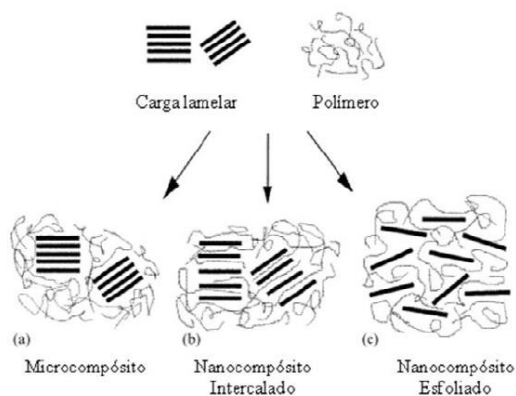
O processo em solução, ou *casting*, consiste em dispersar lamelas de GO reduzido em um solvente adequado formando uma suspensão estável. A seguir o material que será matriz é adicionado, dissolvendo na suspensão, com o objetivo de promover a adsorção das cadeias poliméricas na superfície das lamelas. Por fim, o solvente é removido por destilação simples ou evaporação. [29,32]

A polimerização *in situ* consiste em misturar o GO com o monômero líquido ou solução do monômero sob condições adequadas de temperatura e pressão, tendo ou não a presença de um catalisador para iniciar a polimerização. [31,32]

Por fim, o processo de fusão consiste em misturar cargas diretamente no polímero fundido, utilizando métodos convencionais como uma extrusora, tornando este o método mais comum industrialmente. Contudo, em termos de dispersão este método não é tão eficaz e o tipo de produto final que se deseja é essencial para sua utilização ou não, sendo não aplicável em alguns casos. [29,32]

Como os reforços GO e GE referem-se a cargas lamelares existem 3 tipos principais de microestrutura que podem se formar, de acordo com o grau de dispersão. A Figura 9, mostra os três tipos, sendo eles: microcompósitos, no qual se tem aglomerados de cargas, impossibilitando a penetração de polímero entre as folhas, nanocompósito esfoliado, que possui excelente dispersão e distribuição das folhas de grafeno na matriz, e o nanocompósito intercalado, que apresenta uma morfologia intermediária, com camadas alternadas entre polímero e carga. [30] Qual dessas morfologias será formada depende diretamente do que se espera de propriedades do produto final, pois cada uma dela afeta de forma diferente tanto os aspectos de processamento, como o desempenho final. Da mesma forma, são necessários tratamentos diferentes para se obter cada morfologia.

**Figura 9 - Tipos de morfologia dos nanocompósitos de carga lamelar.**



Fonte: [29]

### 3.3. Nanocompósitos poliméricos com Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono (CNT) são uma descoberta recente dos nanomateriais, tendo sido descobertos pela primeira vez em 1991 por Sumio Iijima. Este os produziu por um método semelhante ao do fulereno, usando evaporação por um arco de descarga elétrica em uma cavidade preenchida com argônio, as agulhas (método como o autor chamou inicialmente os nanotubos) cresciam no lado negativo do eletrodo de carbono. Análises microscópicas mostraram os tubos arranjados em forma de hélice, sendo que cada um podia ser composto por 2 a até 50 folhas de carbono arranjados de forma hexagonal. Desde sua descoberta, tendo as primeiras amostras alguns nanômetros ou dezenas de nanômetros de diâmetro, já se foi sugerido que este material podia ter muito mais aplicações que outras formas de carbono, como o próprio fulereno. [46]

Wong *et al.* foi um dos primeiros a analisar as propriedades mecânicas dos nanotubos em comparação com outros materiais. Este verificou que os nanotubos de carbono eram cerca de duas vezes mais rígidos que nanotubos de carbeto de silício. Os autores indicaram ainda que os nanotubos de carbono têm a capacidade de suportar cargas de forma elástica sob amplos ângulos de deflexão o que os torna capazes de absorver ou armazenar uma quantidade considerável de energia. [47]

Atualmente, a produção em larga escala de CNTs é possível devido o progresso no desenvolvimento de métodos sintéticos de produção. O seu maior

consumo é como cargas em vários tipos de polímeros para melhorar propriedades mecânicas e físicas do compósito polimérico. [48] Entre os estudos da aplicação de CNTs em matrizes de borracha se destacam Kueseng, que produziu compostos de CNTs de parede simples e nanopartículas de Carbetto de Silício (SiC), verificando um aumento de resistência a tração. [49] Kim *et al.* fabricaram compósitos de borracha e nanotubos de carbono através de métodos convencionais de produção de borracha, obtiveram um bom alinhamento dos nanotubos dentro da matriz devido a tensão de cisalhamento do processo de mistura. Este alinhamento forneceu uma melhoria no módulo elástico, na condutividade térmica, na condutividade elétrica em comparação com a borracha em estado puro. [50]

Contudo, a dispersão dos nanotubos de carbono na borracha ainda é problemática devido a viscosidade da borracha e a interação entre os CNTs e a matriz de borracha. Além disso, a performance dos compósitos com nanotubos tem sido abaixo do potencial esperado para eles. Sui *et al.* desenvolveu nanocompósitos de borracha natural e CNTs com nanotubos sofrendo tratamento de superfície para melhor interação com a matriz. Este tratamento consistia no uso de ácido nos nanotubos seguido por um processamento no moinho de bolas. [11] Mais detalhes sobre esse tratamento e seus resultados serão explorados na seção 4.

### 3.4. Nanocompósitos poliméricos com Argilas

Argilas foram usadas amplamente como reforço para borrachas e plásticos por muitos anos, por reduzir o consumo do polímero e o seu custo. [8] Atualmente, nanocompósitos de matriz polimérica e silicatos lamelares tem sido muito usados por dois motivos. O primeiro é a possibilidade das lamelas terem uma alta razão de aspecto. A segunda é sua capacidade química de serem modificados quimicamente por reações de troca de cátions. Assim, eles não só geram um efeito de reforço, como sua compatibilidade química com o polímero melhora consideravelmente. [41,42,43]

Os cátions interlamelares da argila montmorilonita e bentonita podem fazer trocas de íons fáceis com outros átomos positivamente carregados, ou íons organofílicos como amônia quaternária ou sais fosfônicos. A introdução de íons organofílicos no espaçamento entre lamelas promove a geração de silicatos mais organofílicos e, além disso, podem gerar um maior espaçamento interlamelar, este



dependendo da funcionalidade, densidade de empacotamento e tamanho da molécula orgânica utilizada. <sup>[44]</sup>

Assim, argilas organofílicas melhoram a compatibilidade com a matriz polimérica e a intercalação do polímero nas lamelas do silicato. As cadeias orgânicas introduzidas podem se localizar paralelas as lamelas de silicato, formando monocamadas ou bicamadas, ou podem ter uma disposição radial a partir da superfície, neste caso, aumentam ainda mais o espaço interlamelar.<sup>[45]</sup> Este aumento de espaçamento e preenchimento do mesmo com a matriz de NR já mostrou melhorar propriedades de vulcanização, como tempo de indução e tempo ótimo de vulcanização, em comparação com outras argilas de espaçamentos menores. <sup>[8]</sup>

#### **4. Estado da arte sobre o efeito das cargas argilas MMT / argilas BNT/ Nanotubos de carbono / Grafeno na Vulcanização da NR**

Nesta seção serão detalhados alguns dos principais estudos envolvendo a adição de diferentes cargas na borracha natural e seus efeitos na vulcanização e no composto final. O método selecionado para avaliar os diferentes trabalhos foi por meio de comparações entre os resultados dos seguintes parâmetros de vulcanização: *scorch time*, o tempo ótimo de vulcanização, torque mínimo, máximo e a diferença deles. Além disso, análises complementares sobre a etapa de vulcanização foram realizadas utilizando resultados de análises térmicas e grau de reticulação.

Para melhor comparação os trabalhos foram separados com base na formulação dos compostos de borracha, buscando os compostos com composição mais semelhante possível quanto a agentes de reticulação, ativadores e doadores de enxofre, diferenciando-os pelas cargas (argilas MMT, argilas BNT, nanotubos de carbono e grafeno) e pelo acelerador. Assim, as análises a seguir serão separadas em duas seções, a das composições que utilizavam o acelerador CBS e das que utilizam o acelerador MBTS.

##### **4.1. Estudos com acelerador CBS**

A Tabela 2 fornece a composição do composto borracha natural de diferentes estudos que utilizam o acelerador CBS. As proporções são dadas em phr (*per hundred of rubber* ou partes por 100 partes em massa de borracha).

Como citado, a comparação entre diferentes estudos de vulcanização da borracha natural é complexa devido aos diferentes fatores que afetam o processo, sendo que a mudança de apenas um deles pode afetar o resultado final, como pode ser visto, alterações de 0,2 phr já podem alterar as propriedades do composto final<sup>[13]</sup>. Assim, por mais que se tente padronizar as análises entre diferentes trabalhos ainda é muito provável haver divergências. Isto pode ser visto ao se observar a Tabela 2, pois mesmo para as formulações utilizando o mesmo acelerador, o N-Ciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida (CBS), as concentrações em phr são diferentes. Apesar da diferença representar um percentual baixo, em média 0,6%, esta porcentagem pode afetar a vulcanização.

**Tabela 2 – Formulação dos compostos com acelerador CBS.**

Composto	GE-0	GE-01	GE-03	GE-05	GE-1	GE-2	GE-3	GE-5	CNT-0	PCNT-25	BCNT-25	CB-25
NR	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
ZnO	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Ácido esteárico	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	3,0	3,0	3,0	3,0
MBT*	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1	0,1	0,1	0,1
S	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,8	2,8	2,8	2,8
GE	-	0,1	0,3	0,5	1,0	2,0	3,0	5,0	-	-	-	-
CBS	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	1,3	1,3	1,3	1,3
4010NA**	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	-	-	-	-
P-CNT-NR	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25,0	-	-
B-CNT-NR	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25,0	-
CB	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25,0

\*2-mercaptobenzotiazol

\*\*Antioxidante N-isopropil-N-fenil-p-fenilenodiamina

#### 4.1.1. Preparação e Caracterização Estrutural dos Compósitos com CBS

O modo como os compósitos serão preparados é determinante para como o processo de vulcanização irá se desenvolver, pois influenciam nas características de interação entre cargas e matriz de NR. [3,18]

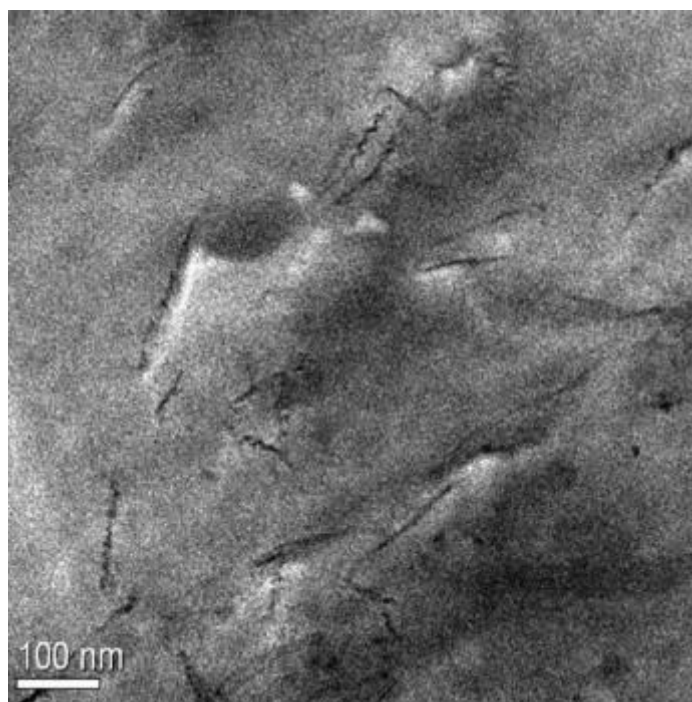
O grafeno, utilizado nos compósitos GE-01, GE-03, GE-05, GE-1, GE-2 e GE-3, é derivado do Óxido de Grafeno (GO), obtido pelo método de Hummers, que em sequência é centrifugado a 10000 rpm para garantir que toda grafita esteja esfoliada. Após isto, a suspensão de GO totalmente esfoliada é colocada em um forno a vácuo por vários dias à 70°C para remoção de água. O GO é novamente disperso em água por banho sônico e a NR é diluída para fração em massa de 20% e, em seguida, adicionada a suspensão sob agitação mecânica para assim esfoliar o GO e produzir compostos com diferentes composições de GE. Hidrato de hidrazina é adicionado a suspensão para provocar a redução do GO *in situ*. Os sólidos resultantes foram filtrados e lavados com água deionizada e, em seguida, secos à vácuo em um forno à 60°C por 48h. Amostras comparativas de NR sem carga também foram feitas. Os agentes de reticulação óxido de zinco (ZnO), ácido esteárico (SA) e enxofre (S) foram adicionados em um misturador aberto de rolo-duplo, semelhante ao visto na seção 2.1.5., em seguida a carga é adicionada e depois o acelerador CBS, tudo isto foi feito

a temperatura ambiente, com uma razão de fricção de 1:1,2 e um espaço entre os rolos de 1mm. <sup>[13]</sup>

Para caracterizar o composto de NR e os compósitos foram realizadas difração de raios X a grandes ângulos (WAXD) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), além da dispersão do GE na matriz de NR ter sido verificado por um microscópio eletrônico de transmissão (TEM). As imagens do TEM para o composto com 1 phr de grafeno (GE-1) podem ser vistas na Figura 10. Pela imagem é possível observar que os processos utilizados garantiram que as folhas de grafeno permanecessem esfoliadas na matriz de NR. O resultado da WAXD pode ser visto na Figura 11. É perceptível que o pico do óxido de grafita se encontra em torno de  $2\theta=11.0^\circ$  e o grafeno tem um pico bem amplo centrado em  $2\theta=24.7^\circ$ , a largura do pico é atribuída ao reempilhamento de folhas de grafeno. As curvas 3, 4 e 5, dos compostos de borracha mostram picos centrados em  $2\theta=18,7^\circ$ , também amplos devido a distribuição do grafeno em uma matriz amorfa. Além disso, há picos bem definidos nas regiões de  $2\theta$  acima de  $30^\circ$  que são atribuídas ao óxido de zinco (ZnO) e ao ácido esteárico (SA). Como não é possível observar nenhum pico claro nos compostos de borracha, que esteja centrado nos valores de  $2\theta$  referentes ao grafeno, foi concluído que o mesmo foi bem disperso na matriz e não houve reempilhamento das folhas, até mesmo para maiores teores de carga, acima de 5 phr.<sup>[13]</sup> O que está em concordância com as imagens obtidas por TEM.

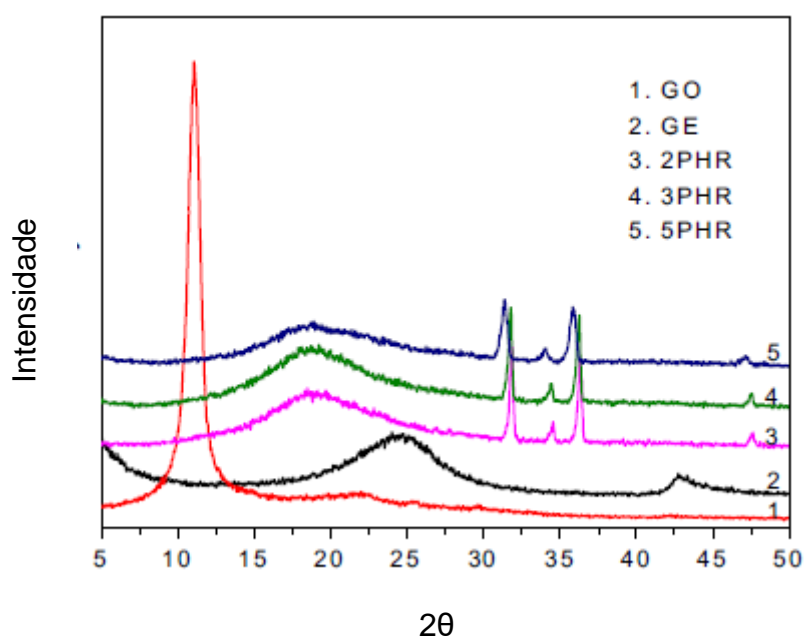
O resultado obtido por XPS, para o grafeno, foi mostrado na Figura 12. É perceptível a presença de grupos funcionais que contém oxigênio como o C-O, C=O e O-C=O. Estes terão influência na interação do grafeno com a matriz e no processo de vulcanização da NR, aumentando a interação entre carga e matriz. <sup>[13]</sup>

**Figura 10 - Imagens obtidas por TEM dos compósitos de NR com 1 phr de grafeno (GE-1).**



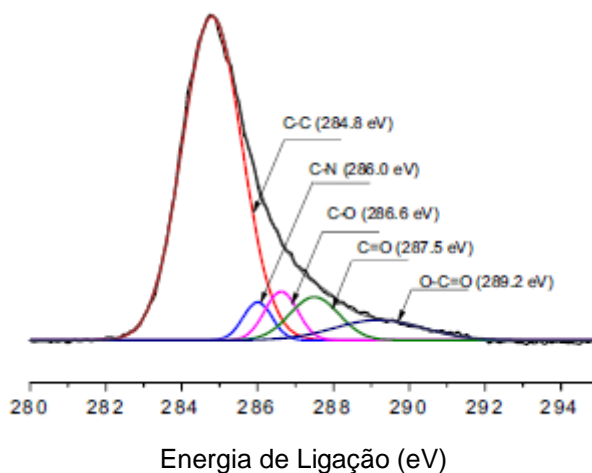
Fonte [13]

**Figura 11 – Curvas obtidas por difração de raios X do óxido de grafeno e do grafeno, preparado por redução química em suspensão aquosa, e dos compósitos com concentrações de 2, 3 e 5 phr de GE.**



Fonte adaptado de [13]

**Figura 12 – Curvas obtidas por XPS do Grafeno.**



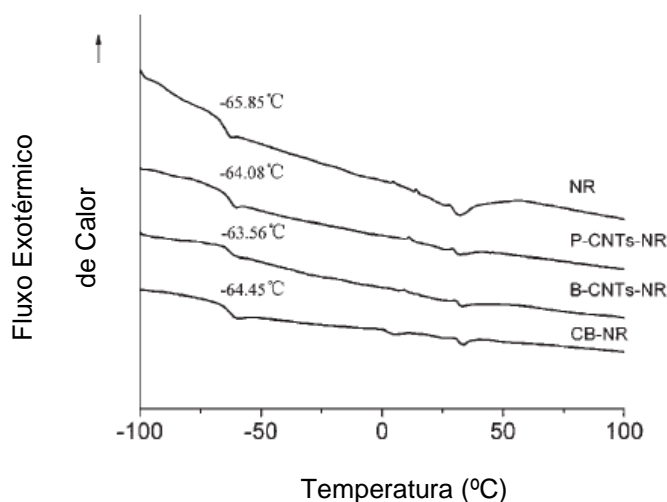
Fonte adaptado de [13]

Para os compósitos que utilizam nanotubos de carbono (PCNT-25, BCNT-25), estes foram preparados por deposição química na fase vapor (CVD) e purificados com ácido fluorídrico por 24h, em seguida, limpos com água deionizada até ficar quimicamente neutros. Os nanotubos de carbono purificados foram obtidos por secagem durante 24h em um forno a vácuo para remover a umidade. Como a adição dos CNTs com uma boa dispersão na matriz de NR seria difícil, estes foram tratados com mistura de ácido sulfúrico, ácido nítrico e posteriormente HRH (que consiste em sílica hidratada, resorcinol e hexametileno tetramina, com uma proporção em massa de 15:10:6) para que, assim, haja a introdução de grupos funcionais nos CNTs que ajudam a melhorar a interação com a NR. Uma análise subsequente de espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier mostrou a presença de grupos -OH, HO-C=O e C=O nos CNTs após o tratamento com os ácidos. Em seguida, estes foram misturados com o HRH e colocados em um moinho de bolas, em atmosfera de argônio. As bolas do moinho possuíam diâmetros de 4 e 6 mm, e a velocidade de rotação utilizada foi 180 rpm. A incorporação dos CNTs, tanto os que foram somente purificados, quanto os que foram tratados com ácido e colocados no moinho de bolas, e do negro-de-fumo (CB) na matriz de NR foi feita em um *Thermo Haake Rheomix 600 Banbury mixer*. Todos os compostos foram preparados utilizando os mesmos parâmetros, por 15 minutos. Em seguida, os compostos foram misturados em um misturador aberto para melhorar a dispersão, e

a adição dos outros agentes de vulcanização (ZnO, SA, S, MBT e CBS) foi feita neste momento também. [11]

Para analisar a incorporação dos nanotubos na matriz foi realizada uma análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e os resultados podem ser vistos na Figura 13. Pode ser observado que tanto para os compósitos no qual foi adicionado somente os CNTs purificados (P-CNTs-NR), quanto para os que foram adicionados os CNTs que sofreram o tratamento com ácido e o processamento com HRH no moinho de bolas (B-CNTs-NR), e para os compostos com negro de fumo (CB-NR), houve um aumento da temperatura de transição vítrea em comparação com a NR sem adição das cargas.

**Figura 13 – Curvas obtidas por DSC para NR e compósitos com nanotubos de carbono somente purificados (P-CNT-NR), que sofreram tratamentos (B-CNT-NR) e com negro de fumo (CB-NR).**



Fonte: adaptado de [11]

O maior aumento ocorreu nos compósitos em que o nanotubo sofreu tanto o tratamento com ácidos quanto o processamento no moinho de bolas (B-CNTs-NR). Isso é apontado como a boa interação das cargas com a matriz já que esta interação aumenta a rigidez do material e, além disso, aumenta a temperatura de transição vítrea. Portanto, isto é mais uma evidência que a introdução de grupos funcionais no CNT, por meio dos métodos anteriormente mencionados, foi bem-sucedida. [11]

Percebe-se que tanto para os compósitos de grafeno, quanto para os compósitos de nanotubo de carbono, o tratamento prévio à introdução da carga na matriz foi essencial para que esta tivesse uma dispersão homogênea e melhorias na interação físico-química com a matriz. Em ambos os casos os tratamentos promoveram a geração de grupos funcionais que favoreciam a interação carga / matriz. A próxima seção irá mostrar como a introdução destes grupos afetou os resultados da vulcanização.

#### **4.1.2. Resultados após Vulcanização dos Compósitos com Acelerador CBS**

Nesta seção são detalhadas as características obtidas dos compósitos após os processos de vulcanização. O primeiro ponto importante que tem que ser destacado é que a vulcanização ocorre em temperaturas diferentes. Os compósitos de grafeno foram vulcanizados a 143 °C, enquanto os de nanotubos de carbono e negro de fumo foram a 150 °C. Apesar de ser uma diferença de apenas 7°C, já é o suficiente para afetar as propriedades finais do composto de borracha, pois mudanças pequenas na temperatura de vulcanização já afetam características como grau de reticulação, tempo de reticulação, torque máximo, mínimo e a diferença entre eles. [3,21,22] Assim, não será feita uma comparação entre os valores dos parâmetros de vulcanização dos compósitos, com grafeno ou com nanotubos de carbono. Os valores obtidos para os compósitos serão comparados com os obtidos para o composto de borracha, sem carga, destacando-se as mudanças no comportamento dos compostos durante a vulcanização.

Com base nos valores dos gráficos das curvas de torque em função do tempo, obtidas por reometria de disco oscilante, reportados por Gang Sui *et al.* e Jinrong Wu *et al.*, foram obtidos os resultados apresentados na Tabela 3. É necessário apontar que como os estudos não forneceram os valores detalhados das curvas, os valores da tabela são aproximados.



**Tabela 3 - Valores de  $t_{10}$ ,  $t_{90}$ , diferença entre  $t_{90}$  e  $t_{10}$ , torque em  $t_{10}$  ( $S_{t_{10}}$ ) torque em  $t_{90}$  ( $S_{t_{90}}$ ) e diferença entre os torques ( $\Delta S$ ).**

Composto	GE-0	GE-01	GE-03	GE-05	GE-1	GE-2	GE-3	GE-5	CNT-0	PCNT-25	BCNT-25	CB-25
$t_{10}$ (min)	8,40	7,60	6,40	6,20	5,60	4,40	4,50	4,10	4,40	3,40	3,00	3,40
$t_{90}$ (min)	13,29	11,40	10,20	10,10	10,30	9,80	10,00	11,00	8,20	12,80	10,40	5,80
$t_{90} - t_{10}$ (min)	4,89	3,80	3,80	3,90	4,70	5,40	5,50	6,90	3,80	9,40	7,40	2,40
$S_{t_{10}}$ (Nm)	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	3,03	3,07	2,94	3,65
$S_{t_{90}}$ (Nm)	0,16	0,16	0,17	0,18	0,20	0,21	0,22	0,24	12,49	16,21	18,78	17,47
$\Delta S$ (Nm)	0,12	0,13	0,13	0,14	0,15	0,15	0,15	0,16	9,46	13,14	15,84	13,82

O primeiro ponto que merece ser notado é que os compósitos sem as cargas de estudo aqui (GE-0 e CNT-0) tem valores de *scorch time*, tempo ótimo de reticulação e torques diferentes. É evidente que os valores do composto CNT-0 são melhores que os do GE-0, pois possui um valor menor de  $t_{10}$ , e valores de torque mínimo e máximo maiores. Os motivos para isso podem ser vários, pela composição, nota-se que o composto CNT-0 tem uma maior quantidade de enxofre, assim como uma quantidade maior do acelerador CBS. Isso pode ter influenciado para que o composto tenha um menor tempo de *scorch time*, já que há uma maior disponibilidade de enxofre e acelerador, o que aumenta as possibilidades de encontro entre as substâncias e uma maior facilidade de ativação das substâncias no processo que precede a vulcanização. Além disso, pode gerar uma maior quantidade de ligações cruzadas. Outro ponto, como mencionado anteriormente, é a temperatura de vulcanização de CNT-0 ter sido 150°C contra 143°C do GE-0, que contribui para os mesmos comportamentos descritos acima. [3,9,17]

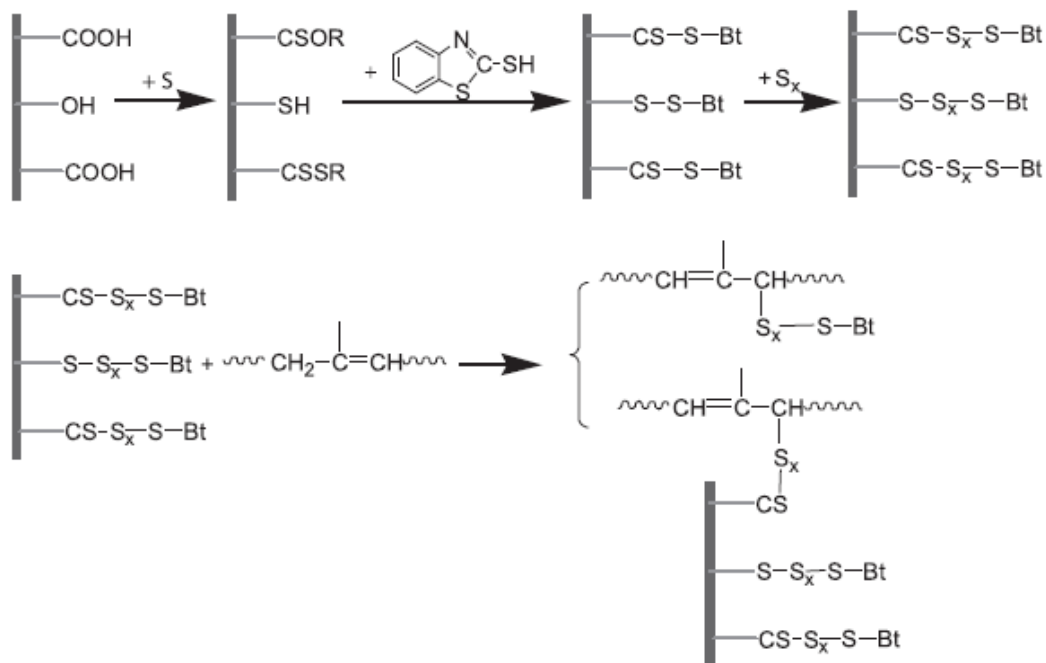
Analizando somente os compostos com grafeno, percebe-se que os compósitos com cargas menores (0,1; 0,3 e 0,5 *phr* em GE-01, GE-03 e GE-05, respectivamente) provocaram uma aceleração no processo de vulcanização, favorecendo a ocorrência antecipada de ligações cruzadas. Para cargas maiores (acima ou igual a 1 *phr* em GE-1, GE-3 e GE-5) a diferença entre  $t_{90}$  e  $t_{10}$  aumenta. Assim, pode ser inferido que a taxa de vulcanização é promovida por menores teores

de carga e dificultada para teores de carga maiores. Entretanto, sempre há um aumento da densidade de ligações cruzadas, visto pelo aumento de  $\Delta S$  que acompanha o aumento de carga de grafeno. <sup>[13]</sup> Para os compósitos de nanotubo de carbono e negro-de-fumo (PCNT-25, BCNT-25 e CB-25, respectivamente) também é perceptível a redução do  $t_{10}$  após a adição dessas cargas, assim como é perceptível o aumento do  $\Delta S$ , sendo que o maior ocorreu no composto que possuía carga de nanotubos, que além dos tratamentos para incorporação de grupos funcionais, também foram processados em um moinho de bolas (BCNT-25). O motivo que esta carga obteve o maior valor para o  $\Delta S$  se deve ao fato que esses tratamentos foram responsáveis por gerar uma melhor incorporação e dispersão na matriz de NR, melhorando a transferência de tensão entre carga e matriz. O fator, segundo autores, que promove uma otimização no tempo de vulcanização é a condutividade térmica dos nanotubos de carbono, que é  $10^4$  maior que a de materiais poliméricos, e assim, melhora a condutividade térmica do composto como um todo, favorecendo o processo de vulcanização. <sup>[11]</sup>

Para os compósitos com grafeno é proposto um esquema de como ele atua no processo de vulcanização, que pode ser visto na Figura 14. O fenômeno proposto é que o grafeno promove reações adicionais no período de indução devido aos grupos funcionais -OH, -COOH, que ficam presentes mesmo após o processo de redução. Já foi reportado que esses grupos podem incorporar enxofre, quando reagidos com ele, em outros estudos. <sup>[36,37]</sup> E assim, grupos -SH, CSOR e CSSR são formados no grafeno e, em seguida, formam compostos ativados (compostos com Bt na Figura 14) gerando espécies polisulfídicas que podem atacar os sítios insaturados e formar ligações cruzadas. Além disso, outro fator de atuação do grafeno na vulcanização é que o mesmo atua diminuindo a temperatura de fusão do enxofre, como pode ser visto na Figura 15, onde é possível ver duas curvas do resultado de um ensaio de DSC, e a curva que representa o sistema com a presença de grafeno (2) tem a temperatura de fusão do enxofre deslocada para um valor menor. No sistema sem grafeno (1) o ponto de fusão do grafeno ocorre à 97,8°C, enquanto no com grafeno ocorre à 90,4°C.

[13]

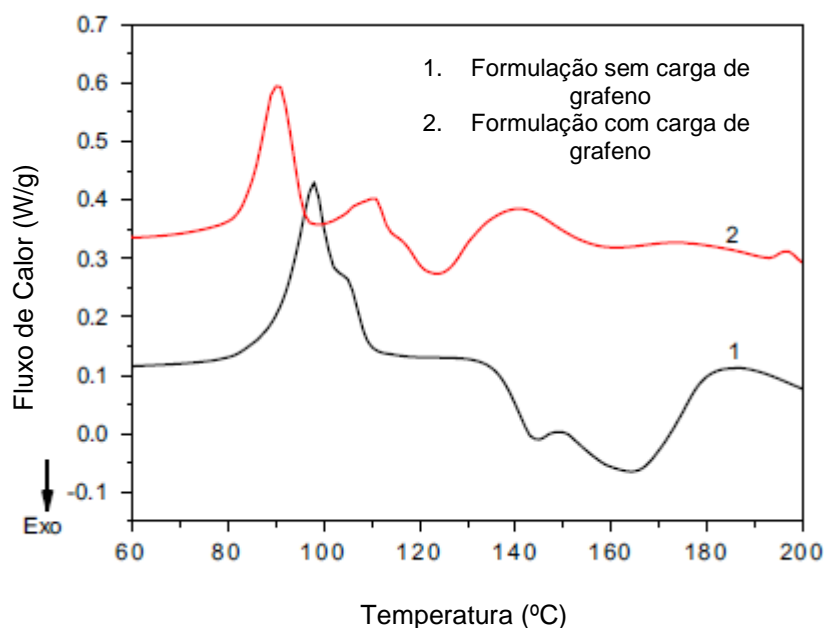
**Figura 14 -Esquema da vulcanização de compósitos de grafeno e NR acelerados por CBS. Grafeno sendo representado pela barra vertical.**



Fonte [13]

Assim, apesar de algumas diferenças entre os compósitos com grafeno e nanotubos de carbono dificultarem a comparações entre os resultados, podemos observar algumas características em comum, que podem ser apontadas como necessárias à obtenção de um compósito cujas propriedades finais são sinérgicas. Em ambos, os compósitos precisaram de uma boa dispersão na matriz para que houvesse uma melhoria na interação entre polímero e carga, e isso foi obtido pelos grupos funcionais presentes nas cargas. Em ambos, houve atuação da carga na etapa de vulcanização, influenciando, de forma diferente, a temperatura do processo de vulcanização, nos compósitos com grafeno houve a diminuição da temperatura de fusão do enxofre, e nos compósitos com nanotubos de carbono houve uma melhoria na condutividade térmica, que favoreceu a vulcanização.

**Figura 15 – Curvas obtidas por DSC para compostos sem a presença de grafeno (1) e com a presença de grafeno (2)**



Fonte adaptado de [13]

#### 4.2. Estudos com o Acelerador MBTS

A Tabela 4 fornece as formulações dos compostos de borracha natural e dos seus compósitos, para diferentes estudos que utilizam o acelerador MBTS. As proporções foram fornecidas em *phr*, *per hundred of rubber*. Para estes casos é possível ver que as composições são bem semelhantes, as quantidades em *phr* de óxido de zinco (ZnO), ácido esteárico (AS), 2-mercaptobenzotiazol dissulfeto de benzotiazila (MBTS), e enxofre (S) são idênticas, sendo a principal diferença entre os compósitos a carga de estudo utilizada. Para os compósitos, NFGS-01, FGS-01, FGS-05, FGS-1 as cargas estudadas foram folhas de grafeno funcionalizadas (FGS), para os compósitos PMMT, ALMMT, ARMMT as cargas utilizadas foram diferentes argilas montmorilonitas, para os compósitos CNR, OCNR e OTNR o foco do estudo foram argilas bentonitas organofilizadas com octadecilamina e para os compósitos CBNR, NTNR10 as cargas utilizadas foram o negro de fumo e nanotubos de carbono (SWNT), respectivamente.

**Tabela 4 - Composição dos compósitos com matriz de borracha que utilizam o acelerador MBTS.**

Composto	NR-0	NFGS-01	FGS-0	FGS-01	FGS-05	FGS-1	MMT-0	PM MT	ALM MT	ARM MT	CNR	OCN R	OTN R	NTNR-0	CBN R	NTNR 10
NR	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
ZnO	-	-	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Ácido esteárico	-	-	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
MBTS	-	-	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
S	-	-	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
FGS	-	0,1	-	0,1	0,5	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PBN*	-	-	-	-	-	-	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
MMT-Puro	-	-	-	-	-	-	-	5,0	-	-	-	-	-	-	-	-
MMT – Alifático	-	-	-	-	-	-	-	-	5,0	-	-	-	-	-	-	-
MMT - Aromático	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,0	-	-	-	-	-	-
Argila	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10,0	-	-	-	-	-
Argila Organofílica	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10,0	-	-	-	-
Octadecilamina	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,8	-	-	-
Negro-de-Fumo	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10,0	-
SWNTs	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10,0

\* Fenil-beta-naftilamina

#### 4.2.1. Preparação e Caracterização Estrutural dos Compósitos com acelerador MBTS

Todos os compósitos tiveram uma preparação muito semelhante. Em todos os casos, os aditivos de vulcanização (ZnO, ácido esteárico e MBTS) foram adicionados antes da carga e em seguida foi adicionado o enxofre (S). Da mesma forma, todos foram misturados em um misturador aberto e, em quase todos os casos, a razão de velocidades entre os cilindros foi de 1:1,4. O que difere foram os compósitos que utilizaram folhas de grafeno, nos quais a relação de velocidades não foi informada.<sup>[8,9,10,12]</sup> Esta padronização do modo de preparação ajuda a excluir, pelo menos inicialmente, o modo de preparo como responsável pelas diferenças nas características dos compostos vulcanizados.

Contudo, há diferenças entre as temperaturas que os compostos foram vulcanizados. Os de argila montmorilonita foram vulcanizados a 170 °C, os de argila bentonita organofílica à 160 °C, os de grafeno vulcanizaram a 150 °C e os nanotubos de carbono e negro de fumo foram vulcanizados em cinco temperaturas diferentes, a saber: 160 °C, 170 °C, 180 °C, 190 °C e 200 °C, com a curva de torque sendo mostrada somente para a temperatura de 160 °C. [8,9,10] Como dito antes, isso deve ser levado em conta quando se compara o valor final de propriedades após a vulcanização, pois pequenas alterações de temperatura já podem afetar características como taxa e grau de reticulação, por consequência módulo de elasticidade e módulo dinâmicos de armazenamento e perda.[3,17]

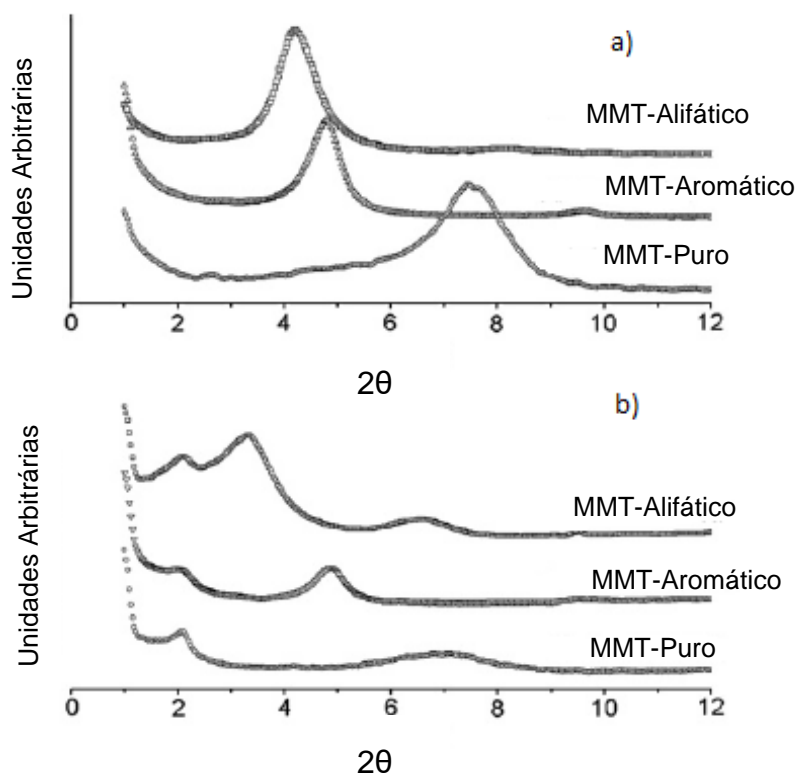
Para os compostos que utilizaram argila, tanto a bentonita quanto a montmorilonita, houve um tratamento químico prévio para melhorar a interação da carga com a matriz polimérica. A argila organofílica do compósito OCNR trata-se de uma argila bentonita tratada com octadecilamina por meio da adição de uma solução desta em bentonita aquecida e sob agitação por 5 minutos. Os compostos CNR e OTNR contém cargas de argila bentonita sem tratamento e octadecilamina, respectivamente, para comparação.

Os compostos ALMMT e ARMMT, contém argila montmorilonita que foi tratado com sal fosfônico. Para o composto ARMMT uma solução do sal brometo de tetraoctil fosfônio foi adicionado a uma dispersão de argila montmorilonita, tanto a solução quanto a dispersão foram aquecidos a 80 °C. Este composto foi chamado de MMT-Aromático pelos autores. No caso da organofilização do composto ALMMT a diferença foi que o sal fosfônico foi previamente dissolvido em etanol antes de ser adicionado a suspensão de argila montmorilonita. Este composto foi chamado de MMT-Alifático.

Sobre o aspecto de caracterização, os compostos que utilizaram argila como carga, tanto os de montmorillonita (MMT) como os de argila bentonita (BNT) organofílica, verificaram que houve boa dispersão e interação com a matriz nos compósitos. A Figura 16, mostra o resultado da difração de raios X (XRD) para as argilas MMT (a) e para os compósitos com as mesmas. Somente nas curvas obtidas por XRD das argilas é possível observar picos em 2 $\theta$  em 7,48°, 4,78° e 4,15°, para as argilas montmorilonitas puras, aromáticas e alifáticas, respectivamente. Esses picos correspondem ao espaçamento interlamelares de cada uma dessas argilas. Percebe-

se que em b) todos os picos são deslocados para a esquerda, sendo a argila montmorilonita aromática a de menor deslocamento. Esse deslocamento de pico indica um maior distanciamento no espaço entre as lamelas das argilas, o que, segundo autor, decorre de uma intercalação da NR com as lamelas de silicato, evidenciando que houve uma dispersão homogênea do material na matriz. E o motivo atribuído para a boa dispersão é a tensão de cisalhamento que o compósito é submetido no processo de mistura dos componentes. [8]

**Figura 16 – Curvas obtidas por DRX das argilas MMT(a) e dos compósitos de NR com as argilas MMT (b).**

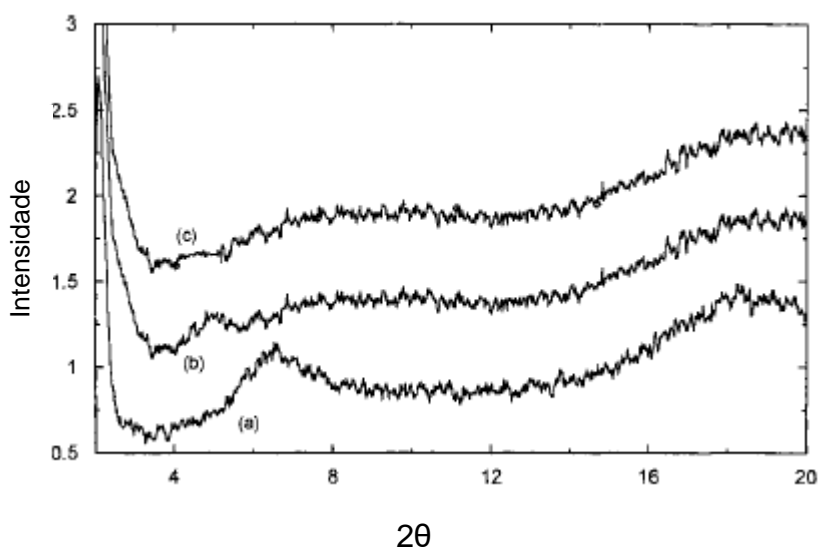


Fonte adaptado de [8]

A Figura 17 mostra o resultado da difração para os compostos de NR com argila bentonita pura (a), de NR com argila bentonita organofílica (OCNR) antes da vulcanização (b) e após a vulcanização (c). É possível ver em (a) um pico em  $2\theta=7^\circ$  que corresponde ao espaçamento entre lamelas da argila. Esse mesmo pico não aparece nas curvas (b) e (c). Disto pode ser deduzido, segundo autor, que os compostos de NR e argila bentonita pura formam um compósito convencional em que o polímero não está intercalado nas lamelas de silicato. Contudo, a ausência do pico

nas curvas b) e c) é indício que as nanocamadas de argila bentonita organofílica foram bem dispersas na matriz de NR, isto é, se apresentam esfoliadas na matriz. Um fator importante é a curva c) mostrar o resultado após a vulcanização, como mesmo dessa forma o pico continua não aparecendo isto é um indício que a esfoliação da argila BNT organofílica ocorre durante a preparação do composto no misturador aberto de rolos duplos.<sup>[9]</sup> Também corroborando com a ideia nos compostos com argila montmorillonita que a tensão de cisalhamento do processo ajuda na dispersão. <sup>[8]</sup>

**Figura 17 – Curvas obtidas por XRD para compósitos de NR-argila BNT (a), NR-argila BNT organofílica antes da reticulação (b) e NR- argila BNT organofílica após a reticulação.**



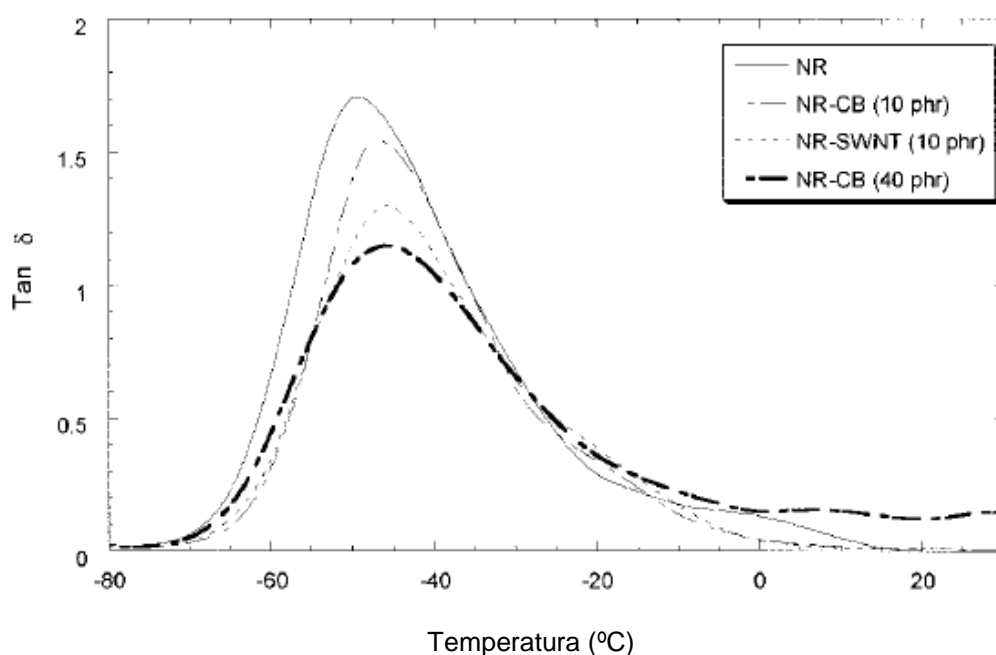
Fonte: Adaptado de [8]

Para os compósitos com nanotubos de carbono e negro de fumo a interação com a matriz de NR foi verificada observando a alteração da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), por meio das mudanças na curva tangente delta ( $\tan\delta$ ), que podem ser vistas na Figura 18. Verifica-se que há um deslocamento da  $T_g$  da borracha natural de  $-49,4^\circ\text{C}$  para  $-46,7^\circ\text{C}$  no composto com negro de fumo à 10phr (NR-CB (10phr)) e para  $-45,7^\circ\text{C}$  no composto com nanotubos de carbono (NR-SWNT (10 phr)). Estes deslocamentos na  $T_g$  indicam uma forte interação interfacial entre carga e polímero, sendo que os resultados indicam uma melhor interação com os nanotubos do que com o negro de fumo. Isto é uma evidência que as cargas estão interagindo com a matriz de NR, aumentando sua rigidez, dificultando o deslocamento dos segmentos de elastômero e, conseqüentemente, aumentando a  $T_g$ . <sup>[38,39]</sup> O autor ainda indica que a diferença de interação entre os compósitos de nanotubos de carbono (SWNT) e negro



de fumo(CB) se deve a diferenças morfológicas. Os SWNT apresentam uma maior razão de aspecto, menor tamanho de partícula e maior área interfacial em comparação com o negro de fumo. Todos esses fatores proporcionam maiores possibilidades de interação com a matriz. <sup>[10]</sup>

**Figura 18 - Curvas Tan $\delta$  em função da temperatura para os compósitos NTNR-0 (NR), CBNR (NR-CB), NTNR10 (NR-SWNT) e NR com 40 phr de negro de fumo (NR-CB (40 phr)).**



Fonte adaptado de [10]

Para os compostos de folhas de grafeno funcionalizados (NFGS-01, FGS-0, FGS-01, FGS-05, FGS-1) a análise da dispersão da carga na matriz foi feita por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), e os resultados obtidos foram reproduzidos na Figura 19. Como pode ser visto, em todos os casos as folhas de grafeno aparentam estar esfoliadas na matriz de NR, apesar das micrografias com maior amplificação mostrarem alguma aglomeração (d), com menor ampliação pode-se observar que a morfologia predominante é de folhas separadas (b). Além disso, foi mostrado na Figura 20 os resultados de XPS das folhas de grafeno. Percebe-se a presença de grupos funcionais C-O-C e O-C=O. Esses grupos contendo oxigênio, como descrito anteriormente, podem ajudar na interação do polímero com a carga. <sup>[12]</sup>

Figura 19 – Imagens obtidas por TEM dos compósitos de NR e folhas de grafeno funcionalizadas (FGS) com 0,1 phr (a), 0,5 phr (b), 1,0 phr (c) e 0,5 phr.

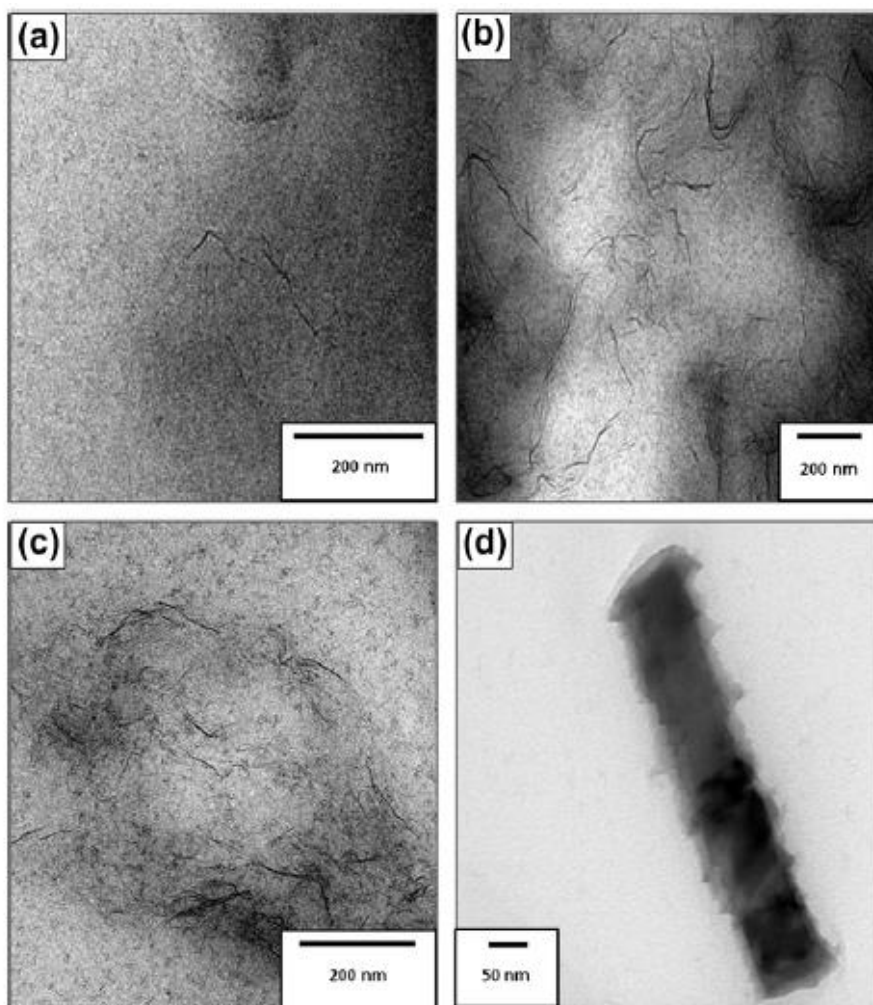
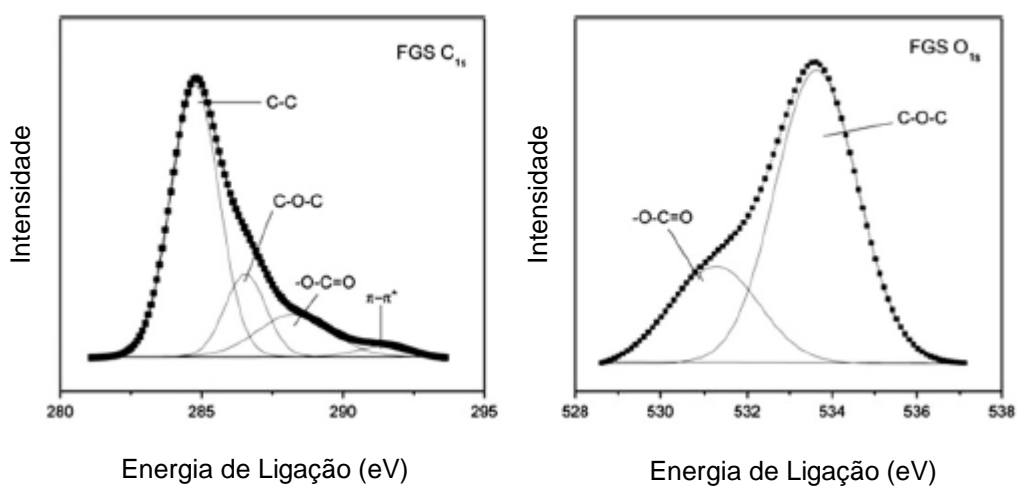


Figura 20 – Curvas obtidas por XPS das folhas de grafeno.



Fonte: Adaptado de [12]

#### 4.2.2. Resultados após Vulcanização dos Compósitos com Acelerador MBTS

Nesta seção serão detalhados quais foram as principais características dos compósitos durante e após o processo de vulcanização. Como já dito anteriormente, as diferenças na temperatura de vulcanização, mesmo que pequenas, afetam as propriedades finais do produto e os parâmetros de vulcanização, portanto, o foco será na comparação dos efeitos gerados pelas cargas em relação ao composto de borracha sem carga, com ênfase às mudanças de comportamento, e não aos valores absolutos das propriedades. A Tabela 5 fornece as principais características de vulcanização dos materiais estudados.

**Tabela 5 - Características de Vulcanização dos Materiais Estudados**

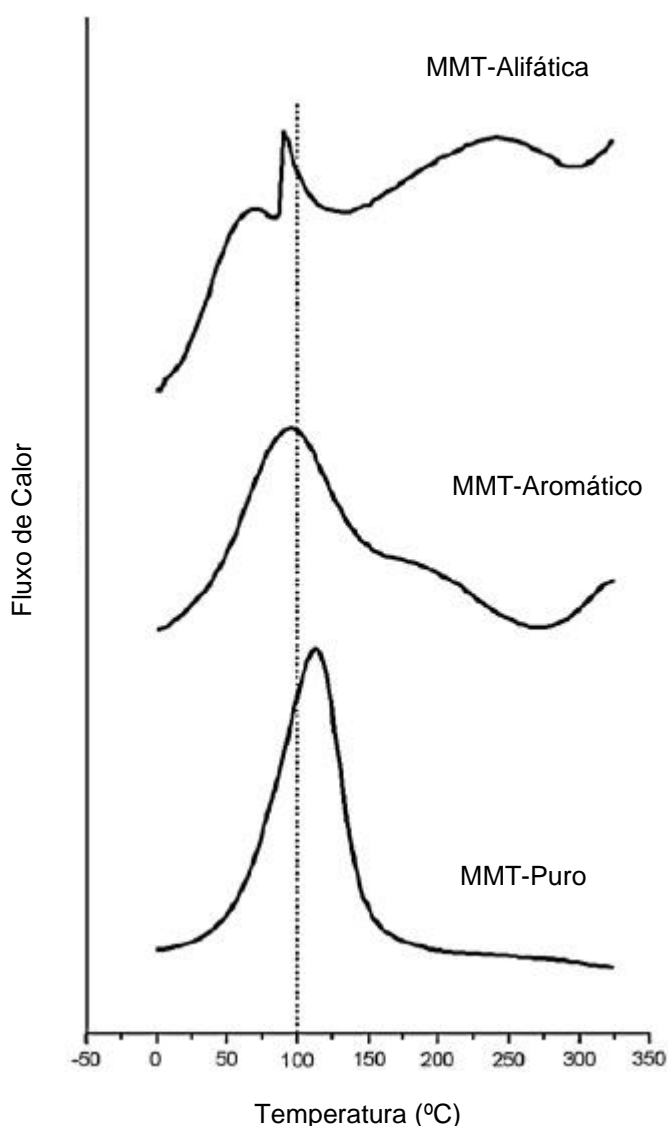
Composto	FGS-0	FGS-01	FGS-05	FGS-1	MMT-0	PMMT	ALMMT	ARMMT	CNR	OCNR	OTNR
t10 (min)	9,80	8,20	6,10	5,70	0,50	0,50	0,40	0,60	2,50	1,00	1,50
t90 (min)	14,50	12,80	10,20	10,00	1,40	1,40	2,40	1,30	9,10	2,34	3,64
t90 - t10 (min)	4,70	4,60	4,10	4,30	0,90	0,90	2,00	0,70	6,60	1,34	2,14
$\Delta S$ (dNm)	3,82	3,08	3,45	3,74	5,00	5,00	12,50	5,02	2,85	8,71	5,78

Como pode ser visto, para os compósitos de grafeno, os que possuíam carga (FGS-01, FGS-05, FGS-1) tiveram uma diminuição progressiva tanto do *scorch time* (t10) quanto do tempo ótimo de reticulação (t90). Esta diminuição é atribuída pelo autor, como ocorre em outros trabalhos, à influência direta ou indireta da carga na temperatura de processo. Para este caso, a aceleração do processo é atribuída ao alto valor de condutividade térmica (5000W/m.K) e a grande área específica do grafeno, que promovem a vulcanização.<sup>[12,32]</sup> Além disso, percebe-se que a diferença entre torque máximo e mínimo, à princípio, diminui com a adição de carga para depois aumentar novamente. O motivo para isso é que em um compósito com baixa concentração de carga, as folhas de grafeno podem gerar ligações cruzadas com as moléculas de borracha, as quais permanecem com as pontas de cadeia soltas (*dead ends*, segundo autor) e por isso tem propriedades mecânicas piores. O aumento no teor de carga favorece a interação com a matriz e, dessa forma, mais ligações

cruzadas são formadas, o material fica mais rígido, e o reflexo desse comportamento pode ser observado nos valores de diferença entre os torques máximo e mínimo. [12]

Para os compósitos de argila montmorilonita percebe-se que os que utilizaram a argila tratada com um sal de cadeia alifática (ALMMT) foram os que apresentaram melhor desempenho. Isto é atribuído ao fato que, para a temperatura de vulcanização utilizada, a parte organofílica desta argila começou a fundir, como pode ser visto no resultado das curvas de DSC das argilas MMT na Figura 21. Portanto, ela acaba atuando inicialmente como um lubrificante no composto e, em seguida, com aumento do comportamento elástico a argila, segundo autor, atua como um catalizador do processo, devido a presença de sais fosfônicos em sua composição. [8,40]

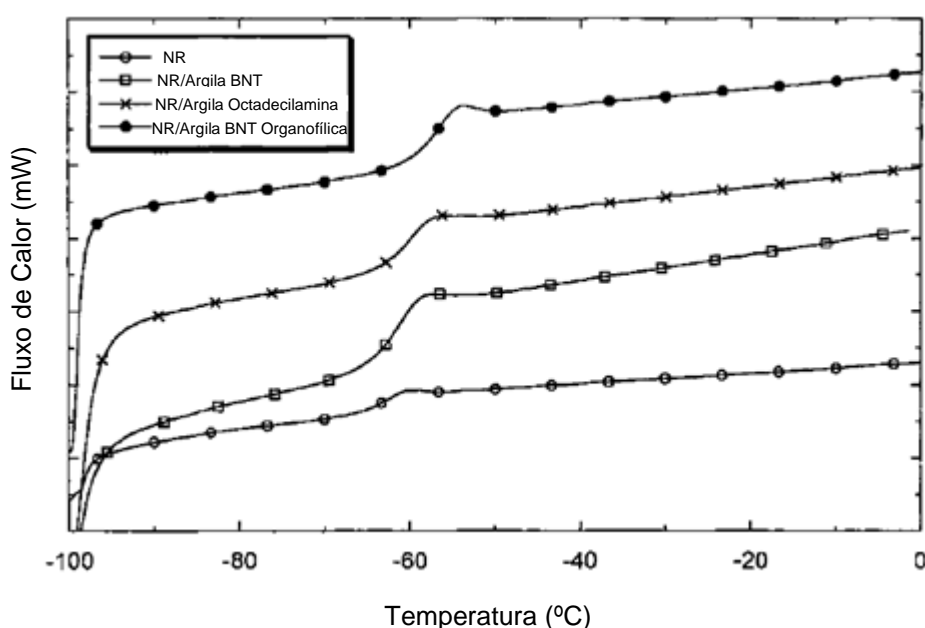
**Figura 21 – Curvas obtidas por DSC das argilas Montmorillonita.**



Fonte adaptado de [8]

Para os compósitos que utilizaram como carga a argila bentonita e argila bentonita organofílica é perceptível que a última foi a que obteve melhor desempenho, pois com esta houve uma diminuição do *scorch time*, assim como um grande aumento na diferença entre torque máximo e mínimo. O principal motivo para isso é presença de grupos aminas entre as lamelas de argila, provenientes da etapa de organofilização da argila. Isto é mais uma evidência da boa interação entre carga e matriz, corroborando com os resultados obtidos por DRX, mostrados na Figura 17. Para complementar a caracterização dos compósitos, um estudo das propriedades térmicas dos materiais, por calorimetria exploratória diferencial (DSC), é mostrado na Figura 22. Como pode ser visto, o composto de argila BNT organofílica (NR/argila BNT organofílica) é o que tem maior temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), ocorrendo aproximadamente em  $-57,4^{\circ}\text{C}$ , o que pode ser atribuído à dispersão da NR entre as lamelas do silicato, gerando maior restrição na mobilidade das cadeias. Assim, uma dispersão homogênea, aliada aos grupos amina presentes nas argilas organofilicas, geraram uma maior densidade de ligações cruzadas no produto final, evidenciado pelo aumento nos valores de  $\Delta S$ . [910]

**Figura 22 – Curvas obtidas por DSC dos compósitos CNR (NR/Argila BNT), OTNR (NR-octadecilamina), OCNR (NR/argila BNT organofilizada) para determinação da  $T_g$ .**



Fonte adaptado de [9]

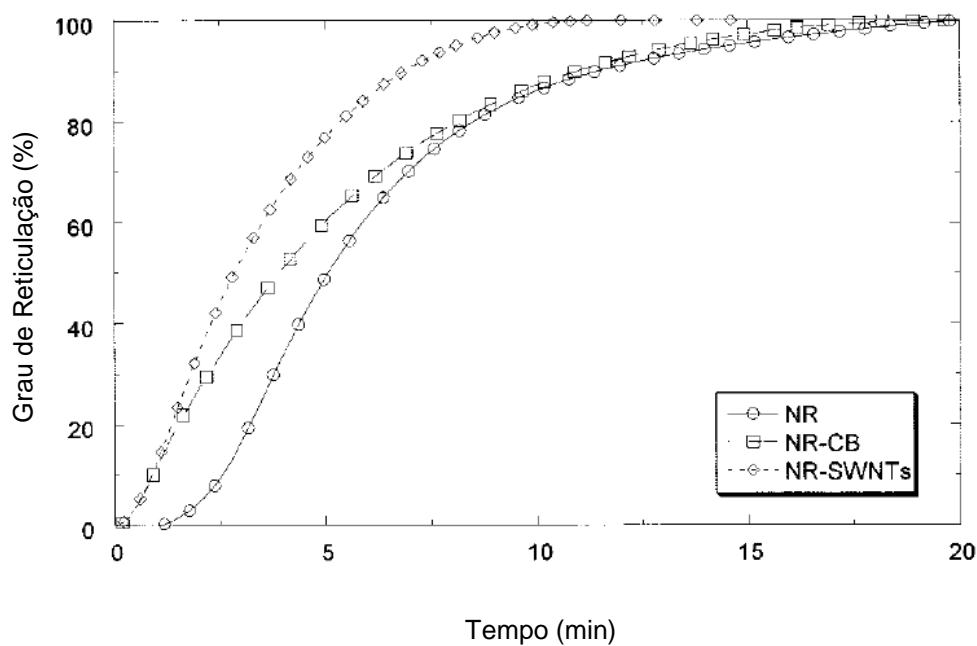
Para os compósitos que utilizaram nanotubos de carbono e negro de fumo não foi feito um registro dos torques iniciais e finais no processo de vulcanização, contudo, os tempos de *scorch time* e tempo ótimo de vulcanização podem ser vistos na Tabela 6. Como pode ser visto, ao se analisar temperaturas iguais, os compósitos com nanotubos de carbono (SWNT) são os que apresentam as maiores reduções de ambos os tempos. Isto pode ser atribuído ao fato dos SWNT terem obtido a melhor dispersão, como pôde ser visto na Figura 18 em que, para uma mesma carga, provocou o maior aumento de Tg.<sup>[10]</sup> Apesar do estudo não apontar quais foram os valores de torque obtidos, fazendo uma analogia com a análise já mostrada anteriormente para o composto de argila BNT organofílica na Tabela 6, onde o composto com melhor desempenho na vulcanização foi o que provocou o maior aumento da Tg, também é esperado os compostos com SWNT também tenham os melhores valores de torque iniciais e finais.<sup>[9]</sup> Um fator que corrobora isso é mostrado na Figura 23, que mostra o grau de reticulação para os compostos ao longo do tempo de vulcanização. É evidente pelas curvas que o composto de nanotubos de carbono é o que apresenta maior grau de reticulação.<sup>[10]</sup> Assim, a maior rigidez que as ligações cruzadas geram devem provocar um torque máximo maior em comparação com o negro-de-fumo. A mesma conclusão não pode ser tirada para o torque mínimo pela curva, pois o grau de reticulação inicial não aparenta diferença evidente, além disso, no momento inicial, o maior responsável pelo aumento de torque é interação entre carga e matriz de NR. Portanto, há indícios que os compostos de SWNT apresentariam melhor desempenho, mas a comprovação deveria ser mostrada pelo autor com os valores em cada momento.

**Tabela 6 - Scorch time ( $t_{50}$ ) e Tempo ótimo de reticulação ( $t_{90}$ ) para NR e compósitos com negro de fumo (NR/negro de fumo) e e nanotubos de carbono (NR/nanotubos de carbono), em diferentes temperaturas.**

Material	Tc (°C)	$t_{50}$ (min)	$t_{90}$ (min)
NR	160	8,90	21,20
NR	170	4,10	15,40
NR	180	2,40	10,00
NR	190	1,40	9,60
NR	200	0,72	3,48
NR/Negro de Fumo	160	4,10	11,05
NR/Negro de Fumo	170	3,26	9,30
NR/Negro de Fumo	180	2,70	8,00
NR/Negro de Fumo	190	1,35	5,20
NR/Negro de Fumo	200	0,60	2,50
NR/Nanotubos de Carbono	160	3,50	8,30
NR/Nanotubos de Carbono	170	2,17	7,20
NR/Nanotubos de Carbono	180	1,60	5,40
NR/Nanotubos de Carbono	190	1,10	4,60
NR/Nanotubos de Carbono	200	0,50	2,25

Fonte: Adaptado de [11]

**Figura 23 -Grau de Reticulação para os compósitos NTNR-0 (NR), CBNR (NR-CB) e NTNR10 (NR-SWNT).**



Fonte: Adaptado de [11]

## 5. Crítica aos artigos que abordam vulcanização da NR com diferentes cargas

A análise comparativa entre diferentes estudos de vulcanização da borracha é algo difícil e complexo devido aos vários fatores que afetam o processo e, dessa forma, é raro encontrar uma padronização nos estudos. Contudo, é possível perceber alguns aspectos recorrentes que devem ser levados em conta tanto no estudo, quanto no desenvolvimento de composições de compostos de borracha. Como foi mostrado, em todos os casos a dispersão da carga na matriz é essencial para o resultado final, assim, análises de XRD, WAXD, XPS, TEM, entre outras são essenciais para verificar a interação entre carga e polímero. Da mesma forma, foi mostrado que, por várias metodologias, os grupos funcionais presentes nas cargas afetam a interação, assim, é necessário tanto estudar quais são os grupos presentes quando se observa uma carga específica, ou quais os métodos para se adicionar um grupo funcional à carga, quando se deseja obter um determinado composto. Outro ponto essencial é saber como, e se, a carga influenciará no processo de vulcanização, seja pela variação da condutividade térmica do composto ou catalisando o processo de vulcanização, e como consequência pode atuar como um lubrificante ou ativador no composto de borracha.

Para o processo de vulcanização em si, é essencial se detalhar quais foram os valores de torque máximo e mínimo, assim como os valores de *scorch time* e tempo ótimo de vulcanização. Uma grande dificuldade encontrada em todos os artigos é saber de forma explícita quais foram estes valores, sendo que eles são apresentados muitas vezes somente de forma gráfica. Isto é mais um fator complicador no estudo comparativo, sem tê-los de forma clara é somente possível fazer uma comparação qualitativa do processo, não sendo possível afirmar, de forma quantitativa, que um determinado composto gera maior densidade de ligações cruzadas que outro.

Como ponto que permite o desenvolvimento de muitos estudos na área de vulcanização está a temperatura de vulcanização do processo. Como pequenas diferenças de temperatura geram resultados diferentes, é necessário cada vez mais estudos, com diferentes temperaturas, para que a comparação possa ser feita. Como foi mostrado, mesmo nos estudos com o acelerador MBTS, que tinham composições próximas, não foi possível fazer uma comparação direta das propriedades finais devido às diferentes temperaturas de vulcanização usadas.



Outro ponto é que ainda são necessários estudos mais aprofundados na parte de cinética de vulcanização. Dos estudos abordados neste trabalho, somente um apresentou uma proposta detalhada de como a carga atua na vulcanização. Além disso, foram poucos que abordaram outros pontos importantes na vulcanização, como a energia de ativação do processo. Sendo que esta também tem a necessidade de ser calculada em diferentes temperaturas.

Por fim, o estudo da vulcanização da borracha natural já apresentou muita evolução ao longo dos anos, mas ainda há muito a ser explorado devido às várias peculiaridades que permutam o processo.

## REFERÊNCIAS

1. <https://pt.actualitix.com/pais/wld/borracha-paises-exportadores.php> (acesso jun/21)
2. <https://www.portalsaofrancisco.com.br/historia-do-brasil/historia-da-borracha> (acesso jun/21)
3. CIESIELSKI, A. Introduction to Rubber Technology. Shawbury: Rapra Technology Limited, 1999.
4. <http://www.rubberpedia.com> (acesso jun/19)
5. <https://www.ctborracha.com/> (acesso jun/2021)
6. NETO, F.L; PARDINI, L. C. Compósitos Estruturais Ciência e Tecnologia, São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda, 2018.
7. MANO, E.B.; MENDES, L.C. A Natureza e os Polímeros: Meio ambiente, geopolímeros, fitopolímeros e copolímeros. São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda, 2013.
8. AVALOS, Felipe; ORTIZ, José Carlos; ZITZUMBO, Roberto; LÓPEZ-MANCHADO, Miguel Angel; VERDEJO, Raquel; ARROYO, Miguel. Effect of montmorillonite intercalant structure on the cure parameters of natural rubber. **European Polymer Journal**, [S.L.], v. 44, n. 10, p. 3108-3115, out. 2008.
9. LÓPEZ-MANCHADO, Ma; HERRERO, B; ARROYO, M. Preparation and characterization of organoclay nanocomposites based on natural rubber. **Polymer International**, [S.L.], v. 52, n. 7, p. 1070-1077, 18 jun. 2003.
10. LÓPEZ-MANCHADO, M. A.; BIAGIOTTI, J.; VALENTINI, L.; KENNY, J. M.. Dynamic mechanical and Raman spectroscopy studies on interaction between single-walled carbon nanotubes and natural rubber. **Journal Of Applied Polymer Science**, [S.L.], v. 92, n. 5, p. 3394-3400, 25 mar. 2004. Wiley.

11. SUI, Gang; ZHONG, Weihong; YANG, Xiaoping; ZHAO, Suhe. Processing and Material Characteristics of a Carbon-Nanotube-Reinforced Natural Rubber. **Macromolecular Materials And Engineering**, [S.L.], v. 292, n. 9, p. 1020-1026, 14 set. 2007.
12. HERNÁNDEZ, Marianella; BERNAL, María del Mar; VERDEJO, Raquel; EZQUERRA, Tiberio A.; LÓPEZ-MANCHADO, Miguel A.. Overall performance of natural rubber/graphene nanocomposites. **Composites Science And Technology**, [S.L.], v. 73, p. 40-46, nov. 2012
13. WU, Jinrong; XING, Wang; HUANG, Guangsu; LI, Hui; TANG, Maozhu; WU, Siduo; LIU, Yufeng. Vulcanization kinetics of graphene/natural rubber nanocomposites. **Polymer**, [S.L.], v. 54, n. 13, p. 3314-3323, jun. 2013.
14. WU, Jinrong; HUANG, Guangsu; LI, Hui; WU, Siduo; LIU, Yufeng; ZHENG, Jing. Enhanced mechanical and gas barrier properties of rubber nanocomposites with surface functionalized graphene oxide at low content. **Polymer**, [S.L.], v. 54, n. 7, p. 1930-1937, mar. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2013.01.049>.
15. ASHBY, M. CES EduPack London Granta Design.
16. Letícia Motta de Oliveira – Caracterização do compósito de borracha natural reforçado com nanocristais de celulose -Dissertação de mestrado – EPUSP-2016.
17. CORAN, A. Y. Vulcanization. **Science and Technology of Rubber**, v. 17, p. 339–385, 1994.
18. MARK, J. E.; ERMAN, B.; ROLAND, M. **The science and technology of rubber**. [s.l.: s.n.].
19. FLORY, P. J. **Principles of Polymer Chemistry**. [s.l.] Cornell University Press, 1953.
20. George Oenslager, Industrial & Engineering Chemistry 1933 25 (2), 232-237, DOI: 10.1021/ie50278a031

21. SIRQUEIRA, A. S.; SOARES, B. G. The effect of functionalized ethylene propylene diene rubber (EPDM) on the kinetics of sulfur vulcanization of normal rubber/EPDM blends. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 292, n. 1, p. 62–69, 2007
22. CORAN, A. Y. Vulcanization. Part VII. Kinetics of Sulfur Vulcanization of Natural Rubber in Presence of Delayed-Action Accelerators. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 38, n. 1, p. 1–14, 1 mar. 1965.
23. LEITÃO, E. S. Caracterização mecânica de compósitos poliméricos bobinados em diversas orientações do reforço. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, 2007.
24. CUNHA, J. A. P. REZENDE, M. C. e COSTA, M. L. Influência de Diferentes Condições Higrotérmicas na Resistência à Tração de Compósitos de Fibra de Carbono/ Epóxi Modificada. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 16, n. 3, p. 193-201, 2006.
25. CAVALCANTI, W. S. Compósitos poliéster/ tecidos tramados vegetal-vidro: caracterização mecânica e simulação da sorção de água. 2006. 141 p. Tese (Doutorado) – Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2006.
26. PESSAN, L. A. SOUZA, M. A. S. e RODOLFO Jr. A. Nanocompósitos de Poli(Cloreto de Vinila) (PVC)/ argilas organofílicas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 16, n. 4, p. 257-262, 2006.
27. CAMARGO, P. H. C. SATYANARAYANA, K. G. e WYPYCH, F. Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities. *Materials Research*, v. 12, n. 1, p. 1-39, 2009.
28. Peter Morgan. Carbon fibers and their composites. 1ª edição. Editora: Taylor & Francis. 2005.
29. FIM, F. D. C. Síntese e Propriedades de Nanocompositos de Polietileno / Nanolâminas de Grafeno Obtido através de Polimerização in Situ. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

30. SILVA, R. V. et. al. Desenvolvimento de um compósito laminado híbrido com fibras natural e sintética. *Revista Matéria*, v. 13, n. 1, p. 154-161, 2008.
31. CARASTAN, D. J. Obtenção e caracterização reológica de nanocompósitos de polímeros estirênicos. Universidade de São Paulo - Escola Politécnica - [S.l.]. 2007.
32. KIM, Hyunwoo; ABDALA, Ahmed A.; MACOSKO, Christopher W.. Graphene/Polymer Nanocomposites. **Macromolecules**, [S.L.], v. 43, n. 16, p. 6515-6530, 23 jul. 2010. American Chemical Society (ACS).
33. ALLEN, E. K.; EASTERBROOK, R. D. **Rubber technology**. In: MORTON, M. (Ed.). [s.l.] Springer Netherlands, 2010. v. 3p. 260–283.
34. Goodacre, R.; Kell, D. B. (1996). "Pyrolysis mass spectrometry and its applications in biotechnology".
35. Dong, H.; Luo, Y.; et al. Effects of vulcanization accelerator functionalized graphene on the co-vulcanization kinetics and mechanical strength of NR/SBR blends. **Polymer Testing**, v. 81, 2020.
36. ČECH, Jiří; CURRAN, Seamus A.; ZHANG, Donghui; DEWALD, James L.; AVADHANULA, Aditya; KANDADAI, Madhu; ROTH, Siegmund. Functionalization of multi-walled carbon nanotubes: direct proof of sidewall thiolation. **Physica Status Solidi (B)**, [S.L.], v. 243, n. 13, p. 3221-3225, nov. 2006. Wiley
37. CURRAN, Seamus A.; CECH, Jiri; ZHANG, Donghui; DEWALD, James L.; AVADHANULA, Aditya; KANDADAI, Madhuvanthi; ROTH, Siegmund. Thiolation of carbon nanotubes and sidewall functionalization. **Journal Of Materials Research**, [S.L.], v. 21, n. 4, p. 1012-1018, 1 abr. 2006. Springer Science and Business Media
38. BOONSTRA, B.B.. Role of particulate fillers in elastomer reinforcement: a review. **Polymer**, [S.L.], v. 20, n. 6, p. 691-704, jun. 1979. Elsevier BV.
39. WOLFF, Siegfried; WANG, Meng-Jiao. Filler—Elastomer Interactions. Part IV. The Effect of the Surface Energies of Fillers on Elastomer

- Reinforcement. **Rubber Chemistry And Technology**, [S.L.], v. 65, n. 2, p. 329-342, 1 maio 1992. Rubber Division, ACS.
40. FAINLEIB, Alexander; GALY, Jocelyne; PASCAULT, Jean-Pierre; SUE, Hung-Jue. Influence of sequence of chemical reactions on kinetics and solid state behavior for bisphenol A diglycidyl ether—bisphenol A—sulfanilamide ternary blends. **Materials Research Innovations**, [S.L.], v. 4, n. 2-3, p. 179-186, jan. 2001. Informa UK Limited.
41. GIANNELIS, E. P.; KRISHNAMOORTI, R.; MANIAS, E.. Polymer-Silicate Nanocomposites: model systems for confined polymers and polymer brushes. **Polymers In Confined Environments**, [S.L.], p. 107-147, 1999. Springer Berlin Heidelberg
42. JACKSON, M. L.. The Chemistry of Clay-Organic Reactions. B. K. G. Theng. John Wiley and Sons, New York, 1974, xii+343 pp. **Quaternary Research**, [S.L.], v. 8, n. 2, p. 242-242, set. 1977. Cambridge University Press (CUP).
43. KRISHNAMOORTI, Ramanan; VAIA, Richard A.; GIANNELIS, Emmanuel P.. Structure and Dynamics of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites. **Chemistry Of Materials**, [S.L.], v. 8, n. 8, p. 1728-1734, jan. 1996. American Chemical Society (ACS).
44. LAGALY, G.; BENEKE, K.. Intercalation and exchange reactions of clay minerals and non-clay layer compounds. **Colloid & Polymer Science**, [S.L.], v. 269, n. 12, p. 1198-1211, dez. 1991. Springer Science and Business Media LLC.
45. LAGALY, G. Interaction of alkylamines with different types of layered compounds. **Solid State Ionics**, [S.L.], v. 22, n. 1, p. 43-51, dez. 1986. Elsevier BV.
46. IJIMA, Sumio. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, [S.L.], v. 354, n. 6348, p. 56-58, nov. 1991. Springer Science and Business Media LLC.
47. WONG, Eric W.; SHEEHAN, Paul E.; LIEBER, Charles M.. Nanobeam Mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and

- nanotubes. **Science**, [S.L.], v. 277, n. 5334, p. 1971-1975, 26 set. 1997. American Association for the Advancement of Science (AAAS).
48. DRESSELHAUS, M.s.; DRESSELHAUS, G.; EKLUND, P.C.. C60-Related Tubules and Spherules. **Science Of Fullerenes And Carbon Nanotubes**, [S.L.], p. 756-869, 1996. Elsevier.
49. KUESENG, K.; JACOB, K.I.. Natural rubber nanocomposites with SiC nanoparticles and carbon nanotubes. **European Polymer Journal**, [S.L.], v. 42, n. 1, p. 220-227, jan. 2006. Elsevier BV.
50. KIM, Yoong Ahm; HAYASHI, Takuaya; ENDO, Morinobu; GOTOH, Yasuo; WADA, Noriaki; SEIYAMA, Junji. Fabrication of aligned carbon nanotube-filled rubber composite. **Scripta Materialia**, [S.L.], v. 54, n. 1, p. 31-35, jan. 2006. Elsevier BV.