

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
COORDENADORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO - STRICTO SENSU
ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS
MATERIAIS**

GABRIELA DENARDI BALZAN

**POTENCIAL DO ÓXIDO DE GRAFENO NA OTIMIZAÇÃO DE COMPOSTO PARA
BANDA DE RODAGEM**

CAXIAS DO SUL

2025

GABRIELA DENARDI BALZAN

**POTENCIAL DO ÓXIDO DE GRAFENO NA OTIMIZAÇÃO DE COMPOSTO PARA
BANDA DE RODAGEM**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador (a): Profa. Dra. Janaina da Silva Crespo

CAXIAS DO SUL

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

B198p Balzan, Gabriela Denardi

Potencial do óxido de grafeno na otimização de composto para banda de rodagem [recurso eletrônico] / Gabriela Denardi Balzan. – 2025.

Dados eletrônicos.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2025.

Orientação: Janaina da Silva Crespo.

Modo de acesso: World Wide Web

Disponível em: <https://repositorio.ucs.br>

1. Grafeno. 2. Elastômeros. 3. Automóveis - Pneus - Propriedades mecânicas. 4. Ciência dos materiais. I. Crespo, Janaina da Silva, orient. II. Título.

CDU 2. ed.: 620.1

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)
Carolina Machado Quadros - CRB 10/2236

GABRIELA DENARDI BALZAN

**POTENCIAL DO ÓXIDO DE GRAFENO NA OTIMIZAÇÃO DE COMPOSTO PARA
BANDA DE RODAGEM**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador (a): Profa. Dra. Janaina da Silva Crespo

Aprovado(a) em

Banca Examinadora

Profa. Dra. Janaina da Silva Crespo
Orientadora

Dra. Daniele Perondi (UCSGRAPHENE)

Dr. Jordão Gheller Júnior (ISI Polímeros)

Profa. Dra. Rosmary Nichele Brandalise (UCS)

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

Evento: Seminário de Atualidades Tecnológicas – SENAI – ISI Polímeros

Título: Potencial do óxido de grafeno na otimização de composto para banda de rodagem

Autores: Gabriela Denardi Balzan, Lisandra Abatti, Suélen Moresco, Vicente F. Moritz, Declan Devine e Janaina da Silva Crespo

Congresso: XVIII Jornadas Latinoamericanas de Tecnología del Caucho

Título: Mejora de propiedades viscoelásticas en compuestos de caucho natural y óxido de grafeno para bandas de rodadura

Autores: Gabriela Denardi Balzan, Lisandra Abatti, Suélen Moresco, Vicente F. Moritz, Declan Devine y Janaina da Silva Crespo

Artigo submetido

Proposta de revista: Polymer Composites (Wiley Publishers)

Proposta de título: Hybrid Graphene Oxide/Carbon Black Reinforcement in Natural Rubber: A Sustainable Approach for Multifunctional Tire Tread Compounds

Autores: Gabriela Denardi Balzan, Paula Sartori, Felipe Ornaghi, Suélen Moresco, Daniele Perondi, Vicente F. Moritz, Declan Devine, Marcelo Giovanela and Janaina da Silva Crespo

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Maristela e Carlos, pelos ensinamentos fundamentais da vida, pelo esforço empenhado ao longo do meu crescimento, garantindo que não faltasse nada, mesmo nos momentos difíceis. Também, ao meu irmão Gustavo, pelo incentivo, apoio e paciência durante toda minha construção acadêmica.

Ao meu namorado, William, que sempre esteve ao meu lado, me incentivando durante o desenvolvimento deste trabalho. Pela paciência e compreensão em relação a minha ausência nos finais de semana em que precisei escrever e em todos os outros momentos.

À Camila Taliotto Scarton, principal responsável pelo início dessa jornada.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Fundação Universidade de Caxias do Sul, por possibilitar o desenvolvimento deste trabalho. À CAPES pelo auxílio financeiro concedido.

À UCSGRAPHENE e à Daniele Perondi, pela caracterização da amostra de óxido de grafeno.

À Rinaldi Indústria de Pneumáticos S/A e aos antigos colegas de trabalho, em especial, ao Alex de Oliveira, à Júlia Rotava Fiorin e ao Alvacir Maciel, pelo auxílio direto na preparação das formulações e nos ensaios iniciais.

À Vipal Borrachas, principalmente à Lisandra Abatti e à Suélen Moresco, pela realização dos ensaios de RPA e Dispergrader e auxílio quanto aos resultados.

Ao Laboratório Central de Microscopia Professor Israel Baumvol (LCMIC) e ao Rodrigo Antonio Barbieri, pelos ensaios de MEV, ao Laboratório de Materiais (LAMAT), da UCS, pelos ensaios dinâmico-mecânicos e ao Laboratório de Membranas e Materiais (LAMEM) e à Jocelei Duarte pelo apoio nos ensaios de inchamento e *bound rubber*.

À Professora Dra. Janaina da Silva Crespo por estar presente sempre que necessário. Agradeço pelas idas ao laboratório e pela oportunidade de trabalho em conjunto.

Ao Felipe Ornaghi e à Paula Sartori por todo o auxílio na construção do artigo.

À minha coordenadora Janete de Melo Facchinello e aos colegas de trabalho Adriele Domeneghini, Cirino Graciano de Lima, Guilherme Rosa Grübler e Natália Santin, que seguraram as pontas na unidade Isabela da M. Dias Branco, tornando possíveis minhas saídas para as aulas e para o andamento desse trabalho.

Por fim, agradeço a todos que contribuíram direta ou indiretamente com este trabalho e com meu crescimento pessoal e profissional. Muito obrigada!

RESUMO

O avanço da indústria automobilística consolidou os pneus como itens indispensáveis. Tradicionalmente, utiliza-se negro de fumo (NF) em elevadas proporções para atingir o desempenho desejado em bandas de rodagem, o que, contudo, contribui para processos de fadiga e envelhecimento precoce. A combinação de NF com nanopartículas de grafeno, como o óxido de grafeno (GO), tem sido explorada devido às suas propriedades mecânicas e térmicas superiores. Este trabalho propõe um método ainda não explorado e de maior viabilidade industrial para incorporação de GO, empregando o óleo de processamento como meio dispersante, via mistura mecânica. Foram investigadas quatro concentrações de GO (0,5; 0,75; 1,0 e 1,25 phr), em formulações denominadas T1, T2, T3 e T4, respectivamente. As composições foram preparadas em moinho de dois rolos, contendo borracha natural, NF N220, óleo naftênico, óxido de zinco, ácido octadecanóico, enxofre e *N*-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida. Os compostos foram caracterizados quanto às propriedades reológicas, mecânicas, dinâmico-mecânicas, morfológicas e de condutividade térmica linear. Os resultados mostraram que a adição de GO não alterou significativamente as propriedades reológicas, os tempos de vulcanização ou as propriedades mecânicas. Contudo, a formulação T2 (0,75 phr) apresentou aumento do módulo de armazenamento em baixas deformações (G'_0) e do efeito Payne ($\Delta G'$), sugerindo que a mistura em moinho de dois rolos foi pouco eficiente para intensificar a interação carga-matriz. Por outro lado, essa mesma formulação exibiu incremento de 10,6% na condutividade térmica linear em relação ao branco, atribuído à formação de rede de cargas. Esse resultado foi comprovado pelas micrografias obtidas a partir dos ensaios morfológicos da superfície de fratura criogênica dessa composição. Ensaios dinâmico-mecânicos também evidenciaram aumento de rigidez, com acréscimos do módulo de armazenamento (G') de 1,7, 5,2 e 1,3% para T1, T2 e T3, respectivamente, a 25 °C. Resultados semelhantes foram observados para o módulo de perda (G''), com aumentos de 6,1, 7,6 e 7,3%. Apesar de T4 apresentar redução de G' e G'' , essa formulação demonstrou simultaneamente aumento de 4% do $\tan \delta$ a 0 °C, além de reduções de 16,2% a 60 °C e 13,5% a 100 °C, correlacionadas a melhor aderência em pista molhada, menor resistência ao rolamento e menor geração de calor. Tais resultados destacam o potencial do reforço híbrido como alternativa viável para aprimorar o desempenho e prolongar a vida útil de compostos para bandas de rodagem.

Palavras-chave: Óxido de grafeno; Mistura mecânica; Banda de rodagem; Propriedades dinâmico-mecânicas; Condutividade térmica linear.

ABSTRACT

The advancement of the automotive industry has consolidated tires as indispensable components. Traditionally, carbon black (CB) is employed in high proportions to achieve the desired performance in tread compounds, which, however, contributes to fatigue processes and premature aging. The combination of CB with graphene-based nanoparticles, such as graphene oxide (GO), has been explored due to their superior mechanical and thermal properties. This work proposes a novel and more industrially viable method for incorporating GO, employing processing oil as a dispersing medium through mechanical mixing. Four GO concentrations (0.5, 0.75, 1.0, and 1.25 phr) were investigated in formulations designated T1, T2, T3, and T4, respectively. The compounds were prepared on a two-roll mill and consisted of natural rubber, CB N220, naphthenic oil, zinc oxide, stearic acid, sulfur, and N-cyclohexyl-2-benzothiazolesulfenamide. The materials were characterized by rheometry, Mooney viscosity, hardness, rubber processing analyzer, tensile, abrasion and tear strength, dynamic mechanical analysis, linear thermal conductivity, field emission scanning electron microscopy, and dispersion testing. The results showed that the addition of GO did not significantly alter the rheological properties, curing times, or mechanical properties. However, formulation T2 (0.75 phr) exhibited an increase in storage modulus at low strains ($G'0$) and Payne effect ($\Delta G'$), suggesting that mixing on a two-roll mill was not effective in enhancing filler–matrix interactions. On the other hand, the same formulation showed a 10.6% increase in linear thermal conductivity compared to the control, attributed to the formation of a filler network. This result was confirmed by FE-SEM micrographs of the cryogenic fracture surface of this composition. Dynamic mechanical analysis also revealed increased stiffness, with increments in storage modulus (G') of 1.7, 5.2, and 1.3% for T1, T2, and T3, respectively, at 25 °C. Similar behavior was observed for the loss modulus (G''), with increases of 6.1, 7.6, and 7.3%. Although T4 exhibited a reduction in G' and G'' , this formulation simultaneously showed a 4% increase in $\tan \delta$ at 0 °C, along with reductions of 16.2% at 60 °C and 13.5% at 100 °C, associated with improved wet grip, reduced rolling resistance, and lower heat buildup. These results highlight the potential of hybrid reinforcement as a viable alternative to enhance performance and extend the service life of tread compounds.

Keywords: Graphene oxide; Mechanical mixing; Tire tread; Dynamic-mechanical properties; Linear thermal conductivity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação da construção de um pneu diagonal.....	18
Figura 2 – Representação da estrutura química da unidade de repetição da NR.....	21
Figura 3 – Representação esquemática da morfologia do negro de fumo.....	23
Figura 4 – Representação esquemática de corte transversal de uma partícula primária de NF23	
Figura 5 - Representação da estrutura química do negro de fumo	24
Figura 6 - Representação da estrutura de algumas formas alotrópicas do Carbono.....	26
Figura 7 - Representação da estrutura da grafita e das interações entre camadas	27
Figura 8 - Representação dos métodos de oxidação da grafita para produção do grafeno.....	28
Figura 9 - Representação do modelo de Lerf- Klinowski para o óxido de grafeno	30
Figura 10 - Representação do efeito da dispersão e distribuição de cargas sobre as propriedades de condução de um compósito.....	34
Figura 11 - Representação da formação de ligações cruzadas entre as cadeias de polímero ...	37
Figura 12 - Efeitos da vulcanização sobre compostos de borracha.....	38
Figura 13 - Representação esquemática da curva reométrica.....	47
Figura 14 - Efeito das contribuições no reforço segundo Payne	48
Figura 15 - Termograma obtido para o resíduo da extração em tolueno.....	49
Figura 16 - Micrografias de MEV-FEG do óxido de grafeno em diferentes magnificações ...	55
Figura 17 - Mapeamento EDS dos principais elementos detectados na amostra de GO.....	57
Figura 18 – Padrão de difração de raios-X do GO	58
Figura 19 - Espectroscopia Raman do GO	60
Figura 20 – Espectro de absorção no infravermelho (FTIR) da amostra de GO.....	61
Figura 21 – Curva de TGA e DTA da amostra de GO em atmosfera inerte de N ₂	62
Figura 22 – Curva de TGA e DTA da amostra de GO em atmosfera de ar sintético	63
Figura 23 - Imagens de AFM das tentativas de medição da amostra de óxido de grafeno	64
Figura 24 - Torques mínimo (M _L), máximo (M _H) e viscosidade Mooney das composições ...	67
Figura 25 – ΔM das composições.....	68
Figura 26 - Tempos de vulcanização e taxa de cura das composições	69
Figura 27 - Propriedades reológicas mecânico-dinâmicas das composições	71
Figura 28 - Curvas de TGA e DTG das composições estudadas.....	72
Figura 29 - Representação esquemática dos diferentes modelos de interações carga-matriz ..	74
Figura 30 – Propriedades de resistência à tração das composições.....	76

Figura 31 - Resistência ao rasgamento, dureza e desgaste por abrasão das composições	77
Figura 32 - Propriedades de tração após envelhecimento oxidativo	78
Figura 33 - Comportamento dos módulos de armazenamento (E') e perda (E'') sob tração das composições	80
Figura 34 - Curvas do fator de perda ($\tan \delta$) das composições estudadas	81
Figura 35 - Curvas do fator de perda ($\tan \delta$) das composições estudadas	83
Figura 37 - Micrografias de MEV-FEG das composições investigadas	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Aceleradores utilizados em sistemas de vulcanização sulfídrica	40
Tabela 2 - Formulações investigadas	45
Tabela 3 - Detalhamento da dispersão e da distribuição de óleo em cada fase do processo	45
Tabela 4 - Composição elementar da amostra de GO obtida por EDS	56
Tabela 5 - Densidade de ligações cruzadas das composições	68
Tabela 6 - Perdas de massa e teor de BdRC das formulações investigadas	73
Tabela 7 - Módulos de armazenamento (E') e perda (E'') sob tração das composições em diferentes temperaturas.....	79
Tabela 8 - Fator de perda ($\tan \delta$) das composições estudadas em diferentes temperaturas.....	82
Tabela 9 - Condutividade Térmica Linear e Análise de Significância das composições investigadas	84
Tabela 10 – Dispersão de cargas das composições investigadas.....	87

LISTA DE SIGLAS

[X]	Densidade de Ligações Cruzadas
1LG	<i>One layer Graphene</i> (grafeno de única camada)
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i> (Microscopia de Força Atômica)
ANOVA	Análise de Variância
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials Standards</i>
BR	<i>Butadiene Rubber</i> (Poli(1,3-butadieno))
BdRC	<i>Bound Rubber Content</i>
CBS	<i>N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida</i>
CNTs	<i>Carbon Nanotubes</i> (Nanotubos de carbono)
CRI	<i>Cure Rate Index</i> (Taxa de cura)
DIN	<i>Deutsches Institut für Normung</i>
DMA	<i>Dynamic Mechanical Analysis</i> (Análise dinâmico-mecânica)
DRX	Difração de raios-X
DTG	Derivada primeira da curva de termogravimetria
E'	Módulo de armazenamento sob tração (obtido por DMA)
E''	Módulo de perda sob tração (obtido por DMA)
EBT	<i>Entanglement-Bound Tube</i> (Tubo restrito por emaranhamento)
EDS	<i>Energy dispersive spectroscopy</i> (Espectroscopia por dispersão em energia)
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> (Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier)
G'	Módulo de armazenamento sob cisalhamento (obtido por RPA)
G' ₀	Módulo de armazenamento em baixas deformações
G' _∞	Módulo de armazenamento em altas deformações
GEB	Granulado Escuro Brasileiro
GNFs	<i>Graphite Nanoflakes</i> (Nanoflocos de grafita)
GO	<i>Graphene Oxide</i> (Óxido de grafeno)
Gr	Graphene (Grafeno)
HBU	<i>Heat build-up</i> (elevação da temperatura)
ISO/TS	International Organization for Standardization/Technical Specification
<i>k</i>	Condutividade Térmica Linear

LCA	<i>Life Cycle Assessment</i> (Avaliação de ciclo de vida)
MDR	<i>Moving Die Rheometer</i> (Reômetro de cavidade oscilante)
MEV-FEG	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo
M_H	Torque máximo
M_L	Torque mínimo
MO	Microscopia óptica
MWCNTs	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas
NBR	<i>Acrylonitrile-Butadiene Rubber</i> (copolímero de buta-1,3-dieno e acrilonitrila)
NF	Negro de fumo
NPGs	Nanoplaquetas de grafeno
NR	<i>Natural Rubber</i> (Cis-1,4-poliisopreno)
ODS	Objetivos do Desenvolvimento Sustentável
ONU	Organização das Nações Unidas
phr	<i>Per hundred rubber</i> (Partes por cem de borracha)
rGO	<i>Reduced Graphene Oxide</i> (Óxido de grafeno reduzido)
RPA	<i>Rubber Process Analyzer</i> (Analisador de processamento de borracha)
SBR	<i>Styrene-butadiene rubber</i> (Poli(butadieno-co-estireno))
t_{90}	Tempo ótimo de vulcanização
$\tan \delta$	Fator de perda
TBIR	Copolímero de trans-1,4-poli(isopreno-co-butadieno)
T_g	Temperatura de transição vítrea
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i> (Termogravimetria)
ts_2	Tempo de pré-vulcanização
UV	Radiação ultravioleta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	OBJETIVOS.....	16
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3	REFERENCIAL TEÓRICO	18
3.1	BANDA DE RODAGEM	18
3.2	FORMULAÇÕES	19
3.2.1	Elastômeros	20
3.2.2	Cargas Reforçantes.....	22
3.2.3	Nanocargas reforçantes derivadas de grafeno de única camada	25
3.2.3.1	Óxido de grafeno (GO).....	29
3.2.4	Estratégias de dispersão de nanocargas de grafeno em matrizes elastoméricas ..	30
3.2.5	Reforço híbrido para aplicação em pneumáticos	32
3.2.6	Reação de vulcanização	37
4	MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1	MATÉRIAS-PRIMAS	42
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO.....	42
4.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo e Espectroscopia por dispersão em energia	43
4.2.2	Difração de raios-X.....	43
4.2.3	Espectroscopia Raman	43
4.2.4	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier	43
4.2.5	Termogravimetria.....	43
4.2.6	Microscopia de força atômica	44
4.3	PREPARAÇÃO DA DISPERSÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO EM ÓLEO.....	44
4.4	PREPARAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES.....	44
4.5	CARACTERIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES.....	45
4.5.1	Reometria	46
4.5.2	Viscosidade Mooney	47
4.5.3	Analisador de Processamento de Borracha (RPA).....	47
4.5.4	Teor de borracha não vulcanizada ligada à carga (<i>bound rubber content</i>)	48
4.5.5	Densidade.....	49
4.5.6	Dureza	50
4.5.7	Resistência à tração	50

4.5.8	Resistência ao rasgamento	50
4.5.9	Resistência à abrasão.....	51
4.5.10	Densidade de ligações cruzadas	51
4.5.11	Envelhecimento acelerado em estufa	52
4.5.12	Análise Térmica Dinâmico-Mecânica	52
4.5.13	Condutividade Térmica Linear	53
4.5.14	Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG).....	53
4.5.15	Dispersão	54
4.5.16	Análise Estatística dos Dados Experimentais.....	54
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO.....	55
5.1.1	Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo e Espectroscopia por dispersão em energia	55
5.1.2	Difração de raios-X.....	58
5.1.3	Espectroscopia Raman	59
5.1.4	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier	61
5.1.5	Termogravimetria.....	62
5.1.6	Microscopia de força atômica	64
5.2	ESTABILIDADE DA DISPERSÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO.....	64
5.3	CARACTERIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES.....	66
5.3.1	Propriedades reológicas e densidade de ligações cruzadas.....	66
5.3.2	Propriedades reológicas mecânico-dinâmicas.....	70
5.3.3	Teor de borracha ligada à carga (<i>Bound Rubber Content</i>)	71
5.3.4	Propriedades físico-mecânicas.....	75
5.3.5	Efeito do envelhecimento nas propriedades mecânicas	78
5.3.6	Propriedades dinâmico-mecânicas	79
5.3.7	Condutividade térmica linear	84
5.3.8	Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo	85
5.3.9	Análise de Dispersão.....	87
6	CONCLUSÃO.....	89
	REFERÊNCIAS	91
	ANEXO A – Análise estatística das propriedades dos compósitos por ANOVA (p-valores).....	101
	ANEXO B – Micrografias do ensaio de dispersão das composições investigadas.....	102

1 INTRODUÇÃO

O incessante avanço da indústria automobilística, desde o final do século XIX, fez dos pneus itens indispensáveis do cotidiano social. Critérios de dirigibilidade, desempenho e vida útil são consequência da composição dos materiais elastoméricos que constituem a banda de rodagem de um pneu¹. Tais compostos, por sua vez, são construídos por meio da complexa e meticulosa união de elastômeros, cargas de reforço, plastificantes, agentes de cura, entre outros componentes, visando o alcance da performance necessária para tal função².

Cargas de reforço, como o negro de fumo (NF), são responsáveis por aprimorar atributos dinâmico-mecânicos dos elastômeros. Altas concentrações de NF, necessárias para alcance do desempenho mecânico desejado, aumentam a histerese e a geração de calor, acelerando processos de fadiga e envelhecimento precoce dos pneumáticos³. Alternativamente, o reforço híbrido, tem sido explorado como forma de otimização de respostas dinâmicas e aumento de vida útil⁴. A substituição parcial de NF por nanopartículas derivadas do grafeno de única camada (1LG) é capaz de aumentar o efeito de reforço, atribuir propriedades térmicas e elétricas aos compostos de borracha, melhorar respostas de frenagem, além de mitigar a concentração de calor e a resistência a rolamento em composições para banda de rodagem^{5,6}.

Apesar do elevado custo de produção desses nanomateriais, o óxido de grafeno (GO) surge como uma alternativa viável devido a rotas de síntese mais econômicas e escaláveis, como a oxidação da grafita⁷. O maior desafio acerca do emprego de nanopartículas se concentra na técnica utilizada para dispersão, uma vez que o aprimoramento dinâmico-mecânico somente ocorre mediante homogênea dispersão do nanomaterial na matriz elastomérica^{5,6}.

Estudos anteriores investigam a dispersão de GO em matrizes poliméricas utilizando métodos de mistura em solução⁸, em látex⁹ ou polimerização *in situ*¹⁰. A adição de GO promove maior estabilidade térmica e expressivo reforço mecânico, com ganhos em resistência à tração e ao rasgamento devido à forte interface com a borracha⁹. Embora apresentem resultados promissores, tais técnicas frequentemente implicam elevados custos e limitam sua viabilidade para aplicação industrial.

A mistura mecânica, tradicionalmente empregada em plantas de processamento de borracha, se destaca uma vez que dispensa a necessidade de etapas adicionais de dispersão¹⁰. Entretanto, as altas forças de cisalhamento inerentes à técnica, por vezes, acarretam quebra das nanoplaquetas e afetam o efeito de reforço das matrizes. Metodologias inovadoras propõem combiná-la com dispersões de derivados de Gr em auxiliares de processo da formulação, como o óleo utilizado para processamento. Embora já descrita para inclusão de nanotubos de carbono

(CNTs), nanoplaquetas de grafeno (NPGs) e nanoflocos de grafite^{11,12}, não há relatos na literatura que investiguem a dispersão de óxido de grafeno (GO) em óleo de processamento como estratégia para sua incorporação em matrizes de borracha natural (NR). Essa abordagem representa uma lacuna no estado da arte, uma vez que alia a utilização do GO à flexibilidade de processamento industrial, permitindo sua incorporação diretamente na etapa de mistura mecânica, sem a necessidade de masterbatches dedicados ou rotas adicionais de dispersão.

Ao buscar maior eficiência no desempenho de pneumáticos, o desenvolvimento de formulações de borracha com incorporação de GO impulsiona soluções tecnológicas inovadoras para o setor automotivo. Essa abordagem está alinhada aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da ONU, em especial ao ODS 9 (Indústria, Inovação e Infraestrutura), visto que fortalece a pesquisa científica em nanotecnologia e contribui para o desenvolvimento tecnológico. Além disso, também fortalece o ODS 12 (Consumo e produção responsáveis), ao minimizar a necessidade de substituições recorrentes e estender a vida útil dos pneus.

A partir do exposto, o objetivo desse trabalho é investigar a influência da adição de GO nas propriedades mecânicas, térmicas e dinâmico-mecânicas de uma formulação de borracha natural reforçada com NF, utilizando o óleo de processamento como veículo de dispersão do GO. As composições serão obtidas via mistura mecânica em moinho de dois rolos e serão avaliadas quanto a quatro concentrações de GO (de 0,5 a 1,25 phr). Essa pesquisa visa ampliar o conhecimento acerca do emprego de nanocargas em condições industriais padrão e sua contribuição para a performance do composto.

2 OBJETIVOS

Desenvolver formulação de borracha natural com adição de óxido de grafeno, visando a atribuição de propriedades dinâmico-mecânicas e térmicas em banda de rodagem.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a influência da adição do óxido de grafeno nas propriedades reológicas, físicas, mecânicas, de processamento e dinâmico-mecânicas nos compostos obtidos;
- Investigar a contribuição do óxido de grafeno para a manutenção das propriedades mecânicas do composto, após envelhecimento térmico em estufa;

- Estimar os efeitos da adição de óxido de grafeno na condutividade térmica do composto;
- Observar a eficiência do método proposto para dispersão da nanocarga na matriz de borracha natural.

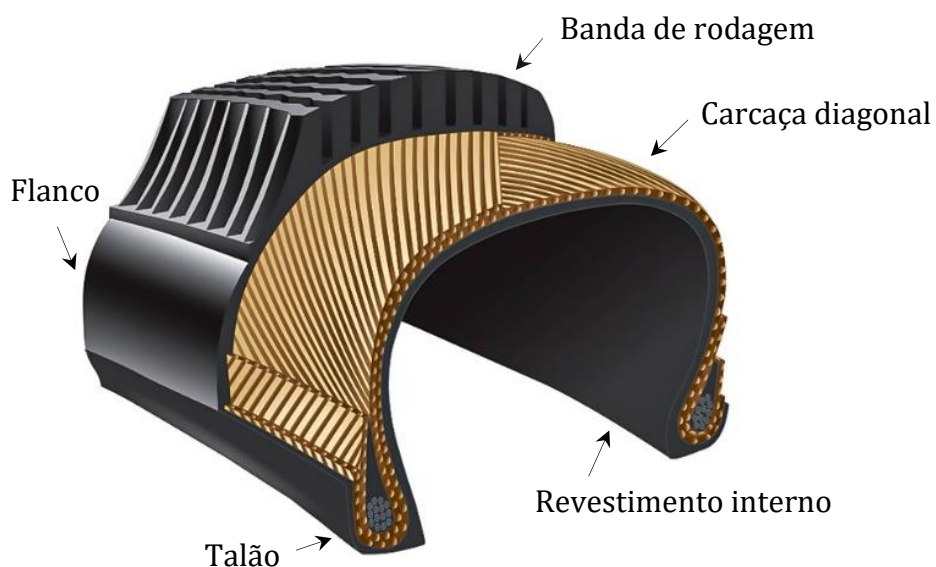
3 REFERENCIAL TEÓRICO

A concepção de um material de engenharia, a partir de um composto de borracha, especialmente para aplicações críticas como pneus e suas bandas de rodagem, pode ser entendida como uma ciência complexa. Tal complexidade decorre da necessidade de integrar conceitos de química orgânica e de polímeros, física de materiais e termodinâmica ao entendimento das condições reais de serviço às quais o pneu é submetido, como esforços mecânicos cíclicos, variações térmicas e interação com o pavimento. A partir dessa abordagem multidisciplinar, torna-se possível selecionar adequadamente os constituintes das composições elastoméricas de modo a atender simultaneamente às exigências de desempenho, durabilidade e segurança impostas à banda de rodagem^{13,14}.

3.1 BANDA DE RODAGEM

O desenvolvimento de pneumáticos engloba critérios dinâmicos e de dirigibilidade, além de expectativas de desempenho e qualidade¹. Os pneus são responsáveis por garantir a interface entre o solo e o veículo, a partir da transferência e geração de forças diretamente relacionadas à dinâmica veicular, à performance, à segurança e ao conforto¹⁵. Embora existam diferentes estratégias de estruturação, os pneumáticos contêm diversos componentes, com funções específicas (Figura 1).

Figura 1 - Representação da construção de um pneu diagonal



A banda de rodagem, por ser a região de contato com a via, é construída e desenhada para fornecer um equilíbrio entre tração, resistência ao rolamento e frenagem, conforme o tipo de terreno e aplicação. A estabilidade lateral e proteção das camadas internas são garantidas pelo flanco, enquanto que o talão possui a função de ancorar o pneu inflado nas rodas. A estanqueidade é garantida pelo revestimento interno, que possui mínima permeabilidade a gases, o que torna possível a retenção do ar no interior de pneus que não fazem uso de câmaras de ar^{1,17}.

Dessa forma, o desempenho da banda de rodagem está intrinsecamente associado à formulação elastomérica adotada. A escolha do elastômero, das cargas de reforço e dos aditivos determina a resposta do material às solicitações mecânicas e térmicas impostas durante o serviço, tornando essencial a compreensão dos mecanismos de reforço em compostos de borracha.

3.2 FORMULAÇÕES

Composições elastoméricas apresentam características únicas, de grande interesse econômico e industrial. A construção de formulações compreende a seleção cuidadosa de elastômeros, cargas de reforço, plastificantes, agentes de cura e outros aditivos químicos, visando garantir que o produto final contenha as propriedades mecânicas necessárias para desempenhar sua função².

Muito embora os elastômeros sejam os principais componentes em uma formulação, a aplicação da maioria deles, especialmente em sistemas que demandam desempenho mecânico elevado, é inviável sem adição de agentes de reforço¹⁸. A adição de cargas reforçantes, como negro de fumo e sílica, aprimora atributos dinâmico-mecânicos dos elastômeros, superando características intrínsecas desses materiais¹⁹.

Estudos mais recentes^{8,20,21} propõem a substituição total ou parcial do negro de fumo por nanopartículas derivadas de grafeno, com o objetivo de promover melhor comportamento dinâmico-mecânico em compostos elastoméricos. O grafeno de camada única (1LG), frequentemente utilizado como referência, apresenta área superficial específica superior à das cargas convencionais, o que aumenta a disponibilidade para interação carga-polímero e o efeito de reforço, mesmo em pequenas frações. Como consequência, é possível aprimorar mecânica, térmica e eletricamente os compostos de borracha^{5,6}.

Óleos e outros auxiliares de processo são adicionados às formulações elastoméricas com o objetivo de facilitar a incorporação e a dispersão dos diferentes componentes durante a

mistura. Esses aditivos contribuem para melhores condições de processamento, reduzindo a viscosidade do composto e favorecendo o fluxo do material, sem necessariamente implicar em plastificação efetiva da matriz polimérica. Dependendo de sua natureza química e compatibilidade com o elastômero, tais óleos podem influenciar as propriedades finais do composto. De forma geral, os óleos de processo são derivados de petróleo e classificados em aromáticos, naftênicos e parafínicos².

A incorporação dos agentes de cura tem como objetivo promover a vulcanização. Esse processo engloba um conjunto de reações químicas que culminam na formação de uma rede tridimensional de ligações cruzadas entre as longas cadeias lineares de polímero, permitindo a obtenção de um termofixo, com propriedades elásticas e formato definitivo. O sistema de vulcanização mais utilizado emprega enxofre (S) como agente de cura, aceleradores orgânicos e ativadores^{22,23}.

Os aceleradores têm a função de aumentar e controlar a taxa de vulcanização. Variáveis de processamento, como o tempo de segurança disponível previamente à vulcanização (*scorch safety* ou *scorch time*), a velocidade de reação (taxa de cura) e o tempo total para a vulcanização, são moduladas por combinações de aceleradores. Aqueles que apresentam bom tempo de segurança e taxa de vulcanização de média a rápida são classificados como primários, e englobam os tiazóis e as sulfenamidas, enquanto que os secundários retornam altas taxas de vulcanização, como as guanidinas, os tiurames e os ditiocarbamatos^{22,24}.

Adicionalmente, óxidos metálicos e ácidos graxos são incorporados à formulação para ativação da vulcanização. O conjunto óxido de zinco (ZnO) e ácido esteárico é o mais utilizado como ativador e sua função é aumentar a eficiência do S, garantindo maior reticulação, a partir do emprego de menor quantidade do agente de cura²².

Na química de polímeros, a quantidade de cada componente de uma formulação é expressa em phr, do inglês, “*parts per hundred rubber*”, ou seja, partes por cem de elastômero. Isso ocorre porque os elastômeros são os ingredientes fundamentais em um composto de borracha e sempre devem constar como 100 partes do peso total da fórmula².

3.2.1 Elastômeros

Neste trabalho, o termo “elastômero” se refere ao polímero de base antes do processo de vulcanização, caracterizado por cadeias flexíveis e elevada capacidade de deformação elástica. O termo “borracha” é empregado para descrever o material após a reticulação, quando

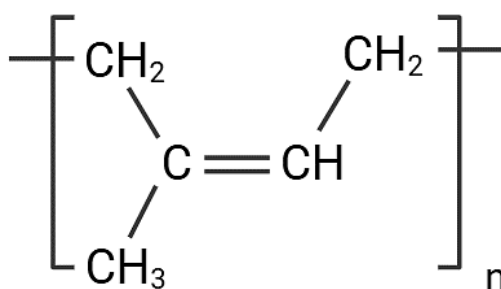
são estabelecidas ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, resultando em propriedades mecânicas estáveis e adequadas às aplicações finais.

Os elastômeros são polímeros constituídos de cadeias altamente flexíveis. Tal característica única permite que esses materiais exibam grandes e rápidas deformações, mesmo quando baixos níveis de tensão são aplicados. A deformação é reversível, visto que a remoção do estresse possibilita o retorno às dimensões originais. Os materiais usualmente empregados, independentemente de sua origem, se natural ou sintético, são majoritariamente compostos por cadeias de hidrocarbonetos unidas por ligações covalentes²⁵.

A borracha natural (NR) é um polímero de isopreno, empregado em diversos segmentos industriais e indispensável para a fabricação de pneus. A NR recebeu essa denominação por ser obtida naturalmente a partir da seringueira (*Hevea brasiliensis*), planta de origem Amazônica. O cultivo da seringueira é destinado à produção e extração do látex, dispersão coloidal, cuja coagulação, com posterior lavagem e secagem, dá origem à NR^{5,14}.

A NR é constituída por unidades repetitivas de cis-1,4-poliisopreno, obtidas a partir da polimerização do monômero 2-metilbuta-1,3-dieno (isopreno) (Figura 2). Apesar de ser um polímero amorfo, apresenta a singular capacidade de cristalizar em altas taxas de deformação, característica que resulta em alta resistência ao rasgamento, à fadiga e à tração¹⁹. Por sua origem natural, é composta também por amidos, proteínas²⁶, ácidos graxos, ésteres, sais e lipídeos, cuja presença influencia a cinética de vulcanização e características mecânicas do produto final^{27,28}.

Figura 2 – Representação da estrutura química da unidade de repetição da NR



Fonte: Modificado de ²⁹.

Uma das mais importantes propriedades de processamento da NR é a viscosidade. A presença de ácidos graxos e outros componentes naturais, além de fatores como a massa molar e sua distribuição, são relacionadas à viscosidade e afetam tanto o início da etapa de mistura do elastômero aos outros ingredientes da fórmula, como os processos posteriores de extrusão,

injeção e moldagem. A suscetibilidade da cadeia polimérica da NR à oxidação, principalmente quando armazenada por longos períodos, causa aumento da viscosidade^{14,27}.

Elastômeros sintéticos também são comumente empregadas para a fabricação de pneus. Dentre eles, destaca-se o poli(butadieno-co-estireno), identificado como SBR neste trabalho. Esse polímero foi desenvolvido após a interrupção do fornecimento de NR, durante a II Guerra Mundial² e, atualmente, é o elastômero sintético mais fabricado mundialmente. Largamente empregada em indústrias de pneus para fabricação de bandas de rodagem, o SBR exhibe baixo custo, boa processabilidade, elevada resistência à fadiga, à abrasão e à tração e bom desempenho de adesão em condições de piso molhado³⁰.

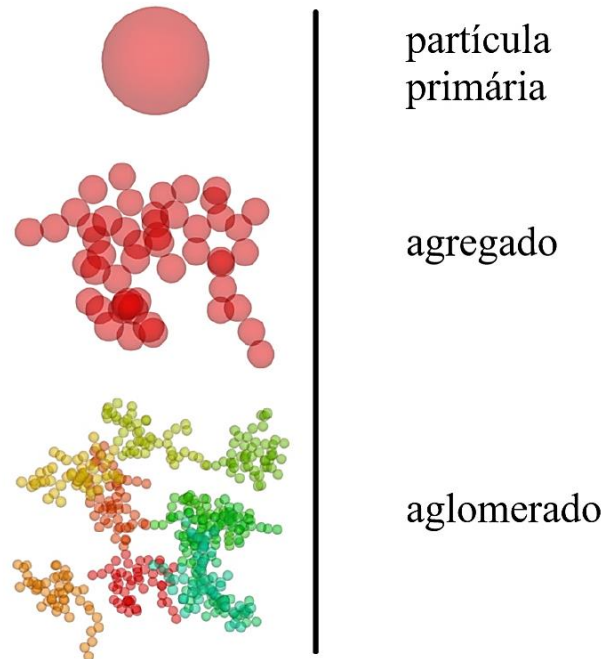
3.2.2 Cargas Reforçantes

As cargas reforçantes otimizam o comportamento mecânico de um composto de borracha. O efeito hidrodinâmico dos agentes de reforço e a capacidade de formar uma rede com oclusão das cadeias poliméricas são essenciais para o aumento das resistências ao rasgamento, à abrasão e à tração³¹. A performance das cargas varia conforme morfologia, área superficial e composição química³².

O negro de fumo (do inglês, *carbon black*), NF, é a carga reforçante mais empregada na produção de compostos de borracha³³. A morfologia do NF é definida por três diferentes estruturas, conforme ilustrado na Figura 3. As partículas primárias são esferoides relativamente uniformes e densamente fusionados, para a formação dos agregados. A força das ligações entre partículas é alta de tal forma, que a quebra de agregados é somente possível por meio de fratura. Os aglomerados são a última estrutura morfológica do NF e são compostos por agregados ligados por meio de forças fracas de van der Waals^{34,35}.

O arranjo das partículas primárias, muitas vezes, é referenciado como semelhante a uma cebola^{35,36}. Centenas ou milhares de cristalitos, formados por 4 a 5 camadas poliaromáticas sobrepostas em estrutura turbostrática, são orientados concêntricamente ao redor de um núcleo preferencialmente amorfo³³ (Figura 4). O tamanho da partícula primária define a área superficial, a interface disponível para interação carga-polímero, interferindo diretamente na performance mecânica de compostos de borracha^{36,37}. De acordo com a técnica de produção, as partículas primárias podem exibir diâmetro entre 5 e 100 nm³⁴ e área superficial de 32 a 140 m²/g³⁸.

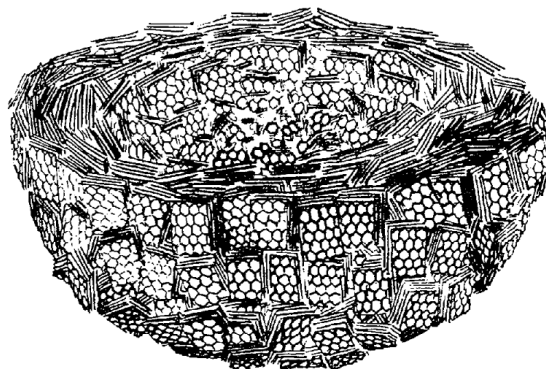
Figura 3 – Representação esquemática da morfologia do negro de fumo



Fonte: Adaptado de ³⁴.

A composição de cada camada poliaromática (Figura 4) compreende carbono (C), somado a pequenas frações de oxigênio (O), nitrogênio (N), hidrogênio (H) e enxofre (S). A presença de grupos carbonilas (C=O), carboxilas, fenóis e lactonas influencia a dispersão das partículas e a performance de compostos de borracha³³. Wang e colaboradores³⁹ investigaram modificações de superfície do N330 nas propriedades de compostos de NR. O NF foi avaliado em sua forma pura, submetido a tratamento térmico (grafitizado) e à oxidação. A maior contribuição mecânica, bem como fortes interações carga-polímero, ocorreram somente no caso do N330 oxidado, que apresentou agregados maiores, com maior distribuição de oxigênio nas partículas.

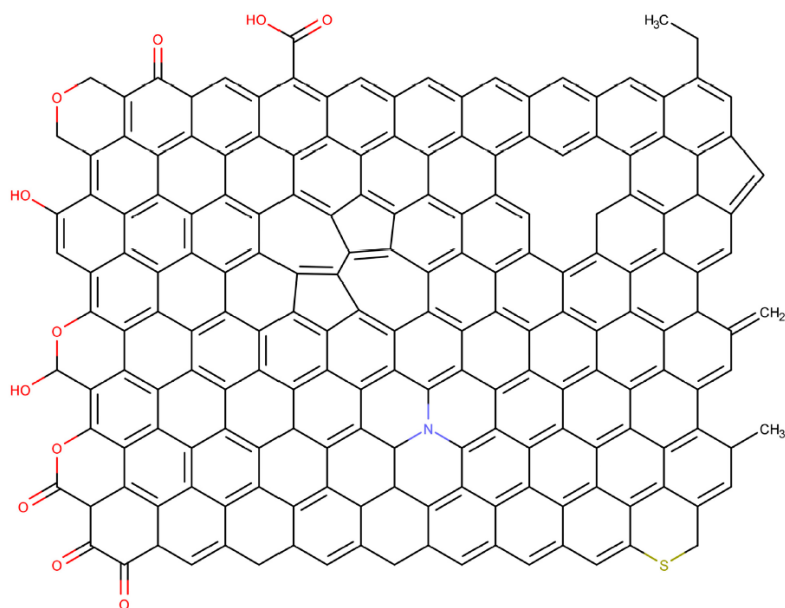
Figura 4 – Representação esquemática de corte transversal de uma partícula primária de NF



Fonte: Modificado de ³³. Estrutura proposta por Heidenreich e colaboradores em 1968.

Industrialmente, o negro de fumo é obtido a partir da combustão parcial de hidrocarbonetos pesados atomizados. A técnica ocorre a partir da exposição de vapores de óleos aromáticos a temperaturas entre 1200 e 1900°C, para provocar cisão das ligações carbono-hidrogênio do material. Água é injetada para terminar a reação e também como controle para a estrutura morfológica das partículas³⁵.

Figura 5 - Representação da estrutura química do negro de fumo



Fonte: Adaptado de ³³.

Os agregados de NF são as unidades fundamentais para o reforço em matrizes poliméricas³⁸. A técnica utilizada para a mistura de uma formulação, assim como o tipo de misturador e tempo total de ciclo empregados, impactam as forças de cisalhamento, a quebra dos aglomerados e a dispersão do NF em compostos de borracha. O aumento do tempo total de mistura, de 120 para 300 segundos, em uma formulação de NR (100) com 50 partes de N339 revelou redução no número de aglomerados, quando amostras curadas foram analisadas em Dispergrader⁴⁰.

Além do NF, a sílica (SiO₂) e nanocargas, como nanoesferas, nanotubos e nanoplaquetas, também podem ser empregadas em menores concentrações para alcançar propriedades diferenciadas com aprimoramento das interações entre as partículas de carga e a matriz do elastômero³². O crescente uso da sílica ocorre, principalmente, devido à capacidade de redução da resistência ao rolamento, definida como a energia mecânica necessária para manter o movimento do pneu a certa velocidade, em uma dada superfície. Tal característica

pode inferir em menor consumo de combustível e, em consequência, menores emissões atmosféricas de CO₂⁴¹.

O principal desafio da aplicação da sílica deriva de sua incompatibilidade com a maioria dos elastômeros utilizados em pneus. A natureza hidrofílica e alta polaridade das partículas, derivadas da presença de grupos silanol na superfície do reforço, resultam em baixa dispersão nas matrizes de borrachas apolares, como NR e SBR. A aplicação de organossilanos bifuncionais durante a mistura da formulação, processo denominado silanização, promove mudanças superficiais na sílica, responsáveis por aumento da interação carga-polímero e da melhor distribuição das partículas no elastômero⁴².

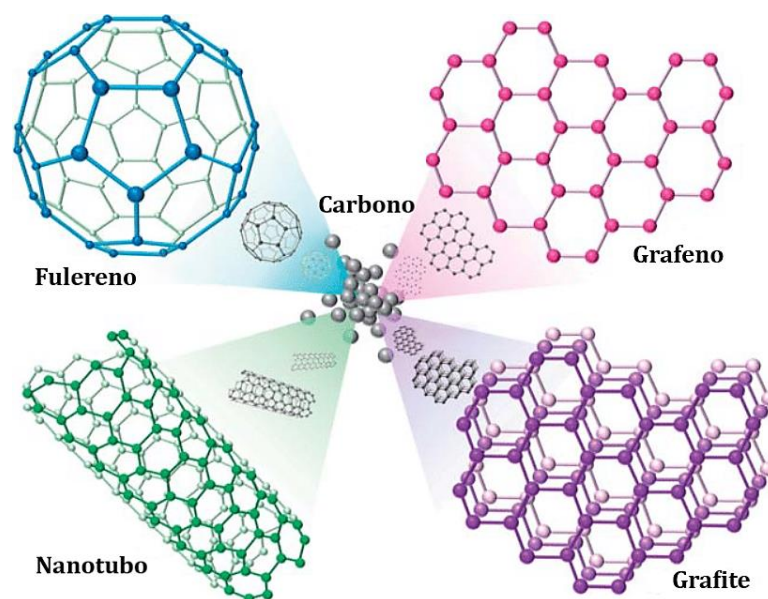
Para além das cargas convencionais, a incorporação de nanomateriais avançados, com elevada área superficial e propriedades mecânicas e térmicas excepcionais, se destaca por superar limitações dos reforços tradicionais, aprimorando a estabilidade térmica e as propriedades funcionais dos compostos de borracha.

3.2.3 Nanocargas reforçantes derivadas de grafeno de única camada

O advento da nanotecnologia trouxe consigo a aplicação de nanomateriais avançados em diversos segmentos industriais. Para o setor de pneumáticos, uma das contribuições atuais envolve a exploração de nanoestruturas derivadas de carbono (C) para a fabricação de polímeros inovadores, cujas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas se mostram superiores aos reforçados com cargas convencionais. A performance de diversos materiais carbonosos, representados na Figura 6, e geralmente entendidos como derivados do minério grafita, tem sido amplamente investigada em elastômeros^{5,6,43-45}.

Alguns dos alótropos do carbono possuem estrutura grafítica e são compostos unicamente por C. A unidade básica de todos materiais grafíticos é o grafeno de única camada (1LG)⁴⁷, uma monocamada bidimensional de átomos de C com hibridização sp², ligados fortemente a outros três átomos em planos com arranjo hexagonal, semelhantes a favos de mel⁴⁸ (Figura 6). O termo “grafeno” e seu modelo são utilizados para caracterizar e descrever as propriedades de uma família de nanomateriais⁶, desde as estruturas com espessura de um único átomo, como os nanotubos de carbono (CNTs), os fulerenos e os grafenos funcionalizados, até os materiais com camadas empilhadas, como é as nanoplaquetas de grafeno e dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs)^{44,45}.

Figura 6 - Representação da estrutura de algumas formas alotrópicas do Carbono



Fonte: Modificado de ⁴⁶.

A recente atualização da norma ISO/TS 80004-13:2024⁴⁹ padronizou a classificação de grafeno com base no número de camadas atômicas. Segundo o documento, materiais bidimensionais (2D) são definidos como aqueles constituídos por uma ou mais camadas atômicas, cuja espessura se encontra na nanoescala ou abaixo. No caso específico de camadas de grafeno, para fins de medições elétricas, a norma considera como materiais bidimensionais aqueles com até dez camadas, uma vez que, acima desse limite, suas propriedades elétricas deixam de ser distinguíveis da grafita (*bulk*). Nesse contexto, os materiais relacionados ao grafeno (*graphene-related 2D materials*) são classificados nas categorias *single-layer* (1 camada), *bilayer* (2 camadas), *trilayer* (3 camadas) e *few-layer graphene* (3 a 10 camadas), garantindo maior reprodutibilidade e consistência nos estudos e aplicações industriais envolvendo materiais baseados em 1LG⁴⁹.

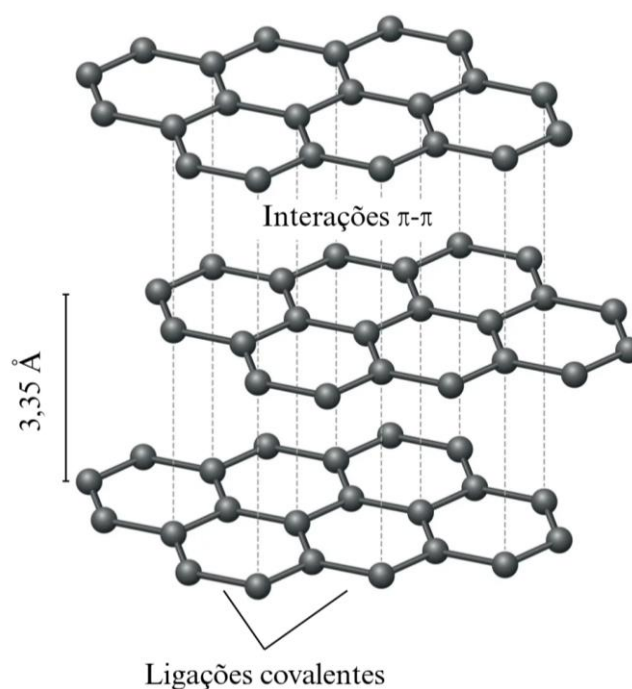
O 1LG apresenta uma combinação de propriedades intrínsecas excepcionais e bastante promissoras para a inclusão em matrizes poliméricas⁴. Na direção do plano hexagonal, o 1LG é capaz de alcançar módulos de elasticidade da ordem de 1 TPa, valor associado às fortes ligações covalentes entre seus átomos^{6,43}. Em razão da espessura atômica, as partículas de 1LG apresentam alta área superficial específica, cuja estimativa teórica alcança 2630 m²/g⁶, traço altamente favorável para interação com polímeros⁵⁰.

O 1LG também é caracterizado como uma carga multifuncional. Além de exibir resistência à tração cem vezes maior do que o aço e resistência a ruptura próxima de 40 N/m, também apresenta alta condutividade térmica e elétrica, resistindo a densidades de corrente

superiores às do cobre metálico⁴⁴. É capaz de absorver a radiação ultravioleta (UV), por isso, quando incluído em matrizes de elastômeros, aumenta a estabilidade ao intemperismo, visto que absorve uma parte da luz e ainda atua como sequestrante de radicais, formados durante o processo oxidativo de degradação⁴.

O estudo do potencial do ILG em matrizes elastoméricas requer condições de aplicação e escalabilidade massiva. As atuais vias de manufatura de nanomateriais são classificadas em *bottom-up* e *top-down* e suas principais diferenças derivam das matérias-primas utilizadas. Industrialmente, os processos de maior viabilidade econômica para síntese de ILG envolvem métodos *top-down*. Técnicas de oxidação e redução química, esfoliação eletroquímica ou em fase líquida, por exemplo, se baseiam na expansão dos planos hexagonais da grafita, uma das formas mais abundantes entre os alótropos de C (Figura 7). Nessa estrutura, os planos grafíticos encontram-se separados por uma distância interplanar média de aproximadamente 3,35 Å e são mantidos unidos predominantemente por interações não covalentes de van der Waals, associadas às interações π - π entre sistemas aromáticos adjacentes⁵¹.

Figura 7 - Representação da estrutura da grafita e das interações entre camadas

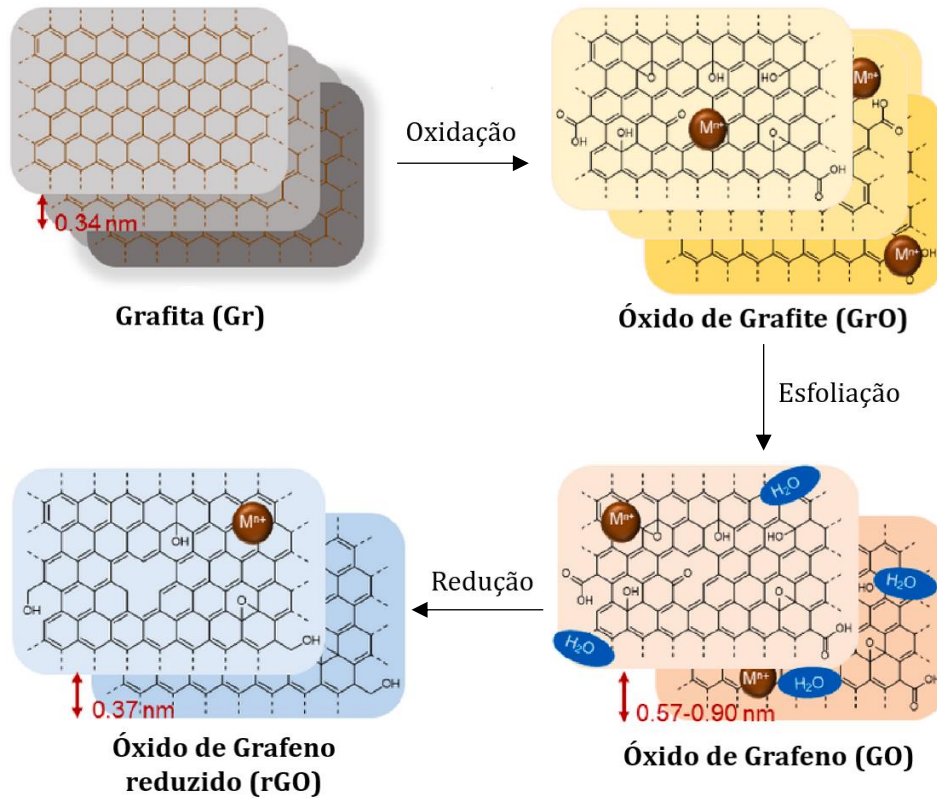


Fonte: Adaptado de ⁵².

Dentre os métodos *top-down* mais promissores, destaca-se a oxidação e redução química da grafita (Figura 8). Agentes oxidantes em condições ácidas são empregados para introduzir grupamentos oxigenados na estrutura carbônica, de forma a superar as forças de van der Waals

que mantém os planos unidos e expandir as camadas de ILG, obtendo-se óxido de grafite, posteriormente esfoliado para obtenção do óxido de grafeno (GO)⁵¹.

Figura 8 - Representação dos métodos de oxidação da grafita para produção do grafeno



Fonte: modificado de ⁵¹.

Entre as rotas já estabelecidas para oxidação, o método mais importante, seguro e rápido foi reportado em 1958, por Hummers e Offeman⁵³. Ácido sulfúrico, permanganato de potássio e nitrato de sódio são utilizados para expandir as camadas grafíticas, cuja separação ocorre por esfoliação em ultrassom ou por meio de agitação mecânica^{7,54}. A abordagem de Hummers⁵³ ainda foi aperfeiçoada, em 2010, por Tour e colaboradores⁵⁵, possibilitando alto rendimento⁷, além da obtenção de GO com maior grau de grafitização e menor concentração de grupos oxigenados, em comparação ao de Hummers⁵⁶.

Apesar da eficiência e da ampla adoção dessas técnicas, o uso intensivo de ácidos fortes e a geração de resíduos tóxicos questionam a sustentabilidade do GO. Estudos de avaliação de ciclo de vida (LCA) apontam os ácidos sulfúrico e nítrico, como pontos críticos ambientais significativos da cadeia produtiva do material e contribuintes fundamentais para os impactos na qualidade do ecossistema e na saúde humana, mesmo que algumas publicações mostrem que a

produção em escala industrial pode reduzir os impactos ambientais⁵⁷. Como alternativa, vêm sendo investigadas rotas mais limpas, a partir do uso de resíduos agroindustriais, florestais, entre outros como precursores para a produção de GO⁵⁸.

Posteriormente, reações de redução ou funcionalização do GO são aplicadas para síntese do óxido de grafeno reduzido (rGO). Diversas técnicas térmicas e químicas podem ser exploradas nessa etapa, entretanto o nanomaterial obtido não pode ser comparado ao 1LG, uma vez que não possui propriedades e morfologia semelhantes, devido aos defeitos na estrutura cristalina⁵¹. Diante disso, a oxidação química é o único método com viabilidade técnico-econômica para escalabilidade massiva da produção do GO, intermediário com grande destaque no desenvolvimento dos mais variados materiais, remediadores ambientais⁵⁶, nanomedicamentos, revestimentos antibacterianos⁵⁹, dispositivos eletrônicos, indústrias automotivas e aeroespaciais¹⁰, nanocompósitos poliméricos^{8,60,61}.

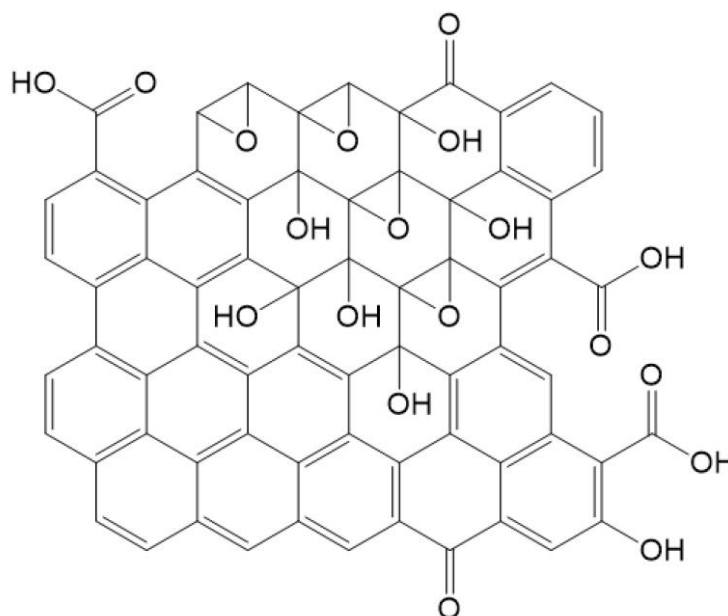
3.2.3.1 Óxido de grafeno (GO)

O óxido de grafeno é o precursor da produção industrial de 1LG⁵¹. O primeiro reporte de seu isolamento data de 1859, quando Brodie⁶² adicionou cloreto de potássio (KCl) em ácido nítrico fumegante e grafita, mantendo a reação por 4 dias a 60°C⁶³. Desde então, diversos modelos já foram publicados a fim de detalhar a estrutura do GO, devido a sua complexidade e variação de arranjo, conforme o método de síntese utilizado.

O modelo LK (Figura 9), de Lerf and Klinowski⁶⁴, criado em 1998, é o mais aceito entre as descrições da molécula. Nele, o GO é definido como plaquetas de 1LG únicas compostas por uma combinação de anéis alifáticos de seis átomos de C com hibridização sp^3 e anéis benzênicos não-oxidados, nos quais os átomos mantêm a hibridização sp^2 . Os grupos funcionais carboxilas, carbonilas, hidroxilas e epóxidos, resultantes da oxidação da grafita, estão presentes tanto em ambos os lados do plano basal quanto nas laterais do GO⁶³.

A presença de grupamentos contendo oxigênio e hidrogênio na superfície, confere novas características ao material. Apesar da hibridização sp^3 reduzir a disponibilidade de elétrons livres, afetando a condutividade elétrica⁷, o material mantêm natureza anfífila, uma vez que os grupos -COOH, presentes principalmente em suas bordas, são ionizáveis, enquanto seu plano basal apresenta caráter hidrofóbico, atribuindo destaque a esse nanomaterial para reforço em matrizes de borracha^{54,65}.

Figura 9 - Representação do modelo de Lerf- Klinowski para o óxido de grafeno



Fonte: ⁶³.

3.2.4 Estratégias de dispersão de nanocargas de grafeno em matrizes elastoméricas

A distribuição homogênea de nanocargas derivadas de ILG em matrizes elastoméricas é essencial para o estudo do impacto sobre o reforço e as propriedades do nanocompósito em desenvolvimento⁶. As monocamadas de GO apresentam forte tendência à aglomeração, devido às forças de van der Waals atuantes. Dessa forma, diferentes metodologias de dispersão são investigadas a fim de melhorar a interação matriz-carga^{6,10}.

Dentre os variados modelos de dispersão descritos na literatura, os mais reportados são a mistura em solução, a mistura em látex, polimerização *in situ* e a mistura mecânica. Na mistura em solução (*solution mixing*), solventes orgânicos são utilizados para preparar uma solução de polímero, na qual ocorre a adição da nanocarga assistida por processamento ultrassônico, prévio à evaporação dos solventes para obtenção do nanocompósito. As limitações acerca da aplicação dessa técnica estão relacionadas à baixa solubilidade e à alta propensão à autoagregação das monocamadas de GO⁶⁶. Uma aplicação recente dessa técnica demonstrou aumento da densidade de ligações cruzadas e boa distribuição de GO em formulação de poli(butadieno-co-acrilonitrila), identificado como NBR neste trabalho.

Por outro lado, a popular mistura em látex (*latex mixing*) emprega a água como principal solvente. O látex de borracha é incorporado a uma suspensão aquosa da carga, seguido por

coagulação, secagem, aditivação e vulcanização⁶. Esse método é o mais explorado em investigações sobre o mecanismo de reforço de GO em matriz de NR, desde o aperfeiçoamento do método de obtenção de GO, publicado por Tour e colaboradores, em 2010⁵⁵.

Li e colaboradores⁶⁷ publicaram, em 2013, o primeiro relato acerca da investigação da dispersão de GO em NR. O grupo utilizou a técnica de mistura em látex assistida por ultrassom para obtenção de nanocompósitos com 0,3; 0,7 e 1 phr de GO. Os resultados demonstraram que a adição de 1 phr provocou aumento de 28,5% na resistência à tração dos compostos, provando o efeito de reforço e relacionando-o ao modelo do tubo restrito por emaranhamento, do inglês *Entanglement-Bound Tube* (EBT), visto que a adição das nanopartículas de GO contribuiu para a restrição da mobilidade das cadeias do polímero⁶⁷.

Estudos mais recentes também revelam contribuições para as propriedades dinâmico-mecânicas. Em 2020, Mao, Wang e Liu⁹ produziram compósitos de GO/NR, por meio da mistura em látex, com diferentes conteúdos de GO (0, 1, 2 e 3 phr). Os autores verificaram aumento da eficiência de transferência de estresse entre a matriz e a nanocarga e da temperatura de transição vítrea (T_g), indicando forte interação interfacial. Também evidenciaram melhor desempenho mecânico para a composição com adição de 2 phr de GO, que apresentou aumento de 15,7 e 50,3% na tensão na ruptura e resistência ao rasgamento, respectivamente⁹.

Alternativamente, a polimerização *in situ* se baseia na dispersão do nanomaterial na fase líquida do monômero ou oligômero, que constitui a unidade de repetição do polímero^{6,10}. Nessa abordagem, a reação ocorre na presença do material à base de ILG, favorecendo forte interação interfacial com a matriz polimérica⁶⁶. As estratégias citadas apresentam uma série de contrapartidas. A falta de reprodutibilidade em larga escala, o uso de solventes orgânicos, a alta demanda de água e a inaplicabilidade para elastômeros, a depender da técnica, são fatores que reduzem a viabilidade de tais métodos^{6,10}, trazendo luz à mistura mecânica.

Tradicionalmente, a técnica de mistura mecânica no estado fundido (*melt mixing*) emprega misturadores internos ou abertos. Comumente utilizados em plantas de processamento de borracha, esses equipamentos permitem que a inclusão de nanocargas às fórmulas ocorra de maneira simples, rápida e sem grandes alterações operacionais e econômicas de fabricação⁶⁶. No entanto, a eficiência da mistura está intimamente ligada à presença de altas forças de cisalhamento, responsáveis pela formação de dobras e quebra das nanoplaquetas, reduzindo a contribuição para o efeito de reforço da matriz. Além disso, a presença da nanocarga pode influenciar o posterior processamento por injeção, moldagem e prensagem à quente do nanocompósito¹⁰.

Uma abordagem bastante interessante, reportada por Michaely e colaboradores¹², explorou o óleo de processamento como “porta de entrada” para nanocargas lamelares em compósitos de borracha. Dentre os componentes de uma formulação de borracha, a única matéria-prima utilizada na forma líquida é o óleo, cuja principal função é melhorar a processabilidade ao reduzir a viscosidade da mistura. Dessa forma, o material foi empregado como agente dispersante, a partir da técnica de mistura mecânica. A estratégia se mostrou viável para dispersão de cargas em nanoescala, como CNTs e nanoplaquetas de grafeno (NPGs), demonstrando aumento de aproximadamente 20% na condutividade térmica dos compostos¹².

Além do emprego isolado de 1LG, a combinação de GO e NF tem se mostrado uma abordagem promissora para superar limitações das cargas convencionais. Essa estratégia de reforço híbrido potencializa propriedades mecânicas, térmicas e de durabilidade dos compósitos, contribuindo para a engenharia de pneus de alta performance.

3.2.5 Reforço híbrido para aplicação em pneumáticos

A descoberta da estabilidade bidimensional do 1LG, realizada em 2004 pelo grupo de Novoselov, impulsionou a aplicação de seus derivados em diversos segmentos industriais⁴⁴. Na indústria de pneumáticos, a busca por compósitos elastoméricos com desempenho aprimorado alavancou o desenvolvimento de sistemas de reforço híbrido, que exploram materiais à base de 1LG. Essa estratégia tem se mostrado especialmente relevante para compostos utilizados em banda de rodagem, nos quais a sinergia entre as propriedades das cargas maximiza os benefícios de ambos os reforços. A presença simultânea de negro de fumo (NF) N330 e nanoplaquetas de grafeno (NPGs), em compósitos de SBR e borracha de polibutadieno (BR), já foi descrita por resultar em propriedades mecânicas superiores àquelas observadas nos compósitos reforçados com as mesmas cargas isoladas⁶⁸.

Diversos autores utilizam o modelo do tubo restrito por emaranhamento (*Entanglement-Bound Tube*, EBT) para analisar o mecanismo sinérgico entre NF e nanocargas derivadas de grafeno em nível molecular. O modelo considera que cada cadeia polimérica está individualmente confinada em determinado volume com geometria tubular, devido aos emaranhamentos e à presença de cadeias vizinhas, que restringem movimentações laterais. Dessa forma, o EBT permite atribuir, adequadamente, a contribuição das restrições físicas e das ligações cruzadas para o comportamento tensão-deformação de compósitos de borracha^{69,70}.

Embora o modelo descreva de forma consistente o efeito do NF sobre o reforço de matrizes elastoméricas, como discutido por López-Manchado e colaboradores⁷⁰, a influência de

nanocargas lamelares também pode ser interpretada segundo a mesma lógica. A elevada área superficial desses materiais contribui para o confinamento da borracha em escala nanométrica, uma vez que reduz as dimensões do tubo e, dessa forma, limita o movimento das cadeias a um volume ainda menor⁶⁹.

Mondal e colaboradores⁷¹ utilizaram o modelo EBT para elucidar o mecanismo de reforço promovido por N220 e por grafite expandido em formulações de SBR. Os autores propuseram uma composição para aplicação em pneus de inverno, com melhores propriedades antiderrapantes, sem comprometer a resistência ao rolamento. A adição de 2 phr do grafite expandido aumentou a densidade de ligações cruzadas em 44,6% e a resistência à tração em mais de 35%. Além disso, elevou em 12,4% as respostas de tração no gelo, mantendo a resistência ao rolamento 2,4% superior em comparação à formulação reforçada apenas com N220. O grupo constatou que a morfologia planar do grafite expandido desempenhou um papel importantíssimo no desenvolvimento de um emaranhado físico na matriz elastomérica, promovendo maior confinamento das cadeias poliméricas⁷¹.

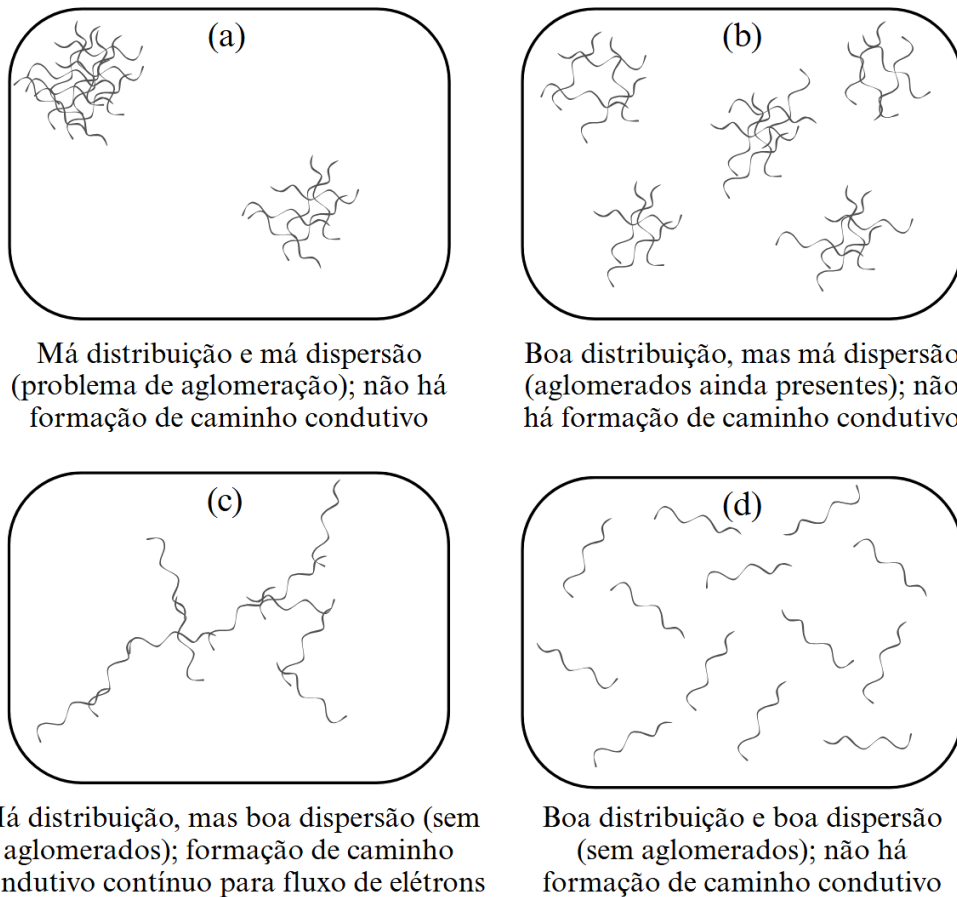
De forma semelhante, outros estudos atribuem o aprimoramento de propriedades à elevada razão de aspecto do ILG. Kodal e colaboradores³ utilizaram um micromisturador de alto torque, equipado com rosca dupla (Xplore Instruments MC 15 HT), para obtenção de compostos de NR e SBR com reforço híbrido de N330 e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs). As formulações com presença de 7 phr de MWCNTs apresentaram aumento de 102% na resistência à tração, resultado atribuído à alta razão de aspecto das nanopartículas que contribuem para a formação de entrelaçamentos e ligações cruzadas suplementares na matriz polimérica³. O trabalho ainda aborda o conceito de “polidispersão”, para justificar o comportamento térmico do compósito. A mesma composição com 7 phr de MWCNTs apresentou aumento de 62,5% da condutividade térmica, destacando a viabilidade do emprego de reforços em escalas variadas para a formação de vias eficientes de condução térmica. A presença de cargas menores previne a aglomeração e garante uma distribuição uniforme das cargas maiores, facilitando o aprimoramento de propriedades térmicas. Os autores destacam esses resultados como especialmente importantes para a dissipação de calor em compostos de banda de rodagem e para aumento da vida útil em pneus³.

Entre as publicações da área, a associação entre a teoria da percolação e o aumento da eficiência no transporte de elétrons em compósitos à base de grafeno constitui um consenso consolidado. Essa teoria descreve a relação entre o conteúdo de partículas condutoras e a formação de uma rede interconectada de cargas. A coalescência entre partículas, resultante de sua proximidade espacial, define o chamado limite de percolação, ou seja, a concentração crítica

de nanocarga necessária para o estabelecimento de vias condutivas contínuas na matriz polimérica^{3,72}. Apesar de tradicionalmente aplicada à condutividade elétrica em compósitos, como descrito pelo grupo de Kodali³, essa teoria também pode ser estendida para investigações relacionadas aos fenômenos de transferência térmica.

A construção de caminhos eficientes para condução de calor nesses materiais depende fortemente da dispersão e da distribuição das nanopartículas. Embora comumente utilizadas como sinônimos na língua portuguesa, essas expressões possuem significados distintos no contexto dos compósitos. A Figura 10 ilustra os efeitos da dispersão e da distribuição de baixas concentrações de cargas condutoras em matrizes isolantes.

Figura 10 - Representação do efeito da dispersão e distribuição de cargas sobre as propriedades de condução de um compósito



Fonte: adaptado de ⁷².

A dispersão de cargas exerce um papel mais determinante em comparação à distribuição na formação de redes condutoras, conforme mostrado pela Figura 10. Nos esquemas (a) e (b), mesmo com boa distribuição, a presença de aglomerados impede o surgimento de caminhos contínuos para a condução. Na situação representada por (d), embora as partículas estejam bem

dispersas, não há coalescência, uma vez que a distância entre elas é aumentada. A formação de uma rede condutora bidimensional é observada apenas em (c), no qual as cargas estão adequadamente dispersas, mesmo que mal distribuídas⁷².

A sinergia de reforço entre NF e materiais bidimensionais derivados de grafeno também é atribuída ao mecanismo de esfoliação das camadas desses materiais^{73,74}. De acordo com Mondal e Khashtgir⁷³, o NF atua como agente de delaminação de NPGs, adentrando as camadas do material, o que contribui para a formação de uma rede tridimensional interconectada entre as cargas, capaz de proporcionar aumento da interação carga-matriz. Nessa rede, o NF atua como agente reforçante, enquanto as nanopartículas de NPGs demonstram efeito lubrificante sob cargas de tensão ou deformação. Os autores também citam que a morfologia delaminada mantém vias tortuosas pela matriz, reduzindo a taxa de difusão de compostos voláteis e aumentando a estabilidade térmica do compósito final. Portanto, o reforço híbrido otimiza a rede formada pelo NF, resultando em um efeito reforçante superior ao uso isolado de cada carga^{73,74}.

Além das nanoplaquetas de grafeno, o uso de óxido de grafeno (GO) tem ganhado destaque para o reforço híbrido. O primeiro estudo a investigar os efeitos do sistema de cargas híbridas GO/NF foi publicado em 2015, por Yang e colaboradores⁷⁵, e utilizou a mistura em látex para preparação de composições com substituição parcial de N330. Os resultados morfológicos, obtidos por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), demonstraram que a adição de 0,5 phr da nanocarga melhorou a dispersão do NF, contribuindo para o aprimoramento do efeito de reforço, com aumento de aproximadamente 10% na resistência à tração e 60% no módulo a 300%. Entretanto, o grupo verificou que altas concentrações de GO, acima de 3 phr, aumentam a possibilidade de autoagregação das nanopartículas causando detrimento no efeito de reforço⁷⁵.

A elevada funcionalização superficial das nanopartículas de GO favorece a sinergia entre cargas e as interações com matrizes poliméricas⁵⁴. Han e colaboradores estudaram a formação de redes sinérgicas formadas entre GO e NF obtido por craqueamento térmico em matriz de NR. A alta energia de superfície, conferida pelos grupamentos oxigenados, favorece a adsorção às partículas de NF, promovendo melhor dispersão e, simultaneamente, inibindo a autoaglomeração das nanoplaquetas. O grupo utiliza o termo “favo de mel espacial” para caracterizar a estrutura de rede formada pelo reforço híbrido.

Os conceitos de “estruturas em mosaico”⁷⁶ e “tabuleiro de xadrez”⁷⁷ também já foram utilizados para ilustrar os efeitos sinérgicos da combinação de GO e NF, em matriz de NR. Xue, Gao e Hu⁷⁶ verificaram que a presença de grupos funcionais na superfície da nanopartícula

contribuiu para a formação de ligações cruzadas de natureza química, bem como para a reticulação física dos filamentos de polímero, promovendo o emaranhamento da matriz. Além disso, atribuem ganhos dinâmico-mecânicos ao isolamento das partículas de N330, promovido pela estrutura em camadas do GO, o qual dificulta a colisão, o fluxo e o atrito das partículas de NF sob carga dinâmica⁷⁶. De forma semelhante, Guo e colaboradores⁷⁷ observaram que a adição de GO inibe a aglomeração do N330, tornando a dispersão de cargas mais uniforme, o que contribuiu para a formação de redes mais rígidas com NF na matriz polimérica e para a extensão da vida útil em fadiga dos compósitos, em mais de 40%.

Como evidenciado a partir dos estudos expostos, o reforço híbrido representa uma estratégia-chave para o desenvolvimento de compósitos com desempenho mecânico e térmico superior, particularmente para aplicações críticas como a banda de rodagem de pneus. Tal perspectiva é corroborada por inovações industriais, como a patente CN105482201A, registrada pela Doublestar Tire Industry Co. Ltd.⁷⁸, que detalha a formulação de um composto de banda de rodagem contendo GO e NF, para pneus de alto desempenho. A fabricante chinesa descreve a aplicação da técnica de mistura em látex para produzir um masterbatch de GO/NR, posteriormente, integrado ao restante da formulação por mistura mecânica, em Banbury. Apesar de relatar aprimoramento de resistência à tração, módulo a 300% e dureza, não foram encontradas evidências públicas de que esse composto esteja presente nos produtos atualmente comercializados pela empresa⁷⁸.

Em outra frente, um protótipo de pneu para caminhões, recentemente apresentado pela *Levidian Nanosystems Limited* durante a *Tire Technology Expo*, aproxima ainda mais o grafeno do setor automotivo⁷⁹. No entanto, é no segmento de bicicletas que o uso desse nanomaterial já se encontra consolidado. A italiana Vittoria incorpora grafeno em seus pneus desde o início de 2016, com o lançamento da primeira geração da tecnologia (Graphene+). Atualmente, a marca disponibiliza uma ampla gama de pneus com compósitos de grafeno, voltados aos mais diversos terrenos e modalidades de ciclismo⁸⁰.

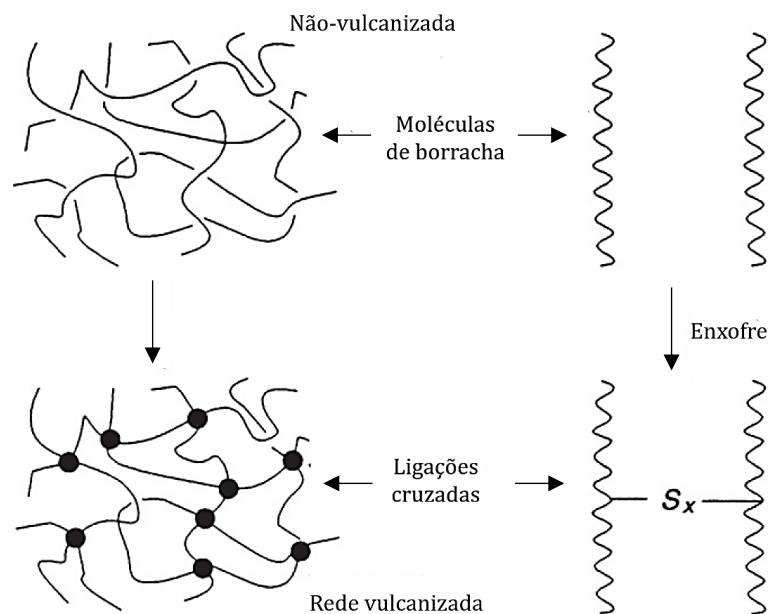
Os exemplos industriais citados evidenciam o potencial do reforço híbrido para o desenvolvimento de compósitos elastoméricos com desempenho multifuncional e possibilidade de maior sustentabilidade. Embora análises de LCA indiquem que a efetiva contribuição de nanomateriais de grafeno para a redução da pegada de carbono de materiais dependa fortemente da rota de síntese empregada, dado que métodos tradicionais de obtenção do GO utilizam substâncias químicas de elevado impacto ambiental⁵⁷, estudos também mostram que a maior parcela do impacto ambiental dos pneus ocorre durante sua fase de uso, principalmente em função do consumo de combustível⁸¹. Nesse sentido, a redução da resistência ao rolamento

associada à incorporação de grafeno em compostos para banda de rodagem se alinha ao conceito de descarbonização, ao favorecer menor consumo de combustível e, conseqüentemente, menores emissões atmosféricas de CO₂.

3.2.6 Reação de vulcanização

A vulcanização é a reação química mais importante dentro do campo da ciência e tecnologia de materiais elastoméricos. Os experimentos de Charles Goodyear, de meados do século XIX, revelaram o enxofre elementar (S) como um dos principais agentes dessa reação²². Quando disperso em uma matriz elastomérica, que é submetida a tratamento térmico, o enxofre é capaz de formar ligações cruzadas entre as moléculas lineares da borracha (Figura 11), conectando-as e restringindo seu fluxo somente às respostas viscoelásticas intrínsecas dos vulcanizados^{22,23,82}. Peróxidos e óxidos metálicos também podem ser utilizados em substituição ao enxofre, a depender do polímero e do sistema de vulcanização utilizado²⁴.

Figura 11 - Representação da formação de ligações cruzadas entre as cadeias de polímero



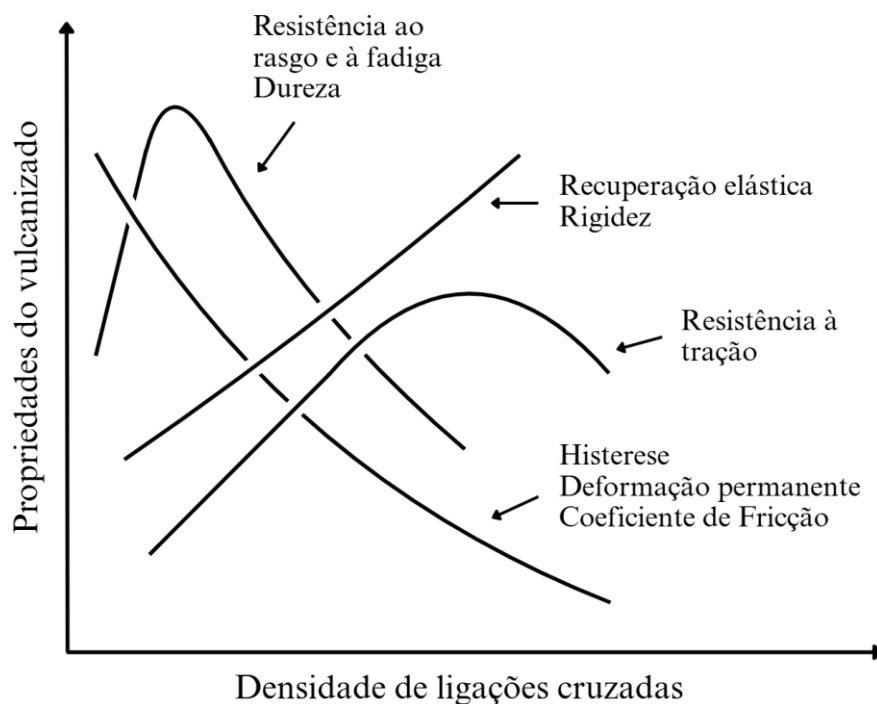
Fonte: adaptado de ²².

A formação dessa rede tridimensional reticulada permite o aumento da elasticidade, em detrimento da plasticidade do elastômero. Dessa forma, mesmo com aplicação de grandes deformações, a peça é capaz de manter dimensões muito próximas às originais de projeto, quando a força deformadora é cessada. Esse comportamento decorre do aumento da

recuperação elástica, ou das forças de retração, e da redução da deformação permanente. Conforme Figura 12, a reticulação também acarreta aumento das propriedades de dureza, resistência à tração, ao rasgo, à abrasão e à fadiga, além de redução de características inelásticas, como a histerese, definida como a energia não armazenada pela borracha, dissipada em forma de calor^{22,83}. Outros aspectos como o polímero e as cargas escolhidas para o composto, além do tipo de reticulação também influenciam tais propriedades.

Além do enxofre, outros componentes auxiliares também são cruciais para a cura. Os aceleradores e ativadores são fundamentais para a definição de parâmetros de reação, como tempo, temperatura e segurança de processamento (*scorch*)⁸², uma vez que a vulcanização a partir de, unicamente, um agente sulfurante é inviável tecnicamente, devido à baixa taxa de cura, mesmo em condições de altas temperatura e pressão^{22,82}.

Figura 12 - Efeitos da vulcanização sobre compostos de borracha



Fonte: adaptado de ²².

O desenvolvimento dos setores automobilístico e pneumático impulsionou a descoberta dos aceleradores, a partir do século XX²². Os aceleradores são substâncias orgânicas classificadas de acordo com a influência na taxa de cura, *scorch* e a composição química. Os ditiocarbamatos, reportados após a descoberta dos efeitos da anilina na vulcanização com enxofre, são considerados ultra-aceleradores, visto que retornam pouca segurança de

processamento, inviabilizando sua aplicação em diversos segmentos industriais. Mais tarde, as guanidinas, de ação lenta e os tiazóis e as sulfenamidas, de ação rápida, foram introduzidos como alternativas com melhores tempo de cura^{22,84,85}.

O uso dos aceleradores pode se dar de forma independente, porém frequentemente as formulações utilizam sistemas binários de aceleração. Nesses sistemas, o componente dito primário é, em geral, de ação rápida e adicionado em maiores concentrações quando comparado ao secundário, cuja função é aumentar a taxa de cura^{85,86}. A Tabela 1 ilustra a estrutura química dos aceleradores mais comumente utilizados industrialmente.

O sistema de ativação da vulcanização tem ação direta sobre os aceleradores e é composto por um óxido metálico e um ácido graxo. Comumente utilizada, a combinação de óxido de zinco e ácido esteárico leva à formação do estearato de zinco, um sal que além de interagir com o enxofre, ainda participa da formação de complexos com os aceleradores^{22,26,88}. Ambos aceleradores e ativadores aumentam a densidade de ligações cruzadas e, conseqüentemente, a eficiência do consumo de enxofre para formação da reticulação⁸².

A distribuição de ligações mono, di e polissulfídricas pode ser modulada de acordo com o sistema de cura utilizado. A razão entre enxofre e aceleradores (S/A) classifica os sistemas de vulcanização em convencional (CV), semi-eficiente (SEV) e eficiente (EV). As maiores diferenças ocorrem entre CV e EV, enquanto o sistema convencional utiliza alta S/A, que favorece a formação de ligações polissulfídricas, o sistema EV promove a prevalência de ligações mono e dissulfídricas²³. As propriedades mecânicas dos compostos são moduladas por S/A, uma vez que baixas S/A aumentam o número de grupos pendentes, resultantes da reação. O efeito deles sobre a cadeia do polímero causa detrimento às propriedades finais dos vulcanizados²².

O recente reporte de Li e colaboradores⁶¹ investigou diferentes sistemas de vulcanização em composição de NR, N330 e GO disperso por mistura em látex. O grupo demonstrou que o sistema CV proporcionou maior densidade de ligações cruzadas e maiores propriedades mecânicas, como resistência à ruptura e ao rasgamento, as quais contribuíram para a prevenção da propagação de trincas. Por meio de imagens de MEV os autores ainda mostraram que a variação da razão S/A não influenciou na dispersão de cargas dessa composição. Sendo assim, a rede de ligações cruzadas resultantes da vulcanização é crucial para o estudo das propriedades dos vulcanizados. A investigação acerca enriquecimento de formulações com nanocargas, afim de otimização de performance requer adequado sistema e condições de reticulação.

Tabela 1 - Aceleradores utilizados em sistemas de vulcanização sulfídrica

Acelerador	Abreviação	Estrutura Química
Benzotiazóis		
2-Mercaptobenzotiazol	MBT	
Dissulfeto de 2,2'-dibenzotiazil	MBTS	
Sulfenamidas		
N-cicloexil-2-benzotiazolsulfenamida	CBS	
Tiurans		
Dissulfeto de tetrametiltiuram	TMTD	
Ditiocarbamatos		
Dietilditiocarbamato de zinco	ZDEC	
Guanidinas		
N,N'-difenilguanidina	DPG	

Fonte: ^{22,87}.

Me: grupo metila, CH₃—

Diante do exposto, o reforço híbrido se mostra uma estratégia promissora para o desenvolvimento de compósitos elastoméricos destinados a aplicações críticas, como a banda de rodagem de pneus. Embora estratégias recentes proponham a dispersão de derivados de grafeno em óleo de processamento, não há relatos na literatura sobre a dispersão de GO em óleo como via de incorporação em matrizes de borracha natural. Nesse contexto, a seção seguinte

apresenta a metodologia empregada para a obtenção das composições, bem como as técnicas experimentais adotadas para a avaliação das propriedades dos compostos obtidos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção do trabalho contempla a descrição dos materiais e procedimentos utilizados para a preparação das formulações, assim como a metodologia para caracterização.

4.1 MATÉRIAS-PRIMAS

O óxido de grafeno (GO) incorporado às formulações foi adquirido da empresa BoomaTech. As demais matérias-primas foram cedidas pela empresa Rinaldi S/A Indústria de Pneumáticos e são:

- Borracha natural do tipo GEB-10 da empresa ASK Trading,
- Negro de fumo N-220 da empresa Birla Carbon,
- Óxido de zinco da empresa Nexa,
- Ácido Octadecanóico da empresa SimEstearina,
- Óleo escuro de base naftênica da empresa Ergon,
- Enxofre pré-disperso da empresa Rhein Chemie,
- *N*-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida (CBS) pré-disperso em borracha de estireno-butadieno (SBR) da empresa Rhein Chemie.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO

A caracterização do óxido de grafeno foi realizada na UCSGRAPHENE. A amostra foi submetida a uma etapa de secagem em estufa, a 105 °C e por 24 h para as análises de Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo, Espectroscopia por Energia Dispersiva, Difração de Raios-X, Teor de Cinzas, Pureza de Carbono, Espectroscopia Raman e Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier. Para os ensaios de Microscopia Óptica (MO) e Microscopia de Força Atômica (AFM), a amostra foi depositada sob *wafer* de silício, seguindo as recomendações da ISO 21356 (*Nanotechnologies: Structural characterization of graphene - Part 1: Graphene from powders and dispersions*) e ABNT ISO/TS 21356-1: 2021 - Nanotecnologias - Caracterização estrutural do grafeno - Parte 1: Grafeno na forma particulada e em dispersões.

4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo e Espectroscopia por dispersão em energia

Os ensaios de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) e espectroscopia por dispersão em energia (EDS) foram conduzidos em microscópio eletrônico da marca TESCAN, modelo MIRA 3. A técnica de EDS permite detectar os elementos constituintes da superfície analisada com base na energia característica emitida por cada átomo após interação com o feixe de elétrons emitido pelo microscópio.

4.2.2 Difração de raios-X

O espectro de difração de raios-X foi obtido em difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD 6000, com intervalo de varredura entre 5 e 90° e variação angular de 1°·min⁻¹ (passo 0,02°·s⁻¹).

4.2.3 Espectroscopia Raman

O ensaio de espectroscopia Raman da amostra na forma de pó foi realizado conforme ISO 21356 e ABNT ISO/TS 21356-1:2021, em espectrômetro da marca Horiba, modelo LabRAM HR Evolution.

4.2.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

A análise de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada em equipamento da marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 400. A faixa espectral compreendeu 400 e 4000 cm⁻¹ e resolução de 4 cm⁻¹. A amostra foi submetida a uma etapa de secagem em estufa a 105 °C por 24 horas anterior a todas as análises citadas. Para a obtenção do espectro FTIR, após eliminação da umidade, o GO foi incorporado a brometo de potássio (KBr) e prensado na forma de pastilha.

4.2.5 Termogravimetria

Análises de termogravimetria foram realizadas a fim de investigar teor de cinzas, conforme adaptação da ASTM C561-16, e teor de umidade, segundo adaptação da ASTM

C562-15. A pureza de carbono também foi verificada de acordo com a norma ISO 11308. Para todos os ensaios citados, foi utilizado Analisador termogravimétrico da marca Netzsch, modelo STA 449 F3.

4.2.6 Microscopia de força atômica

O ensaio de microscopia de força atômica foi realizado utilizando microscópio de força atômica da marca Shimadzu, modelo SPM – 9700HT.

4.3 PREPARAÇÃO DA DISPERSÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO EM ÓLEO

A dispersão da nanocarga em óleo foi realizada utilizando a estrutura de laboratórios da empresa BoomaTech. Para isso, empregada cuba ultrassônica da marca CTA do Brasil, com volume cúbico de 22,5 litros, potência do ultrassom de 800 Watts (PP) ou 400 Watts (RMS), aquecimento ajustável de temperatura ambiente até 60 °C, controle de tempo de 1 a 60 min e ajuste de potência do ultrassom de 20 a 100%. Para todas as fórmulas uma única dispersão foi obtida, utilizando o mesmo óleo de processamento das composições e concentração de GO igual a 12,5% (m/m). A dosagem foi calculada com base no conteúdo total de óleo da formulação, mantendo-o somente como veículo para dispersão do GO.

4.4 PREPARAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES

O processo de mistura, incorporação e homogeneização foi executado em misturador aberto, composto por dois cilindros da marca EEMCO utilizando carga de 0,3 kg, com razão de fricção de 1:1,35. A ordem de adição das matérias-primas contemplou primeiramente o polímero, em seguida a dispersão de GO, os ativadores, o negro de fumo e o restante do conteúdo de óleo. Foram definidas quatro concentrações distintas de GO para estudo (0,5; 0,75; 1,0 e 1,25 phr), intituladas T1, T2, T3 e T4.

O tempo de mistura variou de 14 a 20 min, conforme a composição produzida. Após descanso de 18 h, houve a incorporação do agente de cura e do acelerador, em um processo de aproximadamente 180 s, realizado em mesmo misturador. As misturas foram retiradas em forma de lâmina com espessura próxima a 4 mm e deixadas sob repouso em bancada por no mínimo 16 h, a 23 ± 2 °C, até a etapa de caracterização. A Tabela 2 apresenta a composição das formulações estudadas.

Tabela 2 - Formulações investigadas

Matéria-prima	Composição das formulações (phr)				
	B	T1	T2	T3	T4
Borracha Natural	100	100	100	100	100
N220	40	40	40	40	40
Óleo	10	6,5	4,75	3	1,25
Dispersão de GO em óleo	0	4	6	8	10
Óxido de Zinco	4	4	4	4	4
Ácido Octadecanóico	2	2	2	2	2
Enxofre	2	2	2	2	2
Acelerador CBS	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Total	159,5	160	160,25	160,5	160,75

B: branco

De forma a evitar desvios de resultados decorrentes de variações em outros materiais, o conteúdo total de óleo nas formulações foi mantido em 10 phr. A Tabela 3 exibe o detalhamento da composição da dispersão e da distribuição de óleo em cada fase do processo.

Tabela 3 - Detalhamento da dispersão e da distribuição de óleo em cada fase do processo

Detalhamento	Composição das formulações (phr)				
	B	T1	T2	T3	T4
<i>1ª fase: preparação da dispersão</i>					
GO	0	0,5	0,75	1,0	1,25
Óleo	0	3,5	5,25	7,0	8,75
Dispersão de GO em óleo	0	4,0	6,0	8,0	10,0
<i>2ª fase: preparação das formulações</i>					
Óleo proveniente da dispersão	0	3,5	5,25	7,0	8,75
Óleo adicionado na fase de mistura	10	6,5	4,75	3	1,25
Conteúdo total de óleo	10	10	10	10	10

B: branco

4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES

As amostras obtidas foram conduzidas aos ensaios laboratoriais a fim de qualificar as propriedades de cada formulação. Para os ensaios mecânicos os corpos de prova foram

vulcanizados em prensa hidráulica de moldagem por compressão, a uma temperatura de 160 °C a 7,5 MPa de pressão, durante 7 min, de acordo com o t_{90} de cada composto, e utilizando matrizes de acordo com a respectiva norma de ensaio.

4.5.1 Reometria

A vulcanização é a reação química capaz de formar ligações cruzadas entre cadeias poliméricas. Tais transformações podem ser visualizadas e controladas por meio do ensaio de reometria, que permite a obtenção de diversos parâmetros a partir da curva reométrica (Figura 13). O torque mínimo (M_L) é relacionado à viscosidade do composto, enquanto o torque máximo (M_H) reflete a densidade de ligações cruzadas do composto. A variação entre torques (ΔM), expressa pela Equação 1,

$$\Delta M = M_H - M_L \quad (1)$$

corresponde a uma medida indireta da formação de ligações cruzadas durante a vulcanização, isto é, da densidade relativa de reticulação da borracha. O tempo de pré-vulcanização (*scorch*, ts_2) diz respeito ao intervalo de segurança de processamento e é definido a partir do aumento de duas unidades do M_L . O tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) é determinado a partir da curva reométrica como o tempo necessário para atingir 90% do torque máximo (M_H). O torque é calculado conforme a Equação 2:

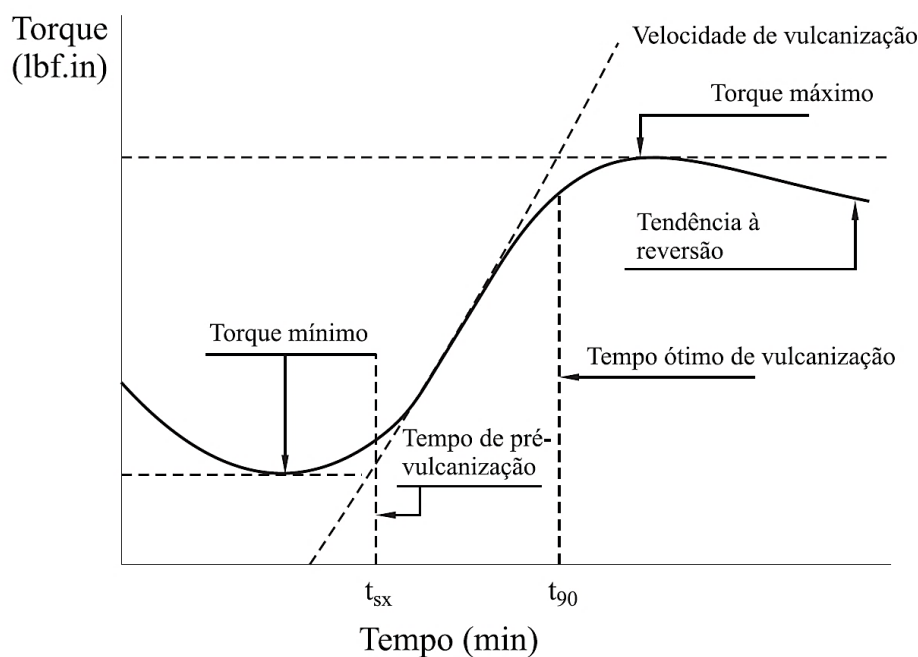
$$T_{90} = (M_H - M_L) \times 0,9 + M_L \quad (2)$$

O valor de t_{90} é então obtido diretamente da curva reométrica com base no valor de T_{90} determinado⁸⁹. Por fim, os tempos de vulcanização são relacionados para o cálculo da taxa de cura (CRI), conforme Equação 3,

$$CRI = \frac{100}{t_{90} - ts_2} \quad (3)$$

O ensaio de reometria foi realizado em um reômetro de cavidade oscilante (MDR), modelo MD 2002/E, Industria HP, a 160 °C, por 30 min, de acordo com a norma ASTM D 5289-12.

Figura 13 - Representação esquemática da curva reométrica



Fonte: ⁸⁹.

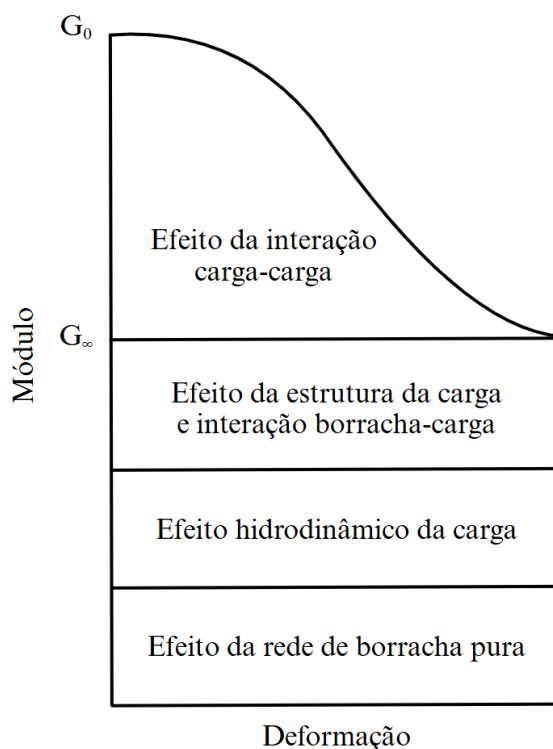
4.5.2 Viscosidade Mooney

A viscosidade Mooney é determinada a partir da resistência ao cisalhamento apresentada pelo composto não vulcanizado⁸⁹. Os ensaios foram realizados segundo a norma ASTM D1646-07, a 100°C durante 5 min, com etapa de pré-aquecimento no primeiro minuto e ensaio nos quatro minutos restantes (ML 1+4). Foi empregado viscosímetro, modelo VM1000, Industria HP, e rotor grande (L).

4.5.3 Analisador de Processamento de Borracha (RPA)

A influência da composição de nanocargas sobre o desempenho dinâmico de compostos elastoméricos é comumente investigada utilizando a analisador de processamento de borracha (RPA). Esse equipamento permite avaliar as interações carga-carga a partir da quantificação do módulo de armazenamento (G') em função da amplitude de deformação (Figura 14). A diferença entre G' em baixas (G'_0) e altas deformações (G'_∞) é conhecida como Efeito Payne ($\Delta G'$), fenômeno atribuído à quebra de ligações carga-carga que ocorrem com aumento da amplitude de deformação⁹⁰. O ensaio foi realizado em equipamento modelo RPA 2000, marca Alpha Technologies, com varredura de deformação, temperatura de 60 °C e frequência de 1 Hz.

Figura 14 - Efeito das contribuições no reforço segundo Payne



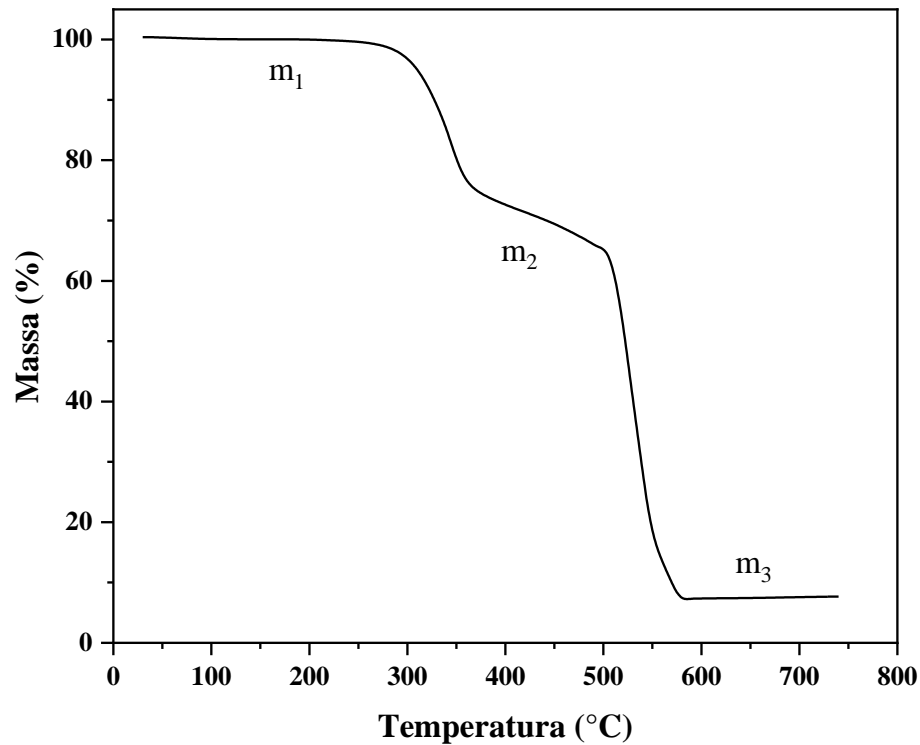
Fonte: adaptado de ⁹⁰.

4.5.4 Teor de borracha não vulcanizada ligada à carga (*bound rubber content*)

Para a determinação do *bound rubber content* (BdRC)⁹¹, aproximadamente 1,5 g de cada amostra não vulcanizada foi submetido à extração com tolueno, empregando extrator do tipo Soxhlet. Após 60 h de extração contínua, o resíduo foi seco em estufa a 100 °C por 6 h e encaminhado para análise de TGA/DTG. As análises de termogravimetria foram realizadas em um equipamento TA Instruments Q-5000 a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob atmosfera de nitrogênio a partir da temperatura ambiente até 500 °C, e sob atmosfera oxidante de 500 °C a 750 °C. A Figura 15 apresenta uma curva típica de TGA.

Após a extração com tolueno, presume-se que o resíduo resultante seja composto apenas de polímero e cargas orgânicas e inorgânicas. Considerando o comportamento térmico característico do GO, o primeiro evento de perda de massa (m_1), observado entre 250 e 400 °C, é atribuído à perda da fração orgânica associada às cargas, englobando o polímero mantido após a extração, bem como a fração termicamente instável do GO. Em temperaturas superiores, a perda de massa m_2 corresponde à oxidação do carbono residual, incluindo o NF e a fração carbonácea remanescente do GO, enquanto o resíduo final m_3 está relacionado ao teor de material inorgânico presente nas composições.

Figura 15 - Termograma obtido para o resíduo da extração em tolueno



Fonte: Autor (2025).

O teor de BdRC foi determinado com base na relação entre a fração orgânica associada às cargas e a proporção inicial de cargas na formulação. De acordo com a Tabela 2, as composições contêm 100 phr de borracha natural (NR), 40 phr de N220 e teores variáveis de GO. Considerando que parte da perda de massa do GO ocorre no intervalo correspondente a m_1 , os eventos de perda de massa m_1 , m_2 e o resíduo m_3 foram considerados representativos da proporção total de cargas inicialmente presente no composto, expressa em phr (C). O BdRC, dado em função da proporção inicial de borracha na formulação, é calculado a partir da Equação 4,

$$\text{BdRC (\%)} = \frac{\left(\frac{m_1}{m_1 + m_2 + m_3} \right) \times C}{100 \text{ phr}} \times 100\% \quad (4)$$

4.5.5 Densidade

A densidade dos compostos vulcanizados foi determinada de acordo com o método hidrostático, descrito na norma ASTM D 297-13 e conforme Equação 5,

$$\rho \text{ (g. cm}^{-3}\text{)} = \frac{\rho_{\text{água}} \times m_a}{m_a - m_b} \quad (5)$$

em que ρ representa a densidade da amostra, $\rho_{\text{água}}$ se refere à densidade da água a $23 \pm 2^\circ\text{C}$, m_a é a massa, em gramas, da amostra no ar e m_b é a massa, em gramas, da amostra na água.

4.5.6 Dureza

O ensaio de dureza (Shore A) foi realizado em durômetro Shore A modelo HP, marca Bareiss Germany, segundo a norma ASTM D 2240-05. O princípio da técnica se baseia na penetração de uma superfície, sob carga determinada, por um instrumento de dimensões também determinadas. A dureza é, então, a medida da resistência imposta a tal penetração.

4.5.7 Resistência à tração

O ensaio de resistência à tração foi conduzido de acordo com a norma ASTM D 412-06, para determinação dos parâmetros de tensão e alongamento na ruptura, bem como módulo a 300%. Para isso, corpos de prova do tipo C foram submetidos à análise em máquina universal de ensaios modelo EMIC 23-5D, marca Instron, equipada com célula de carga de 5 kN e ajustada para uma velocidade de separação das garras de $500 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Três corpos de prova de cada amostra foram analisados e a média e o desvio padrão foram calculados.

4.5.8 Resistência ao rasgamento

A avaliação da resistência ao rasgamento, segundo a norma ASTM D 624-00, é baseada na aplicação de uma força longitudinal, em relação ao corpo de prova, até o início ou propagação do rasgamento. Assim como para a resistência à tração, também foi utilizada máquina universal de ensaios modelo EMIC 23-5D, equipada com célula de carga de 5 kN e ajustada para uma velocidade de separação das garras de $500 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. O ensaio englobou três corpos de prova do tipo C, para cálculo de média e desvio padrão dos dados.

4.5.9 Resistência à abrasão

A resistência a abrasão foi mensurada conforme descreve o método A da norma DIN ISO 4649-06, em abrasímetro da marca MAQTEST. Corpos de prova cilíndricos, com 16 mm de diâmetro e 13 mm de espessura, percorrem uma trajetória de 40 m, mantendo-se friccionados contra uma superfície abrasiva. A resistência à abrasão é calculada com base no desgaste das amostras, conforme Equação 6,

$$\Delta V (\text{mm}^3 \cdot 40\text{m}) = \frac{\Delta_m \times S_o}{\rho \times S} \quad (6)$$

em que ΔV é a perda por abrasão, Δ_m é a perda de massa da amostra, em mg, S_o refere-se à perda de massa nominal da borracha padrão (200 mg), ρ é a densidade da amostra, em $\text{mg} \cdot \text{mm}^{-3}$ e S se refere à perda de massa média da borracha padrão, em mg.

4.5.10 Densidade de ligações cruzadas

A densidade de ligações cruzadas $[X]$ foi determinada a partir do ensaio de inchamento e da teoria de Flory-Rehner. O modelo proposto pelos autores relaciona a capacidade dos elastômeros de absorção de grandes quantidades de solventes, até certo grau de equilíbrio, com a densidade de reticulações presente na rede⁹². Para a determinação, amostras com dimensões aproximadas de 20 x 20 x 2 mm foram submetidas à extração com acetona, empregando extrator do tipo Soxhlet, para remoção de substâncias polares. Após 24 h de extração contínua, o resíduo foi seco em estufa a 70 °C por 6 h e encaminhado para a imersão em heptano, ao abrigo da luz, a $23 \pm 2^\circ \text{C}$ por 120 h. A propriedade foi determinada pela Equação 7:

$$[X] = \frac{-[\ln(1 - v_r) + v_r + \chi \cdot v_r^2]}{V_o \left(v_r^{1/3} - \frac{v_r}{2} \right)} \quad (7)$$

em que $[X]$ é a densidade de ligações cruzadas, em $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$; v_r se refere à fração volumétrica de borracha inchada, χ é o parâmetro de interação borracha-solvente e V_o faz referência ao volume molar do solvente, em $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ⁹².

O teor de solvente absorvido durante o processo de inchamento foi calculado a partir da diferença entre a massa da amostra inchada e sua massa seca. O volume de cargas (NF + GO) foi subtraído do volume inicial da amostra a fim de determinar o volume efetivo de borracha. Esse volume foi então somado ao volume de solvente retido para se obter o volume de borracha inchada. A fração volumétrica de borracha inchada, v_r , foi obtida pela razão entre o volume inicial da borracha e o volume de borracha inchada. Para o sistema NR/n-heptano, adotou-se um parâmetro de interação borracha–solvente de 0,50 e um volume molar do heptano de $147,47 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Os ensaios foram realizados em triplicata e foi considerada a média dos resultados obtidos.

4.5.11 Envelhecimento acelerado em estufa

O ensaio de envelhecimento acelerado em estufa, sem circulação de ar, foi conduzido a 100°C por 72 horas. Após a exposição, os corpos de prova foram submetidos à análise das propriedades de resistência à tração. A contribuição do óxido de grafeno para o aumento da vida útil do composto foi determinada com base na retenção das propriedades de tensão e alongamento na ruptura, bem como módulo a 300%, obtida por meio da Equação 8,

$$\text{Retenção (\%)} = \left(\frac{P_{depois}}{P_{antes}} \right) \times 100 \quad (8)$$

na qual P_{depois} se refere à propriedade mensurada após o envelhecimento e P_{antes} se refere à propriedade mensurada antes do envelhecimento.

4.5.12 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica

A análise térmica dinâmico-mecânica permite determinar o comportamento viscoelástico de compostos de borracha em função de variáveis como a temperatura ou o tempo. Quando tensão e deformação são aplicadas, é possível obter informações relacionadas aos módulos de armazenamento sob tração (E'), módulo de perda sob tração (E'') e ao fator de perda ($\tan \delta$). Além disso, a partir da curva do fator de perda são extraídos dados diretamente relacionados ao desempenho de pneus: os valores de $\tan \delta$ a 0 e 60°C são relacionados à

eficiência de frenagem e à resistência ao rolamento, respectivamente⁹⁴. As propriedades dinâmico-mecânicas foram mensuradas em equipamento DMA Q800 (TA Instruments), com método *multi frequency strain*, em modo de tensão, com deformação de 0,06%, frequência de 10 Hz e taxa de aquecimento de $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Os corpos de prova utilizados possuíam geometria retangular, com 30,0 mm de comprimento, 6,3 mm de largura e 2 mm de espessura.

4.5.13 Condutividade Térmica Linear

A condutividade térmica linear das composições foi mensurada em unidade de transferência de calor, modelo H111A, da marca P.A. Hilton. O equipamento possui seções de aquecimento e refrigeração, que permitem a simulação do princípio da condução térmica. A condutividade térmica linear (k), é calculada a partir da Lei de Fourier para condução de calor unidimensional, expressa na Equação 9

$$k = \frac{Q \cdot x}{A \cdot \Delta T} \quad (9)$$

em que Q representa a energia térmica, x é a posição espacial ao longo da direção do fluxo de calor, A se refere à área da seção transversal perpendicular ao fluxo de calor e ΔT é o gradiente de temperatura medido por termopares ao longo da amostra. Foram utilizados corpos de prova cilíndricos, com 25 mm de diâmetro e 3 mm de espessura.

4.5.14 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG)

O ensaio de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) foi conduzido em microscópio eletrônico da marca TESCAN, modelo MIRA 3. As imagens foram geradas tanto de corpos de prova obtidos por fratura criogênica, após tratamento com N_2 líquido, quanto das fraturas resultantes do ensaio de tração. Para a etapa de *sputtering*, foi empregado metalizador com alvo de ouro da marca Denton Vacuum, modelo Desk V.

4.5.15 Dispersão

A qualidade da dispersão das cargas, especialmente do óxido de grafeno, foi verificada em microscópio de luz refletida, modelo Dispergrader+, marca Dynisco, de acordo com o método B da norma ISO 11345. O Dispergrader opera com uma fonte de luz em um ângulo de 30° em relação à superfície observada e utiliza uma ampliação de 100 vezes. O equipamento utiliza o processamento de imagens digitais para determinar automaticamente o índice de dispersão e os tamanhos dos aglomerados de carga. A imagem fornece pontos claros que estão associados com a carga e aglomerados, enquanto que o fundo escuro está relacionado com a matriz polimérica. Os corpos de prova utilizados foram os mesmos do ensaio de dureza, a partir dos quais foram realizadas 3 leituras em diferentes regiões da amostra.

4.5.16 Análise Estatística dos Dados Experimentais

A análise estatística dos resultados experimentais foi realizada por meio de análise de variância de um fator (one-way ANOVA), adotando nível de significância de 5% ($p < 0,05$), com o objetivo de verificar a existência de diferenças estatisticamente significativas entre as formulações estudadas. Nos casos em que a ANOVA indicou diferenças significativas entre as médias, aplicou-se o teste post hoc de Tukey para comparações múltiplas, a fim de identificar quais pares de formulações apresentaram diferenças estatisticamente relevantes. Todas as análises foram conduzidas utilizando o software OriginPro (OriginLab Corporation, EUA).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção do trabalho contempla os resultados da caracterização do óxido de grafeno e das composições investigadas.

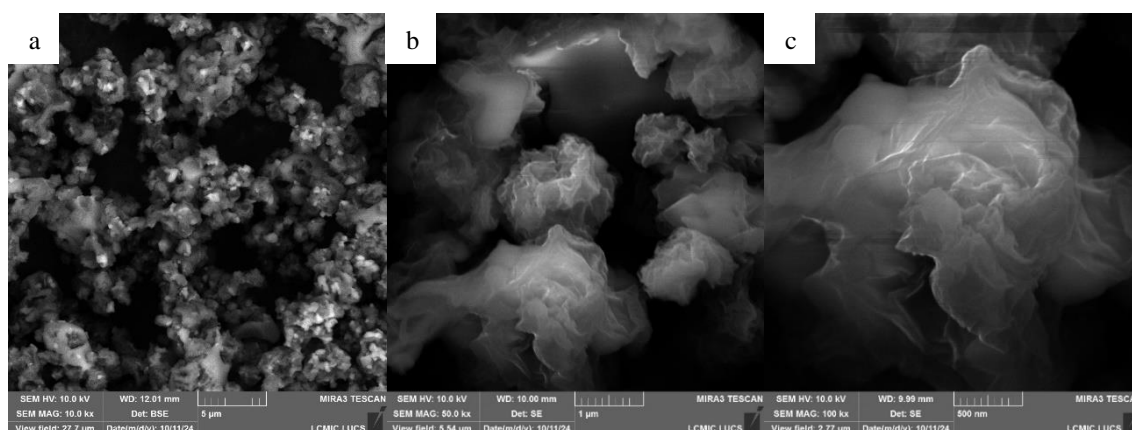
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO

O óxido de grafeno foi caracterizado quanto à morfologia, estrutura cristalina, grau de desordem, pureza elementar, tipos de ligações químicas e razão atômica C/O, parâmetros que impactam diretamente a eficiência da dispersão da nanocarga e sua interação com a matriz polimérica.

5.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo e Espectroscopia por dispersão em energia

O ensaio de MEV-FEG permite investigar a morfologia superficial e fornece subsídios importantes para a análise das características estruturais do óxido de grafeno. Micrografias com magnificação de 5, 50 e 100 mil vezes são mostradas na Figura 16.

Figura 16 - Micrografias de MEV-FEG do óxido de grafeno em diferentes magnificações



Fonte: Autor (2025). (a) Imagens com magnificação de 10.000x, (b) 50.000x e (c) 100.000x.

A Figura 16a revela nanopartículas de superfície rugosa, com bordas irregulares e dobras estruturais características da deformação promovida pelos processos de oxidação e esfoliação^{56,95}. Em maiores magnificações, se observa a presença de folhas agregadas e interligadas (Figura 16b), formando superfícies parcialmente empilhadas, típicas do óxido de

grafeno⁵⁶. As imagens obtidas com magnificação de 50 e 100 mil vezes (Figura 16b-c) também evidenciam dimensões laterais na faixa micrométrica, coerentes com distribuições de poucos a 200 μm , relatadas na literatura⁹⁵. A Tabela 4 contém a composição elementar obtida por meio do ensaio de EDS. A partir da fração mássica, foram calculados os percentuais atômicos de cada elemento.

Tabela 4 - Composição elementar da amostra de GO obtida por EDS

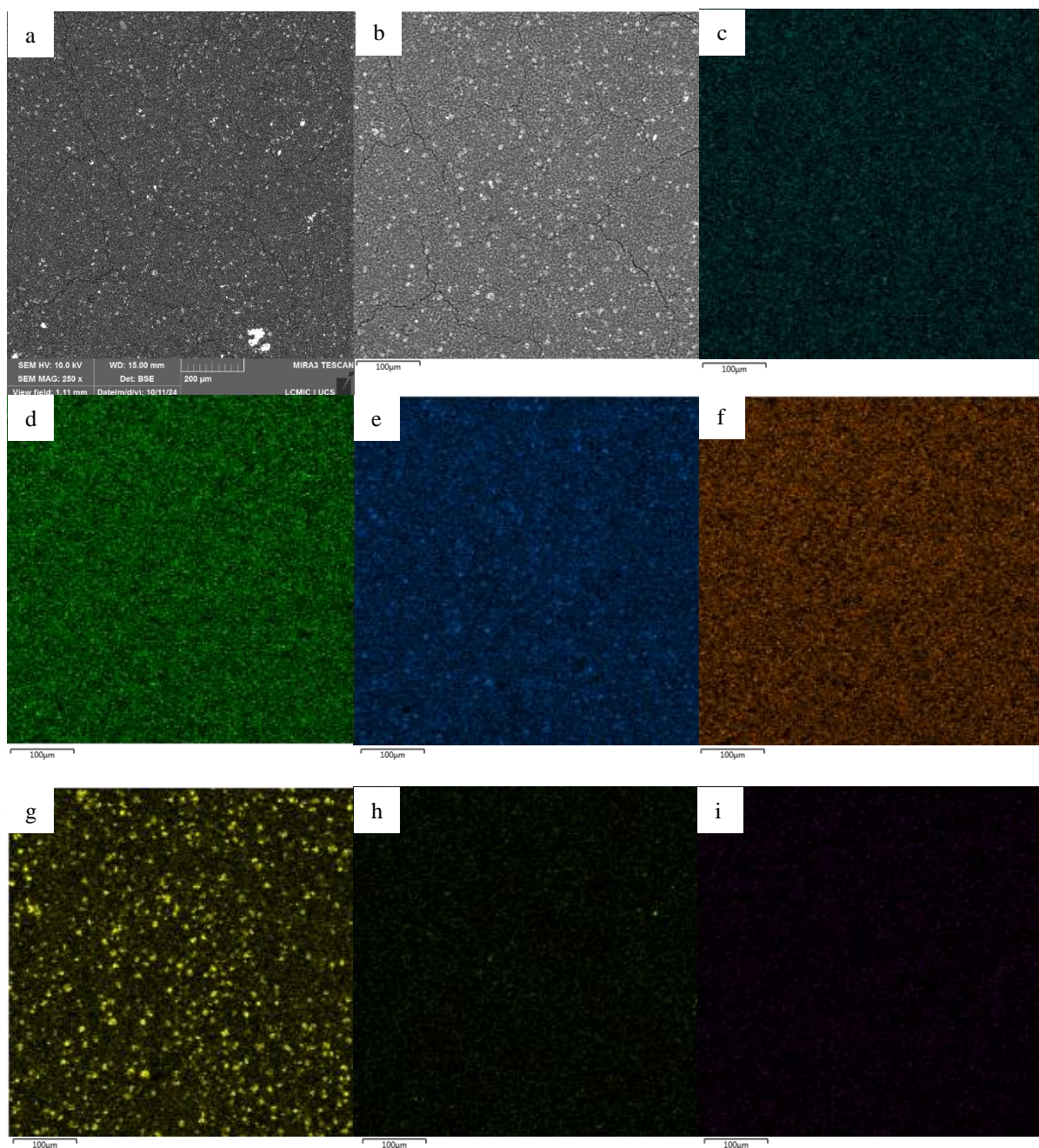
Elemento	Fração mássica (% m/m)	% atômico
Carbono (C)	47,5	60,3
Oxigênio (O)	27,0	25,7
Sódio (Na)	12,2	8,1
Enxofre (S)	6,2	2,9
Cloro (Cl)	5,9	2,5
Potássio (K)	0,6	0,2
Manganês (Mn)	0,6	0,2

Fonte: Autor (2025).

A ISO/TS 80004-13:2017⁴⁸ estabelece para o GO razões atômicas C/O em torno de 2,0, a depender do método de síntese. Na literatura, esse parâmetro é amplamente atribuído ao grau de oxidação do material e, por vezes, utilizado como critério comparativo entre derivados de ILG. Conforme Tabela 4, a amostra apresentou C/O de 2,34, indicando um grau de oxidação superior àquele definido pela norma e compatível com materiais amplamente funcionalizados, segundo estudos recentes⁹⁶. Convém destacar, como salientado por Knapik *et al.*⁹⁶, que a espectroscopia por dispersão em energia (EDS) avalia a composição superficial da amostra, o que pode atribuir desvios à estimativa da razão C/O quando comparada a técnicas mais sensíveis, como a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS).

Embora os resultados se assemelhem àqueles reportados para outros grafenos oxidados, a amostra apresentou elevado teor de contaminantes residuais (Tabela 4). A distribuição das pequenas frações de sódio, enxofre, cloro, potássio e manganês encontradas está apresentada nos mapas EDS (Figura 17), os quais revelam não só a homogeneidade dos átomos de carbono e oxigênio, como também dos elementos contaminantes.

Figura 17 - Mapeamento EDS dos principais elementos detectados na amostra de GO



Fonte: Autor (2025). Micrografia do GO, com magnificação de 250x (a e b). Imagens da análise de mapeamento elemental confirma a presença de carbono (c), oxigênio (d), sódio (e), enxofre (f), cloro (g), potássio (h), manganês (i).

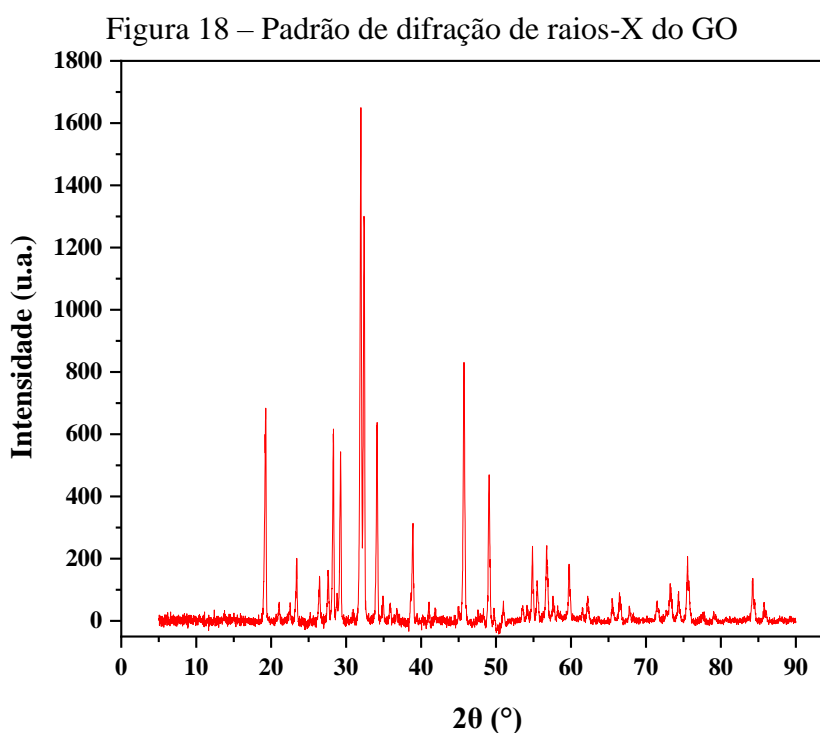
O sódio (Na) foi o terceiro elemento mais abundante na composição da amostra. Etapas de neutralização ou lavagens realizadas durante a síntese podem favorecer a reação entre íons Na^+ e grupamentos carboxilas ($-\text{COOH}$), levando à formação de carboxilatos de sódio ($-\text{COO}^- \text{Na}^+$). Nesse contexto, a razão atômica Na/O tem sido utilizada como um indicador indireto do

conteúdo de grupos carboxila em amostras de GO. A Tabela 4 revela uma razão Na/O de 0,32, valor superior às razões atômicas de 0,23 e 0,29 reportadas pelo grupo de Knapik⁹⁶.

A presença dos demais elementos contaminantes está relacionada à eficiência dos métodos de lavagem aplicados durante a síntese do material⁹⁷. O GO utilizado nesse trabalho é sintetizado por meio de customizações dos métodos de Hummers e Tour, os quais empregam reagentes diretamente ligados aos elementos observados na Figura 17, como ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido fosfórico (H_3PO_4), permanganato de potássio ($KMnO_4$) e nitrato de sódio ($NaNO_3$). Huskić e colaboradores⁹⁷ sintetizaram GO a partir do método de Tour e, mesmo após sucessivas lavagens com água, solução de HCl a 10% e metanol, o espectro XPS ainda revelou picos correspondentes a concentrações residuais de 0,2-0,3% atômico de cloro (Cl) e 1,5-2,0% atômico de enxofre (S). Segundo os autores, esses elementos já foram previamente reportados como contaminantes recorrentes em diversas rotas de síntese do GO⁹⁷.

5.1.2 Difração de raios-X

A análise de difração de raios-X (DRX) é amplamente aplicada para investigar o espaçamento médio interplanar de materiais derivados de 1LG, com base na Lei de Bragg. O padrão de difração do GO está ilustrado na Figura 18, revelando picos em diferentes ângulos de difração.



Fonte: Autor (2025).

A introdução de grupamentos oxigenados nos planos de 1LG acarreta modificações no padrão de DRX do material. O pico característico da grafita em $2\theta \approx 26^\circ$, correspondente a uma distância interplanar de aproximadamente 0,338 nm, é substituído por um intenso sinal em $2\theta \approx 10^\circ$, devido ao aumento do espaçamento interplanar para valores próximos de 0,8 nm^{95,96,98}. Entretanto, conforme mostrado na Figura 18, o padrão de difração obtido não apresenta esse pico em $2\theta \approx 10^\circ$, sugerindo que não houve expansão significativa dos planos, típica de GOs altamente esfoliados. O empilhamento irregular entre camadas e a desordem estrutural dificultam a geração de reflexões bem definidas, o que pode justificar esse comportamento^{96,99}.

No entanto, os resultados do ensaio de EDS demonstraram presença significativa de oxigênios funcionais na estrutura do GO. O teor atômico de oxigênio de 25,7% e a relação C/O de 2,34 propõe a preferência desses grupamentos por localizações específicas na molécula, como as bordas e defeitos da rede, conferindo funcionalização química sem, necessariamente, promover rearranjo ordenado ou expansão interlamelar detectável por DRX. Os picos adicionais observados no difratograma (Figura 18) sugerem a presença de fases secundárias ou impurezas, cuja natureza é corroborada pelos mapas de EDS, nos quais foram identificados diversos elementos residuais possivelmente associados a precursores utilizados na síntese ou a etapas insuficientes de purificação do material.

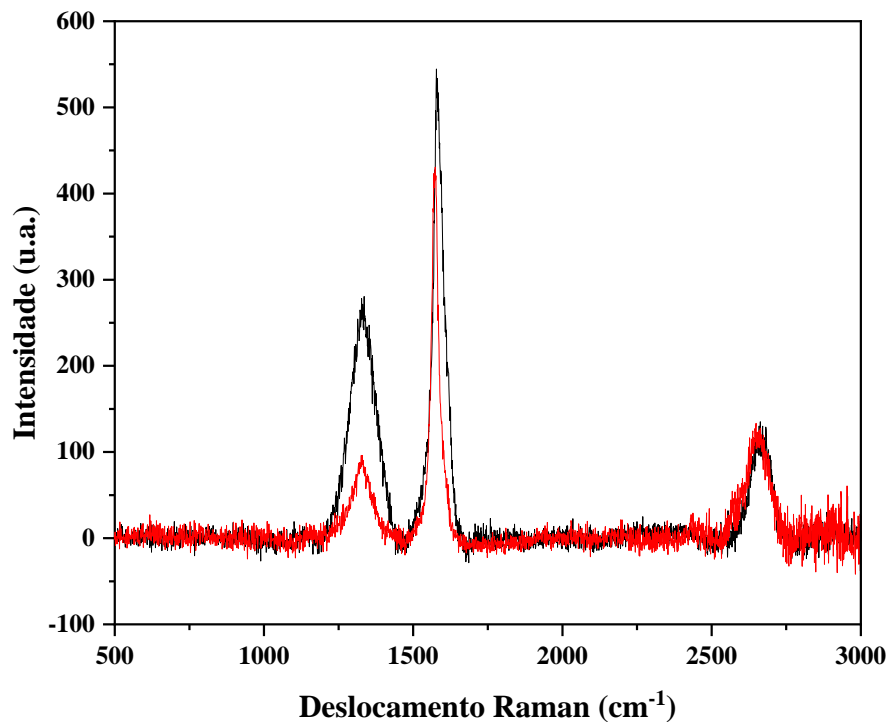
5.1.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman, técnica não destrutiva e altamente sensível, é amplamente empregada para caracterização de materiais derivados do grafeno. O espectro Raman do GO apresenta três bandas principais, associadas a diferentes modos vibracionais da rede cristalina. A banda G, situada em aproximadamente 1575 cm^{-1} , também conhecida como banda da grafita, está relacionada ao modo de estiramento das ligações C–C sp^2 em regiões ordenadas. A presença de defeitos estruturais, como aqueles introduzidos por grupamentos oxigenados, rompe a simetria da rede e dá origem à banda D, observada em torno de 1355 cm^{-1} , a qual indica desordem e defeitos. Por fim, a banda 2D, localizada em cerca de 2700 cm^{-1} , é atribuída a um segundo processo de espalhamento Raman e fornece informações sobre o número de camadas e a ordem estrutural do grafeno^{99,100}.

A Figura 19 ilustra duas leituras do espectro Raman do GO, ambas demonstrando a presença de picos nas regiões dos comprimentos de onda 1339 , 1580 e 2670 cm^{-1} , os quais correspondem às bandas D, G e 2D, respectivamente. As análises foram realizadas a partir da

amostra na forma de pó, o que pode influenciar a resolução espectral devido à dispersão aleatória das partículas e a possíveis efeitos de espalhamento múltiplo. Idealmente, a deposição do GO sobre substratos de silício seria preferível, uma vez que esses substratos apresentam baixa interferência Raman e permitem melhor controle da espessura e da homogeneidade da amostra, resultando em espectros mais definidos e reprodutíveis

Figura 19 - Espectroscopia Raman do GO



Fonte: Autor (2025). Os espectros apresentados correspondem a duas leituras da amostra de GO, após normalização dos dados por remoção da linha de base.

Relações entre as intensidades das bandas Raman são comumente utilizadas para inferir características estruturais de materiais à base de grafeno. A razão I_G/I_{2D} , entre as intensidades das bandas G e 2D, permite estimar o número de camadas. Segundo Albers e colaboradores⁹⁹, o grafeno monocamada apresenta uma razão $I_G/I_{2D} \approx 0,50$ e esse valor tende a aumentar com o acréscimo do número de camadas. Conforme ilustrado na Figura 19, a amostra de GO analisada apresenta $I_G/I_{2D} \approx 3,5$, característica de materiais de múltiplas camadas, dado que reforça a baixa separação interlamelar detectada por difração.

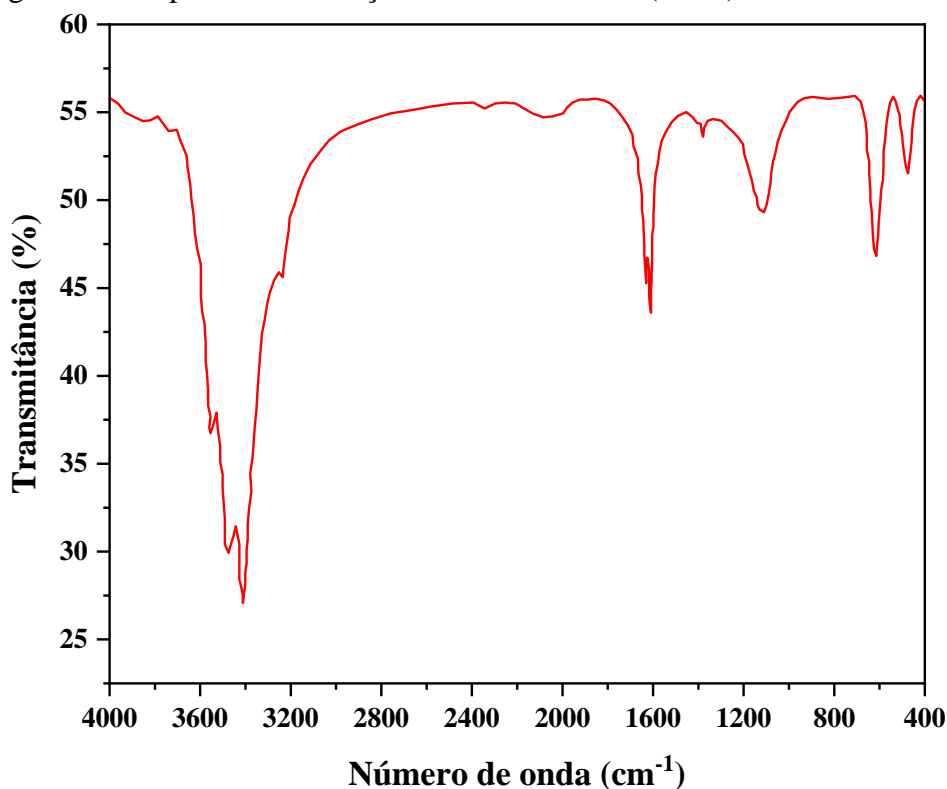
Adicionalmente, a razão I_D/I_G , entre as intensidades das bandas D e G, é utilizada para estimar a densidade de defeitos estruturais. O pico da banda D está diretamente associado à presença de desordem, de modo que valores mais altos de I_D/I_G indicam maior densidade de defeitos⁹⁹. A relação I_D/I_G da amostra de GO analisada é de aproximadamente 0,4 (Figura 19),

evidenciando alto grau de desordem estrutural, em comparação aos resultados publicados por Albers *et al.*⁹⁹. A combinação das técnicas EDS, XRD e espectroscopia Raman confirma que a amostra se trata de um GO multicamadas, funcionalizado, com grau considerável de desordem e indícios de impurezas estruturais ou químicas.

5.1.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

O ensaio de FTIR é extensamente utilizado para caracterização qualitativa de nanocargas oxidadas derivadas de ILG para identificação dos grupamentos funcionais presentes na estrutura. A Figura 20 apresenta o espectro FTIR obtido para a amostra de GO, no qual são observadas cinco bandas principais, atribuídas às ligações O-H (3413 e 1637 cm^{-1}), C=C (1618 cm^{-1}), C-O (1115 cm^{-1}) e C-S (616 cm^{-1}). Ranjan e colaboradores¹⁰¹ encontraram uma ampla banda de absorção na região entre 2900 e 3500 cm^{-1} em amostras de GO sintetizadas pelo grupo e o atribuíram ao modo de estiramento das ligações O-H. A largura da banda foi associada à elevada quantidade de grupos hidroxila e à existência de moléculas de água residuais adsorvidas entre as camadas do material¹⁰¹.

Figura 20 – Espectro de absorção no infravermelho (FTIR) da amostra de GO



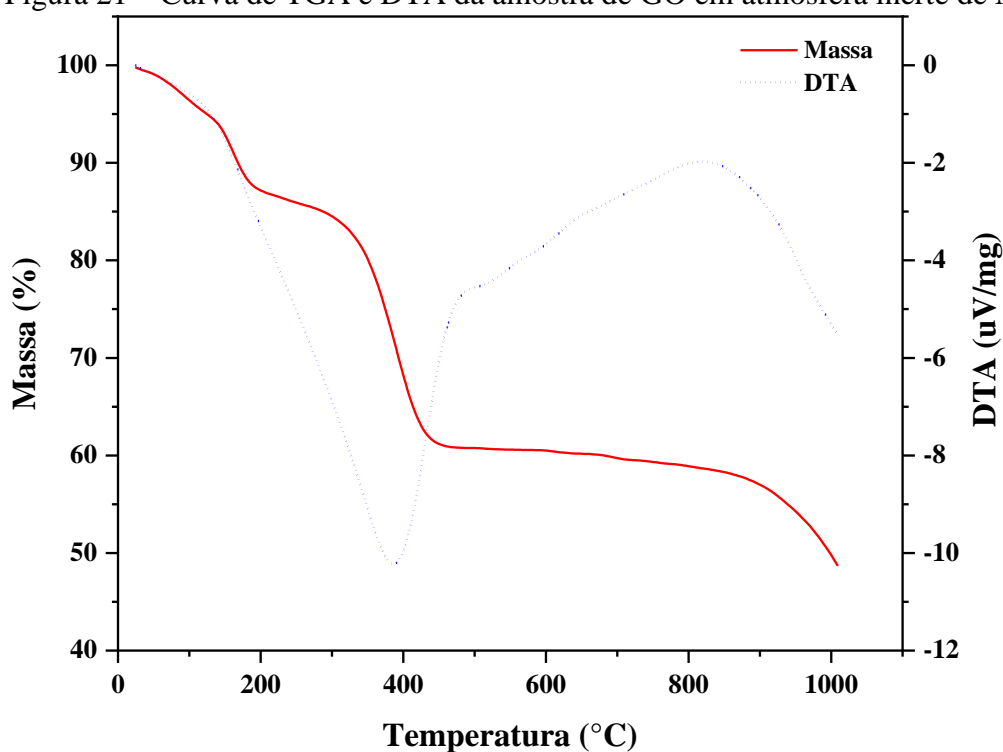
Fonte: Autor (2025).

Ainda de acordo com a Figura 20, a banda visualizada na região de 1618 cm^{-1} é característica das regiões aromáticas do GO, devido ao estiramento das ligações C=C hibridizadas em sp^2 . A banda observada na região de 1115 cm^{-1} é referente às vibrações simétricas e assimétricas de estiramento dos grupamentos C-O¹⁰¹, uma vez que grupos -OH de carboxilas, C-O-C de epóxidos e éteres e C-O de alcóxis são observados em faixa próxima a essa banda^{96,98}. Por fim, a banda que ocorre em 616 cm^{-1} é associada às vibrações da ligação C-H¹⁰² e referente às impurezas existentes na amostra, provavelmente relacionadas ao método de obtenção do material.

5.1.5 Termogravimetria

A estabilidade térmica do GO foi investigada por meio de análises de termogravimetria (TGA), acompanhadas de análise térmica diferencial (DTA). A Figura 21 ilustra o perfil de degradação térmica da amostra em atmosfera inerte de nitrogênio (N_2), revelando comportamento característico de materiais altamente funcionalizados com elevada quantidade de grupos oxigenados¹⁰³.

Figura 21 – Curva de TGA e DTA da amostra de GO em atmosfera inerte de N_2



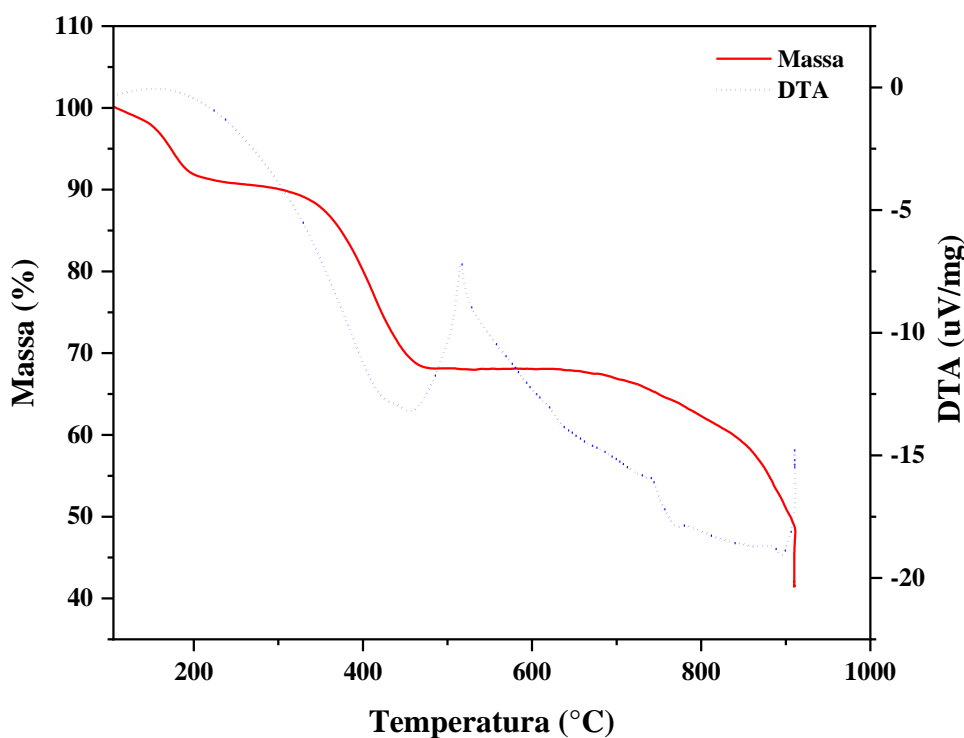
Fonte: Autor (2025).

A primeira etapa de perda de massa ocorre até aproximadamente 200°C, sendo atribuída à liberação de água fisicamente adsorvida e relacionada ao teor umidade da amostra, estimando em cerca de 7% (m/m). O segundo e mais pronunciado evento de degradação aparece entre 200 e 400°C e é relacionado à decomposição de grupos carboxilas, hidroxilas e epóxidos menos estáveis, acarretando uma perda de aproximadamente 30% (m/m) da massa inicial da amostra.

A última perda de massa ocorre de forma gradual em temperaturas acima de 400°C. Essa região é atribuída à eliminação de grupamentos oxigenados mais fortemente ligados à estrutura, além de processos de reestruturação da rede grafítica, os quais corroboram com a curva de DTA, que apresenta dois eventos térmicos principais, um acentuado próximo a 380 °C e outro amplo entre 600 e 850 °C. O resíduo final, de aproximadamente 50% (m/m), sugere baixa pureza de carbono, possivelmente associada ao elevado teor de impurezas.

A estabilidade térmica também foi investigada em atmosfera de ar sintético (oxidante), conforme ilustrado na Figura 22. Os eventos de decomposição ocorrem em faixas semelhantes às observadas em atmosfera de N₂, entretanto verifica-se uma acentuada perda de massa a partir de 650°C, que se estende até ~900°C. A massa residual, da ordem de 41,86% (m/m), indica alto teor de cinzas, corroborando os dados obtidos no ensaio de pureza de carbono e evidenciando a presença significativa de impurezas.

Figura 22 – Curva de TGA e DTA da amostra de GO em atmosfera de ar sintético

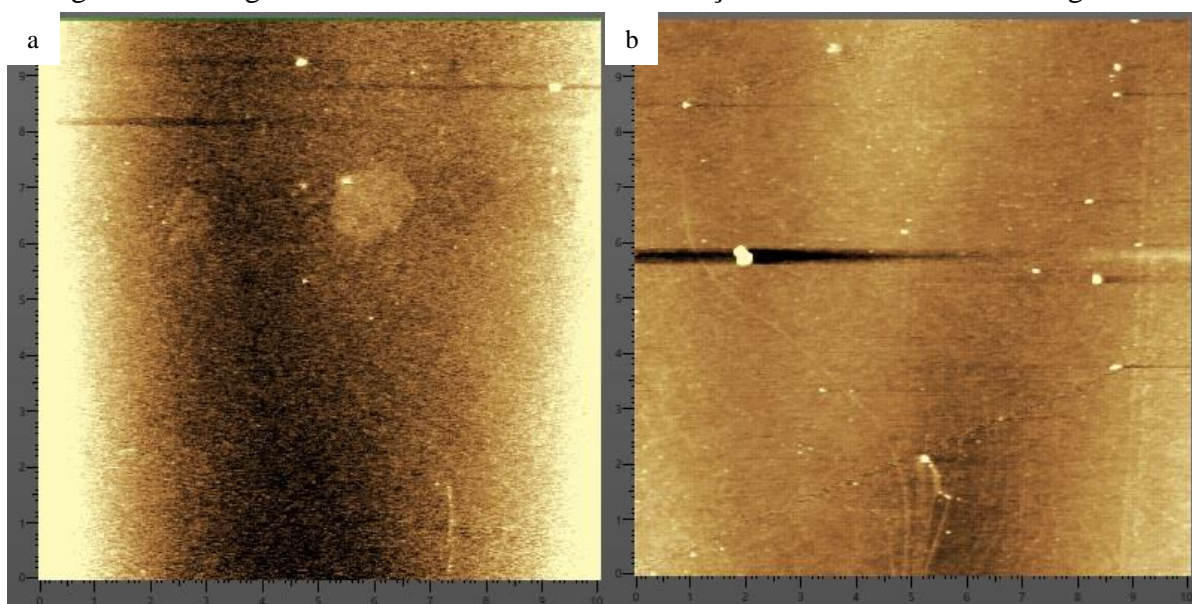


Fonte: Autor (2025).

5.1.6 Microscopia de força atômica

O ensaio de microscopia de força atômica (AFM) é comumente empregado para mensurar a espessura e caracterizar a morfologia lateral dos flakes de GO. Essa técnica também permite classificar o material quanto ao número de camadas¹⁰⁴. As Figuras 23a-b apresentam imagens obtidas por meio de AFM. De acordo com a norma ISO 21356 (*Nanotechnologies: Structural characterization of graphene- Part 1: Graphene from powders and dispersions*), os resultados de AFM devem ser analisados a partir de um histograma com, no mínimo, 200 flakes de 1LG. Entretanto, o elevado teor de impurezas da amostra, evidenciado pelos demais ensaios de caracterização e pela presença de sujidades com espessura de aproximadamente 80 nm (Figura 23b), inviabilizou a medição precisa da espessura das camadas.

Figura 23 - Imagens de AFM das tentativas de medição da amostra de óxido de grafeno



Fonte: Autor (2025).

5.2 ESTABILIDADE DA DISPERSÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO

A distribuição homogênea das nanocargas na matriz elastomérica é imprescindível para avaliar o impacto sobre o reforço do material em desenvolvimento. Estratégias inovadoras têm explorado a dispersão de derivados de grafeno em diferentes meios, como forma de facilitar sua incorporação em compósitos elastoméricos. Gheller e Zanchet¹¹ investigaram a dispersão de nanoflocos de grafita (GNf) em óleo parafínico, com posterior incorporação em compósitos de SBR e BR por mistura mecânica. Foram avaliados diferentes teores de GNf (0,1; 0,5 e 1,0 phr), aplicando-se ultrassom à dispersão por 20 minutos em banho de gelo. Entretanto, ao comparar

com a adição direta da nanocarga, não se verificou aprimoramento significativo das propriedades físico-mecânicas, indicando a necessidade de maiores teores de GNf ou de tempos mais prolongados de ultrassom¹¹. Dessa forma, a solubilidade da nanocarga, assim como a estabilidade e a homogeneidade da dispersão, permanecem como fatores críticos para o desempenho dos nanocompósitos.

A dispersão de GO em óleo de base naftênica investigada nesse trabalho apresentou sedimentação, mesmo após a aplicação de ultrassom por 36,8 horas, com alcance de temperaturas próximas a 60 °C. A presença de grupos funcionais oxigenados nas nanocamadas do GO confere alta polaridade à estrutura, favorecendo sua dispersão em solventes polares. Konios e colaboradores¹⁰⁵ relataram estabilidade a longo prazo em dispersões de GO em água, etilenoglicol e N-metil-2-pirrolidona (NMP), todos com elevados momentos de dipolo. Em contraste, óleos de base naftênica apresentam baixa polaridade, justificando a instabilidade observada na dispersão.

Os mesmos autores observaram, entretanto, baixa estabilidade do GO em ortodichlorobenzeno (o-DCB), solvente relativamente polar, e alta estabilidade em tolueno, solvente apolar. Esses resultados sugerem que a estabilidade da dispersão do GO não está relacionada exclusivamente à polaridade do solvente, mas também a fatores como tensão superficial, interação entre as superfícies e viscosidade¹⁰⁵.

Para contornar a baixa afinidade do GO com meios apolares, algumas abordagens propõem o emprego de agentes dispersantes. Recentemente, um copolímero com alto poder defloculante, isento de solventes e recomendado para dispersão de negro de fumo foi utilizado por Passero e colaboradores¹⁰⁶ para a dispersão de 1% (m/m) GO em óleo naftênico. Os autores observaram que a introdução do dispersante foi eficiente na estabilização do GO, apesar de contribuir para a reaglomeração das partículas, de acordo com os resultados de difração a laser¹⁰⁶. Outros trabalhos sugerem a funcionalização química das nanocamadas com grupos hidrofóbicos, para reduzir a polaridade superficial do GO e, conseqüentemente, aumentar sua compatibilidade com materiais como o óleo naftênico¹⁰⁷.

Apesar da literatura reportar o uso de agentes dispersantes ou estabilizantes para melhorar a compatibilidade do GO com meios apolares, essa abordagem não foi adotada neste trabalho. Tal decisão metodológica foi tomada considerando o objetivo de avaliar a viabilidade da incorporação do óxido de grafeno em composições elastoméricas por meio de uma estratégia simples e potencialmente aplicável em escala industrial, sem a introdução de aditivos adicionais que pudessem alterar as interações interfaciais do sistema. Além disso, a utilização de dispersantes poderia introduzir ambigüidades na interpretação dos efeitos do GO sobre as

propriedades do composto, uma vez que esses agentes também interagem com o negro de fumo e com a matriz polimérica.

Dessa forma, durante a preparação das composições, optou-se por manter a dispersão em temperatura próxima a 60°C, condição utilizada em indústrias de pneumáticos, devido à redução da viscosidade e aumento da fluidez do óleo, contribuindo para a dosagem. Os resultados obtidos evidenciam que, nas condições avaliadas, embora a dispersão do GO em óleo de base naftênica represente uma abordagem atrativa do ponto de vista operacional, ajustes adicionais como a modificação superficial da nanocarga ou o emprego controlado de agentes dispersantes podem ser necessários para alcançar maior estabilidade do sistema.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES

As composições foram caracterizadas quanto às propriedades reológicas, reológicas mecânico-dinâmicas, físico-mecânicas, dinâmico-mecânicas, ao efeito do envelhecimento das propriedades mecânicas, à condutividade térmica linear, à morfologia, à densidade de ligações cruzadas e ao teor de borracha ligada à carga (*bound rubber content*), de forma a investigar o impacto da adição de óxido de grafeno no desempenho das composições estudadas.

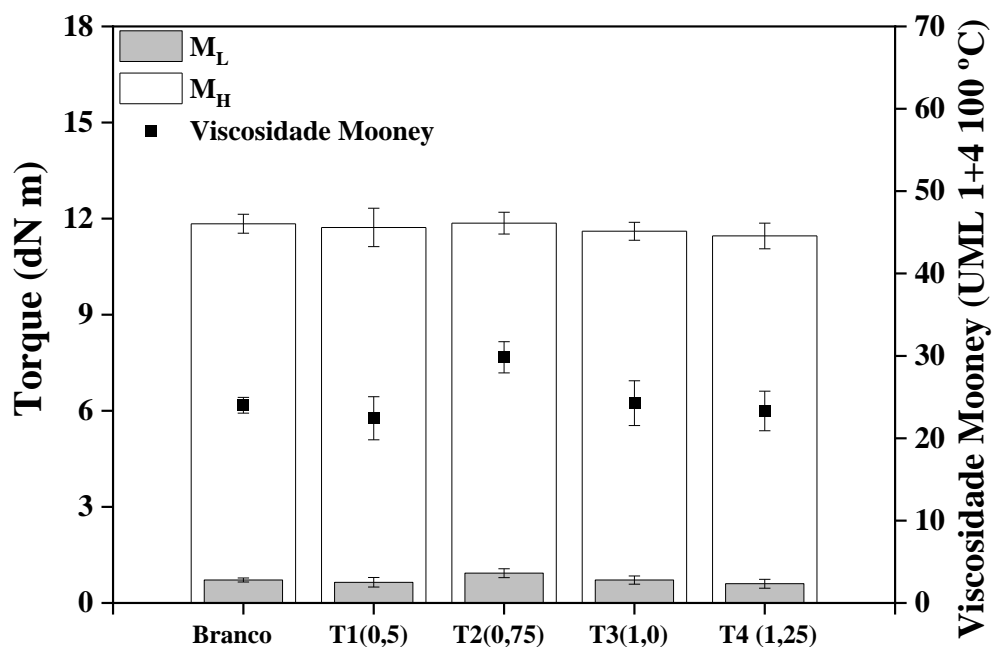
5.3.1 Propriedades reológicas e densidade de ligações cruzadas

O processo de vulcanização é responsável pela formação de uma rede tridimensional de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, sendo essencial para conferir as propriedades funcionais previstas em projeto, especialmente críticas em aplicações como pneus. A Figura 24 exhibe os resultados encontrados para o torque e a viscosidade Mooney das composições.

De acordo com a Figura 24, somente a composição T2 demonstrou aumento de 30% e 24% para os parâmetros M_L e viscosidade Mooney, respectivamente, em comparação ao Branco. Zhang e colaboradores¹⁰⁸, ao investigarem a incorporação de 1 phr de GO em matriz de NR pelo método de mistura em látex, associaram o aumento do torque à redução da mobilidade das cadeias moleculares, indicando maior efeito de reforço. Apesar disso, a Figura 24 indica que a introdução do GO não provocou alterações nos valores de M_H , assim como reportado por Rajan e colaboradores²¹, em estudo de substituição de N330 por Gr funcionalizado com grupamento -COOH. O grupo relaciona a ausência de mudança no torque com a autoagregação das nanocamadas de Gr e baixa dispersão na matriz polimérica. A análise

de variância (ANOVA), cujos resultados estão disponíveis no Anexo A, também não indicou diferenças estatisticamente significativas para esses parâmetros.

Figura 24 - Torques mínimo (M_L), máximo (M_H) e viscosidade Mooney das composições



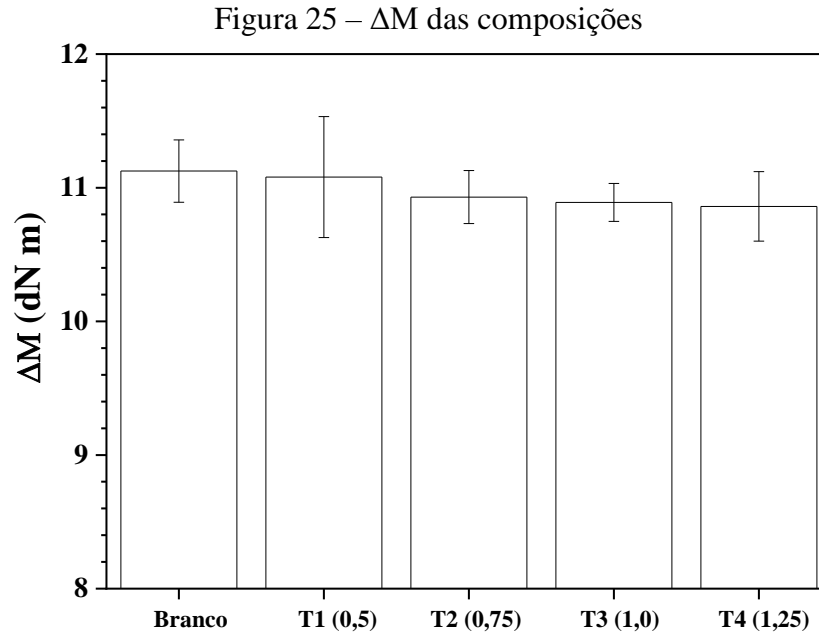
Fonte: Autor (2025). Os valores encontrados entre parênteses se referem ao conteúdo de GO em phr.

Conforme Equação 1, os valores de M_L e M_H foram utilizados para o cálculo do ΔM e os resultados estão ilustrados na Figura 25. A diferença entre os torques mínimo e máximo está relacionada à densidade de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas. A presença do GO não induziu aumento da densidade de ligações cruzadas das composições, mas contribuiu para a redução da rede tridimensional formada.

Esses achados corroboram com os resultados obtidos a partir do ensaio de inchamento. A Equação 6, conhecida como equação de Flory-Rehner, estabelece a relação entre o grau de intumescimento de polímeros vulcanizados imersos em solventes, a arquitetura molecular da rede de reticulações e as propriedades macroscópicas resultantes⁹². A densidade de ligações cruzadas das composições está apresentada na Tabela 5.

Para garantir o desempenho mecânico do artefato, a rede tridimensional deve apresentar densidade suficiente para suportar solicitações aplicadas, sem, contudo, restringir excessivamente a mobilidade das cadeias poliméricas, condição que pode induzir comportamento frágil e comprometer a integridade do material. A partir da Tabela 5 e da Figura 25, observa-se que a adição de GO resultou, de maneira geral, em uma redução da densidade

de ligações cruzadas. A composição T1 foi a única que demonstrou leve aumento, de aproximadamente 2%, em relação ao Branco.



Fonte: Autor (2025).

Xie e colaboradores¹⁰⁹ citam que a incorporação de GO pode interferir no processo de vulcanização, alterando a densidade de reticulações nos nanocompósitos. Segundo os autores, esse efeito é atribuído à interação entre grupos funcionais do GO, como -COOH e -OH, e grupamentos tiol (-SH) derivados do acelerador CBS, que são parcialmente absorvidas pela superfície do nanomaterial, reduzindo sua disponibilidade no sistema¹⁰⁹. Além disso, o sistema de cargas híbridas já foi citado por limitar a difusão dos agentes de cura na matriz polimérica, contribuindo para uma menor densidade de ligações cruzadas²¹.

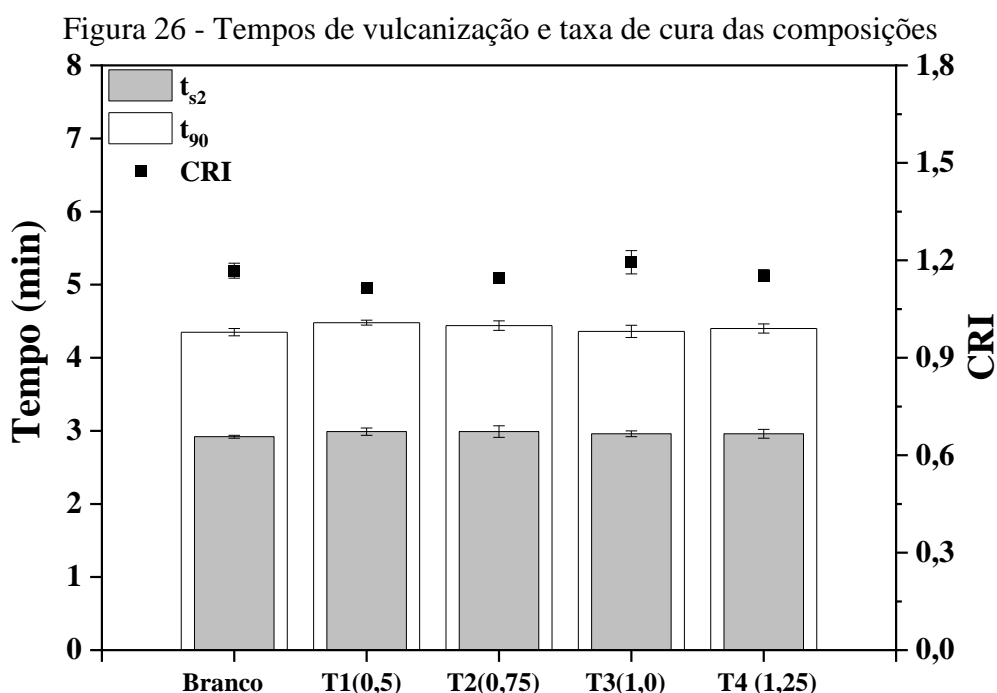
Tabela 5 - Densidade de ligações cruzadas das composições

Composição	Densidade de ligações cruzadas ($\times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$)
Branco	$2,12 \pm 0,05$
T1	$2,16 \pm 0,02$
T2	$2,12 \pm 0,02$
T3	$2,09 \pm 0,02$
T4	$1,97 \pm 0,04$

Fonte: Autor (2025).

A limitação de difusão também acarreta a desaceleração da taxa de vulcanização. Ao investigarem a cinética de vulcanização de compósitos de SBR reforçados com GO e rGO, Raef *et al.*¹¹⁰ observaram redução da taxa de cura, de acordo com o conteúdo das partículas de nanocarga. O grupo verificou que as composições com GO formaram fortes interações entre cargas, imobilizando as cadeias poliméricas, evidência que corrobora os resultados obtidos para os tempos de vulcanização e taxa de cura das formulações, exibidos na Figura 26.

Não foram evidenciadas mudanças significativas nos tempos de vulcanização das composições estudadas, conforme verificado a partir da aplicação de ANOVA. A taxa de cura foi moderadamente menor para a formulação T1, que demonstrou valor aproximadamente 5% mais baixo em relação ao Branco. Esse comportamento já foi descrito e associado aos grupamentos funcionais presentes nas camadas de GO, capazes de absorver os aceleradores durante a vulcanização¹⁰⁸. Em contrapartida, outros estudos relatam aumento da CRI em composições cujo conteúdo de GO variou de 0,1 e 5 phr^{8,21}, assim como ocorreu para T3 (Figura 5). Rajan e colaboradores²¹ atribuem esses resultados à interação entre os grupos funcionais do GO, o NF e a matriz polimérica.



Fonte: Autor (2025). Os valores encontrados entre parênteses se referem ao conteúdo de GO em phr.

Os contaminantes residuais verificados a partir do ensaio de EDS da amostra de GO, também podem interferir na cinética de vulcanização e na densidade de ligações cruzadas. Na literatura, líquidos iônicos (ILs) são citados como catalisadores da reação, uma vez que

melhoram a solubilidade dos agentes sulfurantes formados durante a vulcanização, aumentando a taxa de reação e o grau de reticulação de compostos reforçados com sílica¹¹¹. Além disso, o emprego de ILs é atribuído ao aprimoramento da dispersão de negro de fumo, sílica e, até mesmo, de GO¹¹². Entretanto, no presente trabalho, não foi observado aumento da taxa de cura das composições, sugerindo que os íons de sódio, cloro, potássio e manganês possam estar interagindo negativamente com agentes sulfurantes e aceleradores de vulcanização, causando redução da densidade de ligações cruzadas.

5.3.2 Propriedades reológicas mecânico-dinâmicas

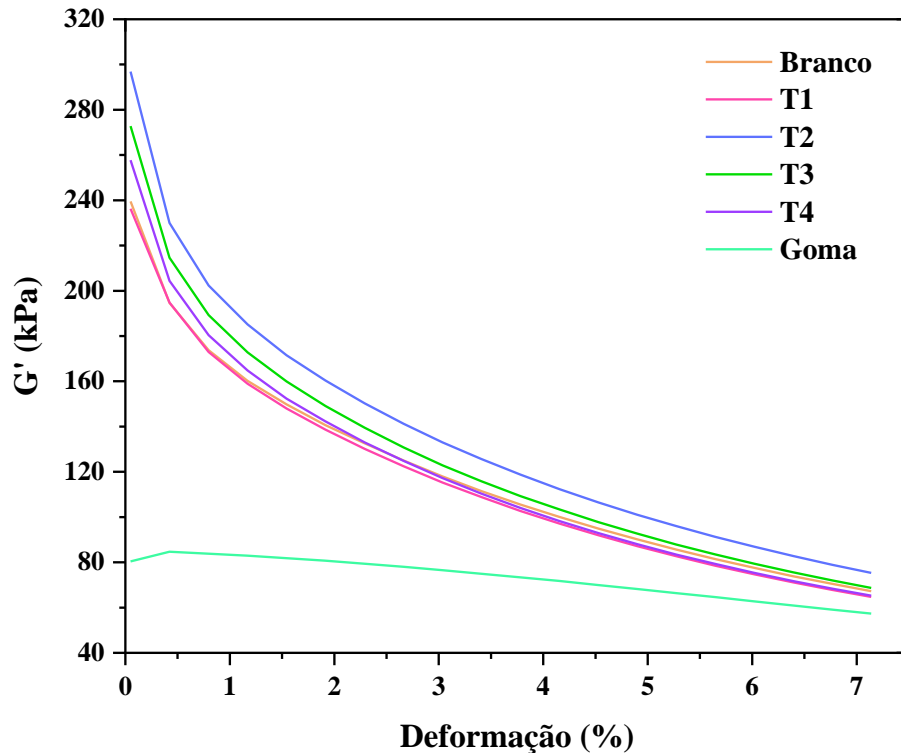
A processabilidade dos compostos, bem como o Efeito Payne ($\Delta G'$), foram investigados por meio de ensaio em analisador de processamento de borracha (RPA). A Figura 27 apresenta a variação do módulo de armazenamento (G') em função da amplitude de deformação aplicada. A redução de G' com o aumento da deformação caracteriza o Efeito Payne, fenômeno atribuído à quebra parcialmente reversível da rede de partículas de cargas. De acordo com a Figura 14 (seção 4.5.3), dentre as propriedades que influenciam G' , a interação carga-carga é a única dependente da amplitude de deformação^{90,113}.

Conforme Figura 27, as composições T2, T3 e T4 exibiram valores de G'_0 24%, 14% e 7,6% superiores ao Branco, respectivamente. O aumento do módulo de armazenamento em baixas deformações está relacionado ao fortalecimento das interações entre partículas, com formação de uma rede interconectada mais eficiente^{114,115}. Ao estudarem o efeito sinérgico de GO, CNT e N330 em matriz de NR, Wei e colaboradores¹¹⁶ associaram o aumento de G'_0 à construção de uma rede híbrida com maior ordenação estrutural e eficiência de conexão entre cargas, na qual as nanocargas contribuem para a dispersão do negro de fumo e para o incremento da condutividade térmica dos compósitos. Entretanto, a queda abrupta de G' em baixas deformações, observada na Figura 27, pode indicar fraca interação entre GO e NF e colapso da rede de GO⁷⁵. Yang *et al.*⁷⁵ destacam que a estabilidade da rede de cargas deve ser considerada na avaliação do grau de desenvolvimento estrutural da rede, e não apenas o valor absoluto de G' .

A baixa uniformidade na distribuição de cargas acarreta em aumento do Efeito Payne, comportamento observado nas amostras T2, T3 e T4, que demonstraram elevação de 28,6%, 18,5% e 11,8% para $\Delta G'$ (Figura 27), em relação ao Branco. O aumento simultâneo de G' e $\Delta G'$ já foi relacionado à diferença de polaridade entre a matriz de NR e os grupos funcionais do GO, que favorece a aglomeração da nanocarga em compósitos obtidos por mistura

mecânica¹¹⁷. Ainda de acordo a Figura 27, somente a formulação T1 demonstrou leve redução (0,3%) do Efeito Payne, resultado não significativo conforme ANOVA.

Figura 27 - Propriedades reológicas mecânico-dinâmicas das composições



Fonte: Autor (2025). T1 (0,5), T2 (0,75), T3 (1,0) e T4 (1,25). Os valores encontrados entre parênteses se referem ao conteúdo de GO em phr. Goma: composto de NR isento de NF e GO.

Esses achados indicam que a estratégia utilizada não foi suficiente para promover adequada distribuição das partículas de GO, limitando a interação carga–matriz e, conseqüentemente, a contribuição para o desempenho mecânico das composições. Por outro lado, o aumento de G'_0 sugere a formação de uma rede de cargas interconectada, característica fundamental para conferir propriedades de condução a compósitos elastoméricos¹¹⁸.

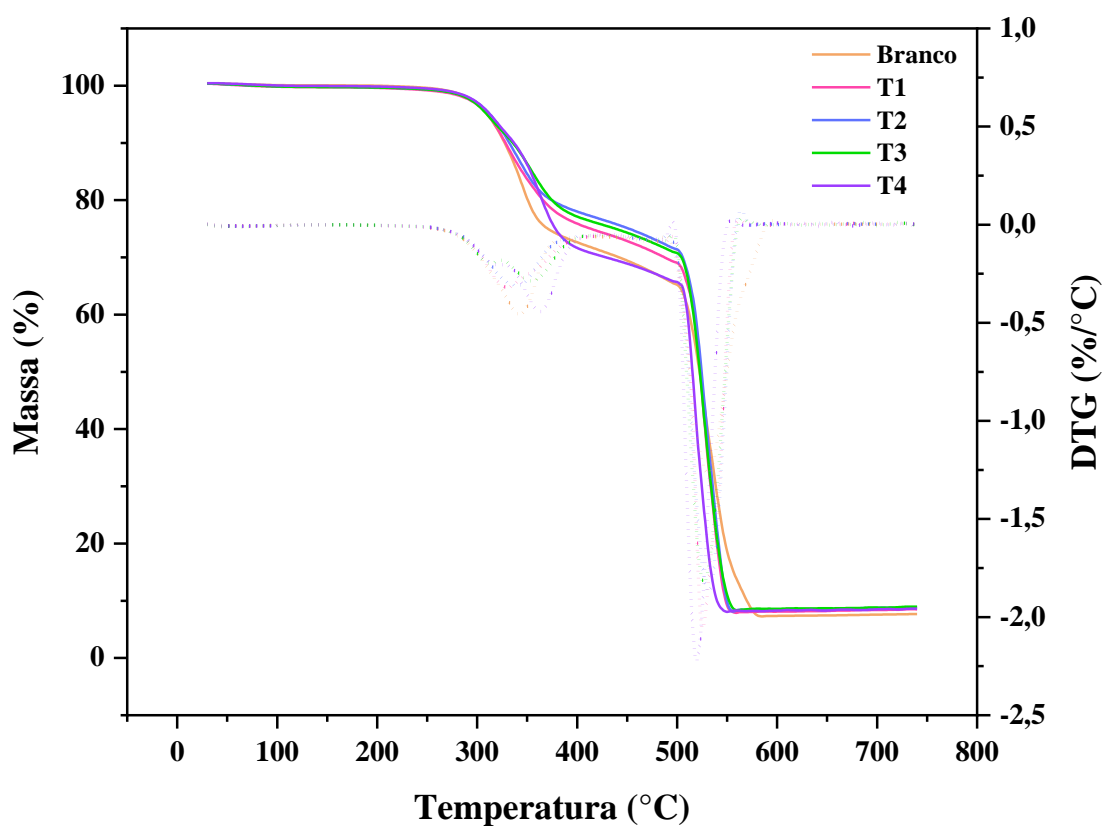
5.3.3 Teor de borracha ligada à carga (*Bound Rubber Content*)

A determinação do teor de borracha ligada à carga, conhecido como *Bound Rubber Content* (BdRC), constitui uma técnica importante para avaliar o efeito de reforço em compósitos elastoméricos. Esse parâmetro fornece informações sobre o grau de interação entre o polímero e a carga, uma vez que corresponde à fração do elastômero que permanece fortemente aderida à superfície das partículas no composto não curado e, por isso, não é removida durante a extração com solvente. A indução dessa interação tem início ainda na etapa

de mistura, quando as forças de cisalhamento promovem a quebra dos agregados de negro de fumo e favorecem a geração de radicais livres, os quais estabelecem ligações entre as partículas de NF e o polímero³³.

Para avaliar o teor de BdRC, as amostras não curadas foram submetidas à extração em Soxhlet, por 60 horas, utilizando tolueno como solvente. Após a secagem em estufa, os resíduos obtidos foram encaminhados para análise de termogravimetria (TGA). A Figura 28 apresenta as curvas de TGA e DTG obtidas, sugerindo dois eventos principais de perda de massa para todas as composições. Devido à decomposição parcial do GO em temperaturas inferiores a 400 °C, o primeiro pico das curvas de DTG, que ocorre entre 280 e 400°C, em atmosfera inerte (N₂), engloba não apenas a degradação do polímero não extraído, mas também a fração termicamente instável do GO. O segundo e mais acentuado pico de DTG ocorre em temperaturas acima de 500°C e atmosfera oxidante, referindo-se à decomposição do NF e da fração carbonácea remanescente do GO. O resíduo final é predominantemente composto por óxido de zinco.

Figura 28 - Curvas de TGA e DTG das composições estudadas



Fonte: Autor (2025).

Dessa forma, o valor de BdRC obtido neste trabalho não representa exclusivamente a fração de borracha quimicamente ligada às cargas, mas sim um parâmetro global associado às interações polímero–carga e aos efeitos físicos de aprisionamento promovidos pela rede de cargas. Nesse contexto, o BdRC é empregado principalmente como uma ferramenta comparativa entre as diferentes formulações estudadas, permitindo avaliar tendências relativas de interação e estruturação do sistema, e não como um valor absoluto de borracha interfacialmente ligada. Tal abordagem é particularmente relevante para sistemas híbridos contendo cargas carbonáceas com comportamento térmico distinto, como o GO, nos quais a separação rigorosa das contribuições individuais por TGA se torna limitada.

Os valores de perda de massa e BdRC foram quantificados e estão apresentados na Tabela 6. Os resultados mostram que a adição de GO reduziu o conteúdo de borracha ligada das composições, em concordância aos resultados de RPA. Apesar das composições demonstrarem a formação de uma rede interconectada de cargas, o método de mistura não contribuiu para o aumento da interação carga-matriz, uma vez que a composição T2, que revelou o menor BdRC, com valor 17,2% inferior ao Branco, também apresentou os maiores valores para G' e $\Delta G'$.

Tabela 6 - Perdas de massa e teor de BdRC das formulações investigadas

Composição	1ª perda de massa (%)	2ª perda de massa (%)	Resíduo final (%)	BdRC (%)
Branco	23,84	67,43	7,32	10,09 ± 0,02
T1	24,85	65,51	7,99	8,72 ± 0,01
T2	18,36	71,60	8,37	8,35 ± 0,01
T3	21,49	68,90	8,4	8,36 ± 0,03
T4	26,42	64,29	8,12	10,83 ± 0,06

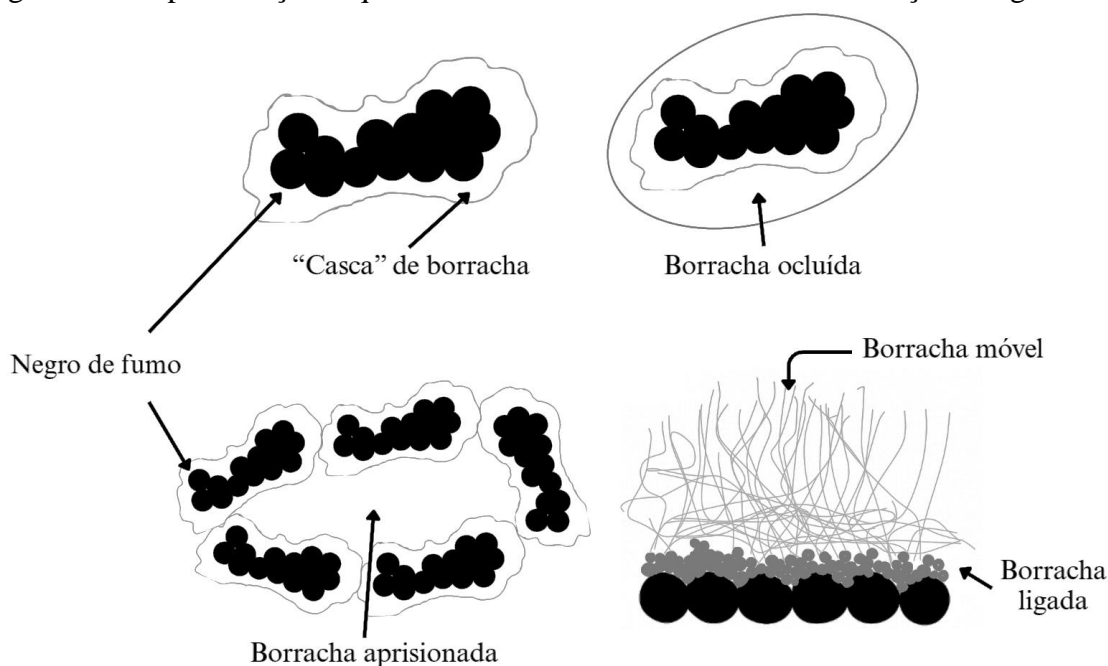
Fonte: Autor (2025).

Yang *et al.*¹¹⁵ reportaram, recentemente, correlação linear negativa robusta entre G'_0 e BdRC ($R^2 = 0,882$) em sistemas contendo GO e diferentes graus de NF em matrizes de NR, BR e trans-1,4-poli(isopreno-butadieno) (TBIR). No presente estudo, tal relação também se manifesta, reforçando que valores mais baixos do módulo de armazenamento em baixas deformações tendem a estar associados a maior quantidade de borracha ligada.

Uma série de modelos é empregada para elucidar as interações carga-matriz e, conseqüentemente, interpretar os valores de BdRC (Figura 29). Além da fração de polímero

fortemente aderida à superfície das partículas, frequentemente descrita como uma “casca” que as envolve, a Figura 29 ilustra camadas adicionais externas a essa estrutura, conhecidas como “borracha ocluída”. Também é possível a ocorrência da “borracha aprisionada”, resultante da interação entre aglomerados de carga, que retêm parte do polímero em seu interior¹¹⁹.

Figura 29 - Representação esquemática dos diferentes modelos de interações carga-matriz



Fonte: Modificada de ¹¹⁹.

A restrição da mobilidade das cadeias poliméricas ocorre quando há agregação de partículas de carga, como ilustrado no modelo de borracha aprisionada. Nesses casos, a limitação da mobilidade decorre predominantemente do confinamento físico das cadeias entre aglomerados de carga e não de interações químicas efetivas borracha–carga. Dessa forma, somente a fração de borracha que estabelece interação interfacial efetiva com a carga contribui para o efeito reforçante¹²⁰.

Nesse contexto, a redução do BdRC sugere que a incorporação de GO não promoveu aumento significativo da área interfacial borracha–carga, não contribuindo para o aprimoramento do desempenho mecânico das composições, possivelmente em função da autoagregação das nanocamadas. Essa autoagregação tende a reduzir a participação efetiva das cadeias poliméricas nas reações de vulcanização, resultando em menor formação de ligações cruzadas efetivas. Tal interpretação está em consonância com os valores de densidade de ligações cruzadas e com o comportamento reológico observados para as composições T2 e T3.

Contudo, o incremento do BdRC observado em T4 indica que o efeito não segue uma tendência linear com o aumento do teor de GO. Intrigantemente, essa formulação apresentou BdRC 7,3% superior ao Branco, apesar de exibir a mesma tendência das demais composições para as demais propriedades investigadas. Resultados análogos foram reportados por Rajan *et al.*²¹ que observaram aumento de 18% no BdRC, embora acompanhado de redução de aproximadamente 5% em ΔM , quando parte do NF foi substituída por grafeno funcionalizado.

Os autores atribuíram esse comportamento a um suposto fortalecimento das interações interfaciais polímero-carga²¹. No entanto, tal interpretação mostra-se questionável, visto que a redução em ΔM normalmente indica menor densidade de ligações cruzadas, o que não corrobora diretamente a hipótese de maior reforço. Nesse sentido, é plausível considerar que tanto no presente trabalho quanto no de Rajan *et al.*²¹, o aumento do BdRC esteja mais relacionado ao aprisionamento físico de borracha em regiões de maior interação carga-carga do que, de fato, a um aprimoramento das interações interfaciais.

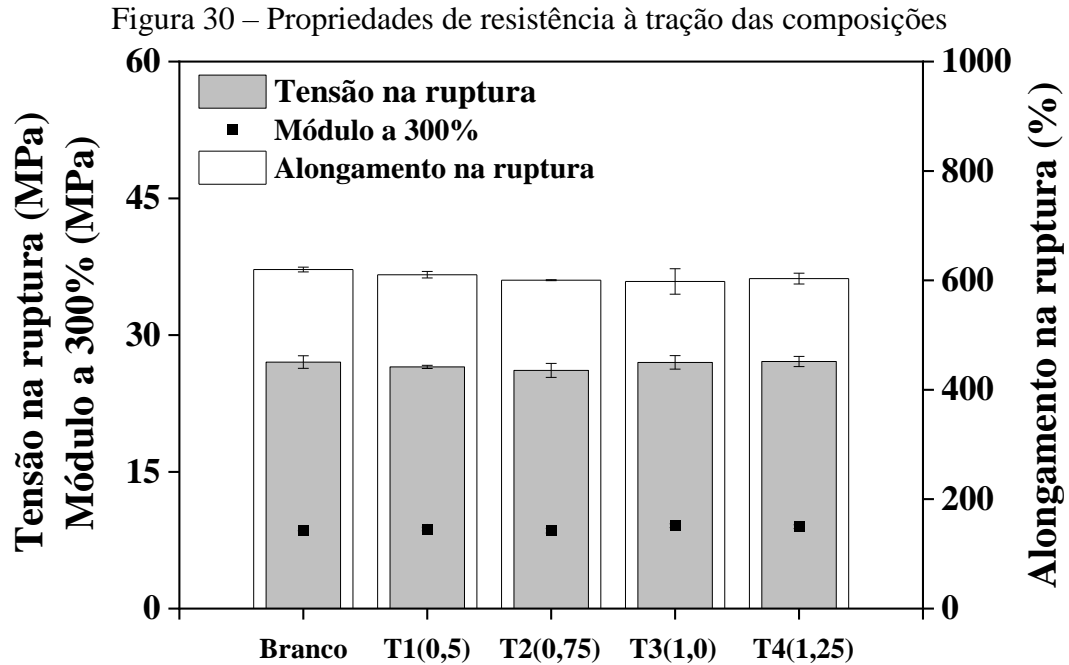
5.3.4 Propriedades físico-mecânicas

A influência da adição de nanocargas sobre o efeito de reforço em compostos vulcanizados é avaliada por meio das propriedades mecânicas. O aumento da tensão na ruptura, da resistência ao rasgamento e à abrasão, bem como a redução do alongamento na ruptura, são indícios de maior interação carga-matriz.

A Figura 30 apresenta os resultados de tensão e alongamento na ruptura, bem como módulo a 300%, corroborando os achados para o BdRC. É possível observar que não houve variação significativa entre o Branco e as composições estudadas, indicando que a adição da nanocarga não promoveu reforço substancial. Esse desempenho mecânico pode ser atribuído à baixa eficiência de dispersão obtida por mistura mecânica em moinho de dois rolos, uma vez que aglomerados de carga funcionam como pontos de nucleação de trincas³². Nesse sentido, Berki e colaboradores¹²¹ compararam os métodos tradicional e de mistura em látex para a produção de composições de NR com GO. Os autores constataram que a mistura mecânica reduz tanto a tensão quanto o alongamento na ruptura dos compostos.

Por outro lado, Mao, Wang e Liu⁹ encontraram redução de propriedades mecânicas, mesmo utilizando mistura em látex. A adição de GO em matriz de NR reduziu tanto a tensão quanto o alongamento na ruptura, resultados relacionados à cristalização induzida por tensão (SIC), intrínseca desse polímero. Segundo os autores, a adição de GO interrompe SIC, uma vez que obstrui o início da cristalização, reduzindo o alongamento na ruptura. O grupo ainda

destaca, entretanto, que a anisotropia estrutural do GO pode contribuir para o reforço durante a deformação, devido ao alinhamento de suas folhas⁹.

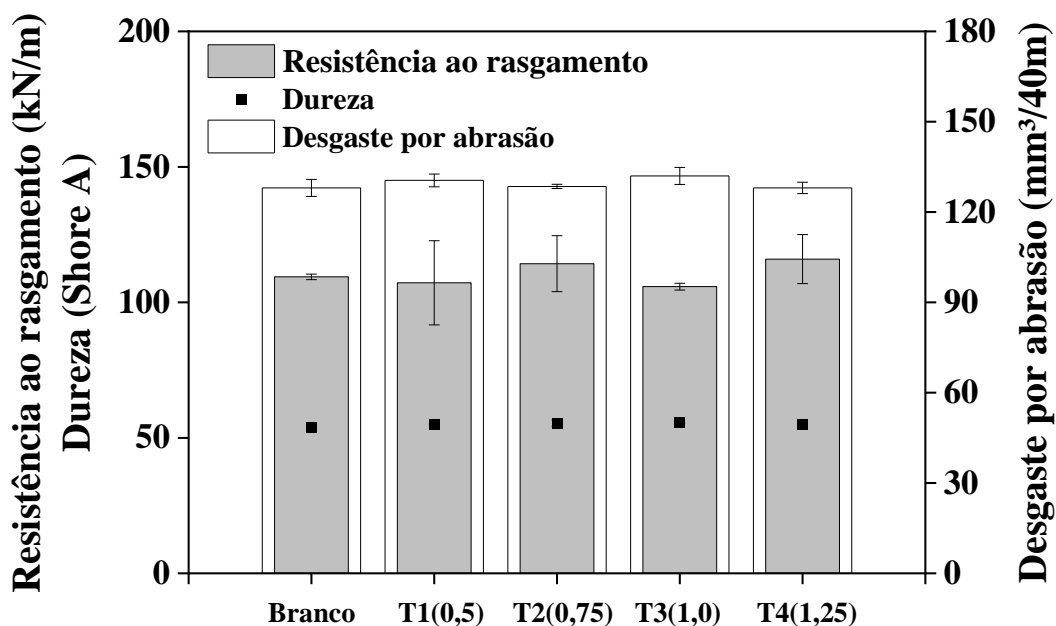


Fonte: Autor (2025). Os valores encontrados entre parênteses se referem ao conteúdo de GO em phr.

A Figura 31 exibe os resultados obtidos para resistência ao rasgamento e à abrasão, bem como para dureza (Shore A). As formulações T2 e T4 demonstraram aumento de 4,7% e 6,2% da resistência ao rasgamento, em comparação ao Branco. Resultados semelhantes foram relatados por Guo e colaboradores⁷⁷, com aumento de 22,6% dessa propriedade e por Zhang e colaboradores¹⁰⁸, que atribuíram os resultados superiores à alta capacidade de reforço do GO. Nesse caso, contudo, tais aumentos não foram acompanhados por melhorias consistentes em outras propriedades mecânicas, sugerindo que não refletem um reforço estrutural efetivo.

Ainda conforme a Figura 31, a adição de GO também não provocou mudanças significativas na dureza e no desgaste por abrasão. Yang *et al.*¹¹⁵ correlacionaram o BdRC com o desgaste por abrasão de compósitos de NR, BR e TBIR. De acordo com a análise de regressão linear, há forte correlação linear positiva entre esses parâmetros, indicando que o aumento do BdRC acarreta em aprimoramento do desgaste por abrasão, a partir da redução do volume de borracha perdido durante o ensaio. Embora as composições estudadas neste trabalho tenham demonstrado queda acentuada do BdRC, não foi evidenciada redução proporcional no desgaste, sugerindo que a relação entre BdRC e desempenho mecânico não é linear para esses compósitos.

Figura 31 - Resistência ao rasgamento, dureza e desgaste por abrasão das composições



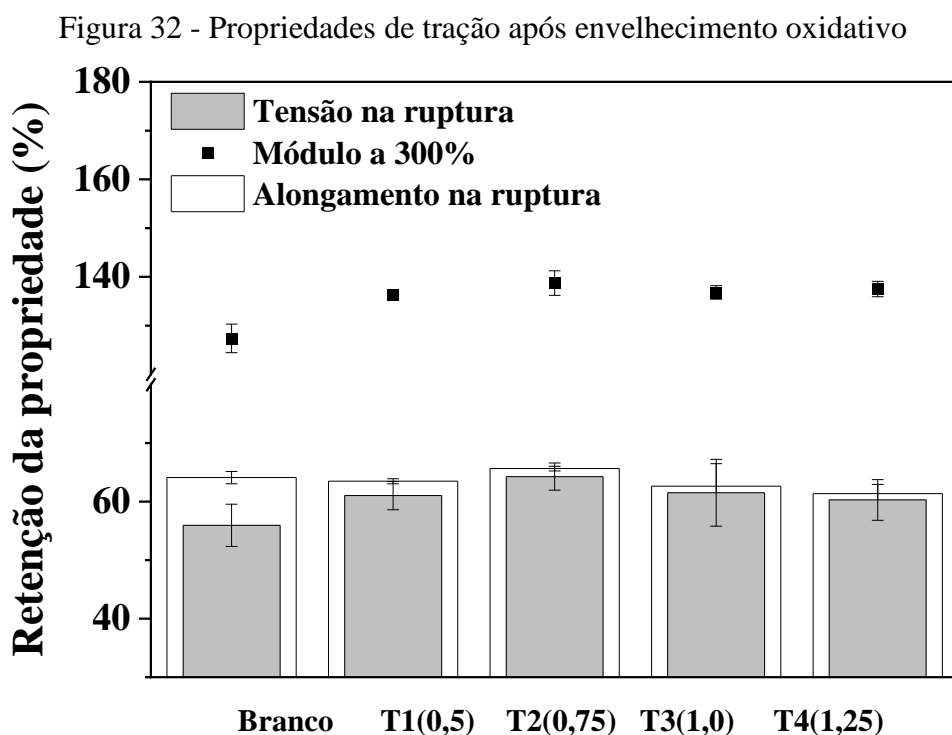
Fonte: Autor (2025). Os valores encontrados entre parênteses se referem ao conteúdo de GO em phr.

De forma geral, o desempenho mecânico das composições demonstra a ineficiência do método tradicional de mistura para distribuição de nanocargas em matrizes elastoméricas. Mesmo assim, os achados corroboram a literatura clássica de Coran²² segundo a qual a densidade de ligações cruzadas possui relação com determinado conjunto de respostas nos compostos vulcanizados. Conforme ilustrado na Figura 11 (seção 3.1.6), o pico da curva de resistência ao rasgamento ocorre quando a resistência à tração é mínima. Os resultados experimentais das composições estudadas nesse trabalho evidenciaram que a queda da densidade de reticulação deslocou as propriedades para a esquerda no diagrama de Coran, justificando o aumento da resistência ao rasgamento nas composições T2 e T4, em detrimento das propriedades de tração, como tensão e alongamento na ruptura, bem como o módulo a 300%.

Diante do exposto, os efeitos encontrados em BdRC e propriedades físico-mecânicas indicam que a adição de GO não promoveu reforço efetivo nas composições investigadas, apesar da formação de redes de carga evidenciada pelas análises reológicas. Assim, tanto a análise experimental, quanto a comparação com a literatura, convergem para a interpretação de que os incrementos pontuais em desempenho não resultam de interações interfaciais efetivas, mas de aprisionamento físico de borracha em regiões de aglomeração de cargas, evidenciando a necessidade de métodos alternativos de dispersão para explorar plenamente o potencial do GO como nanocarga.

5.3.5 Efeito do envelhecimento nas propriedades mecânicas

Para avaliar o efeito da adição de GO na resistência ao envelhecimento térmico oxidativo, as composições foram submetidas a ensaio de envelhecimento acelerado em estufa a 100°C por 72 horas, sem circulação de ar. A Figura 32 exibe a retenção da tensão e do alongamento na ruptura, bem como a retenção do módulo a 300%.



Fonte: Autor (2025). Os valores encontrados entre parênteses se referem ao conteúdo de GO em phr.

De acordo com a Figura 32, a incorporação do GO parece auxiliar a retenção das propriedades durante o envelhecimento térmico, aumentando a durabilidade dos compósitos. A composição T2 apresentou retenção de 64,3% da tensão e 65,7% do alongamento na ruptura, superiores ao Branco. A mesma amostra também demonstrou aumento de 38,7% do módulo a 300%. Wang e colaboradores⁹⁴ relataram resultados semelhantes e destacaram a capacidade do grafeno de aumentar o tempo de indução oxidativa, eliminando radicais livres e bloqueando a penetração ao oxigênio na matriz polimérica.

Além disso, estudos de degradação conduzidos por Mensah *et al.*⁸ sugerem uma combinação de efeitos para o aprimoramento da estabilidade térmica de compósitos de NBR e GO. Segundo os autores, não somente o efeito físico da presença das nanocamadas, mas também a forte interação carga-matriz e a dispersão homogênea da nanocarga contribuem para a resistência à degradação térmica nesses compostos⁸.

Embora tenha demonstrado melhor retenção de propriedades após envelhecimento oxidativo, a composição T2 apresentou o menor BdRC, indicando reduzida interação carga-matriz. Assim, o mecanismo dominante para esses resultados não parece estar associado a interações com a interface polimérica, mas sim à formação de uma rede de partículas lamelares de GO, que atuam como uma barreira física mais eficaz à difusão de oxigênio⁷⁴. Essa hipótese encontra respaldo em estudos que relacionam o envelhecimento termo-oxidativo com a intensificação do efeito Payne em compostos reforçados com negro de fumo, em virtude do fortalecimento da rede de cargas¹²². Por analogia, sugere-se que mecanismo semelhante contribua para a maior estabilidade observada em T2.

5.3.6 Propriedades dinâmico-mecânicas

A análise das propriedades dinâmico-mecânicas de compostos de borracha permite determinar o comportamento viscoelástico desses materiais em função da temperatura e do tempo. A aplicação de deformações oscilatórias fornece informações sobre o módulo de armazenamento sob tração (E'), o módulo de perda sob tração (E'') e o fator de perda ($\tan \delta$). A Tabela 7 e a Figura 33 exibem o comportamento de E' e E'' das composições, entre -120 e 100°C.

Tabela 7 – Módulo de armazenamento (E') e perda (E'') sob tração das composições em diferentes temperaturas

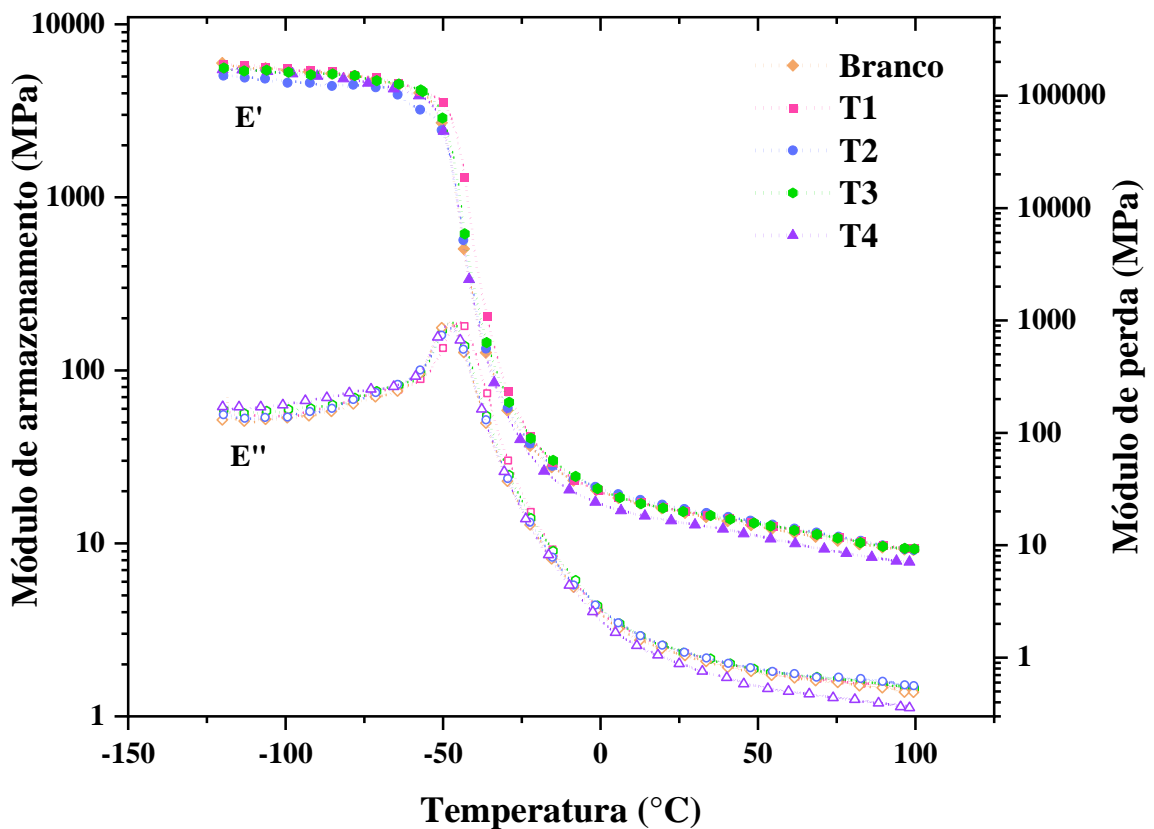
Composição	E' a -115°C (MPa)	E' a -50°C (MPa)	E' a 25°C (MPa)	E'' a -115°C (MPa)	E'' a -50°C (MPa)	E'' a 25°C (MPa)
Branco	5692,31	2527,72	15,23	131,80	897,91	1,07
T1	5848,13	3517,10	15,49	149,83	569,31	1,14
T2	4954,63	2315,72	16,02	136,74	775,01	1,16
T3	5504,52	2828,08	15,42	152,04	829,79	1,15
T4	5537,85	2449,60	13,23	169,40	861,24	0,89

Fonte: Autor (2025).

Somente a composição T4 manteve valores mais baixos para E' em temperaturas acima da T_g . A 25°C as composições T1, T2 e T3 apresentaram aumento de E' em 1,7; 5,2 e 1,3%, em comparação ao Branco, respectivamente. Esse comportamento demonstra aumento de rigidez dos compostos, corroborando a formação de uma rede interconectada entre as camadas de GO, efeito também citado por Xue, Gao e Hu⁷⁶, que observaram incremento de 30% em E'

para compósitos de NR reforçados com N134. Entretanto, a ausência de tendência clara entre as formulações aponta que o efeito do GO sobre a rigidez não é universal, mas dependente de fatores como distribuição, dispersão, morfologia e composição das nanocargas, assim como da interação e sinergia com o negro de fumo.

Figura 33 - Comportamento dos módulos de armazenamento (E') e perda (E'') sob tração das composições



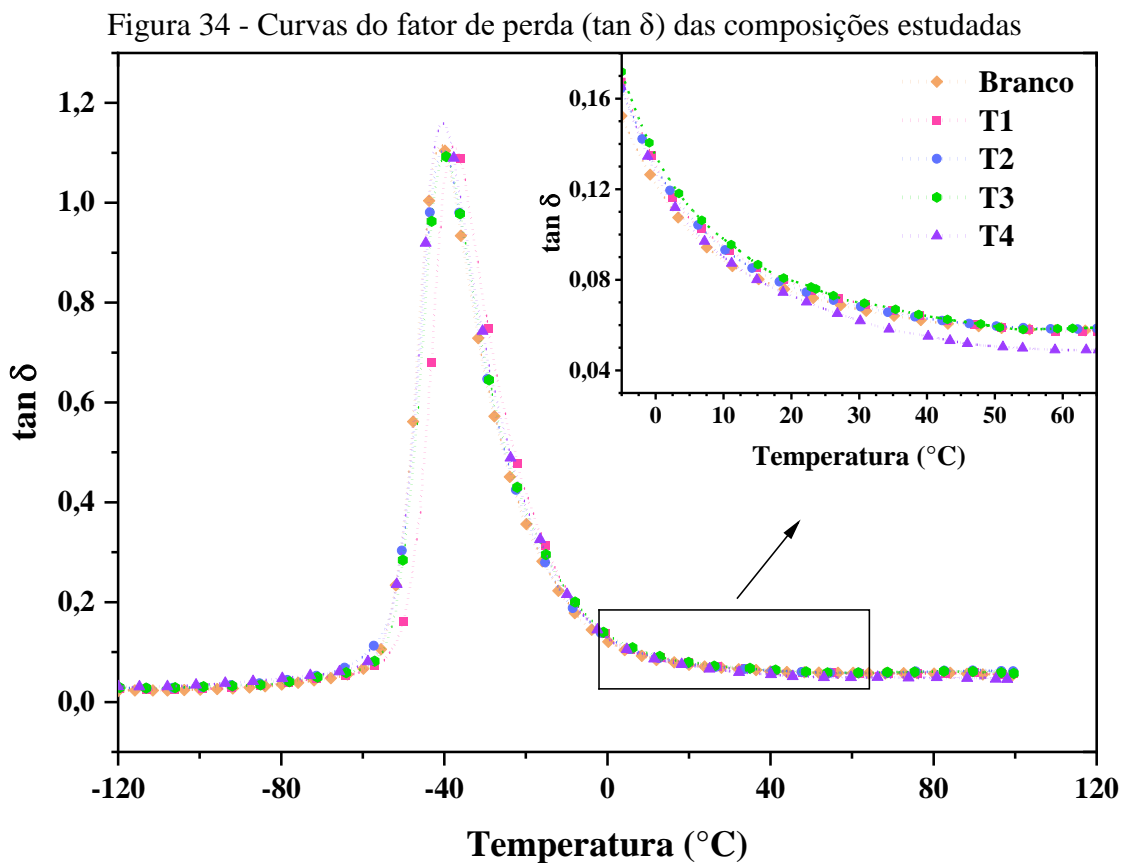
Fonte: Autor (2025).

Ainda conforme a Figura 33, o módulo de perda (E'') exibe comportamento distinto. A -115°C , verificou-se tendência de aumento com a concentração de GO, exceto para T2, que apresentou a menor variação. Contudo, a 25°C , T1, T2 e T3 exibiram acréscimos de 6,1; 7,6 e 7,3%, respectivamente, frente ao Branco, enquanto T4 apresentou redução. Essa resposta reforça que a contribuição dissipativa do GO não é linear e é modulada pelas diversas formas de interação entre partículas e matriz.

Embora a incorporação de GO não tenha promovido aumento significativo da interação carga–matriz, os resultados dinâmico-mecânicos sugerem que a presença das nanocamadas pode estar associada a um efeito lubrificante secundário, relacionado ao deslizamento

interlamelar entre estruturas gráficas, o qual contribui para a modulação da dissipação de energia sob deformações dinâmicas, sem necessariamente resultar em aumento de rigidez ou reforço mecânico.

A Figura 34 apresenta os resultados de $\tan \delta$, entre -120 e 100°C . A partir da curva do fator de perda são extraídos dados diretamente relacionados ao desempenho de pneus: o ápice do perfil corresponde à T_g , $\tan \delta$ a 0°C está relacionado à eficiência de frenagem e, a 60°C , à resistência ao rolamento⁹⁴. A incorporação de GO induziu reduções discretas no pico de $\tan \delta$ para T1, T2 e T3 (0,2; 0,8 e 1%, respectivamente), em consonância com o mecanismo proposto por Xue, Gao e Hu⁷⁶ para sistemas híbridos, no qual o GO promove isolamento parcial das partículas de negro de fumo e reduz caminhos dissipativos.



Fonte: Autor (2025).

De maneira geral, o fator de perda sob cargas dinâmicas é primariamente governado por mecanismos dissipativos associados ao atrito entre segmentos poliméricos, entre estes e o NF, bem como pelo contato entre partículas nos agregados de NF. A presença de GO altera esse balanço ao promover isolamento parcial das partículas de NF, o que reduz a fricção e a percolação de caminhos dissipativos, reduzindo o $\tan \delta$ ⁷⁶. Esses resultados indicam redução da

geração de calor nos compostos, característica benéfica para as propriedades dinâmicas de materiais utilizados para a construção de pneus¹¹⁸.

No entanto, a análise detalhada da Figura 34 revela comportamentos divergentes. Todas as composições apresentaram aumento de $\tan \delta$ a 0 °C, sugerindo ganhos na eficiência de frenagem: T1, T2, T3 e T4 mostraram incrementos de 8,8; 5,7; 10 e 4,1%, respectivamente, frente ao Branco. Já a 60 °C, apenas T4 exibiu redução expressiva (16,2%) em relação ao Branco, indicando melhora significativa na resistência ao rolamento. Esse resultado é notável, pois evidencia que, embora composições com menores teores de GO não tenham seguido a mesma tendência, a formulação T4 alcançou simultaneamente ganhos em segurança (0 °C) e eficiência energética (60 °C), parâmetros-chave no desenvolvimento de pneus de alto desempenho e que contribuem diretamente para iniciativas de redução de emissões atmosféricas de CO₂ no setor de transportes.

Além desses, o comportamento de $\tan \delta$ em temperaturas próximas de 100 °C também deve ser considerado, uma vez que está diretamente associado à dissipação de energia por histerese e, conseqüentemente, ao acúmulo de calor sob solicitações dinâmicas. A Tabela 8 e a Figura 35 apresentam os resultados de $\tan \delta$, entre -120 e 100°C, com foco na faixa de 80 a 100°C.

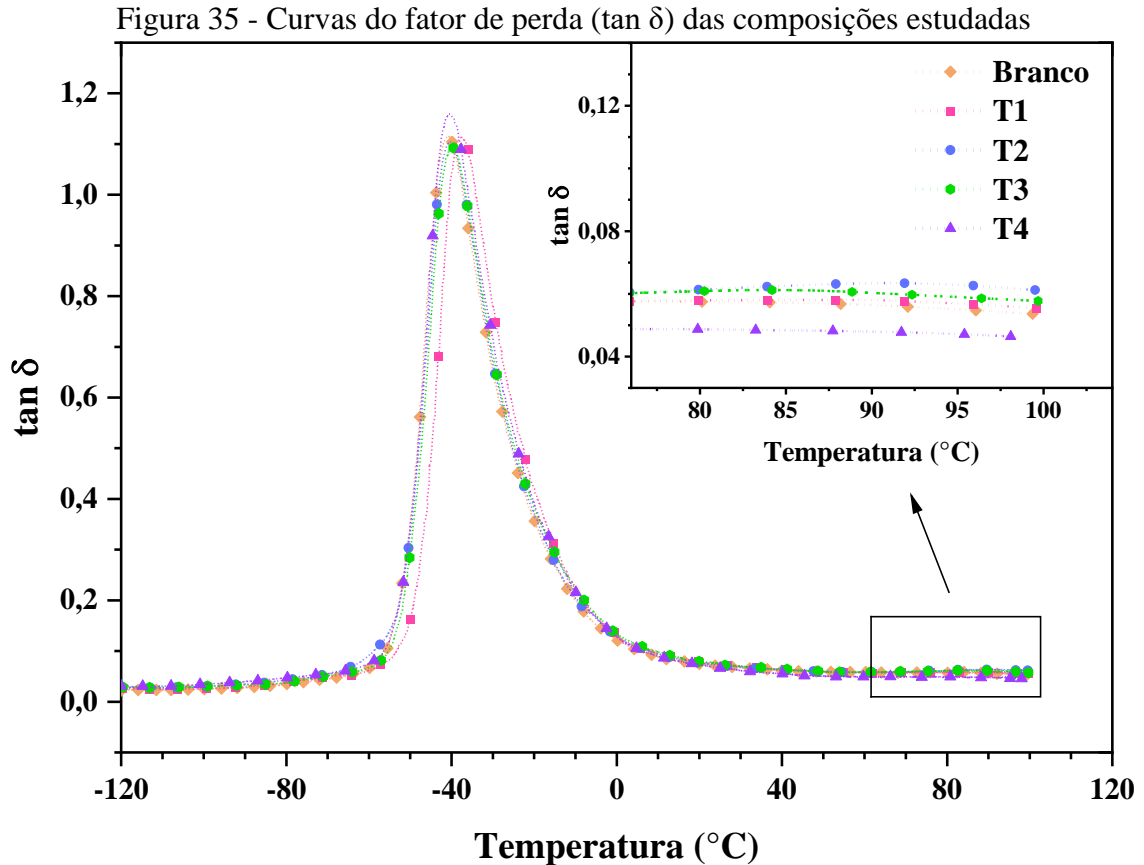
Tabela 8 - Fator de perda ($\tan \delta$) das composições estudadas em diferentes temperaturas

Composição	$\tan \delta$ (0°C)	$\tan \delta$ (25°C)	$\tan \delta$ (60°C)	$\tan \delta$ (95°C)	Tg (°C)	$\tan \delta$ na Tg
Branco	0,12	0,07	0,06	0,06	-40,88	1,12
T1	0,13	0,07	0,06	0,06	-37,68	1,11
T2	0,13	0,07	0,06	0,06	-40,24	1,10
T3	0,13	0,07	0,06	0,06	-39,81	1,09
T4	0,13	0,07	0,05	0,05	-40,51	1,16

Fonte: Autor (2025).

Revisões recentes¹¹⁸ evidenciam que a energia dissipada em regime dinâmico é diretamente proporcional a E' e a $\tan \delta$. Dessa forma, valores elevados de $\tan \delta$ podem resultar em aquecimento interno significativo durante solicitações cíclicas, sobretudo em condições de alta frequência. Esse fenômeno, descrito em compósitos de borracha como *heat bulid-up* (HBU), é crítico para aplicações em pneus, pois compromete a durabilidade e o desempenho ao

promover modificações na rede de ligações cruzadas, reduzir a vida útil sob fadiga, acelerar o envelhecimento do material e aumentar a resistência ao rolamento¹¹⁸.



Fonte: Autor (2025).

A partir da Figura 35, observa-se que o aumento de $\tan \delta$ a 95 $^{\circ}\text{C}$, verificado em T1, T2 e T3, não apresenta correlação direta com o teor de GO. Em particular, a adição de 0,75 phr da nanocarga culminou em incremento superior a 15% nesse parâmetro, indicando maior histerese. O atrito entre cadeias poliméricas, intensificado pela restrição de mobilidade segmentar, transforma parte da energia armazenada em calor, contribuindo para o aquecimento interno¹¹⁸. A composição T4, em contrapartida, apresentou redução de 13,5% em relação ao Branco, o que sugere menor dissipação energética nessa faixa de temperatura. Esse resultado reforça que T4 reúne a combinação mais favorável, ao conciliar menor geração de calor com ganhos em segurança e eficiência energética.

Embora os resultados de $\tan \delta$ em altas temperaturas permitam inferir tendências quanto ao acúmulo interno de calor, a compreensão completa da influência desse fenômeno sobre a vida útil de compostos de borracha requer também a avaliação direta da condutividade térmica das composições.

5.3.7 Condutividade térmica linear

A baixa capacidade de condução de calor, intrínseca dos compostos de borracha, contribui para o acúmulo de temperatura e surgimento de falhas em componentes como a banda de rodagem e o flanco de pneus. Como alternativa a esse cenário, a incorporação de nanocargas condutoras em sistemas de reforço híbrido é capaz de atribuir caminhos térmicos às formulações, aprimorando a condutividade de calor¹²³. A Tabela 9 apresenta os resultados da condutividade térmica linear das composições.

Tabela 9 - Condutividade Térmica Linear e Análise de Significância das composições investigadas

Composição	Condutividade Térmica Linear
Branco	0,407 ± 0,011 ^b
T1 (0,5)	0,433 ± 0,018 ^{ab}
T2 (0,75)	0,450 ± 0,02 ^a
T3 (1,0)	0,426 ± 0,02 ^{ab}
T4 (1,25)	0,410 ± 0,012 ^b

Médias seguidas da mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey. ANOVA de uma via: p (Prob > F) = 0,0083.

Os resultados revelam comportamento não linear em função do teor de GO. O maior valor foi observado para a formulação T2, com aumento de 10,6% na condutividade térmica linear, resultado estatisticamente significativo em relação às demais composições (ANOVA, $p < 0,05$). Esse desempenho corrobora os achados dinâmico-mecânicos, nos quais T2 apresentou maiores valores de G' , $\Delta G'$, em detrimento ao BdRC, evidenciando a formação de uma rede interconectada de cargas, microestrutura que atua como via mais eficiente para dissipação térmica.

É importante destacar que, embora a composição T2 tenha exibido maior $\tan \delta$ a 95 °C, associado a maior geração de calor por histerese, o resultado significativamente superior para a condutividade térmica linear favorece a dissipação do calor gerado. Portanto, os resultados sugerem que o acúmulo térmico efetivo não é determinado apenas por $\tan \delta$ a 95 °C, mas pelo balanço entre geração e dissipação de calor.

Reportes da literatura citam a capacidade de cargas de reforço com estruturas bidimensionais e excelentes propriedades térmicas, como o óxido de grafeno, em atribuir vias contínuas e termicamente condutivas a matrizes poliméricas^{3,115}. Kodal e colaboradores³

obtiveram um composto com condutividade térmica 62,5% maior, ao adicionar 7 phr de nanotubos de carbono multicamadas em blend de NR/SBR reforçada com N330. De forma semelhante, Yang *et al.*¹¹⁵ verificaram incremento de 12,2% em sistemas híbridos de N134 e GO. Apesar dos autores reportarem tendências distintas quanto ao BdRC e G' , o aprimoramento foi igualmente atribuído à formação de redes térmicas homogêneas.

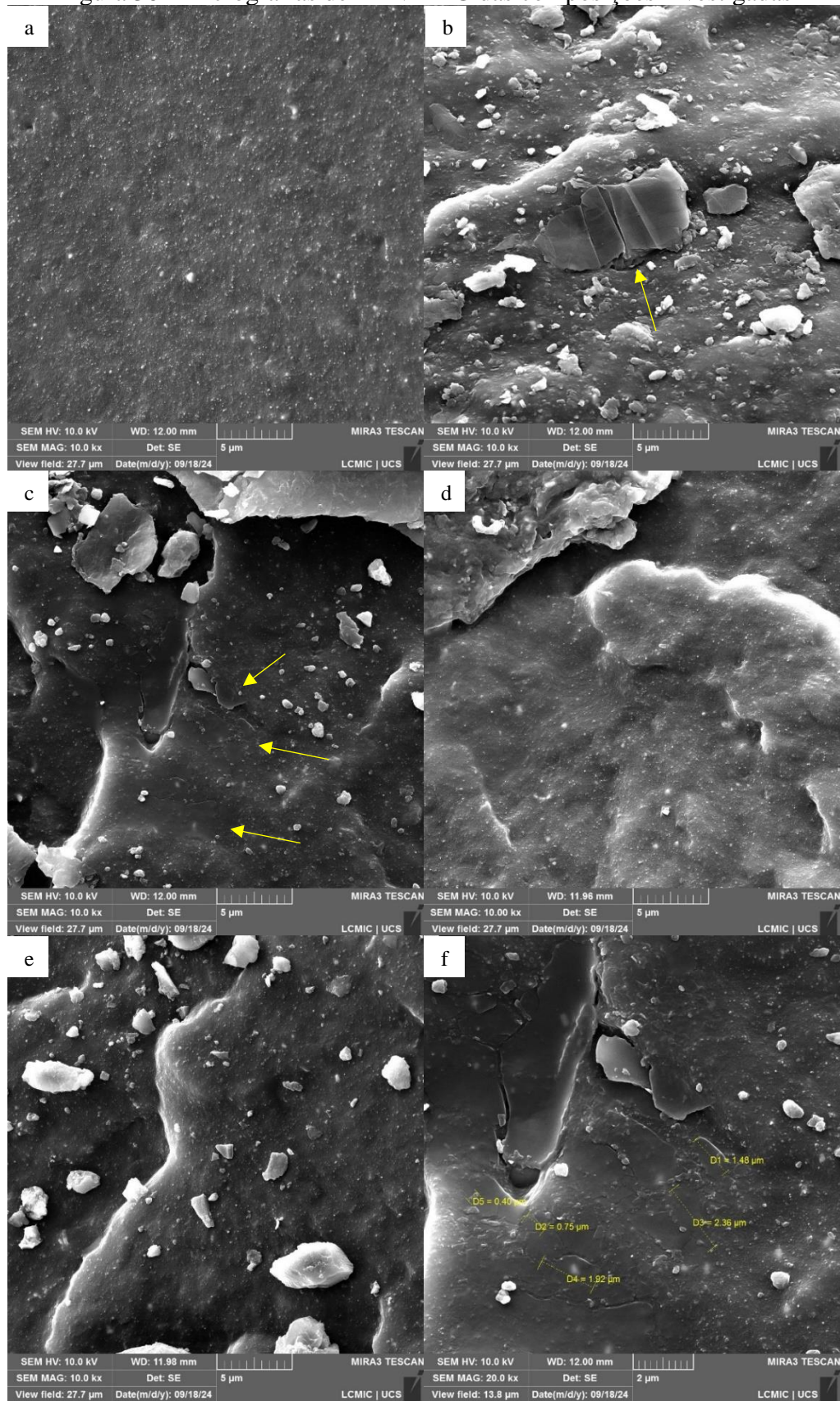
Em contrapartida, de acordo com a Figura 36, teores mais elevados de GO, adicionados nas composições T3 e T4, parecem comprometer a continuidade da rede de cargas. Esses resultados se alinham à queda abrupta em G' observada para essas formulações, indicando instabilidade estrutural e possível colapso da rede de GO. Assim, a estratégia de dispersão pode não ter sido suficiente para manter a qualidade da rede em teores mais elevados, favorecendo a aglomeração e o reempilhamento das lamelas. Dessa forma, o aumento de condutividade térmica linear não se correlaciona diretamente ao conteúdo de GO, mas à qualidade da rede formada e ao equilíbrio entre dispersão, distribuição e agregação das partículas.

5.3.8 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo

A caracterização morfológica por MEV-FEG foi conduzida com o objetivo de verificar a dispersão e a distribuição das cargas, complementando a interpretação dos resultados mecânicos, dinâmico-mecânicos e de condutividade térmica linear. As imagens da superfície de fratura criogênica estão apresentadas na Figura 37 e permitem identificar regiões de aglomeração e indícios de formação de redes contínuas.

De acordo com a Figura 37a, a composição de referência (Branco) apresentou superfície rugosa, com partículas de NF bem distribuídas. Por outro lado, as imagens 37b, 37d e 37e evidenciam a baixa afinidade das lamelas de GO com a matriz de NR, uma vez que essas se projetam na superfície fraturada, principalmente no caso da composição T1. Esse resultado é consistente com o observado por Raef e colaboradores em compósitos de SBR¹¹⁰. Para T3 e T4, imagens 37d e 37e respectivamente, que contêm teores mais elevados de GO, não foram observadas lamelas esfoliadas, sugerindo tendência ao reempilhamento. Essa característica compromete a continuidade da rede de cargas, reduz a eficiência de reforço e está em concordância com os resultados reológicos, mecânicos, de BdRC e de condutividade térmica linear.

Figura 36 - Micrografias de MEV-FEG das composições investigadas



Fonte: Autor (2025). Micrografias de fratura criogênica com magnificação de 10.000x das amostras Branco (a), T1 (b), T2 (c), T3 (d) e T4 (e). As setas amarelas indicam a presença de GO. Imagem ampliada da amostra T2, com magnificação de 20.000x, evidenciando as dimensões laterais e a conexão entre as nanocamadas de GO (f).

Além disso, as mesmas imagens (37b, 37d e 37e) indicam menor dispersão de NF em comparação ao Branco. A adição de GO parece ter favorecido a formação de lacunas entre partículas de negro de fumo, assim como descrito por Evgin *et al.*⁷⁴, ao investigar mecanismos do reforço híbrido entre N550 e NPGs em matriz de EPDM. O aumento de regiões localmente ricas em NF diminui a homogeneidade da distribuição da carga e enfraquece as interações com a matriz. Tal efeito ajuda a elucidar os demais resultados observados para essas formulações.

Por outro lado, a formulação T2 revelou a presença de partículas interconectadas (Figuras 37c e 37f). A morfologia observada sugere que a adição de 0,75 phr de GO favoreceu a formação de caminhos contínuos, mais eficientes para o transporte de calor, em consonância com o aumento de mais de 10% na condutividade térmica linear. Essa evidência também está de acordo com os valores mais elevados de G'_0 , que indicam maior interação carga–carga nessa composição. A Figura 37f revela menor projeção de partículas na superfície fraturada de T2, indicando melhor integração morfológica da rede de cargas, apesar dos resultados de BdRC não apontarem aumento da interação carga–matriz.

5.3.9 Análise de Dispersão

A dispersão de cargas em compósitos elastoméricos depende de fatores como a natureza do polímero e da carga, a viscosidade do sistema e as condições de cisalhamento aplicadas durante o processamento³. Inicialmente as cargas são apenas distribuídas na matriz polimérica, mas o cisalhamento contínuo é o responsável por promover a dispersão efetiva¹¹⁵. A Tabela 7 apresenta os índices de dispersão de NF obtidos por Dispergrader e as micrografias estão disponíveis no Anexo B.

Tabela 10 – Dispersão de cargas das composições investigadas

Composição	Dispersão (%)
Branco	97,3 ± 0,6
T1	92,7 ± 0,9
T2	94,2 ± 1,2
T3	95,0 ± 2,5
T4	93,7 ± 1,8

Fonte: Autor (2025).

O Dispergrader fornece informações sobre a macrodispersão das cargas, avaliando a distribuição de aglomerados em superfície recém-cortada. Conforme a Tabela 7, a amostra

Branco apresentou o maior índice de dispersão, enquanto as formulações contendo GO exibiram valores ligeiramente reduzidos. Embora todas as composições apresentem dispersão elevada (>90%), os resultados indicam que a estratégia de dispersão em óleo, junto da mistura mecânica, favoreceu a formação de lacunas entre as partículas de carga, comprometendo a homogeneidade de dispersão do NF, em contraste aos resultados obtidos por Michaely *et al.*¹².

De forma a aprimorar a dispersão em sistemas híbridos, diferentes estratégias de dispersão são citadas na literatura. Kodal e colaboradores³ propuseram um novo método de mistura, ao utilizar um micromisturador de alto torque, para obtenção de compostos de NR e SBR com reforço híbrido de N330 e MWCNTs. Os autores alcançaram dispersões acima de 80% e associaram os achados às condições de cisalhamento proporcionadas pelo misturador, diferentes daquelas promovidas por Banburys. Rotas de dispersão por mistura em látex também são amplamente descritas como eficazes para evitar reempilhamento de nanocargas e melhorar a distribuição em matrizes elastoméricas^{9,77}.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, investigou-se a influência da adição de óxido de grafeno (GO) nas propriedades reológicas, mecânicas, térmicas e dinâmico-mecânicas de uma formulação de borracha natural reforçada com N220, visando aplicações em bandas de rodagem. O objetivo foi obter as composições a partir de mistura mecânica, empregando o óleo de processamento como veículo de dispersão de quatro concentrações de GO (0,5 a 1,25 phr).

Os ensaios de caracterização indicaram que a amostra de GO é consistente com materiais carbonáceos, entretanto possui baixa pureza de carbono e elevada concentração de impurezas. Os resultados de DRX, espectroscopia Raman e FTIR também apontaram se tratar de um material multicamadas, com baixo espaçamento interplanar, alta densidade de defeitos na estrutura cristalina e presença de grupamentos oxigenados típicos. Além disso, a estratégia de dispersão em óleo não se mostrou viável, uma vez que não foi possível obter estabilidade coloidal das partículas de GO, mesmo com a aplicação de ultrassom.

A mistura mecânica em moinho de dois rolos também se mostrou pouco eficiente para garantir dispersão homogênea das partículas, conforme evidenciado tanto pelas micrografias de fratura criogênica obtidas por MEV-FEG quanto pela análise de macrodispersão via Dispergrader. Dessa forma, não foram observados aumentos significativos na densidade de ligações cruzadas, nos tempos de vulcanização ou nos ensaios mecânicos, cujos resultados mostraram que o reforço híbrido não se traduziu em incrementos consistentes de resistência à tração, módulo ou alongamento, tendência reforçada pela análise de *Bound Rubber Content* (BdRC). No entanto, os resultados de envelhecimento térmico oxidativo revelaram que a adição de GO contribuiu para a retenção das propriedades de tensão e alongamento na ruptura, bem como módulo a 300%, sugerindo um papel protetor do nanomaterial frente à degradação.

Os ensaios dinâmico-mecânicos demonstraram que a inclusão de 0,75 phr de GO elevou os valores de G'_0 e $\Delta G'$, indicando maior interação carga-carga. Essa mesma formulação também apresentou partículas interconectadas nas micrografias de MEV-FEG e expressivo aumento da condutividade térmica linear, indicando formação de caminhos mais eficientes para condução de calor. A análise do fator de perda das formulações revelou desempenho otimizado, com simultânea redução em altas temperaturas (menor resistência ao rolamento) e aumento em baixas temperaturas (melhor frenagem), quando adicionados 1,25 phr de GO.

Em síntese, embora a rota de dispersão utilizada tenha se mostrado limitada para promover interação carga-matriz robusta e melhorias significativas nas propriedades mecânicas e de processamento, o emprego de GO em reforço híbrido com negro de fumo demonstrou

potencial para elevar a condutividade térmica, otimizar propriedades dinâmico-mecânicas críticas e aumentar a durabilidade de compostos submetidos a envelhecimento térmico, evidenciando-se como alternativa promissora para ampliar o desempenho e a vida útil de formulações, solução alinhada aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) 9 e 12 da ONU, ao explorar a nanotecnologia como suporte para o desenvolvimento tecnológico e ao promover um uso mais eficiente de recursos e energia durante a fase de utilização do pneumático.

Como perspectivas futuras, destaca-se a utilização de óxido de grafeno com maior pureza de carbono e menor teor de contaminantes, uma vez que essas características podem influenciar diretamente sua estabilidade térmica e eficiência como nanorreforço. Além disso, o estudo do uso controlado de agentes dispersantes ou da modificação superficial do GO pode favorecer sua estabilização em óleo de processamento e melhorar a dispersão durante a mistura mecânica. Tais estratégias têm potencial de ampliar a interação carga–matriz e potencializar os efeitos do reforço híbrido com negro de fumo, contribuindo para ganhos mais consistentes em propriedades mecânicas, térmicas e dinâmico-mecânicas, com maior viabilidade de aplicação industrial.

REFERÊNCIAS

1. Gent AN, Walter JD. *The Pneumatic Tire.*; 2006.
2. Sisanth KS, Thomas MG, Abraham J, Thomas S. General introduction to rubber compounding. In: *Progress in Rubber Nanocomposites*. Elsevier Ltd; 2017:1-39. doi:10.1016/B978-0-08-100409-8.00001-2
3. Kodal M, Yazıcı Çakır N, Yıldırım R, Karakaya N, Özkoç G. Improved Heat Dissipation of NR/SBR-Based Tire Tread Compounds via Hybrid Fillers of Multi-Walled Carbon Nanotube and Carbon Black. *Polymers (Basel)*. 2023;15(23). doi:10.3390/polym15234503
4. Böhning M, Frasca D, Schulze D, Schartel B. Multilayer graphene/elastomer nanocomposites. In: *Carbon-Based Nanofillers and Their Rubber Nanocomposites: Fundamentals and Applications*. Elsevier Inc.; 2019:139-200. doi:10.1016/B978-0-12-817342-8.00006-8
5. Prusty K, Swain SK. Microscopic analysis and characterization of natural rubber containing carbon fillers. In: *Carbon-Based Nanofillers and Their Rubber Nanocomposites: Fundamentals and Applications*. Elsevier Inc.; 2019:225-251. doi:10.1016/B978-0-12-817342-8.00008-1
6. Sayfo P, Purityi DZ, Pölöskei K. Characterization of graphene-rubber nanocomposites: a review. *Mater Today Chem*. 2023;29. doi:10.1016/j.mtchem.2023.101397
7. Gutiérrez-Cruz A, Ruiz-Hernández AR, Vega-Clemente JF, Luna-Gazcón DG, Campos-Delgado J. A review of top-down and bottom-up synthesis methods for the production of graphene, graphene oxide and reduced graphene oxide. *J Mater Sci*. 2022;57(31):14543-14578. doi:10.1007/s10853-022-07514-z
8. Mensah B, Konadu DS, Nsafu F, Angnunavuri PN, Kwofie S. A systematic study of the effect of graphene oxide and reduced graphene oxide on the thermal degradation behavior of acrylonitrile-butadiene rubber in air and nitrogen media. *Sci Afr*. 2023;19:e01501. doi:10.1016/j.sciaf.2022.e01501
9. Mao Y, Wang C, Liu L. Preparation of graphene oxide/natural rubber composites by latex co-coagulation: Relationship between microstructure and reinforcement. *Chin J Chem Eng*. 2020;28(4):1187-1193. doi:10.1016/j.cjche.2020.01.015
10. Lee SJ, Yoon SJ, Jeon I yup. Graphene / Polymer Nanocomposites: Preparation, Mechanical. *Polymers (Basel)*. 2022;1(1):1-24.
11. Gheller J, Zanchet A. Composition and processing influence on the performance of graphene-containing SBR/BR rubber compounds. *Journal of Rubber Research*. 2022;25(4):357-365. doi:10.1007/s42464-022-00182-3
12. Michaely GS, Alhazov D, Genkin M, Buzaglo M, Regev O. Disperse-and-mix: Oil as an 'entrance door' of carbon-based fillers to rubber composites. *Nanomaterials*. 2021;11(11). doi:10.3390/nano11113048

13. Fitria Gunawan A, Sholeh Hidayat A, Murniati R, et al. Optimization of Natural Rubber Formulation for Military Vehicle Tread Using Filler Carbon Black Type N220/N550. *E3S Web of Conferences*. 2024;503. doi:10.1051/e3sconf/202450308001
14. Rodgers B. *Rubber Compounding: Chemistry and Applications*. 2 ed. (Rodgers B, ed.); 2016.
15. Farroni F, Mancinelli N, Timpone F. A real-time thermal model for the analysis of tire/road interaction in motorcycle applications. *Applied Sciences (Switzerland)*. 2020;10(5). doi:10.3390/app10051604
16. Szabo A. What's A Bias Tire? 2018. Accessed October 19, 2024. <https://www.prioritytire.com/blog/whats-a-bias-tire/>
17. Jazar RN. Tire and Rim Fundamentals. In: *Vehicle Dynamics: Theory and Application*. 2014:1-1066. doi:10.1007/978-1-4614-8544-5
18. Leblanc JL. Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds. *Progress in Polymer Science (Oxford)*. 2002;27(4):627-687. doi:10.1016/S0079-6700(01)00040-5
19. Farida E, Bukit N, Ginting EM, Bukit BF. The effect of carbon black composition in natural rubber compound. *Case Studies in Thermal Engineering*. 2019;16(October):100566. doi:10.1016/j.csite.2019.100566
20. Wang J, Li S, Yang L, et al. Graphene-Based Hybrid Fillers for Rubber Composites. *Molecules*. 2024;29(5). doi:10.3390/molecules29051009
21. Rajan KP, Gopanna A, Theravalappil R, Abdelghani EAM, Thomas SP. Partial replacement of carbon black with graphene in natural rubber/butadiene rubber based tire compound: Investigation of critical properties. *Journal of Polymer Research*. 2022;29(3):1-17. doi:10.1007/s10965-021-02871-w
22. Coran AY. *Vulcanization*.; 2013. doi:10.1016/B978-0-12-394584-6.00007-8
23. Cataldo F. Thermochemistry of Sulfur-Based Vulcanization and of Devulcanized and Recycled Natural Rubber Compounds. *Int J Mol Sci*. 2023;24(3). doi:10.3390/ijms24032623
24. Maciejewska M, Siwek M. The influence of curing systems on the cure characteristics and physical properties of styrene–butadiene elastomer. *Materials*. 2020;13(23):1-20. doi:10.3390/ma13235329
25. Rabello MS. *Estrutura e Propriedades de Polímeros*. 1 ed. (Rabello MS, ed.); 2021.
26. Akahori Y, Kawahara S. Effect of water on the accelerated sulfur vulcanization of natural rubber. *Polym Test*. 2023;123(April):108030. doi:10.1016/j.polymertesting.2023.108030

27. Nimpai boon A, Sriring M, Kumarn S, Sakdapipanich J. Reducing and stabilizing the viscosity of natural rubber by using sugars: Interference of the Maillard reaction between proteins and sugars. *J Appl Polym Sci*. 2020;137(45):1-11. doi:10.1002/app.49389
28. Chollakup R, Suethao S, Suwanruji P, Boonyarit J, Smitthipong W. Mechanical properties and dissipation energy of carbon black/rubber composites. *Composites and Advanced Materials*. 2021;30:263498332110054. doi:10.1177/26349833211005476
29. Kitjanon J, Khuntawee W, Sutthibutpong T, Boonnoy P, Phongphanphanee S, Wong-Ekkabut J. Transferability of Polymer Chain Properties between Coarse-Grained and Atomistic Models of Natural Rubber Molecule Validated by Molecular Dynamics Simulations. *J Phys Conf Ser*. 2017;901(1):13-18. doi:10.1088/1742-6596/901/1/012096
30. Chu HZ, Liu D, Cui ZW, Wang K, Qiu GX, Liu GY. Effect of crosslink density on solubility parameters of styrene butadiene rubber and the application in pre-screening of new potential additives. *Polym Test*. 2020;81:106253. doi:10.1016/j.polymertesting.2019.106253
31. Abraham J, Thomas J, Kalarikkal N, George SC, Thomas S. Static and Dynamic Mechanical Characteristics of Ionic Liquid Modified MWCNT-SBR Composites: Theoretical Perspectives for the Nanoscale Reinforcement Mechanism. *Journal of Physical Chemistry B*. 2018;122(4):1525-1536. doi:10.1021/acs.jpcc.7b10479
32. Bokobza L. Elastomer Nanocomposites : Effect of Filler – Matrix and Filler – Filler Interactions. Published online 2023.
33. Robertson CG, Hardman NJ. Nature of carbon black reinforcement of rubber: Perspective on the original polymer nanocomposite. *Polymers (Basel)*. 2021;13(4):1-28. doi:10.3390/polym13040538
34. Coupette F, Zhang L, Kuttich B, et al. Percolation of rigid fractal carbon black aggregates. *Journal of Chemical Physics*. 2021;155(12). doi:10.1063/5.0058503
35. Khodabakhshi S, Fulvio PF, Andreoli E. Carbon black reborn: Structure and chemistry for renewable energy harnessing. *Carbon N Y*. 2020;162:604-649. doi:10.1016/j.carbon.2020.02.058
36. Fan Y, Fowler GD, Zhao M. *The Past, Present and Future of Carbon Black as a Rubber Reinforcing Filler – A Review*. Vol 247. Elsevier B.V.; 2020. doi:10.1016/j.jclepro.2019.119115
37. Kyei-Manu WA, Herd CR, Chowdhury M, Busfield JJC, Tunnicliffe LB. The Influence of Colloidal Properties of Carbon Black on Static and Dynamic Mechanical Properties of Natural Rubber. *Polymers (Basel)*. 2022;14(6):1-19. doi:10.3390/polym14061194

38. Tunncliffe LB. Thixotropic flocculation effects in carbon black- reinforced rubber: Kinetics and thermal activation. *Rubber Chemistry and Technology*. 2021;94(2):298-323. doi:10.5254/rct.21.79896
39. Wang Y, Jiang W, Zhu K, Wu L, Chen L. Effects of Carbon Black Surface Modification on the Morphology and Properties in Blends with Natural Rubber Studied with High-Resolution X-Ray Computed Tomography. *Macromol Mater Eng*. 2024;309(5):1-9. doi:10.1002/mame.202400019
40. Sridharan H, Chanda J, Ghosh P, Mukhopadhyay R. Mixing time influence on fatigue crack growth in a carbon black-filled natural rubber vulcanizate. *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*. 2020;36(2):115-130. doi:10.1177/1477760619895012
41. Neethirajan J, Parathodika AR, Hu GH, Naskar K. Functional rubber composites based on silica-silane reinforcement for green tire application: the state of the art. *Functional Composite Materials*. 2022;3(1). doi:10.1186/s42252-022-00035-7
42. Kraibut A, Kaewsakul W, Sahakaro K, Saiwari S, Noordermeer JWM, Dierkes WK. Degradation during Mixing of Silica-Reinforced Natural Rubber Compounds. *Materials*. 2024;17(2). doi:10.3390/ma17020341
43. Kinloch IA, Suhr J, Lou J, Young RJ, Ajayan PM. Composites with carbon nanotubes and graphene: An outlook. *Science (1979)*. 2018;362(6414):547-553. doi:10.1126/science.aat7439
44. De Matos CF, Zarbin, Aldo JG, Galembeck F. *Nanostructures and Compatibility in Rubber Nanocomposites Containing Carbon Nanofillers*. Elsevier Inc.; 2019. doi:10.1016/B978-0-12-817342-8.00001-9
45. Zemtsova EG, Arbenin AY, Sidorov Y V., et al. The Use of Carbon-Containing Compounds to Prepare Functional and Structural Composite Materials: A Review. *Applied Sciences (Switzerland)*. 2022;12(19). doi:10.3390/app12199945
46. Cheng LC, Jiang X, Wang J, Chen C, Liu RS. Nano-bio effects: Interaction of nanomaterials with cells. *Nanoscale*. 2013;5(9):3547-3569. doi:10.1039/c3nr34276j
47. Mensah B, Gupta KC, Kim H, Wang W, Jeong KU, Nah C. Graphene-reinforced elastomeric nanocomposites: A review. *Polym Test*. 2018;68:160-184. doi:10.1016/j.polymertesting.2018.04.009
48. International Organization for Standardization ISO. *ISO/TS 80004-13: Nanotechnologies — Vocabulary — Part 13: Graphene and Related Two-Dimensional (2D) Materials.*; 2017.
49. International Organization for Standardization I. *ISO/TS 80004-13: Nanotechnologies — Vocabulary — Part 13: Graphene and Other Two-Dimensional (2D) Materials.*; 2024.

50. Mohan VB, Lau K tak, Hui D, Bhattacharyya D. Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations. *Compos B Eng.* 2018;142(January):200-220. doi:10.1016/j.compositesb.2018.01.013
51. Kumar N, Salehiyan R, Chauke V, et al. Top-down synthesis of graphene: A comprehensive review. *FlatChem.* 2021;27(November 2020). doi:10.1016/j.flatc.2021.100224
52. Trikkaliotis DG, Christoforidis AK, Mitropoulos AC, Kyzas GZ. Graphene oxide synthesis, properties and characterization techniques: A comprehensive review. *ChemEngineering.* 2021;5(3). doi:10.3390/chemengineering5030064
53. Hummers WS, Offeman RE. Preparation of Graphitic Oxide. Published online 1958.
54. Sethulekshmi AS, Jayan JS, Saritha A, Joseph K. Recent developments in natural rubber nanocomposites containing graphene derivatives and its hybrids. *Ind Crops Prod.* 2022;177(November 2021):114529. doi:10.1016/j.indcrop.2022.114529
55. Marcano D, Kosynkin D V., Berlin JM, et al. Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano.* 2010;4(8):4806-4814. doi:10.1021/nn1006368
56. Anegebe B, Ifijen IH, Maliki M, Uwidia IE, Aigbodion AI. Graphene oxide synthesis and applications in emerging contaminant removal: a comprehensive review. *Environ Sci Eur.* 2024;36(1). doi:10.1186/s12302-023-00814-4
57. Beloin-Saint-Pierre D, Hischier R. Towards a more environmentally sustainable production of graphene-based materials: Building on current knowledge to offer recommendations. *International Journal of Life Cycle Assessment.* 2021;26(2):327-343. doi:10.1007/s11367-020-01864-z
58. Munuera J, Britnell L, Santoro C, Cuéllar-Franca R, Casiraghi C. A review on sustainable production of graphene and related life cycle assessment. *2d Mater.* 2022;9(1). doi:10.1088/2053-1583/ac3f23
59. Rasuli H, Rasuli R. Nanoparticle-decorated graphene/graphene oxide: synthesis, properties and applications. *J Mater Sci.* 2023;58(7):2971-2992. doi:10.1007/s10853-023-08183-2
60. Thuong NT, Lam NB, Van Hoang N, et al. Preparation and characterization of deproteinized natural rubber/graphene oxide composite. *Journal of Polymer Research.* 2024;31(1). doi:10.1007/s10965-023-03815-2
61. Li Z, An D, He R, et al. The design of crosslinks in different vulcanized systems to improve crack growth resistance for carbon black/graphene oxide/natural rubber composites. *Adv Compos Hybrid Mater.* 2023;6(2):1-12. doi:10.1007/s42114-023-00662-z
62. Brodie BC. On the Atomic Weight of Graphite. *Phil Trans R Soc.* 1859;149:249-259.

63. Jiříčková A, Jankovský O, Sofer Z, Sedmidubský D. Synthesis and Applications of Graphene Oxide. *Materials*. 2022;15(3). doi:10.3390/ma15030920
64. Lerf A, He H, Forster M, Klinowski J. Structure of graphite oxide revisited. *Journal of Physical Chemistry B*. 1998;102(23):4477-4482. doi:10.1021/jp9731821
65. Kumar SSA, Nujud Badawi M, Batoo KM, et al. Fabrication and characterization of graphene oxide-based polymer nanocomposite coatings, improved stability and hydrophobicity. *Sci Rep*. 2023;13(1):1-14. doi:10.1038/s41598-023-35154-z
66. Díez-Pascual AM. Graphene-Based Polymer Nanocomposites: Recent Advances. *Polymers (Basel)*. 2022;14(10):2102. doi:10.3390/polym14102102
67. Li F, Yan N, Zhan Y, Fei G, Xia H. Probing the reinforcing mechanism of graphene and graphene oxide in natural rubber. *J Appl Polym Sci*. 2013;129(4):2342-2351. doi:10.1002/app.38958
68. Piritiyi DZ, Bárány T, Pölöskei K. Hybrid reinforcement of styrene-butadiene rubber nanocomposites with carbon black, silica, and graphene. *J Appl Polym Sci*. 2022;139(32):1-13. doi:10.1002/app.52766
69. Wang J, Zhang K, Hao S, Xia H, Lavorgna M. Simultaneous reduction and surface functionalization of graphene oxide and the application for rubber composites. *J Appl Polym Sci*. 2019;136(15):1-11. doi:10.1002/app.47375
70. López-Manchado MA, Valentín JL, Carretero J, Barroso F, Arroyo M. Rubber network in elastomer nanocomposites. *Eur Polym J*. 2007;43(10):4143-4150. doi:10.1016/j.eurpolymj.2007.07.023
71. Mondal T, Bhowmick AK, Ghosal R, Mukhopadhyay R. Expanded graphite as an agent towards controlling the dispersion of carbon black in poly (styrene –co-butadiene) matrix: An effective strategy towards the development of high performance multifunctional composite. *Polymer (Guildf)*. 2018;146:31-41. doi:10.1016/j.polymer.2018.05.031
72. Gulrez SKH, Ali Mohsin ME, Shaikh H, et al. A review on electrically conductive polypropylene and polyethylene. *Polym Compos*. 2014;35(5):900-914. doi:10.1002/pc.22734
73. Mondal S, Khastgir D. Elastomer reinforcement by graphene nanoplatelets and synergistic improvements of electrical and mechanical properties of composites by hybrid nano fillers of graphene-carbon black & graphene-MWCNT. *Compos Part A Appl Sci Manuf*. 2017;102:154-165. doi:10.1016/j.compositesa.2017.08.003
74. Evgin T, Mičušík M, Machata P, Peidayesh H, Pret'o J, Omastová M. Morphological, Mechanical and Gas Penetration Properties of Elastomer Composites with Hybrid Fillers. *Polymers (Basel)*. 2022;14(19). doi:10.3390/polym14194043
75. Yang G, Liao Z, Yang Z, Tang Z, Guo B. Effects of substitution for carbon black with graphene oxide or graphene on the morphology and performance of natural

- rubber/carbon black composites. *J Appl Polym Sci*. 2015;132(15):1-9. doi:10.1002/app.41832
76. Xue C, Gao H, Hu G. Viscoelastic and fatigue properties of graphene and carbon black hybrid structure filled natural rubber composites under alternating loading. *Constr Build Mater*. 2020;265:120299. doi:10.1016/j.conbuildmat.2020.120299
 77. Guo H, Jerrams S, Xu Z, et al. Enhanced fatigue and durability of carbon black/natural rubber composites reinforced with graphene oxide and carbon nanotubes. *Eng Fract Mech*. 2020;223:106764. doi:10.1016/j.engfracmech.2019.106764
 78. Li Y, Qi SQ, Liu J, Zhang J, Shan P. High-performance tire containing oxidized graphene. Published online 2016.
 79. Wood I. Tire Technology Expo Day 2: Levidian unveils graphene-enhanced prototype truck tire. 2024. <https://www.tiretechnologyinternational.com/news/show-news/tire-technology-expo-day-2-levidian-unveils-graphene-enhanced-prototype-truck-tire.html>
 80. Vittoria S.p.A. 2025. <https://int.vittoria.com/>
 81. Piotrowska K, Kruszelnicka W, Bałdowska-Witos P, et al. Assessment of the environmental impact of a car tire throughout its lifecycle using the LCA method. *Materials*. 2019;12(24). doi:10.3390/MA12244177
 82. Maciejewska M, Siwek M. The influence of curing systems on the cure characteristics and physical properties of styrene–butadiene elastomer. *Materials*. 2020;13(23):1-20. doi:10.3390/ma13235329
 83. Loukil MT, Corvec G, Robin E, Miroir M, Le Cam JB, Garnier P. Stored energy accompanying cyclic deformation of filled rubber. *Eur Polym J*. 2018;98(November 2017):448-455. doi:10.1016/j.eurpolymj.2017.11.035
 84. Yang JK, Park W, Ryu C, et al. Roles of sulfur and accelerators in the vulcanization of SBR compounds deduced through simulation. *Rubber Chemistry and Technology*. 2018;91(3):595-608. doi:10.5254/rct.18.82615
 85. Gobbi VG. *Estudo Comparativo Entre Os Aceleradores TMTD, TBzTD e ZBEC Na Vulcanização Do Elastômero Isobutileno-Isopreno*. UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO; 2019.
 86. Scarton CT. *AVALIAÇÃO DE ÓLEO VEGETAL NATURAL E EPOXIDADO EM COMPOSIÇÕES ELASTOMÉRICAS PARA BANDA DE RODAGEM*. UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL; 2017.
 87. Costa HM da, Visconte LLY, Nunes RCR, Furtado CRG. Aspectos históricos da vulcanização. *Polímeros*. 2003;13(2):125-129. doi:10.1590/s0104-14282003000200011
 88. Wang M, Zhu J, Zhang S, You G, Wu S. Influencing factors for vulcanization induction period of accelerator / natural rubber composites: Molecular simulation and

- experimental study. *Polym Test*. 2019;80(July). doi:10.1016/j.polymertesting.2019.106145
89. Guerra BB, Furtado CRG, Coutinho FMB. Avaliação Reológica de Elastômeros e suas Composições. 2004;14:289-294.
 90. De Bezerra FO, Nunes RCR, Gomes AS, Oliveira MG, Ito EN. Efeito payne em nanocompósitos de NBR com montmorilonita organofílica. *Polimeros*. 2013;23(2):223-228. doi:10.1590/S0104-14282013005000022
 91. Wolff S, Wang MJ, Tan EH. Filler-Elastomer Interactions. Part VII. Study on Bound Rubber. *Rubber Chemistry and Technology*. Published online 1993. doi:10.5254/1.3538304
 92. Borges FTP, Papavasiliou G, Teymour F. Characterizing the Molecular Architecture of Hydrogels and Crosslinked Polymer Networks beyond Flory-Rehner-I. Theory. *Biomacromolecules*. 2020;21(12):5104-5118. doi:10.1021/acs.biomac.0c01256
 93. Barton AFM. *CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters : Second Edition*. Taylor and Francis; 1991.
 94. Wang J, Zhang K, Cheng Z, Lavorgna M, Xia H. Graphene/carbon black/natural rubber composites prepared by a wet compounding and latex mixing process. *Plastics, Rubber and Composites*. 2018;47(9):398-412. doi:10.1080/14658011.2018.1516435
 95. Silva WCH, Zafar MA, Allende S, Jacob MV, Tuladhar R. Sustainable Synthesis of Graphene Oxide from Waste Sources: A Comprehensive Review of Methods and Applications. *Materials Circular Economy*. 2024;6(1):1-30. doi:10.1007/s42824-024-00117-w
 96. Knapik E, Rotko G, Piotrowski M, Marszałek M. Crown Ether-Grafted Graphene Oxide-Based Materials—Synthesis, Characterization and Study of Lithium Adsorption from Complex Brine. *Materials*. 2024;17(24). doi:10.3390/ma17246269
 97. Huskić M, Kepić D, Kleut D, et al. The Influence of Reaction Conditions on the Properties of Graphene Oxide. *Nanomaterials*. 2024;14(3). doi:10.3390/nano14030281
 98. Foschi M, Capasso P, Maggi MA, Ruggieri F, Fioravanti G. Experimental Design and Response Surface Methodology Applied to Graphene Oxide Reduction for Adsorption of Triazine Herbicides. *ACS Omega*. 2021;6(26):16943-16954. doi:10.1021/acsomega.1c01877
 99. Albers PW, Leich V, Ramirez-Cuesta AJ, Cheng Y, Hönig J, Parker SF. The characterisation of commercial 2D carbons: graphene, graphene oxide and reduced graphene oxide. *Mater Adv*. 2022;3(6):2810-2826. doi:10.1039/d1ma01023a
 100. Haack M de S. *Caracterização de Grafeno Obtido Por Diferentes Métodos Utilizando Espectroscopia Raman*. 2017.

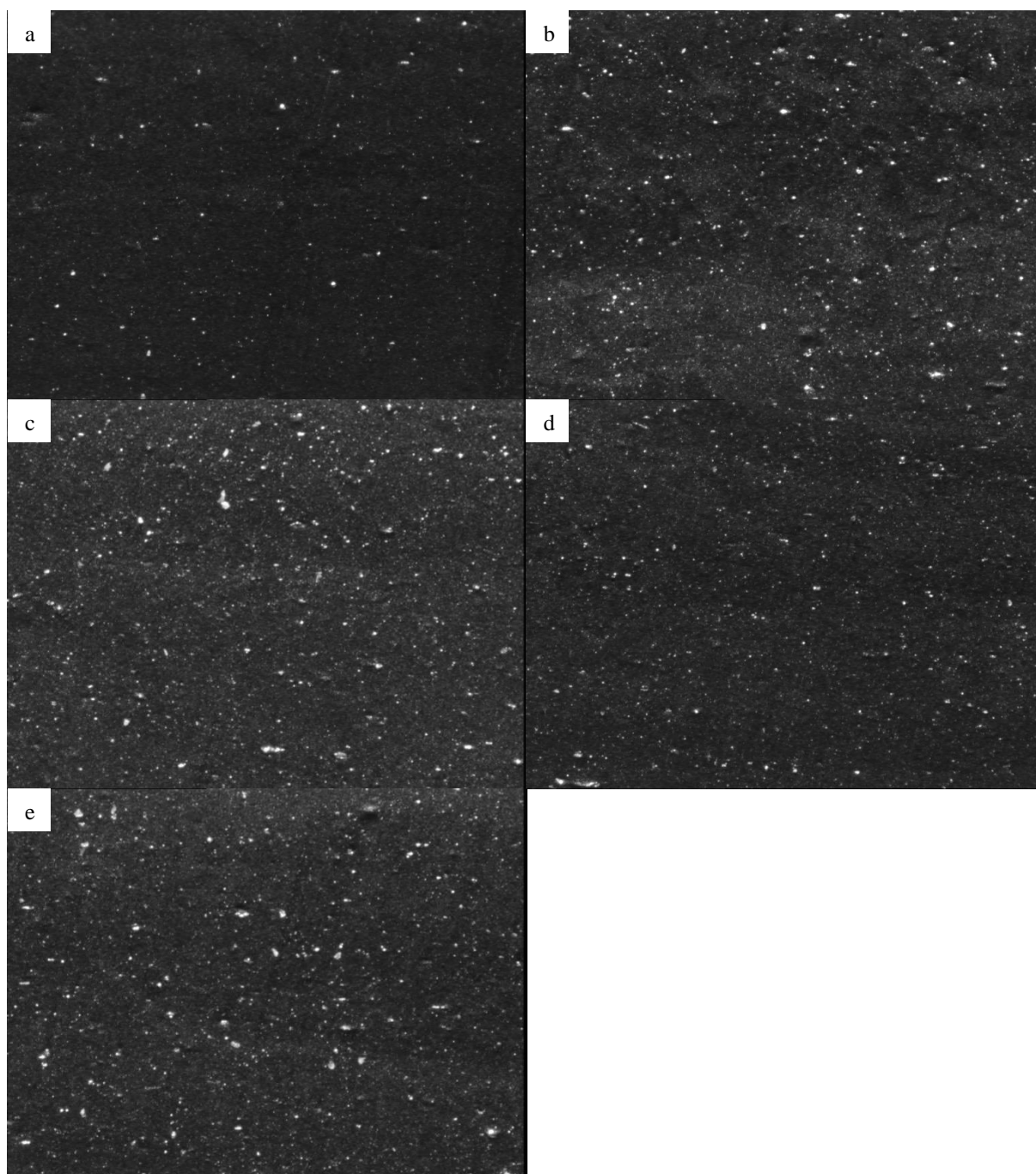
101. Ranjan P, Agrawal S, Sinha A, Rao TR, Balakrishnan J, Thakur AD. A Low-Cost Non-explosive Synthesis of Graphene Oxide for Scalable Applications. *Sci Rep.* 2018;8(1):1-13. doi:10.1038/s41598-018-30613-4
102. Ramya A V., Manoj B, Mohan AN. Extraction and Characterization of Wrinkled Graphene Nanolayers from Commercial Graphite. *Asian Journal of Chemistry.* 2016;28(5):1031-1034.
103. Sieradzka M, Ślusarczyk C, Biniaś W, Fryczkowski R. The role of the oxidation and reduction parameters on the properties of the reduced graphene oxide. *Coatings.* 2021;11(2):1-18. doi:10.3390/coatings11020166
104. Gao W. *Graphene Oxide: Reduction Recipes, Spectroscopy, and Applications.* (Gao W, ed.). Springer; 2015.
105. Konios D, Stylianakis MM, Stratakis E, Kymakis E. Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide. *J Colloid Interface Sci.* 2014;430:108-112. doi:10.1016/j.jcis.2014.05.033
106. Passero A, De Carvalho TA, Sanches NB, Murakami LMS, Dutra JCN, Dutra RDCL. Raman evaluation of graphene oxide dispersed in naphthenic oil. *An Acad Bras Cienc.* 2025;97(2):1-13. doi:10.1590/0001-3765202520240617
107. Gao Q, Liu S, Hou K, Li Z, Wang J. Graphene-Based Nanomaterials as Lubricant Additives: A Review. *Lubricants.* 2022;10(10):273. doi:10.3390/lubricants10100273
108. Zhang H, Wei YT, Kang ZR, Zhao GZ, Liu YQ. Influence of graphene oxide and multiwalled carbon nanotubes on the dynamic mechanical properties and heat buildup of natural rubber/carbon black composites. *Journal of Elastomers and Plastics.* 2018;50(5):403-418. doi:10.1177/0095244317729557
109. Xie ZT, Luo MC, Huang C, et al. Effects of graphene oxide on the strain-induced crystallization and mechanical properties of natural rubber crosslinked by different vulcanization systems. *Polymer (United Kingdom).* 2018;151:279-286. doi:10.1016/j.polymer.2018.07.067
110. Raef M, Hosseini SM, Nabavian Kalat M, Razzaghi-Kashani M. Vulcanization kinetics of styrene butadiene rubber reinforced by graphenic particles. *SPE Polymers.* 2021;2(2):122-133. doi:10.1002/pls2.10039
111. Maciejewska M, Sowińska-Baranowska A. Bromide and Chloride Ionic Liquids Applied to Enhance the Vulcanization and Performance of Natural Rubber Biocomposites Filled with Nanosized Silica. *Nanomaterials.* 2022;12(7). doi:10.3390/nano12071209
112. Wei L, Wang L, Cui Z, Liu Y, Du A. Multifunctional Applications of Ionic Liquids in Polymer Materials: A Brief Review. *Molecules.MDPI.* 2023;28(9). doi:10.3390/molecules28093836

113. Pichaiyut S, Kitisavetjit W, Nakason C. Synergistic effects of graphite and carbon nanotube hybrid fillers on key properties of epoxidized natural rubber nanocomposites. *Journal of Polymer Research*. 2023;30(11). doi:10.1007/s10965-023-03799-z
114. Wang L, Zhang JT, Yang G, et al. Self-crosslinking of graphene oxide/natural rubber nanocomposite film under assistance of protein for enhancing gas barrier performance. *Surfaces and Interfaces*. 2021;26(July):101359. doi:10.1016/j.surfin.2021.101359
115. Yang J, Wang F, Liang C, et al. Enhanced abrasion resistance of NR/BR/TBIR composites through the synergistic reinforcement of carbon black and graphene oxide: Structural influence and mechanistic insights. *Polym Compos. John Wiley and Sons Inc*. 2025;46(3):1961-1975. doi:10.1002/pc.29093
116. Wei L, Fu X, Luo M, et al. Synergistic effect of CB and GO/CNT hybrid fillers on the mechanical properties and fatigue behavior of NR composites. *RSC Adv*. 2018;8(19):10573-10581. doi:10.1039/c7ra12830d
117. Lin G, Wang H, Yu B, et al. Incorporation and optimization of RGO and GO in SSBR/NR composites expands their applicability. *Polymers and Polymer Composites*. 2021;29(9_suppl):S411-S421. doi:10.1177/09673911211001711
118. Liu Y, Chen W, Jiang D. Review on Heat Generation of Rubber Composites. *Polymers (Basel).MDPI*. 2023;15(1). doi:10.3390/polym15010002
119. Balasooriya W, Schrittester B, Pinter G, Schwarz T, Conzatti L. The effect of the surface area of carbon black grades on HNBR in harsh environments. *Polymers (Basel)*. 2019;11(1). doi:10.3390/polym11010061
120. Gessler AM. Evidence for Chemical Interaction in Carbon and Polymer Associations. Extension of Original Work on Effect of Carbon Black Structure. *American Chemical Society*. 1969;42(3). doi:10.5254/1.3539264
121. Berki P, László K, Tung NT, Karger-Kocsis J. Natural rubber/graphene oxide nanocomposites via melt and latex compounding: Comparison at very low graphene oxide content. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2017;36(11):808-817. doi:10.1177/0731684417690929
122. Yin B, Wen H, Luo W. Effect of thermo-oxidative aging on the Payne effect and hysteresis loss of carbon-black filled rubber vulcanizates. *Npj Mater Degrad*. 2022;6(1). doi:10.1038/s41529-022-00306-5
123. Mirizzi L, Carnevale M, D'ariento M, et al. Tailoring the thermal conductivity of rubber nanocomposites by inorganic systems: Opportunities and challenges for their application in tires formulation. *Molecules.MDPI AG*. 2021;26(12). doi:10.3390/molecules26123555

ANEXO A – Análise estatística das propriedades dos compósitos por ANOVA (p-valores)

Parâmetro analisado	Teste estatístico	p-valor (ANOVA)	Diferença Significativa (p<0,05)
Torque Mínimo (M _L)	One-way ANOVA	0,25	Não
Torque Máximo (M _H)	One-way ANOVA	0,80	Não
Viscosidade Mooney	One-way ANOVA	0,09	Não
ts ₂	One-way ANOVA	0,97	Não
t ₉₀	One-way ANOVA	0,22	Não
CRI	One-way ANOVA	0,07	Não
Tensão na ruptura	One-way ANOVA	0,46	Não
Módulo a 300%	One-way ANOVA	0,25	Não
Alongamento na ruptura	One-way ANOVA	0,39	Não
Resistência ao rasgamento	One-way ANOVA	0,77	Não
Dureza	One-way ANOVA	0,12	Não
Desgaste por abrasão	One-way ANOVA	0,45	Não
Condutividade Térmica Linear	One-way ANOVA	0,01	Sim
Dispersão	One-way ANOVA	0,16	Não

Fonte: Autor (2025).

ANEXO B – Micrografias do ensaio de dispersão das composições investigadas

Fonte: Autor (2025). Branco (a), T1 (b), T2 (c), T3 (d) e T4 (e).