

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Luciana Vasconcelos Cambraia

**DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE BORRACHA COM  
FORMULAÇÃO COMERCIAL PARA APLICAÇÃO EM CORREIAS  
TRANSPORTADORAS DE MINÉRIO**

Belo Horizonte

2025

Luciana Vasconcelos Cambraia

**DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE BORRACHA COM  
FORMULAÇÃO COMERCIAL PARA APLICAÇÃO EM CORREIAS  
TRANSPORTADORAS DE MINÉRIO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do título de Doutora em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de Concentração: Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Henrique Martins Nunes

Belo Horizonte  
2025

C177d Cambraia, Luciana Vasconcelos.  
Desenvolvimento de nanocompósitos de borracha com formulação comercial para aplicação em correias transportadoras de minério [recurso eletrônico] / Luciana Vasconcelos Cambraia. – 2025.  
1 recurso online (163 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Eduardo Henrique Martins Nunes.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Anexos: f. 136- 162.

Bibliografia: f. 128-135.  
Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Materiais - Teses. 2. Ciência dos materiais - Teses.  
3. Borracha - Teses. 4. Nanomateriais - Teses. I. Nunes, Eduardo Henrique Martins. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 620(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
ENGENHARIA - COLEGIADO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA MATERIAIS E  
DE MINAS - SECRETARIA

### ATA DE DEFESA DE TESE

Às 14h horas do dia 12 (doze) de setembro de 2025, realizou-se a sessão pública, por vídeo conferência de forma remota, a defesa de tese de Doutorado da aluna **Luciana Vasconcelos Cambraia**, para a obtenção do grau de Doutora em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, na área de concentração de Ciência e Engenharia de Materiais. O presidente da sessão, Prof. Eduardo Henrique Martins Nunes, orientador da aluna, apresentou a comissão examinadora, composta pelo Prof. Daniel Majuste - Dr. (UFMG), Profª Renata Costa Silva Araújo - Drª (UFMG), Prof. Witor Wolf - Dr. (USP) e Profª Patrícia Santiago de Oliveira Patrício - Drª (CEFET/MG). Na sequência, a candidata realizou a apresentação de sua Tese de Doutorado, intitulada "**Desenvolvimento de Nanocompósitos de Borracha com Formulação Comercial para Aplicação em Correias Transportadoras de Minério**". Após a apresentação, os examinadores procederam à arguição da candidata. Concluída essa etapa, a comissão reuniu-se em caráter reservado, sem a presença da candidata e do público, e decidiu por **APROVAR** a Tese de Doutorado. O resultado final foi comunicado publicamente à candidata pelo presidente da sessão. Não havendo mais nada a tratar, o presidente encerrou a sessão e lavrou a presente ata, que, após lida, foi assinada pelos membros da comissão examinadora e pelo coordenador do Programa.

Belo Horizonte, 12 de setembro de 2025.

Assinatura dos membros da banca examinadora:



Documento assinado eletronicamente por **Daniel Majuste, Professor do Magistério Superior**, em 15/09/2025, às 09:40, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Patricia Santiago de Oliveira Patrício, Usuária Externa**, em 15/09/2025, às 09:48, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Witor Wolf, Usuário Externo**, em 15/09/2025, às 10:32, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Eduardo Henrique Martins Nunes, Coordenador(a) de curso de pós-graduação**, em 15/09/2025, às 11:41, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Renata Costa Silva Araujo, Professora do Magistério Superior**, em 22/09/2025, às 15:33, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **4544063** e o código CRC **2AA4E3FB**.

---

## AGRADECIMENTO

Uma tese completa de doutorado não seria possivelmente concluída sem o apoio de tantas pessoas: profissionais, professores, amigos e família. Também não se faz ciência sem o apoio financeiro e institucional. Por isso, deixo aqui, os meus sinceros agradecimentos:

Ao meu orientador, prof. Eduardo Nunes, pelo apoio incondicional, confiança e ajuda nas muitas escritas científicas. Obrigada por concordar em me orientar, acreditar e torcer por mim.

À professora Glaura Goulart, minha coordenadora no CTNano/UFMG, que há 6 anos me acolhe, me guia, me apoia e é uma grande referência. A profa. Glaura me ofereceu, não só uma oportunidade de emprego, como também a possibilidade de realizar o meu sonho de seguir na carreira acadêmica.

Aos meus queridos colegas do CTNano/UFMG. Sem a presença diária de vocês, meu trabalho teria sido muito solitário e sem alegrias. Especialmente aos que colocaram a mão na massa comigo, ou melhor, a mão nas borrachas: Tiago, Poli, Nirvana, Grazi, Glaucio, Júlia, Mateus, Rafa, Bruno e Breno. Obrigada à Leice, pela ajuda no início do projeto e por sugerir este tema para a minha tese.

Ao prof. Daniel Rezende, não só pelos tantos anos de parceria na profissão, como pelo apoio neste projeto especial e por estar presente nos momentos difíceis. Ao pesquisador Kléber Vacciolí, da empresa Correias Mercúrio, que nos recebeu tão bem, nos ensinou tudo sobre borrachas e tornou possível este projeto desafiador.

Um agradecimento especial a minha família. À minha mãe, meu pai, Cecília, Pedro, Dadá e Gui. Os quais me acompanham desde cedo nesta jornada acadêmica, torcem incansavelmente por mim e precisam conviver com tantos momentos de estudos e privações. Mas que também estão presentes nos momentos de conquistas e celebrações. Cada um, à sua maneira, é um importante exemplo para mim.

Aos meus amigos da vida, Muniz, Gabi, Lívia, Bela, Larissa, Ícaro, Léo, Natália, Pedro Iraty. Aos amigos que fiz no CTNano, Ana Luíza, Gabriel, Vinícius, Felipe, Lary, Bruna, Carol,

Marcelo, Ana Clara, Dai. À minha segunda família, Ângela, Ademir, Layana, Leandro, Liz. Os nomes são muitos, nem todos estão aqui, mas sem vocês eu não seria capaz de sonhar.

Ao CTNano/UFMG pela possibilidade de uso da infraestrutura, equipamentos de caracterização, pelos nanomateriais utilizados nesta tese e por todo o apoio burocrático e operacional. À Vale S.A. e ao ITV, pelas consultorias e discussões técnicas realizadas ao longo desta parceria. À Correias Mercúrio pelo material doado, apoio ao desenvolvimento do projeto e pelos ensaios de reometria realizados na fábrica. Ao Centro de Microscopia da UFMG pelas imagens impecáveis, pelo excelente trabalho e por sempre me receberem tão bem.

Ao PPGEM e a secretaria pelos gentis e prestativos apoios sem os quais este trabalho não seria possível. À CAPES pela bolsa concedida, ao CNPQ e à FAPEMIG pelo apoio ao fortalecimento da nossa ciência nacional.

## RESUMO

Transportadores de correia (TCs) são amplamente utilizados em diversos setores industriais, especialmente na mineração, devido à sua eficiência e versatilidade no transporte de materiais a granel. No entanto, sua operação contínua é frequentemente comprometida por falhas nas coberturas de borracha, que sofrem desgaste abrasivo e rasgos, gerando paradas não programadas e elevados prejuízos financeiros. Essa limitação técnica representa um desafio relevante para o setor, sobretudo diante do conhecido *trade off* entre resistência ao desgaste e resistência ao rasgo nas formulações convencionais. Neste contexto, esta tese propõe o desenvolvimento de nanocompósitos de borracha, incorporando nanomateriais de carbono, como grafeno e nanotubos de carbono, em formulações comerciais, com o objetivo de melhorar simultaneamente essas propriedades mecânicas. O trabalho envolveu a seleção criteriosa dos nanomateriais, o desenvolvimento de uma metodologia eficaz de dispersão na matriz elastomérica, a determinação da concentração ótima de reforço. Os materiais obtidos nas diferentes etapas do projeto foram caracterizados por diversas técnicas analíticas. Ensaio de reometria, inchamento, tração, rasgo e de resistência ao desgaste também foram realizados para avaliação do desempenho dos compósitos obtidos. A formulação contendo 50 phr de carbon black e 5 phr de nanotubo de carbono, pré-disperso em enxofre, foi a que apresentou o melhor desempenho entre os nanocompósitos desenvolvidos, com ganhos médios de 8% em resistência à tração, 10% em resistência ao desgaste abrasivo por pino-tambor e 18% em resistência ao desgaste por roda de borracha em comparação à borracha referência. Também se destacaram as formulações contendo 60 phr de carbon black e 2 e 5 phr de nanotubos de carbono, com melhorias relevantes nas principais propriedades estudadas. Os resultados indicam que a aplicação de nanomateriais de carbono em coberturas de TCs pode representar uma alternativa promissora para superar limitações atuais, contribuindo para o aumento da durabilidade e da confiabilidade operacional desses equipamentos na indústria mineral.

**Palavras-chave:** correias transportadoras; cobertura superior; borracha; nanomateriais de carbono; resistência ao desgaste.

## ABSTRACT

Belt conveyors (BCs) are widely used across various industrial sectors, especially in mining, due to their efficiency and versatility in handling bulk materials. However, their continuous operation is often compromised by failures in the rubber covers, which are subject to abrasive wear and tearing, leading to unplanned downtime and significant financial losses. This technical limitation poses a major challenge for the industry, particularly due to the well-known trade-off between abrasion resistance and tear resistance in conventional rubber formulations. In this context, this thesis proposes the development of rubber nanocomposites incorporating carbon nanomaterials, such as graphene and carbon nanotubes, into commercial formulations, aiming to simultaneously enhance these mechanical properties. The work involved the careful selection of nanomaterials, the development of an effective methodology for their dispersion in the elastomeric matrix, and the determination of the optimal reinforcement concentration. Materials collected at different stages of this project were examined using various analytical techniques. Rheometry, swelling, tensile, tear, and abrasion resistance tests were also conducted to evaluate the performance of the resulting composites. The formulation containing 50 phr of carbon black and 5 phr of carbon nanotubes, pre-dispersed in sulfur, showed the best performance among the developed nanocomposites, with average gains of 8% in tensile strength, 10% in pin-on-drum abrasion resistance, and 18% in rubber wheel abrasion resistance compared to the reference rubber. Other formulations, containing 60 phr of carbon black and 2 or 5 phr of carbon nanotubes, also stood out with significant improvements in the main properties evaluated. The results indicate that the application of carbon nanomaterials in BC covers may represent a promising alternative to overcoming current limitations, contributing to increased durability and operational reliability of these systems in the mining industry.

**Keywords:** conveyor belt; top cover; rubber; carbon nanomaterials; wear resistance.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Esquema básico de um transportador de correia (Fonte: SWINDERMAN et al., 2009).....	26
Figura 2 - Estrutura da correia transportadora: a) correia de lona; b) correia de cabo de aço. (Fonte: CASTRO, 2019) .....	27
Figura 3 - Fluxograma do processo de fabricação de correia transportadora de carcaça de lona. ....	28
Figura 4 - Processo de fabricação da correia transportadora: etapa fabricação da borracha....	29
Figura 5 - Processo de fabricação da correia transportadora: etapa de tratamento da lona.....	29
Figura 6 - Processo de fabricação da correia transportadora: etapa de montagem.....	30
Figura 7 - Processo de fabricação da correia transportadora: etapa de vulcanização.....	30
Figura 8 - Fluxograma do processo de fabricação da correia transportadora de cabos de aço.	31
Figura 9 - Processo de fabricação de correia transportadora de cabos de aço. (Fonte: TOLEDO, 2022).....	31
Figura 10 - Consumo de borracha sintética em diferentes setores. (Adaptado de: RODGERS; WADDELL, 2013).....	32
Figura 11 - Formação da rede vulcanizada (Adaptado de: CORAN, 2013) .....	33
Figura 12 - Sistema hierárquico para a formulação de compostos de borracha. Fonte: (RODGERS; WADDELL, 2013).....	34
Figura 13 - Estrutura da borracha natural - poli(cis-1,4-isopreno). Fonte: (Van Beilen; Poirier, 2007).....	35
Figura 14 - Estrutura da borracha sintética de polibutadieno. Fonte: (Mário Caetano, 2025) .	36
Figura 15 - (a) Imagem TEM do <i>carbon black</i> ; (b) esquema de uma partícula primária (cortada ao meio para mostrar a estrutura interna) que é composta por pilhas de folhas de grafeno. (Adaptado de: ROBERTSON; HARDMAN, 2021) .....	36
Figura 16 - Reação do óxido de zinco com um ácido graxo. ....	38
Figura 17 - Estrutura molecular do enxofre (S <sub>8</sub> ). ....	39
Figura 18 - (a) Estrutura química esquemática do grafeno, óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido. (b) Rota de síntese do óxido de grafeno reduzido a partir do grafite, método <i>Hummers</i> modificado. (Fonte: JIMENEZ-CERVANTES et al., 2016).....	42
Figura 19 - Etapas da rota de pré-dispersão do NMC em enxofre. ....	52

Figura 20 – Mistura de nanotubo de carbono e plastificante durante o processamento em moinho de rolos. ....	52
Figura 21 - Pré-dispersão de NTC em <i>carbon black</i> N234. ....	53
Figura 22 - Mistura de NTC e sílica. ....	54
Figura 23 - Micrografias de microscopia eletrônica de varredura do óxido de grafeno reduzido. ....	61
Figura 24 - Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão do óxido de grafeno reduzido. ....	61
Figura 25 - Micrografia de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução do óxido de grafeno reduzido. ....	62
Figura 26 - Curvas de TG (azul) e DTG (preta) do óxido de grafeno reduzido. ....	63
Figura 27 - Espectro FTIR do óxido de grafeno reduzido. ....	63
Figura 28 - Espectro de deslocamento da Raman do óxido de grafeno reduzido. ....	64
Figura 29 - Micrografia de microscopia eletrônica de varredura do NTC. ....	65
Figura 30 - Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão do NTC. ....	65
Figura 31 - Curvas de TG (azul) e DTG (preta) do NTC. ....	66
Figura 32 - Espectro FTIR do nanotubo de parede múltipla oxidado. ....	66
Figura 33 - Espectro Raman do nanotubo de carbono. ....	67
Figura 34 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do nanomaterial híbrido. ....	68
Figura 35 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do enxofre da pré-dispersão de RGO em enxofre. ....	69
Figura 36 - Mapeamento de EDS em MET da pré-dispersão de RGO, mostrando os elementos químicos presentes no material: (a) imagem de microscopia eletrônica; (b) mapa geral de EDS do nanomaterial analisado; (c) carbono; (d) enxofre; (e) silício; (f) alumínio; (g) oxigênio. ..	71
Figura 37 - Mapeamento de EDS da pré-dispersão de RGO em enxofre, mostrando os elementos químicos presentes no material: (a) Imagem de microscopia eletrônica; (b) enxofre; (c) magnésio; (d) silício; (e) alumínio; (f) carbono; (g) oxigênio; (h) potássio. ....	73
Figura 38 - (a) espectro FTIR (b) espectro Raman da pré-dispersão de RGO em enxofre. ....	73
Figura 39 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da pré-dispersão de NTC em enxofre. ....	74
Figura 40 - Mapeamento de EDS da pré-dispersão de NTC em enxofre, mostrando os elementos químicos presentes no material: (a) imagem de microscopia eletrônica; (b) mapa geral de EDS do nanomaterial analisado; (c) carbono; (d) enxofre; (e) silício; (f) alumínio; (g) oxigênio. ..	76

Figura 41 - Mapeamento de EDS da pré-dispersão de NTC em enxofre, mostrando os elementos químicos presentes no material: (a) Imagem de microscopia eletrônica; (b) enxofre; (c) carbono; (d) alumínio; (e) oxigênio.....	77
Figura 42 - (a) espectro FTIR (b) espectro Raman da pré-dispersão de NTC em enxofre. ....	78
Figura 43 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da pré-dispersão do híbrido em enxofre.....	79
Figura 44 - Mapeamento de EDS da pré-dispersão do híbrido em enxofre, mostrando os elementos químicos presentes no material: (a) imagem de microscopia eletrônica; (b) mapa geral de EDS do nanomaterial analisado; (c) carbono; (d) enxofre; (e) silício; (f) oxigênio...	80
Figura 45 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da pré-dispersão do híbrido em enxofre.....	81
Figura 46 - Mapeamento de EDS da pré-dispersão do híbrido em enxofre, mostrando os elementos químicos presentes no material: (a) imagem de microscopia eletrônica; (b) enxofre; (c) carbono; (d) silício; (e) potássio; (f) oxigênio.....	82
Figura 47 - (a) espectro FTIR (b) espectro Raman da pré-dispersão do híbrido em enxofre...	83
Figura 48 - Espectro FTIR da pré-dispersão de NTC em plastificante. ....	84
Figura 49 - Curvas de análise termogravimétrica TG/DTG da pré-dispersão de NTC em plastificante.....	84
Figura 50 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura. (a) NTC, (b) Carbon black N234 e (c) pré-dispersão de NTC em CB. ....	85
Figura 51 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da pré-dispersão de NTC em CB. ....	86
Figura 52 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão. a) NTCs, b) Sílica, c) e d) mistura de NTC e sílica. ....	87
Figura 53 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da mistura de NTC com sílica. ....	88
Figura 54 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da sílica (a e b) e da pré-dispersão de NTC em sílica (c e d).....	89
Figura 55 - Curvas termogravimétricas para NTC, sílica e NTC pré-disperso em sílica.....	90
Figura 56 - Panorama geral da estratégia de pesquisa.....	90
Figura 57 - Dureza (Shore A) – validação da referência.....	93
Figura 58 - Curvas de tensão-deformação – validação da referência.....	93
Figura 59 - Resistência ao rasgo – validação da referência.....	95
Figura 60 - Perda volumétrica por ensaio de pino-tambor – validação referência.....	95

Figura 61 - Dureza (Shore A) – escolha do NMC.....	98
Figura 62 - Curvas de tensão-deformação – escolha do NMC.....	98
Figura 63 - Resistência ao rasgo – escolha do NMC.....	99
Figura 64 - Perda volumétrica por ensaio de pino-tambor – escolha do NMC.....	100
Figura 65 - Dureza (Shore A) – metodologia de pré-dispersão.....	103
Figura 66 - Curvas de tensão-deformação – metodologia de pré-dispersão.....	103
Figura 67 - Resistência ao rasgo – metodologia de pré-dispersão. ....	105
Figura 68 - Perda volumétrica por ensaio de pino-tambor – metodologia de pré-dispersão..	105
Figura 69 - Dureza (Shore A) – variação da concentração de NTC.....	108
Figura 70 - Curvas de tensão-deformação – variação da concentração de NTC.....	108
Figura 71 - Resistência ao rasgo – variação da concentração de NTC.....	110
Figura 72 - Perda volumétrica por ensaio de pino-tambor – variação da concentração do NTC. .....	110
Figura 73 - Dureza (Shore A) – formulação base.....	114
Figura 74 - Curvas de tensão-deformação – formulação base.....	114
Figura 75 - Tensão de ruptura (barra azul) e deformação de ruptura (ponto preto) – formulação base. ....	116
Figura 76 - Resistência ao rasgo – formulação base. ....	117
Figura 77 - Perda volumétrica por ensaio de pino-tambor – formulação base.....	117
Figura 78 - Dureza (Shore A) – variação da concentração de CB. ....	120
Figura 79 - Curvas de tensão-deformação – variação da concentração de CB. ....	121
Figura 80 - Tensão de ruptura (barra azul) e deformação de ruptura (ponto preto) – variação da concentração de CB. ....	122
Figura 81 - Resistência ao rasgo – variação da concentração de CB. ....	123
Figura 82 - Perda volumétrica por ensaio de pino-tambor – variação da concentração de CB. .....	123
Figura 83 - Perda volumétrica por ensaio de roda de borracha – variação da concentração de CB.....	124
Figura 84 - Curvas de análises termogravimétricas: (a) Borracha natural; (b) Borracha sintética; (c) Blenda (BS/BN). ....	139
Figura 85 - Curvas de DSC na faixa de temperatura entre -80°C a -50°C: (a) Borracha natural; (b) Borracha sintética; (c) Blenda (BS/BN). Curvas de DSC na faixa de temperatura entre -50 °C e 20 °C: (d) Borracha natural; (e) Borracha sintética; (f) Blenda (BS/BN). Curva de DSC na	

faixa de temperatura entre 20 °C e 70 °C: (g) Borracha natural; (h) Borracha sintética; (i) Blenda (BS/BN).....	140
Figura 86 - Espectros FTIR: (a) Borracha natural; (b) Borracha sintética; (c) Blenda (BS/BN). .....	141
Figura 87 - Curvas TG e DTG dos componentes de auxiliares de processo: (a) agente de homogeneização (40MS); (b) lubrificante (Fluxtec M); (c) poli(etileno glicol) (PEG); (d) plastificante.....	143
Figura 88 - Espectros FTIR: (a) Agente de homogeneização (40MS); (b) Lubrificante (Fluxtec M); (c) Poli(etileno glicol) (PEG); (d) Plastificante.....	144
Figura 89 - Curva de DSC no ciclo de resfriamento na faixa de temperatura entre -100 °C e 150 °C para o PEG: (a) 1° rampa de aquecimento; (b) rampa de resfriamento; (c) 2° rampa de aquecimento.....	145
Figura 90 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos ativadores de vulcanização: (a) e (b) óxido de zinco; (c) ácido esteárico.....	146
Figura 91 - Curvas termogravimétricas para os componentes de ativação de vulcanização: (a) ZnO; (b) ácido esteárico.....	147
Figura 92 - Espectros FTIR: (a) e (b) ZnO; (c) Ácido esteárico.....	148
Figura 93 - Estrutura molecular do (a) 2,2,4-trimetil-1,2-di-hidroquinolina (TMQ); (b) N-1,3-dimetilbutil-N-fenil-p-fenilenodiamina (6PPD). Fonte: (Merriman et al., 2022). .....	148
Figura 94 - Curvas de TG/DTG para os agentes de proteção: (a) antioxidante; (b) antiozonante. .....	149
Figura 95 - Espectros FTIR dos agentes de proteção: (a) antioxidante; (b) antiozonante.....	150
Figura 96 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos <i>carbon blacks</i> : (a) e (b) N660; (b) e (c) N234. ....	152
Figura 97 - Espectros FTIR dos <i>carbon blacks</i> (N660 e N234).....	153
Figura 98 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da sílica. ....	154
Figura 99 - (a) curvas de TG/DTG e (b) espectro FTIR da sílica. ....	155
Figura 100 - Estrutura molecular do (a) TMTD; (b) TBBS. Fonte: (Nabil; Ismail; Azura, 2014; Steudel et al., 2006).....	155
Figura 101 - Curvas de TG para os aceleradores de vulcanização: (a) dissulfeto de tetrametil-tiuram - TMTD; (b) n-terc- butil-2-benzotiazol sulfenamida – TBBS.....	156
Figura 102 - Espectros FTIR dos aceleradores de vulcanização: (a) dissulfeto de tetrametil-tiuram - TMTD; (b) n-terc-butyl-2-benzotiazol sulfenamida – TBBS.....	157
Figura 103 - Estrutura molecular do DTDM. Fonte: (Su et al., 2022). ....	157

Figura 104 - (a) curvas de TG e (b) espectro FTIR do doador de enxofre (DTDM). .....	158
Figura 105 - Estrutura molecular do PVI. Fonte: (GRISON, 2010a).....	158
Figura 106 - (a) curvas de TG/DTG e (b) espectro FTIR do N-(ciclohexil-tio-ftalimida) (PVI). .....	159
Figura 107 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura do enxofre pré-disperso.....	159
Figura 108 - Mapeamento de EDS do enxofre pré-disperso, mostrando os elementos químicos presentes no material: (a) Imagem de microscopia eletrônica; (b) enxofre (S); (c) magnésio (Mg); (d) silício (Si); (e) oxigênio (O); (f) carbono (C).....	161
Figura 109 – (a) curva de TG e (b) espectro FTIR do concentrado de enxofre. ....	162

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Modelo de cobertura de correia transportadora (Adaptado de: RODGERS; WADDELL, 2013).....	39
Tabela 2 – Classificação dos nanomateriais de carbono. ....	40
Tabela 3 – Propriedades mecânicas dos nanocompósitos preparados por GUO et al., 2020...47	
Tabela 4 - Parâmetros utilizados no ensaio de roda de borracha.....	57
Tabela 5 - Resultados do ensaio de inchamento – validação da referência.....	92
Tabela 6 - Resultados do ensaio de resiliência – validação da referência. ....	92
Tabela 7 - Tensão de ruptura, deformação de ruptura e módulo a 300% – validação da referência. ....	94
Tabela 8 - Nomenclaturas adotadas na etapa de escolha do nanomaterial de carbono. ....	96
Tabela 9 - Resultados do ensaio de inchamento – escolha do NMC.....	97
Tabela 10 - Resultados do ensaio de resiliência – escolha do NMC.....	97
Tabela 11 - Tensão de ruptura, deformação de ruptura e módulo a 300% – escolha do NMC. ....	99
Tabela 12 - Nomenclaturas adotadas na etapa de escolha da metodologia de pré-dispersão. ....	101
Tabela 13 - Resultados do ensaio de inchamento – metodologia de pré-dispersão. ....	101
Tabela 14 - Resultados do ensaio de resiliência – metodologia de pré-dispersão.....	102
Tabela 15 - Tensão de ruptura, deformação de ruptura e módulo a 300% – metodologia de pré-dispersão. ....	104
Tabela 16 - Nomenclaturas adotadas na etapa de variação da concentração de NTC.....	106
Tabela 17 - Resultados do ensaio de inchamento – variação da concentração de NTC.....	107
Tabela 18 - Resultados do ensaio de resiliência – variação da concentração de NTC.....	107
Tabela 19 - Tensão de ruptura, deformação de ruptura e módulo a 300% – variação da concentração de NTC. ....	109
Tabela 20 - Formulação base.....	111
Tabela 21 - Nomenclaturas adotadas na etapa de formulação base. ....	112
Tabela 22 - Resultados do ensaio de inchamento – formulação base .....	112
Tabela 23 - Resultados do ensaio de resiliência – formulação base.....	113
Tabela 24 - Tensão de ruptura, deformação de ruptura e módulo a 100% – formulação base. ....	115
Tabela 25 - Nomenclaturas adotadas na etapa de variação da concentração de CB. ....	118

Tabela 26 - Resultados do ensaio de inchamento – variação da concentração de CB. ....	119
Tabela 27 - Resultados do ensaio de resiliência – variação da concentração de CB. ....	120
Tabela 28 - Tensão de ruptura, deformação de ruptura e módulo a 300% – variação da concentração de CB. ....	121
Tabela 29 - Ganhos médios em propriedades de interesse dos nanocompósitos que mais se destacaram. ....	125
Tabela 30 - Resultados do ensaio de reometria. $M_L$ (torque mínimo), $t_{ML}$ (tempo torque mínimo), $M_H$ (torque máximo), $t_{MH}$ (tempo torque máximo), $t_{s1}$ (tempo de indução), $t_{90}$ (tempo ótimo - tempo para atingir 90% do torque máximo) e CRI (índice da taxa de cura = $100/(t_{90}-t_{s1})$ ). ....	136
Tabela 31 - Entalpias e temperaturas de fusão ( $T_m$ ) na 1° e na 2° rampa de aquecimento e de cristalização ( $T_c$ ), na rampa de resfriamento. ....	145
Tabela 32 – Propriedades das borrachas e tipos de <i>carbon blacks</i> usados como carga de reforço em borrachas. (Fonte: GRISON, 2010) ....	151
Tabela 33 – Características dos principais negros de fumo para este trabalho. (Fonte: adaptado de GRISON, 2010) ....	151

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM – Microscopia por força atômica (do inglês *atomic force microscopy*)

CB – Negro de fumo (do inglês *carbon black*)

DSC – Calorimetria exploratória diferencial (do inglês *differential scanning calorimetry*)

EDS – Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (do inglês *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*)

EPM – Borracha de etileno-propileno (do inglês *ethylene-propylene rubber*)

EVA – Etileno acetato de vinila

FTIR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (do inglês *Fourier transform infrared spectroscopy*)

GO – Óxido de grafeno (do inglês *graphene oxide*)

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

NTC – Nanotubo de carbono

PEG – Poli(etileno glicol)

phr – Partes por cento em peso de borracha (do inglês *parts per hundred rubber*)

RGO – Óxido de grafeno reduzido (do inglês *reduced graphene oxide*)

SWCNT – Nanotubo de carbono de parede única (do inglês *single-walled carbon nanotube*)

TC – Transportador de correias

TG – Termogravimetria

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	20
2. OBJETIVOS.....	23
2.1. Objetivo geral .....	23
2.2. Objetivos específicos: .....	23
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
3.1. Transportadores de correia.....	24
3.1.1. Correias transportadoras.....	26
3.1.2. Processo de fabricação de correia transportadora de lona.....	28
3.2. Borrachas .....	31
3.3. Nanomateriais de carbono.....	40
3.4. Nanocompósitos de borrachas .....	43
4. METODOLOGIA .....	49
4.1. Materiais .....	49
4.1.1. Composto de borracha.....	49
4.2. Métodos .....	50
4.2.1. Composto de borracha.....	50
4.2.2. Metodologias de pré-dispersão dos nanomateriais de carbono .....	51
4.3. Caracterizações .....	54
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	60
5.1. Caracterização dos nanomateriais de carbono.....	60
5.2.1. Óxido de grafeno reduzido .....	60
5.3.2. Nanotubos de carbono de paredes múltiplas oxidado .....	64
5.3.3. Nanomaterial híbrido.....	67
5.2. Caracterização das pré-dispersões dos nanomateriais de carbono .....	68
5.3.1. Pré-dispersão em enxofre .....	68
5.2.2. Pré-dispersão em plastificante .....	83
5.2.3. Pré-dispersão em <i>carbon black</i> .....	84
5.5.4. Pré-dispersão em sílica.....	86
5.3. Caracterizações dos nanocompósitos de borracha.....	90
5.4.1. Validação da borracha de referência produzida em laboratório.....	91
5.3.2. Escolha do nanomaterial de carbono .....	96

5.3.3.	Escolha da metodologia de pré-dispersão .....	101
5.3.4.	Variação da concentração de nanotubos de carbono .....	106
5.3.5.	Estudo da formulação base .....	111
5.4.6.	Variação da concentração de <i>carbon black</i> .....	118
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	126
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	127
	REFERÊNCIAS .....	128
	ANEXO 1 – Resultados do ensaio de reometria .....	136
	ANEXO 2 – Caracterização dos componentes da borracha .....	138
10.1.	Elastômeros .....	138
10.2.	Auxiliares de processo .....	142
10.3.	Óxido de zinco e ácido esteárico .....	145
10.4.	Agentes de proteção .....	148
10.5.	Cargas de reforço .....	150
10.6.	Agentes de vulcanização .....	155
10.7.	Enxofre .....	159

## 1. INTRODUÇÃO

Os transportadores de correia (TCs) são equipamentos relativamente simples e bastante versáteis, largamente utilizados nas indústrias de mineração, siderúrgica, alimentícia e automotiva, dentre outras. Geralmente, são denominados “artérias” de uma planta industrial (Chou; Liu; Tseng, 2012). Apesar de simples, são compostos por uma série de componentes os quais devem ser bem ajustados de modo específico para cada aplicação. Esses equipamentos atingiram uma posição dominante no transporte de materiais a granel devido às suas vantagens inerentes, tais como economia, segurança operacional, versatilidade e confiabilidade (CEMA, 2007). No setor de logística das mineradoras brasileiras, em especial, as correias transportadoras de longa distância são responsáveis pela condução de matéria-prima e insumos para as próximas etapas da cadeia produtiva. Segundo a Fundação Dom Cabral, os gastos com logística representavam 12,4% do faturamento bruto da indústria brasileira em 2017. No setor de mineração, o investimento em logística foi responsável por 26% desse faturamento. De modo geral, a indústria de mineração utiliza TCs em larga escala. Um exemplo é a Usina de Beneficiamento de Minério de Ferro de Carajás da VALE S/A, situada em Parauapebas (Pará), que conta com aproximadamente 280 transportadores e que utilizam cerca de 90 km de correias (Veloso, 2014).

No entanto, os TCs podem apresentar uma grande desvantagem em relação à sua manutenção. Correias com desgaste excessivo, rupturas ou rasgos são causas comuns de paradas não programadas. Além do impacto financeiro causado por problemas técnicos nas correias transportadoras, é preciso considerar o tempo gasto para reestabelecer a operação no caso da ocorrência de paradas inesperadas. O setor de mineração atingiu, em 2020, o montante de R\$ 209 bilhões em faturamento, e problemas na infraestrutura logística resultam em grandes perdas financeiras para as mineradoras (Resende et al., 2017). Segundo a literatura, o prejuízo financeiro decorrente da parada de uma correia por 16 horas é, no mínimo, de US\$ 1 milhão (Valêncio, 2020a). As mineradoras, portanto, dispõem grande esforço para evitar paradas com os TCs, investindo em manutenção preventiva e em materiais que atendam suas demandas.

Fabricantes de correias transportadoras buscam continuamente novas formulações de materiais para reduzir os desafios de manutenção desses equipamentos. Em especial, as borrachas das coberturas superiores são objetos importantes de estudo, visto que mantêm contato direto com o material a ser transportado e, por isso, apresentam maior desgaste. As coberturas sofrem com

o desgaste abrasivo e com as intempéries, que causam ressecamento e perda de suas propriedades. A composição dessas borrachas é complexa, pois, além dos elastômeros base, elas contêm inúmeros aditivos, como agentes de homogeneização, antioxidantes, cargas de reforço, lubrificantes, plastificantes, ativadores, aceleradores e agentes de vulcanização (GRISON, 2010). O mercado oferece uma ampla variedade de coberturas para esse tipo de equipamento, incluindo opções resistentes a abrasão, altas temperaturas, chamas, rasgos e impactos, além de versões com resistência a óleos e produtos químicos (Correias Mercúrio, 2022). Devido a essa complexidade, elaborar uma nova composição para as borrachas utilizadas em correias transportadoras é um grande desafio.

Os TCs utilizados na mineração enfrentam um desafio crítico nas propriedades das coberturas de borracha: o equilíbrio entre resistência ao desgaste abrasivo e resistência ao rasgo. Essas propriedades apresentam uma relação inversa, caracterizando um *trade-off* intrínseco: a otimização de uma geralmente compromete o desempenho da outra. Uma estratégia para aprimorar simultaneamente ambas as propriedades é a formulação de um nanocompósito à base de borracha e nanomateriais de carbono. Os nanomateriais de carbono, como o grafeno e os nanotubos de carbono, são quimicamente compatíveis com as borrachas e possuem propriedades únicas, como alto módulo, alta resistência à tração e alta dureza (Sui et al., 2021). Essas propriedades podem ser transferidas às borrachas mesmo que o nanomaterial seja adicionado em pequenas quantidades (Jyoti; Singh, 2021). Quando se trata de nanocompósitos, dois principais desafios são enfrentados: a escolha da nanocarga e o desenvolvimento da rota de inserção da nanocarga na matriz. Ambos refletem diretamente nas propriedades do material final, de modo que, se o nanomaterial não for adequadamente selecionado ou corretamente disperso na matriz polimérica, o desempenho do compósito pode ser até inferior ao do material original. Portanto, para garantir confiabilidade e reprodutibilidade no projeto, torna-se imprescindível realizar estudos minuciosos e testes rigorosos em condições controladas.

Esta tese tem como objetivo desenvolver nanocompósitos de borracha a partir de formulações comerciais, por meio da incorporação de nanomateriais de carbono, como grafeno e nanotubos de carbono, visando sua aplicação em coberturas superiores de correias transportadoras e buscando a melhoria simultânea da resistência ao desgaste abrasivo e ao rasgo. Os compósitos nanoestruturados têm o potencial de induzir ou aprimorar a multifuncionalidade de uma forma que os compósitos convencionais não alcançam (Rahimi; Mashak, 2013). Os desafios científicos e tecnológicos desta pesquisa incluíram: (i) a seleção de nanomateriais; (ii) o

desenvolvimento de uma metodologia para incorporação e dispersão homogênea das nanocargas em uma formulação comercial de borracha; (iii) a determinação da concentração de reforço; e (iv) o delineamento experimental para caracterização e análise das propriedades dos nanocompósitos.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo geral

Desenvolver nanocompósitos de borracha contendo nanomateriais de carbono a partir de formulações comerciais para aprimorar as propriedades direcionadas à aplicação nas coberturas superiores que compõem a estrutura de correias transportadoras utilizadas na indústria de mineração.

### 2.2. Objetivos específicos:

- i. Selecionar e sintetizar os nanomateriais de carbono que serão utilizados.
- ii. Propor rotas de processamento de borracha (composição comercial) em ambiente controlado (laboratorial).
- iii. Definir metodologia para inserção das nanocargas nas borrachas produzidas.
- iv. Caracterizar e comparar os nanocompósitos produzidos quanto à sua estrutura, resistência ao desgaste, resistência ao rasgo, tração e outras propriedades mecânicas.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica apresentada nesta tese de doutorado fundamenta os temas pertinentes ao desenvolvimento do trabalho. Esse tópico aborda aspectos relevantes sobre TCs, com enfoque em sua estrutura e nos detalhes das correias transportadoras e de seus métodos de fabricação. Em seguida, é realizada uma revisão sobre borrachas e seus diversos componentes, que constituem o principal material de interesse da tese, juntamente com os nanomateriais de carbono, que também serão descritos e discutidos. Por fim, será apresentada uma revisão da literatura sobre nanocompósitos de borracha, com o objetivo de fundamentar a justificativa deste trabalho.

#### 3.1. Transportadores de correia

Os TCs constituem sistemas fundamentais no beneficiamento de minérios de ferro, atuando como elemento crítico para o transporte contínuo de materiais a granel em operações minerárias. Segundo a norma técnica brasileira NBR 6177 (ABNT, 1999), TCs consistem em estruturas complexas formadas por arranjos de componentes mecânicos, elétricos e estruturas metálicas. Esses sistemas podem ser constituídos por um dispositivo horizontal ou inclinado (ascendente ou descendente) e, dependendo de sua localização, podem apresentar curvas côncavas ou convexas. Devido à extensão característica das linhas de beneficiamento mineral, frequentemente é necessária a combinação de diferentes perfis operacionais nos TCs. Esses sistemas utilizam correias contínuas, com capacidade de movimento reversível ou unidirecional, que se movimentam sobre tambores, roletes e/ou superfícies de deslizamento. Sua trajetória é definida pelo arranjo espacial da planta, apresentando zonas específicas para carregamento, segmentos para transporte e pontos para transferência e descarga, todos dimensionados conforme as condições operacionais da mina (ABNT, 1999).

A Figura 1 mostra um esquema dos principais componentes de um transportador de correia. Dentre eles, destacam-se:

- Estrutura metálica: responsável por sustentar e alinhar os componentes rolantes, como tambores e roletes. Também tem a função de acoplar as máquinas motrizes que acionam as correias.

- Correias transportadoras: é a superfície móvel do sistema de transporte, sendo responsável pelo deslocamento efetivo do material a ser transportado.
  
- Tambores: são conjuntos de polias responsáveis por apoiar, movimentar e controlar a tensão da correia. Dependendo de sua função, podem ser classificados como polias de acionamento, retorno e esticadores.
  
- Roletes: são sistemas que consistem em rolos para formar suportes da correia. Fixados à estrutura metálica, os rolos podem girar livremente. Existem vários tipos de roletes com funções específicas, como o rolete de carga, o rolete de retorno, o rolete de impacto, o rolete autoalinador e o rolete de transição, entre outros.
  
- Conjunto de dispositivos de acionamento: é composto por um motor elétrico e um sistema de transmissão. Esse componente tem a função de transmitir energia aos tambores para que a correia se movimente junto à carga transportada.
  
- Pontos de transferência: são componentes auxiliares para o transporte de materiais, pois permitem a passagem do fluxo de minérios em qualquer direção. Além disso, esses sistemas podem promover o carregamento e o descarregamento dos materiais transportados, sendo denominados chutes ou silos.
  
- Dispositivos de limpeza da correia: têm a função de remover o material aderido à superfície da correia. Entre eles, destacam-se os raspadores, limpadores, chapas de proteção e vibradores. A principal desvantagem desses dispositivos é o risco de formação de fraturas superficiais, que podem comprometer a integridade da correia.

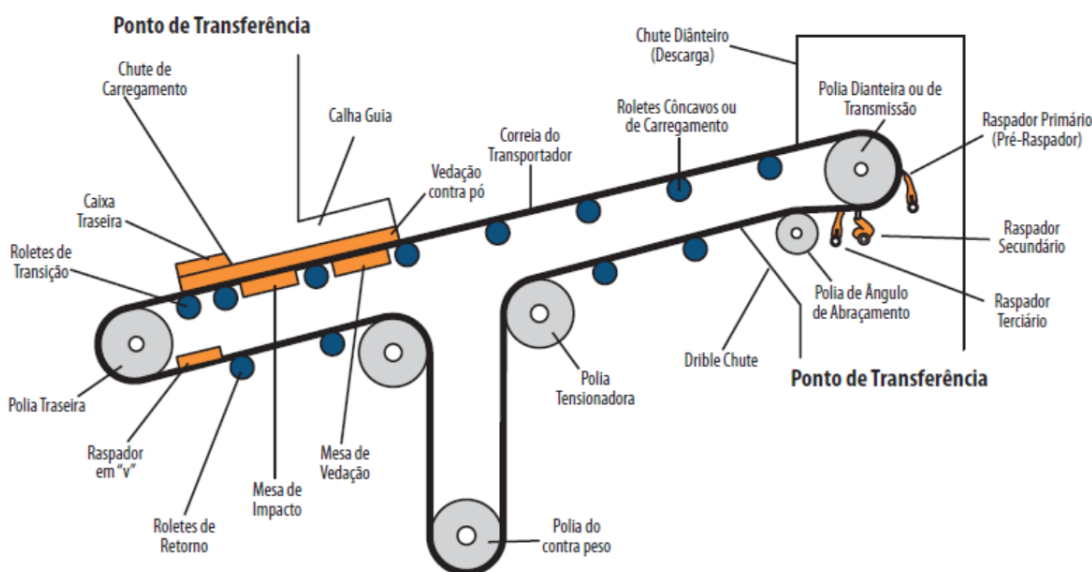


Figura 1 - Esquema básico de um transportador de correia (Fonte: SWINDERMAN et al., 2009).

O movimento do sistema tem início no tambor de acionamento, que é responsável por transmitir a força necessária para movimentar todos os componentes. Em seguida, o tambor livre recebe tração ao entrar em contato com a correia, que está apoiada em roletes responsáveis por suportá-la, guiá-la e ajustá-la. O rolete de retorno apoia o lado de retorno da correia vazia (Cruz, 2006). Além dos componentes descritos, é possível instalar equipamentos auxiliares para melhorar o desempenho operacional do sistema de transporte, tais como detectores de metais, detectores de rasgo na correia, chaves de desalinhamento, sistema de supressão de poeira e sistemas de proteção climática (Veloso, 2014).

### 3.1.1. Correias transportadoras

A principal finalidade das correias é sustentar o material a ser transportado, sendo um dos componentes mais importantes dos TCs. Além disso, representam uma parcela significativa dos custos totais de um transportador. Dessa forma, é muito importante que sua operação seja feita corretamente (Carnizello, 2011). Para isso, é essencial realizar uma seleção criteriosa do tipo de correia a ser utilizada, levando em consideração diversos fatores externos, como as características do material transportado (granulometria, densidade, abrasividade, ângulo de acomodação e temperatura), a capacidade do transportador (geralmente expressa em toneladas por hora), o tipo de roletes empregados, a largura da correia e a tensão máxima atuante no sistema. As propriedades de aplicabilidade das correias, tais como resistência à tração, ao rasgo

e ao desgaste abrasivo, são as características de maior interesse para sua utilização (Mazurkiewicz, 2008).

A correia transportadora é composta por três camadas: carcaça interna, cobertura externa superior e cobertura externa inferior. A carcaça interna tem função estrutural, fornecendo a rigidez necessária para manter o alinhamento da correia e oferecendo sustentação a ela. Além disso, a carcaça transmite tensão para movimentar a correia carregada e absorve a energia de impacto nas regiões de pontos de transferência. A carcaça interna pode ser constituída de lona ou de cabos de aço, como apresentado na Figura 2.

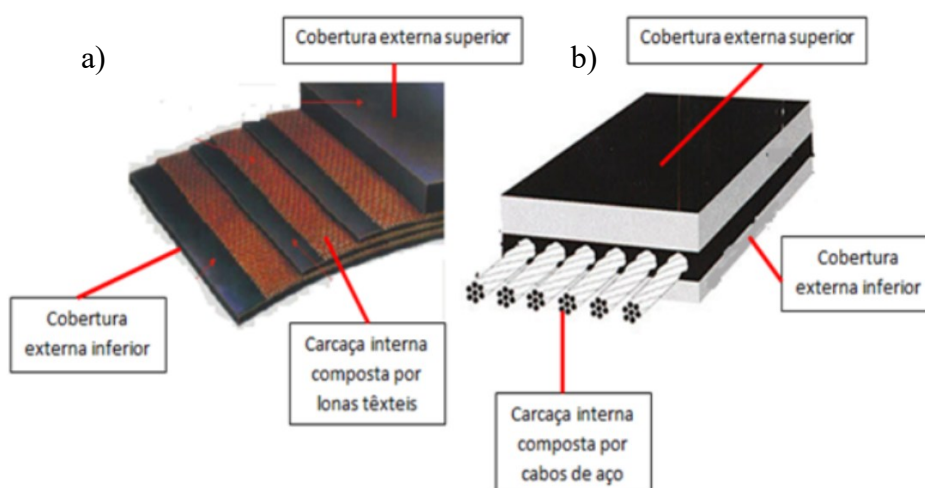


Figura 2 - Estrutura da correia transportadora: a) correia de lona; b) correia de cabo de aço. (Fonte: CASTRO, 2019)

A cobertura externa inferior fornece uma superfície de fricção para transmissão de energia e alinhamento da correia. A cobertura externa superior é uma camada de borracha que reveste a carcaça da correia transportadora. Sua principal função é proteger a correia contra desgaste abrasivo, intempéries, impacto e cortes (Guastala, 2013). Normalmente, a cobertura superior é mais espessa que a inferior e precisa ter maior resistência ao desgaste abrasivo e baixa aderência ao minério de ferro.

As composições das borrachas das correias transportadoras são projetadas de acordo com as propriedades mecânicas desejadas, considerando as condições de uso. O composto de borracha consiste em uma formulação adequada de elastômeros e aditivos, que, após o processo de vulcanização, resulta em um material com propriedades físicas, mecânicas e químicas apropriadas. Os elementos da formulação da borracha são selecionados visando não só um

impacto positivo nas propriedades, mas também sua processabilidade e os custos de produção. Em geral, deseja-se que as coberturas externas apresentem boa resistência à tração, ao rasgo e ao desgaste abrasivo. O desgaste abrasivo acelerado, rupturas e eventos de rasgo em correias transportadoras representam as principais causas de paradas não programadas em operações minerárias, acarretando perdas financeiras substanciais devido à interrupção da produção e custos de reposição (Fonseca, 2017).

### 3.1.2. Processo de fabricação de correia transportadora de lona

A Figura 3 mostra um fluxograma simplificado do processo de fabricação de correias transportadoras compostas por carcaça de lona. O processo de fabricação do composto de borracha é independente da confecção da lona para a montagem da estrutura da correia.

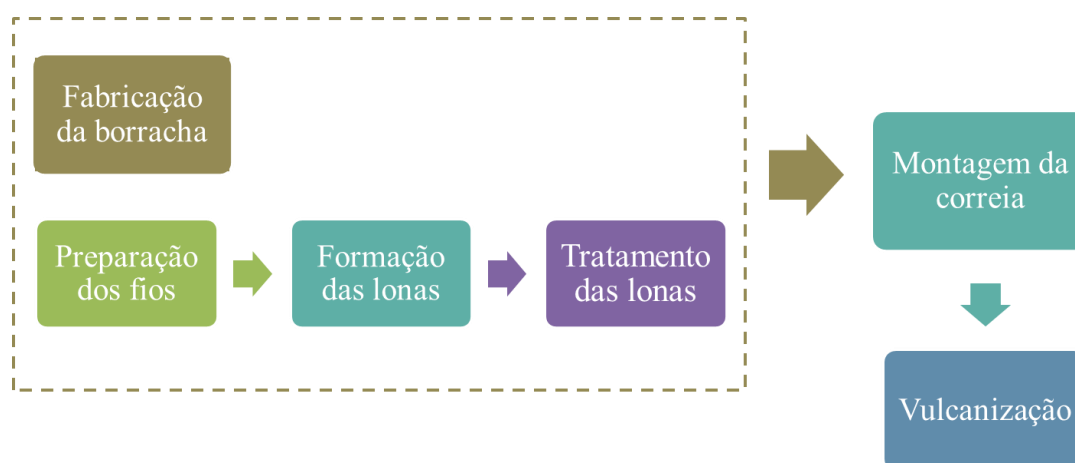


Figura 3 - Fluxograma do processo de fabricação de correia transportadora de carcaça de lona.

Na etapa de fabricação da borracha, os componentes são separados e pesados de acordo com a formulação do composto. Esses ingredientes são homogeneizados em um misturador interno, como o do tipo Banbury, por exemplo. Em seguida, a massa é laminada em um sistema de calandra, no qual são produzidas mantas. Esse processo também tem a função de otimizar a homogeneização. As mantas são acondicionadas em local apropriado e permanecem em repouso por intervalos de tempo que podem variar de 12 a 24 horas. Após o repouso, as mantas são reprocessadas em moinho de rolo e/ou calandra para produzir mantas com a espessura específica da cobertura desejada (Toledo, 2022).

Figura 4 apresenta as fases da etapa para o processo de fabricação da borracha. Após essa etapa as mantas são utilizadas na etapa de montagem da correia.

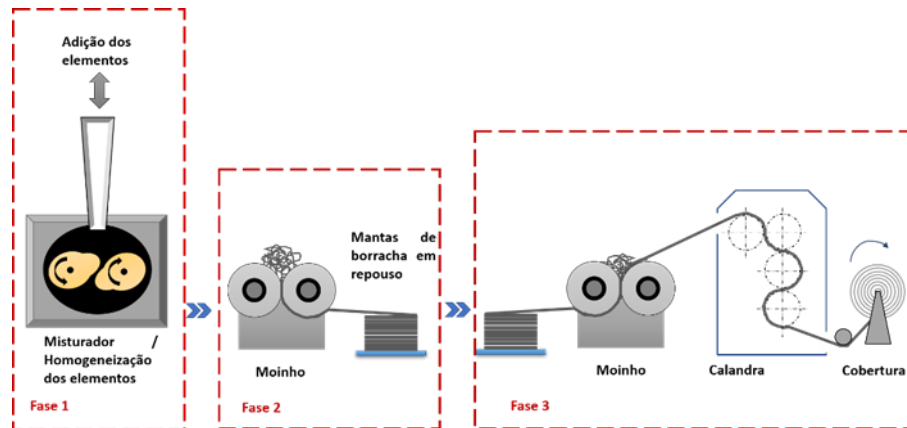


Figura 4 - Processo de fabricação da correia transportadora: etapa fabricação da borracha.

Para a fabricação das lonas, inicialmente são preparados os fios que devem ser unidos (geralmente de 3 a 5 fios) e torcidos. A seguir, a lona é formada por meio do processo de tecelagem, no qual os fios da trama são entrelaçados com os fios do urdume. Após a tecelagem, a lona é submetida a um tratamento químico denominado dipagem, no qual é imersa em uma solução adesiva (

Figura 5). Esse processo assegura a adesão eficaz do composto de borracha ao tecido da lona durante a etapa de vulcanização.

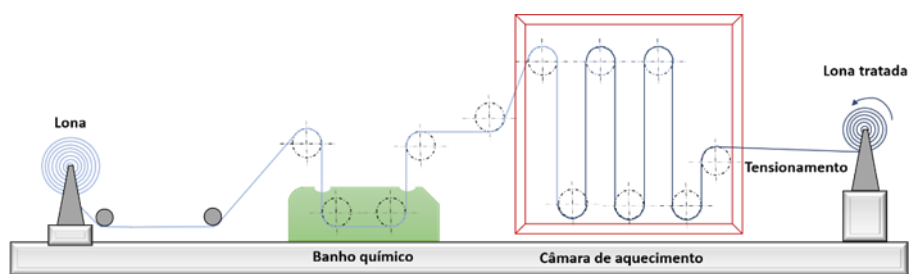


Figura 5 - Processo de fabricação da correia transportadora: etapa de tratamento da lona.

Com a borracha e a lona preparadas, inicia-se o processo de montagem da correia. Esse procedimento é realizado sobre uma mesa montadora, composta por uma estrutura com cavaletes que sustentam bobinas contendo a cobertura superior, as lonas tratadas e a cobertura inferior, conforme ilustrado na Figura 6. A quantidade de lonas depende do tipo de estrutura e

das necessidades da aplicação da carcaça. Ao finalizar a montagem, a correia transportadora crua é enrolada em formato de bobina para ser submetida ao processo de vulcanização.

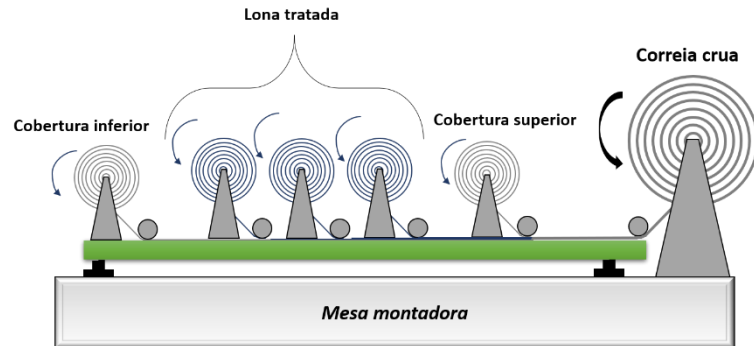


Figura 6 - Processo de fabricação da correia transportadora: etapa de montagem.

O processo de vulcanização é realizado por meio da compressão à quente, com controle rigoroso de temperatura, pressão e tempo. Por essa razão, a correia é vulcanizada por trechos limitados pela área de vulcanização da prensa, conforme mostrado na Figura 7. A vulcanização é uma etapa importante, pois promove a transição do elastômero de um estado plástico para um estado elástico, com características definidas, estáveis e de grande resistência aos agentes ambientais. Após o processo, a correia transportadora é enrolada em formato de bobina para envio ao cliente.

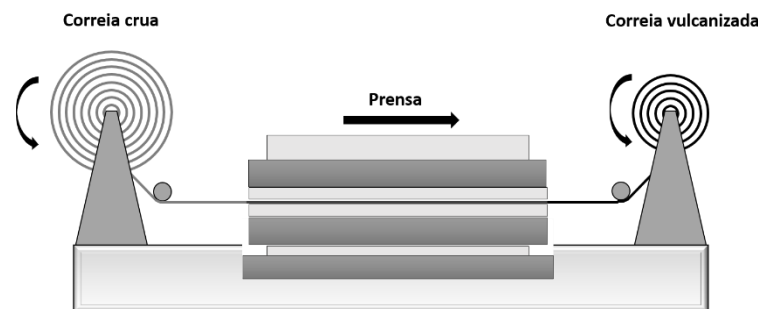


Figura 7 - Processo de fabricação da correia transportadora: etapa de vulcanização.

### 3.1.3. Processo de fabricação de correia transportadora de cabos de aço

Na Figura 8 é apresentado o fluxograma simplificado do processo de fabricação de uma correia transportadora de carcaça de cabos de aço.

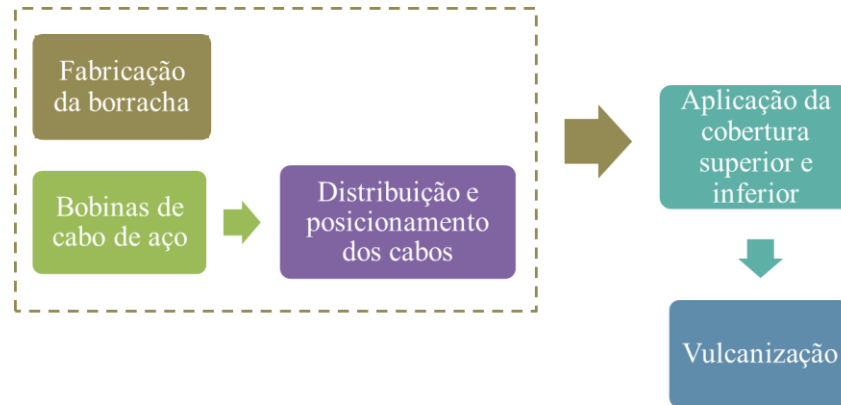


Figura 8 - Fluxograma do processo de fabricação da correia transportadora de cabos de aço.

A etapa de fabricação da borracha aqui se assemelha àquela apresentada para as correias de lona. Já as bobinas de cabos de aço devem ser posicionadas com precisão, pois os cabos passarão por um sistema de alinhamento, posicionamento e tensionamento. Em seguida, inicia-se a montagem da correia, aplicando-se borracha de ligação e as borrachas de cobertura superior e inferior dos dois lados. Posteriormente, a correia é vulcanizada e enrolada no formato de bobina. Todas essas etapas estão ilustradas na Figura 9.

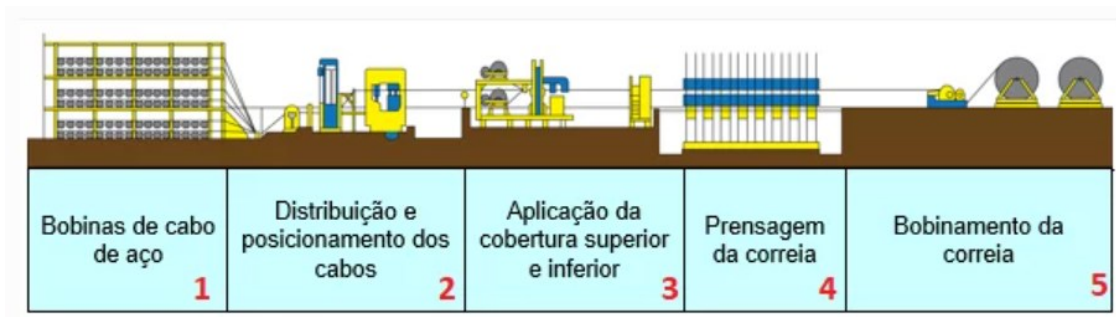


Figura 9 - Processo de fabricação de correia transportadora de cabos de aço. (Fonte: TOLEDO, 2022)

### 3.2. Borrachas

As borrachas são amplamente utilizadas em diversas aplicações, como: pneus para veículos, artigos industriais, tubos e mangueiras, componentes para calçados, molas elastoméricas, absorvedores de choques, revestimento de cilindros, vedantes, artigos farmacêuticos, artigos de uso doméstico, tapetes, pavimentos etc. A ampliação do uso das borrachas se deve a um marco em sua história, protagonizado por Charles Goodyear em 1839. O inventor norte-americano deixou uma mistura de borracha e enxofre cair sobre o fogo quente e notou rapidamente que o material queimou de maneira diferente. Dessa forma, ele percebeu que a borracha mantém sua

elasticidade quando combinada com o enxofre e submetida a alta temperatura. Dessa forma, ele resolveu o problema das borrachas pegajosas enfrentado na época (Ciesielski, 1999a). Na Figura 10 ilustra a distribuição do consumo da borracha sintética em diferentes setores da economia.

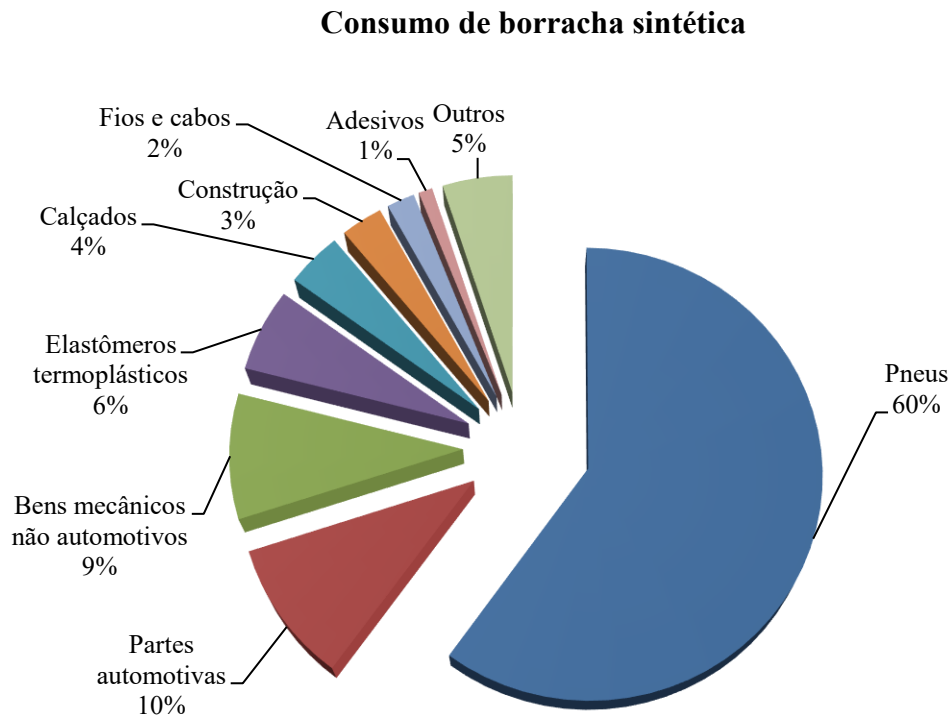


Figura 10 - Consumo de borracha sintética em diferentes setores. (Adaptado de: RODGERS; WADDELL, 2013)

Uma das propriedades mais fascinantes das borrachas está relacionada à sua capacidade de sofrer grandes deformações e retornar às suas formas originais, como ocorre com as molas (Callister, 2008). Em seu estado livre de tensões, a borracha é amorfa e composta por cadeias moleculares emaranhadas com reticulações altamente torcidas, dobradas e espiraladas. Quando submetida a uma carga de tração, ocorre o desenovelamento, o desdobramento e o alinhamento parcial das cadeias na direção da tensão aplicada. Após a remoção da carga, as cadeias se enrolam novamente, recuperando sua configuração original. Esse comportamento é atribuído às reticulações presentes no polímero, que geram uma força responsável por devolver as cadeias à sua forma inicial.

De acordo com a norma ASTM D 1566-98, borracha é o material resultante da mistura de elastômeros e outros componentes que foi submetido ao processo de vulcanização (CIESIELSKI, 1999). O processo de vulcanização consiste na formação de reticulados entre as cadeias do polímero, resultando em um produto dimensionalmente mais estável e menos sensível ao calor em comparação ao elastômero natural ou sintético (Figura 11). Uma ligação cruzada ou reticulação pode ser formada por um grupo de átomos de enxofre em uma cadeia curta, um único átomo de enxofre, uma ligação carbono-carbono, um aglomerado iônico ou um íon metálico polivalente (Coran, 2013a). O elastômero de goma bruto tem uso limitado, mas pode ser utilizado como adesivo. Esses materiais exibem baixa resistência mecânica, elevado inchamento quando expostos a solventes miscíveis e pobre estabilidade dimensional pós-moldagem. Para superar essas limitações, o elastômero é processado por meio de uma formulação com aditivos específicos, formando um composto de borracha. Em seguida, ocorre sua vulcanização, transformando-o em um material termofixo com propriedades mecânicas aprimoradas e ampla versatilidade de aplicações industriais.

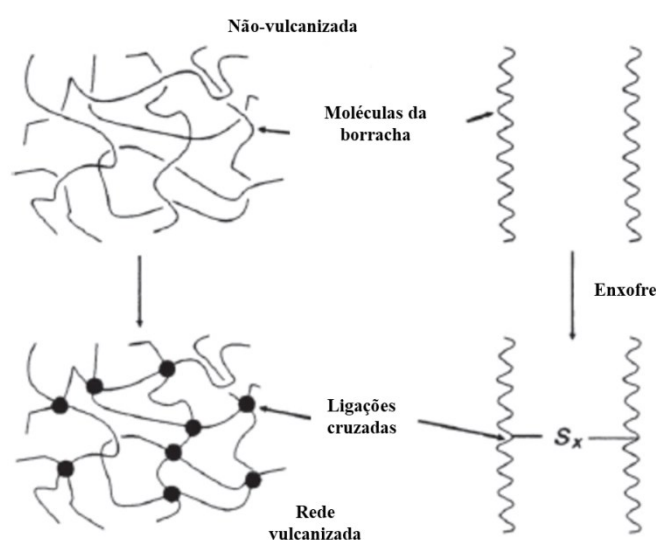


Figura 11 - Formação da rede vulcanizada (Adaptado de: CORAN, 2013)

A formulação de compostos de borracha é baseada na seleção e combinação cuidadosas de elastômeros com diversos aditivos, de modo a garantir um desempenho satisfatório do material final. Cada componente incorporado ao composto desempenha uma função específica, influenciando diretamente suas propriedades físico-químicas, sua processabilidade e seu custo (RODGERS; WADDELL, 2013). Os constituintes da formulação são organizados em uma estrutura hierárquica, conforme a sua função e concentração relativa, conforme ilustrado na

Figura 12, que apresenta o sistema elastomérico e seus respectivos subsistemas. O sistema principal é constituído pela matriz polimérica, formada por elastômeros naturais e/ou sintéticos, cuja dosagem padrão é fixada em 100 phr (phr - *per hundred rubber*). Os demais componentes da formulação são adicionados em proporções relativas a essa base. Os aditivos são classificados em diferentes categorias funcionais: cargas de reforço, auxiliares de processo (como plastificantes, peptizantes, agentes de homogeneização e lubrificantes), modificadores de propriedades (como retardantes de chama, agentes antiestáticos e pigmentos), agentes de proteção (como antioxidantes e antiozonantes) e agentes de vulcanização (incluindo ativadores, aceleradores, fontes de enxofre e inibidores) (CIESIELSKI, 1999).



Figura 12 - Sistema hierárquico para a formulação de compostos de borracha. Fonte: (RODGERS; WADDELL, 2013)

Dentre os elastômeros utilizados na formulação dos compostos de borracha para as coberturas de correias transportadoras, destacam-se as borrachas naturais (BN) e diversas borrachas sintéticas, como o polibutadieno (BR), a borracha nitrílica (NBR), a borracha de cloropreno (CR) e a borracha de etileno-propileno-dieno (EPDM) (Ciesielski, 1999b). A matriz elastomérica pode ser composta por uma combinação de dois ou mais polímeros, com o objetivo de reduzir custos, melhorar a processabilidade e otimizar as propriedades de desempenho do composto. Na formulação investigada nesta tese, foram utilizadas como matriz polimérica a borracha natural (poli(cis-1,4-isopreno)) e a borracha sintética polibutadieno.

A borracha natural é um polímero obtido a partir de unidades repetitivas de isopreno ( $C_5H_8$ )<sub>n</sub>, ligadas preferencialmente na configuração 1,4-cis, formando a macromolécula poli(cis-1,4-isopreno), conforme representado na Figura 13. Embora diversas espécies vegetais sejam capazes de produzir látex, a principal fonte comercial desse material é o látex extraído da *Hevea brasiliensis* (seringueira) (Van Beilen; Poirier, 2007). Dentre as propriedades relevantes da borracha natural, destacam-se a elevada resiliência, excelente elasticidade, boa flexibilidade, resistência ao impacto e à corrosão, além da facilidade de adesão a substratos diversos, como tecidos e aço. Ademais, trata-se de um material com propriedades isolantes elétricas, impermeável a líquidos e gases, capaz de dissipar calor e manter sua maleabilidade em baixas temperaturas (RODGERS; WADDELL, 2013). A temperatura de transição vítrea da borracha natural é em torno de  $-60\text{ }^\circ\text{C}$ , e sua faixa de decomposição térmica varia entre  $300\text{ }^\circ\text{C}$  e  $480\text{ }^\circ\text{C}$  (NJEUMEN NKAYEM et al., 2021).

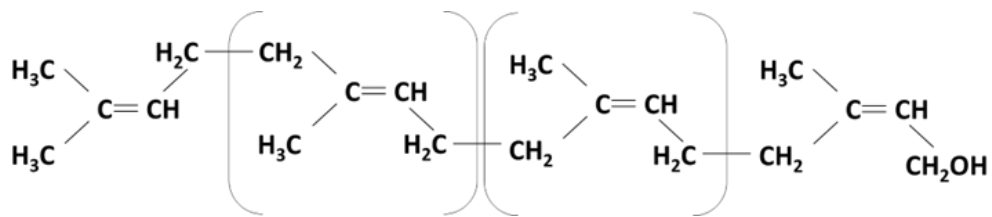


Figura 13 - Estrutura da borracha natural - poli(cis-1,4-isopreno). Fonte: (Van Beilen; Poirier, 2007)

A macromolécula da borracha de polibutadieno é formada por unidades repetitivas do monômero butadieno, apresentando predominância do isômero 1,4-cis, conforme ilustrado na Figura 14. Essa estrutura confere à borracha características específicas, dentre as quais se destacam a baixa temperatura de transição vítrea, em torno de  $-100\text{ }^\circ\text{C}$ , e a temperatura de fusão, que varia entre  $-7,5\text{ }^\circ\text{C}$  e  $-5\text{ }^\circ\text{C}$  (Hashim et al., [S.d.]; Jong, 2019). Dentre as principais propriedades da borracha de polibutadieno, destacam-se a elevada resistência ao desgaste abrasivo, à fadiga e ao envelhecimento, além da boa flexibilidade em baixas temperaturas. A borracha também apresenta resistência química frente a álcoois, ácidos graxos, cetonas e aldeídos. Devido a essas características, o polibutadieno é frequentemente utilizado em misturas com outras borrachas, como a borracha natural, para melhorar a resistência à abrasão e otimizar o custo da formulação.

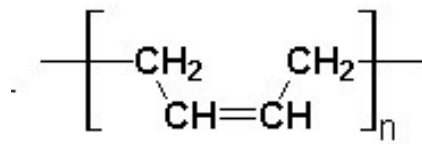


Figura 14 - Estrutura da borracha sintética de polibutadieno. Fonte: (Mário Caetano, 2025)

As cargas de reforço desempenham um papel fundamental na maximização das propriedades mecânicas e tribológicas dos compostos elastoméricos. Segundo a norma ISO 1382:1996, carga de reforço é definida como um “ingrediente de composição sólida, normalmente adicionado em proporções relativamente elevadas às formulações de borracha, por razões técnicas ou econômicas”. A escolha da carga de reforço depende diretamente das propriedades exigidas para a aplicação final do composto, como maior dureza, rigidez e resistência ao desgaste abrasivo. Neste trabalho, serão empregadas duas cargas de reforço amplamente utilizadas na indústria de elastômeros: o negro de fumo e a sílica. O negro de fumo, também denominado *carbon black* (CB) ou negro de carbono, constitui uma das cargas de maior relevância técnica para a indústria da borracha, sendo, inclusive, o principal motivo da coloração preta predominante nos artefatos elastoméricos comercializados. Além de sua eficácia como agente de reforço mecânico, o *carbon black* atua como absorvedor de radiação ultravioleta, protegendo a borracha contra a degradação por exposição à luz solar (ROBERTSON; HARDMAN, 2021). Suas partículas apresentam dimensões na faixa nanométrica e se organizam em estruturas aglomeradas de diferentes tamanhos e morfologias, conforme ilustrado na Figura 15.

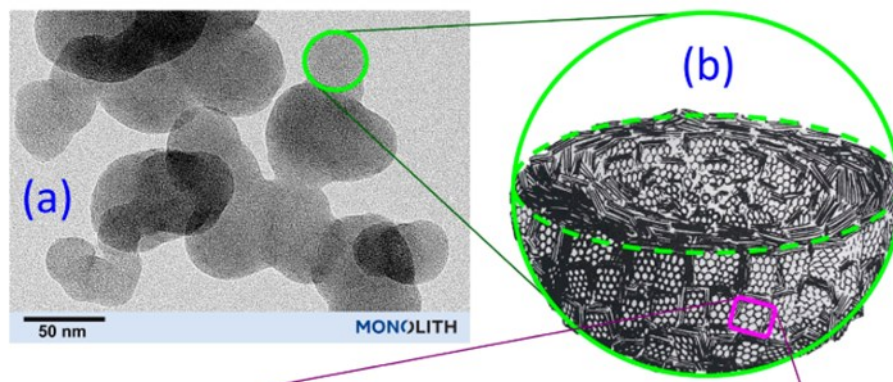


Figura 15 - (a) Imagem TEM do *carbon black*; (b) esquema de uma partícula primária (cortada ao meio para mostrar a estrutura interna) que é composta por pilhas de folhas de grafeno. (Adaptado de: ROBERTSON; HARDMAN, 2021)

O dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), também denominado sílica, é uma carga de reforço amplamente utilizada em formulações de compostos elastoméricos, pois melhora o desempenho mecânico do material. Sua presença na matriz polimérica contribui significativamente para o aumento da resistência ao rasgo, à abrasão e da durabilidade do composto. No entanto, diferentemente do *carbon black*, a sílica apresenta caráter hidrofílico, o que dificulta sua dispersão homogênea em matrizes poliméricas hidrofóbicas, como a borracha natural e o polibutadieno (Jong, 2019).

Os auxiliares de processo são aditivos cuja função principal é facilitar as etapas de mistura e de vulcanização dos compostos de borracha, sem alterar significativamente suas propriedades finais. Durante a mistura, esses aditivos reduzem a viscosidade do composto e diminuem o tempo de processamento, favorecendo a dispersão uniforme das cargas de reforço. Na etapa de vulcanização, eles atuam melhorando o fluxo do composto dentro do molde, facilitando também a desmoldagem e a limpeza da cavidade (ROCHA, 2000). Dentre os principais tipos de auxiliares de processo, destacam-se os agentes de homogeneização, lubrificantes, peptizantes e plastificantes.

Os compostos de borracha estão sujeitos à degradação provocada por agentes como oxigênio, ozônio, radiação ultravioleta, calor, frio, íons metálicos e microrganismos. Elastômeros com elevado grau de insaturação em suas cadeias moleculares, como a borracha natural e o polibutadieno, são particularmente sensíveis aos processos de oxidação, os quais são intensificados pela ação combinada de oxigênio, ozônio e luz solar (Fainleib et al., 2013). Essa vulnerabilidade decorre da presença de ligações duplas ( $\text{C}=\text{C}$ ), que são altamente suscetíveis à formação de radicais livres e à subsequente cisão da cadeia polimérica, resultando na deterioração das propriedades mecânicas do material (Danielle Galiani et al., 2013). Para mitigar esses efeitos degradativos, são incorporados à formulação dois tipos principais de agentes de proteção: (i) o antioxidante 2,2,4-trimetil-1,2-di-hidroquinolina (TMQ); e (ii) o antiozonante N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilenodiamina (6PPD). Esses aditivos inibem as reações de oxidação e protegem as cadeias poliméricas contra a ação de agentes externos.

O processo de vulcanização, responsável pela conversão do estado plástico para o estado elástico dos elastômeros, é viabilizado pela adição de agentes de vulcanização. Esses agentes promovem a formação de ligações cruzadas entre as macromoléculas da matriz elastomérica e podem incluir diversos componentes, tais como ativadores, aceleradores, agentes de reticulação (como o enxofre) e inibidores de pré-vulcanização (RODGERS; WADDELL, 2013). Os

ativadores de vulcanização têm a função de potencializar a ação dos aceleradores, sendo comumente compostos por uma combinação de óxidos metálicos e ácidos graxos. Entre os ativadores mais empregados estão o óxido de zinco (ZnO) e o ácido esteárico. Esses reagentes, sob ação do calor, reagem para formar o estearato de zinco, conforme representado na Figura 16. O estearato de zinco acelera a cinética da reação com o enxofre (CORAN, 2013).

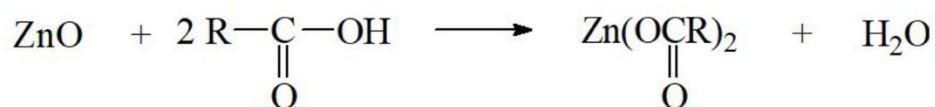


Figura 16 - Reação do óxido de zinco com um ácido graxo.

A adição de aceleradores e doadores de enxofre à formulação aumenta significativamente a taxa de vulcanização desses compostos. Os aceleradores atuam de maneira distinta dos catalisadores tradicionais, pois participam ativamente do mecanismo reacional e são consumidos durante o processo. Há uma ampla variedade de aceleradores disponíveis, incluindo classes como aldeído-aminas, guanidinas, ditiocarbamatos e sulfenamidas, cada qual com características específicas de velocidade de cura e estabilidade térmica. Alguns aceleradores possuem átomos de enxofre em sua própria estrutura química, podendo participar diretamente das reações de reticulação, dispensando a adição total ou parcial de enxofre elementar à formulação. Esses compostos são denominados doadores de enxofre, sendo exemplos representativos o dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD) e a ditioldimorfolina (DTDM) (Santhosh Aprem, 2005).

O enxofre é o principal agente de reticulação utilizado na vulcanização de elastômeros na indústria de borrachas. Ele promove ligações químicas covalentes entre as cadeias poliméricas, resultando em uma estrutura tridimensional reticulada (Coran, 2013b). O enxofre elementar é comumente encontrado na forma de anel octatômico (S<sub>8</sub>), o qual sofre dissociação térmica durante o aquecimento, liberando radicais sulfurados altamente reativos (Figura 17).

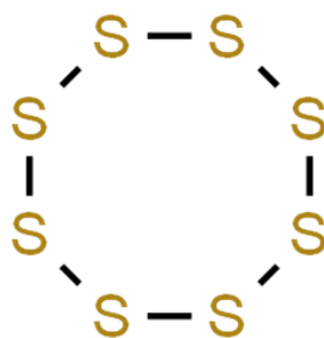


Figura 17 - Estrutura molecular do enxofre (S<sub>8</sub>).

As proporções dos diferentes constituintes que compõem a formulação da borracha são usualmente expressas em partes por cem partes de borracha (phr - *per hundred rubber*). Essa unidade de medida padronizada refere-se à quantidade em massa de cada componente adicionada para cada 100 partes em massa do elastômero base. Por exemplo, uma dosagem de 5 phr de um determinado aditivo implica que, para cada 100 kg de polímero, serão incorporados 5 kg do referido componente. Como exemplo, apresenta-se uma composição comum para cobertura de correias transportadoras na Tabela 1.

Tabela 1 - Modelo de cobertura de correia transportadora (Adaptado de: RODGERS; WADDELL, 2013)

Componente	Dosagem em phr
Borracha Natural	100
<i>Carbon black</i> (N330)	50
Peptizador	0,2
Cera de parafina	1,0
Cera microcristalina	1,0
Óleo aromático	5,0
Diidrotrimetilquinolina polimerizada	1,0
Dimetilbutilfenil-p-fenilenodiamina	2,5
Ácido esteárico	2,0
Óxido de zinco	4,0
Enxofre	2,5
TBBS	1,0

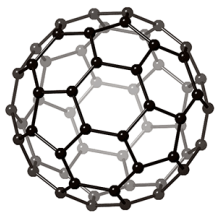
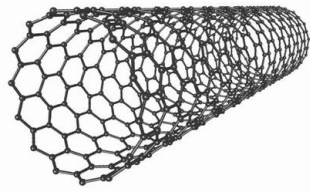
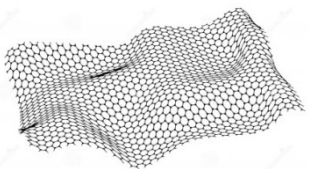
Com o surgimento da nanotecnologia e seus avanços, os nanomateriais se tornaram uma possível carga para as borrachas, especialmente se utilizadas como cargas de reforço (Bokobza, 2017). Os nanomateriais de carbono, particularmente, possuem grande compatibilidade com a

matriz polimérica e mesmo quando adicionados em pequenas proporções podem resultar em propriedades do material final muito interessantes (Srivastava; Mishra, 2018).

### 3.3. Nanomateriais de carbono

Os nanomateriais de carbono são alótropos do carbono e podem ser divididos com base no número de dimensões que formam sua estrutura: zerodimensionais (0D), como os fulerenos; unidimensionais (1D), como os nanotubos de carbono; e bidimensionais (2D), como o grafeno. As estruturas dos nanomateriais de carbono estão detalhadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Classificação dos nanomateriais de carbono.

Número de dimensões	Nome	Estrutura
0D	Fulereo (C <sub>60</sub> )	 <p>Fonte: (Oliveira, 2015)</p>
1D	Nanotubo de carbono	 <p>Fonte: (Coelho, 2016)</p>
2D	Grafeno	 <p>Fonte: (Jewell, 2021)</p>

Dentre os nanomateriais de carbono destacam-se o grafeno e o nanotubo de carbono. O grafeno é um material nanoestruturado formado por uma monocamada plana de átomos de carbono com hibridização  $sp^2$ . Os átomos de carbono são ligados covalentemente e distribuídos em uma estrutura plana hexagonal, formando uma rede bidimensional (Avouris; Dimitrakopoulos, 2012). Dentre as propriedades únicas do grafeno destacam-se a sua grande área superficial ( $2.630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), elevada resistência à ruptura (130 GPa), alta condutividade térmica ( $5.300 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1}$

<sup>1</sup>.K<sup>-1</sup>), elevado módulo de Young e resistência à tração (1,1 TPa e 125 GPa), boa condutividade elétrica (106 S.cm<sup>-1</sup>) e alta mobilidade intrínseca quando em suspensão (200.000 cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>) (Valencia, 2017). Em 2004, os pesquisadores Andre Geim e Konstantin Novoselov, da Universidade de Manchester, isolaram uma única camada de grafeno por meio da esfoliação mecânica do grafite, usando uma fita adesiva simples (NOVOSELOV et al., 2004). Essa descoberta foi tão revolucionária que os pesquisadores receberam o prêmio Nobel em 2010 (GEIM, 2011; NOVOSELOV, 2011).

Os principais derivados de grafeno são o óxido de grafeno (GO) e o óxido de grafeno reduzido (RGO), cujas estruturas podem ser observadas na Figura 18a. Existem diversas rotas para se obter nanomateriais bidimensionais de carbono, tais como o método de deposição química de vapor (CVD), esfoliações mecânicas e químicas, entre outras menos usuais (Rao et al., 2009). No método CVD, um gás hidrocarboneto é injetado em um forno tubular contendo uma folha que atua como catalisador (por exemplo, de cobre ou níquel). Exposto a alta temperatura, o hidrocarboneto se decompõe, formando gás hidrogênio, e os átomos de carbono se depositam na folha catalisadora, formando o grafeno (Zhang; Zhang; Zhou, 2013). Por meio desse método, é possível obter folhas de grafeno com uma única camada, que apresentam grande área lateral e poucos defeitos em sua estrutura química. Por esse motivo, são amplamente utilizadas em aplicações eletrônicas e em sensores (Huang et al., 2012). Um dos métodos de esfoliação mecânica consiste em depositar um pequeno cristal de grafite mineral em uma fita adesiva, esfoliar a fita e, em seguida, transferi-la para um substrato. Por meio desse método, é possível encontrar grafenos com uma ou poucas camadas e poucos defeitos em sua estrutura. No entanto, como a produção é aleatória, o tamanho lateral pode variar bastante (Bhuyan et al., 2016). Já o óxido de grafeno e o óxido de grafeno reduzido podem ser obtidos por meio de metodologia de esfoliação química, também conhecida como método *Hummers* (ver Figura 18b). Nesta rota de síntese, o grafite em pó sofre a inserção de grupos funcionais em sua superfície com a utilização de solução contendo ácidos fortes, formando o óxido de grafite (Hummers; Offeman, 1958). O óxido de grafite pode ser esfoliado em água ou outro solvente polar devido à presença de grupos hidroxila, carboxila e epóxi em sua superfície. Esse processo promove a separação das folhas de óxido de grafeno. Dependendo da aplicação, é necessário secar a dispersão para se obter óxido de grafeno em pó, que pode ser submetido a processo de redução, resultando no óxido de grafeno reduzido (Reis et al., 2020). A grande vantagem dessa rota química para obtenção do grafeno é a sua escalabilidade, pois é possível alcançar escalas industriais e de relativamente

baixo custo para GO e RGO com até 10 camadas e dimensão lateral em torno de 10  $\mu\text{m}$  (Amurin et al., 2023).

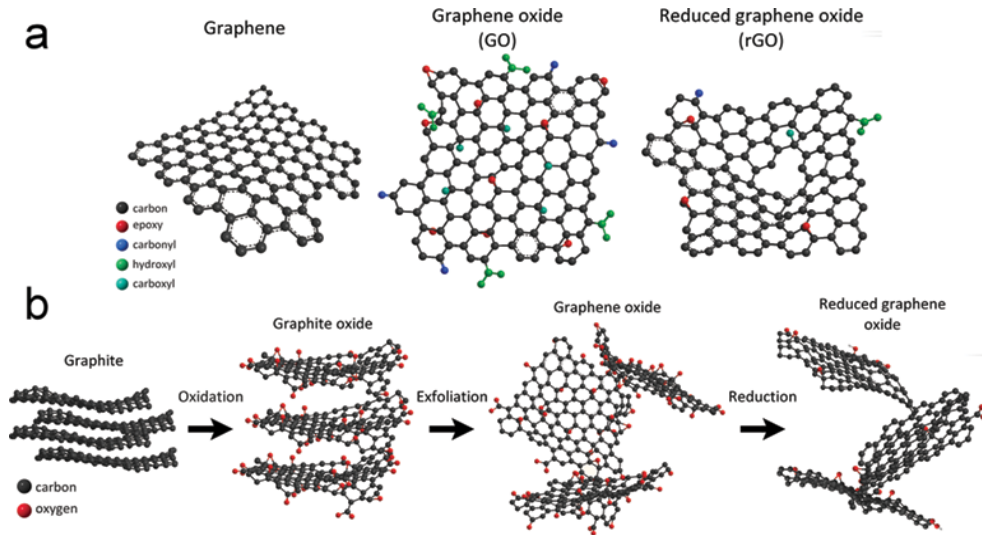


Figura 18 - (a) Estrutura química esquemática do grafeno, óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido. (b) Rota de síntese do óxido de grafeno reduzido a partir do grafite, método *Hummers* modificado. (Fonte: JIMENEZ-CERVANTES et al., 2016)

Os nanotubos de carbono (NTC) são nanomateriais constituídos por uma camada de grafeno enrolada, formando tubos ocos com diâmetro nanométrico e comprimento que podem chegar a milímetros. De acordo com o número de camadas concêntricas, os NTC são classificados como nanotubos de parede única (SWCNT), de parede dupla ou de parede múltipla (MWCNT). (ZHANG et al., 2013). Os NTC foram observados pela primeira vez pelo físico japonês S. Iijima (Iijima, 1991) e, desde então, as suas propriedades têm sido intensivamente estudadas. As propriedades dos NTC podem ser influenciadas por diversos fatores, como o número de paredes, o diâmetro e a forma como a folha de grafeno se enrola ao redor do eixo de simetria para formar a estrutura tubular (Hamada; Sawada; Oshiyama, 1992; Saito et al., 1992). Os nanotubos de carbono podem ser metálicos ou semicondutores, dependendo de sua estrutura (Charlier, 2002). Eles apresentam alta relação comprimento/diâmetro ( $>1000$ ), grande flexibilidade, baixa densidade (cerca de  $1,9 \text{ g/cm}^3$ ) e excelentes características elétricas, mecânicas e térmicas (Sharma; Benjwal; Kar, 2015). Com módulo de elasticidade de até 1 TPa e resistência à tração de até 300 GPa, esses materiais se classificam entre os mais fortes já conhecidos e são amplamente utilizados como reforços mecânicos no desenvolvimento de nanocompósitos multifuncionais (Díez-Pascual, 2021). Os NTC também possuem alta condutividade elétrica que pode chegar a  $600 \text{ W/m.K}$  (Bakshi; Lahiri; Agarwal, 2010).

Os nanotubos de carbono podem ser obtidos por deposição química de vapor (CVD), utilizando-se nanopartículas metálicas, conforme descrito na literatura (Chou; Liu; Tseng, 2012). Diversos estudos de modificação de superfície de NTC têm sido conduzidos para melhorar sua dispersão e compatibilidade química. Dentre as diferentes abordagens de modificação covalente, os tratamentos com ácidos concentrados são os mais relatados na literatura (Rathinavel; Priyadharshini; Panda, 2021). Com o resultado das reações pelo ataque ácido, há a introdução de grupos oxigenados na superfície dos NTC, principalmente grupos carboxílicos, carbonilas, lactonas e fenóis. Os grupos funcionais inseridos, especialmente os carboxílicos podem servir como bases para posteriores funcionalizações específicas, conforme o interesse de aplicação, como aminação, alquilação e amidação. Geralmente, os ácidos utilizados para a oxidação dos nanotubos de carbono são o  $H_2SO_4$  e o  $HNO_3$  (Silva et al., 2016).

As propriedades úteis do grafeno e dos nanotubos de carbono são altamente desejáveis para diferentes aplicações tecnológicas. Os nanomateriais de carbono podem ser inseridos em diversos materiais, como polímeros, cerâmicas, cimento e fibras, para transferir suas características mecânicas, térmicas e elétricas para o composto (Pimenta; Geracitano; Fagan, 2019). Para que essas propriedades sejam transferidas de maneira efetiva para o material final, as nanocargas devem estar homoganeamente dispersas na matriz do compósito. Para evitar a aglomeração dos nanomateriais, algumas estratégias podem ser adotadas, como escolher um ou mais processos de dispersão apropriados, otimizar a concentração da nanocarga e selecionar adequadamente o nanomaterial a ser utilizado. A escolha do nanomaterial deve considerar as propriedades finais desejadas para o composto e a compatibilidade química e/ou física da nanocarga com a matriz. Como muitas vezes não é possível alterar a matriz, é possível customizar o nanomaterial por meio de uma funcionalização. Nesse processo, grupos funcionais apropriados se ligam à superfície da nanocarga, possibilitando uma melhor interação com a matriz. Dessa maneira, surgem inúmeros nanomateriais derivados do grafeno e do nanotubo de carbono, que podem ser utilizados em diversas aplicações.

#### 3.4. Nanocompósitos de borrachas

Um compósito é um material multifásico resultante da combinação de dois ou mais constituintes com propriedades físicas e químicas distintas, cuja associação gera um material com desempenho superior ou diferenciado em relação aos componentes isolados, apresentando

propriedades que não seriam obtidas por nenhum dos constituintes individualmente (Callister, 2008). O prefixo “nano” é atribuído ao termo compósito quando pelo menos um de seus constituintes apresenta dimensões na escala nanométrica. A incorporação de nanomateriais a uma matriz polimérica pode conferir ao compósito propriedades significativamente superiores ou inéditas em comparação àquelas observadas em compósitos convencionais, devido à alta razão entre área superficial e volume, à interação interfacial aprimorada e aos efeitos de confinamento em escala nanométrica (Hussain et al., 2006). A matriz de um compósito é a fase contínua, que pode ser polimérica, cerâmica ou metálica, enquanto a fase descontínua representa o componente inserido em menor quantidade (Rahimi; Mashak, 2013).

Uma estratégia promissora para o desenvolvimento de borrachas com propriedades ajustadas às exigências de aplicações específicas é o uso de nanocompósitos elastoméricos reforçados com nanomateriais de carbono. A ideia central é explorar o sinergismo entre as propriedades desses nanomateriais e sua boa compatibilidade com a matriz polimérica, visando obter materiais com desempenho superior. A área superficial, a composição química e a morfologia das partículas são essenciais para a coesão e a estabilidade desses nanocompósitos (Carolina; Aldo; Fernando Galembeck, 2019). Uma grande vantagem das nanocargas é a possibilidade de se utilizar concentrações muito mais baixas e, ainda assim, obter propriedades aprimoradas (Srivastava; Mishra, 2018).

De acordo com Ivanoska-Dacikj e Boegoeva-Gaceva (2019), as pesquisas envolvendo nanocompósitos elastoméricos tiveram início após os avanços observados no desenvolvimento de nanocompósitos com matrizes poliméricas termoplásticas e termorrígidas, refletindo o crescente interesse em estender os benefícios dos nanomateriais a diferentes classes de polímeros. As particularidades da borracha e de seus processos de fabricação podem ter contribuído para esse atraso. Embora muitos métodos de produção aplicados a polímeros também possam ser utilizados na borracha, o processamento deste material apresenta características específicas que tornam a indústria da borracha, em muitos aspectos, amplamente distinta das demais indústrias de polímeros (Ivanoska-Dacikj; Bogoeva-Gaceva, 2019).

As primeiras tentativas de obtenção de nanocompósitos elastoméricos utilizaram o método de mistura mecânica através de um misturador interno (López-Manchado et al., 2004) e dispersão em solução (Frogley; Ravich; Wagner, 2003). O primeiro método é o que mais se aproxima da produção industrial de materiais de borracha e apresenta como vantagens o pequeno tempo de

mistura, a simplicidade e a fácil integração em instalações industriais padrão. Porém, através desse método é mais difícil obter dispersões homogêneas (Ivanoska-Dacikj; Bogoeva-Gaceva, 2019). O segundo método é mais conveniente para a preparação em laboratório, mas geralmente não é aplicável em grande escala, pois requer alto consumo de solvente. O processo típico envolve a dispersão de partículas de nanocarga em um solvente adequado e mistura com a solução de polímero, seguido de uma evaporação do solvente, resultando em nanocompósito seco. Vale a pena destacar que utilizando o método de dispersão via solvente, uma segunda etapa de mistura mecânica é necessária para a adição dos agentes de vulcanização, normalmente realizada em moinho de dois rolos ou calandra. Uma vantagem deste método é a obtenção de dispersões de boa qualidade, porém não pode ser utilizado para polímeros insolúveis.

Outro método promissor de dispersão de nanomateriais de carbono em borrachas é por meio da utilização de moinho de bolas (Delogu; Gorrasi; Sorrentino, 2017). Essa rota consiste em obter uma mistura de pós em estado sólido por meio de deformação plástica repetitiva. Ao aplicar altas taxas de deformação descontínua, a moagem de bolas permite reduzir o tamanho das partículas e efetuar a dispersão mútua das fases processadas. A intensidade da moagem pode ser ajustada por meio da frequência e da energia das colisões, da quantidade e do diâmetro das esferas, da carga de pó, da temperatura e do tempo de processamento (Ivanoska-Dacikj; Bogoeva-Gaceva, 2019). A desvantagem desse método é que os equipamentos normalmente utilizados no processo industrial de borrachas não contemplam o moinho de bolas, sendo necessária a adição de mais uma etapa e um novo equipamento para essa aplicação. Dessa maneira, para produzir nanocompósitos de borracha de alta tecnologia e custo-benefício, é necessária uma combinação inteligente dos métodos de fabricação existentes, sua otimização ou a criação de novas metodologias.

Além da escolha do método de incorporação das nanocargas ao elastômero, a resposta mecânica da borracha final obtida é influenciada por vários parâmetros, tais como o estado de dispersão da carga, as interações cadeia polimérica-superfície da nanocarga e aspectos morfológicos da nanocarga (Bokobza, 2019). Partículas em forma de bastão, como fibras e nanotubos de carbono, mostraram-se bastante eficientes em termos de reforço mecânico devido ao seu caráter anisotrópico e à sua capacidade de orientação na direção do alongamento (BHATTACHARYYA et al., 2008; BOKOBZA, 2012). Para nanocargas bidimensionais, como é o caso do grafeno, a eficiência da nanoaditivação depende da maneira como estão dispersas e esfoliadas na borracha (Sadasivuni et al., 2014). Há também trabalhos que investigam a

aplicação de cargas híbridas utilizando grafeno e nanotubo de carbono, incluindo, em alguns casos, as cargas de reforço tradicionalmente usadas, como o *carbon black* e a sílica (Li et al., 2015; Purityi; Bárány; Pölöskei, 2022).

Li e colaboradores (2015) demonstraram que o grafeno e o nanotubo de carbono, quando utilizados em conjunto em uma matriz de borracha natural, formam uma rede interconectada com base em interações do tipo  $\pi$ - $\pi$ , mais compacta do que a formada pelas nanocargas utilizadas individualmente. Essas interações se rompem preferencialmente durante a deformação, devido à sua energia de ligação inferior à das ligações covalentes C-C, atuando como mecanismo de dissipação de energia antes da falha dos materiais. Essa dissipação de energia aumenta consideravelmente a resistência à tração e a tenacidade, além de suprimir significativamente a taxa de crescimento de trinca dos nanocompósitos híbridos. O efeito sinérgico entre nanotubos de carbono e o *carbon black* foi comprovado por He e colaboradores (HE et al., 2017). Os pesquisadores utilizaram uma blenda de borracha natural e borracha sintética (butadieno) em uma proporção de 80/20 como matriz elastomérica. O *carbon black* foi parcialmente substituído por nanotubos de carbono de paredes múltiplas, e sua incorporação no polímero foi realizada em um misturador interno do tipo *Haake* e um moinho de dois rolos. Os compostos contendo 5 phr NTC/27,5 phr CB exibiram a melhor resistência à abrasão, 12,69% maior que a do composto sem NTC. A mistura com 5 phr NTC/35 phr CB apresentou o menor tempo de cura e a maior densidade de reticulação. Com relação às propriedades mecânicas, o composto com 5 phr NTC e 35 phr CB apresentou aumento de 36,36%, 61,29% e 31,63% na resistência ao rasgo, no módulo a 100% e no módulo a 300%, respectivamente, em comparação ao composto com 0 phr NTC e 40 phr CB.

Guo e colaboradores (2020) investigaram a substituição parcial do *carbon black* por nanotubos de carbono ou óxido de grafeno utilizando a borracha natural como matriz polimérica. A adição de 3 phr de GO foi feita por solvente e coagulação, e a adição de 3 phr de NTC foi realizada por meio de mistura mecânica. As propriedades mecânicas reportadas neste estudo são apresentadas na Tabela 3. Como esperado, nota-se que as propriedades melhoram significativamente quando se adiciona CB à borracha natural. No entanto, um aumento ainda maior é alcançado quando parte do CB é substituída por nanocargas de carbono, exceto para a alongação na ruptura.

Tabela 3 – Propriedades mecânicas dos nanocompósitos preparados por GUO et al., 2020.

Mechanical properties of NR composites.				
Sample	NR	CB/NR	CNT-CB/NR	GO-CB/NR
Hardness/shore A	36	63	69	69
Stress at 100%/MPa	0.4	2.4	4.4	4.2
Stress at 300%/MPa	0.9	10.1	13.3	14.8
Tensile strength at failure/MPa	12.9	26.2	27.1	29.7
Tear strength/kN/m	27.1	62.3	73.8	76.6
Elongation at break/%	734	606	552	483

Chen e colaboradores (2021) prepararam misturas de borracha natural com uma substituição de 3 phr de CB de um total de 55 phr de CB por 3 phr de grafeno ou nanotubo de carbono. Esta concentração foi definida, devido a melhorias das propriedades dos compósitos sem aumentar o custo de produção. As propriedades de cura, propriedades mecânicas, fadiga por tração, resistência ao desgaste e dentre outras foram investigadas. Eles também estudaram o envelhecimento dos nanocompósitos por temperatura a 100°C por 24 horas. A adição dos nanomateriais foi realizada em uma primeira etapa, usando-se um misturador interno e os agentes de cura foram adicionados posteriormente usando-se moinho de dois rolos. As densidades de reticulação de ambos os nanocompósitos são maiores quando comparadas a amostra de referência com a presença apenas do CB, o que implica que tanto grafeno quanto os nanotubos de carbono aumentam a vulcanização de BN devido às suas proporções de aspecto e áreas de superfície específicas mais altas. Como consequência, a resistência à tração, módulo a 100%, módulo a 300% e dureza dos nanocompósitos BN vulcanizados foram elevados. Dentre eles, o que apresentou melhor resultado foi o composto com grafeno. No entanto, tanto o grafeno quanto o NTC diminuíram o alongamento na resistência à ruptura e diminuíram também a resistência ao rasgo. Com a adição de grafeno e NTC, o volume de desgaste da borracha natural vulcanizada foi reduzido em 84% e 93%, respectivamente, indicando melhorias na resistência ao desgaste. Os volumes de desgaste encontrados foram 3,24 cm<sup>3</sup> para o composto de borracha, 0,51 cm<sup>3</sup> para o composto com grafeno e 0,24 cm<sup>3</sup> para o composto com nanotubos de carbono.

Pirityi e colaboradores (2022) investigaram nanocompósitos híbridos à base de borracha de SBR reforçados com *carbon black*, sílica e diferentes teores de nanoplaças de grafeno. Cada uma das cargas utilizadas forneceu reforço significativo ao SBR quando introduzida individualmente. No entanto, suas combinações nem sempre foram eficazes. Para a combinação grafeno e *carbon black*, os pesquisadores conseguiram demonstrar que se trata de um sistema de reforço híbrido eficiente. A resistência à tração e o alongamento na ruptura do SBR são

melhorados em quase 100% com 10 phr de nanoplaquetas de grafeno em combinação com 10 phr de *carbon black*. Porém, os compostos de borracha com 65 phr de sílica superaram significativamente aqueles contendo apenas grafeno e *carbon black*. A sílica foi incompatível com ambas as cargas à base de carbono. A adição de *carbon black* e grafeno a amostras de borracha contendo sílica diminuiu significativamente seu alongamento na ruptura. Os autores sugerem que o grafeno e o CB têm uma influência relativamente maior nas propriedades do material na ausência da sílica no sistema. Entretanto, as nanoplaquetas de grafeno foram adicionadas à mistura por meio de moinho de dois rolos. Esse método pode não ter sido eficiente para se obter uma dispersão homogênea e bem esfoliada, devido à baixa taxa de cisalhamento dos rolos e a alta concentração de nanoplaquetas de grafeno.

Promover uma adição efetiva de nanomateriais de carbono em uma mistura tão complexa quanto a da borracha, sobretudo na presença de outras cargas usuais como o *carbon black* e a sílica, sem dúvida é um grande desafio. A proposta desta tese é desenvolver um nanocompósito de borracha para aplicação industrial em coberturas de correias transportadoras. Busca-se atender as propriedades de interesse demandadas pela sua utilização em transporte de minérios. As principais propriedades requisitadas são: alta resistência à abrasão e alta resistência ao rasgo. Um dos principais desafios consistiu em promover o aumento da resistência ao desgaste abrasivo sem comprometer e, idealmente, simultaneamente aprimorar a resistência ao rasgo. Essas duas propriedades, como visto em alguns estudos anteriores (Chen; Pang; Kang, 2021) configuram um *trade off*. O nanocompósito desenvolvido teve em sua formulação todos os componentes originalmente utilizados na produção de uma cobertura comercial do tipo resistente à abrasão, além das nanocargas escolhidas.

## 4. METODOLOGIA

### 4.1. Materiais

#### 4.1.1. Composto de borracha

Os componentes de borracha utilizados neste trabalho foram fornecidos pela empresa Correias Mercúrio e correspondem à formulação de coberturas externas resistentes à abrasão do tipo EAS, conforme detalhado a seguir:

- Matriz elastomérica: Borracha natural (BN - 1, 4 cis poliisopreno) e borracha sintética (BS – borracha de polibutadieno);
- Cargas de reforço: Dois tipos de *carbon black* (N660 e N234) e Sílica;
- Auxiliares de processo: Óleo de soja; agente de homogeneização 40 MS; lubrificante Fluxtec; polietileno glicol (PEG);
- Agente antioxidante: 2,2,4-trimetil-1,2-di-hidroquinolina (TMQ);
- Agente antiozonante: N-1,3-dimetilbutil-N-fenil-p-fenilenodiamina (6PPD);
- Ativadores de vulcanização: Óxido de zinco e Ácido esteárico;
- Aceleradores: Dissulfeto de tetrametil-tiuram (TMTD) e N-terc-butil-2-benzotiazol sulfenamida (TBBS);
- Doador de enxofre: Dissulfeto de di-morfolin-4-il (DTDM);
- Principal agente de vulcanização: Concentrado de 70% de enxofre.
- Inibidor: N-(ciclohexil-tio-ftalimida) (PVI).

#### 4.1.2. Nanomateriais de carbono

O composto de borracha foi nanoaditivado utilizando três configurações de nanomateriais de carbono: nanotubo de carbono de paredes múltiplas oxidado (NTC), óxido de grafeno reduzido (RGO) e um híbrido de carbono na proporção de 1:1 de NTC:RGO. Os nanomateriais de carbono foram sintetizados no Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno da UFMG (CTNano/UFMG). A seguir, é descrita a metodologia de síntese.

### Nanotubo de carbono

O nanotubo de carbono de múltiplas paredes foi produzido por meio da técnica de deposição química na fase vapor em reator tubular de leito rotativo. A síntese é realizada a 730 °C, sob fluxo de 2 L/min de argônio e 1,5 L/min de etileno, em condições de pressão atmosférica. São utilizadas nanopartículas de óxidos de ferro e cobalto como catalisadores. O comprimento dos NTC é da ordem de 50 µm, e seus diâmetros variam entre 10 e 30 nm. Posteriormente, o nanotubo de carbono passa por uma etapa de oxidação em solução ácida contendo uma mistura de ácido nítrico e sulfúrico. Em seguida, o nanotubo oxidado é lavado, seco e moído. O grau de funcionalização obtido para o NTC é de aproximadamente 8% (SILVA et al., 2016).

### Óxido de grafeno reduzido

O RGO foi sintetizado utilizando o método *Hummers* modificado (REIS et al., 2020). Nesta metodologia, o grafite em pó é submetido a um processo de oxidação em solução contendo ácido sulfúrico e permanganato de potássio, com auxílio de temperatura e sonicação, resultando na formação de óxido de grafite. Em seguida, esse material é lavado para ajuste do pH e seco em estufa a 70 °C. Após a secagem, o óxido de grafite é submetido a um processo de expansão e redução em forno tubular a 400 °C, obtendo-se o óxido de grafite expandido e reduzido. Por fim, o material é esfoliado em etanol, novamente com aplicação de temperatura e sonicação. O grau de funcionalização obtido para o RGO é de aproximadamente 5%.

## 4.2. Métodos

### 4.2.1. Composto de borracha

Em ambiente laboratorial, tanto o composto de borracha de referência quanto os nanocompósitos foram produzidos. As misturas foram realizadas em um misturador interno do tipo HAAKE, com rotor Banbury, em diferentes etapas, conforme descrito a seguir. As proporções dos componentes foram omitidas por motivos de sigilo industrial.

- a) Matriz polimérica - blenda: temperatura de 100 °C, por 4 min e rotação 70 rpm;
- b) Mistura 1: adição do agente de homogeneização, lubrificante e *carbon black* (N660), na temperatura de 100 °C, por 3 min e rotação 40 rpm;

- c) Mistura 2: adição do óxido de zinco, ácido esteárico, antioxidante, antiozonante, *carbon black* (N234), sílica, PEG e plastificante, temperatura de 100 °C, por 5 min e rotação de 40 rpm;
- d) Mistura 3: adição dos agentes de vulcanização, em temperatura de 100 °C, com rotação de 40 rpm, por 2 min.

Após a retirada da massa do interior do misturador, foram produzidas mantas com 2 e 5 mm de espessura e área de 80 × 80 mm. O processo de vulcanização foi realizado em prensa aquecida a 165 °C, 12 h após a mistura. Os tempos de vulcanização foram determinados com base nas medições realizadas por reometria (apresentadas no Anexo 1), sob pressão constante de 6 kPa. Ao término do processo, as mantas foram imediatamente retiradas do molde e resfriadas à temperatura ambiente.

#### 4.2.2. Metodologias de pré-dispersão dos nanomateriais de carbono

A inserção dos nanomateriais de carbono no composto de borracha foi realizada por meio da pré-dispersão em quatro componentes diferentes: enxofre, plastificante, *carbon black* e sílica. Desta forma, a mistura componente + nanomaterial de carbono é adicionada ao composto de borracha, seguindo a metodologia apresentada em 4.2.1. As rotas de pré-dispersão adotadas para cada um desses componentes são detalhadas a seguir.

##### Pré-dispersão em enxofre

O nanomaterial de carbono foi disperso em álcool etílico na concentração de 5 g/L. O processo de pré-dispersão em enxofre é descrito a seguir e está apresentado no fluxograma da Figura 19:

- i. Agitação da mistura em alto cisalhamento (5000 rpm), por 20 min, em um volume de 1,5 litros;
- ii. Dispersão em banho de ultrassom e misturador mecânico (350 rpm), simultaneamente, por 2 h, à 45 °C;
- iii. Adição de enxofre em pó à suspensão, com mistura simultânea em banho de ultrassom e misturador mecânico (350 rpm), por 1 h a 45 °C;
- iv. Remoção do solvente em estufa com ar circulante à 70 °C, por 12 h;
- v. Homogeneização do pó em moinho de bolas com rotação de 80 rpm, por 1 h.

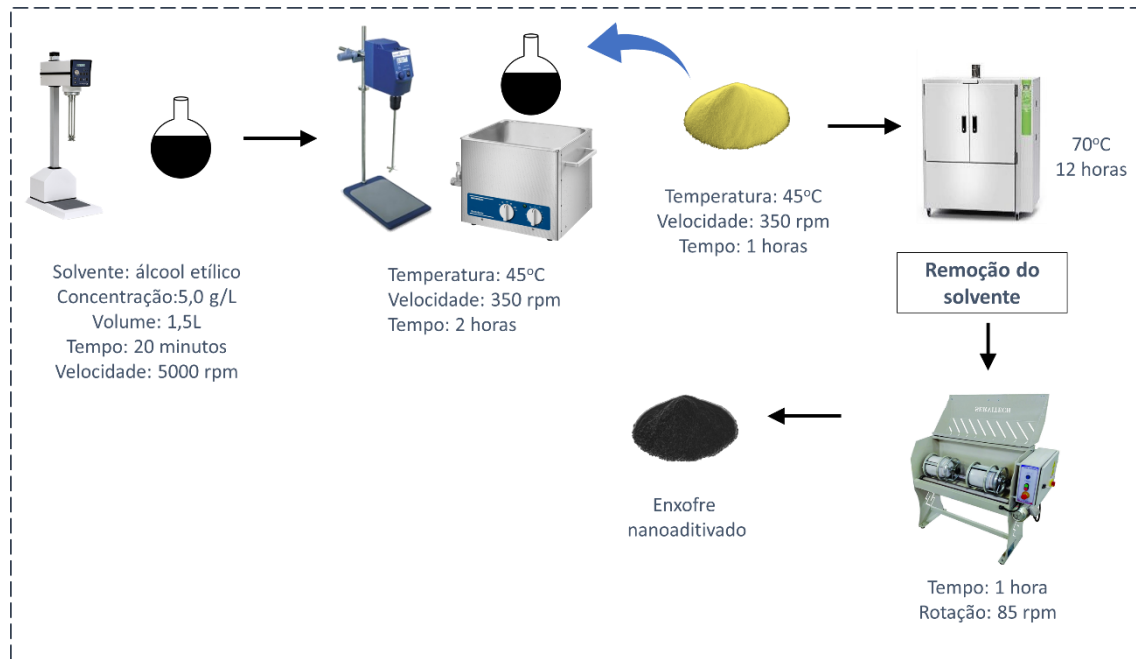


Figura 19 - Etapas da rota de pré-dispersão do NMC em enxofre.

### Pré-dispersão em plastificante

O NMC foi adicionado ao plastificante na concentração de 119 g/L, e a mistura foi realizada manualmente. Em seguida, a mistura foi submetida a agitação mecânica em um misturador de alto cisalhamento, operando a 5000 rpm por 20 min. Por fim, a mistura obtida foi processada em moinho de rolos para melhorar a dispersão, realizando-se 5 passadas com distância entre os rolos de 100  $\mu\text{m}$  e 50  $\mu\text{m}$ , seguidas de 5 passadas com distância de 10  $\mu\text{m}$  e 5  $\mu\text{m}$  (Figura 20).

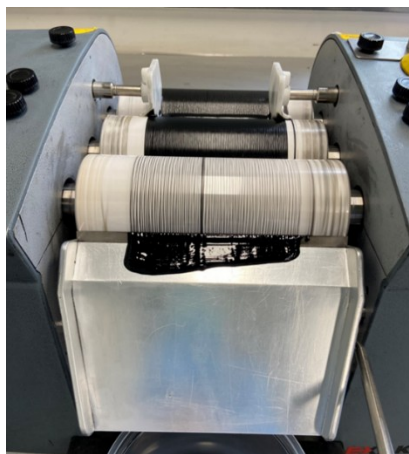


Figura 20 – Mistura de nanotubo de carbono e plastificante durante o processamento em moinho de rolos.

### Pré-dispersão em carbon-black

A pré-dispersão dos nanotubos de carbono no *carbon black* foi realizada em moinho de bolas, utilizando a proporção de 74,1 g de *carbon black* N234 para 2,47 g de NTC (Figura 21). O tempo de processamento foi de 2 h, com rotação de 80 rpm.

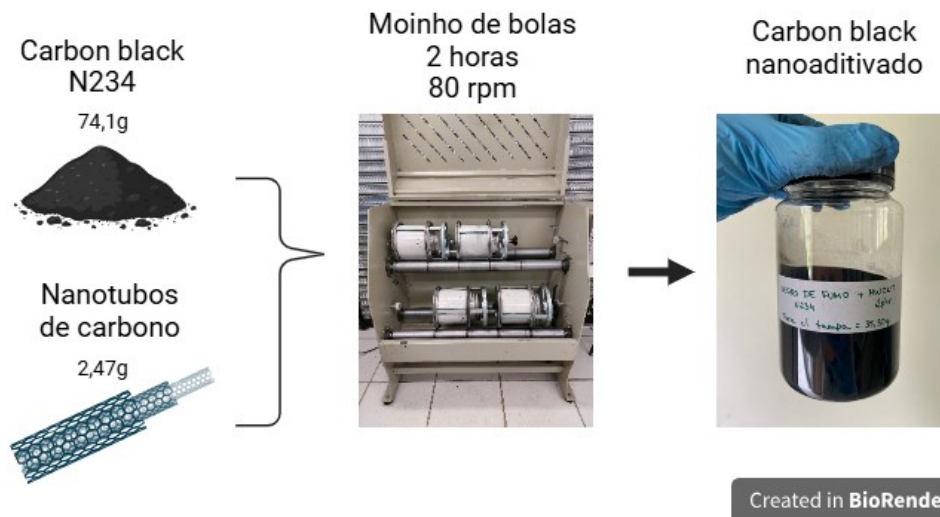


Figura 21 - Pré-dispersão de NTC em *carbon black* N234.

### Pré-dispersão em sílica

Os nanotubos de carbono foram dispersos em água deionizada na concentração de 5 g/L. Inicialmente, a mistura foi agitada em alto cisalhamento a 5000 rpm por 20 min, em um volume de 1,5 litro. Em seguida, a dispersão foi realizada simultaneamente em banho de ultrassom e com misturador mecânico operando a 350 rpm, por 2 h, à temperatura de 45 °C. Após esse período, adicionou-se sílica em pó à suspensão, mantendo a agitação ultrassônica e mecânica a 350 rpm por mais 1 h, também a 45 °C. Em seguida, a água foi removida em estufa com circulação de ar a 70 °C por 12 h. Por fim, o pó obtido foi homogeneizado em moinho de bolas a 80 rpm por 2 h. A mistura final é apresentada na Figura 22.



Figura 22 - Mistura de NTC e sílica.

#### 4.3. Caracterizações

As caracterizações dos componentes, dos nanomateriais de carbono, dos produtos intermediários e do nanocompósito final foram realizadas utilizando os equipamentos descritos a seguir.

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

As morfologias dos nanomateriais de carbono e de alguns componentes foram investigadas por MEV. As imagens foram capturadas em um microscópio eletrônico de varredura com fonte de emissão de campo (FEG) e sistema de nanofabricação por feixe focalizado de íons (FIB), modelo Quanta FEG 3D FEI, com tensão de aceleração de 5 kV, no Centro de Microscopia da UFMG.

##### Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As suspensões das amostras foram depositadas em grades de cobre com malha de 200 mesh, e o solvente foi removido à temperatura ambiente. As imagens de TEM foram obtidas em um equipamento Tecnai G2-20, modelo FEI SuperTwin 200 kV, no Centro de Microscopia da UFMG.

### Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS)

Para análise qualitativa dos elementos químicos das amostras, foram realizadas medidas por espectroscopia de raios X com dispersão de energia (EDS). O detector estava acoplado a microscópio eletrônico de varredura com fonte de emissão de campo (FEG) e sistema de nanofabricação por feixe focalizado de íons (FIB), modelo Quanta FEG 3D FEI, operando com tensão de aceleração de 30 kV. As amostras não condutoras foram recobertas com uma camada de carbono de 15 nm de espessura.

### Análise termogravimétrica (TG)

Os ensaios termogravimétricos foram realizados em equipamento TA Instruments, com taxa de aquecimento de 5 °C/min, faixa de temperatura de 25 a 800 °C, utilizando cadinho de platina e fluxo de ar sintético.

### Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Os ensaios foram realizados em equipamento *Perkin Elmer* 8000, com taxa de aquecimento e resfriamento mantidas em 5 °C/min, sob fluxo de nitrogênio, em cadinho de alumínio.

### Intumescimento

Para a realização do ensaio de inchamento, foram cortados corpos de prova com massa entre 0,15 e 0,20 g a partir das mantas de borracha vulcanizadas com espessuras de 2 e 5 mm. Para cada tipo de manta e espessura, foram preparados cerca de cinco corpos de prova, cuja massa inicial foi registrada. Em seguida, os corpos de prova foram alocados individualmente em frascos de 20 mL contendo tolueno P.A., que foram hermeticamente fechados e armazenados em local escuro. Após 72 h, cada corpo de prova foi retirado do frasco, seco ao ar e novamente pesado, ainda inchado. As Equações 1 e 2, utilizadas para determinar a densidade de ligações cruzadas, baseiam-se na equação de Flory-Rehner (NEGRI, 2020).

$$\mu = \frac{-\ln(1-v_r)+v_r+\alpha v_r^2}{\left[ V_o \left( v_r^{\frac{1}{3}} - \frac{v_r}{2} \right) \right]} \quad [1]$$

Onde,

$\mu$  = densidade de ligações cruzadas;

$v_r$  = fração de volume da borracha no equilíbrio;

$V_o$  = volume molar do solvente (106,85 mL/mol para o tolueno utilizado);

$\alpha$  = parâmetro de interação entre o elastômero e o solvente (0,361 para blenda de borracha natural e polibutadieno 40/60 e tolueno) (MOON, 2018).

No qual,

$$v_r = \frac{\frac{m_i}{\rho_a}}{\frac{m_i}{\rho_a} + \left( \frac{m_f - m_i}{\rho_s} \right)} \quad [2]$$

Onde,

$m_i$  = massa inicial da amostra;

$m_f$  = massa da amostra inchada;

$\rho_a$  = densidade da amostra;

$\rho_s$  = densidade do solvente.

#### Ensaio de resistência à tração

Os ensaios de tração foram realizados em equipamento Universal EMIC, com célula de carga de 100 kN. Para os testes, foi utilizada uma célula de carga de 5 kN, com velocidade de deformação de 20 mm/min. Os corpos de prova possuíam 3 mm de largura, 2 mm de espessura e 30 mm de comprimento. Foram realizadas 10 medições para cada uma das dez composições.

#### Ensaio de resistência ao rasgo

Os ensaios de resistência ao rasgo foram realizados no equipamento Universal EMIC, com capacidade máxima de célula de carga de 100 kN, seguindo a norma ASTM D624. Foi utilizada a célula de carga de 5 kN e velocidade de ensaio de 20 mm/min. As dimensões dos corpos de prova foram de 6 mm × 2mm (largura x espessura). Foram realizadas 10 medidas para cada composição.

Resistência ao desgaste abrasivo dois corpos (pino-tambor)

A resistência ao desgaste abrasivo dos nanocompósitos foi avaliada utilizando corpos-de-prova com 15 mm de diâmetro e 6 mm de espessura sobre tambor abrasivo, segundo a norma ISO 4649. O equipamento apresenta as seguintes especificações: força de 10 N no cabeçote, distância de deslizamento de 40 m e rotação do tambor a 40 rpm. Foram realizados ensaios em seis corpos de prova por composição. Os resultados são expressos pela perda relativa de volume ( $\Delta V_{rel}$ ), definida como apresentado na Equação 3, sendo  $\Delta m_t$  a perda média de massa do material ensaiado (g);  $\rho_t$  a densidade do material ensaiado ( $\text{g/cm}^3$ );  $\Delta m_{const}$  a perda de massa do material de referência (g);  $\Delta m_r$  a perda de massa constante do material de referência (g):

$$\Delta V_{rel} = \frac{\Delta m_t * \Delta m_{const}}{\rho_t * \Delta m_r} \quad [3]$$

Resistência ao desgaste abrasivo três corpos (roda de borracha)

O ensaio de desgaste abrasivo a três corpos foi conduzido em um tribômetro do tipo roda de borracha e areia seca, conforme os procedimentos descritos na norma ASTM G65. Os parâmetros do ensaio foram adaptados a partir do Procedimento D da norma e estão descritos na Tabela 4. Como agente abrasivo, utilizou-se a areia normal brasileira (ANB) n.º 100, com granulometria entre 0,15 e 0,30 mm. Os ensaios foram realizados sob condições de severidade moderada e repetidos em triplicata para cada formulação testada, visando assegurar a reprodutibilidade dos resultados.

Tabela 4 - Parâmetros utilizados no ensaio de roda de borracha.

<b>Tempo (min)</b>	30
<b>Carga sobre o corpo de prova (N)</b>	70
<b>Velocidade de rotação (rpm)</b>	200
<b>Vazão de areia (<math>\text{g min}^{-1}</math>)</b>	260

A resistência ao desgaste abrasivo pode ser reportada em termos de volume perdido no desgaste, calculado pela Equação 4.

$$V_p = \frac{\Delta m}{\rho} * 100 \quad [4]$$

Em que,

$V_p$  é a perda volumétrica ( $\text{mm}^3$ )

$\Delta m$  é a perda de massa após o desgaste (g)

$\rho$  é a densidade do material desgastado ( $\text{g cm}^{-3}$ )

### Dureza Shore A

Para realizar as medidas de dureza, foi utilizado um durômetro *Shore A*, com tempo de estabilidade de 35 segundos. Foram realizadas 30 medições na superfície das mantas de borracha vulcanizadas.

### Resiliência

Os ensaios de resiliência foram realizados em um resiliômetro da marca Maqtest, conforme a norma DIN 53512. Foram produzidas cinco mantas de borracha de  $34 \times 34$  mm por configuração.

### Análises de reometria

Os tempos de vulcanização foram determinados em um reômetro MDR (rotor fixo) de discos oscilatórios para borrachas, do modelo *MDR-A Rotorless Rheometer*. Os ensaios foram conduzidos a  $165^\circ\text{C}$ , com deformação de  $0,5^\circ$ , tempo de ensaio de 15 min e frequência de 100 ciclos por minuto.

### Tratamento estatístico

Todos os resultados foram tratados estatisticamente através dos testes estatísticos *One-way ANOVA* e *Tukey*. O teste *One-Way ANOVA* foi utilizado para comparar as médias de três ou mais grupos independentes, através do qual foi possível comprovar diferenças significativas entre as médias dos grupos. O teste de *Tukey* foi uma ferramenta utilizada para identificar as

diferenças significativas entre todas as combinações possíveis de médias em um conjunto de grupos, comumente utilizado após a realização de uma análise de variância (*ANOVA*) para investigar quais pares de grupos têm médias significativamente diferentes.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados e discussões desta tese serão apresentados de forma lógica e encadeada, de modo a facilitar a compreensão da estratégia adotada no projeto. Inicialmente, são descritas as caracterizações dos nanomateriais de carbono e, em seguida, das pré-dispersões em componentes da borracha obtidas a partir desses materiais. Na sequência, apresentam-se os resultados da caracterização completa dos nanocompósitos de borracha. Informações complementares sobre as caracterizações individuais de cada componente da borracha estão disponíveis no Anexo 2.

### 5.1. Caracterização dos nanomateriais de carbono

#### 5.2.1. Óxido de grafeno reduzido

O óxido de grafeno reduzido foi caracterizado por MEV, MET, TG, FTIR e espectroscopia Raman.

A morfologia das nanofolhas foi avaliada por MEV e MET. Na Figura 23 observa-se que o material é bem expandido, com folhas grandes e finas, de alta qualidade, sem defeito morfológico significativo. Na Figura 24, é possível observar imagens de MET que mostram que as nanofolhas apresentam baixa espessura, com área lateral da ordem de micrômetros. Em imagens de alta resolução (Figura 25) são observadas as bordas das folhas, indicando que a espessura corresponde a pouquíssimas folhas empilhadas.

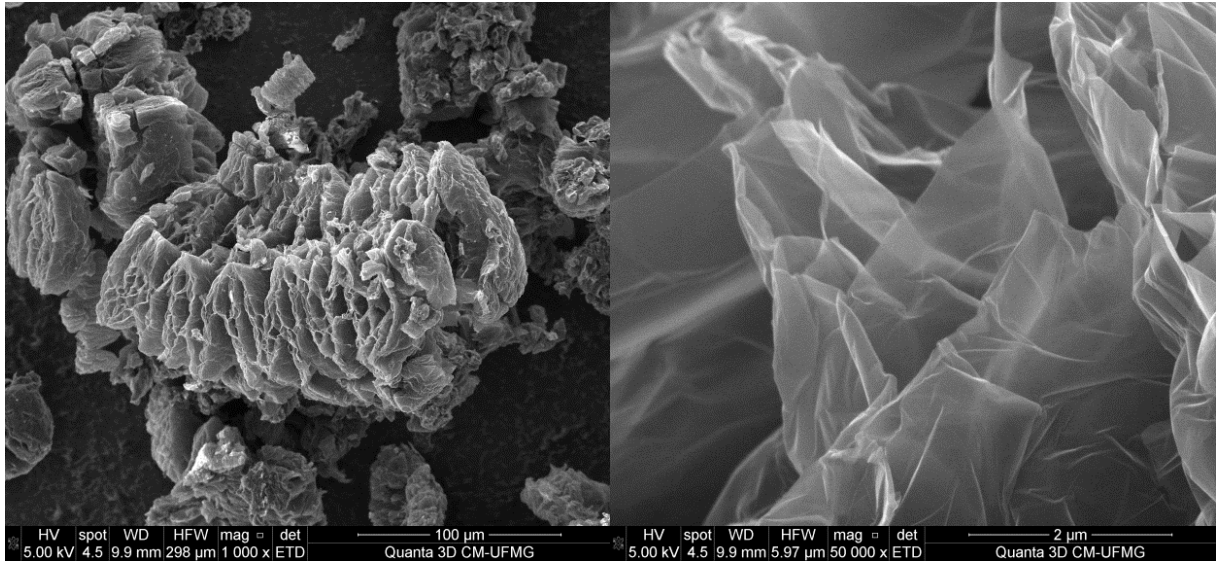


Figura 23 - Micrografias de microscopia eletrônica de varredura do óxido de grafeno reduzido.

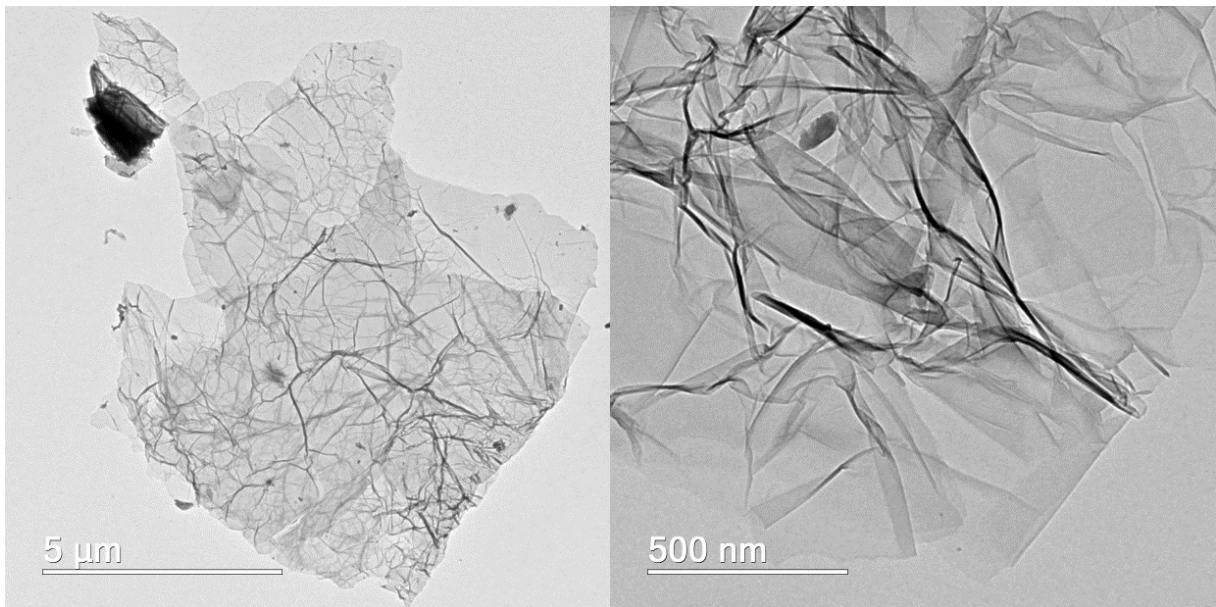


Figura 24 - Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão do óxido de grafeno reduzido.

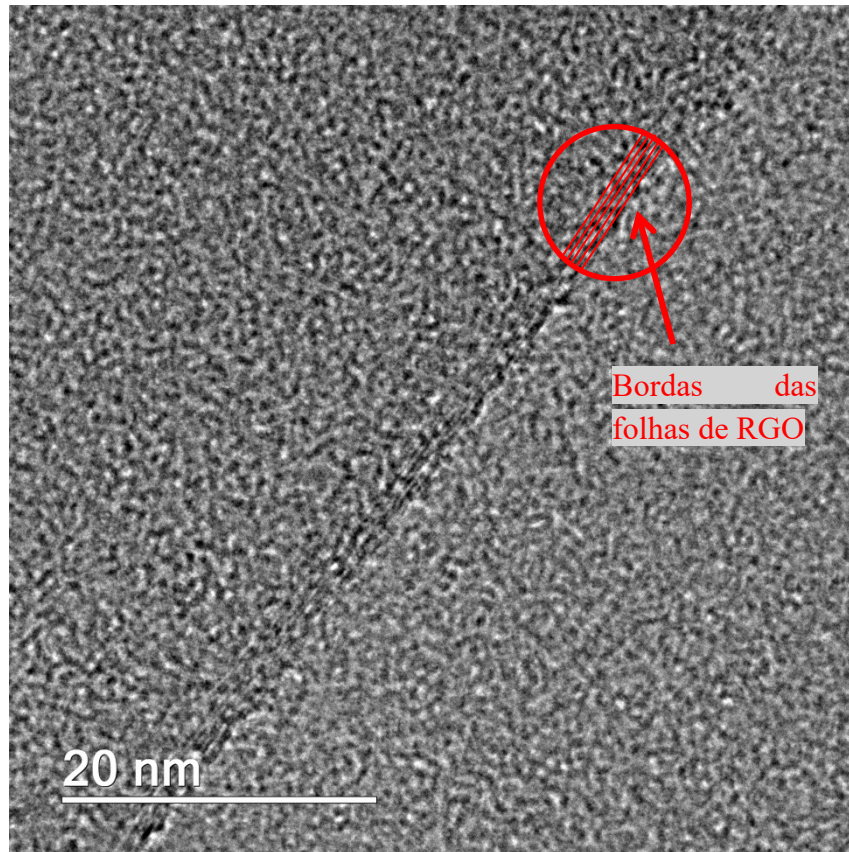


Figura 25 - Micrografia de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução do óxido de grafeno reduzido.

A Figura 26 apresenta as curvas de TG e sua respectiva derivada, DTG. A perda de massa até 120°C é relacionada à perda de umidade da amostra. Na região entre 120°C e 400°C há perda de cerca de 8% em massa, que corresponde à degradação dos grupos oxigenados nas bordas e superfície das nanofolhas, e, portanto, representa o grau de funcionalização do óxido de grafeno reduzido. A decomposição da estrutura carbonosa ocorre em seguida, com degradação máxima em 481°C, indicada pelo pico na DTG. A massa residual após a decomposição corresponde a cerca de 20%, valor referente ao grau de impureza do grafite de partida.

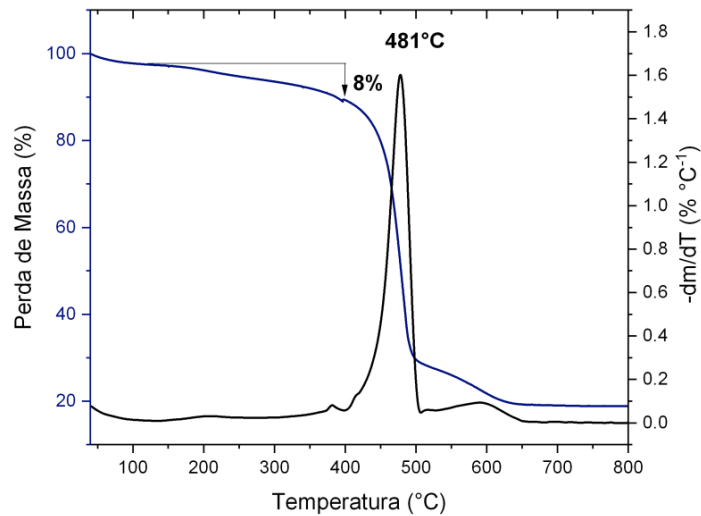


Figura 26 - Curvas de TG (azul) e DTG (preta) do óxido de grafeno reduzido.

A Figura 27 apresenta o espectro na região do infravermelho do RGO. Podem ser vistas bandas nas posições em  $2981\text{ cm}^{-1}$  (C-H) e  $1561\text{ cm}^{-1}$  (C=C). Também, foram evidenciados grupos funcionais nas bandas em  $1726\text{ cm}^{-1}$  (C=O) e  $1026\text{ cm}^{-1}$  (C-O), ambas esperadas já que o RGO ainda possui grupos oxigenados presentes em sua estrutura (Romero et al., 2018).

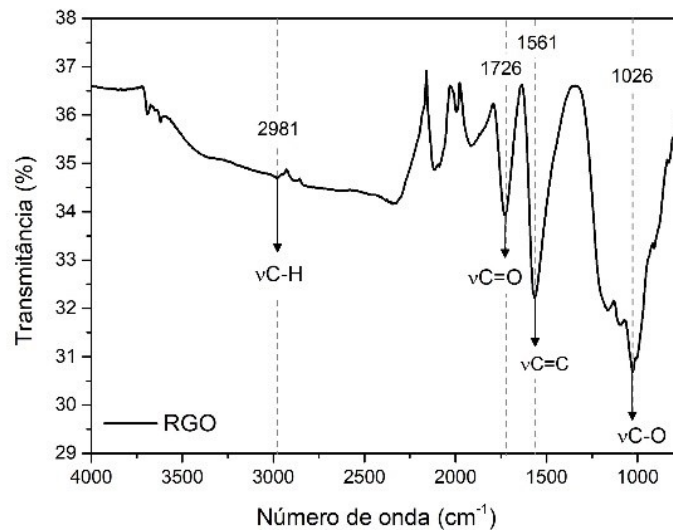


Figura 27 - Espectro FTIR do óxido de grafeno reduzido.

A Figura 49a apresenta o espectro Raman para RGO. Nesse espectro, podem ser identificadas as bandas D, G e 2D. A banda D revela detalhes sobre as imperfeições e desordens presentes na estrutura hexagonal gráfitica promovidas pela presença de grupos funcionais remanescentes

do processo de redução e expansão térmica, bem como defeitos gerados pela saída dos grupos oxigenados. A banda G é referente às vibrações dos átomos de carbono  $sp^2$  no plano grafitico. No caso da banda 2D, as informações são referentes ao grau de empilhamento (Kim et al., 2015). No nanomaterial investigado, pode-se notar que a banda G está localizada no deslocamento Raman  $1590\text{ cm}^{-1}$  e apresenta maior intensidade quando comparada à banda D,  $1330\text{ cm}^{-1}$ . A razão das intensidades  $I_D/I_G$  apresentou valor em torno de 0,95, evidenciando que o processo de redução foi efetivo e que promoveu a restauração parcial da estrutura de hibridização  $sp^2$  das folhas. A banda 2D está posicionada no deslocamento Raman  $2700\text{ cm}^{-1}$  e corrobora com o padrão de detecção de RGO em espectroscopia Raman (Kaniyoor; Ramaprabhu, 2012).

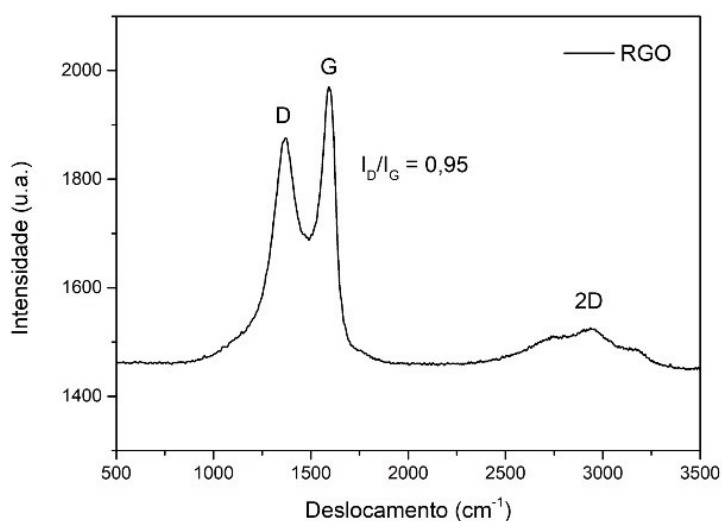


Figura 28 - Espectro de deslocamento da Raman do óxido de grafeno reduzido.

### 5.3.2. Nanotubos de carbono de paredes múltiplas oxidado

Nanotubos de carbono de paredes múltiplas foram sintetizados e funcionalizados com a inserção de grupos oxigenados. Para analisar aspectos estruturais e morfológicos foram utilizadas as microscopias eletrônicas de transmissão e de varredura. Na Figura 29 observa-se a presença de nanotubos emaranhados de grandes comprimentos. Na Figura 30 está mostrada uma imagem de MET evidenciando as múltiplas paredes presentes em cada nanotubo de carbono e observa-se que os diâmetros estão em torno de 10 nm.

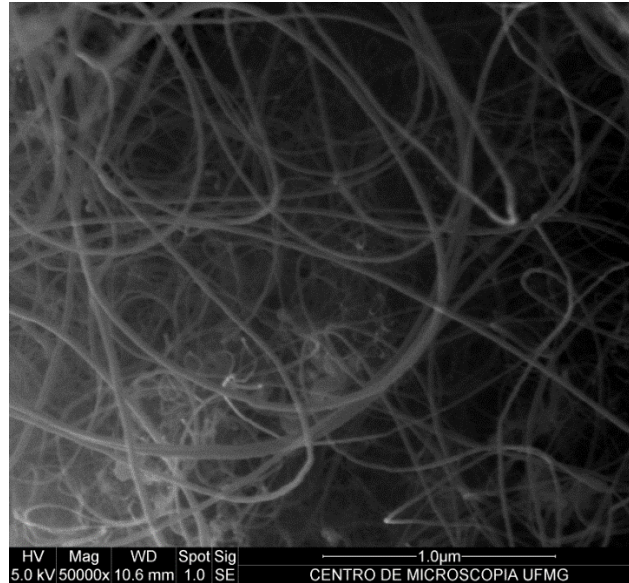


Figura 29 - Micrografia de microscopia eletrônica de varredura do NTC.

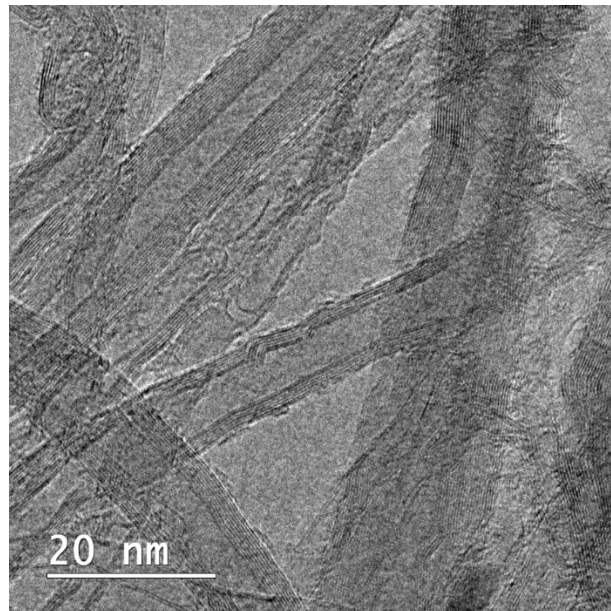


Figura 30 - Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão do NTC.

Na Figura 31 são apresentadas curvas de TG e sua respectiva derivada, DTG. A perda de massa observada até 120 °C está associada à eliminação da umidade presente na amostra. Entre 120 °C e 400 °C, ocorre uma redução de aproximadamente 6,5% na massa, atribuída à degradação dos grupos oxigenados presentes nos nanotubos, o que reflete o grau de funcionalização do nanotubo de carbono de múltiplas paredes. Em seguida, ocorre a decomposição da estrutura carbonácea, com degradação máxima registrada a 597 °C, evidenciada pelo pico na curva de DTG. Após a decomposição, observa-se um resíduo de massa em torno de 5%, possivelmente relacionado a resíduos provenientes do processo de síntese, como nanopartículas catalisadoras, ou ainda ao próprio processo de oxidação dos nanotubos.

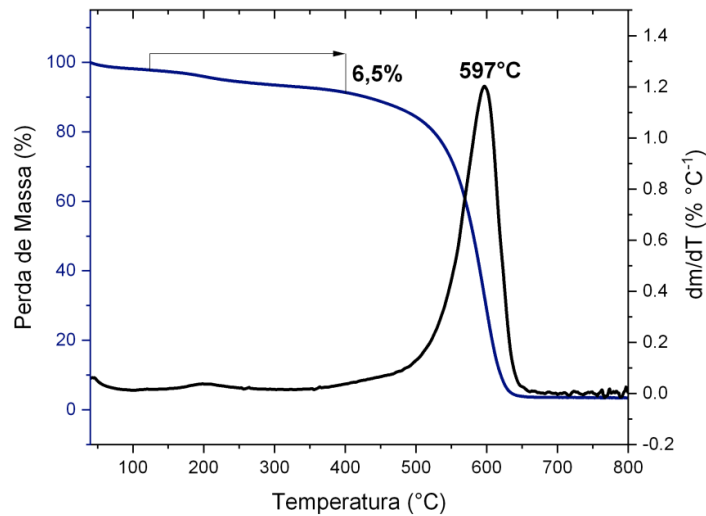


Figura 31 - Curvas de TG (azul) e DTG (preta) do NTC.

Na Figura 32 é apresentado o espectro FTIR para o MWCNT, indicando a natureza da cadeia carbônica por meio das bandas nas posições  $2986\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C-H}$ ) e  $1492\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C=C}$ ). Os grupos funcionais foram evidenciados nas bandas em  $1651\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C=O}$ ),  $1369$  e  $1078\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C-O}$ ) e  $930\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C-C-O}$ ).

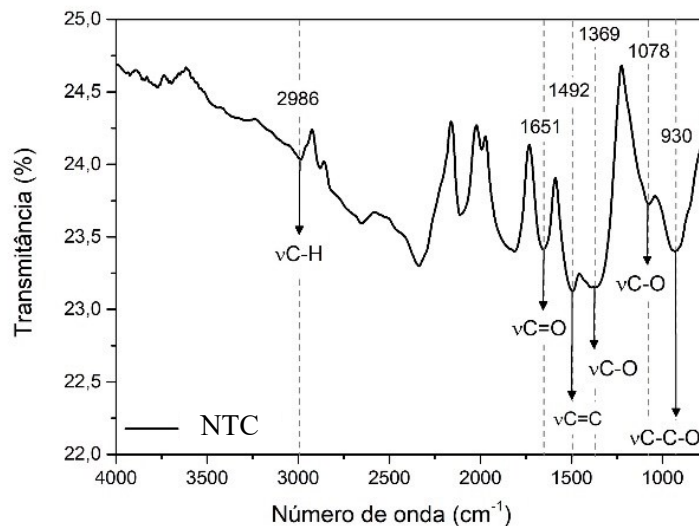


Figura 32 - Espectro FTIR do nanotubo de parede múltipla oxidado.

O espectro Raman do NTC, mostrado na Figura 33, é similar ao do RGO, com a presença das bandas D, G e 2D. A banda G está posicionada no deslocamento Raman em torno de  $1590\text{ cm}^{-1}$  e a banda D na posição de deslocamento Raman  $1330\text{ cm}^{-1}$ . A razão das intensidades  $I_D/I_G$

apresenta valor em torno de 0,92, indicando que o processo de funcionalização foi efetivo e a estrutura dos nanotubos foi mantida.

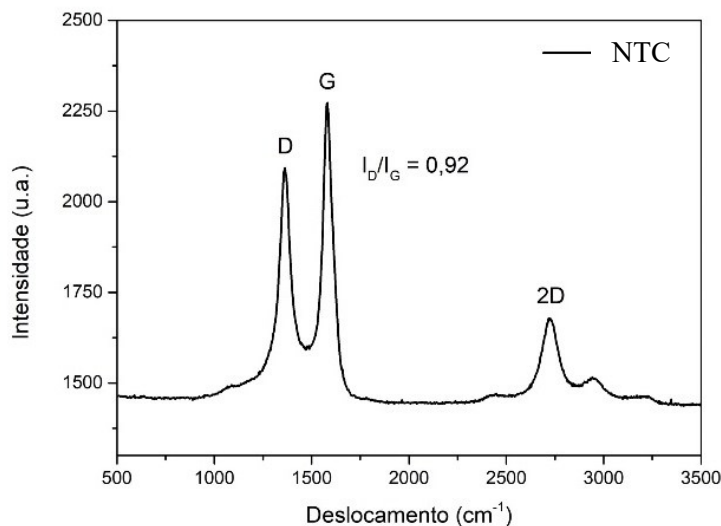


Figura 33 - Espectro Raman do nanotubo de carbono.

### 5.3.3. Nanomaterial híbrido

A Figura 34 exibe imagens de MET do nanomaterial híbrido. Observa-se a presença de folhas de óxido de grafeno reduzido interagindo fisicamente com nanotubos de carbono de paredes múltiplas. Regiões de emaranhamento dos nanotubos são visíveis, porém, a dispersão das nanocargas é satisfatória. A combinação do material unidimensional (NTC) com o material bidimensional (RGO) resulta em uma rede tridimensional, formada pela interação entre os nanomateriais de carbono. Essa interação ocorre devido à similaridade química das nanocargas, sendo influenciada por forças de Van der Waals, interações entre orbitais  $\pi$  e dipolos gerados pelos grupos funcionais presentes nas superfícies dos nanomateriais de carbono.

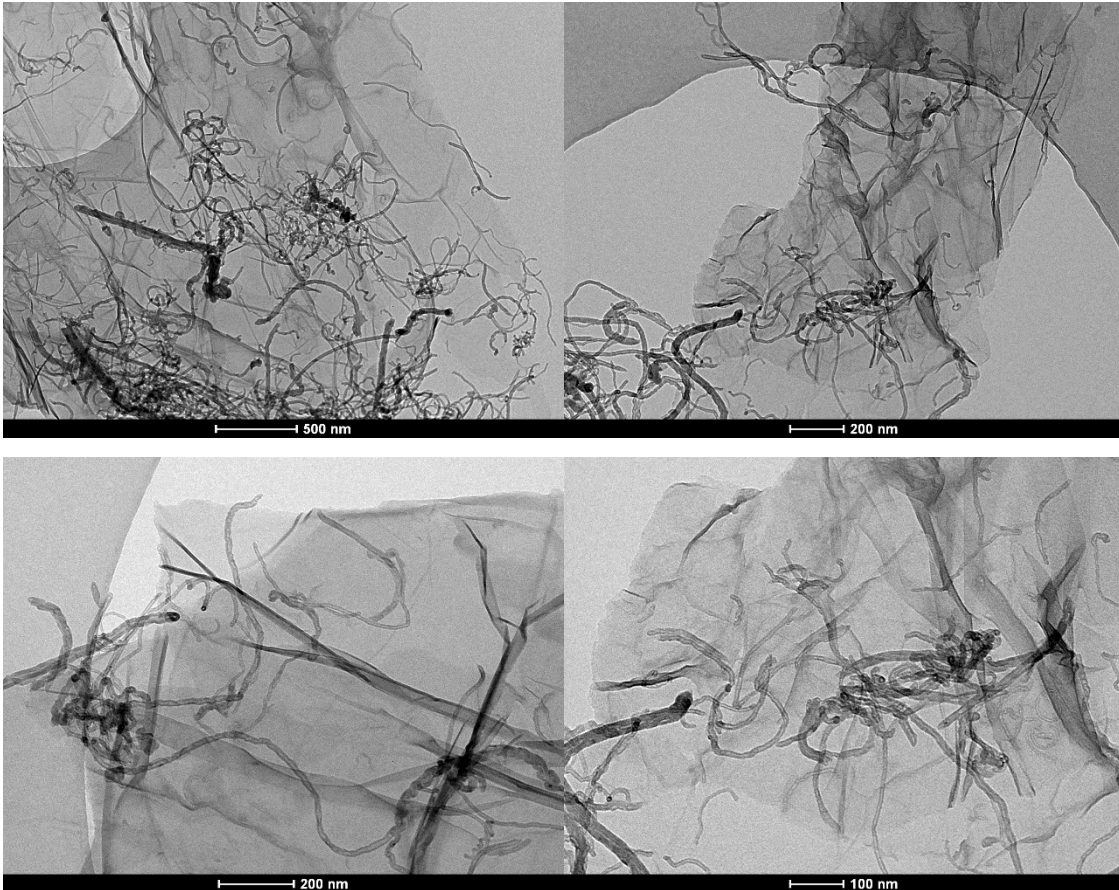


Figura 34 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do nanomaterial híbrido.

## 5.2. Caracterização das pré-dispersões dos nanomateriais de carbono

Os nanomateriais de carbono foram pré-dispersos em quatro diferentes componentes da borracha, para posteriormente entrarem na mistura final do composto. As pré-dispersões preparadas foram caracterizadas e os resultados serão detalhados nesta seção.

### 5.3.1. Pré-dispersão em enxofre

A pré-dispersão em enxofre foi realizada com os três tipos de nanomateriais escolhidos neste trabalho: NTC, RGO e híbrido.

#### Pré-dispersão do óxido de grafeno reduzido em enxofre

A suspensão em etanol da pré-dispersão de óxido de grafeno reduzido em enxofre foi caracterizada. A Figura 35 exibe imagens de MET do material em escala nanométrica. Observam-se regiões com diferentes contrastes, sendo as mais escuras indicativas de folhas

mais espessas, enquanto as áreas mais claras correspondem a folhas mais finas, com menor número de camadas. De modo geral, as folhas apresentam uma superfície enrugada, com dobras e bordas arredondadas, preservando as características esperadas para esse tipo de nanomaterial. Além disso, destacam-se regiões de formato circular e tonalidade mais escura, distribuídas ao longo da superfície planar do RGO. Essas estruturas diferem do padrão usual de amostras de RGO em MET, sugerindo possíveis áreas com presença de enxofre.

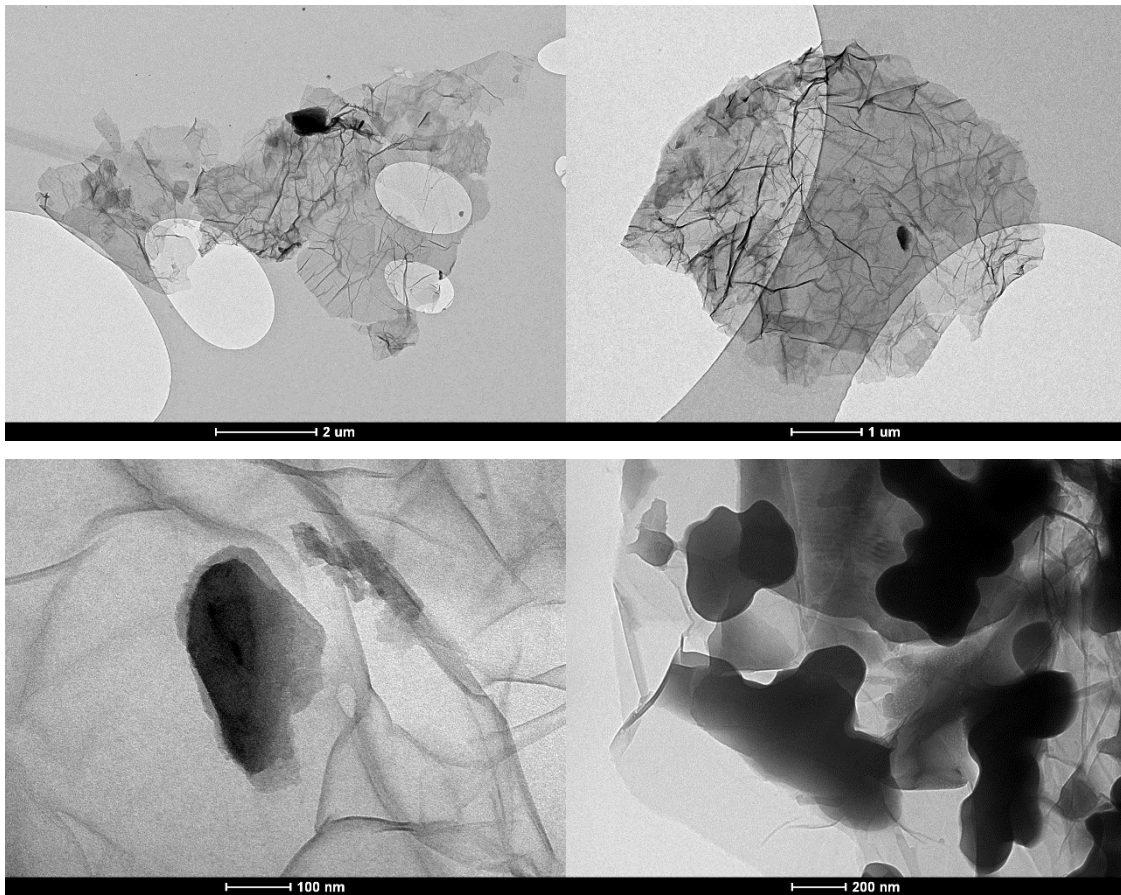
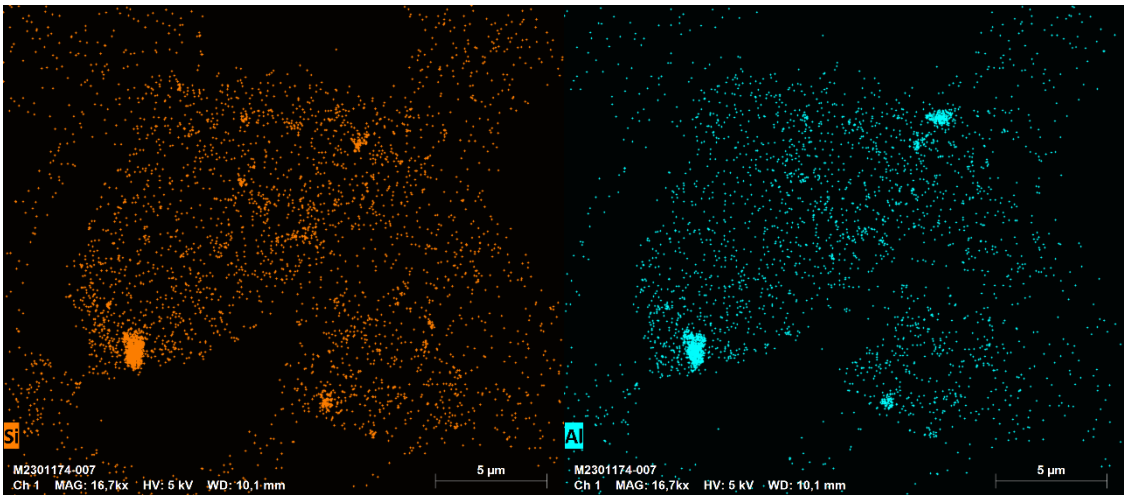
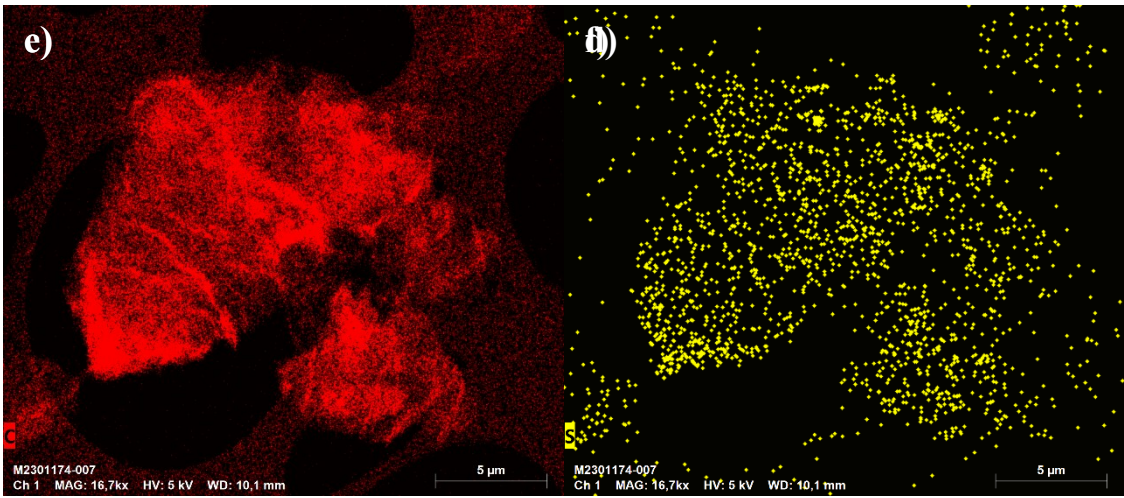
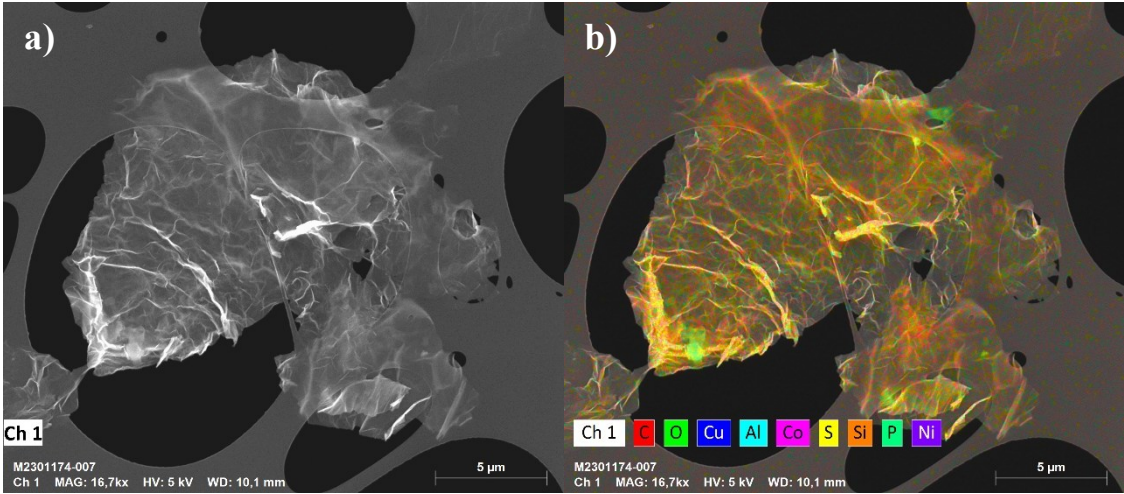


Figura 35 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do enxofre da pré-dispersão de RGO em enxofre.

A presença de enxofre na superfície do RGO foi confirmada por análises de EDS, conforme apresentado na Figura 36. Observa-se que o elemento carbono (Figura 36) é predominante, enquanto o enxofre (Figura 36d) está distribuído ao longo da superfície do RGO. O oxigênio (Figura 36g) também se encontra disperso pela folha de RGO, devido à presença de grupos funcionais oxigenados. Além disso, os elementos silício (Figura 36e) e alumínio (Figura 36f) aparecem em regiões específicas, associados à presença de impurezas.



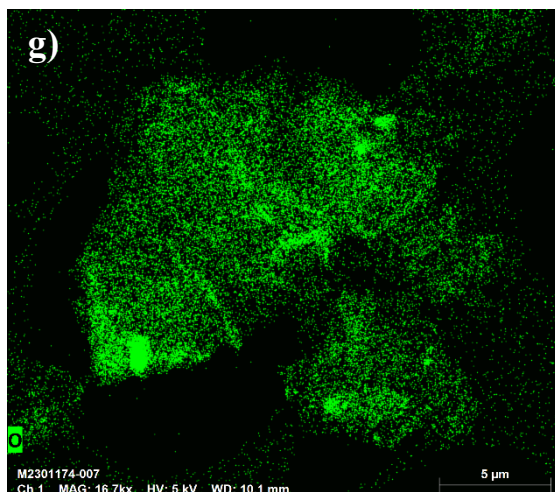
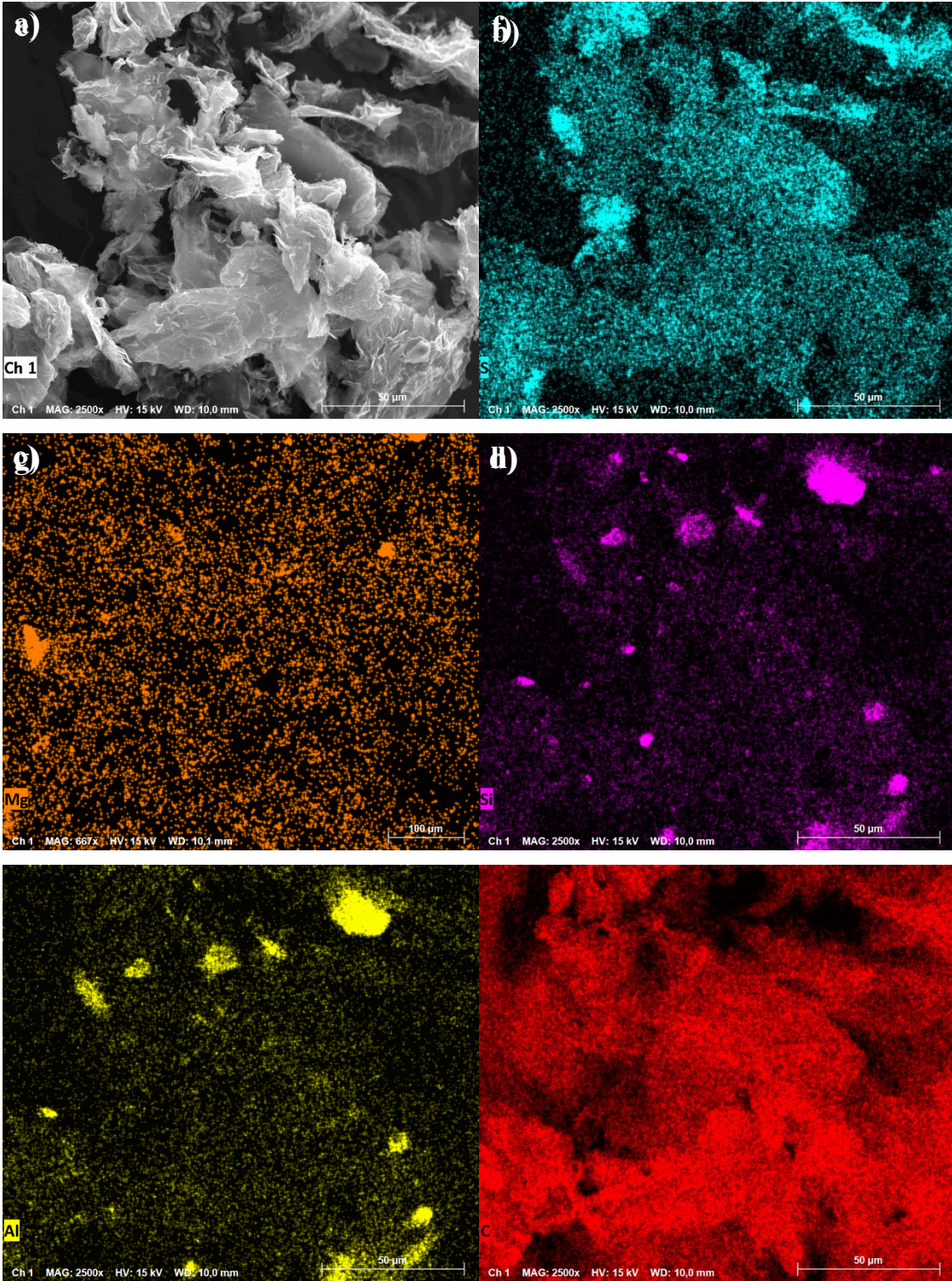


Figura 36 - Mapeamento de EDS em MET da pré-dispersão de RGO, mostrando os elementos químicos presentes no material: (a) imagem de microscopia eletrônica; (b) mapa geral de EDS do nanomaterial analisado; (c) carbono; (d) enxofre; (e) silício; (f) alumínio; (g) oxigênio.

A Figura 37 apresenta o mapeamento EDS da pré-dispersão de RGO em enxofre realizado via MEV. Na Figura 37a, observa-se a presença de partículas de tamanhos variados, possivelmente correspondentes ao concentrado de enxofre, recobertas por múltiplas folhas de óxido de grafeno reduzido. Devido ao maior tamanho lateral do RGO em comparação às partículas de enxofre, pode ocorrer um recobrimento quase completo dessas partículas, dificultando sua identificação. No entanto, a distribuição homogênea do enxofre e regiões de maior intensidade podem ser verificadas na Figura 37b. Além do enxofre, outros elementos foram detectados, como magnésio (Mg – Figura 37c), possivelmente associado a impurezas do grafite, além de silício (Si – Figura 37d), alumínio (Al – Figura 37e) e potássio (K – Figura 37h). O grafite inicial contém aproximadamente 30% de impurezas, que são parcialmente removidas ao longo dos processos de oxidação, lavagem e peneiramento do material expandido e reduzido. Entretanto, parte dessas impurezas permanece na amostra e pode ser identificada nas análises de EDS, assim como as impurezas presentes no concentrado de enxofre. A presença de oxigênio (O – Figura 37g) pode estar relacionada aos grupos funcionais oxigenados.



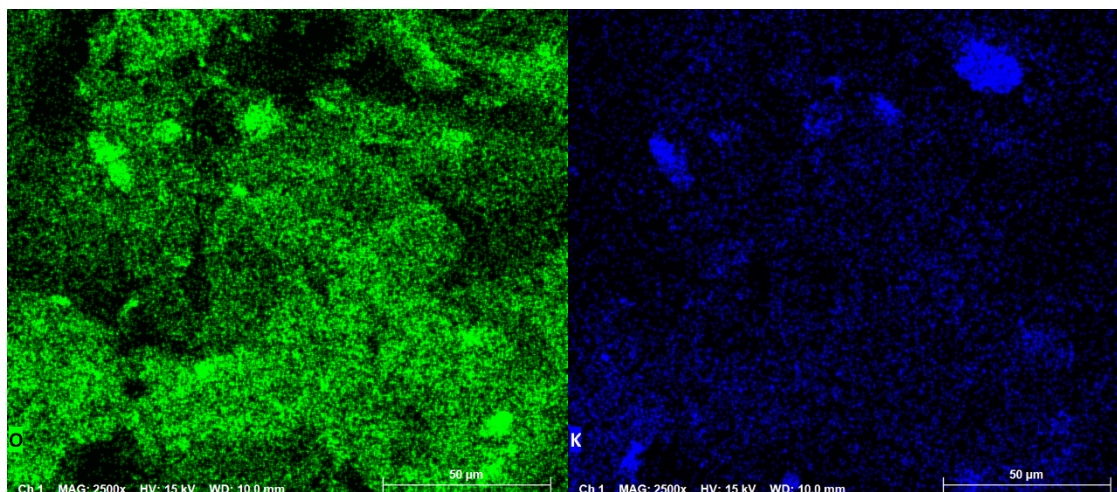


Figura 37 - Mapeamento de EDS da pré-dispersão de RGO em enxofre, mostrando os elementos químicos presentes no material: (a) Imagem de microscopia eletrônica; (b) enxofre; (c) magnésio; (d) silício; (e) alumínio; (f) carbono; (g) oxigênio; (h) potássio.

Análises de espectroscopias FTIR e Raman foram realizadas para caracterizar a pré-dispersão de RGO em enxofre. A Figura 38a apresenta o espectro FTIR no qual são identificadas bandas características da estrutura carbônica do óxido de grafeno reduzido em  $1563\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C}=\text{C}$ ) e  $2916\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C}-\text{H}$ ), além de grupos funcionais em  $1724\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C}=\text{O}$ ) e  $1032\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C}-\text{O}$ ). Observa-se ainda uma banda associada ao grupo hidroxila em  $3374\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{OH}$ ). Adicionalmente, a presença da banda em  $1122\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C}-\text{S}$ ) sugere possíveis interações entre a nanocarga e o enxofre. A Figura 38b exibe o espectro Raman, verifica-se que a banda G, localizada em  $1590\text{ cm}^{-1}$ , apresenta maior intensidade em comparação à banda D, posicionada em  $1330\text{ cm}^{-1}$ , resultando em uma razão de intensidades  $I_D/I_G$  em torno de 0,74. O espectro Raman mostra que a estrutura do RGO não sofre danos ao passar pelo processo de pré-dispersão em enxofre.

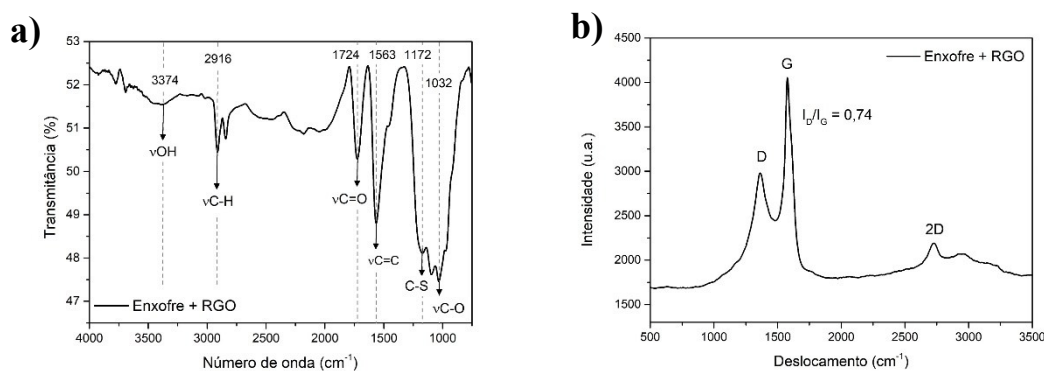


Figura 38 - (a) espectro FTIR (b) espectro Raman da pré-dispersão de RGO em enxofre.

*Pré-dispersão do nanotubo de carbono em enxofre*

A Figura 39 exibe imagens de MET da suspensão em etanol da pré-dispersão de nanotubo de carbono em enxofre. Observa-se a presença de nanotubos de carbono de paredes múltiplas, apresentando diferentes morfologias e formando estruturas emaranhadas. Quando analisados individualmente, os nanotubos apresentam uma superfície lisa e uniforme, sem defeitos aparentes. Além disso, destacam-se regiões de formato circular e tonalidade mais escura, que diferem do padrão usual de amostras de NTC em MET, sugerindo a presença de enxofre incorporado à estrutura.

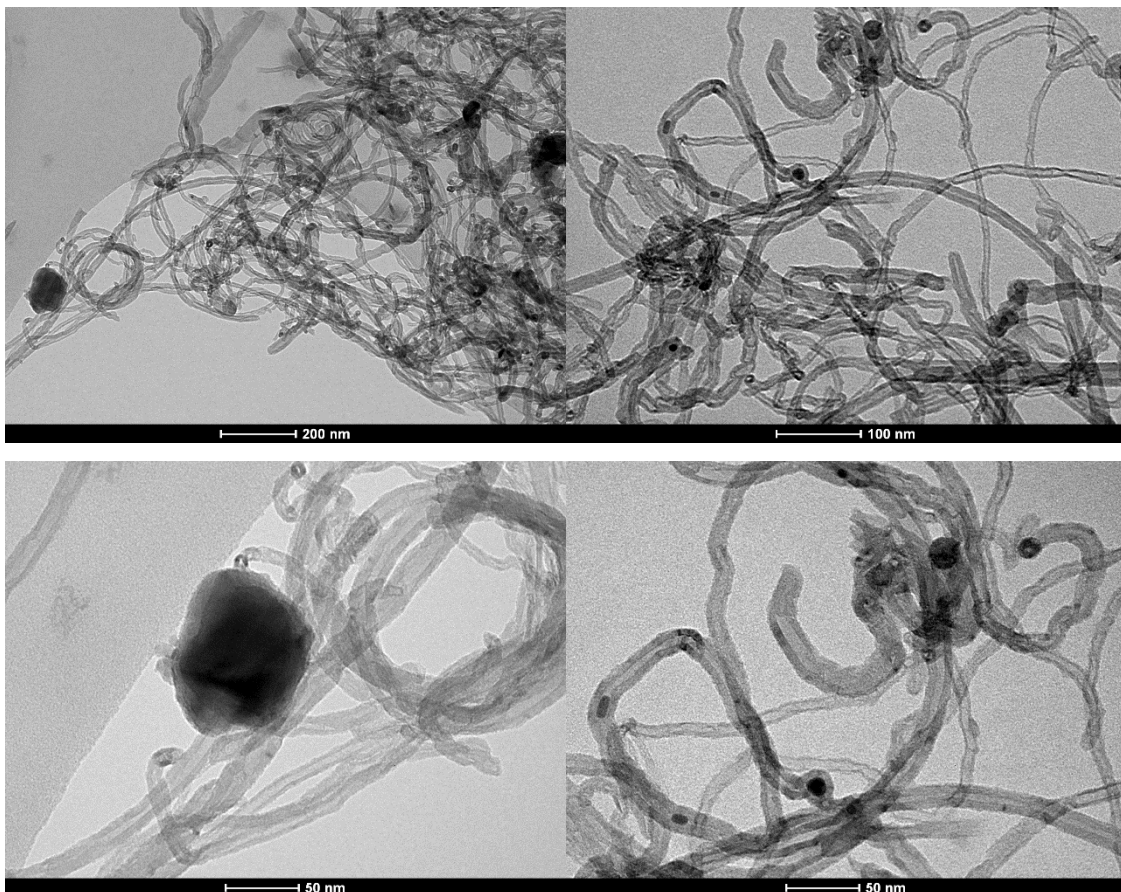
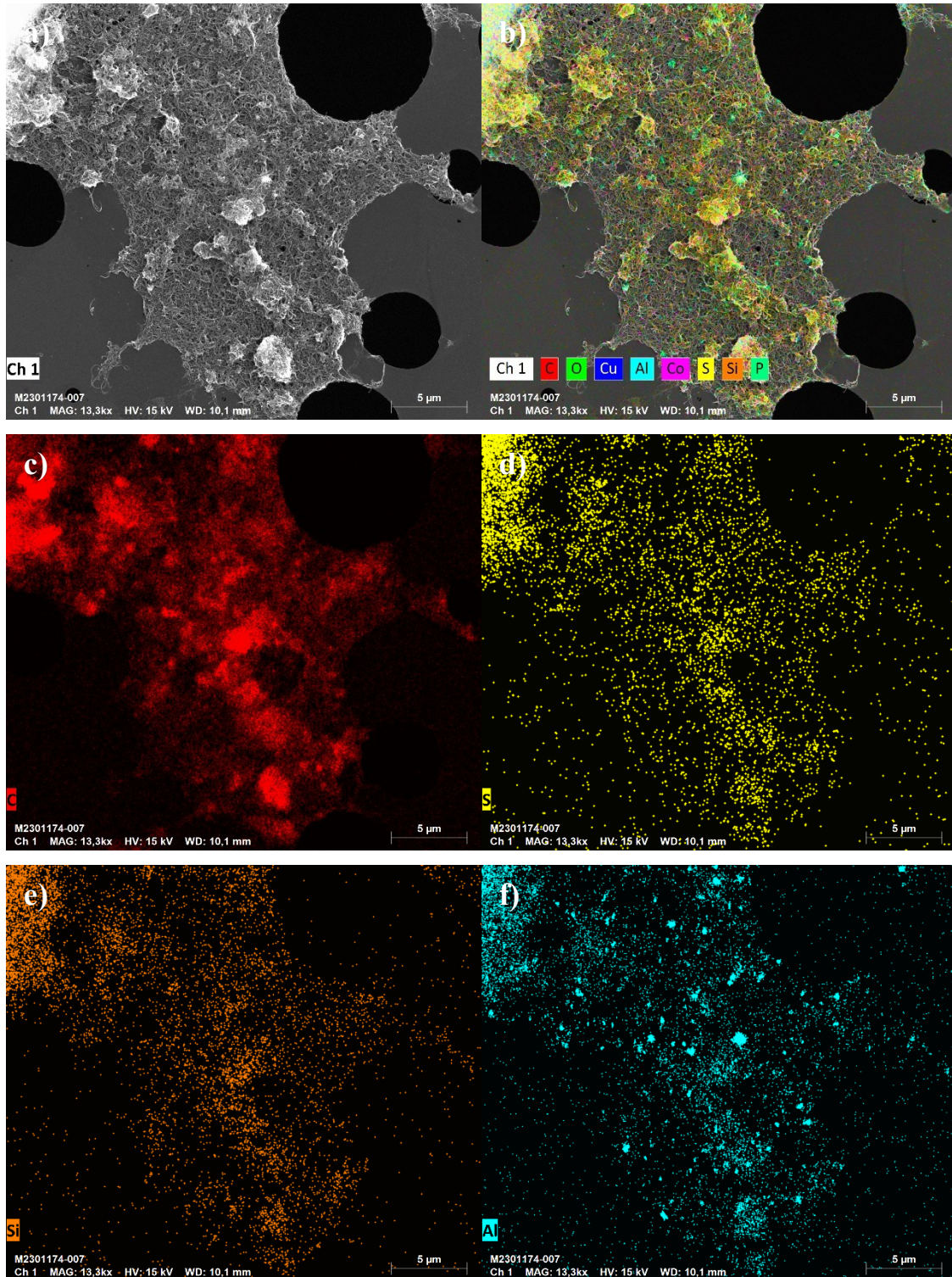


Figura 39 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da pré-dispersão de NTC em enxofre.

A Figura 40a apresenta a imagem de MET da região analisada por EDS. Observa-se a presença de nanotubos de carbono enovelados, além de regiões mais altas que podem corresponder a concentração de enxofre. O elemento enxofre (Figura 40d) é identificado nesses pontos específicos, mas também se distribui ao longo de toda a amostra, sugerindo uma boa interação com os nanotubos de carbono. Como esperado, os elementos carbono (Figura 40c) e oxigênio

(Figura 40g) coincidem com a presença dos nanotubos. O oxigênio está relacionado aos grupos funcionais oxigenados presentes na estrutura dos nanotubos. Além disso, os elementos silício (Figura 40e) e alumínio (Figura 40f) aparecem em regiões pontuais, associados à presença de impurezas.



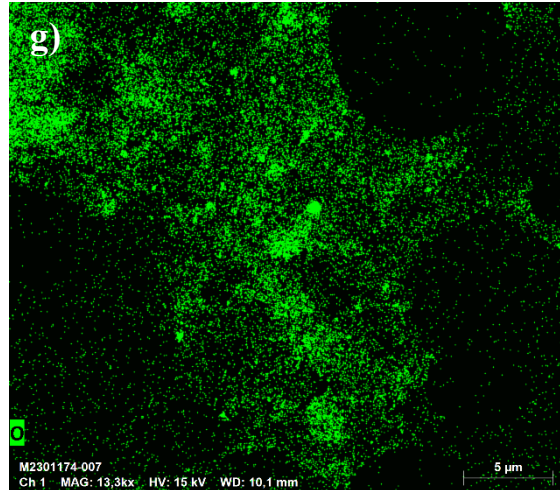
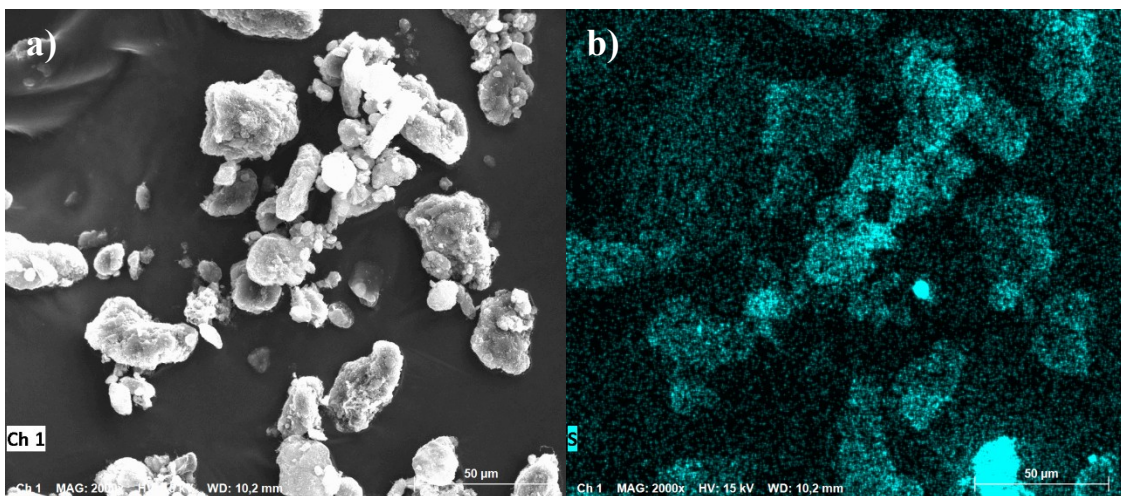


Figura 40 - Mapeamento de EDS da pré-dispersão de NTC em enxofre, mostrando os elementos químicos presentes no material: (a) imagem de microscopia eletrônica; (b) mapa geral de EDS do nanomaterial analisado; (c) carbono; (d) enxofre; (e) silício; (f) alumínio; (g) oxigênio.

A Figura 41 apresenta o mapeamento EDS da pré-dispersão de nanotubo de carbono em enxofre. Nesse caso, foram identificados menos elementos em comparação à pré-dispersão do RGO. O enxofre está distribuído por toda a amostra, como mostrado no mapa da Figura 41b. Além disso, algumas regiões apresentam maior intensidade, indicando uma exposição mais acentuada desse elemento. Nas áreas de maior concentração de enxofre, o sinal do carbono torna-se fraco ou quase imperceptível, conforme ilustrado na Figura 41d, o que reforça a hipótese de que o enxofre está mais exposto nesses pontos. Outros elementos identificados incluem alumínio (Figura 41d) e oxigênio (Figura 41e), cuja presença era esperada devido aos grupos oxigenados e algumas impurezas.



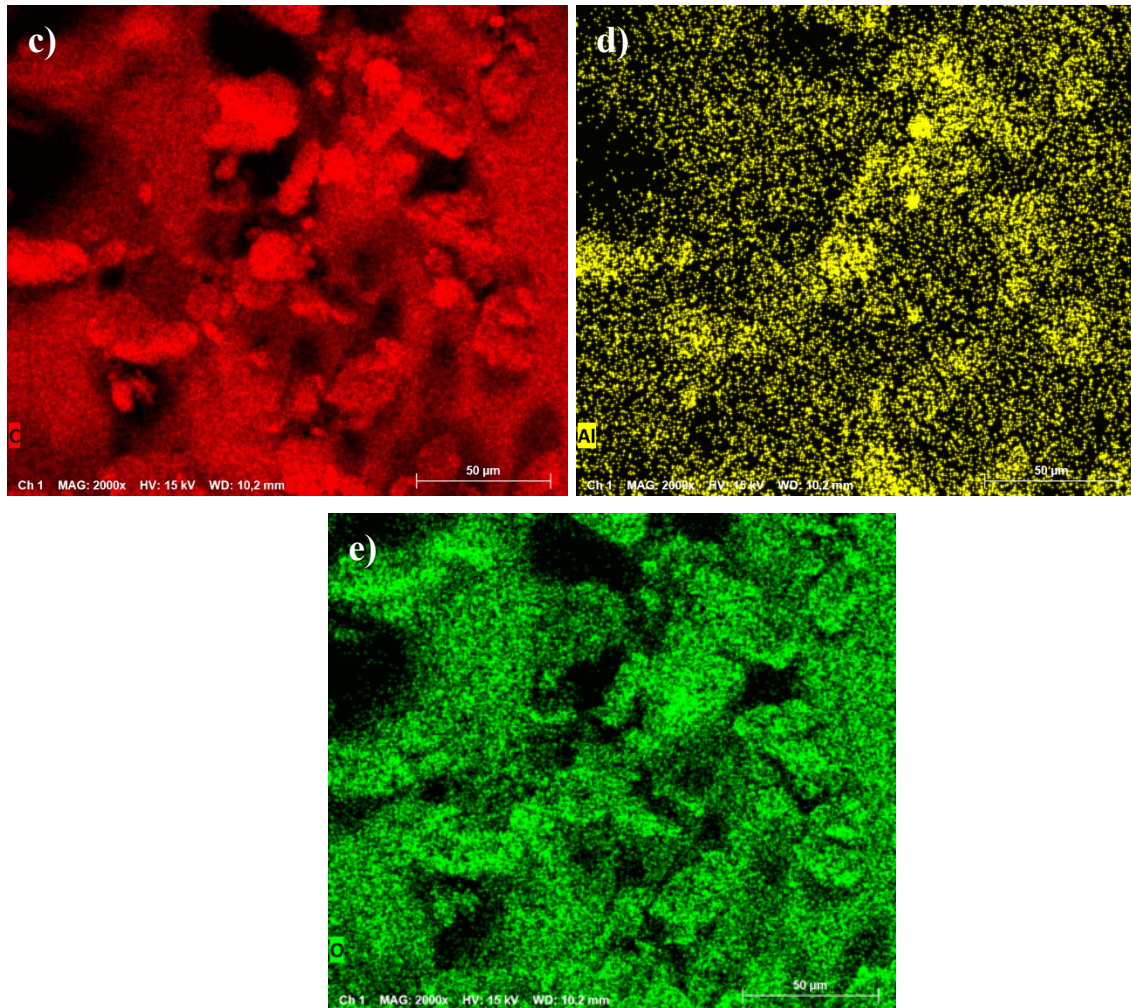


Figura 41 - Mapeamento de EDS da pré-dispersão de NTC em enxofre, mostrando os elementos químicos presentes no material: (a) Imagem de microscopia eletrônica; (b) enxofre; (c) carbono; (d) alumínio; (e) oxigênio.

A Figura 42a apresenta o espectro na região do infravermelho da pré-dispersão de NTC em enxofre. A banda associada à estrutura do nanomaterial de carbono é observada em  $1537\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C}=\text{C}$ ). Além disso, são identificadas bandas correspondentes a grupos funcionais, localizadas em  $3372\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{OH}$ ),  $1691\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C}=\text{O}$ ),  $1365\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C}-\text{O}$ ) e  $974\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C}-\text{C}-\text{O}/\delta\text{C}-\text{H}$ ). O espectro também exibe uma banda em  $1122\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C}-\text{S}$ ), presente no espectro do NTC puro, o que sugere possíveis interações entre a nanocarga e o enxofre. Já no espectro Raman, apresentado na Figura 42b, as bandas D e G estão posicionadas nos deslocamentos Raman de  $1330\text{ cm}^{-1}$  e  $1590\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, conforme esperado. A razão das intensidades  $I_D/I_G$  foi de aproximadamente 0,91. O espectro Raman mostra que não houve prejuízo à integridade da estrutura do nanotubo ao passar pelo processo de pré-dispersão.

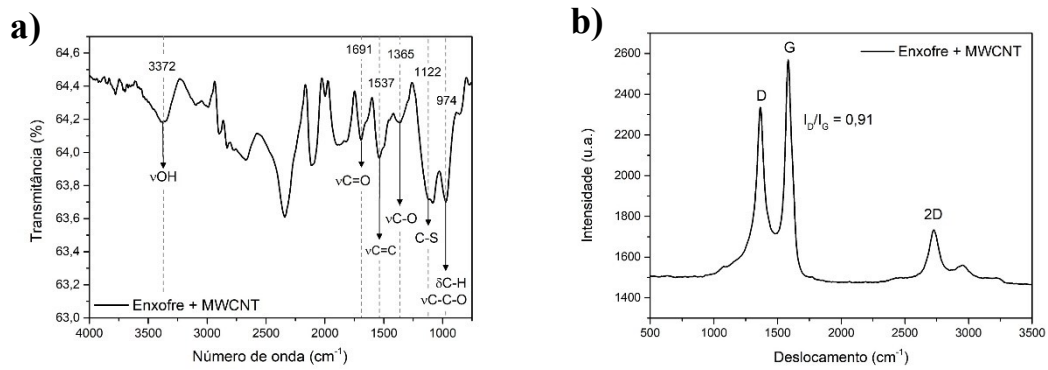


Figura 42 - (a) espectro FTIR (b) espectro Raman da pré-dispersão de NTC em enxofre.

### Pré-dispersão do híbrido em enxofre

A Figura 43 exibe imagens de MET da suspensão em etanol da pré-dispersão do híbrido em enxofre. Observa-se que as folhas de óxido de grafeno reduzido interagem fisicamente com os nanotubos de carbono de paredes múltiplas, formando uma rede tridimensional. Além disso, são visíveis regiões de formato circular e tonalidade mais escura, que se distinguem tanto do NTC quanto do RGO, indicando a presença das partículas de enxofre.

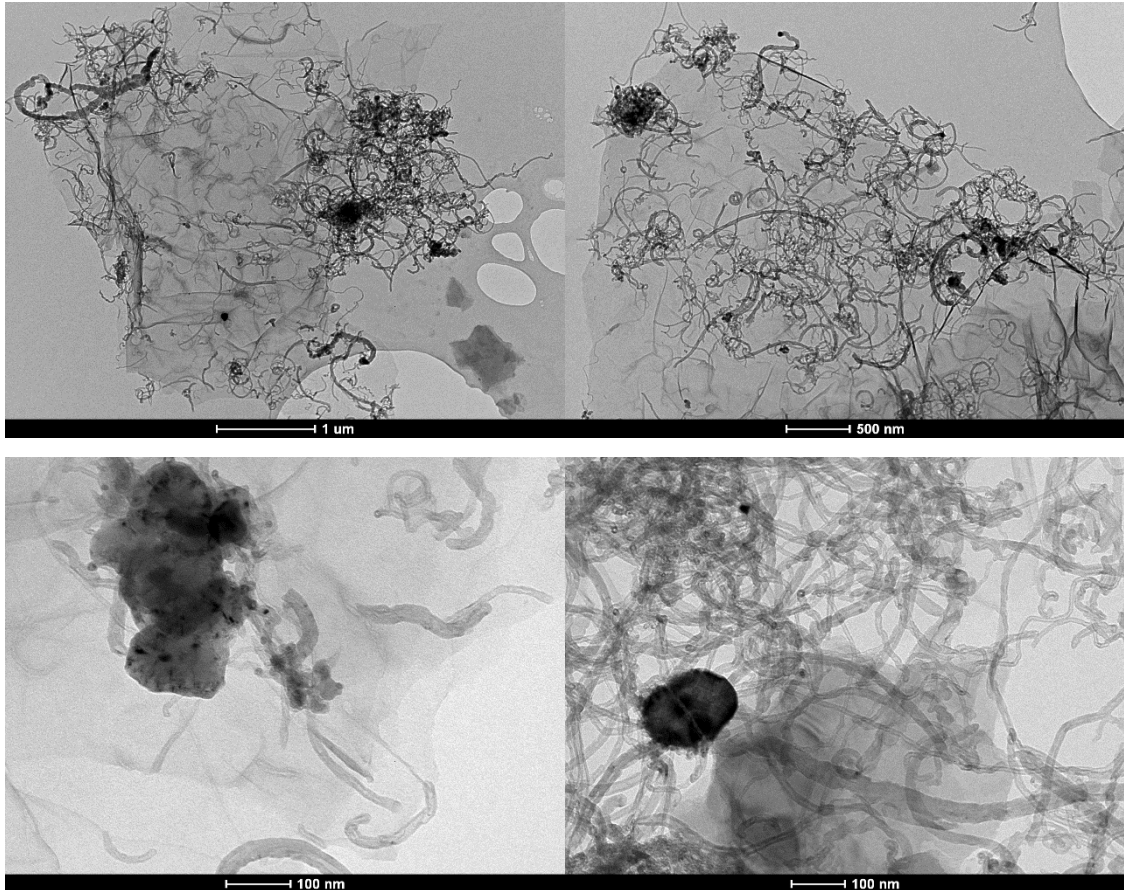
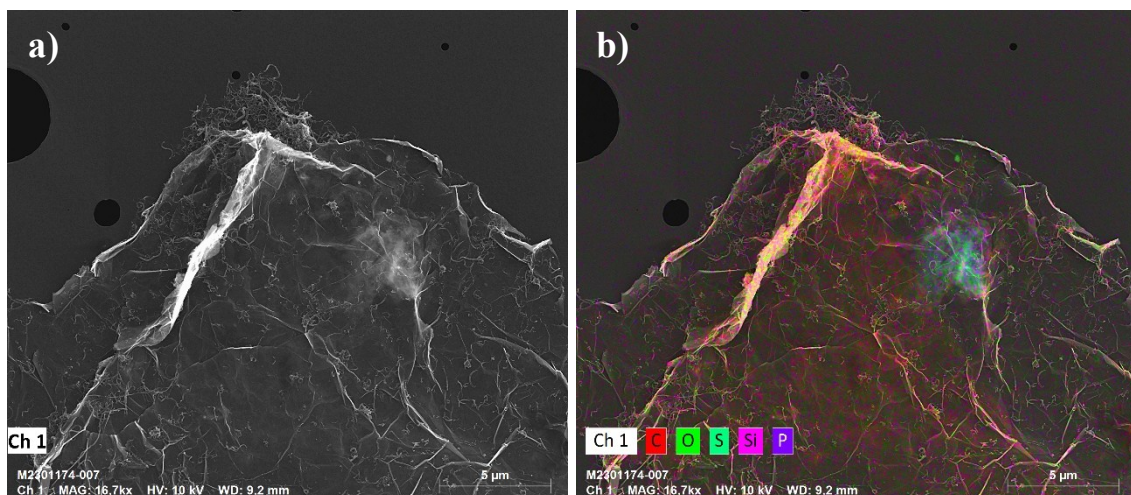


Figura 43 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da pré-dispersão do híbrido em enxofre.

Na Figura 44 são apresentados os mapas de EDS obtidos no MET para a pré-dispersão do híbrido em enxofre. Os elementos carbono (Figura 44c), oxigênios (Figura 44f) e as impurezas (Figura 44e) estão presentes, como identificadas nos nanomateriais analisados de forma individual. O sinal do enxofre foi identificado de forma mais pontual, como pode ser visto na Figura 44d.



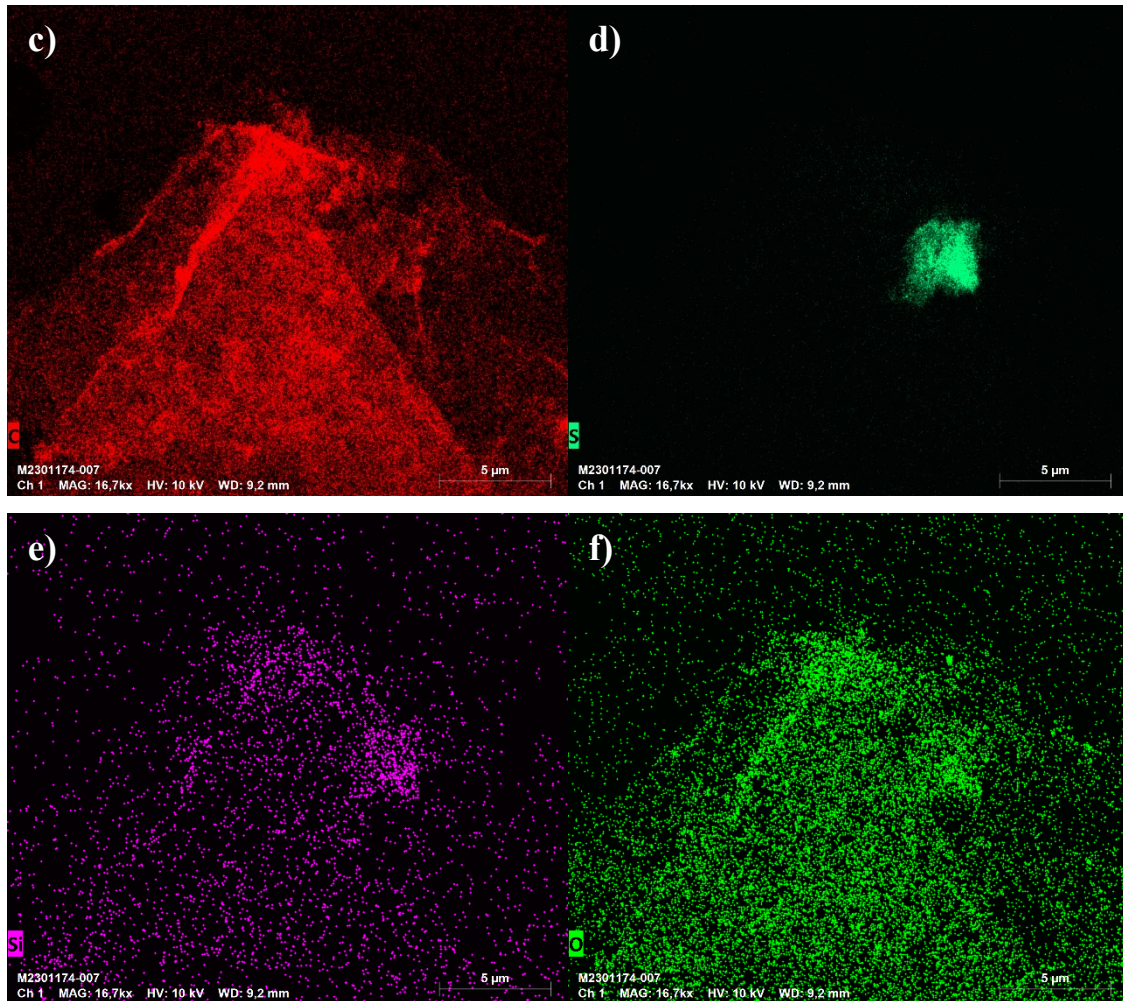


Figura 44 - Mapeamento de EDS da pré-dispersão do híbrido em enxofre, mostrando os elementos químicos presentes no material: (a) imagem de microscopia eletrônica; (b) mapa geral de EDS do nanomaterial analisado; (c) carbono; (d) enxofre; (e) silício; (f) oxigênio.

A Figura 45 apresenta as imagens de MEV da pré-dispersão do híbrido em enxofre. Nota-se que ocorre elevada sinergia entre a superfície das partículas de RGO e NTC. A Figura 46 apresenta o mapeamento EDS da pré-dispersão do híbrido em enxofre. Observam-se partículas de tamanho micrométrico correspondentes ao enxofre, recobertas com folhas de óxido de grafeno reduzido e envolvidas pelos nanotubos de carbono de múltiplas paredes. Como as camadas do RGO possuem tamanho lateral maior do que a maioria das partículas de enxofre, elas são capazes de cobrir praticamente toda a superfície das partículas, dificultando a identificação do enxofre. O enxofre (Figura 46b) está concentrado nas regiões onde se identificam folhas de RGO, sendo nessas áreas que o sinal do enxofre é mais intenso. Os elementos carbono (Figura 46c) e oxigênio (Figura 46f) coincidem com a presença dos nanomateriais de carbono. Já os elementos silício (Figura 46d) e potássio (Figura 46e) aparecem em regiões específicas, associados às impurezas presentes.

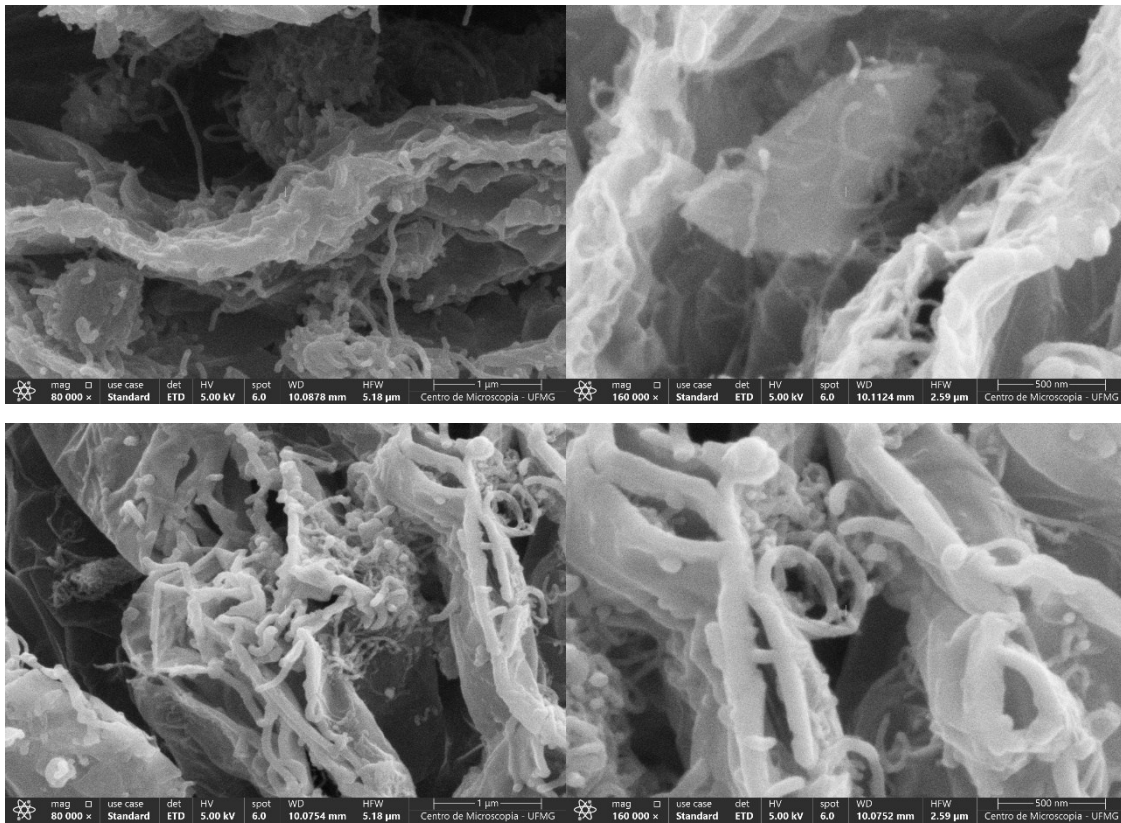


Figura 45 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da pré-dispersão do híbrido em enxofre.

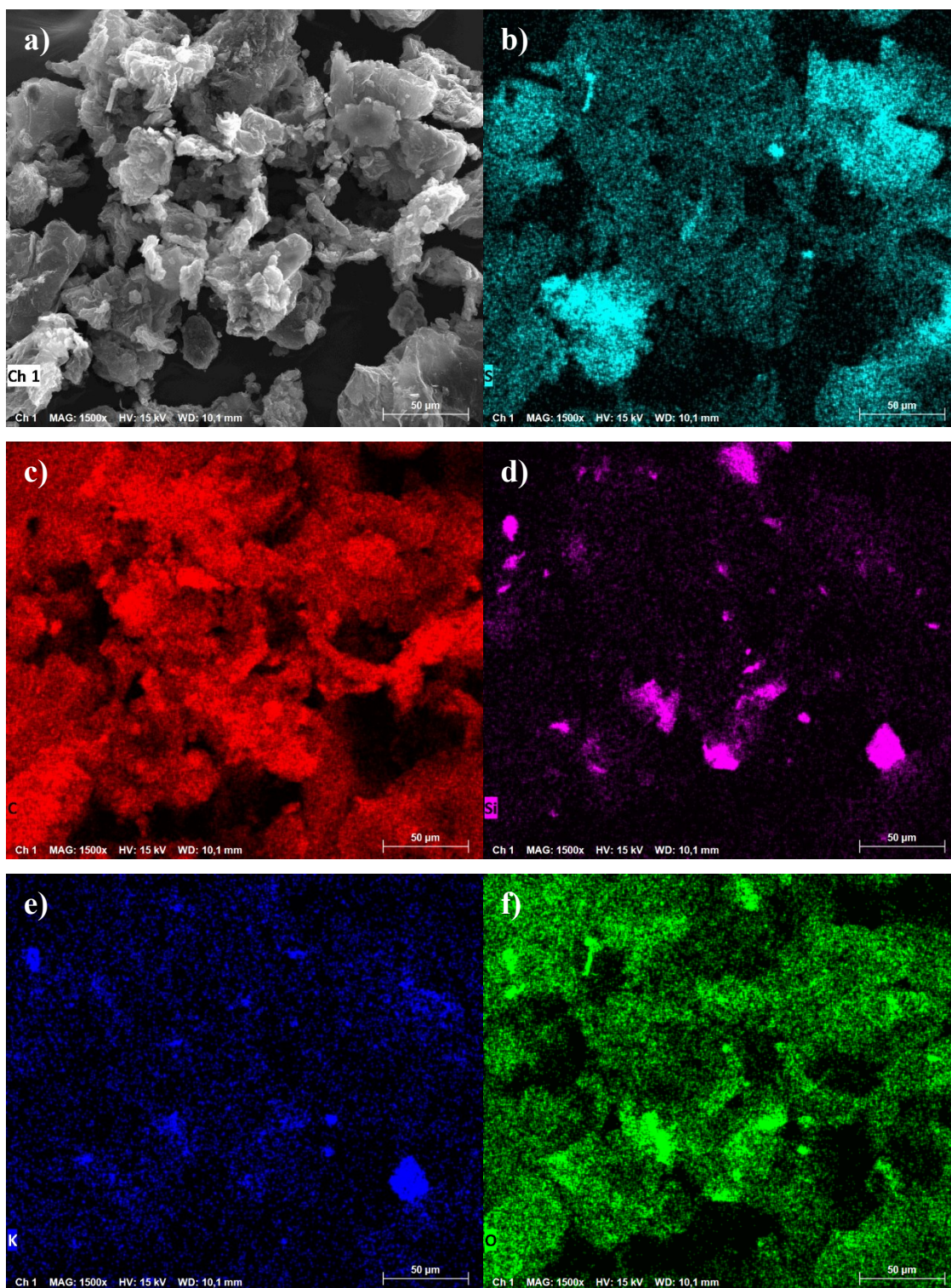


Figura 46 - Mapeamento de EDS da pré-dispersão do híbrido em enxofre, mostrando os elementos químicos presentes no material: (a) imagem de microscopia eletrônica; (b) enxofre; (c) carbono; (d) silício; (e) potássio; (f) oxigênio.

A Figura 47a apresenta o espectro FTIR da pré-dispersão do híbrido em enxofre. Foram identificadas as bandas em  $2909\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C-H}$ ),  $965\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta\text{C-H}$ ),  $1425\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C=C}$ ) e os grupos

funcionais em  $1689\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C=O}$ ), características tanto do RGO quanto do NTC. A banda em  $1122\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C-S}$ ) não foi detectada nesta amostra, o que pode indicar que as partículas de enxofre e o nanomaterial híbrido interagem principalmente de forma física. No espectro Raman apresentado na Figura 47b, as bandas D e G estão localizadas nos deslocamentos Raman de  $1330\text{ cm}^{-1}$  e  $1590\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, e a razão  $I_D/I_G$  é em torno de 0,83. Esse valor da razão  $I_D/I_G$  é intermediário em relação aos valores obtidos nas análises isoladas do RGO e do RGO com enxofre, o que está de acordo com o esperado, considerando que a proporção de concentração das nanocargas pré-definida foi de 1:1.

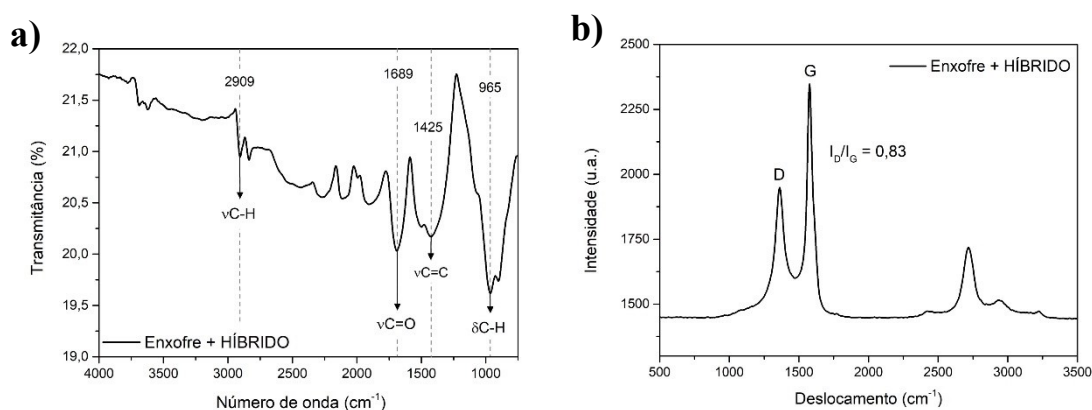


Figura 47 - (a) espectro FTIR (b) espectro Raman da pré-dispersão do híbrido em enxofre.

### 5.2.2. Pré-dispersão em plastificante

As demais pré-dispersões, em plastificante, *carbon black* e sílica, foram preparadas apenas usando o nanotubo de carbono. Após a etapa da escolha do nanomaterial de carbono que será discutida na sessão 5.4.2., apenas o nanotubo de carbono seguiu para os testes posteriores, pois apresentou os melhores resultados dentre os nanomateriais estudados.

A Figura 48 apresenta os espectros FTIR para a pré-dispersão de nanotubo de carbono em plastificante. Podem ser identificadas as bandas nas posições em  $2921\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C-H}$ ),  $1456\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta\text{C-H}$ ),  $1742\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C=O}$ ) e  $1157\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C-O}$ ), funções presentes no plastificante e no NTC.

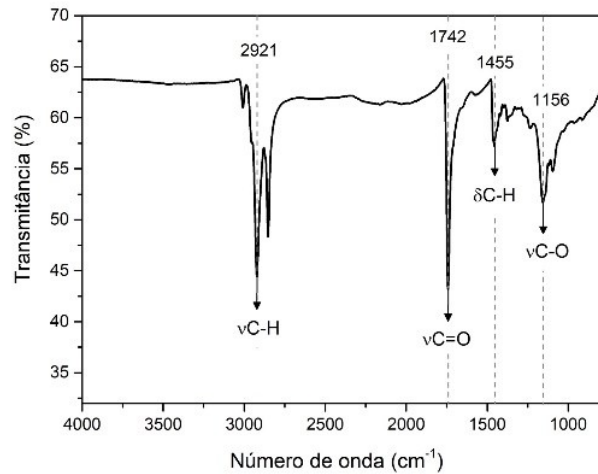


Figura 48 - Espectro FTIR da pré-dispersão de NTC em plastificante.

A Figura 49 apresenta a curva termogravimétrica para a pré-dispersão de NTC em plastificante. A curva de TG se assemelha à curva do plastificante puro mostrado em 5.1.2., pode-se observar uma perda de massa gradual acima da temperatura de 450°C, com um resíduo de 8 %.

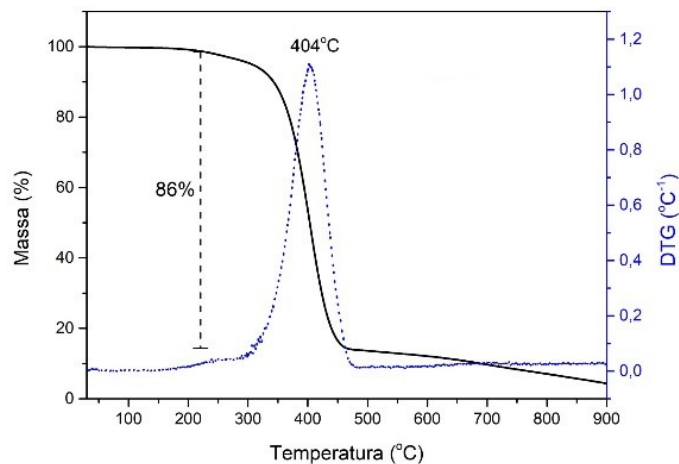


Figura 49 - Curvas de análise termogravimétrica TG/DTG da pré-dispersão de NTC em plastificante.

### 5.2.3. Pré-dispersão em *carbon black*

A análise de MEV das amostras: nanotubos de carbono (Figura 50a), *carbon black* N234 (Figura 50b) e a mistura dos dois (Figura 50c) revela importantes aspectos morfológicos e a interação entre os materiais.

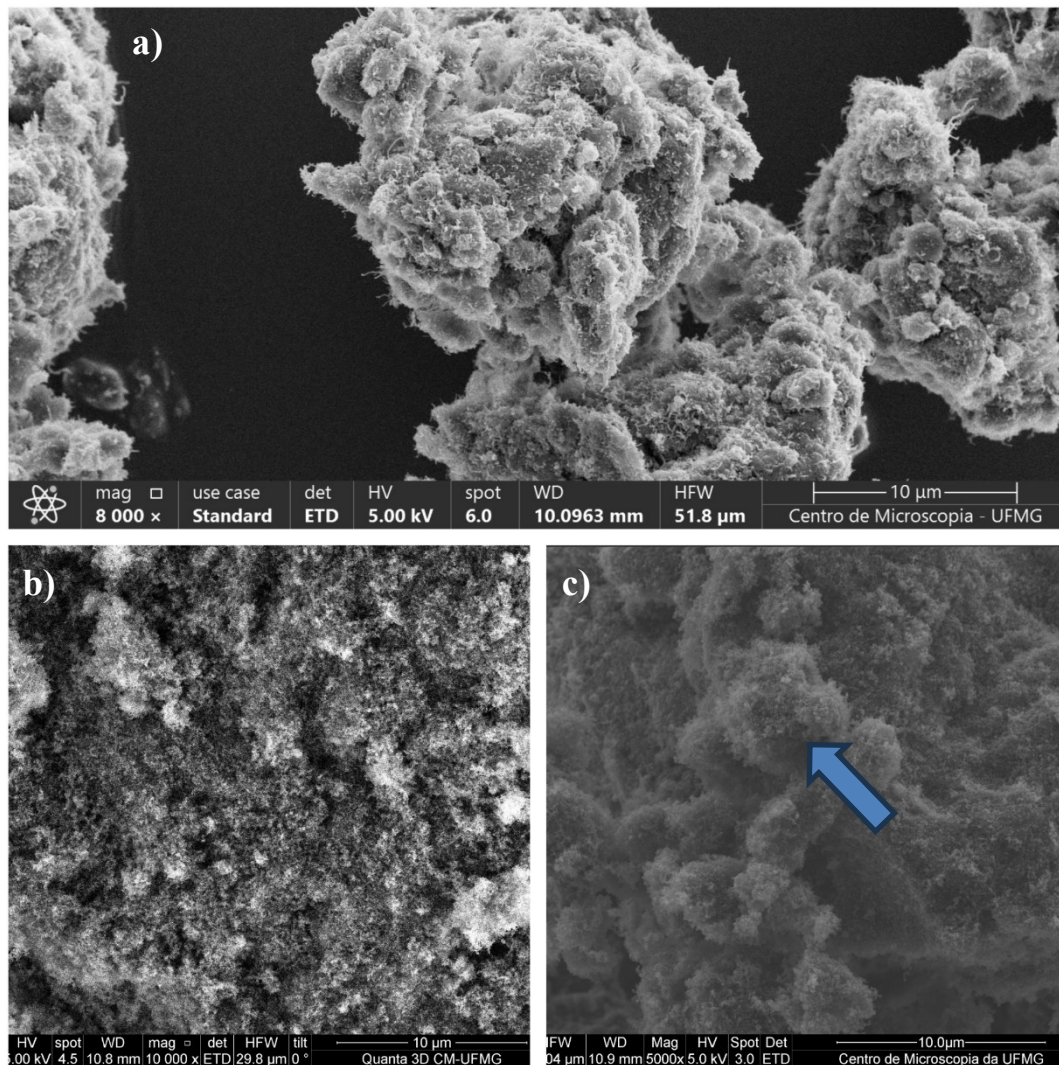


Figura 50 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura. (a) NTC, (b) Carbon black N234 e (c) pré-dispersão de NTC em CB.

Na primeira imagem (Figura 50a), observamos aglomerados distintos de nanotubos de carbono. Os nanotubos estão fortemente entrelaçados devido às interações de Van der Waals, o que favorece a formação de grandes aglomerados com diferentes formatos, ainda assim é possível notar a presença de nanotubos isolados na superfície. Estes aglomerados podem reduzir a eficiência dos NTC como material de reforço caso não sejam bem dispersos. A segunda imagem (Figura 50b) revela a morfologia do *carbon black* N234, que se apresenta bem distribuído ao longo da amostra, predominantemente com formatos arredondados. Na Figura 50c observa-se a mistura dos nanotubos de carbono com o *carbon black*. Nota-se que as formas dos aglomerados de nanotubos ainda estão presentes (seta azul), porém, agora estão recobertas pelo *carbon black*. A cobertura completa pelos agregados de *carbon black* impede a visualização dos nanotubos isolados, indicando que a superfície dos NTC está completamente envolvida

pelo material particulado. A Figura 51 revela uma mesma região da mistura de NTC com CB em diferentes magnificações. O CB apresenta uma estrutura tipicamente esférica, com partículas que se aglomeram formando clusters arredondados. Essa característica morfológica é evidente nas imagens de baixa e alta magnificação, onde se nota que o CB envolve os aglomerados de NTC.

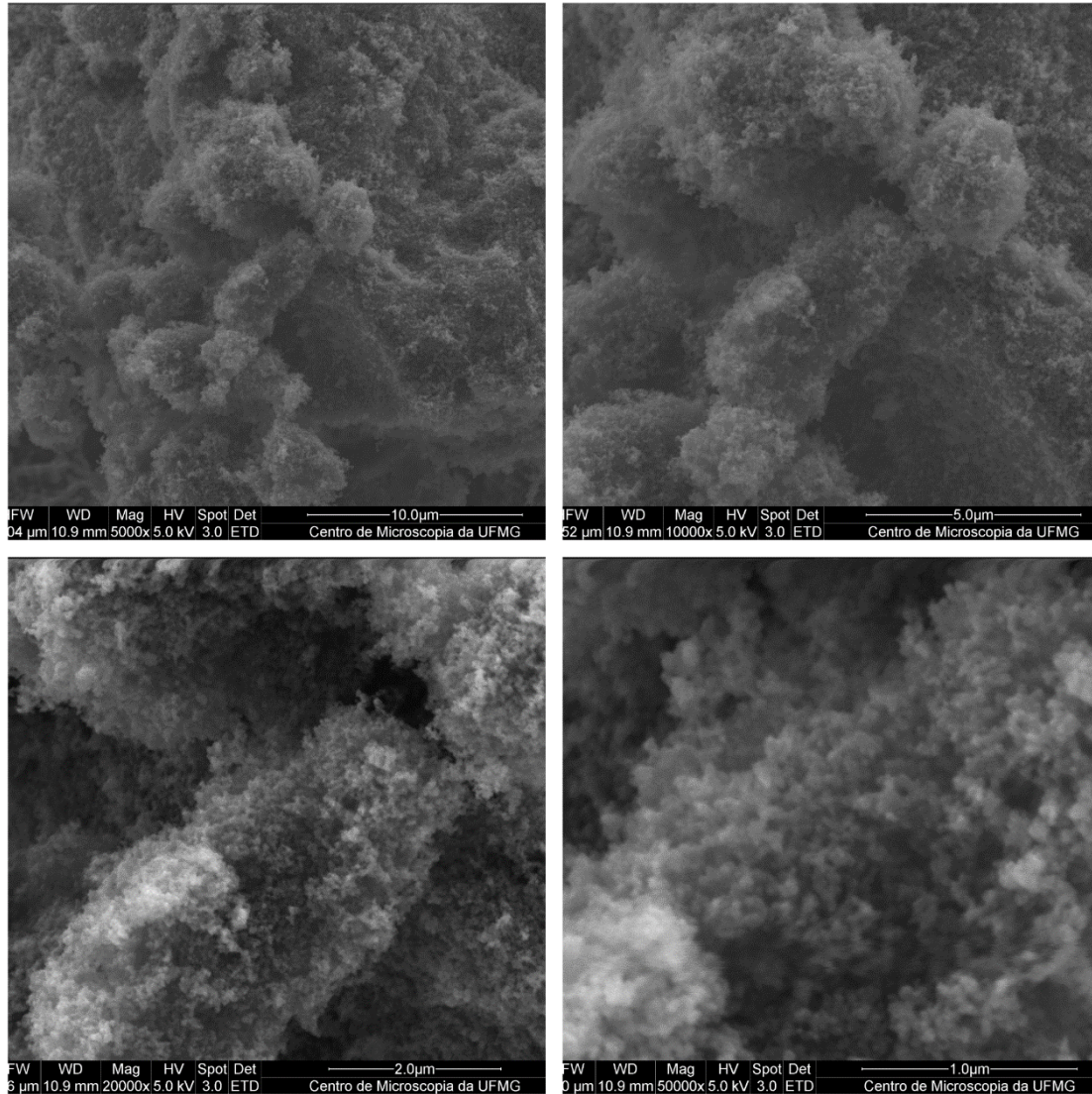


Figura 51 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da pré-dispersão de NTC em CB.

#### 5.5.4. Pré-dispersão em sílica

A análise de MET das suspensões das amostras de nanotubo de carbono (Figura 52a), sílica (Figura 52b) e da mistura de nanotubo de carbono e sílica (Figura 52c e Figura 52d) revela importantes aspectos morfológicos e da interação entre os materiais. Na Figura 52a observa-se

uma estrutura de nanotubos de carbono com uma rede entrelaçada de tubos finos e alongados. É possível observar que as partículas de sílica (Figura 52b) tendem a formar aglomerados, o que é esperado devido à alta energia superficial e à tendência de interação entre partículas de sílica. Observando-se a Figura 52c e Figura 52d, nota-se que os NTC parecem envolver as partículas de sílica, ou estão dispersos ao redor delas, revelando uma forte interação entre estes materiais.

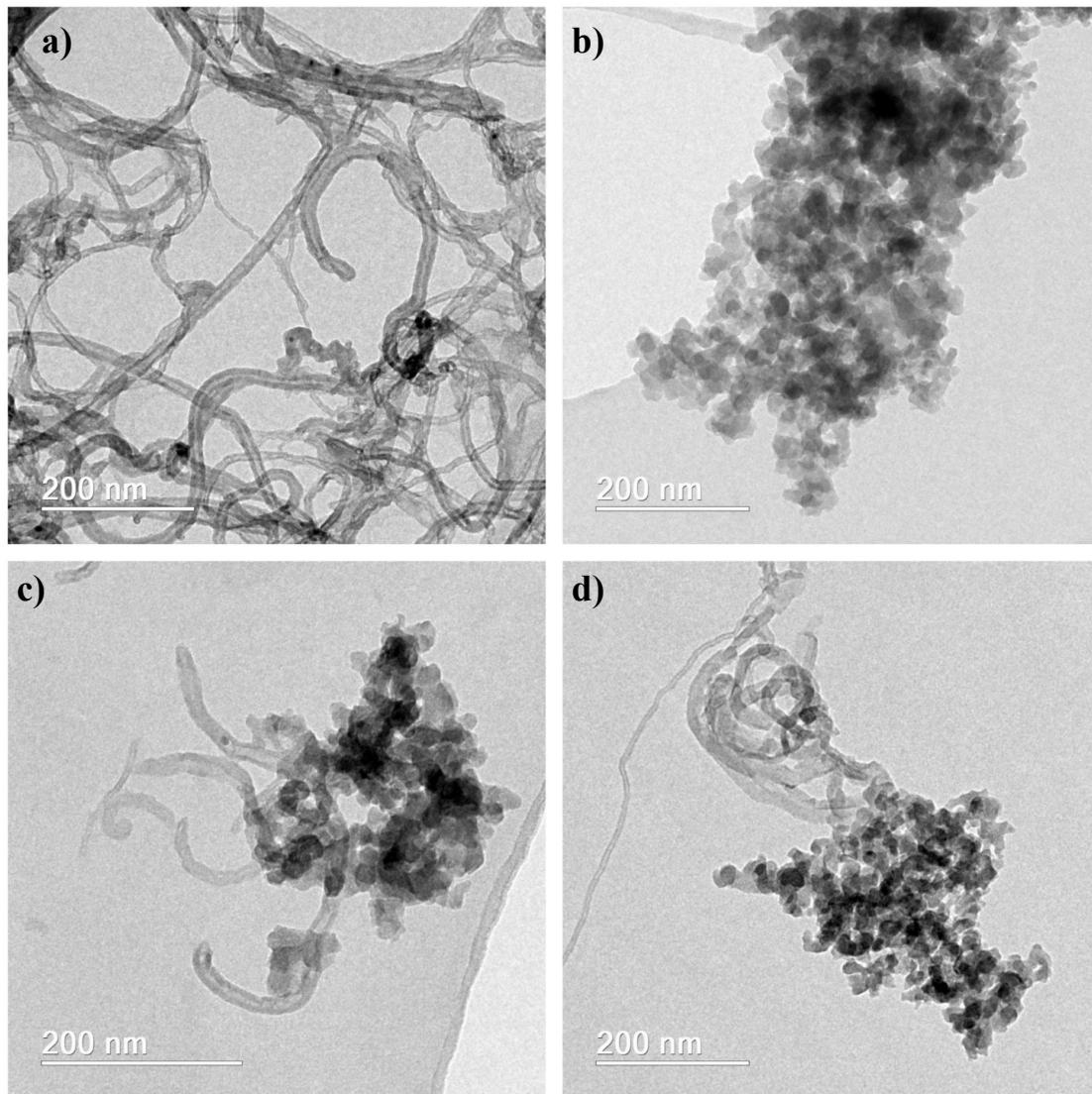


Figura 52 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão. a) NTCs, b) Sílica, c) e d) mistura de NTC e sílica.

A Figura 53 revela uma mesma região da mistura em diferentes magnificações. Nestas imagens, a interação entre os NTC e as partículas de sílica torna-se ainda mais evidente.

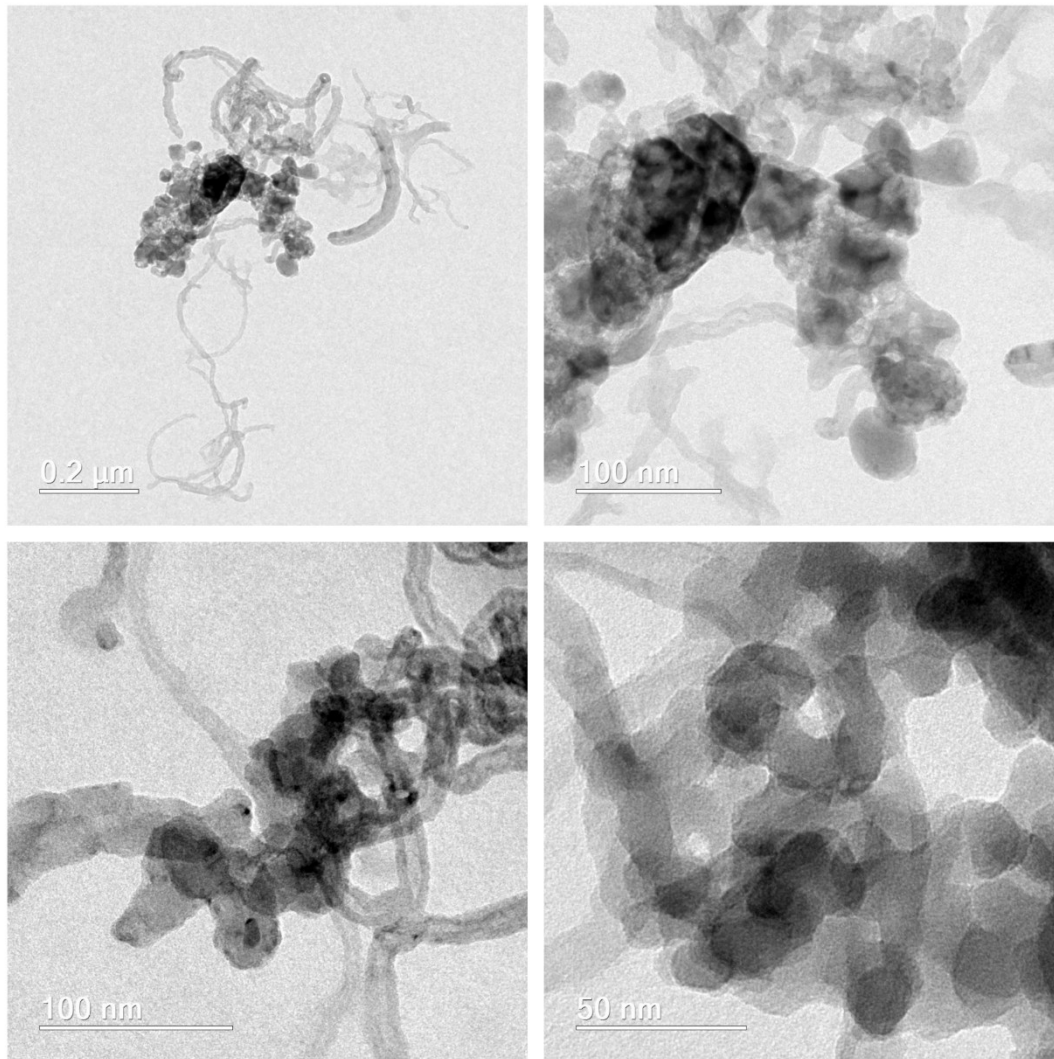


Figura 53 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da mistura de NTC com sílica.

A análise por MEV mostrado na Figura 54 apresenta imagens de sílica pura como recebida (Figura 54a e Figura 54b) e da mistura de sílica com nanotubos de carbono seca após o fim de todo o processo de pré-dispersão (Figura 54c e Figura 54d). Nas imagens de sílica pura, observa-se a formação de aglomerados relativamente grandes, típicos desse material. A sílica apresenta uma morfologia com partículas irregulares e de tamanho variado. Esses aglomerados maiores podem resultar em uma distribuição não homogênea quando incorporados em compostos de borracha, levando a um potencial queda das propriedades mecânicas. Ao observar as imagens da mistura de sílica com NTC, percebe-se uma redução visível no tamanho das partículas em relação às imagens de sílica pura. Isso pode ser atribuído ao processo de moagem realizado anteriormente no gral e pistilo, que favoreceu a quebra dos aglomerados maiores de sílica, resultando em partículas menores e mais uniformes. Apesar da presença de NTC na mistura, não é possível visualizar claramente nanotubos isolados. Esse fenômeno pode estar

relacionado à proporção de mistura, na qual há cinco vezes mais sílica do que NTC, o que dificulta sua identificação na microscopia.

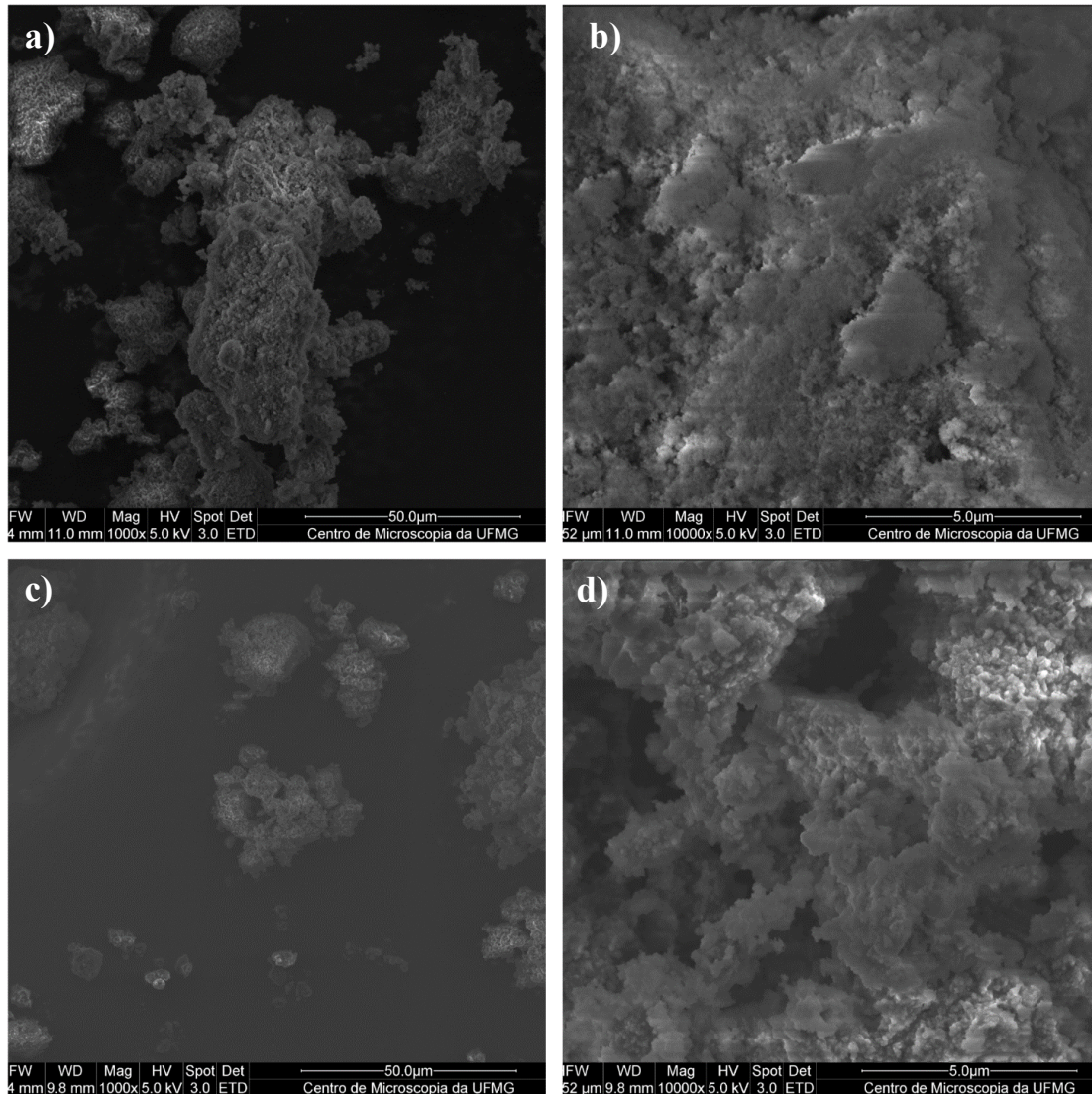


Figura 54 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da sílica (a e b) e da pré-dispersão de NTC em sílica (c e d).

No gráfico apresentado na Figura 55 são observadas as curvas de massa em função da temperatura obtidas por TG para três diferentes amostras: nanotubos de carbono, sílica e NTC pré-disperso em sílica. As curvas mostram um comportamento esperado para a pré-dispersão de NTC em sílica, se aproximando mais do perfil da sílica, já que esta mistura possui 5 vezes mais sílica que nanotubo de carbono.

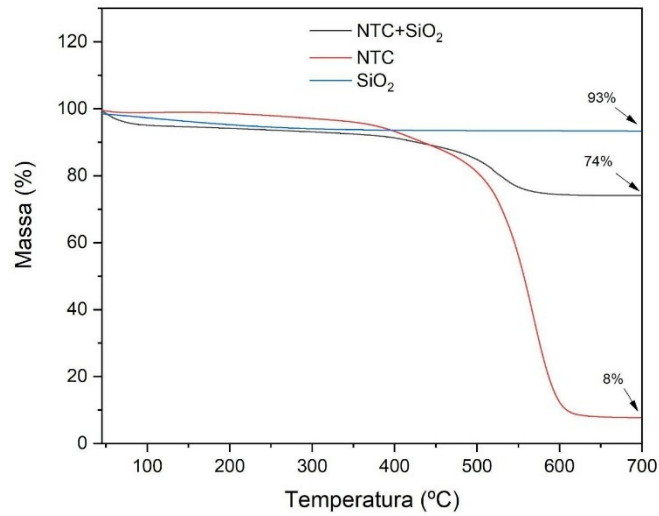


Figura 55 - Curvas termogravimétricas para NTC, sílica e NTC pré-disperso em sílica.

### 5.3. Caracterizações dos nanocompósitos de borracha

A apresentação e discussão dos resultados das caracterizações dos nanocompósitos de borracha seguirão uma sequência estruturada com base na estratégia de pesquisa adotada para seu desenvolvimento. Essa abordagem foi estrategicamente delineada visando a otimização do nanocompósito para aplicações em correias transportadoras de minérios, conforme ilustrado na Figura 56.

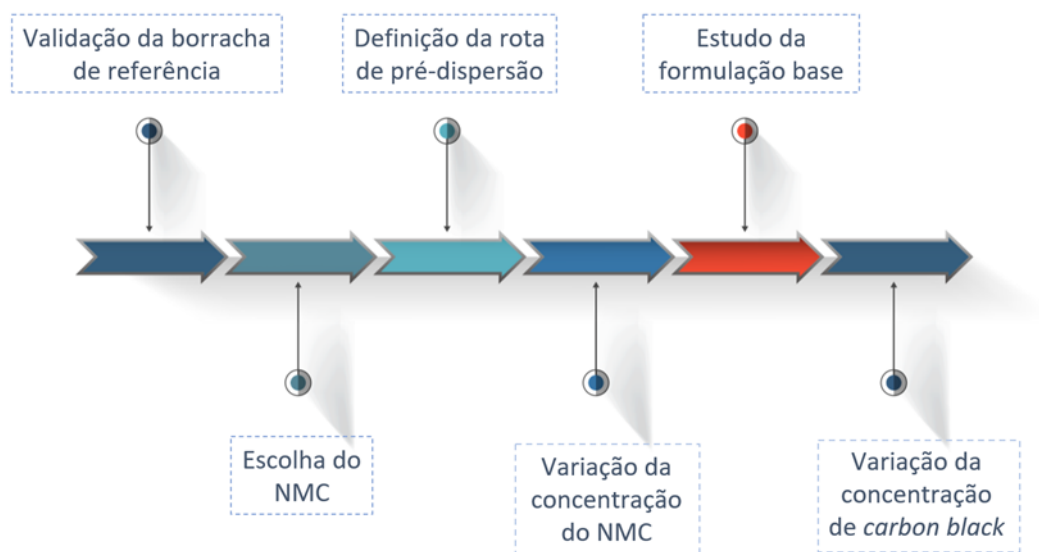


Figura 56 - Panorama geral da estratégia de pesquisa.

Primeiramente, foi necessário validar a borracha de referência, realizando uma comparação das propriedades mecânicas entre a borracha da Correias Mercúrio e a borracha processada no laboratório, com o objetivo de validar a metodologia de mistura e vulcanização utilizada. Em seguida, foi feita a escolha do NMC, testando-se nanotubos de carbono, RGO e híbrido. A etapa seguinte consistiu na definição da rota de pré-dispersão dos NTC, os quais foram pré-dispersos em enxofre, plastificante, sílica e carbon black. Posteriormente, iniciou-se o estudo da variação da concentração do NMC, no qual diferentes concentrações de NTC foram testadas no compósito de maneira a avaliar o impacto sobre as propriedades mecânicas. Em seguida, foi realizado um estudo da formulação base, na qual foi proposta uma borracha sem adição de cargas de reforço convencionais, como *carbon black* e sílica, de forma a avaliar o comportamento exclusivo do NTC como carga de reforço. Na última etapa, realizou-se a variação da concentração de *carbon black* na presença de NTC.

Essas etapas foram importantes para garantir que o desenvolvimento do nanocompósito de borracha resultasse em um material otimizado mais resistente, ideal para a aplicação em correias transportadoras de minérios, com o objetivo de reduzir o desgaste e aumentar a vida útil do produto.

#### 5.4.1. Validação da borracha de referência produzida em laboratório

Foram recebidas amostras de borracha do tipo EAS processadas e vulcanizadas na fábrica da Correias Mercúrio. Com o intuito de validar a borracha de referência processada e vulcanizada em laboratório, as amostras da Mercúrio e das borrachas de referência foram caracterizadas e comparadas. Foram processadas cinco amostras de borrachas de referência. Para algumas caracterizações serão mostrados os valores das cinco amostras, assim como uma média entre elas. Porém, para algumas técnicas, por questões operacionais, serão apresentadas apenas 4 amostras ou uma única média englobando todas as amostras produzidas em laboratório.

O ensaio de inchamento foi conduzido a fim de se comparar a densidade de ligações cruzadas da borracha produzida em laboratório e da borracha enviada pela Mercúrio. A Tabela 5 mostra os resultados deste ensaio. O valor médio de densidade de ligação cruzada da REF foi de  $133 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$  valor bem próximo ao encontrado para a borracha da Mercúrio. Esse resultado demonstra que a metodologia de processamento e vulcanização empregada em laboratório reproduz de forma eficiente as condições do processo industrial.

Tabela 5 - Resultados do ensaio de inchamento – validação da referência.

Configurações	Densidade de ligações cruzadas ( $10^{-4}$ mol/cm <sup>3</sup> )	
	Valor médio	Desvio padrão
<b>REF-MERCURIO</b>	131	1
<b>REF-1</b>	132	2
<b>REF-2</b>	135	3
<b>REF-3</b>	134	1
<b>REF-4</b>	130	3
<b>Média REF</b>	133	3

Foram realizados ensaios de resiliência comparativos entre a borracha fornecida pela empresa Mercúrio e a referência desenvolvida em laboratório, a fim de entender o comportamento elástico. Assim, a Tabela 6 apresenta os valores de resiliência obtidos, em porcentagem, para estas amostras. O valor de resiliência médio obtido para REF foi de 36,6%, o que representa aumento de 19% em relação à REF-MERCURIO. Esse resultado demonstra que a borracha produzida em laboratório, ao ser submetida a uma carga de impacto, é mais elástica que aquela produzida na fábrica Correias Mercúrio. Essa distinção, apesar de considerável, pode ter sido ocasionada pela diferença de espessura das mantas da REF-MERCURIO (12 mm) em relação às mantas da REF (10 mm) ou pelo enrijecimento decorrente do envelhecimento da borracha enviada pela empresa.

Tabela 6 - Resultados do ensaio de resiliência – validação da referência.

Configurações	Resiliência (%)	
	Valor médio	Desvio padrão
<b>REF-MERCURIO</b>	30,8	0,8
<b>REF-1</b>	38,3	0,3
<b>REF-2</b>	37,8	0,3
<b>REF-3</b>	35,3	0,3
<b>REF-4</b>	35,3	0,3
<b>Média REF</b>	36,6	1,5

Na Figura 57 estão dispostos os resultados para o ensaio de dureza. Os resultados obtidos indicam que as referências produzidas em laboratório apresentam dureza bastante similar à borracha de referência da Mercúrio. A dureza da borracha enviada pela Mercúrio foi de 68 na escala Shore A, enquanto as demais formulações variaram de 66 a 69, resultando em uma média

de 68. As análises estatísticas realizadas indicam que as amostras testadas possuem dureza sem diferença significativa à da borracha de referência.

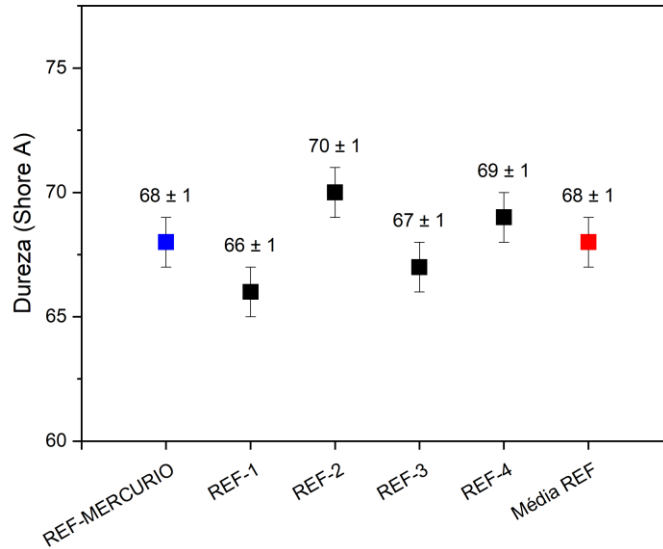


Figura 57 - Dureza (Shore A) – validação da referência.

A Figura 58 apresenta as curvas representativas de cada referência para o ensaio de resistência à tração. Nota-se que as curvas estão bem próximas, indicativo de que as amostras de referência estão com comportamento similar à amostra da Mercúrio.

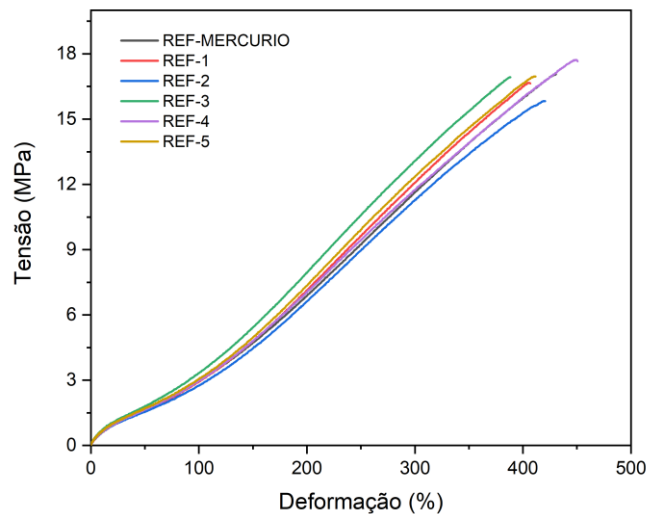


Figura 58 - Curvas de tensão-deformação – validação da referência.

A Tabela 7 apresenta os parâmetros detalhados obtidos no ensaio de tração para estas amostras. Os resultados obtidos indicam que as referências produzidas em laboratório apresentam propriedades mecânicas bastante similares à borracha de referência. A tensão de ruptura média da borracha de referência comercial foi de 17,0 MPa, enquanto as demais formulações variaram de 16,4 MPa a 17,2 MPa. Em relação à deformação de ruptura, os valores obtidos nas formulações REF também foram semelhantes à REF-MERCURIO, com algumas amostras apresentando leve redução. As deformações das amostras testadas variaram de 390% a 436%, enquanto a referência da Mercúrio apresentou 435% de deformação. No que tange o módulo a 300%, os valores também foram próximos entre as formulações testadas e a referência comercial.

Tabela 7 - Tensão de ruptura, deformação de ruptura e módulo a 300% – validação da referência.

Configurações	Tensão de Ruptura (MPa)		Deformação de Ruptura (%)		Módulo a 300% (MPa)	
	Valor médio	Desvio Padrão	Valor médio	Desvio Padrão	Valor médio	Desvio Padrão
<b>REF-MERCURIO</b>	17,0	1,0	435	26	11,6	0,3
<b>REF-1</b>	16,7	1,2	409	23	11,8	0,4
<b>REF-2</b>	16,8	1,2	436	28	11,4	0,1
<b>REF-3</b>	16,4	1,0	390	17	12,4	0,6
<b>REF-4</b>	17,2	0,7	390	39	11,8	0,8
<b>REF-5</b>	16,7	0,5	409	29	11,8	0,3
<b>Média REF</b>	16,8	0,3	412	23	11,8	0,4

A Figura 59 apresenta os valores médios de resistência ao rasgo para a amostra produzida pela Mercúrio e de todas as referências produzidas em laboratório. Os resultados do ensaio de resistência ao rasgo indicam que REF, com valor de 53 N/mm, apresentou um desempenho semelhante à REF-MERCURIO, que atingiu 53 N/mm.

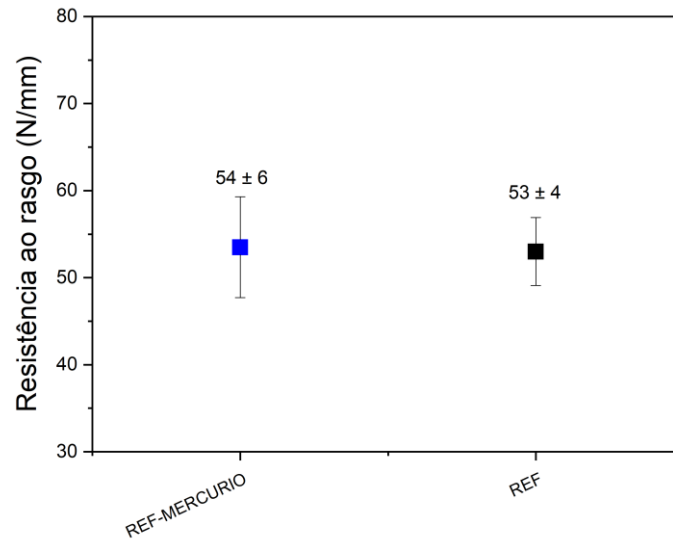


Figura 59 - Resistência ao rasgo – validação da referência.

A Figura 60 apresenta o valor de perda de volume obtido no ensaio de abrasão do tipo pino-tambor. A REF-4 resultou em um valor discrepante, comprovado pelos testes estatísticos de ANOVA e Tukey, portanto, esta amostra foi excluída ao se calcular o valor médio. O valor médio de perda volumétrica obtido utilizando as referências produzidas foi de  $40,6 \text{ mm}^3$ , valor semelhante ao da borracha produzida na fábrica que foi de  $40,4 \text{ mm}^3$ .

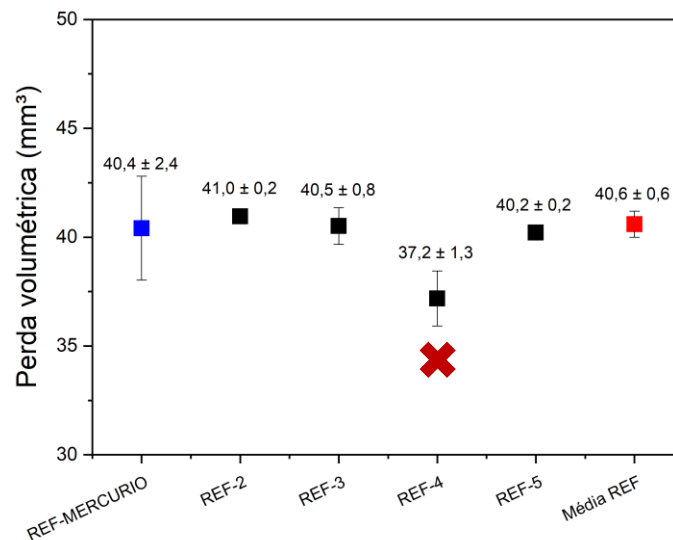


Figura 60 - Perda volumétrica por ensaio de pino-tambor – validação referência.

As caracterizações apresentadas nesta etapa de validação de processamento e vulcanização atestam que a referência produzida em laboratório reproduz as características da borracha utilizada comercialmente para cobertura de correias transportadoras do tipo EAS da Correias Mercúrio. Desta forma, a rota de processamento possui confiabilidade para dar sequência à produção dos nanocompósitos.

### 5.3.2. Escolha do nanomaterial de carbono

Após validação da borracha de referência produzida em laboratório, pôde-se seguir com o estudo de desenvolvimento dos nanocompósitos de borracha para aplicação em cobertura externa de correias transportadoras. Para este fim, foram estudados três diferentes nanomateriais de carbono inseridos na formulação da borracha pré-dispersos em enxofre. Estas três nanocargas foram os nanotubos de carbono, o óxido de grafeno reduzido e um híbrido com proporção de 1:1 de NTC e RGO, ambos foram adicionados à borracha em uma concentração de 2 phr. Como nomenclatura para estas amostras adotou-se aquelas descritas na Tabela 8 a seguir.

Tabela 8 - Nomenclaturas adotadas na etapa de escolha do nanomaterial de carbono.

Configurações	CB N234 (phr)	NMC		Pré-dispersão
		Tipo	Concentração (phr)	
<b>REF</b>	60	-	0	-
<b>60CB-2NTC/ENX</b>	60	NTC	2	Enxofre
<b>60CB-2RGO/ENX</b>	60	RGO	2	Enxofre
<b>60CB-2HIB/ENX</b>	60	NTC/RGO (1:1)	2	Enxofre

As amostras produzidas de nanocompósitos para a escolha do nanomaterial de carbono foram submetidas ao ensaio de intumescimento em tolueno. Os resultados obtidos para as mantas de 2 e 5 mm de espessura estão dispostos na Tabela 9, assim como os valores médios da REF. Os valores mostram que a densidade de ligações cruzadas dos nanocompósitos é um pouco menor comparada à referência, sendo o menor valor àquele para a configuração com nanocarga híbrida.

Tabela 9 - Resultados do ensaio de inchamento – escolha do NMC.

Configurações	Densidade de ligações cruzadas ( $10^{-4}$ mol/cm <sup>3</sup> )			
	Manta de 2 mm		Manta de 5 mm	
	Valor médio	Desvio padrão	Valor médio	Desvio padrão
<b>REF</b>	133	3	130	4
<b>60CB-2NTC/ENX</b>	129	2	122	3
<b>60CB-2RGO/ENX</b>	132	4	133	1
<b>60CB-2HIB/ENX</b>	125	3	120	1

Os resultados do ensaio de resiliência mostrados na Tabela 10 atestam que não há diferença relevante nas resiliências encontradas nos nanocompósitos. A inserção dos nanomateriais de carbono na borracha parece não influenciar esta propriedade no composto final. Apenas o nanocompósito contendo a nanocarga híbrida apresentou um pequeno decréscimo em relação à referência.

Tabela 10 - Resultados do ensaio de resiliência – escolha do NMC.

Configurações	Resiliência (%)	
	Valor médio	Desvio padrão
<b>REF</b>	36,6	1,5
<b>60CB-2NTC/ENX</b>	36,7	0,3
<b>60CB-2RGO/ENX</b>	35,0	0,5
<b>60CB-2HIB/ENX</b>	33,8	0,3

Na Figura 61 é possível observar os valores obtidos no ensaio de dureza. Os resultados evidenciam que a adição dos três tipos de nanocargas não resulta em valores de dureza significativamente distintos em relação a referência. Logo, a dureza não será um fator determinante para a escolha entre a formulação contendo NTC, RGO ou a formulação híbrida.

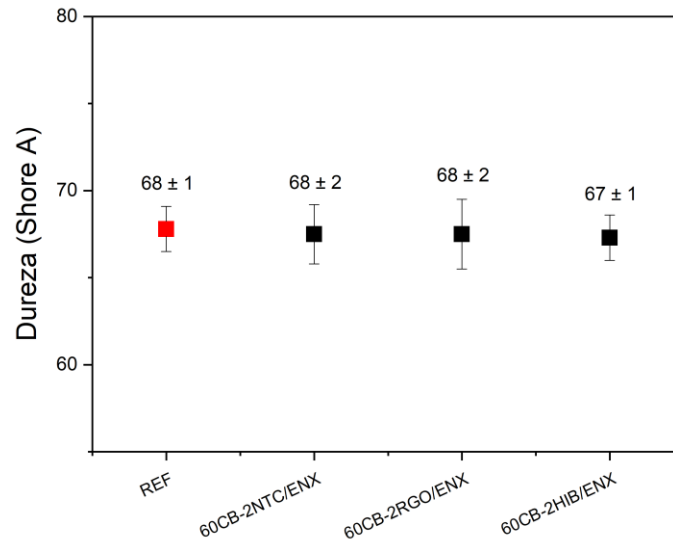


Figura 61 - Dureza (Shore A) – escolha do NMC.

A Figura 62 apresenta as curvas representativas de cada configuração para o ensaio de resistência à tração. Nota-se um aumento da deformação de ruptura para ambas o nanotubo de carbono e o nanocompósito híbrido em relação à REF. O nanocompósito contendo NTC e o nanocompósito contendo RGO apresentam manutenção de propriedade quanto a tensão de ruptura e módulo a 300%, contudo, a formulação com inserção do híbrido exibiu uma pequena queda. Os valores dos parâmetros obtidos no ensaio de resistência à tração estão detalhados na Tabela 11.

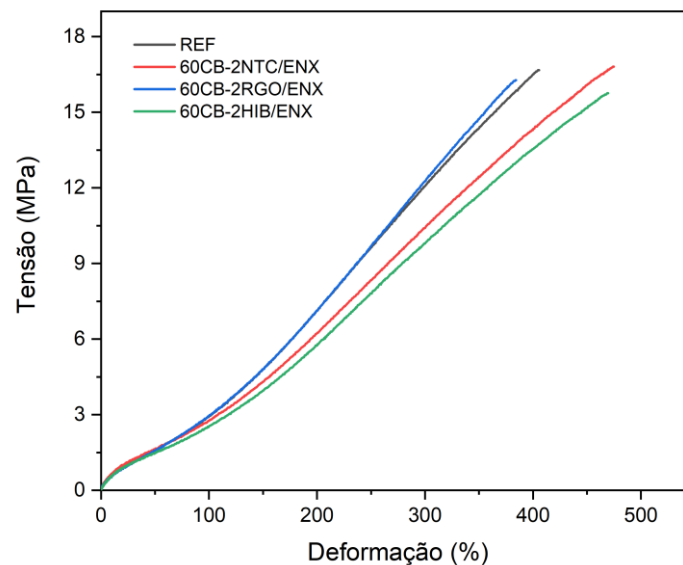


Figura 62 - Curvas de tensão-deformação – escolha do NMC.

Tabela 11 - Tensão de ruptura, deformação de ruptura e módulo a 300% – escolha do NMC.

Configurações	Tensão de Ruptura (MPa)		Deformação de Ruptura (%)		Módulo a 300% (MPa)	
	Valor médio	Desvio Padrão	Valor médio	Desvio Padrão	Valor médio	Desvio Padrão
REF	16,7	1,0	409	28	11,8	0,4
60CB-2NTC/ENX	16,9	0,5	467	20	10,8	0,4
60CB-2RGO/ENX	15,9	0,6	383	10	11,9	0,1
60CB-2HIB/ENX	15,7	0,6	481	35	9,8	0,9

A Figura 63 apresenta os resultados para o ensaio de resistência ao rasgo. A referência (53,0 N/mm) mostrou uma resistência ao rasgo semelhante à formulação contendo NTC e à formulação contendo RGO. Por outro lado, a formulação 60CB-2HIB/ENX apresentou um valor de resistência ao rasgo mais baixo (49,4 N/mm). Essa redução em relação às outras formulações pode indicar que a combinação de NTC com RGO, nas condições e proporções testadas, não oferece um reforço mecânico quanto à resistência ao rasgo. O alto valor do desvio padrão da 60CB-2RGO/ENX sugere uma maior dispersão nos resultados dessa formulação, o que pode estar relacionado à heterogeneidade na dispersão das cargas presentes na amostra. Já a formulação 60CB-2NTC/ENX e 60CB-2HIB/ENX apresentaram uma dispersão menor nos dados e pode sugerir que a presença do nanotubo auxilia a dispersão das demais cargas de reforço.

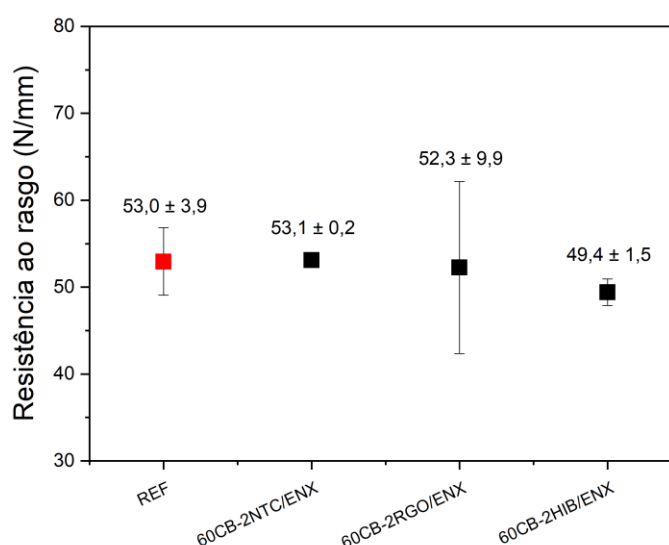


Figura 63 - Resistência ao rasgo – escolha do NMC.

A Figura 64 apresenta os resultados para o ensaio de resistência ao desgaste pino-tambor. Apenas as configurações contendo 2 phr de NTC e híbrido apresentaram valores de perda volumétrica inferiores à referência, sendo  $32,5 \text{ mm}^3$  para NTC e  $38,4 \text{ mm}^3$  para o híbrido. Realizando a análise de variância conclui-se que dentre eles somente o nanocompósito contendo NTC é estatisticamente diferente, a configuração híbrida é igual à referência. Portanto, o nanotubo de carbono puro parece ser uma melhor carga para conferir resistência ao desgaste, se comparado ao híbrido e ao RGO.

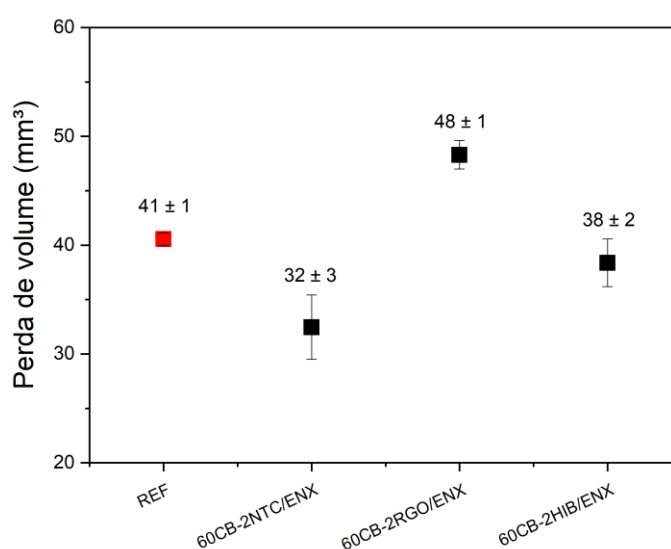


Figura 64 - Perda volumétrica por ensaio de pino-tambor – escolha do NMC.

Com base nas caracterizações realizadas para a incorporação de 2 phr de nanotubos de carbono, óxido de grafeno reduzido e de um sistema híbrido, todos previamente dispersos no enxofre, observou-se que a adição de NTC puro apresentou os melhores resultados. O uso de NTC como nanocarga proporcionou uma maior densidade de ligações cruzadas, manteve a resistência ao rasgo em níveis semelhantes aos da amostra de referência, com menor desvio padrão, e ainda promoveu um ganho na resistência à abrasão no ensaio de pino-tambor. Por essas razões, o NTC foi selecionado como a nanocarga para a continuidade do projeto.

### 5.3.3. Escolha da metodologia de pré-dispersão

A estratégia adotada em seguida baseou-se em estudar a inserção de 2 phr de nanotubo de carbono na borracha variando-se a metodologia de pré-dispersão. O NTC foi pré-disperso em enxofre, plastificante, sílica e em *carbon black*. Para esta etapa adotou-se as nomenclaturas detalhadas na Tabela 12.

Tabela 12 - Nomenclaturas adotadas na etapa de escolha da metodologia de pré-dispersão.

Configurações	CB N234 (phr)	NTC (phr)	Pré-dispersão
60CB-2NTC/ENX	60	2	Enxofre
60CB-2NTC/PLAST	60	2	Plastificante
60CB-2NTC/CB	60	2	<i>Carbon black</i>
60CB-2NTC/Si	60	2	Sílica

Os nanocompósitos de borracha contendo 2 phr de nanotubo de carbono, produzidos por diferentes metodologias de pré-dispersão da nanocarga, foram caracterizados quanto à sua densidade de ligações cruzadas e quanto às suas propriedades mecânicas por diversos ensaios. Os resultados obtidos no ensaio de inchamento por tolueno para mantas dos nanocompósitos de 2 e 5 mm de espessura, estão dispostos na Tabela 13. Os valores mostram uma queda mais significativa de densidade de ligações cruzadas para os nanocompósitos que tiveram o nanotubo pré-disperso em *carbon black* e em sílica. Possivelmente, o nanotubo pré-disperso em enxofre e no plastificante não interferiram no processo de vulcanização e formação das reticulações na estrutura da borracha.

Tabela 13 - Resultados do ensaio de inchamento – metodologia de pré-dispersão.

Configurações	Densidade de ligações cruzadas ( $10^{-4}$ mol/cm <sup>3</sup> )			
	Manta de 2 mm		Manta de 5 mm	
	Valor médio	Desvio padrão	Valor médio	Desvio padrão
REF	133	3	130	4
60CB-2NTC/ENX	129	2	122	3
60CB-2NTC/PLAST	130	1	125	2
60CB-2NTC/CB	121	2	116	2
60CB-2NTC/Si	119	2	112	3

Os resultados de resiliência obtidos para os nanocompósitos estudados nesta etapa do projeto podem ser visualizados na Tabela 14, juntamente com o valor de resiliência médio obtido para a REF. As configurações 60CB-2NTC/ENX e 60CB-2NTC-CB apresentaram um valor de resiliência estatisticamente igual ao da REF. O valor da resiliência para a configuração 60CB-2NTC/PLAST apresentou uma queda de 6% em relação à REF. O menor valor do ensaio foi observado para a configuração 60CB-2NTC/Si, obtida pelo método de pré-dispersão via sílica, com uma queda de 19% em relação à REF. Essa diferença no valor da resiliência foi possivelmente gerada pela diminuição do tamanho da partícula da sílica durante o processo de moagem. Com uma granulometria menor, a sílica provavelmente teve sua capacidade de carga de reforço aumentada e enrijeceu mais a borracha, deixando-a com menor resiliência de rebote.

Tabela 14 - Resultados do ensaio de resiliência – metodologia de pré-dispersão.

Configurações	Resiliência (%)	
	Valor médio	Desvio padrão
REF	36,6	1,5
60CB-2NTC/ENX	36,7	0,3
60CB-2NTC/PLAST	34,4	0,3
60CB-2NTC/CB	36,6	0,7
60CB-2NTC/Si	29,8	0,7

Os resultados obtidos no ensaio de dureza Shore A são apresentados na Figura 65. Após análise estatística, os dados revelam que as pré-dispersões dos nanotubos em sílica e em *carbon black* possuem uma menor dureza em relação aos demais compósitos. As demais formulações apresentaram dureza na mesma faixa da referência. Corroborando com os resultados encontrados no ensaio de inchamento em tolueno, nos quais se observou uma menor densidade de ligações cruzadas para estas amostras.

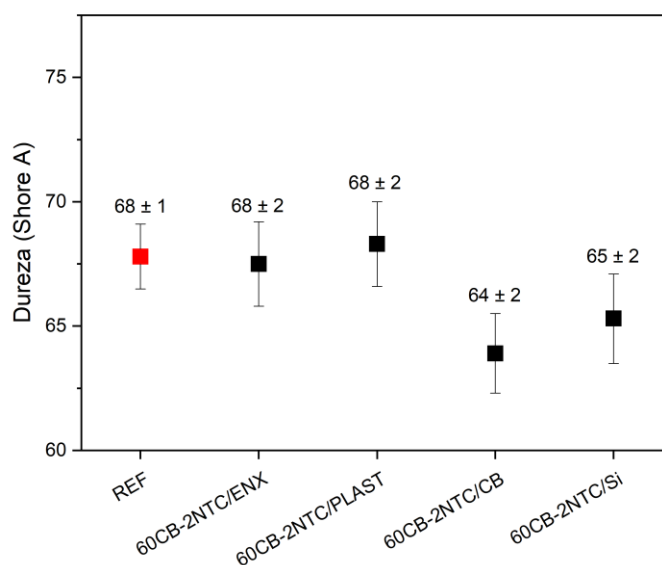


Figura 65 - Dureza (Shore A) – metodologia de pré-dispersão.

A Figura 66 apresenta as curvas representativas de cada configuração para o ensaio de resistência à tração. Nota-se um aumento da deformação de ruptura para todas as rotas de pré-dispersão, contudo os valores de tensão de ruptura não são modificados para o enxofre e plastificante. Para as pré-dispersões em *carbon black* e sílica, uma queda na tensão de ruptura foi observada.

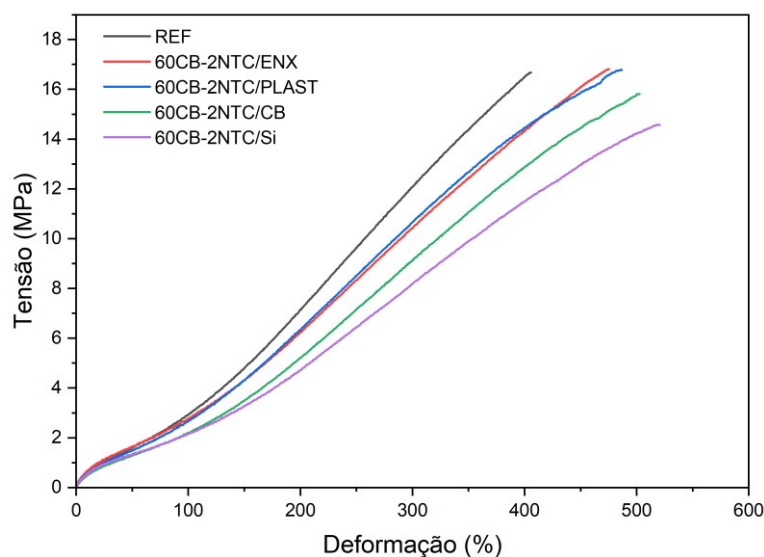


Figura 66 - Curvas de tensão-deformação – metodologia de pré-dispersão.

Os resultados detalhados na Tabela 15 revelam o impacto da pré-dispersão dos nanotubos de carbono em diferentes componentes na performance mecânica dos nanocompósitos. Em relação à tensão de ruptura, o nanocompósito com pré-dispersão em enxofre e o pré-disperso em plastificante apresentaram os valores mais altos, com 16,9 MPa e 16,8 MPa, respectivamente. Em contraste, as formulações com pré-dispersão em *carbon black* e sílica apresentaram tensões de ruptura menores, com 15,9 MPa e 14,7 MPa, indicando que essas abordagens podem não ser tão eficazes na otimização da resistência mecânica dos nanocompósitos. No que diz respeito à deformação de ruptura, as pré-dispersões em sílica (508%) e *carbon black* (509%) resultaram nos maiores valores, indicando que essas metodologias melhoram significativamente a elasticidade e o alongamento dos nanocompósitos antes da ruptura quando comparados ao valor da REF (409%). Todos os nanocompósitos apresentaram módulos a 300% menores se comparados à referência, porém, àqueles que tiveram o nanotubo pré-disperso em CB e Si foram os mais baixos. Este comportamento era esperado, pois a densidade de ligações cruzadas para estas configurações foram as menores.

Tabela 15 - Tensão de ruptura, deformação de ruptura e módulo a 300% – metodologia de pré-dispersão.

Configurações	Tensão de Ruptura (MPa)		Deformação de Ruptura (%)		Módulo a 300% (MPa)	
	Valor médio	Desvio Padrão	Valor médio	Desvio Padrão	Valor médio	Desvio Padrão
REF	16,7	1,0	409	28	11,8	0,4
60CB-2NTC/ENX	16,9	0,5	467	20	10,8	0,4
60CB-2NTC/PLAST	16,8	0,5	476	19	10,7	0,7
60CB-2NTC/CB	15,9	0,5	509	9	9,0	0,4
60CB-2NTC/Si	14,7	0,6	508	25	8,4	0,6

A Figura 67 apresenta os resultados para o ensaio de resistência ao rasgo. A formulação 60CB-2NTC/ENX apresentou um desempenho similar à referência, com 53,1 N/mm, indicando que essa metodologia de dispersão preserva a resistência ao rasgo. A pré-dispersão em plastificante resultou em um valor de 48,9 N/mm com o maior desvio dos resultados, sugerindo que essa metodologia pode gerar uma dispersão menos eficiente dos NTC na matriz de borracha. Quando os NTC foram pré-dispersos em *carbon black*, o valor foi novamente semelhante à referência, com 53,0 N/mm, indicando que esta metodologia mantém a resistência ao rasgo. Por fim, a pré-dispersão em sílica resultou no menor valor de resistência ao rasgo, 47,9 N/mm.

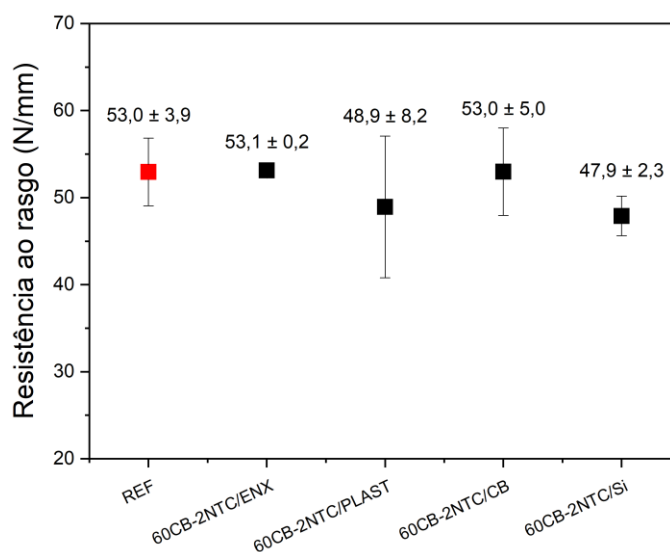


Figura 67 - Resistência ao rasgo – metodologia de pré-dispersão.

A Figura 68 apresenta os resultados para o ensaio de resistência ao desgaste do tipo pino-tambor. Apenas a configuração 60CB-2NTC/ENX é estatisticamente diferente da referência e das demais metodologias de pré-dispersão. Portanto, a configuração que apresentou melhor resistência ao desgaste foi aquela produzida com pré-dispersão em enxofre, resultando em um ganho de 20% se comparada à referência.

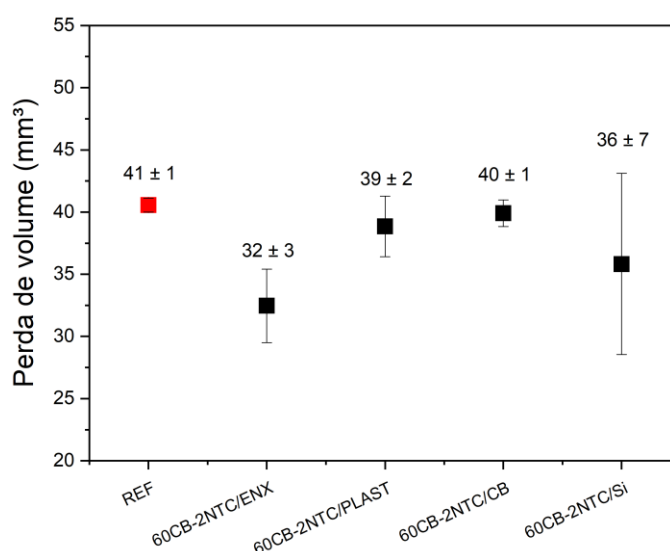


Figura 68 - Perda volumétrica por ensaio de pino-tambor – metodologia de pré-dispersão.

Foram propostas quatro diferentes metodologias de pré-dispersão para tentar otimizar a dispersão final dos nanotubos de carbono na matriz elastomérica estudada. Foram selecionados

para a pré-dispersão os componentes: enxofre, plastificante, *carbon black* e sílica. Analisando as caracterizações apresentadas acima referentes às configurações com diferentes metodologias de pré-dispersão, pode-se afirmar que a melhor amostra foi 60CB-2NTC/ENX, na qual o nanotubo de carbono foi pré-disperso em enxofre. Esta amostra manteve uma boa densidade de ligações cruzadas, assim como o seu valor de resiliência, dureza, tensão de ruptura, módulo a 300% e resistência ao rasgo, todos os valores comparáveis à referência. Além disso, como destaque, esta amostra resultou em um aumento de 20% de resistência ao desgaste pelo método do pino-tambor. Por este motivo, a metodologia escolhida para dar seguimento ao projeto foi a pré-dispersão em enxofre.

#### 5.3.4. Variação da concentração de nanotubos de carbono

Seguindo a estratégia de pesquisa, após a escolha da metodologia de pré-dispersão, optou-se por estudar a variação da concentração de nanotubos de carbono no nanocompósito final. Nesta etapa foram produzidas 5 configurações com diferentes concentrações da nanocarga pré-dispersa em enxofre. As concentrações foram 0,5 phr, 1 phr, 2 phr, 5 phr e 8 phr. A nomenclatura adotada para estas amostras está descrita na Tabela 16.

Tabela 16 - Nomenclaturas adotadas na etapa de variação da concentração de NTC.

<b>Configurações</b>	<b>CB N234 (phr)</b>	<b>NTC (phr)</b>	<b>Pré-dispersão</b>
<b>60CB-0,5NTC/ENX</b>	60	0,5	Enxofre
<b>60CB-1NTC/ENX</b>	60	1	Enxofre
<b>60CB-2NTC/ENX</b>	60	2	Enxofre
<b>60CB-5NTC/ENX</b>	60	5	Enxofre
<b>60CB-8NTC/ENX</b>	60	8	Enxofre

A densidade de ligações cruzadas das 5 configurações produzidas variando a concentração de nanotubo de carbono é apresentada na Tabela 17 para as mantas de 2 mm e 5 mm de espessura. A partir da análise dessas tabelas é possível inferir que a densidade de ligações cruzadas para todos os nanocompósitos, independentemente da concentração de nanotubos é um pouco menor que a da referência, para as duas espessuras apresentadas.

Tabela 17 - Resultados do ensaio de inchamento – variação da concentração de NTC.

Configurações	Densidade de ligações cruzadas ( $10^{-4}$ mol/cm <sup>3</sup> )			
	Manta de 2 mm		Manta de 5 mm	
	Valor médio	Desvio padrão	Valor médio	Desvio padrão
<b>REF</b>	133	3	130	4
<b>60CB-0,5NTC/ENX</b>	128	4	125	4
<b>60CB-1NTC/ENX</b>	122	3	125	3
<b>60CB-2NTC/ENX</b>	129	1	122	3
<b>60CB-5NTC/ENX</b>	121	2	115	5
<b>60CB-8NTC/ENX</b>	126	5	124	2

A fim de investigar os efeitos da variação da concentração da nanocarga na rigidez da borracha, o ensaio de resiliência foi realizado com as 5 novas configurações. Os resultados encontrados foram comparados com a REF, conforme mostra a Tabela 18.

Tabela 18 - Resultados do ensaio de resiliência – variação da concentração de NTC.

Configurações	Resiliência (%)	
	Valor médio	Desvio padrão
<b>REF</b>	36,6	1,5
<b>60CB-0,5NTC/ENX</b>	32,2	1,8
<b>60CB-1NTC/ENX</b>	36,3	0,8
<b>60CB-2NTC/ENX</b>	36,7	0,3
<b>60CB-5NTC/ENX</b>	34,3	0,9
<b>60CB-8NTC/ENX</b>	29,5	1,2

Ao se adicionar nanotubo de carbono ao composto de borracha até uma concentração de 2 phr, não há alteração significativa no valor de resiliência. Porém, o menor valor de resiliência foi apresentado para a configuração com 8 phr de NTC, com um valor igual a 29,5%. A observação da queda do valor resiliência da borracha ao atingir-se a concentração de 8 phr de nanocarga, indica que os nanotubos nesta concentração são capazes de aumentar a capacidade da borracha absorver a energia gerada por impactos. Essa capacidade pode ser considerada positiva, uma vez que permite que objetos, como o minério, sofram menos rebote sobre a correia transportadora.

Na Figura 69 estão apresentados os dados relacionados ao desempenho de cada configuração para o ensaio de dureza. Os resultados obtidos mostram que a concentração de nanotubos de

carbono pré-dispersos em enxofre apresenta acréscimo significativo da propriedade apenas para a concentração de 8 phr, e que para as demais composições a adição de nanotubos é indiferente para a dureza da borracha estudada.

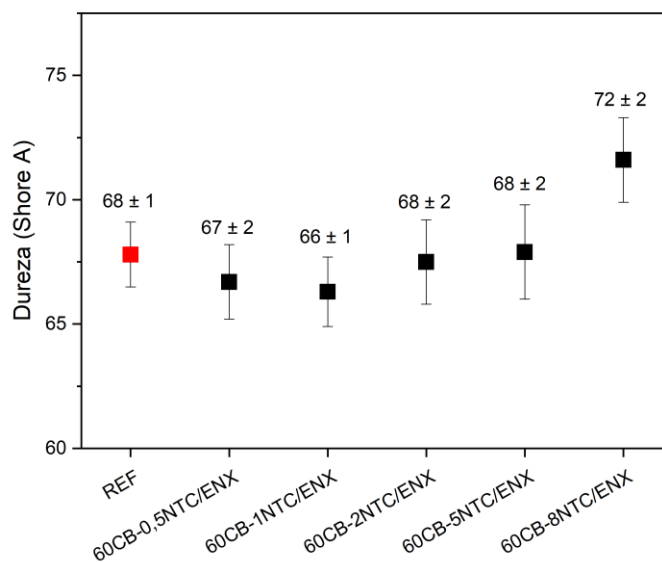


Figura 69 - Dureza (Shore A) – variação da concentração de NTC.

A Figura 70 apresenta as curvas representativas de cada configuração para o ensaio de resistência à tração. Nota-se um aumento da deformação de ruptura para todas as concentrações de NTC. A concentração de 8 phr foi a única que exibiu queda no valor médio de tensão de ruptura.

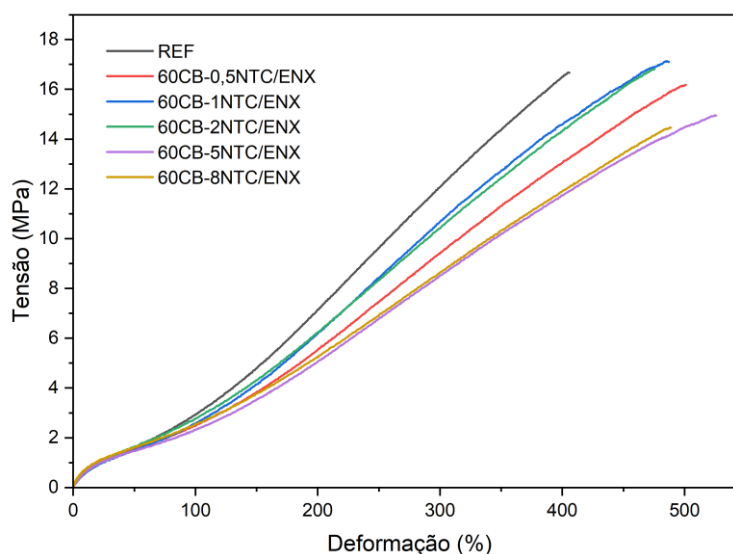


Figura 70 - Curvas de tensão-deformação – variação da concentração de NTC.

Os resultados detalhados na Tabela 19 mostram o impacto da concentração de nanotubos de carbono pré-dispersos em enxofre sobre as propriedades mecânicas dos nanocompósitos. As formulações com menores concentrações de nanotubo de carbono apresentaram tensões de ruptura similares ao valor de referência. Em contrapartida, as concentrações mais altas de 5 phr e 8 phr resultaram em tensões de ruptura menores (15,7 MPa e 14,5 MPa), sugerindo que a adição excessiva de NTC pode levar a uma redução na resistência à ruptura, possivelmente devido a problemas de aglomeração e dispersão insuficiente. A deformação de ruptura foi maximizada nas concentrações de 0,5 phr (509%) e 5 phr (528%), indicando que essas concentrações proporcionam maior elasticidade ao nanocompósito em comparação ao valor de referência (409%). O módulo a 300% para todos os nanocompósitos foi mais baixo que o valor da referência, o que era esperado, já que a deformação de ruptura foi maior para todos, tornando a borracha mais macia.

Tabela 19 - Tensão de ruptura, deformação de ruptura e módulo a 300% – variação da concentração de NTC.

Configurações	Tensão de Ruptura (MPa)		Deformação de Ruptura (%)		Módulo a 300% (MPa)	
	Valor médio	Desvio Padrão	Valor médio	Desvio Padrão	Valor médio	Desvio Padrão
<b>REF</b>	16,7	1,0	409	28	11,8	0,4
<b>60CB-0,5NTC/ENX</b>	16,1	1,0	509	31	9,3	0,9
<b>60CB-1NTC/ENX</b>	17,1	1,0	485	15	10,2	0,7
<b>60CB-2NTC/ENX</b>	16,9	0,5	467	20	10,8	0,4
<b>60CB-5NTC/ENX</b>	15,7	1,8	528	36	9,9	1,3
<b>60CB-8NTC/ENX</b>	14,5	1,0	507	24	8,2	0,7

A Figura 71 apresenta os resultados para o ensaio de resistência ao rasgo. Os valores para esta propriedade mecânica se mostraram inalterados ao se adicionar nanotubos de carbono, independentemente de sua concentração.

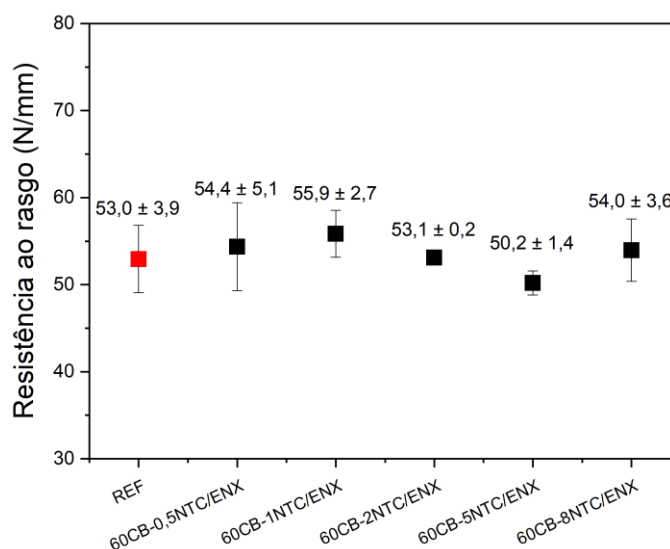


Figura 71 - Resistência ao rasgo – variação da concentração de NTC.

A perda volumétrica encontrada no ensaio de desgaste abrasivo do tipo pino-tambor pode ser observada na Figura 72. As análises estatísticas mostram que as configurações com 0,5, 1 e 8 phr de NTC não são estatisticamente diferentes da referência. As configurações contendo 2 e 5 phr de NTC são estatisticamente diferentes das demais, mas não entre si. Cabe ressaltar que o valor médio de perda de volume da configuração com 5 phr de NTC é o menor, com uma diminuição de 27% em relação à referência.

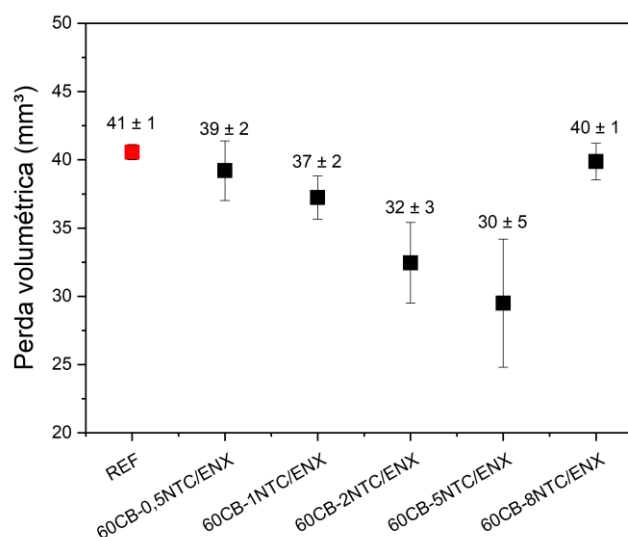


Figura 72 - Perda volumétrica por ensaio de pino-tambor – variação da concentração do NTC.

O estudo da variação na concentração de nanotubos de carbono pré-dispersos em enxofre mostrou que, em baixas e altas concentrações, como 0,5 phr, 1 phr e 8 phr, os nanocompósitos

não apresentaram desempenho satisfatório, mantendo valores semelhantes aos parâmetros observados na amostra de referência. A única exceção foi a deformação na ruptura, que aumentou em todos os nanocompósitos. Entre as configurações estudadas nesta etapa do projeto, o nanocompósito com 5 phr de nanotubos de carbono pré-dispersos em enxofre se destaca, exibindo a maior resistência ao desgaste abrasivo.

### 5.3.5. Estudo da formulação base

Para tentar otimizar ainda mais as propriedades do nanocompósito de borracha para cobertura superior de correias transportadoras, sentiu-se a necessidade de um estudo mais aprofundado sobre a influência da presença dos nanotubos de carbono na matriz elastomérica. Para tal, propôs-se uma formulação básica de composto de borracha para que este estudo pudesse ser conduzido. Esta formulação foi baseada na borracha do tipo EAS da Correias Mercúrio utilizada ao longo deste projeto, porém sem o uso das cargas convencionais como o *carbon black* e a sílica, principalmente. Foi necessário ajustar os demais componentes da borracha para obter um composto base que permitisse avaliar os efeitos da nanocarga isoladamente, sem a interferência das cargas de reforço convencionais. Para isso, também foram removidos os agentes de proteção e de processo normalmente empregados devido à presença excessiva dessas cargas. A formulação do composto de borracha usada nesta etapa está descrita na Tabela 20.

Tabela 20 - Formulação base.

<b>Componente</b>	<b>Concentração (phr)</b>
Borracha natural	40
Borracha sintética	60
ZnO	3
Estearina	1
TMTD	0,3
TBBS	1,4
DTDM	1
Enxofre	1,8
PVI	0,5

Como este ajuste também foi baseado em buscas de formulações encontradas na literatura, adotou-se o termo “LIT” na nomenclatura destas amostras, como apresentado na Tabela 21.

Tabela 21 - Nomenclaturas adotadas na etapa de formulação base.

<b>Configurações</b>	<b>CB N234 (phr)</b>	<b>NTC (phr)</b>	<b>Pré-dispersão</b>
<b>REF-LIT</b>	0	0	Enxofre
<b>LIT-1NTC/ENX</b>	0	1	Enxofre
<b>LIT-5NTC/ENX</b>	0	5	Enxofre
<b>LIT-8NTC/ENX</b>	0	8	Enxofre

Todos os nanocompósitos e borracha de referência desta etapa seguiram a metodologia de produção da mistura da borracha apresentada em 4.2.1. e tiveram o seu tempo de vulcanização ajustado segundo os valores encontrados no teste de reometria que se encontram no ANEXO 1. Ademais, os nanotubos de carbono para o estudo de formulação base foram pré-disperso em enxofre.

Os resultados comparativos para o ensaio de inchamento com tolueno para as mantas de 2 e 5 mm estão dispostos na Tabela 22 abaixo.

Tabela 22 - Resultados do ensaio de inchamento – formulação base

<b>Configurações</b>	<b>Densidade de ligações cruzadas (<math>10^{-4}</math> mol/cm<sup>3</sup>)</b>			
	<b>Manta de 2 mm</b>		<b>Manta de 5 mm</b>	
	<b>Valor médio</b>	<b>Desvio padrão</b>	<b>Valor médio</b>	<b>Desvio padrão</b>
<b>REF-LIT</b>	98	1	98	1
<b>LIT-1NTC/ENX</b>	98	2	96	1
<b>LIT-5NTC/ENX</b>	92	1	91	1
<b>LIT-8NTC/ENX</b>	93	1	89	1

Assim como ocorreu para a formulação comercial da borracha, boa parte dos nanocompósitos para a formulação base apresentaram densidade de ligações cruzadas abaixo da referência. Mais uma vez reforçando que os nanotubos de carbono parecem atrapalhar a formação de reticulações durante o processo de vulcanização. A densidade de ligações cruzadas para a REF-LIT é bem menor que a da REF, esse resultado se deve ao fato de que a formulação base não possui a grande quantidade de cargas convencionais presentes na formulação comercial. Por esse motivo, o inchamento com tolueno é bem maior na REF-LIT, pois esta borracha possui mais volume livre se comparada à REF. Como as equações utilizadas para o cálculo da densidade de ligações cruzadas no ensaio de intumescimento não consideram a presença de cargas, era esperado que houvesse variação nos resultados entre as amostras de referência.

Ainda assim, a comparação entre cada referência e seu respectivo nanocompósito permanece válida.

Os resultados encontrados no ensaio de resiliência estão dispostos na Tabela 23. Ao se comparar o valor de resiliência da REF com o da REF-LIT, nota-se um aumento de 50% no valor de resiliência para a REF-LIT. Essa discrepância é esperada, uma vez que a configuração REF-LIT não possui em sua composição cargas de reforço, como CB e sílica. Assim, a borracha simplificada é muito mais elástica e, conseqüentemente, tem maior capacidade de retornar energia cinética para o pêndulo do equipamento, por isso apresentou um valor de resiliência de 73%. Quanto às borrachas nanoaditivadas, foi observada uma variação significativa do valor da resiliência para uma concentração de NTC superior a 1 phr. O menor valor de resiliência foi encontrado para a configuração LIT-5NTC/ENX, com um valor médio de 63,3%, que representa uma queda de 13% de resiliência em relação à REF-LIT. A configuração LIT-8NTC/ENX manteve um valor parecido com a configuração LIT-5NTC/ENX.

Tabela 23 - Resultados do ensaio de resiliência – formulação base.

Configurações	Resiliência (%)	
	Valor médio	Desvio padrão
REF-LIT	73,0	0,1
LIT-1NTC/ENX	73,2	0,8
LIT-5NTC/ENX	63,3	0,6
LIT-8NTC/ENX	64,0	0,5

A observação acima corrobora com o argumento de que, para o ensaio de resiliência, a concentração ótima de nanocarga é a de 5 phr de NTC. A configuração LIT-5NTC/ENX, assim como a 60CB-5NTC/ENX, apresenta uma maior capacidade de absorver a energia de um impacto, ou seja, gera menor efeito de rebote.

Na Figura 73 estão os dados relacionados aos resultados para a dureza dos compósitos do estudo da formulação base. Os ensaios realizados indicam uma diminuição de dureza Shore A de todas as amostras analisadas quando comparadas à formulação comercial, conseqüência da retirada das cargas convencionais. Percebe-se também que para o estudo realizado, a adição de nanotubos não influenciou a dureza das amostras.

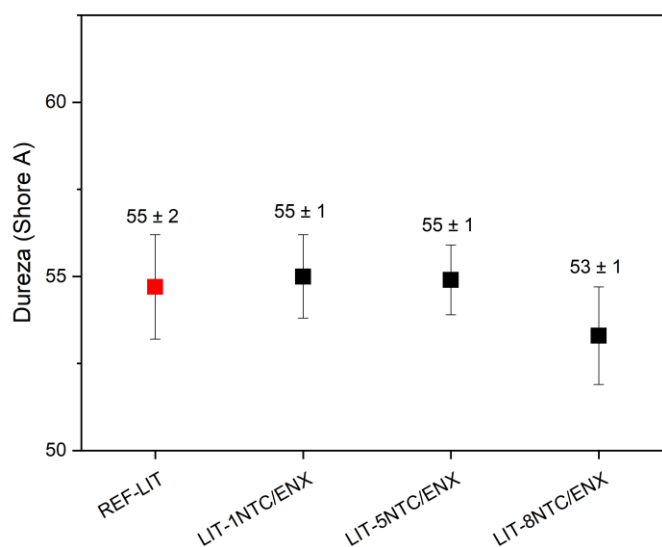


Figura 73 - Dureza (Shore A) – formulação base.

A Figura 74 apresenta as curvas representativas de cada configuração para o ensaio de resistência à tração. Nota-se, de forma geral, que com o aumento da concentração de nanotubos de carbono, o nanocompósito exibe um incremento tanto na resistência mecânica do material, quanto em sua elasticidade, com aumento em sua deformação máxima.

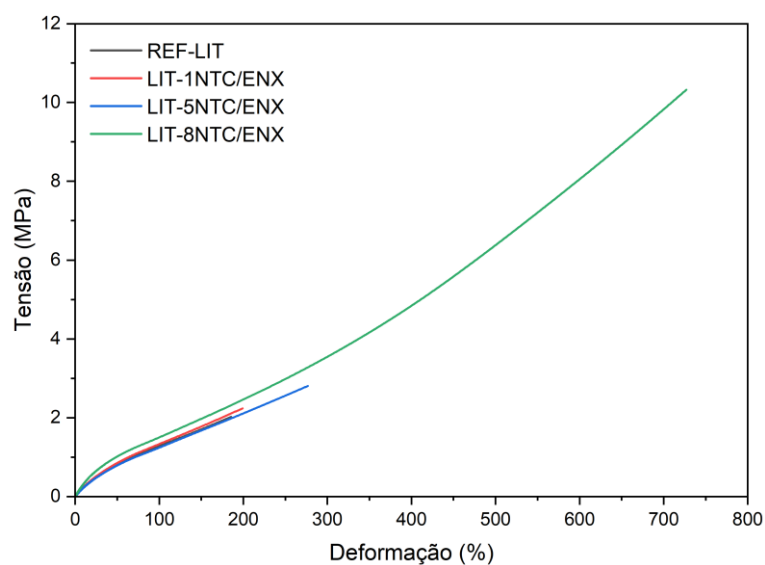


Figura 74 - Curvas de tensão-deformação – formulação base.

Os resultados obtidos no ensaio de tração estão detalhados na Tabela 24. Todos os valores são menores que aqueles encontrados para a formulação comercial, como esperado, devido à ausência das cargas de reforço convencionais.

Tabela 24 - Tensão de ruptura, deformação de ruptura e módulo a 100% – formulação base.

Configurações	Tensão de Ruptura (MPa)		Deformação de Ruptura (%)		Módulo a 100% (MPa)	
	Valor médio	Desvio Padrão	Valor médio	Desvio Padrão	Valor médio	Desvio Padrão
<b>REF-LIT</b>	2,0	0,3	190	42	1,3	0,4
<b>LIT-1NTC/ENX</b>	2,2	0,4	219	82	1,2	0,1
<b>LIT-5NTC/ENX</b>	2,8	0,5	267	68	1,3	0,1
<b>LIT-8NTC/ENX</b>	9,3	1,8	672	87	1,5	0,1

Para a concentração de 1 phr de NTC, o material apresenta um comportamento semelhante ao do material de referência. O aumento de concentração para 5 phr promove um aumento mais significativo, com valores superiores para a tensão de ruptura e deformação de ruptura, mas ainda bem próximos aos valores da REF-LIT. Para a tensão de ruptura, a fórmula com 8 phr de NTC apresentou um aumento de 365%, alcançando 9,3 MPa, em comparação com a borracha de referência, que exibiu 2,0 MPa. Esse aumento significativo na resistência à ruptura indica que uma alta concentração de NTC melhora consideravelmente a capacidade de resistir à ruptura, sugerindo um efeito reforçador positivo dos nanotubos. Em relação à deformação de ruptura, a formulação com 8 phr de NTC também demonstrou a maior deformação, com 672%, superando significativamente as outras concentrações e a fórmula de referência (190%). Já o módulo a 300% não apresentou diferenças significativas entre as amostras aqui estudadas. As tensões de ruptura e deformação de ruptura para estas amostras estão compiladas na Figura 75, na qual pode-se observar o ganho significativo de resistência à tração obtido com a inserção de nanotubos de carbono na matriz elastomérica.

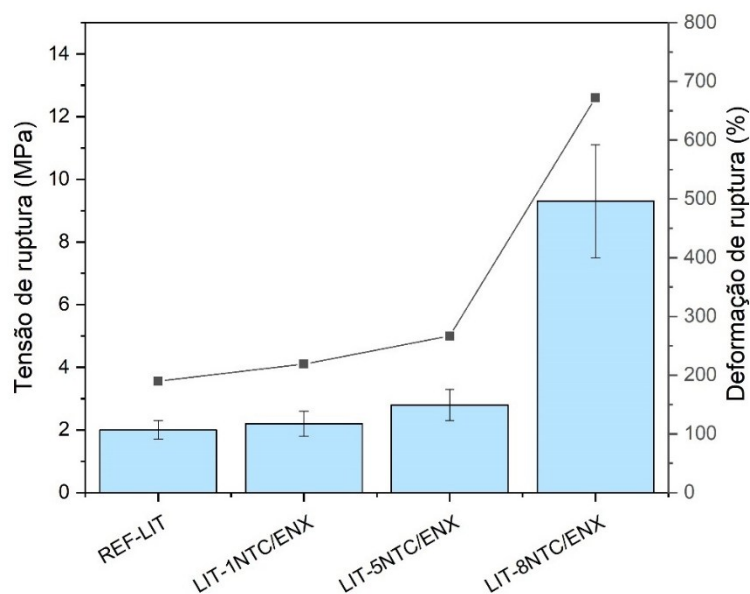


Figura 75 - Tensão de ruptura (barra azul) e deformação de ruptura (ponto preto) – formulação base.

A Figura 76 apresenta os resultados para o ensaio de resistência ao rasgo. A amostra REF-LIT apresenta uma resistência ao rasgo de 8 N/mm. Com a adição de 1 phr de NTC, a resistência ao rasgo permanece praticamente inalterada, com um valor de 7 N/mm, indicando que uma pequena quantidade de NTC não impacta esta propriedade. Ao aumentar a concentração para 5 phr de NTC, a resistência ao rasgo aumenta para 11 N/mm. Com 8 phr de NTC, a resistência ao rasgo atinge 14 N/mm, representando a maior melhoria entre as amostras. Esse aumento de 77% na resistência ao rasgo sugere que uma maior concentração de NTC resulta em um compósito mais reforçado, proporcionando melhor desempenho mecânico, para esta formulação de borracha.

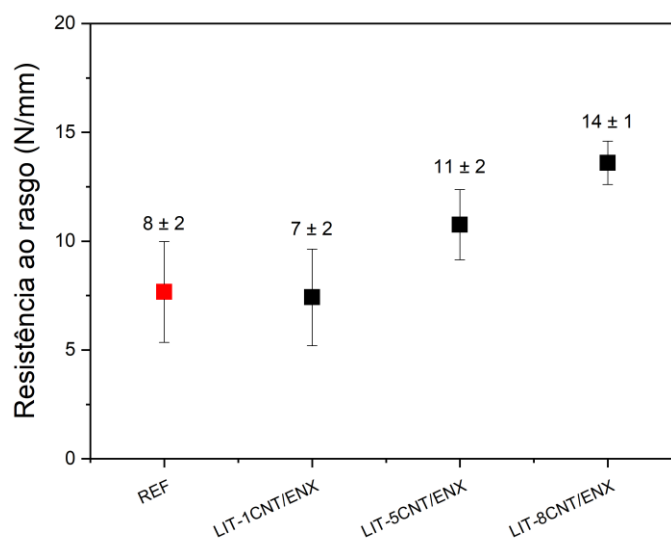


Figura 76 - Resistência ao rasgo – formulação base.

A Figura 77 apresenta os resultados para o ensaio de resistência ao desgaste abrasivo. A adição de NTC, em todas as concentrações, resultou em uma redução da perda volumétrica por ensaio de pino-tambor. Com apenas 1 phr de nanotubo de carbono, a borracha aumentou em 28% a sua resistência ao desgaste. Já com 5 phr de NTC, houve um ganho de 73% em relação à referência e com 8 phr de NTC, o nanocompósito com melhor desempenho de resistência ao desgaste abrasivo, apresentou 80% de ganho se comparado à referência.

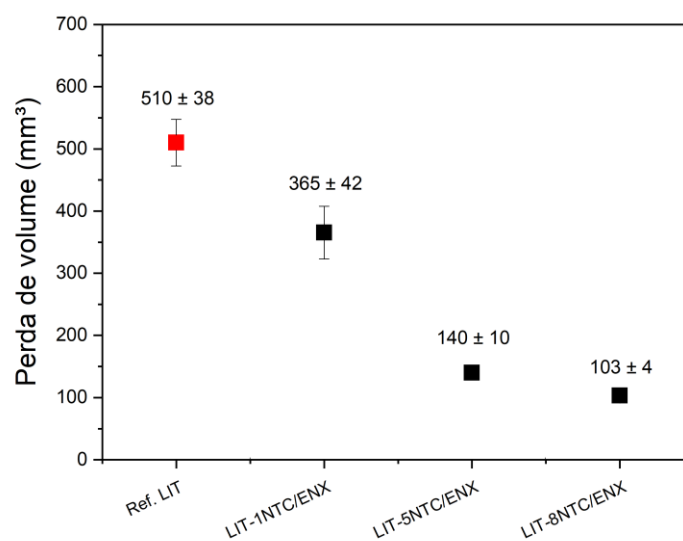


Figura 77 - Perda volumétrica por ensaio de pino-tambor – formulação base.

A partir do estudo da influência da adição de nanotubos de carbono pré-dispersos em enxofre em uma matriz elastomérica com formulação básica, sem a presença de cargas de reforço e outros aditivos industrialmente utilizados, foi possível confirmar o efeito de carga de reforço do nanomaterial de carbono. Observaram-se efeitos bastante positivos na presença de nanotubos de carbono nesses compósitos para todas as concentrações estudadas (1, 5 e 8 phr). Houve ganho nas propriedades de resiliência, resistência à tração, deformação na ruptura, resistência ao rasgo e resistência ao desgaste abrasivo. Destacando-se o nanocompósito contendo 8 phr de NTC (LIT-8NTC/ENX) com um ganho de 365% na tensão de ruptura no ensaio de tração, um ganho de 77% na resistência ao rasgo e um ganho de 80% na resistência ao desgaste abrasivo do tipo pino-tambor.

#### 5.4.6. Variação da concentração de *carbon black*

Tendo em vista a confirmação dada no estudo da formulação base de que a presença dos nanotubos de carbono na borracha pode resultar em compósitos com propriedades mecânicas melhoradas, foi questionada a presença excessiva de *carbon black* nos nanocompósitos de formulação comercial do tipo EAS. Para que os nanotubos de carbono possam transferir propriedades de interesse para a matriz elastomérica, pode ser necessário reduzir a quantidade de *carbon black* na sua formulação. Assim sendo, a estratégia de pesquisa que se seguiu propõe avaliar o efeito da substituição parcial de *carbon black* por nanotubos de carbono em nanocompósitos de borracha, mantendo a concentração de NTC fixa em 5 phr, pré-dispersa em enxofre. As concentrações de *carbon black* foram reduzidas de 60 phr para 45 phr, em decrementos de 5 phr. O objetivo é investigar como essa substituição afeta as propriedades mecânicas do nanocompósito.

As nomenclaturas usadas e concentrações de *carbon black* presentes nos nanocompósitos estudados nesta etapa estão descritas na Tabela 25.

Tabela 25 - Nomenclaturas adotadas na etapa de variação da concentração de CB.

Configurações	CB N234 (phr)	NTC (phr)	Pré-dispersão
60CB-5NTC/ENX	60	5	Enxofre
55CB-5NTC/ENX	55	5	Enxofre
50CB-5NTC/ENX	50	5	Enxofre
45CB-5NTC/ENX	45	5	Enxofre

Vale destacar que a configuração 60CB-5NTC/ENX precisou ser reprocessada para esta etapa de variação da concentração do CB, pois os demais nanocompósitos desta etapa foram produzidos com um novo lote de borracha sintética. Para tornar a comparação mais confiável, optou-se pelo reprocessamento dessa amostra. Dessa forma, alguns valores de caracterizações apresentados nesta etapa podem ser diferentes dos valores apresentados nas etapas anteriores.

O ensaio de intumescimento em tolueno foi realizado para os nanocompósitos desta etapa e podem ser vistos na Tabela 26 para as mantas de 2 e 5 mm. Para ambas as espessuras, a densidade de ligações cruzadas diminuiu com a diminuição da concentração de *carbon black* no composto de borracha. O *carbon black* preenche parte do volume livre da borracha, portanto na presença de uma menor quantidade desta carga, a amostra tende a inchar mais quando submersa em tolueno. Como discutido anteriormente, a equação usada para determinar a densidade de ligações cruzadas não leva em consideração a presença de cargas, o que explica o resultado encontrado.

Tabela 26 - Resultados do ensaio de inchamento – variação da concentração de CB.

Configurações	Densidade de ligações cruzadas ( $10^{-4}$ mol/cm <sup>3</sup> )			
	Manta de 2 mm		Manta de 5 mm	
	Valor médio	Desvio padrão	Valor médio	Desvio padrão
REF	133	3	130	4
60CB-5NTC/ENX	121	2	115	5
55CB-5NTC/ENX	115	3	112	23
50CB-5NTC/ENX	117	2	106	2
45CB-5NTC/ENX	109	1	104	3

Os resultados do ensaio de resiliência podem ser visualizados na Tabela 27. É possível observar que para todas as configurações houve uma queda do valor médio de resiliência em relação à REF, que tem uma carga de CB de 60 phr. Entretanto, o menor valor de resiliência foi encontrado para a configuração 60CB-5NTC/ENX, com uma queda de 33% no valor médio em relação à REF. Assim, à medida que a concentração de CB diminui, diminui-se também a magnitude da queda do valor médio de resiliência em relação à REF. Esse resultado sugere que há um possível sinergismo dos nanotubos e do CB em uma concentração de CB de 60 phr, propiciando uma queda de elasticidade da borracha. Esse sinergismo diminuiria o efeito rebote de energia cinética da borracha.

Tabela 27 - Resultados do ensaio de resiliência – variação da concentração de CB.

Configurações	Resiliência (%)	
	Valor médio	Desvio padrão
REF-CTNANO	36,6	1,5
60CB-5NTC/ENX	24,3	0,6
55CB-5NTC/ENX	31,2	2,5
50CB-5NTC/ENX	32,9	1,4
45CB-5NTC/ENX	35,4	1,0

Na Figura 78 estão apresentados os resultados do ensaio de dureza de cada configuração avaliada nesta etapa. Os resultados indicam um decréscimo na dureza de 5,4% e 6,4% para as formulações com 50 phr e 45 phr de *carbon black*, respectivamente. Já para as outras formulações, a variação de *carbon black* é indiferente em relação a dureza. A queda nos compostos com menor concentração de CB era esperado, já que esta carga de reforço confere rigidez à borracha.

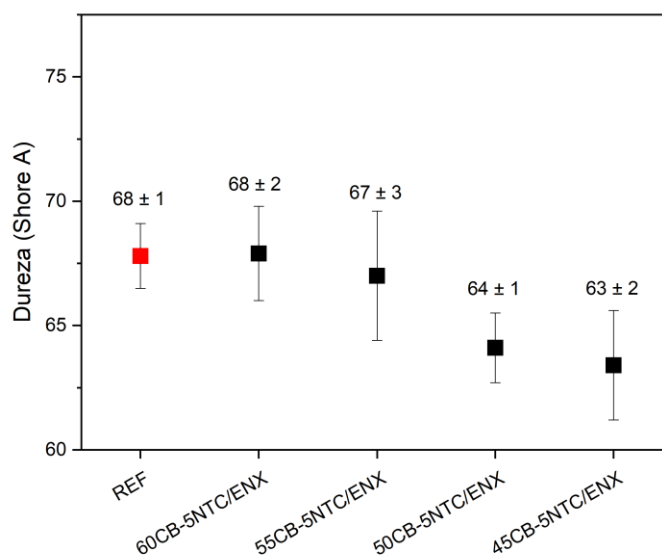


Figura 78 - Dureza (Shore A) – variação da concentração de CB.

A Figura 79 apresenta as curvas representativas de cada configuração para o ensaio de resistência à tração. Nota-se um aumento da deformação de ruptura para todas as formulações de nanocompósitos, com destaque para a formulação 50-CB-5NTC/ENX que também exibiu, de forma simultânea, um incremento no valor de tensão de ruptura.

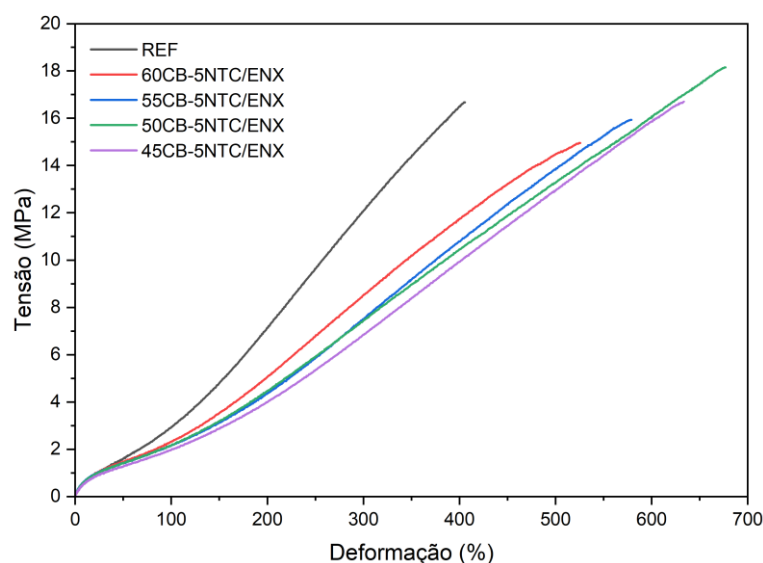


Figura 79 - Curvas de tensão-deformação – variação da concentração de CB.

Os parâmetros encontrados no ensaio de tração estão detalhados na Tabela 28. Em termos de tensão de ruptura, a formulação contendo 50 phr de *carbon black* apresentou o maior valor, com 18,0 MPa, indicando que a substituição parcial do *carbon black* por NTC pode melhorar a resistência à ruptura do nanocompósito. Quanto à deformação na ruptura, essa mesma formulação também se destacou, atingindo 662%, o que sugere que essa configuração oferece a melhor combinação entre resistência mecânica e elasticidade. As formulações com 55 phr e 45 phr de *carbon black* tiveram deformações de ruptura de 563% e 641%, respectivamente, ambas superiores à referência (409%). Isso sugere que a substituição de *carbon black* por NTC melhora a elasticidade do material, especialmente quando a concentração de *carbon black* é reduzida. O módulo a 300% diminui à medida que o *carbon black* é substituído pelo NTC, com a diminuição da concentração do CB, uma diminuição de rigidez da borracha é esperada.

Tabela 28 - Tensão de ruptura, deformação de ruptura e módulo a 300% – variação da concentração de CB.

Configurações	Tensão de Ruptura (MPa)		Deformação de Ruptura (%)		Módulo a 300% (MPa)	
	Valor médio	Desvio Padrão	Valor médio	Desvio Padrão	Valor médio	Desvio Padrão
REF	16,7	1,0	409	28	11,8	0,4
60CB-5NTC/ENX	15,7	1,8	528	36	8,7	0,2
55CB-5NTC/ENX	16,4	0,9	563	19	8,0	0,5
50CB-5NTC/ENX	18,0	0,3	662	16	7,5	0,2
45CB-5NTC/ENX	16,4	1,7	641	45	6,7	0,4

A Figura 80 resume o comportamento da tensão de ruptura e da deformação de ruptura no ensaio de tração para o estudo da variação da concentração de *carbon black*.

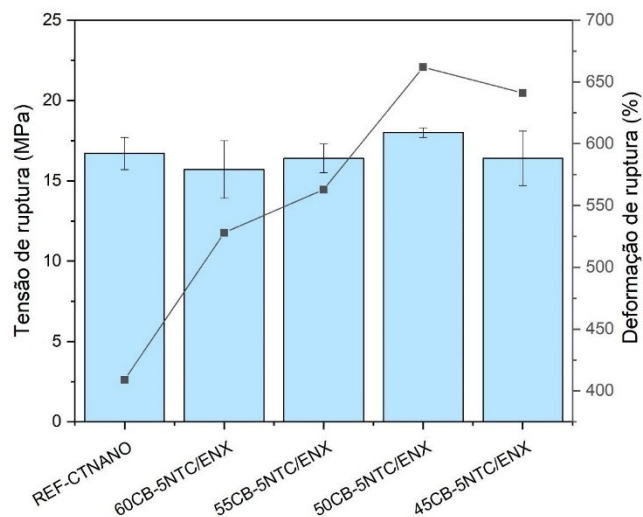


Figura 80 - Tensão de ruptura (barra azul) e deformação de ruptura (ponto preto) – variação da concentração de CB.

A Figura 81 apresenta os resultados para o ensaio de resistência ao rasgo. A amostra REF apresenta uma resistência ao rasgo de 53 N/mm. Entre as amostras com NTC, a resistência ao rasgo mais alta foi observada para a formulação com 60CB-5NTC/ENX, que atingiu 60 N/mm, indicando um aumento de 13% em relação à amostra de referência. Conforme a concentração de *carbon black* diminui, observa-se uma tendência de queda na resistência ao rasgo, sendo os valores de 51 N/mm para 55CB-5NTC/ENX, 52 N/mm para 50CB-5NTC/ENX e 52 N/mm para 45CB-5NTC/ENX. Isso sugere que a diminuição da concentração de CB enfraquece a resistência ao rasgo.

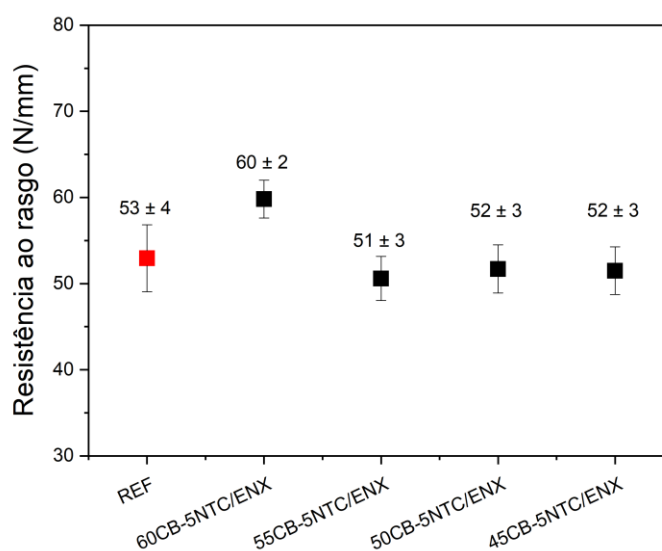


Figura 81 - Resistência ao rasgo – variação da concentração de CB.

A Figura 82 apresenta os resultados para o ensaio de resistência ao desgaste abrasivo utilizando-se o abrasímetro do tipo pino-tambor. Os valores de perda volumétrica mostram que apenas a amostra 50CB-5NTC/ENX apresentou um valor menor que o da referência. Representando um ganho de 10% em resistência ao desgaste pelo ensaio de pino-tambor.

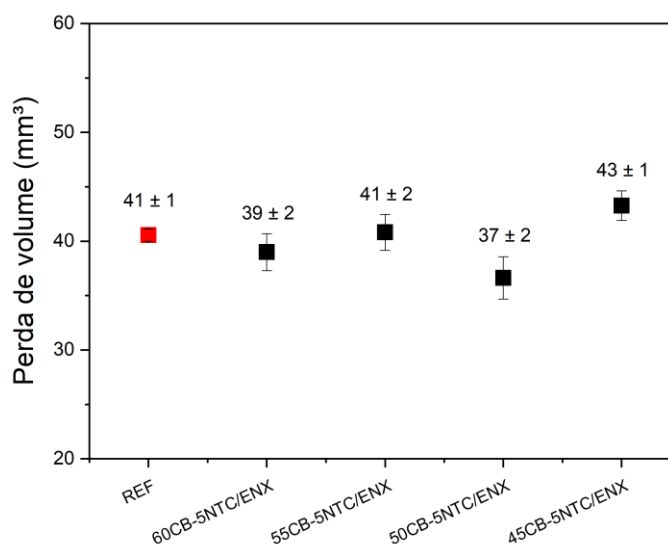


Figura 82 - Perda volumétrica por ensaio de pino-tambor – variação da concentração de CB.

O ensaio de abrasão com roda de borracha é particularmente relevante por reproduzir de forma mais fiel as condições de desgaste abrasivo observadas nas coberturas de correias transportadoras em operação. Por limitações técnicas, sua aplicação foi restrita apenas às

formulações com variação no teor de *carbon black*. Os valores de perda volumétrica obtidos encontram-se apresentados na Figura 83. Observa-se que as formulações contendo 50 phr e 55 phr de *carbon black* destacaram-se por aumentar a resistência ao desgaste abrasivo em 18% e 14%, respectivamente, se comparados à referência que possui 60 phr de *carbon black* N234 mas não possui adição de nanotubo de carbono. Esses resultados indicam que a substituição parcial do *carbon black* por NTC pode otimizar o desempenho da borracha em termos de resistência ao desgaste. Por outro lado, as formulações com 45 phr e 60 phr de *carbon black*, na presença de 5 phr de NTC, apresentaram quedas de 3% e 7% na resistência ao desgaste, sugerindo que existe uma faixa ideal para a concentração de *carbon black* quando combinado com NTC. Concentrações muito altas ou muito baixas de *carbon black* podem comprometer o equilíbrio entre as propriedades mecânicas e a resistência ao desgaste.

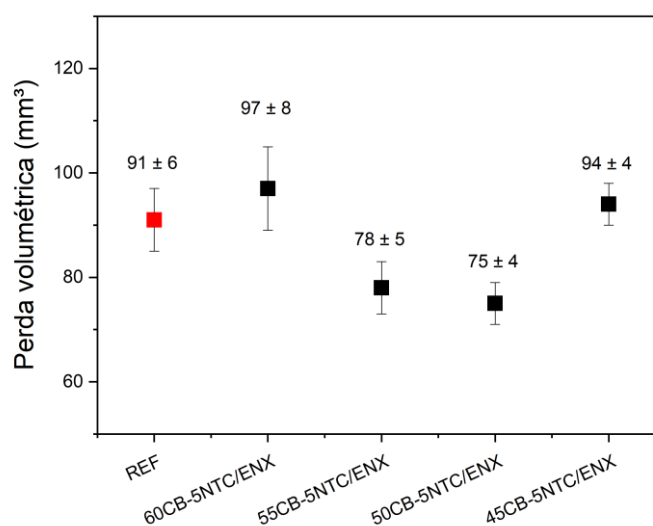


Figura 83 - Perda volumétrica por ensaio de roda de borracha – variação da concentração de CB.

Ao término de toda a estratégia de pesquisa adotada durante este projeto, que incluiu a validação da referência produzida em laboratório, a escolha do nanotubo de carbono como nanomaterial, a definição da metodologia de pré-dispersão em enxofre, a otimização da concentração de NTC (5 phr) e, por fim, a otimização do teor de *carbon black*, conclui-se que a formulação 50CB-5NTC/ENX foi a que apresentou as melhores propriedades de interesse. Este nanocompósito apresentou ganhos médios de 8% em resistência à tração, 10% de ganho em resistência ao desgaste abrasivo por pino-tambor e 18% de ganho em resistência ao desgaste por roda de borracha se comparado à borracha referência. Outros nanocompósitos também se destacaram

como o 60CB-2NTC/ENX e o 60CB-5NCT/ENX, com ganhos nas principais propriedades estudadas como mostrado na Tabela 29. Tais ganhos são dificilmente alcançados em formulações de borrachas complexas, como a utilizada nesta tese de doutorado (He et al., 2017b). Além disso, esse nível de melhoria pode ser considerado expressivo em uma perspectiva industrial, visto que um aumento de aproximadamente 18% na resistência ao desgaste representaria uma economia substancial em termos de paradas e manutenções.

Tabela 29 - Ganhos médios em propriedades de interesse dos nanocompósitos que mais se destacaram.

Configuração	Resistência à tração	Resistência ao rasgo	Resistência ao desgaste abrasivo	
			Pino-tambor	Roda de borracha
50CB-5NTC/ENX	8%	0%	10%	18%
60CB-2NTC/ENX	0%	0%	20%	/
60CB-5NTC/ENX	0%	7%	13%	0%

O estudo da formulação base foi fundamental para embasar discussões teóricas e técnicas e orientar as estratégias de aprimoramento dos nanocompósitos. Verificou-se que os ganhos normalmente observados em nanocompósitos com matrizes simplificadas não se reproduzem com a mesma intensidade em formulações comerciais mais complexas. Ficou evidente o desafio de promover melhorias em compostos de borracha que já apresentam elevada resistência mecânica, em razão da presença de cargas de reforço convencionais, por meio da incorporação de nanomateriais de carbono. Ainda assim, a metodologia adotada permitiu alcançar avanços significativos nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos de borracha com formulação comercial para aplicação em correias transportadoras de minério.

Apesar de algumas limitações deste estudo, como restrição à escala laboratorial, a ausência de testes em campo e estudo de viabilidade técnica e econômica, por exemplo. Os resultados obtidos nesta tese mostram-se relevantes para o contexto de aplicação industrial, evidenciando benefícios como aumento da durabilidade das coberturas externas de correias transportadoras de minério, a redução de custos de manutenção e a melhoria da eficiência operacional. Além disso, o trabalho contribui para o avanço do estado da arte, considerando a escassez de estudos e publicações sobre nanocompósitos de borracha com formulações complexas que incluem múltiplos aditivos e cargas de reforço micrométricas.

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esta tese teve como objetivo o desenvolvimento de nanocompósitos de borracha voltados para aplicação em coberturas superiores de correias transportadoras, com foco na melhoria simultânea das resistências ao desgaste abrasivo e ao rasgo. Para isso, foram incorporados nanomateriais de carbono, como nanotubos de carbono e óxido de grafeno reduzido, em formulações comerciais de borracha, por meio de metodologias específicas de pré-dispersão.

Ao longo do projeto, foi validada uma formulação referência produzida em laboratório, que serviu como base comparativa para a avaliação dos compósitos modificados. A estratégia experimental envolveu a escolha criteriosa das nanocargas, a otimização das metodologias de incorporação, a definição da concentração ideal de reforço e a avaliação das propriedades mecânicas e tribológicas dos materiais obtidos.

Os resultados indicaram que a formulação 50CB-5NTC/ENX apresentou o melhor desempenho global entre os nanocompósitos desenvolvidos. Essa formulação obteve ganhos médios de 8% em resistência à tração, 10% em resistência ao desgaste abrasivo por pino-tambor e 18% em resistência ao desgaste por roda de borracha, em comparação à borracha referência. Outras formulações, como a 60CB-2NTC/ENX e a 60CB-5NCT/ENX, também se destacaram por melhorias significativas nas principais propriedades estudadas.

O equilíbrio entre desempenho mecânico e resistência ao desgaste alcançado nos nanocompósitos mais promissores demonstra o potencial técnico da aplicação de nanomateriais de carbono em coberturas de correias transportadoras, representando uma solução inovadora para aumentar a durabilidade e a confiabilidade desses equipamentos na indústria mineral. Os resultados obtidos abrem perspectivas para estudos futuros envolvendo a escalabilidade do processo, o desempenho em condições reais de operação e a avaliação do custo-benefício industrial das formulações desenvolvidas.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos, algumas direções podem ser exploradas em estudos futuros:

- Avaliação de novas rotas de pré-dispersão, utilizando diferentes agentes carreados, a fim de melhorar ainda mais a dispersão e interação das nanocargas com a matriz polimérica.
- Investigação de outras formulações de borracha, incluindo diferentes proporções e tipos de elastômeros para ampliar a aplicabilidade dos nanocompósitos a diferentes condições operacionais.
- Estudos de envelhecimento acelerado, visando compreender o desempenho dos nanocompósitos em condições reais de uso prolongado.
- Análise de custo-benefício e viabilidade de escalonamento industrial, considerando aspectos técnicos, econômicos e ambientais.
- Aplicação dos nanocompósitos em protótipos de correias transportadoras reais, para validação do desempenho em campo e comparação com produtos comerciais já consolidados.

## REFERÊNCIAS

- AMURIN, Leice Gonçalves *et al.* Ultrahigh molecular weight polyethylene-reduced graphene oxide composite scaling up to produce wear resistant plates. **Frontiers in Carbon**, v. 2, n. November, p. 1–12, 2023.
- ARICO, A. S. *et al.* FTIR spectroscopic investigation of inorganic fillers for composite DMFC membranes. **Electrochemistry Communications**, v. 5, n. 10, p. 862–866, 2003.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 6177 Transportadores contínuos - Transportadores de correia - Terminologia**. p. 1–32, 1999.
- AVOURIS, Phaedon; DIMITRAKOPOULOS, Christos. Graphene: synthesis and applications. **Materials Today**, v. 15, n. 3, p. 86–97, 2012.
- BAKSHI, S. R.; LAHIRI, D.; AGARWAL, A. Carbon nanotube reinforced metal matrix composites - A review. **International Materials Reviews**, v. 55, n. 1, p. 41–64, 2010.
- BAO, Lixia *et al.* Synthesis and self-assembly behavior of a biodegradable and sustainable soybean oil-based copolymer nanomicelle. **Nanoscale Research Letters**, v. 9, n. 1, p. 391, 2014.
- BHATTACHARYYA, Sanjib *et al.* Improving reinforcement of natural rubber by networking of activated carbon nanotubes. **Carbon**, v. 46, n. 7, p. 1037–1045, 2008.
- BHUYAN, Md Sajibul Alam *et al.* Synthesis of graphene. **International Nano Letters**, v. 6, n. 2, p. 65–83, 2016.
- BOKOBZA, L. Multiwall carbon nanotube-filled natural rubber: electrical and mechanical properties. **Express Polymer Letters**, v. 6, n. 3, p. 213–223, 2012.
- BOKOBZA, Liliane. Mechanical and Electrical Properties of Elastomer Nanocomposites Based on Different Carbon Nanomaterials. **C**, v. 3, n. 4, p. 10, 2017.
- BOKOBZA, Liliane. Natural rubber nanocomposites: A review. **Nanomaterials**, v. 9, n. 1, 2019.
- BURFIELD, David R. Comparative d.s.c, studies of the crystallization of natural rubber and its synthetic analogues. **Polymer**, v. 25, p. 1823–1826, 1984.
- CALLISTER, William D. **Ciência dos Materiais-Callister-7ª Edição PT-BR.pdf**, 2008.
- CARNIZELLO, Daniel Cardoso. **Transportador de correia: componentes e cálculos básicos para seu dimensionamento**. [S.l.]: UNESP, 2011.
- JOURIS, Carolina Ferreira de Matos; ZARBIN, Aldo José Gorgatti; GALEMBECK, Fernando. Nanostructures and compatibility in rubber nanocomposites containing carbon nanofillers. In: **CARBON-BASED nanofillers and their rubber nanocomposites: fundamentals and**

**applications.** Amsterdã: Elsevier, 2019. Disponível em: 20.500.12733/29202. Acesso em: 9 nov. 2025.

CASTRO, Willian. **Correia Transportadora – Histórico e características construtivas: coberturas e carcaça.** Disponível em: <<https://www.linkedin.com/pulse/correia-transportadora-historico-e-caracteristicas-carcaça-castro/?originalSubdomain=pt>>.

CEMA. **Belt Conveyors for Bulk Materials.** Sixth ed. Florida, USA: ASSOCIATION., CEMA – CONVEYOR EQUIPMENT MANUFACTURERS, 2007.

CHARLIER, J. C. Defects in carbon nanotubes. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, n. 12, p. 1063–1069, 2002.

CHEN, Li; PANG, Xiujiang; KANG, Yi. Comparison between the effects of partial replacement of carbon black by carbon nanotubes and graphene on the performances of natural rubber composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 139, n. 12, p. 1–8, 2021.

CHEN, Wenbao *et al.* Synthesis of microcapsules with polystyrene/ZnO hybrid shell by Pickering emulsion polymerization. **Colloid and Polymer Science**, v. 288, n. 14, p. 1393–1399, 2010.

CHOU, Chuen Shii; LIU, Ching Liang; TSENG, Chun Sheng. Optimum conditions for field vulcanizing a fabric conveyor belt with a better capability of elongation. **Materials and Design**, v. 34, December 2009, p. 279–284, 2012.

CIESIELSKI, Andrew. **An introduction to rubber technology.** Shropshire: Rapra Technology Limited, 1999a.

CIESIELSKI, Andrew. **An introduction to rubber technology.** Shropshire: Rapra Technology Limited, 1999b.

COELHO, André M. **O que são nanotubos de carbono?** Disponível em: <<https://www.tecnologiae.com.br/nanotubos-carbono/>>.

CORAN, A. Y. **Vulcanization.** [S.l.]: Elsevier Inc., 2013a.

CORREIAS MERCÚRIO. **Linha completa de coberturas.** Disponível em: <<https://www.correiasmercurio.com.br/coberturas/>>.

CRUZ, Dennis Coelho. **Desgaste por abrasão de poliuretano utilizado na indústria minero-metalúrgica.** [S.l.]: UFOP-CETEC-UEMG, 2006.

DAI, Zhongming *et al.* Preparation and properties of high-performance polyethersulfone composites reinforced by modified silicon nitride. **High Performance Polymers**, v. 24, p. 609–615, 1 nov. 2012.

DANIELLE GALIANI, P. *et al.* Studies on thermal-oxidative degradation behaviours of raw natural rubber: PRI and thermogravimetry analysis. **Plastics, Rubber and Composites**, v. 42, n. 8, p. 334–339, out. 2013.

DE FALCO, A. *et al.* Accelerator adsorption onto carbon nanotubes surface affects the vulcanization process of styrene–butadiene rubber composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 113, n. 5, p. 2851–2857, 5 set. 2009.

DELOGU, Francesco; GORRASI, Giuliana; SORRENTINO, Andrea. Fabrication of polymer nanocomposites via ball milling: present status and future perspectives. **Progress in Materials Science**, v. 86, p. 75–126, 2017.

DIAS, Marcos L. *et al.* Thermal and crystallization behaviour of epoxidized high cis-polybutadiene rubber. **Journal of Rubber Research**, v. 22, n. 4, p. 195–201, dez. 2019.

DÍEZ-PASCUAL, Ana Maria. Chemical functionalization of carbon nanotubes with polymers: a brief overview. **Macromol**, v. 1, n. 2, p. 64–83, 2021.

FAINLEIB, Alexander *et al.* Degradation of non-vulcanized natural rubber - renewable resource for fine chemicals used in polymer synthesis. **Polímeros**, v. 23, n. 4, p. 441–450, 2013.

FERRARO, Giovanni *et al.* Multiscale characterization of some commercial carbon blacks and diesel engine soot. **Energy and Fuels**, v. 30, n. 11, p. 9859–9866, 17 nov. 2016.

FONSECA, Marcos Cordeiro. **Verificação à fadiga de suportes de apoio soldados de um transportador de correia de alto forno**. [S.l.]: Universidade Federal de Ouro Preto, 2017.

FROGLEY, Mark D.; RAVICH, Diana; WAGNER, H. Daniel. Mechanical properties of carbon nanoparticle-reinforced elastomers. **Composites Science and Technology**, v. 63, n. 11, p. 1647–1654, 2003.

GEIM, Andre K. Nobel Lecture: random walk to graphene. **Reviews of Modern Physics**, v. 83, n. 3, p. 851–862, 2011.

GRISON, ÉLYO CAETANO. **Borrachas e seus aditivos**. [S.l.: S.n.].

GUASTALA, Fábio Arielo. **Estudo do efeito da degradação térmica nas propriedades mecânicas de correias transportadoras operando em alta temperatura**. [S.l.]: UFOP – CETEC – UEMG, 2013.

GUO, Hao *et al.* Enhanced fatigue and durability of carbon black/natural rubber composites reinforced with graphene oxide and carbon nanotubes. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 223, n. November 2019, p. 106764, 2020.

HAMADA, Noriaki; SAWADA, Shin Ichi; OSHIYAMA, Atsushi. New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules. **Physical Review Letters**, v. 68, n. 10, p. 1579–1581, 1992.

HASHIM, A. S. *et al.* **The effect of bis(3-triethoxysilylpropyl) tetrasulfide on silica reinforcement of styrene-butadiene rubber**. [S.l.: S.n.].

HE, Yan *et al.* The role of carbon nanotubes in promoting the properties of carbon black-filled natural rubber/butadiene rubber composites. **Results in Physics**, v. 7, p. 4352–4358, 2017.

HEIDEMAN, Geert *et al.* Activators in accelerated sulfur vulcanization. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 77, n. 3, p. 512–541, 1 jul. 2004.

HOEFLING, Alexander; LEE, Young Joo; THEATO, Patrick. Sulfur-based polymer composites from vegetable oils and elemental sulfur: a sustainable active material for li–batteries. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 218, n. 1, 1 jan. 2017.

HUANG, Xiao *et al.* Graphene-based electrodes. **Advanced Materials**, v. 24, n. 45, p. 5979–6004, 2012.

HUMMERS, William S.; OFFEMAN, Richard E. Preparation of graphitic oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339, 1958.

HUSSAIN, Farzana *et al.* Review article: Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: An overview. **Journal of Composite Materials**, v. 40, n. 17, p. 1511–1575, set. 2006.

IJIMA, Sumio. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56–58, 1991.

IVANOSKA-DACIKJ, Aleksandra; BOGOEVA-GACEVA, Gordana. **Fabrication methods of carbon-based rubber nanocomposites**. [S.l.]: Elsevier Inc., 2019.

JEWELL, Catherine. **Graphenel: pioneira na produção de grafeno no Vietnã**. Disponível em: <[https://www.wipo.int/wipo\\_magazine/pt/2021/03/article\\_0005.html](https://www.wipo.int/wipo_magazine/pt/2021/03/article_0005.html)>.

JIMENEZ-CERVANTES, Edgar *et al.* Graphene-based materials functionalization with natural polymeric biomolecules. **Recent Advances in Graphene Research**, 2016.

JONG, L. Improved mechanical properties of silica reinforced rubber with natural polymer. **Polymer Testing**, v. 79, 1 out. 2019.

JURABLU, S.; FARAHMANDJOU, M.; FIROOZABADI, T. P. Sol-gel synthesis of zinc oxide (zno) nanoparticles: study of structural and optical properties. **Journal of Sciences, Islamic Republic of Iran**, v. 26, n. 3, p. 281–285, 2015.

JYOTI, Jeevan; SINGH, Bhanu Pratap. A review on 3D graphene–carbon nanotube hybrid polymer nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 56, n. 31, p. 17411–17456, 2021.

K. S. NOVOSELOV, A. K. GEIM, S. V. MOROZOV, D. JIANG, Y. ZHANG, S. V. DUBONOS, I. V. GRIGORIEVA, A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, p. 666–669, 2004.

KANIYOOR, Adarsh; RAMAPRABHU, Sundara. A Raman spectroscopic investigation of graphite oxide derived graphene. **AIP Advances**, v. 2, n. 3, 1 set. 2012.

KIM, Yong Jae *et al.* Impact of synthesis routes on the chemical, optical, and electrical properties of graphene oxides and its derivatives. **Current Applied Physics**, v. 15, n. 11, p. 1435–1444, 2015.

LAI, Sun-Mou *et al.* Effect of pyrolysis carbon black from waste tires on the properties of styrene–butadiene rubber compounds. **Polymers and Polymer Composites**, v. 29, n. 2, p. 75–86, 4 fev. 2020.

LI, Chengpeng *et al.* Studies on the properties and the thermal decomposition kinetics of natural rubber prepared with calcium chloride. **E-Polymers**, 1 ago. 2010.

LI, Hengyi *et al.* Toughening rubbers with a hybrid filler network of graphene and carbon nanotubes. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 44, p. 22385–22392, 2015.

LIU, Xiaorong *et al.* Reinforcement of interfacial and bonding strength of soybean meal-based adhesive via kenaf fiber–CaCO<sub>3</sub> anchored N-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide. **Composites Part B: Engineering**, v. 155, p. 204–211, 2018.

LÓPEZ-MANCHADO, M. A. *et al.* Dynamic mechanical and raman spectroscopy studies on interaction between single-walled carbon nanotubes and natural rubber. **Appl. Polym. Sci.**, v. 92, p. 3394–3400, 2004.

MÁRIO CAETANO. **CTBORRACHA**. Disponível em: <<https://ctborrachas.com>>.

MAZURKIEWICZ, Dariusz. Analysis of the ageing impact on the strength of the adhesive sealed joints of conveyor belts. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 208, n. 1–3, p. 477–485, 2008.

MERRIMAN, Stephen *et al.* Simultaneous determination of additive concentration in rubber using ATR-FTIR spectroscopy. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 281, 15 nov. 2022.

MILOSAVLJEVIĆ, Milutin M. *et al.* Sinteza tetraalkiltiuram-disulfida primenom različitih oksidacionih sredstava u reciklovanoj smeši rastvarača. **Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly**, v. 18, n. 1, p. 73–81, 2012.

MWAFY, Eman A. *et al.* High uv-shielding performance of zinc oxide/high-density polyethylene nanocomposites. **Spectroscopy Letters**, v. 48, n. 9, p. 646–652, 21 out. 2015.

NABIL, H.; ISMAIL, H.; AZURA, A. R. Optimisation of accelerators and vulcanising systems on thermal stability of natural rubber/recycled ethylene–propylene–diene–monomer blends. **Materials & Design**, v. 53, p. 651–661, 2014.

NJEUMEN NKAYEM, Dalisiane Elodie *et al.* Rheological and thermal properties of purified raw natural rubber. **Journal of Rubber Research**, v. 24, n. 5, p. 709–717, 2021.

NOVOSELOV, K. S. Nobel Lecture: Graphene: materials in the flatland. **Reviews of Modern Physics**, v. 83, n. 3, p. 837–849, 2011.

OLIVEIRA, Ricardo Esplugas de. **Fulereno: a molécula em forma de bola de futebol**. Disponível em: <<https://sci-culture.com/br/quimica/fulereno.html>>.

PIMENTA, Marcos A.; GERACITANO, Laura A.; FAGAN, Solange B. History and national initiatives of carbon nanotube and graphene research in Brazil. **Brazilian Journal of Physics**, v. 49, n. 2, p. 288–300, 2019.

PIRITYI, Dávid Zoltán; BÁRÁNY, Tamás; PÖLÖSKEI, Kornél. Hybrid reinforcement of styrene-butadiene rubber nanocomposites with carbon black, silica, and graphene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 139, n. 32, p. 1–13, 2022.

POLACCO, Giovanni; FILIPPI, Sara. Vulcanization accelerators as alternative to elemental sulfur to produce storage stable SBS modified asphalts. **Construction and Building Materials**, v. 58, p. 94–100, 15 maio 2014.

RAHIMI, A.; MASHAK, A. Nanocompósitos multifuncionais de látex de borracha natural e nanoestruturas de carbono. **Plastics, Rubber and Composites**, v. 42, n. 6, p. 223–230, 2013.

RAO, C. N. R. *et al.* Graphene: the new two-dimensional nanomaterial. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 48, n. 42, p. 7752–7777, 2009.

RATHINAVEL, S.; PRIYADHARSHINI, K.; PANDA, Dhananjaya. A review on carbon nanotube: an overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 268, n. December 2020, p. 115095, 2021.

REIS, T. M. C. dos *et al.* **Processo de obtenção de óxido de grafeno e produto**. Brasil INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial, , 2020.

RESENDE, Paulo Tarso Vilela de *et al.* **Custos logísticos no Brasil**. [S.l.: S.n.].

ROBERTSON, Christopher G.; HARDMAN, Ned J. Nature of carbon black reinforcement of rubber: Perspective on the original polymer nanocomposite. **Polymers**, v. 13, n. 4, p. 1–28, 2021.

ROCHA, E. C. **Tecnologia dos elastômeros**. São Leopoldo: [S.n.].

RODGERS, Brendan; WADDELL, Walter. **The Science of Rubber Compounding**. Fourth Edi ed. [S.l.]: Elsevier Inc., 2013a.

RODGERS, Brendan; WADDELL, Walter. **The Science of Rubber Compounding**. Fourth Edi ed. [S.l.]: Elsevier Inc., 2013b.

ROMERO, A. *et al.* Comparative study of different scalable routes to synthesize graphene oxide and reduced graphene oxide. **Materials Chemistry and Physics**, v. 203, p. 284–292, 2018.

SADASIVUNI, Kishor Kumar *et al.* Evolution from graphite to graphene elastomer composites. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 4, p. 749–780, 2014.

SAITO, R. *et al.* Electronic structure of chiral graphene tubules. **Applied Physics Letters**, v. 60, n. 18, p. 2204–2206, 1992.

SANTHOSH APREM, Abi. **Recent developments in crosslinking of elastomers.** [S.l.: S.n.].

SHARMA, Raghunandan; BENJWAL, Poonam; KAR, Kamal K. **Carbon nanotubes: synthesis, properties and applications.** [S.l.: S.n.].

SILVA, G. G. *et al.* **Processo de obtenção de nanotubos de carbono funcionalizados, produtos e uso.** Brasil INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial, 2016.

SRIVASTAVA, Suneel Kumar; MISHRA, Yogendra Kumar. Nanocarbon reinforced rubber nanocomposites: detailed insights about mechanical, dynamical mechanical properties, payne, and mullin effects. **Nanomaterials**, v. 8, n. 11, p. 1–56, 2018.

SRIVASTAVA, Vivek K. *et al.* Synthesis and utilization of epoxidized polybutadiene rubber as an alternate compatibilizer in green-tire composites. **International Journal of Industrial Chemistry**, v. 8, n. 4, p. 411–424, 2017.

STEUDEL, Ralf *et al.* Homolytic dissociation of the vulcanization accelerator tetramethylthiuram disulfide (TMTD) and structures and stabilities of the related radicals Me<sub>2</sub>NCSn• (n = 1-4). **Journal of Organic Chemistry**, v. 71, n. 25, p. 9302–9311, 8 dez. 2006.

SU, Lin *et al.* Development of nitrile rubber/eucommia ulmoides gum composites for controllable dynamic damping and sound absorption performance. **RSC Advances**, v. 12, n. 33, p. 21503–21511, 2 ago. 2022.

SUI, Jinyong *et al.* Effects of carbon nanotubes and graphene on the structure and properties of natural rubber. **Polimery/Polymers**, v. 66, n. 4, p. 217–223, 2021.

SUKATTA, Udomlak *et al.* Prospects for rambutan peel extract as natural antioxidant on the aging properties of vulcanized natural rubber. **SPE Polymers**, v. 2, n. 3, p. 199–209, 5 jul. 2021.

SWINDERMAN, R. Todd *et al.* **Foundations - guia prático para um controle mais limpo, seguro e produtivo de pó e material a granel.** 4 ed. Illinois: Martin Engineering, Ltda, 2009.

TAREEN, Muhammad Humble K *et al.* Effects of carbon black on epoxidized natural rubber composites: Rheological, abrasion, and mechanical study. **Journal of Composite Materials**, v. 56, n. 29, p. 4473–4485, 17 out. 2022.

TOLEDO, Willian de Castro. **Correia transportadora: fabricação e especificação técnica.** Disponível em: <<https://www.jwservice.com.br/noticias/correia-transportadora-processo-de-fabricacao/>>. Acesso em: 16 mar. 2022.

VALENCIA, Jesús Andrés Nuncira. **Síntese e estabilidade coloidal de nanofluidos (NF) aquosos de óxido de grafeno (GO) e propriedades reológicas de NF aquosos de poliacrilamida - GO.** 2017. 107 f. Dissertação - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017. Disponível em: <https://repositorio.ufmg.br/items/bf7664ca-23f5-4798-a2a0-dc375b594afe>. Acesso em: 09 novembro 2025.

VALÊNCIO, Nelson. **Quanto custa parar uma correia transportadora em mineração?** Disponível em: <<https://infraroi.com.br/quanto-custa-parar-uma-correia-transportadora-em-mineracao/>>. Acesso em: 11 mar. 2020.

VAN BEILEN, Jan B.; POIRIER, Yves. Establishment of new crops for the production of natural rubber. **Trends in Biotechnology**, nov. 2007.

VELOSO, Ricardo Campos. **Modelagem de curvas de degradação de correias transportadoras com base em covariáveis inerentes ao processo de mineração**. 2014. 184 f. Tese - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014. Disponível em: <https://bibliotecadigital.ufrgs.br/handle/10183/75/browse?type=author&value=Veloso%2C+Ricardo+Campos>. Acesso em: 09 novembro 2025.

VILAR, Walter. **Livro química e tecnologia dos poliuretanos**. Disponível em: <<https://poliuretanos.com.br/Cap8/813durabilidade.htm>>. Acesso em: 9 nov. 2022.

XU, Hongfei *et al.* A linear molecule sulfur-rich organic cathode material for high performance lithium–sulfur batteries. **Journal of Power Sources**, v. 430, p. 210–217, 2019.

XU, Tiwen *et al.* Interfacial interaction between the epoxidized natural rubber and silica in natural rubber/silica composites. **Applied Surface Science**, v. 328, p. 306–313, 15 fev. 2015.

ZHANG, Y. I.; ZHANG, Luyao; ZHOU, Chongwu. Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications. **Accounts of Chemical Research**, v. 46, p. 2329–2339, 2013.

### ANEXO 1 – Resultados do ensaio de reometria

Tabela 30 - Resultados do ensaio de reometria.  $M_L$  (torque mínimo),  $t_{ML}$  (tempo torque mínimo),  $M_H$  (torque máximo),  $t_{MH}$  (tempo torque máximo),  $t_{s1}$  (tempo de indução),  $t_{90}$  (tempo ótimo - tempo para atingir 90% do torque máximo) e CRI (índice da taxa de cura =  $100/(t_{90}-t_{s1})$ ).

	ML	tML	MH	tMH	ts1	T90	CRI
Configurações	Lb.in.	min	Lb.in.	min	min	min	min <sup>-1</sup>
REF	3,03	0,40	18,86	5,17	1,37	3,52	47
REF	2,98	0,32	18,38	5,35	1,42	3,59	46
MÉDIA	3,01	0,36	18,62	5,26	1,40	3,56	46,30
desvio padrão	0,04	0,06	0,34	0,13	0,04	0,05	0,30
REF-MERCURIO	5,59	0,64	18,61	5,20	1,44	3,57	47
REF-LIT	0,74	0,49	10,10	8,67	2,24	5,70	29
REF-LIT	0,74	0,55	10,04	9,44	2,25	5,77	28
REF-LIT	0,74	0,47	10,09	9,62	2,27	5,80	28
MÉDIA	0,74	0,52	10,07	9,06	2,25	5,74	28,66
desvio padrão	0,00	0,04	0,04	0,54	0,01	0,05	0,35
LIT-8NTC/ENX	1,21	0,69	9,52	5,84	1,97	4,07	47,62
LIT-8NTC/ENX	1,22	0,62	9,41	6,70	1,99	4,29	43,48
LIT-8NTC/ENX	1,21	0,67	9,45	6,47	2,00	4,12	47,17
MÉDIA	1,21	0,66	9,46	6,34	1,99	4,16	46,09
desvio padrão	0,01	0,04	0,06	0,45	0,02	0,12	2,27
60CB-2NTC/ENX	3,83	0,37	19,72	4,85	1,29	3,30	50
60CB-2NTC/ENX	3,68	0,34	19,52	4,80	1,24	3,22	51
60CB-2NTC/ENX	3,75	0,42	19,52	4,89	1,25	3,25	50
MÉDIA	3,75	0,38	19,59	4,85	1,26	3,26	50,09
desvio padrão	0,08	0,04	0,12	0,05	0,03	0,04	0,38
60CB-5NTC/ENX	5,77	0,57	18,94	3,94	1,14	2,64	66,67
60CB-5NTC/ENX	5,97	0,57	19,35	3,84	1,14	2,64	66,67
60CB-5NTC/ENX	5,94	0,55	19,10	3,79	1,15	2,60	68,97
MÉDIA	5,89	0,56	19,13	3,86	1,14	2,63	67,43

desvio padrão	0,11	0,01	0,21	0,08	0,01	0,02	1,33
55CB-5NTC/ENX	3,89	0,24	16,12	4,60	1,22	3,04	54,95
55CB-5NTC/ENX	3,96	0,27	16,28	4,65	1,24	3,04	55,56
55CB-5NTC/ENX	3,95	0,20	16,32	4,69	1,24	3,05	55,25
MÉDIA	3,95	0,24	16,28	4,65	1,24	3,04	55,25
desvio padrão	0,04	0,04	0,11	0,05	0,01	0,01	0,31
50CB-5NTC/ENX	3,91	0,52	16,17	4,50	1,25	3,09	54,35
50CB-5NTC/ENX	4,05	0,52	16,41	4,45	1,30	3,10	55,56
50CB-5NTC/ENX	3,94	0,59	16,06	4,79	1,30	3,14	54,35
MÉDIA	3,97	0,54	16,21	4,58	1,28	3,11	54,75
desvio padrão	0,07	0,04	0,18	0,18	0,03	0,03	0,70
45CB-5NTC/ENX	3,22	0,37	14,65	4,60	1,37	3,04	59,88
45CB-5NTC/ENX	3,21	0,37	14,86	4,57	1,35	3,07	58,14
45CB-5NTC/ENX	3,22	0,39	14,79	4,52	1,37	3,04	59,88
MÉDIA	3,22	0,37	14,79	4,57	1,37	3,04	59,88
desvio padrão	0,01	0,01	0,11	0,04	0,01	0,02	1,00

## ANEXO 2 – Caracterização dos componentes da borracha

Os componentes da borracha foram caracterizados individualmente e os resultados serão apresentados a seguir.

### 10.1. Elastômeros

Os elastômeros utilizados na formulação do composto de borracha escolhido são a borracha natural e uma borracha sintética, o polibutadieno. A Figura 84 apresenta as curvas de perda de massa e suas derivadas em função da temperatura, obtidas por análise termogravimétrica para a borracha natural, a borracha sintética e a blenda BN:BS na proporção 40:60. Essas análises permitem avaliar a estabilidade térmica dos materiais, especialmente nas temperaturas de processamento e vulcanização dos compostos de borracha. Para a BN (Figura 84a), a decomposição ocorre entre 300 °C e 550 °C. Entre 300 °C e 450 °C, observa-se a degradação das cadeias poliméricas, resultando em uma perda de massa de aproximadamente 81%. O pico máximo de degradação é registrado a 370 °C, valor coerente com o reportado na literatura para borracha natural (Njeumen Nkayem et al., 2021). Entre 450 °C e 550 °C, há uma perda de massa adicional de cerca de 13%, associada à carbonização e degradação de aditivos presentes (Li et al., 2010). A curva TG da BS (Figura 84b) indica decomposição na faixa de temperatura entre 300 °C e 500 °C, apresentando um perfil semelhante ao descrito na literatura (Srivastava et al., 2017), o que sugere estabilidade térmica nas condições de trabalho usuais. Por fim, a curva referente à blenda BN:BS 40:60 (Figura 84c) demonstra um comportamento térmico similar ao

dos elastômeros individuais, indicando que a combinação dos materiais não altera significativamente a estabilidade térmica do sistema.

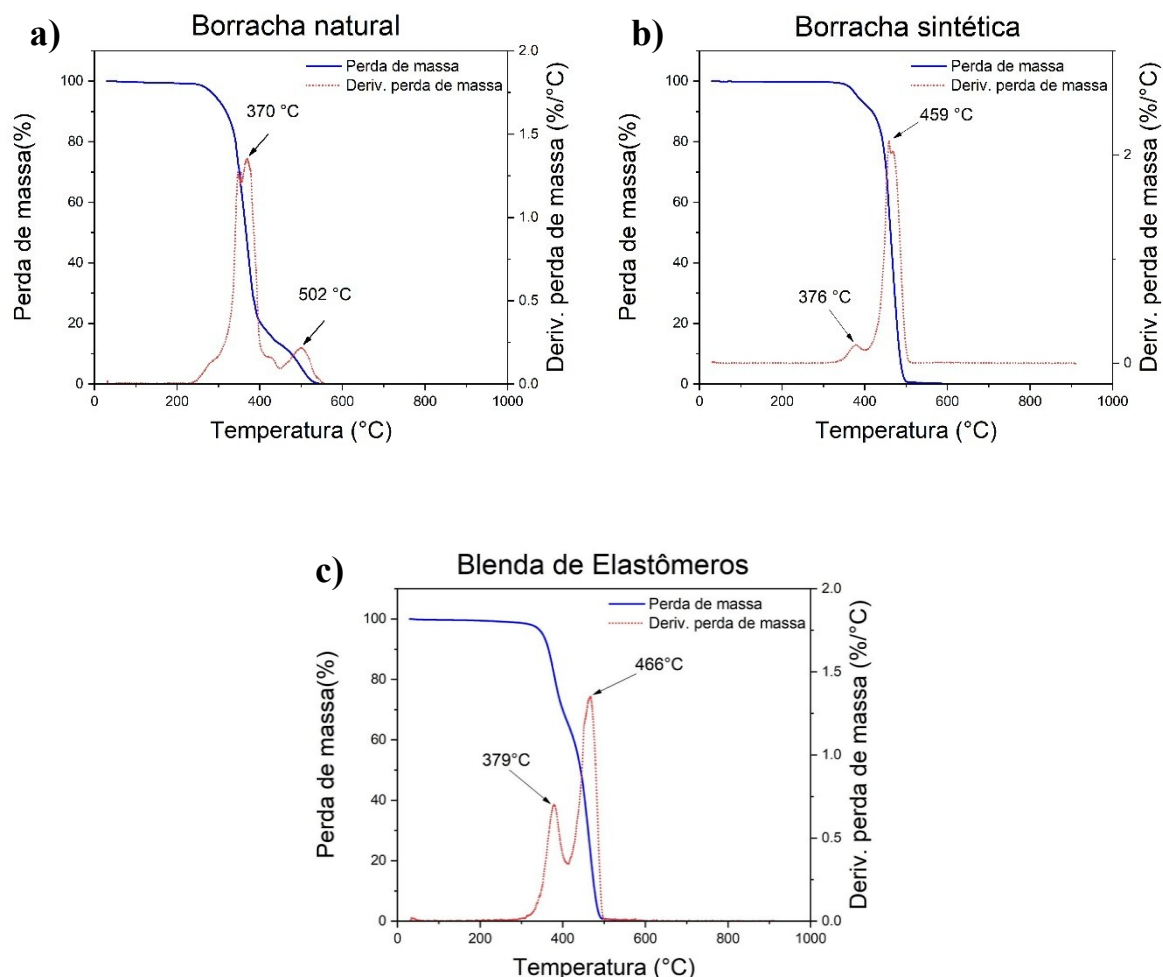


Figura 84 - Curvas de análises termogravimétricas: (a) Borracha natural; (b) Borracha sintética; (c) Blenda (BS/BN).

A Figura 85 (a, b, c) exibe as curvas de DSC na faixa de temperatura de  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  para a borracha natural, a borracha sintética e a blenda. Nessa faixa, observa-se a temperatura de transição vítrea da BN (Figura 85a) e da blenda (Figura 85b), identificada pelo deslocamento da linha de base em torno de  $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ , valor consistente com a literatura (Njeumen Nkayem et al., 2021). Para a BS, não se detecta transição vítrea nessa faixa de temperatura. A Figura 85 (d, e, f) apresenta as curvas de DSC entre  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  para os três materiais. Nesse intervalo, ocorrem transições térmicas a  $-6,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  para a BN e  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  para a BS e a  $-10^{\circ}\text{C}$  para a blenda. Esses eventos são relacionados à temperatura de fusão dos elastômeros, conforme relatado na literatura (Dias et al., 2019). A transição vítrea da BS ocorre em torno de  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Na Figura 85

(g, h, i) são mostradas as curvas de DSC entre 20 °C e 70 °C. Tanto para a BN quanto para a blenda, observa-se uma segunda transição térmica, próxima de 30 °C e 35 °C, respectivamente. Essa transição pode ser atribuída à presença de aditivos incorporados à borracha natural (Burfield, 1984).

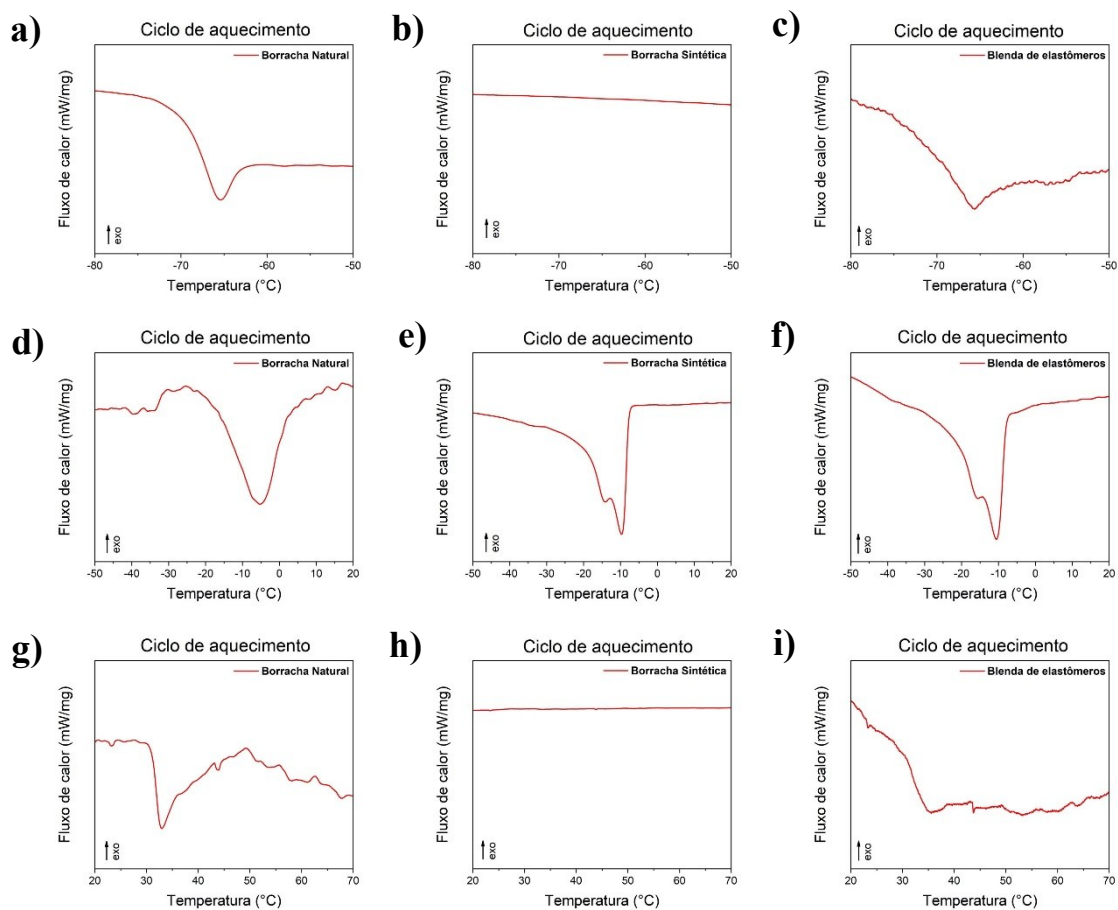


Figura 85 - Curvas de DSC na faixa de temperatura entre -80°C a -50°C: (a) Borracha natural; (b) Borracha sintética; (c) Blenda (BS/BN). Curvas de DSC na faixa de temperatura entre -50 °C e 20 °C: (d) Borracha natural; (e) Borracha sintética; (f) Blenda (BS/BN). Curva de DSC na faixa de temperatura entre 20 °C e 70 °C: (g) Borracha natural; (h) Borracha sintética; (i) Blenda (BS/BN).

A Figura 86a mostra o espectro de FTIR da borracha natural. As bandas de absorção localizadas em 2961  $\text{cm}^{-1}$ , 2915  $\text{cm}^{-1}$  e 2852  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento simétrico das ligações  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}$ , respectivamente. As bandas em 1664  $\text{cm}^{-1}$  e 842  $\text{cm}^{-1}$  estão associadas ao estiramento das ligações duplas de carbono ( $\text{C}=\text{C}$ ), enquanto as bandas em 1446  $\text{cm}^{-1}$  e 1376  $\text{cm}^{-1}$  correspondem ao dobramento das ligações  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ , respectivamente (Njeumen Nkayem et al., 2021). O espectro de FTIR da borracha sintética é apresentado na Figura 86b. Observam-se bandas em 3006  $\text{cm}^{-1}$ , 2942  $\text{cm}^{-1}$  e 2851  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas ao estiramento simétrico

das ligações  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}$ . As bandas em  $1654\text{ cm}^{-1}$  e  $967\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas ao estiramento das ligações duplas de carbono ( $\text{C}=\text{C}$ ). A banda de absorção em  $1451\text{ cm}^{-1}$  está associada ao dobramento das ligações  $\text{CH}_2$ , enquanto a banda em  $734\text{ cm}^{-1}$  indica a presença de grupos etila. Por fim, a Figura 86c apresenta o espectro de FTIR da blenda. Os picos observados representam uma combinação das bandas características dos elastômeros individuais, refletindo a composição mista do material.

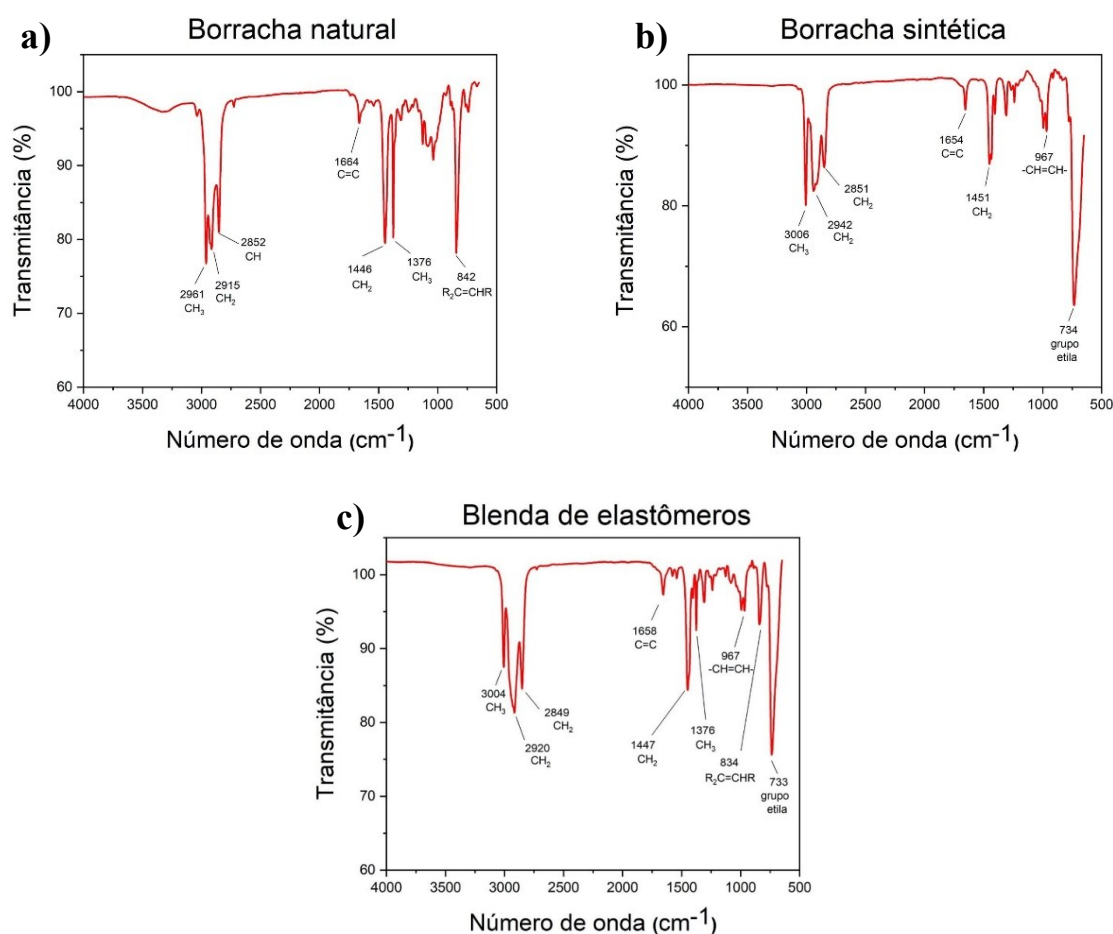
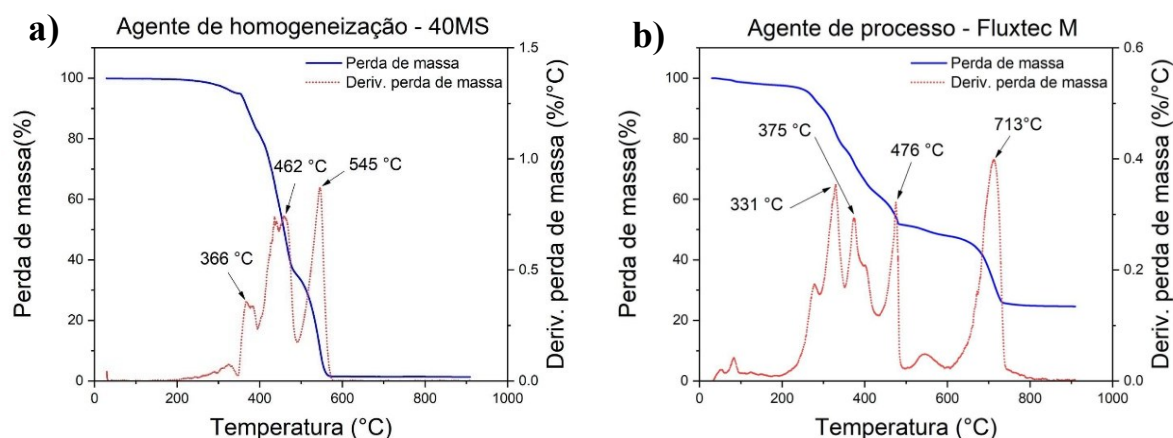


Figura 86 - Espectros FTIR: (a) Borracha natural; (b) Borracha sintética; (c) Blenda (BS/BN).

De modo geral, a blenda apresenta um comportamento térmico e uma estrutura molecular com estabilidade e temperaturas de transição semelhantes aos seus componentes individuais, a borracha natural e a borracha sintética. Além disso, ambos os elastômeros demonstram estabilidade térmica nas condições de processamento ( $100\text{ }^\circ\text{C}$ ) e vulcanização ( $165\text{ }^\circ\text{C}$ ).

## 10.2. Auxiliares de processo

Os componentes utilizados como auxiliares de processo são: agente de homogeneização (40 MS), Fluxtec M, poli(etileno glicol) (PEG) e plastificante (óleo de soja). A estabilidade térmica desses materiais foi analisada por meio de curvas de perda de massa em função da temperatura, apresentadas na Figura 87. A decomposição do 40 MS (Figura 87a) ocorre entre 250 °C e 560 °C, resultando em uma massa residual de aproximadamente 1,5%, valor consistente com os dados fornecidos pelo fabricante. Já o Fluxtec M (Figura 87b) apresenta decomposição em diferentes faixas de temperatura. Inicialmente, há uma perda de massa lenta, possivelmente associada à eliminação de umidade, correspondendo a 1,6% entre 25 °C e 120 °C. A curva DTG mostra picos de degradação nas temperaturas de 331 °C, 375 °C, 476 °C e 713 °C, sendo a taxa máxima de degradação registrada em 713 °C. Para o PEG, cuja curva termogravimétrica é apresentado na Figura 87c, a decomposição ocorre de 200 °C a 520 °C, com uma desaceleração na perda de massa a partir de 370 °C até 520 °C. Finalmente, a Figura 87d mostra a curva termogravimétrica do plastificante, que apresenta perda de massa completa entre 250 °C e 500 °C, com um pico de degradação a 418 °C. Todos os componentes demonstram estabilidade térmica nas temperaturas de processamento adotadas neste estudo.



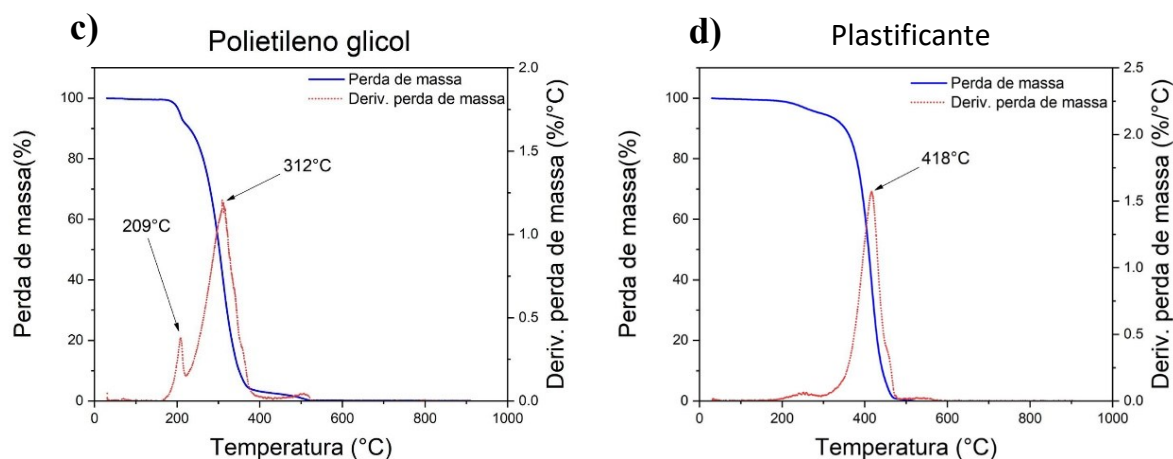


Figura 87 - Curvas TG e DTG dos componentes de auxiliares de processo: (a) agente de homogeneização (40MS); (b) lubrificante (Fluxtec M); (c) poli(etileno glicol) (PEG); (d) plastificante.

A Figura 88a apresenta o espectro de FTIR do 40-MS, no qual se identificam bandas de absorção típicas de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos. As bandas em  $2952\text{ cm}^{-1}$ ,  $2918\text{ cm}^{-1}$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento simétrico das ligações  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$ . A banda em  $1742\text{ cm}^{-1}$  está relacionada à presença de grupos carbonila ( $\text{C}=\text{O}$ ), enquanto a banda em  $1463\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao dobramento das ligações  $\text{CH}_2$ . Além disso, a banda em  $1084\text{ cm}^{-1}$  pode ser associada a ligações  $\text{C}-\text{O}$ , e as bandas em  $801\text{ cm}^{-1}$  e  $669\text{ cm}^{-1}$  indicam a presença de anéis aromáticos. O espectro de FTIR do Fluxtec M é mostrado na Figura 88b. Observam-se picos característicos de hidrocarbonetos e grupos oxigenados, com bandas em  $2956\text{ cm}^{-1}$ ,  $2916\text{ cm}^{-1}$  e  $2849\text{ cm}^{-1}$ , associadas ao estiramento simétrico das ligações  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$ . A banda em  $1741\text{ cm}^{-1}$  está relacionada à presença de carbonilas ( $\text{C}=\text{O}$ ). A absorção em  $1411\text{ cm}^{-1}$  está associada ao dobramento das ligações  $\text{CH}$ , enquanto a banda em  $1173\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída a ligações  $\text{C}-\text{O}$ . O espectro de FTIR do PEG, mostrado na Figura 88c, exibe uma banda em  $3455\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento das ligações  $\text{O}-\text{H}$ . As bandas em  $2833\text{ cm}^{-1}$  e  $1467\text{ cm}^{-1}$  são características do estiramento das ligações  $\text{C}-\text{H}$ , e a banda em  $1098\text{ cm}^{-1}$  é associada ao estiramento das ligações  $\text{C}-\text{O}$ . Por fim, o espectro de FTIR do plastificante é apresentado na Figura 88d. As bandas em  $2924\text{ cm}^{-1}$  e  $1460\text{ cm}^{-1}$  estão associadas ao estiramento das ligações  $\text{C}-\text{H}$ , enquanto a banda em  $1747\text{ cm}^{-1}$  é atribuída às ligações carbonila ( $\text{C}=\text{O}$ ). A banda em  $1160\text{ cm}^{-1}$  é relacionada ao estiramento das ligações  $\text{C}-\text{O}$ . O espectro obtido é semelhante ao relatado na literatura para óleo de soja (Bao et al., 2014).

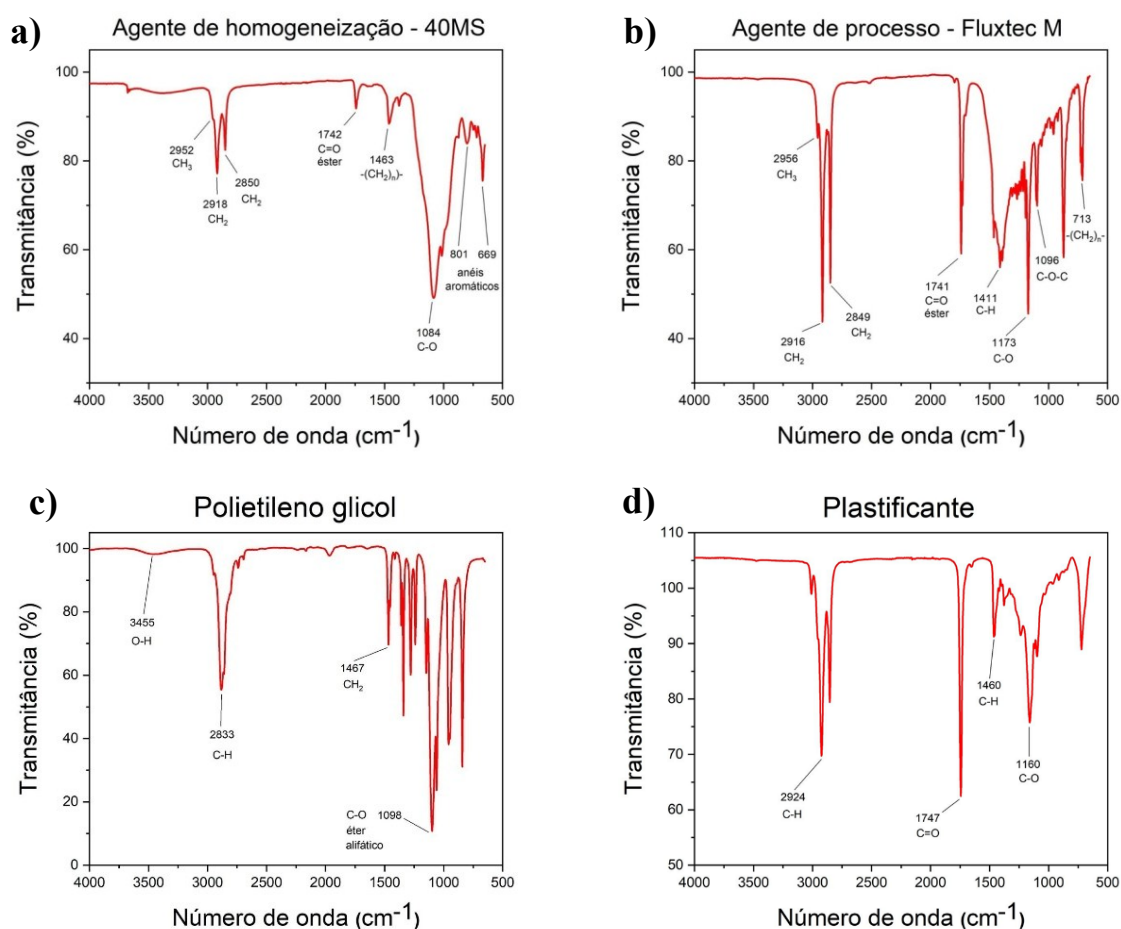


Figura 88 - Espectros FTIR: (a) Agente de homogeneização (40MS); (b) Lubrificante (Fluxtec M); (c) Poli(etileno glicol) (PEG); (d) Plastificante.

A Figura 89 apresenta as curvas de fluxo de calor em função da temperatura para o PEG durante a 1ª rampa de aquecimento, a rampa de resfriamento e a 2ª rampa de aquecimento. A Tabela 31 resume os valores das temperaturas de fusão e cristalização, bem como as entalpias associadas a essas transições, obtidas pela análise de DSC. Observa-se que, tanto na temperatura de processamento dos componentes da borracha (100 °C) quanto na temperatura de vulcanização (165 °C), o PEG se encontra no estado fundido. Além disso, a temperatura de fusão não apresentou variações significativas entre a primeira e a segunda rampa de aquecimento, embora tenha sido observada uma diferença na entalpia de fusão, atribuída ao histórico térmico e ao processamento do polímero. Esses resultados estão alinhados com os dados disponíveis na literatura (Dai et al., 2012).

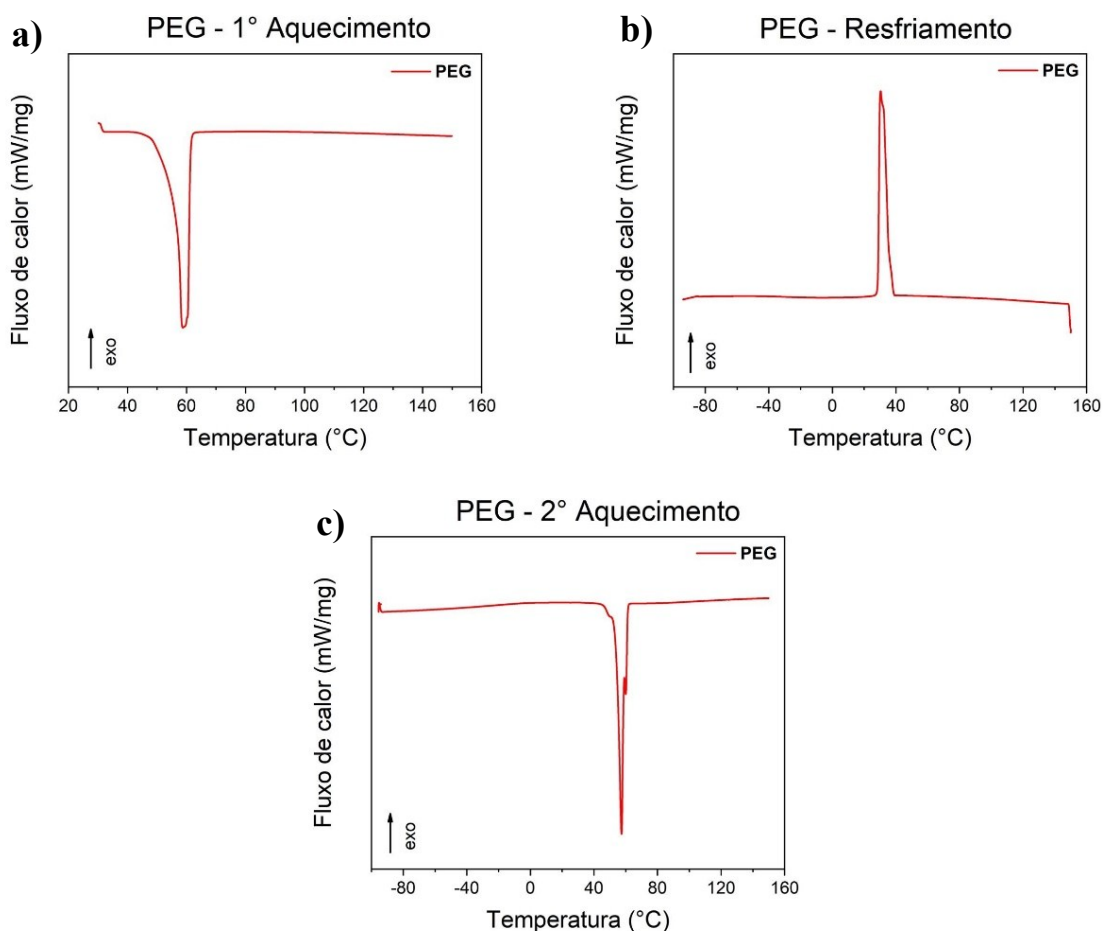


Figura 89 - Curva de DSC no ciclo de resfriamento na faixa de temperatura entre  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  para o PEG: (a) 1 $^{\circ}$  rampa de aquecimento; (b) rampa de resfriamento; (c) 2 $^{\circ}$  rampa de aquecimento.

Tabela 31 - Entalpias e temperaturas de fusão ( $T_m$ ) na 1 $^{\circ}$  e na 2 $^{\circ}$  rampa de aquecimento e de cristalização ( $T_c$ ), na rampa de resfriamento.

Amostra	1 $^{\circ}$ Aquecimento		2 $^{\circ}$ Aquecimento		Resfriamento	
	$T_{m1}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta H_{m1}$ (J/g)	$T_{m2}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta H_{m2}$ (J/g)	$T_c$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta H_c$ (J/g)
PEG	59	194	57	178	30	171

### 10.3. Óxido de zinco e ácido esteárico

Os ativadores de vulcanização utilizados na formulação do composto de borracha são o óxido de zinco e o ácido esteárico. A Figura 90 apresenta imagens de MEV desses materiais. As partículas de ZnO (Figura 90a e Figura 90b) exibem morfologia irregular e uma ampla distribuição de tamanhos, variando de  $0,2\text{ }\mu\text{m}$  a  $19,6\text{ }\mu\text{m}$  no tamanho lateral. Da mesma forma,

o ácido esteárico mostra morfologia irregular, com partículas maiores cujo tamanho varia de 0,07  $\mu\text{m}$  a 0,8  $\mu\text{m}$ .

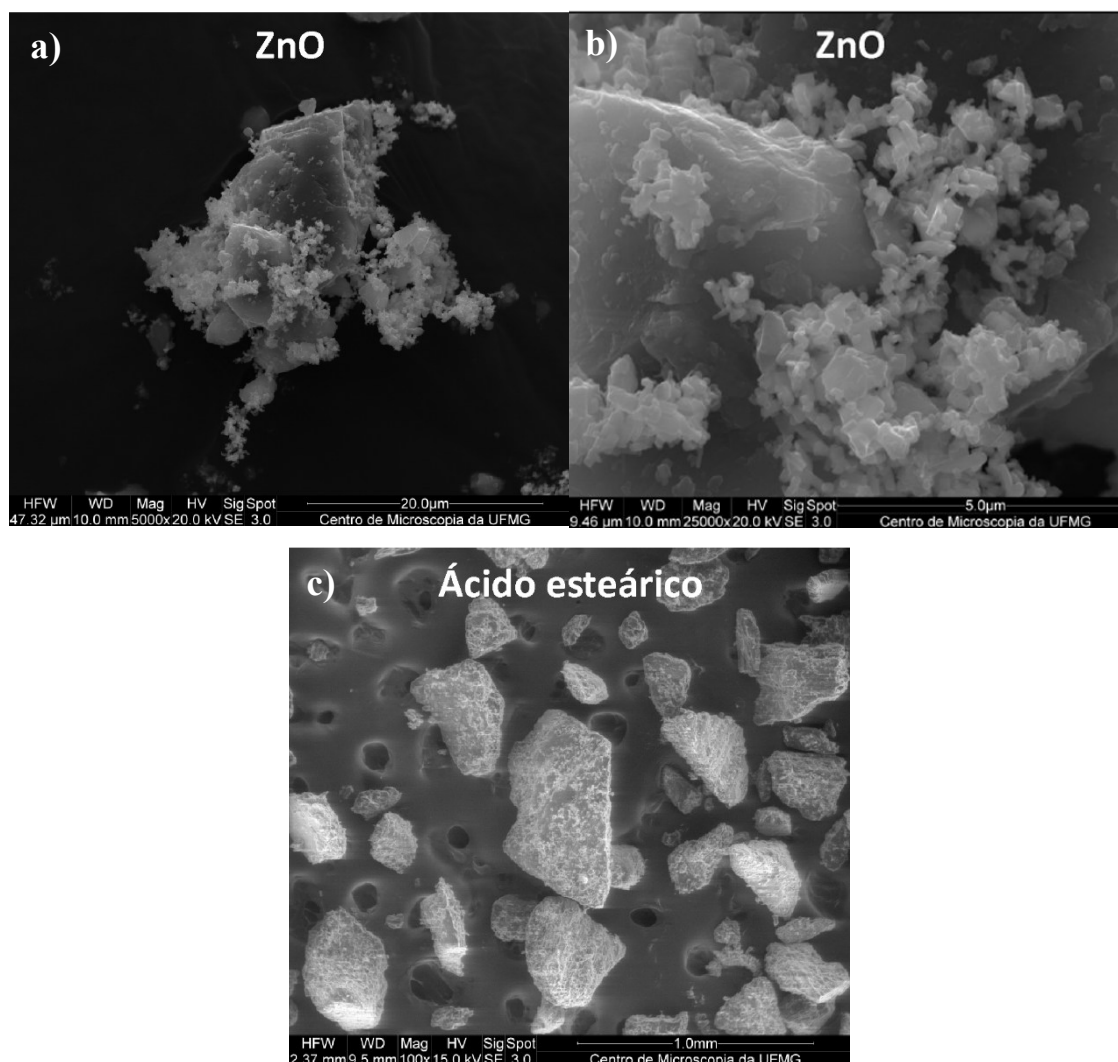


Figura 90 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos ativadores de vulcanização: (a) e (b) óxido de zinco; (c) ácido esteárico.

A Figura 91 mostra as curvas de perda de massa em função da temperatura para o ZnO e o ácido esteárico. No caso do ZnO (Figura 91a), observa-se uma perda de massa de 22% entre 600  $^{\circ}\text{C}$  e 780  $^{\circ}\text{C}$ , com um pico de degradação em 733  $^{\circ}\text{C}$ . Acima dessa temperatura, não há perda de massa adicional. Considerando que o óxido de zinco possui elevada estabilidade térmica e não se decompõe abaixo de 900  $^{\circ}\text{C}$ , essa perda de massa inicial pode estar associada à presença de aditivos ou contaminantes, uma vez que esse comportamento não corresponde ao perfil típico descrito na literatura para o ZnO (Chen et al., 2010; Mwafy et al., 2015). A Figura 91b apresenta as curvas de perda de massa para o ácido esteárico. Sua decomposição ocorre entre 200  $^{\circ}\text{C}$  e

650 °C, com uma perda rápida de 75,2% da massa até cerca de 300 °C e um pico de degradação evidente na derivada da perda de massa a 264 °C. Após 300 °C, a perda de massa torna-se mais lenta até alcançar cerca de 21,6% em 650 °C, sem deixar resíduos.

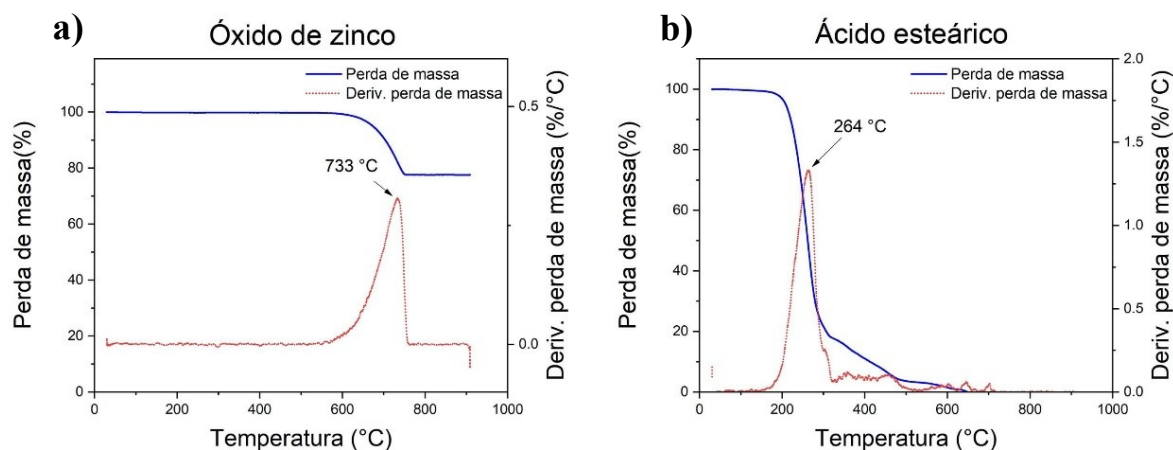


Figura 91 - Curvas termogravimétricas para os componentes de ativação de vulcanização: (a) ZnO; (b) ácido esteárico.

A Figura 92a e a Figura 92b apresentam os espectros de FTIR do óxido de zinco nas faixas de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$  e de 1000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. As bandas de absorção características, atribuídas ao estiramento da ligação Zn-O, são tipicamente observadas entre 400 e 500  $\text{cm}^{-1}$  (Chen et al., 2010). No espectro, destacam-se as bandas relativas ao estiramento das ligações ZnO nas posições de 532  $\text{cm}^{-1}$ , 498  $\text{cm}^{-1}$  e 438  $\text{cm}^{-1}$  (Jurablu; Farahmandjou; Firoozabadi, 2015). Outras bandas identificadas podem estar relacionadas a impurezas, conforme indicado pelos resultados da análise de TG. A Figura 92c apresenta o espectro de FTIR do ácido esteárico, no qual são observadas bandas características desse ácido carboxílico. As bandas em 2915  $\text{cm}^{-1}$  e 2848  $\text{cm}^{-1}$  estão associadas ao estiramento simétrico das ligações  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$ , respectivamente, presentes na estrutura molecular do ácido esteárico. A banda em 1741  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada à presença de grupos carbonila. A banda em 937  $\text{cm}^{-1}$  está associada a ligações O-H, enquanto a banda em 720  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída à deformação angular da cadeia carbônica da molécula do ácido esteárico. Esses resultados estão de acordo com os dados reportados na literatura (Heideman et al., 2004).

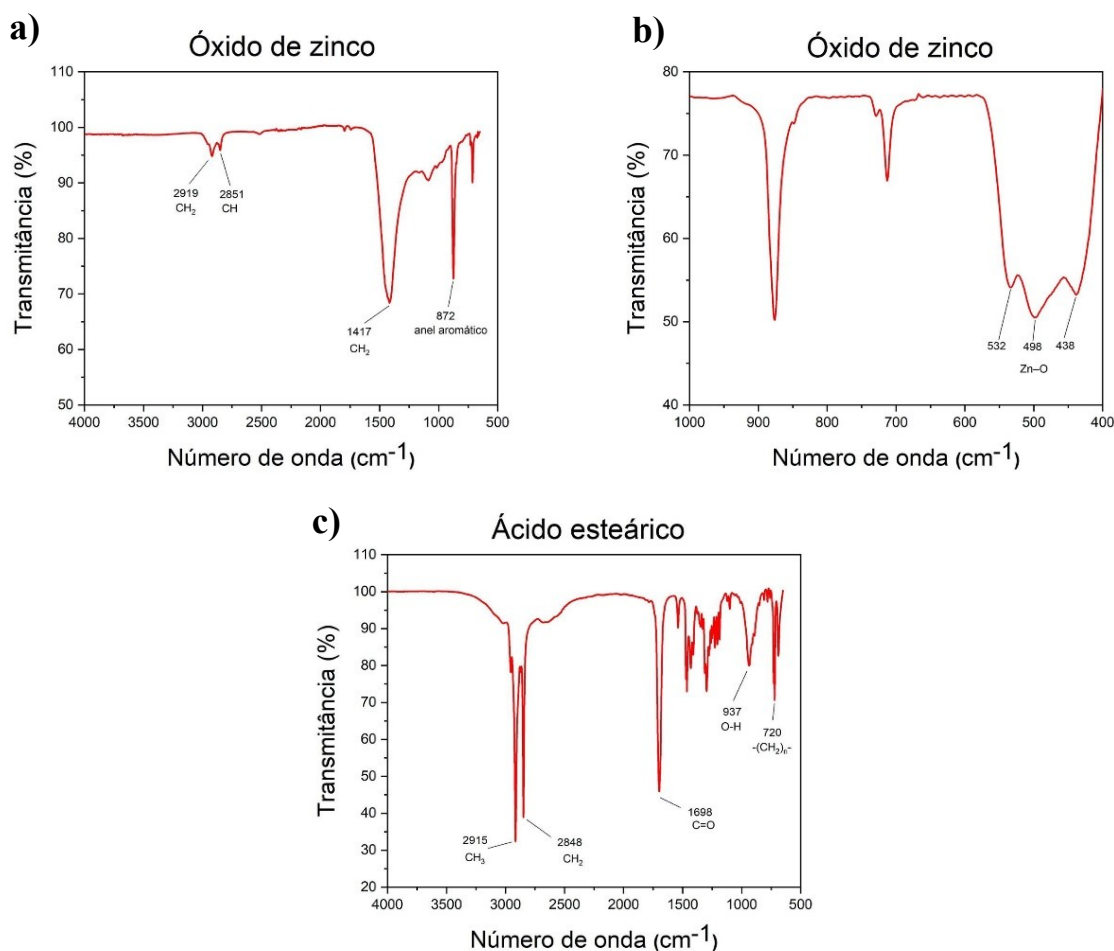


Figura 92 - Espectros FTIR: (a) e (b) ZnO; (c) Ácido esteárico.

#### 10.4. Agentes de proteção

Os agentes de proteção antioxidante TMQ e antiozonante 6PPD possuem estrutura química como mostrado na Figura 93.

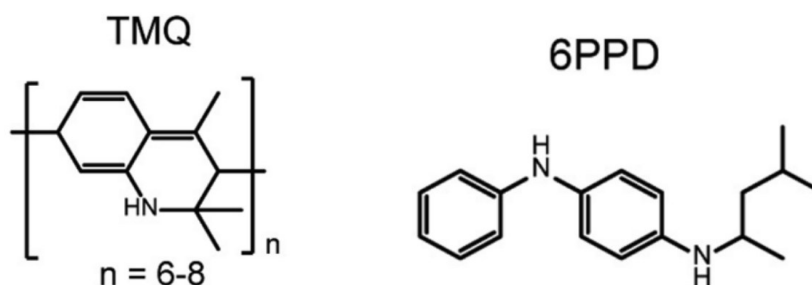


Figura 93 - Estrutura molecular do (a) 2,2,4-trimetil-1,2-di-hidroquinolina (TMQ); (b) N-1,3-dimetilbutil-N-fenil-p-fenilenodiamina (6PPD). Fonte: (Merriman et al., 2022).

A Figura 94 apresenta as curvas de perda de massa em função da temperatura para o antioxidante TMQ e o antiozonante 6PPD. No caso do TMQ (Figura 94a), observa-se que a decomposição ocorre em duas etapas distintas. Na primeira, que ocorre entre 230 °C e 360 °C, há uma perda de massa de 36,6 %, com o pico de degradação localizado a 304 °C. Na segunda etapa, que acontece entre 380 °C e 650 °C, a perda de massa atinge 59,2 %, com um pico de degradação a 533 °C. O perfil termogravimétrico obtido, bem como as temperaturas de degradação observadas, está em consonância com os dados reportados na literatura (Sukatta et al., 2021). Para o 6PPD (Figura 94b), é possível identificar uma perda de massa de aproximadamente 5,5 % entre 50 °C e 200 °C, atribuída à degradação do grupo dibenzilmetilamina (Sukatta et al., 2021). Na faixa de 200 °C a 350 °C, observa-se uma degradação acelerada do 6PPD, com um pico de decomposição registrado a 283 °C.

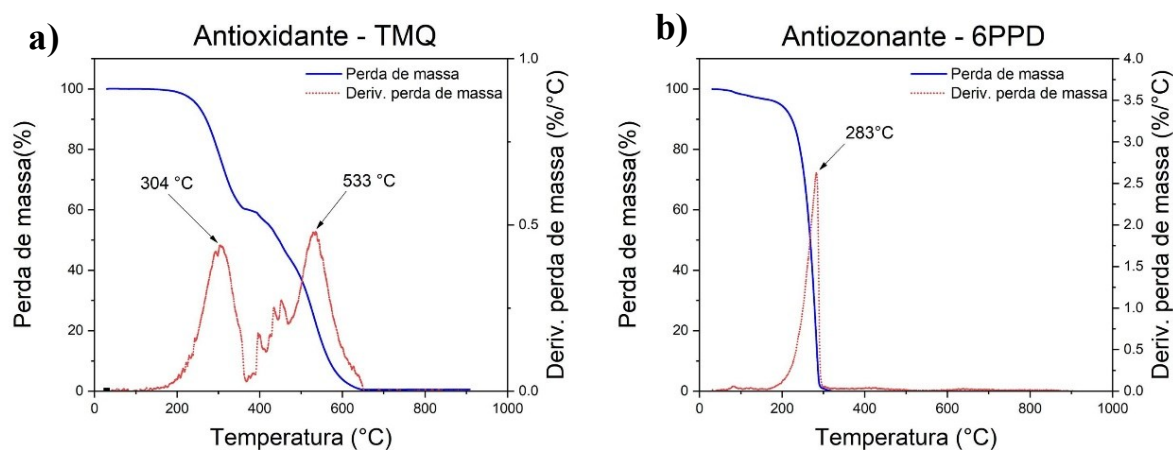


Figura 94 - Curvas de TG/DTG para os agentes de proteção: (a) antioxidante; (b) antiozonante.

A Figura 95 apresenta os espectros de FTIR do antioxidante TMQ e do antiozonante 6PPD. Para o TMQ (Figura 95a), as bandas localizadas em  $3369\text{ cm}^{-1}$  e  $1606\text{ cm}^{-1}$  estão associadas ao estiramento da ligação N-H. As bandas em  $2960\text{ cm}^{-1}$ ,  $2917\text{ cm}^{-1}$  e  $2866\text{ cm}^{-1}$  correspondem ao estiramento simétrico das ligações C-H presentes na estrutura molecular do TMQ. A banda em  $1495\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à presença de ligações duplas entre carbonos (C=C) nos anéis aromáticos. Já a banda em  $745\text{ cm}^{-1}$  pode ser associada ao dobramento das ligações C-H nos anéis aromáticos. No espectro do 6PPD (Figura 95b), as bandas em  $3392\text{ cm}^{-1}$  e  $1594\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas ao estiramento da ligação N-H. As bandas observadas em  $2952\text{ cm}^{-1}$ ,  $2918\text{ cm}^{-1}$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$  são associadas ao estiramento simétrico das ligações C-H na estrutura molecular do 6PPD. As bandas em  $1510\text{ cm}^{-1}$  e  $1495\text{ cm}^{-1}$  correspondem à presença de ligações duplas entre carbonos (C=C) nos anéis aromáticos. A banda em  $1309\text{ cm}^{-1}$  está associada ao

dobramento das ligações C-N, e o pico em  $745\text{ cm}^{-1}$  refere-se ao dobramento das ligações C-H nos anéis aromáticos.

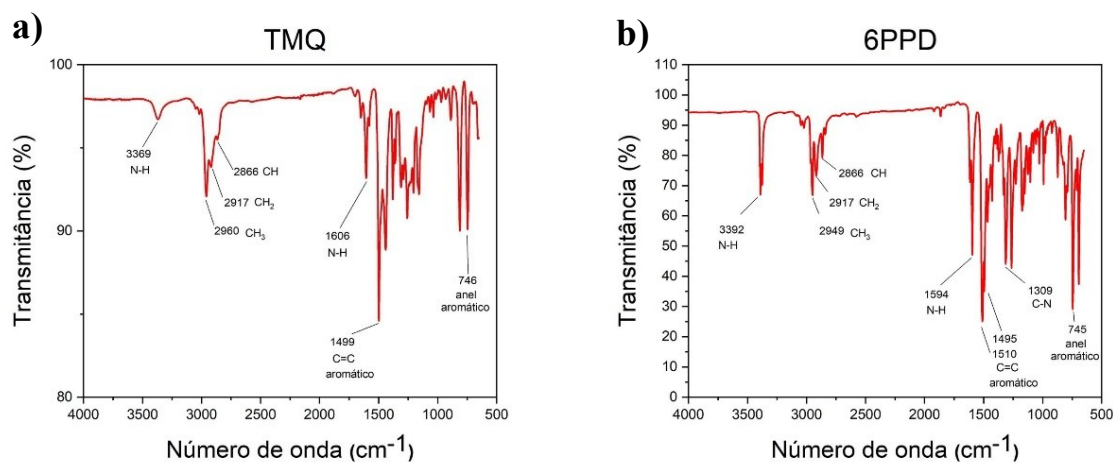


Figura 95 - Espectros FTIR dos agentes de proteção: (a) antioxidante; (b) antiozonante.

### 10.5. Cargas de reforço

Três tipos de carga de reforço foram utilizados na formulação da borracha: dois tipos de *carbon blacks* (N660 e N234) e sílica. Existem diversos tipos de *carbon blacks* que se diferenciam quanto ao tamanho de partícula e poder de cobertura. Cada tipo de *carbon black* confere também diferentes propriedades mecânicas para as borrachas. Na Tabela 32 estão apresentadas algumas propriedades mecânicas de interesse e quais tipos de *carbon blacks* podem contribuir para cada uma delas.

Tabela 32 – Propriedades das borrachas e tipos de *carbon blacks* usados como carga de reforço em borrachas. (Fonte: GRISON, 2010)

Propriedades e características dos NF para borracha	
Propriedade	Tipos de Negro de Fumo
Alta tensão de ruptura	N-115, N-220, N-234, N-326, N-375
Boa resistência ao rasgamento	N-326
Alto alongamento	N-326, N-660, N-762
Alto módulo	N-234, N-339, N-347, N-375, N-683
Baixo desenvolvimento de calor	N-660, N-762
Resistência dinâmica ao calor	N-326
Resistência dinâmica à rachadura	N-683
Boa resistência à fadiga	N-683
Resistência à abrasão	N-115, N-220, N-234, N-339, N-375
Melhor qualidade de extrusados e calandrados mais homogêneos	N-234, N-347, N-550, N-683
Dureza	N-115, N-220, N-234, N-339, N-375

Os *carbon blacks* usados na composição da borracha comercial estudada neste trabalho são do tipo N660 e N234. Pela Tabela 32 pode-se inferir que o N660 confere à borracha alto alongamento e baixo desenvolvimento de calor. O desenvolvimento de calor durante o uso (*dynamic heat buildup*) é avaliado em uma sucessão de ciclos de deformação e recuperação, onde ocorre transformação da energia perdida por histerese em energia térmica, causando aumento da temperatura da peça (VILAR, 2020). O *carbon black* N234 resulta em borrachas com alta tensão de ruptura, alto módulo, resistência à abrasão, melhor qualidade de extrusados e calandrados mais homogêneos e dureza. Porém, é importante ressaltar que a borracha usada para cobertura de correia escolhida não apresenta em sua composição o *carbon black* que conferiria uma boa resistência ao rasgamento, que seria do tipo N326. As características físicas destes três importantes *carbon blacks* estão destacadas na Tabela 33. Observa-se que o N326, que não está presente na composição da borracha, possui características mais próximas ao N234.

Tabela 33 – Características dos principais negros de fumo para este trabalho. (Fonte: adaptado de GRISON, 2010)

Tipo de <i>carbon black</i>	Tamanho de partícula (nm)	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)
N660	49/60	60/50
N234	20/25	120/110
N326	26/30	90/60

Os *carbon blacks* N660 e N234 foram caracterizados por MEV e FTIR. A Figura 96 exibe as imagens de MEV dos *carbon blacks* que apresentam morfologia esférica e uma elevada tendência à aglomeração. Observa-se que o diâmetro das partículas do *carbon black* N660 é maior em comparação ao das partículas do N234.

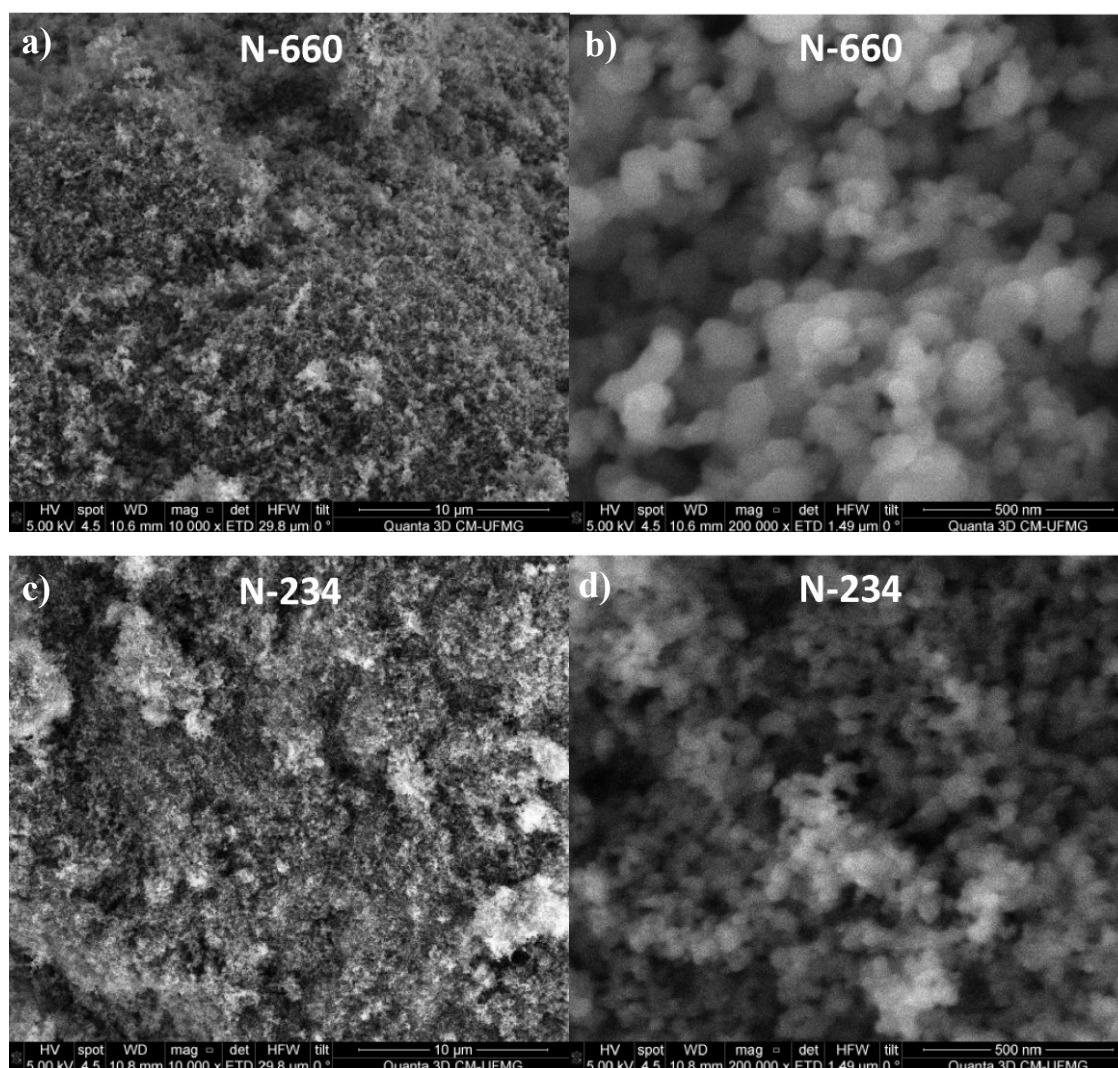


Figura 96 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos *carbon blacks*: (a) e (b) N660; (b) e (c) N234.

A Figura 97 mostra os espectros de FTIR para o N660 e o N234. As bandas observadas são características desse tipo de material à base de carbono, com espectros bastante semelhantes entre si (Ferraro et al., 2016; Lai et al., 2020; Tareen et al., 2022). Foi possível identificar os grupos funcionais presentes na superfície dos materiais. A banda de absorção em  $3242\text{ cm}^{-1}$  pode ser associada a ligações de hidroxilas. As bandas em  $2921\text{ cm}^{-1}$  e  $2846\text{ cm}^{-1}$  correspondem, respectivamente, à deformação axial de ligações  $\text{CH}_2$  e à deformação axial de

ligações CH. A banda em  $2114\text{ cm}^{-1}$  está relacionada à deformação axial de ligações duplas acumuladas do tipo C=C=C. A banda em  $1741\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à presença de grupos carbonila na superfície do material. As bandas em  $1454\text{ cm}^{-1}$  e  $1372\text{ cm}^{-1}$  estão associadas à deformação angular das ligações CH<sub>2</sub> e CH, respectivamente. Por fim, as bandas em  $1095\text{ cm}^{-1}$  e  $1010\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas a ligações C-O.

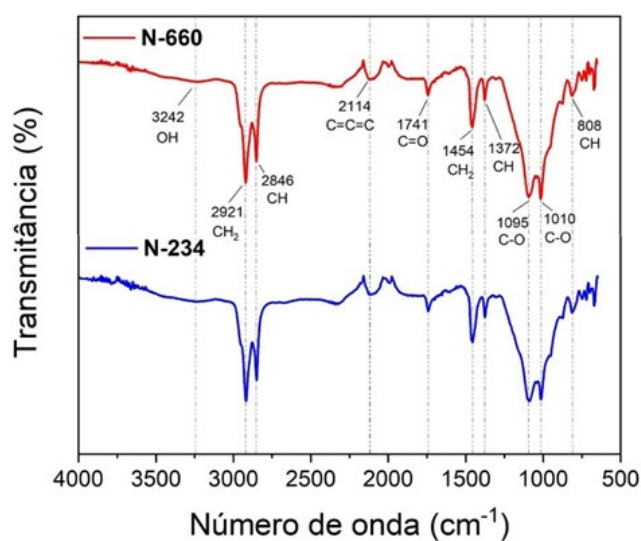


Figura 97 - Espectros FTIR dos *carbon blacks* (N660 e N234).

A sílica é um agente de reforço que contribui para a melhoria da resistência mecânica e da resistência ao rasgo (Jong, 2019). Na Figura 98, são apresentadas imagens de MEV da sílica. Esse material exibe uma morfologia irregular e tamanho micrométrico bastante variado. Além disso, nota-se a presença de aglomerados entre as partículas de SiO<sub>2</sub>, o que dificulta sua dispersão na matriz polimérica.

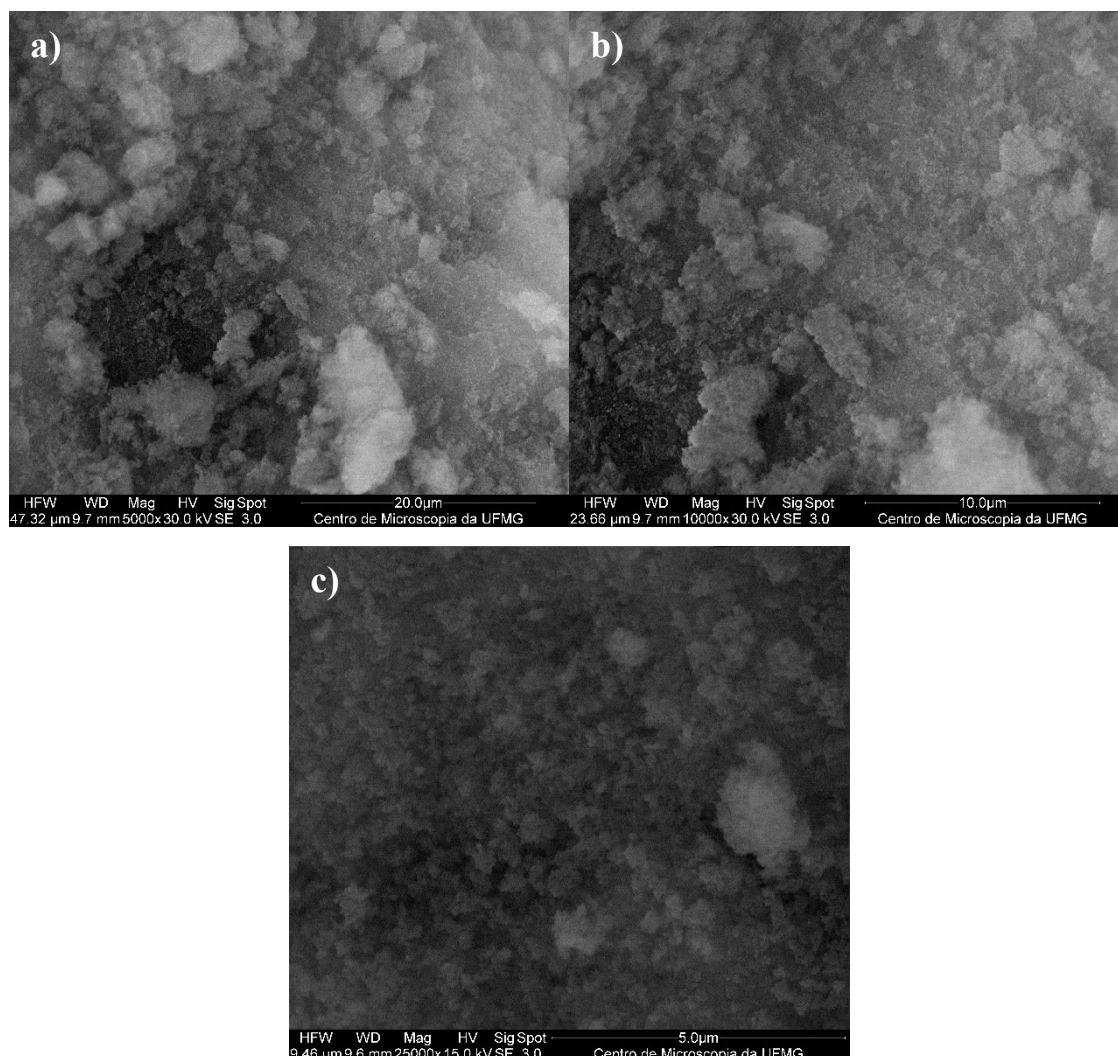


Figura 98 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da sílica.

A Figura 99a mostra a curva de perda de massa em função da temperatura para a sílica. Observa-se uma perda de massa de aproximadamente 6% na faixa de temperatura entre 30 °C e 120 °C, associada à eliminação de umidade adsorvida. Nesse intervalo, há um pico de perda de massa em 63 °C. Já na faixa entre 200 °C e 600 °C, verifica-se uma perda de massa lenta e gradual, em torno de 2%, relacionada à remoção de grupos OH presentes na superfície da sílica [81]. Cerca de 91% de resíduo é apresentado nesta curva de TG, correspondendo à sílica propriamente dita que resiste às altas temperaturas. A Figura 99b apresenta o espectro de FTIR da sílica, onde é possível identificar os picos característicos desse material. A banda de absorção em 1072  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento assimétrico das ligações Si-O-Si. A banda em 953  $\text{cm}^{-1}$  está associada à deformação angular das ligações Si-OH. Por fim, a banda em 799  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada ao estiramento simétrico das ligações Si-O (Arico' et al., 2003; Xu et al., 2015).

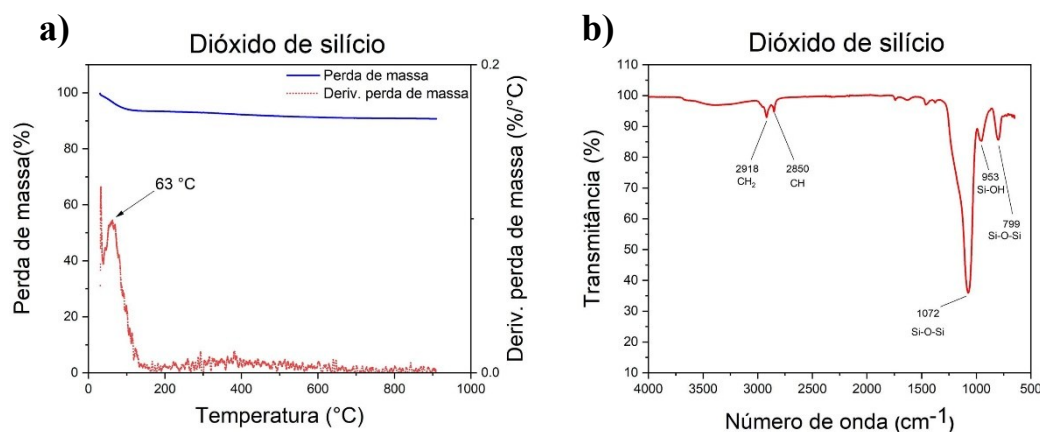


Figura 99 - (a) curvas de TG/DTG e (b) espectro FTIR da sílica.

## 10.6. Agentes de vulcanização

### Aceleradores de vulcanização

Os aceleradores de vulcanização utilizados neste trabalho foram o dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD) e o n-terc-butil-2-benzotiazol sulfenamida (TBBS). Suas estruturas podem ser observadas na Figura 100 .

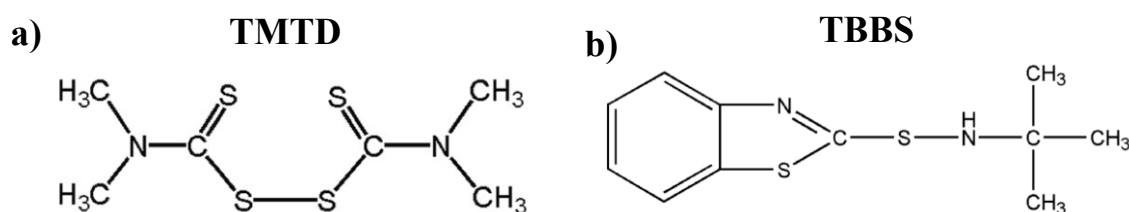


Figura 100 - Estrutura molecular do (a) TMTD; (b) TBBS. Fonte: (Nabil; Ismail; Azura, 2014; Steudel et al., 2006)

A Figura 101 exibe as curvas de análise termogravimétrica para os aceleradores de vulcanização. Para o TMTD (Figura 101a), observa-se a decomposição em diferentes faixas de temperatura entre 170 °C e 580 °C, com uma perda de massa total de 73,5% nesse intervalo. Um evento de degradação é identificado na curva DTG, com um pico em 204 °C. Entre 350 °C e 440 °C, ocorre uma perda de massa de 10,9%, com um pico de degradação em 396 °C. Na faixa de 500 °C a 580 °C, há uma perda de massa de 7,0%, com um pico de degradação em 541 °C, restando uma massa residual de 1,5%, que pode estar associada à presença de contaminantes. A perda de massa inicial, entre 170 °C e 250 °C, está relacionada à

decomposição do TMTD, que ocorre aproximadamente a 200 °C (Xu et al., 2019), permitindo estimar a concentração do TMTD em torno de 80%. Na Figura 101b, é apresentada a curva de perda de massa em função da temperatura para o TBBS. A decomposição do TBBS ocorre em duas etapas: a primeira, com uma perda de massa de 72,6%, ocorre entre 180 °C e 300 °C, com um pico de degradação em 231 °C. A segunda etapa, com uma perda de massa de 12,9%, acontece na faixa de 500 °C a 580 °C, com um pico em 564 °C. Ao final do ensaio, observa-se uma massa residual de 1,2%, que pode estar relacionada à presença de contaminantes. Assim como no caso do TMTD, a degradação inicial do TBBS pode ser atribuída à decomposição do próprio acelerador de vulcanização. Já a perda de massa entre 500 °C e 580 °C pode estar associada à base do material em que os agentes de vulcanização estão dispersos ou à presença de contaminantes na mistura.

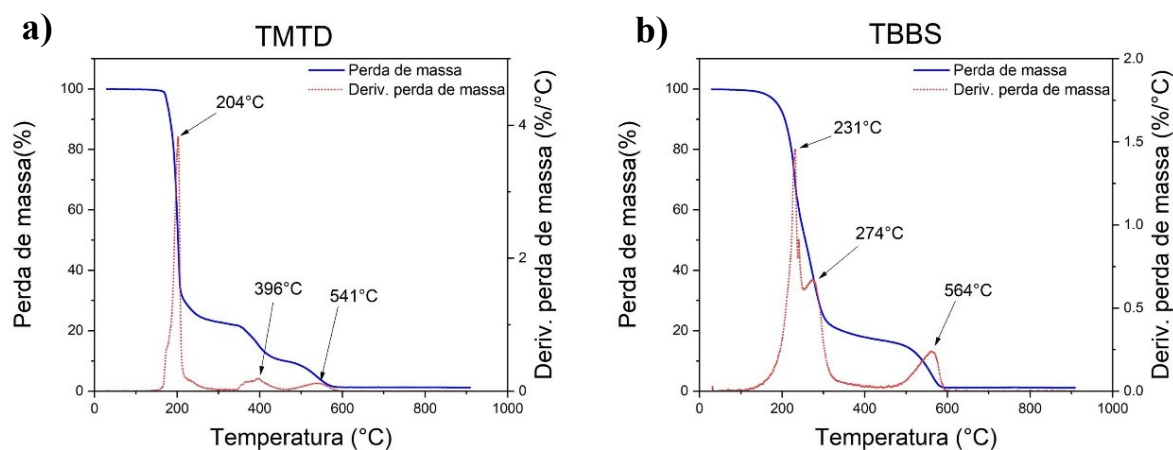


Figura 101 - Curvas de TG para os aceleradores de vulcanização: (a) dissulfeto de tetrametil-tiuram - TMTD; (b) n-terc- butil-2-benzotiazol sulfenamida – TBBS.

A Figura 102a exibe os espectros de FTIR do acelerador de vulcanização TMTD. As bandas localizadas em 2926  $\text{cm}^{-1}$ , 2855  $\text{cm}^{-1}$  e 1495  $\text{cm}^{-1}$  estão associadas, respectivamente, ao estiramento simétrico, ao estiramento assimétrico e ao dobramento das ligações C–H, presentes tanto na estrutura molecular do TMTD quanto na matriz polimérica. As bandas em 1376  $\text{cm}^{-1}$ , 1229  $\text{cm}^{-1}$  e 1144  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas às ligações C=S, características da estrutura do TMTD. Já a banda em 1042  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada ao estiramento das ligações C–N [85]. A Figura 102b apresenta os espectros de FTIR do acelerador de vulcanização TBBS. As bandas em 3246  $\text{cm}^{-1}$  e 1540  $\text{cm}^{-1}$  podem ser associadas às ligações N-H. As bandas em 2918  $\text{cm}^{-1}$  e 2850  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionadas ao estiramento das ligações C-H. A banda em 1016  $\text{cm}^{-1}$  pode ser

atribuída às ligações C-N. Por fim, observa-se uma banda em  $914\text{ cm}^{-1}$ , que está relacionada às ligações S-N presentes nas moléculas do TBBS (De Falco et al., 2009).

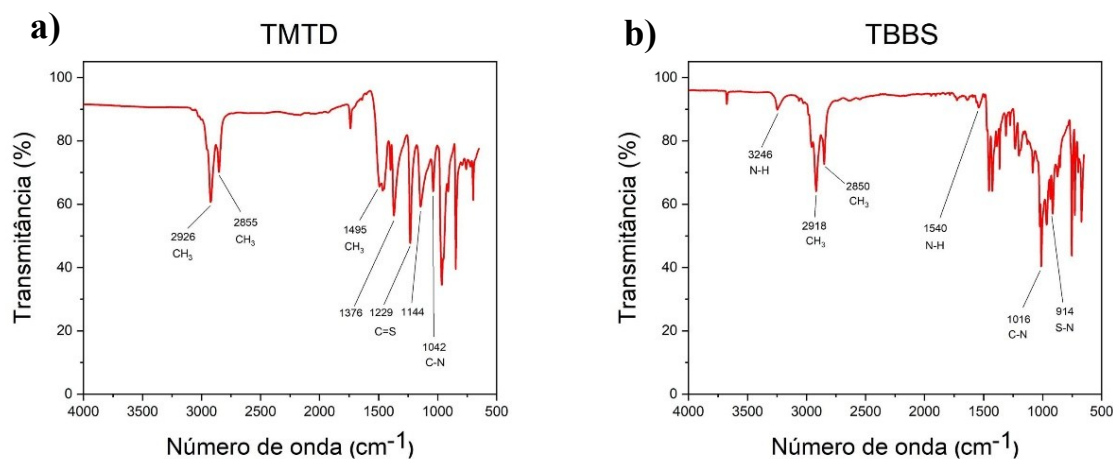


Figura 102 - Espectros FTIR dos aceleradores de vulcanização: (a) dissulfeto de tetrametil-tiuram - TMTD; (b) n-terc-butil-2-benzotiazol sulfenamida – TBBS.

### Doador de enxofre

O doador de enxofre utilizado neste trabalho foi o dissulfeto de di-morfolin-4-il (DTDM), cuja estrutura molecular é mostrada na Figura 103.

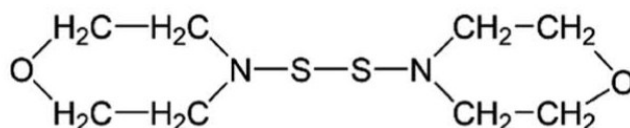


Figura 103 - Estrutura molecular do DTDM. Fonte: (Su et al., 2022).

A Figura 104a mostra a curva termogravimétrica do doador de enxofre DTDM. Observa-se uma perda de massa de 77,7% na faixa de temperatura entre  $150\text{ °C}$  e  $290\text{ °C}$ , associada à decomposição do DTDM, com um pico de perda de massa em  $234\text{ °C}$ . Em seguida, há uma perda de massa de 19,4% entre  $290\text{ °C}$  e  $580\text{ °C}$ , com um pico de degradação em  $343\text{ °C}$ . Essa segunda perda de massa pode estar relacionada à decomposição da matriz polimérica, conforme observado nos aceleradores de vulcanização. Ao final do ensaio, uma massa residual de 1,2% é detectada, possivelmente devido à presença de contaminantes inorgânicos. Na Figura 104b, é apresentado o espectro de FTIR do DTDM, onde é possível identificar bandas associadas aos principais grupos funcionais desse composto. As bandas em  $2913\text{ cm}^{-1}$  e  $2847\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas ao estiramento das ligações C-H (Liu et al., 2018). As bandas em  $1250\text{ cm}^{-1}$  e

1048  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas às ligações C-N (Liu et al., 2018). A banda em 1108  $\text{cm}^{-1}$  está associada às ligações C-O, enquanto a banda em 922  $\text{cm}^{-1}$  pode ser relacionada às ligações S-N.

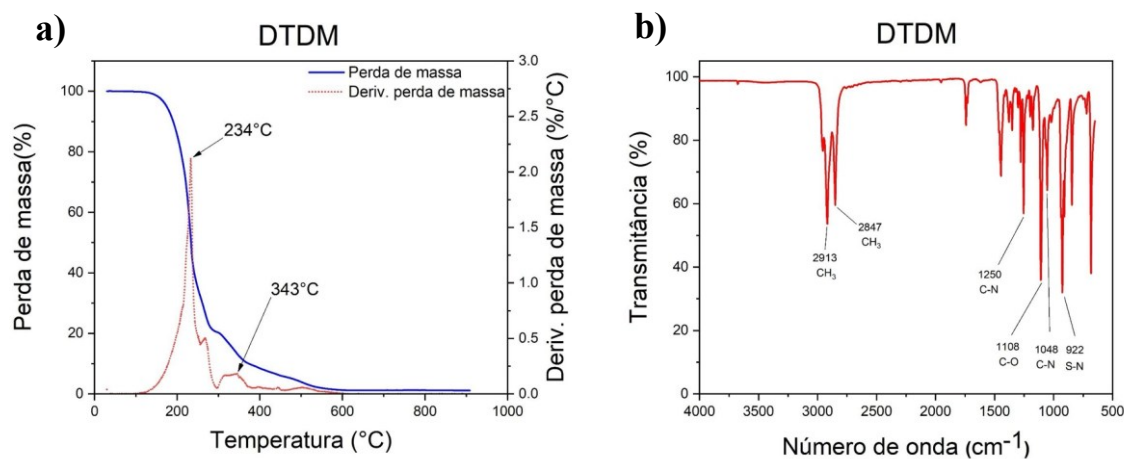


Figura 104 - (a) curvas de TG e (b) espectro FTIR do doador de enxofre (DTDM).

### Inibidor de reticulação

Na formulação da borracha proposta neste trabalho, o inibidor de reticulação utilizado foi o n-(ciclohexiltioftalimida) (PVI). A estrutura desta molécula é exibida na Figura 105.

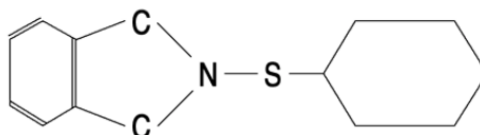


Figura 105 - Estrutura molecular do PVI. Fonte: (GRISON, 2010a)

A Figura 106a exibe a curva termogravimétrica do inibidor PVI. Observa-se uma perda de massa de 85,3% na faixa de temperatura entre 170  $^{\circ}\text{C}$  e 320  $^{\circ}\text{C}$ , com um pico de degradação em 309  $^{\circ}\text{C}$ , provavelmente associado à decomposição do PVI. Na faixa de 320  $^{\circ}\text{C}$  a 510  $^{\circ}\text{C}$ , há uma perda de massa de aproximadamente 12,8%, que pode estar relacionada à degradação do polímero no qual o PVI está disperso. Ao final do ensaio, uma massa residual de 1,2% é detectada, possivelmente devido à presença de contaminantes inorgânicos. Na Figura 106b, é apresentado o espectro de FTIR do PVI. As bandas em 2918  $\text{cm}^{-1}$  e 2850  $\text{cm}^{-1}$  podem estar

associadas ao estiramento das ligações C-H (Milosavljević et al., 2012). Já as bandas em  $1274\text{ cm}^{-1}$  e  $1048\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas às ligações C-N (Liu et al., 2018).

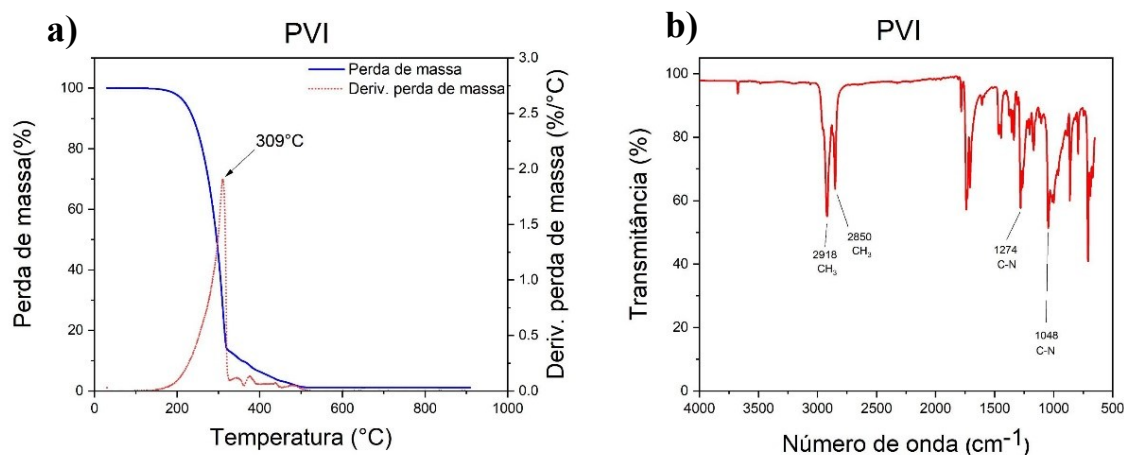


Figura 106 - (a) curvas de TG/DTG e (b) espectro FTIR do N-(ciclohexil-tio-ftalimida) (PVI).

## 10.7. Enxofre

A Figura 107 apresenta imagens de MEV do enxofre na condição “como recebido”, tratando-se de um concentrado de enxofre em um polímero. As áreas destacadas por setas azuis correspondem a superfícies mais lisas e escuras, provavelmente associadas ao polímero. Já as regiões mais claras, indicadas por setas vermelhas, representam áreas com maior concentração de enxofre. Essa morfologia sugere que o enxofre é imiscível na matriz polimérica, pois está distribuído de forma heterogênea e apresenta baixa interação com o material base.

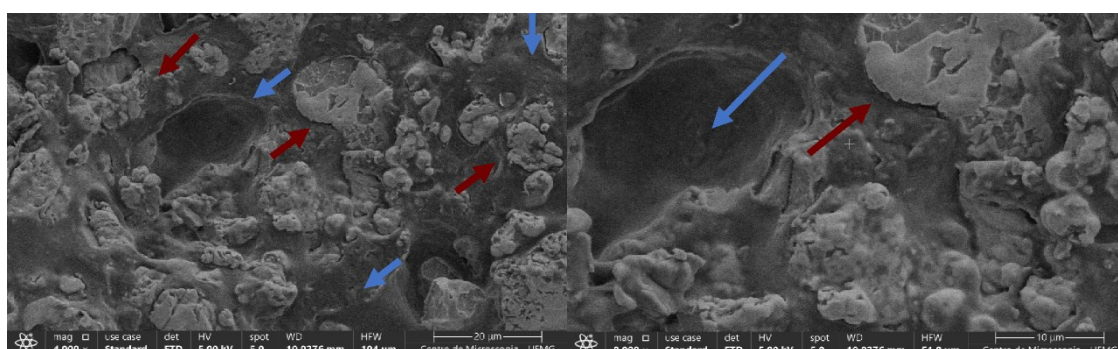


Figura 107 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura do enxofre pré-disperso.

A Figura 108 apresenta o mapeamento por EDS da amostra de enxofre. Nota-se a predominância do enxofre (S) na superfície do material (Figura 108b). Conforme observado nas imagens de MEV, as áreas mais rugosas da superfície correspondem às regiões onde o

enxofre está presente, com um acúmulo do elemento carbono nos contornos (Figura 108f). Além disso, verifica-se a presença de vários elementos concentrados na mesma região, como magnésio (Figura 108c), silício (Figura 108d) e oxigênio (Figura 108e), o que pode indicar a presença de um contaminante composto por esses três elementos. O talco,  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ , um silicato de magnésio hidratado e um dos principais componentes da pedra-sabão, pode ser um desses contaminantes.

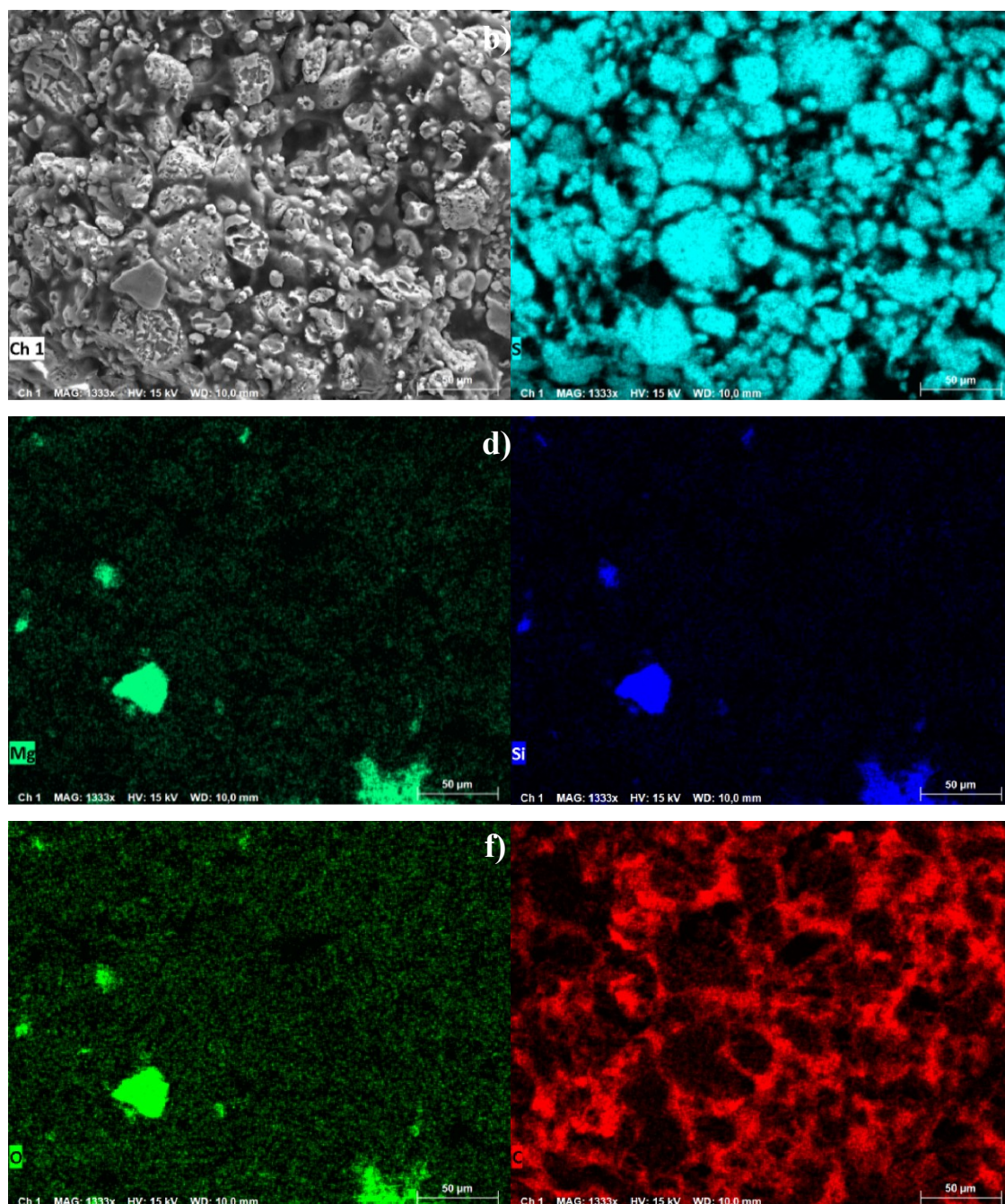


Figura 108 - Mapeamento de EDS do enxofre pré-disperso, mostrando os elementos químicos presentes no material: (a) Imagem de microscopia eletrônica; (b) enxofre (S); (c) magnésio (Mg); (d) silício (Si); (e) oxigênio (O); (f) carbono (C).

A Figura 109a exibe a curva de análise termogravimétrica do concentrado de enxofre. Na faixa de temperatura entre 170 °C e 330 °C, ocorre uma perda de massa de 70%, com um pico de decomposição em 250 °C. Já na faixa de 330 °C a 920 °C, observa-se uma perda de massa gradual de 23%. Ao final do ensaio, foi registrada uma massa residual de aproximadamente 6%. De acordo com a literatura, o enxofre elementar se decompõe termicamente entre 150 °C

e 350 °C, valores próximos aos observados no primeiro evento de perda de massa (Hoefling; Lee; Theato, 2017; Polacco; Filippi, 2014). A perda de massa entre 330 °C e 920 °C pode estar relacionada à degradação da matriz polimérica na qual o enxofre foi disperso, bem como à presença de outros contaminantes na amostra. Na Figura 109b, é apresentado o espectro de FTIR do concentrado de enxofre. Foram identificadas bandas que provavelmente estão relacionadas ao polímero utilizado para dispersar o enxofre. As bandas em 2926  $\text{cm}^{-1}$  e 2855  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas ao estiramento das ligações C-H. A banda em 1740  $\text{cm}^{-1}$  está associada à presença de ligações C=O. A banda em 1175  $\text{cm}^{-1}$  refere-se às ligações C=S, o que pode indicar uma interação química entre o enxofre e o polímero [85]. Além disso, há indícios da presença de contaminantes, como a banda em 3675  $\text{cm}^{-1}$ , característica de minerais contendo magnésio, conforme observado anteriormente nas análises de EDS.

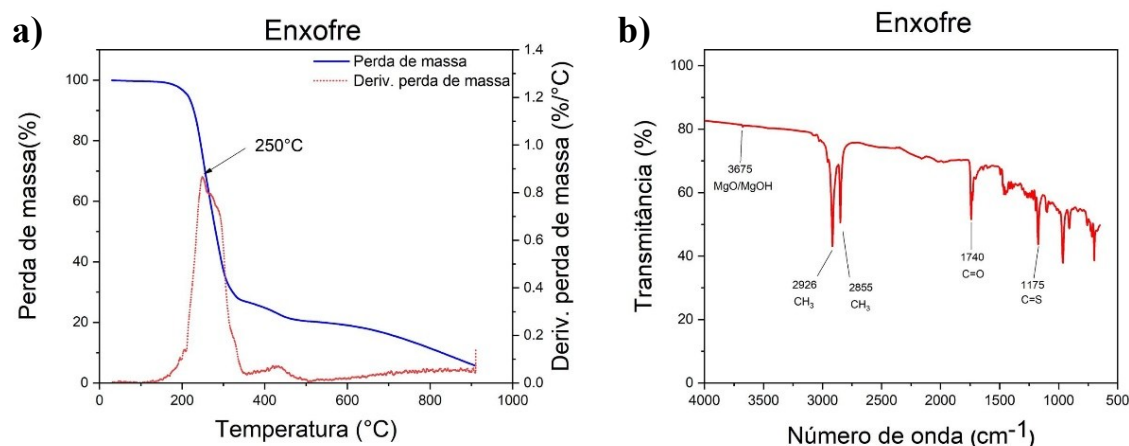


Figura 109 – (a) curva de TG e (b) espectro FTIR do concentrado de enxofre.