

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO” – UNESP
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS
POSMAT**

Vitor Peixoto Klienchen de Maria

**ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DO REFORÇO PROPORCIONADO
PELO CARBONATO DE CÁLCIO TRATADO COM AGENTE DE
ACOPLAMENTO VISANDO SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DO NEGRO
DE CARBONO EM COMPÓSITOS DE BORRACHA NATURAL**

Rosana - SP
2019

Vitor Peixoto Klienchen de Maria

**ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DO REFORÇO PROPORCIONADO
PELO CARBONATO DE CÁLCIO TRATADO COM AGENTE DE
ACOPLAMENTO VISANDO SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DO NEGRO
DE CARBONO EM COMPÓSITOS DE BORRACHA NATURAL**

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração de Ciência e Tecnologia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Renivaldo José dos Santos.

Rosana - SP
2019

M332e

Maria, Vitor Peixoto Klienchen de.

Estudo e caracterização do reforço proporcionado pelo carbonato de cálcio tratado com agente de acoplamento visando substituição parcial do negro de carbono em compósitos de borracha natural / Vitor Peixoto Klienchen de Maria.—Bauru, 2019

51 f. : il.

Dissertação (Mestrado)—Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2019

Orientador: Renivaldo José dos Santos

1. Borracha natural. 2. Carbonato de Cálcio. 3. Cargas Híbridas. 4. Negro de Carbono. 5 Substituição parcial I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE VITOR PEIXOTO KLIENCHEN DE MARIA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS , DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 10 dias do mês de maio do ano de 2019, às 09:00 horas, no(a) Campus de Rosana, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. RENIVALDO JOSE DOS SANTOS do(a) Curso de Engenharia de Energia / Campus Experimental de Rosana - UNESP/Rosana, Prof. Dr. FLÁVIO CAMARGO CABRERA do(a) Departamento de Física, Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia, Prof. Dr. JOHN FREDY FRANCO BAQUERO do(a) Departamento de Engenharia Elétrica / Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Câmpus Experimental Rosana, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de VITOR PEIXOTO KLIENCHEN DE MARIA, intitulada **Estudo das Propriedade de Reforço do Carbonato de Cálcio para Substituição Parcial do Negro de Carbono**. Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: Aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. RENIVALDO JOSE DOS SANTOS


Prof. Dr. FLÁVIO CAMARGO CABRERA


Prof. Dr. JOHN FREDY FRANCO BAQUERO

Título novo:

Estudo das propriedades de reforço proporcionadas pelo carbonato de cálcio tratado com agentes de acoplamento visando substituição parcial do negro de carbono.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por proporcionar a oportunidade de realizar um sonho e me preparar para que outros sonhos possam ser realizados.

A minha família, a qual não houve um dia sequer em que deixei senti amor, apoio e orgulho por seguir este caminho.

Aos meus pais Mauro Klienchen e Ana Lúcia Peixoto, que com amor imensurável, se dedicaram incessantemente para minha formação como ser humano.

Ao meu avô Antônio(in memorian), que partiu nesta etapa de minha vida, por ser meu maior exemplo de admiração, bondade e fé.

Ao Prof. Dr. José Renivaldo, que com muita paciência e dedicação acreditou no meu potencial e me proporcionou experiências de vida muito além das que poderia sonhar.

A família LTBA, que me recebeu de braços abertos e tive a honra de receber conhecimentos acadêmicos e de vida adquiridos nesta caminhada. Vocês são show!

A FCT – UNESP por disponibilizar os equipamentos para as análises.

Ao programa, funcionários, docentes e discentes da POSMAT.

A Aodran do Brasil por fomentar e disponibilizar material imprescindível ao trabalho realizado.

E a todos que possam ter contribuído indiretamente ao desenvolvimento deste trabalho.

*Se seus passos estiverem pesados, é
porque se tornará mais forte.*

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
1.1 Carbonato de cálcio, viabilidade e o meio ambiente	3
1.1.1 Produção do carbonato de cálcio	3
1.2 Borracha natural	4
1.2.1 Crepe claro brasileiro	6
1.2.2 Processos de cura da borracha natural	6
1.2.2.1 Processos de cura da borracha natural com enxofre	7
1.3 Compósitos	10
1.4 Negro de carbono	11
1.5 Compósitos híbridos	11
CAPÍTULO 2 – MÉTODOS EXPERIMENTAIS	13
2.1 Materiais	13
2.2 Método de preparação dos compósitos	14
2.3 Métodos de caracterização	16
2.3.1 Comportamento reológico	16
2.3.1.1 Reometria	16
2.3.1.2 Densidade de ligações cruzadas por inchamento (Flory-Rehner)	16
2.3.2 Análise morfológica e estrutural	17
2.3.2.1 Espectroscopia por FTIR no modo ATR	17
2.3.3 Comportamento mecânico	17
2.3.3.1 Dureza Shore A	17
2.3.3.2 Ensaio de resistência à tração	18
2.3.3.3 Ensaio de resistência à abrasão	18
2.3.4 Comportamento térmico	19
2.3.4.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	19
2.3.4.2 Análise termogravimétrica (TGA)	20
2.3.4.3 Análise dinâmico mecânica (DMA)	20
CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	21
3.1 Comportamento reológico	21
3.1.1 Reometria	21

3.1.2 Densidade das ligações cruzadas por inchamento (Flory-Rehner).....	24
3.2 Comportamentos morfológico e estrutural	25
3.2.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	26
3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	27
3.3 Comportamento mecânico	30
3.3.1 Dureza.....	30
3.3.2 Ensaio de resistência à tração	31
3.3.3 Ensaio de resistência à abrasão.....	34
3.4 Comportamento térmico	35
3.4.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	35
3.4.2 Análise termogravimétrica (TGA).....	36
3.4.3 Análise dinâmico mecânica (DMA)	37
CAPÍTULO 4 - CONCLUSÃO	40
4.1 Conclusão	40
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	41

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Carbonato de Cálcio (CaCO_3).....	4
Figura 2 - Estrutura química do poli(cis-1,4-isopreno).....	5
Figura 3 – Curva reométrica característica para um compósito de borracha natural.	7
Figura 4 – Tipos de ligações de enxofre formadas na borracha.	9
Figura 5 – Crepe claro brasileiro.	13
Figura 6 - Misturador aberto utilizado para preparação das misturas.....	15
Figura 7 - Faca para corte dos compósitos em formato gravata tipo C.	18
Figura 8 - Abrasímetro utilizado nos ensaios de resistência à abrasão.....	19
Figura 9 - Valores de torque mínimo obtido para os compósitos.....	21
Figura 10 - Valores de torque máximo obtidos para os compósitos.....	22
Figura 11 - Tempo ótimo de cura para compósitos em diferentes concentrações de CaCO_3/NC	23
Figura 12 - Valores da densidade de ligações cruzadas dos compósitos.	25
Figura 13 - Espectros das cargas, <i>Chartwell</i> e compósitos com e sem carga (CaCO_3/NC).....	26
Figura 14 - Micrografia da BN.	27
Figura 15 - Micrografia das cargas particuladas: CC (a) e NC (b).....	28
Figura 16 - Micrografia superficial da BN e compósitos: (a) $\text{CC}_{50}/\text{NC}_0$, (b) $\text{CC}_{40}/\text{NC}_{10}$, (c) $\text{CC}_{30}/\text{NC}_{20}$, (d) $\text{CC}_{20}/\text{NC}_{30}$, (e) $\text{CC}_{10}/\text{NC}_{40}$, (f) $\text{CC}_0/\text{NC}_{50}$	29
Figura 17 - Resultados da dureza dos compósitos.	30
Figura 18 - Valores de dureza associando compósitos híbridos e puros produzidos.	31
Figura 19 - Resultados do ensaio de resistência à tração.	32
Figura 20 - Tensão na ruptura para compósitos híbridos e puros.....	33
Figura 21 - Perda de massa por abrasão dos compósitos em função da concentração de carga.	34
Figura 22 - Curvas de DSC dos compósitos (BN e CaCO_3/NC).....	35
Figura 23 - Curvas de TG dos compostos com e sem carga (CaCO_3/NC).	36
Figura 24 - Curvas de DTG dos compostos com e sem carga.....	37
Figura 25 - Curvas de Módulo de Armazenamento (E') dos compósitos.	38
Figura 26 - Curvas de tangente de delta ($\text{Tan } \delta$) dos compósitos.....	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Razões entre o acelerador e o enxofre nos sistemas de vulcanização.	8
Tabela 2 – Formulações utilizadas na preparação dos compostos.	14
Tabela 3 - Parâmetros reométricos dos compósitos produzidos com carga pura.	24
Tabela 4 - Parâmetros reométricos dos compósitos de borracha pura e cargas híbridas.	24
Tabela 5 - Resultados do ensaio de resistência à tração.....	32

LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

- ASTM – Sociedade Americana de Testes e Materiais (*American Society for Testing and Materials*)
- BN – Borracha natural
- CC – Carbonato de cálcio ultrafino tratado com agente de acoplamento *Chartwell*
- DMA – Análise dinâmico-mecânica (*dynamic-mechanical analysis*)
- DSC – Calorimetria diferencial de varredura (*Diferencial scanning calorimetry*)
- E' – Módulo de armazenamento
- E'' – Módulo de perda
- EDS – Sistema de energia dispersiva
- FTIR – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (*Spectroscopy Fourier Transform Infrared*)
- MBTS – Dissulfeto de dibenzotiazol
- MDR – Reômetro de cavidade móvel
- Metil - CH₃
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura
- MH – Torque máximo medido no reômetro
- ML – Torque mínimo medido no reômetro
- MM – Massa molar
- NC – Negro de Carbono
- pH – Potencial Hidrogeniônico
- PHR – Partes por 100 partes de borracha, "per hundred of rubber"
- R – Cadeia do polímero
- t₉₀ – Tempo necessário para que o torque atinja 90% do torque máximo
- Tan δ – Tangente de delta – relação módulo de perda pelo módulo de armazenamento
- Tg – Temperatura de transição vítrea
- TG – Termogravimetria
- TG/FTIR – Termogravimetria acoplada ao infravermelho
- TMTM – Monossulfeto de tetramiltiuram
- t_{S1} – tempo, em minutos, necessário para aumentar o torque mínimo ML em uma unidade de torque.

t_{s2} – tempo, em minutos, necessário para aumentar o torque mínimo ML em duas unidades de torque.

MARIA, V.P.K. de, **Estudo e caracterização do reforço proporcionado pelo carbonato de cálcio tratado com agente de acoplamento visando substituição parcial do negro de carbono em compósitos de borracha natural**. 2019 Dissertação (Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru. 2019.

RESUMO

O uso de materiais alternativos para inovação tecnológica, em específico para compósitos de borracha natural, são cada vez mais explorados; materiais reforçantes conhecidos como “cargas”, comumente utilizados na indústria de borracha, são objetos de pesquisa para que sejam substituídos parcialmente por cargas alternativas ou residuais; sabe-se que o negro de carbono (NC) é estabelecido no mercado como uma das melhores cargas reforçantes. A presente dissertação de mestrado buscou uma forma alternativa para substituição do NC (tipo N-762) pelo carbonato de cálcio ultrafino (CC) comercial tratado com 2% de Chartwell C-515-71HR (agente de acoplamento) fornecido pela Aodran Ltda. Ainda, foram feitos estudos da reticulação dos compósitos produzidos, caracterização e comparação das propriedades dos compósitos vulcanizados. Os compósitos foram desenvolvidos com 50 phr de carga (CC/NC), variando a proporção de NC e CC. As propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas foram analisadas por meio das seguintes técnicas: reometria, análises térmicas (DSC, TG, DMA), espectroscopia por infravermelho FT-IR, microscopia eletrônica de varredura (MEV), ensaios mecânicos (tensão x deformação, resistência à abrasão, dureza) e densidade de ligações cruzadas. Os resultados de tração na ruptura revelaram uma substituição de até 30 phr de NC em que o compósito CC_{30}/NC_{20} (17,56 MPa) superou os valores de CC_0/NC_{50} (16,83 MPa) além do aumento de 48% em relação a alongação na ruptura. As análises térmicas revelaram uma satisfatória estabilidade térmica do material. Os resultados mostraram de maneira geral que o novo material pode ser uma carga alternativa para a substituição parcial do NC conservando suas propriedades térmicas e mecânicas.

Palavras-chave: Borracha natural, carbonato de cálcio, cargas híbridas, negro de carbono, substituição parcial.

MARIA, V.P.K. **Study and characterization of the reinforcement provided by the calcium carbonate treated with coupling agent aiming partial substitution of carbon black in natural rubber composites.** 2019 Dissertation (Materials Science and Technology) – UNESP, Faculty of Sciences, Bauru. 2019.

ABSTRACT

The use of alternative materials for technological innovation, specifically for natural rubber composites, are increasingly explored; reinforcing materials known as "fillers", commonly used in rubber industry, are the subject of research to be partially replaced by alternative or residual fillers; it is known that carbon black (CB) is established on the market as one of the best reinforcing fillers. The present master's dissertation sought an alternative form of substitution of the NC (type N-762) by the commercial ultra-fine calcium carbonate (CC) treated with 2% of Chartwell C-515-71HR (coupling agent) supplied by Aodran Ltda. Also, the crosslinking of the composites produced, characterization and comparison of the properties of the vulcanized composites were made. The composites were developed with 50 phr of load (CC/CB), varying the ratio of CB and CC. The mechanical, thermal and morphological properties were analyzed using the following techniques: rheometry, thermal analysis (DSC, TG, DMA), FT-IR infrared spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), mechanical (stress x strain, abrasion and hardness) and crosslink density. The results of tensile at break revealed a substitution of up to 30 phr of CB in which the composite CC₃₀/CB₂₀ (17,56 MPa) exceeded the values of CC₀/CB₅₀ (16,83 MPa) in addition to the increase in 48% over elongation at break. Thermal analyzes revealed satisfactory thermal stability of the material. The results showed in general that the new material may be an alternative load for the partial substitution of the CB while retaining its thermal and mechanical properties.

Keywords: Natural rubber, calcium carbonate, hybrid fillers, carbon black, partial substitution.

INTRODUÇÃO

O Brasil, até o início do século XX destacou-se por ser um dos principais produtores e exportadores de borracha natural (BN) do mundo por meio da extração em seringais nativos, que ao passar do tempo, foi superado pelo modelo asiático que utiliza a exploração comercial de floresta cultivada [1]. Hoje, o Brasil é o maior produtor da América Latina, onde a matéria prima é utilizada para produção de revestimentos de pisos, bexigas, pneus, automóveis e até aviões. Só no ano de 2017 R\$ 590 milhões foram movimentados pelo mercado de São Paulo, representando 58% da produção nacional. Ao todo são produzidas 180 mil toneladas de borracha natural no país [2].

Dentre os maiores produtores de borracha natural são encontrados países como Tailândia, Indonésia, Vietnã, China, Malásia, Índia, Filipinas, Sri Lanka e Brasil, que a nível mundial, se encontra na décima posição de produção. Mais de 70% das importações brasileiras de borracha natural dependem de dois países (Indonésia, Tailândia) [3].

Questões ambientais como exploração de recursos naturais, interferência do homem no meio ambiente e uso de fontes petroquímicas geram preocupação e, se tornam fator determinante, para o desenvolvimento de novas e melhores tecnologias, para isso, o desenvolvimento de novos materiais sustentáveis e biodegradáveis entra em foco. Um material que é amplamente utilizado nestes aspectos é a borracha natural; além de sua sustentabilidade é mundialmente conhecida por sua maciez, resistência ao desgaste, elasticidade, plasticidade, propriedades isolantes de eletricidade e impermeabilidade para gases e líquidos. Trata-se de um hidrocarboneto polimérico natural obtido por processo agrícola dentre os tipos de borrachas disponíveis [4]. A BN também é conhecida por apresentar propriedade excepcional baseado na sua alta elasticidade [5]. Tais características e propriedades da BN dificilmente são imitadas por borrachas sintéticas. Ela ainda é considerada um material de alto desempenho para produtos industriais e compósitos de polímeros. Em termos de sustentabilidade, materiais naturais e abundantes na natureza são os mais visados.

Na indústria de borracha é comum à utilização de outros materiais para aprimorar propriedades desejadas nos compósitos, estes são conhecidos por cargas. A variedade de cargas utilizadas na indústria da borracha é ampla (sílica, carbonato de cálcio, negro de carbono) e as características mais importantes são as de capacidade de reforço, redução de custos e melhoria de materiais em processo [6,7,8,9].

Primeiramente, o reforço é a capacidade do material em aprimorar suas características, sejam elas, abrasivas, de tensão, deformação ou de qualquer natureza que solicite um esforço [10,11]. Na maioria das aplicações, o negro de carbono (NC) tem sido usado como principal carga de reforço na utilidade da borracha. Quando o NC é incorporado na borracha, a resistência à tração, a resistência à abrasão e a resistência ao rasgo são aumentadas. Por essa razão, o NC tem sido explorado de diversas formas em produtos de engenharia de borracha [12,13,14].

Na indústria de elastômeros, para reduzir custos e/ou melhorar as propriedades mecânicas dos materiais, cargas de enchimentos (para redução de custo) como carbonato de cálcio (CaCO_3) e cargas de reforço como o NC, são usualmente empregadas [15].

Além disso, a fim de encontrar materiais renováveis, o carbonato de cálcio pode ser abundante na crosta terrestre e é amplamente utilizado para preencher compósitos de borracha natural devido ao seu menor custo [16].

Quando duas ou mais cargas são usadas para o reforço de borracha natural, esse processo é chamado de reforço híbrido, que combina as propriedades mecânicas de cada um. Já se sabe que o uso desses compósitos híbridos favorece a fabricação de calçados, asfalto, tiras de pneus, cintos e estofamentos de assentos. Um número considerável de pesquisas tem investigado as propriedades mecânicas e morfológicas desse processo em cada composição e, além disso, a substituição de matérias-primas mais caras [7,17,18,19].

O negro de carbono é produzido principalmente pelo processo de fornalha, amplamente utilizado por ter maior potencial de produção em massa. Tanto na literatura quanto na indústria o negro de carbono é conhecido por apresentar boas capacidades de reforço na borracha além de melhorar propriedades como estabilidade térmica e resistência a abrasão, características visadas para produção de pneus. Pesquisas revelam que no mercado global de negro de carbono estima-se no valor de aproximadamente 12 milhões de toneladas produzidas apenas no ano de 2014. Os principais produtores no leste da China vendem o negro de carbono a 9100,00 yuan/tonelada algo em torno dos US\$ 1438,00/tonelada [20].

O uso de cargas com partículas em granulometria nanométrica não só demonstraram ser uma direção para o reforço mecânico de compósitos de borracha natural, mas a busca por materiais economicamente viáveis e abundantes na natureza como o carbonato de cálcio em nanopartículas [21]. Na China o nano carbonato de cálcio pode ser encontrado no mercado na faixa de preço entre US\$ 80-200 por tonelada [22].

CAPÍTULO 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Carbonato de cálcio, viabilidade e o meio ambiente

No processo de mineralização, o carbonato de cálcio é um importante produto para o uso industrial. Mais de 4% da crosta terrestre é composta de carbonato de cálcio, comumente encontrado em rochas como travertino, mármore, turfa além de poder ser extraído de recifes, conchas, perolas e corais. Durante muitos anos tem sido utilizado como material de construção civil, agora ganha espaço na agricultura, indústria, medicina, além da engenharia e tecnologia em materiais. Dentre os materiais conhecidos, o carbonato de cálcio sempre foi considerado útil e versátil. São encontrados em três formas diferentes de polimorfos anidros (aragonita, calcita e a vaterita, dos quais a calcita é o mais estável), polimorfos hidratados (ikaite ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), monohidrocalcita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)) e várias fases amorfas. O equilíbrio da precipitação do carbonato de cálcio segue a equação abaixo [23]:



Onde k_{ps} é a constante do produto de solubilidade.

Atualmente o carbonato de cálcio (CaCO_3) tem ganhado grande atenção na pesquisa moderna como um barato e disponível agente de preenchimento da borracha natural. Ainda, o CaCO_3 apresenta algumas vantagens adicionais como baixo nível de toxicidade, menos poluente na natureza, coloração branca [24], além de suas propriedades alcalinas.

1.1.1 Produção do carbonato de cálcio

O minério do carbonato de cálcio é o mais abundante de todas as rochas sedimentares que são comercialmente empregadas. Com fórmula química CaCO_3 contém na sua composição pequenas quantidades de impurezas como Al_2O_3 , P, Fe, S, SiO_2 além de no máximo 3% de MgCO_3 . Normalmente de origem orgânica os depósitos se iniciam de organismos marinhos, através de um processo de sedimentação, dissolução e precipitação na crosta terrestre. Enormes camadas deste minério têm sido depositadas em oceanos, rios e lagos. Embora inicialmente originados nos oceanos, atualmente se encontram expostos sobre

a terra por conta de grandes alterações na morfologia terrestre ao longo do tempo geológico [25, 26].

Na produção do carbonato de cálcio precipitado a tecnologia permite o aumento da aplicabilidade em diversos segmentos. O processo possibilita controle total de suas propriedades, sejam elas físicas ou químicas, por exemplo, o controle na concentração de metais como o ferro e o alumínio atendendo também exigências de órgãos ambientais que proíbem a incorporação de metais pesados em polímeros. Outra característica do carbonato de cálcio é a resistência à decomposição térmica e baixa absorção de plastificante durante seu processamento em polímeros [27,28,29,30].



Figura 1 - Carbonato de Cálcio (CaCO_3).

Na indústria polimérica a substituição do negro de carbono por cargas minerais brancas é uma tendência. Cargas brancas como os silicatos e o carbonato de cálcio são visadas para aplicações industriais [31].

1.2 Borracha natural

O Brasil já foi um exportador mundialmente conhecido pela grande quantidade de borracha seca exportada, passando a contribuir com menos de 2% da exportação mundial. Os maiores produtores de látex estão concentrados em regiões próximas aos trópicos como a Malásia, Tailândia, Indonésia, Sudeste Asiático entre outros. No Brasil, o cultivo de espécies que produzem o látex é importado da Malásia e ultrapassa os 50% da borracha consumida [32].

O látex comercialmente utilizado é originário da América do Sul e extraído da seringueira na região amazônica. A espécie é conhecida pelo nome de *Hevea brasiliensis*, sendo a única espécie capaz de produzir uma borracha de alta qualidade. O Látex é composto

por uma complexa mistura de macromoléculas de diferentes componentes como isopreno e poliisopreno. Sendo que o látex é predominantemente formado por cis 2 ou trans poliisopreno [33,34].

Estudos relatam a presença de outros componentes presentes no látex, que são: lipídeos, fosfolipídios, flavonoides, polissacarídeos e proteínas, além de cetonas triterpenóides, triterpênicas, ácidos graxos, açúcares e alcanos [35]. Todas as espécies laticíferas em suas composições apresentam poli-isopreno cuja estrutura química está ilustrada na Figura 2 [36,37].

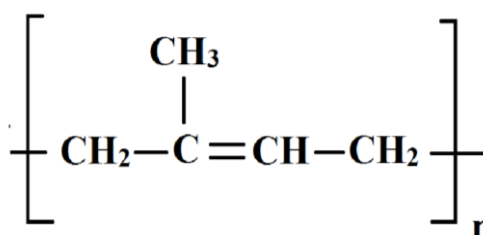


Figura 2 - Estrutura química do poli(cis-1,4-isopreno).

O látex é coletado pelo processo denominado sangria, em que uma lâmina de formato específico é utilizada para remover fatias da casca na superfície da árvore, com profundidade de aproximadamente 1 mm de espessura sob um ângulo de 25 a 30°. Reabrindo de cima para baixo a sangria é feita em intervalos iguais. As características e a produção do látex são afetadas pela altura do painel, periodicidade da sangria e a frequência do corte.

A produção do látex extraído contém em sua composição de 30 a 40 % de concentração em massa sólida e o restante é composto principalmente de água. Quando não é imediatamente processado, uma pequena quantidade de um preservativo (solução básica, por exemplo) deve ser adicionada para evitar coagulações espontâneas.

A disponibilidade de borrachas obtidas a partir da coagulação do látex hoje é grande, dentre elas as mais utilizadas pela indústria estão: CCB-1 (Crepe Claro Brasileiro), GEB-1 (Granulado Escuro Brasileiro), SMR-20 (Borracha Malasiana Especificada Tecnicamente), STR (Borracha Tailandesa Especificada Tecnicamente) e RSS-3 (Retalhos de Folha Fumada). Todos estes cinco tipos formam o grupo das mais utilizadas no mercado mundial devido à disponibilidade e viabilidade no mercado [38].

1.2.1 Crepe claro brasileiro

A presença de β -caroteno na borracha do tipo crepe clara caracteriza sua coloração amarelada. Esta borracha também é utilizada em produtos que necessitem de suavidade na cor. Para obter o crepe claro, a borracha passa por um processo denominado calandragem, em que o excesso de água é retirado para iniciar o processo de crepagem, onde a borracha é processada por duas máquinas que comprimem e moldam a borracha em uma manta. Após este processo, as mantas de borracha são destinadas até duas máquinas laminadoras, que tem a função de reduzir a espessura das mantas. Feito isso, as mantas estão prontas para serem penduradas nos varais para a pré-secagem. [39]

É na pré-secagem que a borracha receberá jatos de ar através de ventiladores, para que tenha o mínimo de umidade possível. A importância da pré-secagem está na função de evitar que as estufas fiquem sobrecarregadas. Após a pré-secagem as mantas de borracha são destinadas as estufas de secagem, permanecendo sob temperatura de 50 a 70°C durante 72 horas [40].

O sistema de ventilação das estufas é especialmente projetado para que não entre qualquer tipo de gás prejudicial a produção da borracha, evitando seu escurecimento ou cheiro destes gases. Após este tempo na estufa o crepe estará pronto para o desejado processamento.

1.2.2 Processos de cura da borracha natural

No intuito de se obter propriedades e características específicas para o uso industrial o elastômero ou borracha passa por uma etapa de reticulação. Nesta etapa a conversão das macromoléculas da borracha presentes naturalmente é convertida em uma rede tridimensional formando um enovelamento através da formação de ligações cruzadas (*crosslinks*) promovidas por um agente reticulante na estrutura polimérica. A estrutura formada confere a borracha propriedades como: aumento de resistência à tração e elasticidade da borracha, reduz a sensibilidade ao calor e ao frio e promove menores deformações permanentes à compressão [41].

1.2.2.1 Processos de cura da borracha natural com enxofre

Atualmente no mercado o processo de cura na borracha natural pode ocorrer com os mais diversos agentes reticulantes como telúrio, peróxidos, selênio, polissulfetos e outros [42]. Por conta de uma maior eficiência na formação de ligações cruzadas em um menor intervalo de tempo.

A velocidade de reticulação ou vulcanização da borracha pode ser medida por um equipamento chamado reômetro o qual compõe de um oscilador de discos paralelos que irão gerar curvas indicadoras de torque em função do tempo, conforme Figura 3, em que é indicado os períodos de indução, cura e reversão, respectivamente [43].

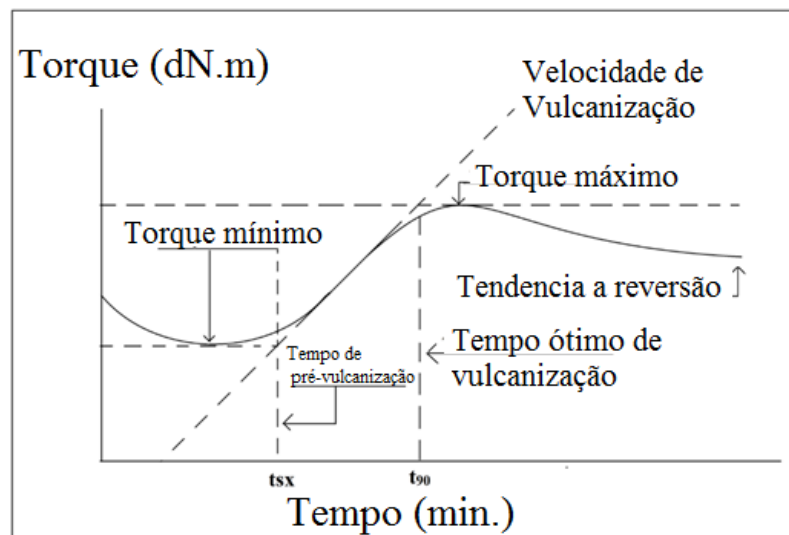


Figura 3 – Curva reométrica característica para um compósito de borracha natural [44].

O tempo de pré-cura (t_1) é onde se encontra o torque mínimo (ML). Sabe-se que a 90% do torque máximo (MH) desenvolvido, é encontrado o tempo ótimo (t_{90}) de cura, que é utilizado para assegurar que não ocorra o processo de reversão do retículo formado. [45].

É possível calcular o valor do tempo ótimo de vulcanização utilizando a equação: $T_{90} = (MH - ML) \times 0,9 + ML$, onde MH é o torque máximo, ML o torque mínimo e T_{90} é o tempo ótimo de cura [46,47].

Desenvolvido inicialmente por Charles Goodyear em 1839, nasce o primeiro método comercial de cura [48]. O primeiro sucesso deste método utilizado ocorreu em Springfield, Massachusetts em 1841, onde a borracha foi previamente aquecida e misturada com enxofre.

Um ano depois na Inglaterra, Thomas Hancock, utilizou do mesmo processo, que resultou na melhoria das propriedades físicas. Entretanto era notável que o tempo de vulcanização ainda era prolongado, podendo demorar tempos superiores a cinco horas, ainda outras desvantagens como coloração e degradação. Desde então os produtos e processos finais vulcanizados têm sido aperfeiçoados [49].

O processo mais atualizado de vulcanização se dá com a adição de materiais à formulação da borracha, de forma a: controlar o tempo de reação, acelerar a formação de ligações cruzadas e seus tipos de ligações formadas.

Dentre os principais temos:

- Ativadores: Reagem com os aceleradores para formação de complexos que ativam o enxofre presente na mistura, exemplos: ácidos graxos e óxido de zinco.

- Agente de Cura: Substância responsável pela formação de ligações cruzadas, exemplos: Telúrio, Polissulfetos, Enxofre, Peróxidos, Selênio, etc.

- Cargas reforçantes:

- a) Brancas: Sílica precipitada, carbonato de magnésio, silicatos, fibras de vidro.

- b) Pretas: Negro de carbono.

- c) Poliméricas: Resina amídica, fenólica, uréia, estirênica, olefínica.

- Cargas Inertes:

- a) Brancas: Caulim, carbonato de cálcio.

- b) Pretas: Borracha reciclada, asfalto, grafite.

- c) Diversas: Amianto, celulose e seus derivados.

- Aceleradores: Utilizados para melhorar as propriedades físicas e resistência às intempéries, como também aumentar a taxa de cura. Exemplos: Dissulfeto de tetrametiluram (TMTD) e aldeído/amina, dissulfeto de benzotiazila (MBTS).

- Outros aditivos: Retardantes de chama, lubrificantes, antioxidantes, pigmentos sintéticos, etc.

Na razão entre acelerador (A) e enxofre (S), conforme mostrada na Tabela 1, os sistemas de vulcanização são classificados em [50]:

Tabela 1 – Razões entre o acelerador e o enxofre nos sistemas de vulcanização.

Sistemas de Vulcanização			
Características	Convencional	Semi-Eficiente	Eficiente
Razão (A)/(S)	0,1 – 0,6	0,7 – 2,5	2,5 – 12

Para aplicações de aquecimento elevado nos vulcanizados, utiliza-se o sistema eficiente.

Ao atingir 80% de ligações monossulfídicas, o vulcanizado apresenta baixa resistência ao rasgamento e a fadiga, alta resistência ao calor e baixa resistência à compressão [51]. No sistema convencional encontra-se alto teor de enxofre, contribuindo para formação de 95% das ligações do tipo poli e dissulfídicas, o que confere ao vulcanizado propriedades como, alta resistência à fadiga e ao rasgamento e baixa resistência à reversão e ao envelhecimento [52].

Para obtenção de vulcanizados de certo grau de flexibilidade e com propriedades mecânicas e dinâmicas com valores intermediários, o sistema mais adequado é o semi-eficiente, pois a porcentagem de ligações monossulfídicas é de cerca de 50% ficando o restante entre ligações poli e dissulfídicas [54,55].

A Figura 4 a seguir ilustra os tipos de ligações formadas pelo enxofre nas cadeias da borracha.

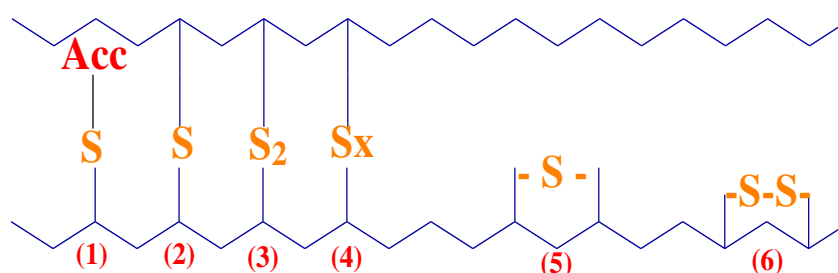


Figura 4 – Tipos de ligações de enxofre formadas na borracha.

- (1) grupos sulfídricos pendentes terminados pelo acelerador
- (2) ligações monossulfídicas
- (3) ligações dissulfídicas
- (4) ligações polissulfídicas ($x > 2$)
- (5) e (6) mono e dissulfídicas cíclicas

A cura na borracha natural é um processo que acontece com os mais diversos agentes reticulantes, como o polissulfetos, peróxidos, selênio, telúrio, e outros [56]. O enxofre é atualmente, o agente de reticulação mais utilizado, devido a sua eficiência de formação de ligações cruzadas dentro de um curto intervalo de tempo [57].

No processo de cura da borracha, dentre as principais características relacionadas temos: o torque mínimo (ML), o torque máximo (MH), tempo ótimo de vulcanização (t_{90}), o tempo necessário para iniciar o fenômeno da reticulação, industrialmente chamado de *scorch* (resistência à vulcanização pré-matura), a taxa de formação dos retículos após o seu início e a extensão da reticulação ao término do processo, [58,59].

O enxofre também apresenta outras vantagens, como melhores propriedades mecânicas; possibilidade de utilização de ar quente, alta flexibilidade durante o processamento, baixo custo, fácil ajuste no controle do início da vulcanização e possibilidade de controlar o tamanho da reticulação.

1.3 Compósitos

Os compósitos são produzidos artificialmente, pela combinação de dois ou mais materiais de forma a obter um produto de maior qualidade [60].

A obtenção de compósitos é a obtenção de um novo material que tenha características dos materiais constituintes (polímeros, metais e cerâmicas e outros). Muitos compósitos foram criados para melhorar combinações de características mecânicas tais como rigidez, tenacidade e resistências mecânicas à temperatura ambiente e à alta temperatura [61].

Uma das fases é chamada de matriz, que é contínua e envolve a outra fase, chamada de fase dispersa. A fase matriz tem a função de proteger, ligar ou separar as partículas presentes no compósito e, também transferir a tensão para a carga. A fase particulada tem a função de reforçar o material recebendo parte da tração imposta à matriz.

As propriedades dos compósitos dependem das características da matriz e das fases dispersas. O tamanho das partículas dispersas bem como sua forma influencia negativa ou positivamente nas propriedades finais dos compósitos.

Os compósitos podem ser classificados de acordo com as características da matriz e da fase dispersa. Os mais comuns são o compósito com matriz cerâmica, com matriz polimérica, com matriz metálica, além dos compósitos híbridos, laminar entre outros [62].

Os compósitos de matriz cerâmica são aqueles formados por uma matriz do tipo óxido de alumínio com fase dispersa, a zircônia. A combinação desses materiais oferece aumento significativo na tenacidade do compósito. Já os compósitos de matriz polimérica são aqueles em que a matriz é reforçada por cargas. Os compósitos com matriz metálica são constituídos de ligas de alumínio, magnésio titânio ou cobre e as partículas são carbono, carvão de silício ou boro. Estes compósitos têm larga aplicação em situações que exijam resistência térmica, abrasiva, alta rigidez, entre outras.

Os compósitos híbridos são aqueles em que há uma matriz e dois tipos de fibras ou partículas dispersas. Um exemplo deste compósito são as resinas poliméricas que contêm fibras de vidro e carbono dispersos. A combinação destes materiais torna o compósito mais

rígido, mais resistente ao impacto, ao mesmo tempo em que, esta combinação barateia o produto final [63].

Os compósitos laminares são aqueles compostos por folhas ou painéis bidimensionais que possuem uma direção preferencial de alta resistência, tal como encontrados na madeira e em plásticos reforçados por fibras contínuas e alinhadas.

1.4 Negro de carbono

Processado industrialmente, o negro de carbono é um material particulado constituído essencialmente do elemento carbono, no qual suas partículas de formato quase esférico aproximam-se de um tamanho coloidal de diâmetro, geralmente abaixo de 1 μm . O processo de produção mais conhecido é o de fornalha que consiste na combustão controlada de gases naturais e injeção de água para filtrar os componentes de modo a obter o resíduo da queima, o negro de fumo. Comumente utilizado na indústria de impressão e pigmentação além de sua aplicação em plásticos como protetor de raios ultravioletas. Na indústria de borracha é amplamente utilizado como material reforçante, aprimorando propriedades mecânicas e térmicas [64]. Outras propriedades como elétrica e ótica, são exploradas a nível industrial no uso do negro de carbono. [65]

A característica primária do negro de carbono em compósitos está relacionada ao tamanho dos agregados, tamanho das suas partículas, morfologia e microestrutura, influenciando diretamente no reforço dos materiais em que é aplicado. Por se tratar de um bom condutor elétrico é amplamente explorado na aplicação de polímeros termoplásticos [66].

1.5 Compósitos híbridos

Compósitos híbridos que misturam um ou mais tipos de cargas/matrizes para melhorar o material original, mesmo orgânico/inorgânico, ganham destaque, visando mesclar as duas propriedades de cargas, exemplos como: grafeno/sílica [67], grão/pneu de borracha [68], Kenaf/CC [69], nanopartículas de nanotubos de carbono/prata [70] vem sendo pesquisados para o aprimoramento de compósitos não híbridos. Deste modo, o carbonato de cálcio comercial é um enchimento comum da indústria de borracha, melhorando as características de reforço por partículas de tamanho reduzido (nanoparticulado) ou usando agentes de

acoplamento como silano [71], Chartwell [72] e muitos outros citados por RAUT et al [73], tornaram-se uma alternativa à substituição parcial do negro de fumo em um compósito híbrido., como sílica, negro de carbono, carbonato de cálcio não tratado, grafeno e metakaolin [74, 75, 76, 77].

CAPÍTULO 2 – MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão abordados, os métodos experimentais, a origem dos materiais utilizados, os métodos de caracterizações utilizados para a produção dos compósitos e suas respectivas normativas.

2.1 Materiais

O carbonato de cálcio ultrafino tratado com 2% do Chartwell C-515. 71HR (agente de acoplamento) foi fornecido pela Aodran do Brasil Ltda.

A borracha natural (BN) utilizada neste trabalho foi do tipo crepe claro brasileiro, pois apresenta qualidade de extração e processamento superior as demais borrachas existentes no mercado nacional, além de ser apropriada para trabalhar com incorporações de materiais em misturador aberto.

O fardo de borracha natural crepe claro (Figura 4) foi fornecido pela DLP Indústria e Comércio de Borrachas e Artefatos Ltda-ME, localizada na estrada que liga as cidades de Poloni a Monte Aprazível, km 03, Poloni – SP.



Figura 5 – Crepe claro brasileiro.

Os materiais utilizados no processo de cura dos compósitos foram adquiridos comercialmente e usados como adquiridos. Todos os materiais, como enxofre, MTBS, TMTM, óxido de zinco e ácido esteárico possuíam alto grau de pureza.

2.2 Método de preparação dos compósitos

Segundo a norma ASTM 3182, os compósitos foram preparados num misturador aberto de cilindros (Figura 6), com razão de fricção 1:1,25 e suas massas foram medidas em phr (*per hundred rubber*), [78]. As formulações utilizadas neste trabalho são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2 – Formulações utilizadas na preparação dos compostos.

Amostras	Compósitos						
	BN	CC ₅₀ /NC ₀	CC ₄₀ /NC ₁₀	CC ₃₀ /NC ₂₀	CC ₂₀ /NC ₃₀	CC ₁₀ /NC ₄₀	CC ₀ /NC ₅₀
	(Phr)						
Crepe (BN)	100	100	100	100	100	100	100
Carbonato de Cálcio (CC)	0	50	40	30	20	10	0
Negro de Carbono (NC)	0	0	10	20	30	40	50
Óxido de Zinco	5	5	5	5	5	5	5
Ácido Esteárico	2	2	2	2	2	2	2
Antioxidante	1	1	1	1	1	1	1
Lubrificante	5	5	5	5	5	5	5
Enxofre	1	1	1	1	1	1	1
TMTM*	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46
MBTS**	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17

*Monossulfeto de Tetrametiluram; **Dissulfeto de Benzotiazol.



Figura 6 - Misturador aberto utilizado para preparação das misturas.

Foram preparadas 6 variações de compósitos com carga, além do preparado sem reforço. Os compósitos foram preparados com 50 phr de concentração de carga, variando a quantidade de carbonato de cálcio e negro de carbono utilizado nas seguintes proporções de CC/NC: CC_{50}/NC_0 , CC_{40}/NC_{10} , CC_{30}/NC_{20} , CC_{20}/NC_{30} , CC_{10}/NC_{40} , CC_0/NC_{50} respectivamente, além de uma amostra sem o uso de carga (BN). Em todas as formulações a massa de borracha natural utilizada foi de 100 g, sendo cada 1 phr dos componentes equivalente a 1 grama.

Para melhor comparação, também foram preparadas outras 8 variações de amostras contendo apenas um tipo de carga (CC ou NC) variando o phr em 40, 30, 20 e 10 com as seguintes denominações: CC_{40} , CC_{30} , CC_{20} , CC_{10} , NC_{40} , NC_{30} , NC_{20} , NC_{10} . Todas as amostras com apenas um tipo de carga seguiram a mesma formulação dos compósitos híbridos diferenciando apenas as concentrações (phr) de cada carga.

Inicialmente a borracha natural é mastigada durante 10 minutos, para que se forme uma banda em torno do rolo (Figura 6) tornando-se momentaneamente plástica com baixa viscosidade, facilitando a incorporação de carga, reagentes e também reação dos mesmos com a borracha. Na próxima etapa, o óxido esteárico, óxido de zinco e cargas foram incorporados à BN até a completa homogeneização. Também é incorporado óleo lubrificante para melhorar a dispersão do CC e NC, seguido pela adição de antioxidante (Vulcanox NS). Na etapa seguinte, a mistura foi deixada em repouso por 24 horas para permitir a formação de estearato de zinco e facilitar a ação de aceleradores e enxofre. Depois, enxofre, dissulfureto de dibenzotiazole (MBTS) e monossulfureto de tetrametiluram (TMTM) são adicionados e misturados para melhorar a formação de ligações cruzadas.

Devido à formação do estearato de zinco, resultante da reação do ácido esteárico e do óxido de zinco, o processo de reticulação é potencializado, facilitando a ação do enxofre e dos aceleradores que serão inseridos após este período. Depois de inserido o enxofre e aceleradores, o composto repousa por mais 12 horas para que ocorra a reação entre o estearato de zinco e os aceleradores.

O ensaio reométrico (ASTM D 5289) foi utilizado nos compósitos para determinação do torque máximo (M_H), torque mínimo (M_L) e tempo ótimo de vulcanização (T_{90}),

Realizada por compressão numa prensa hidráulica em temperatura de 150 °C e sob alta pressão (90 kgf/cm²), foram feitas as moldagens dos compósitos.

2.3 Métodos de caracterização

Serão apresentadas neste item as técnicas de reometria, densidade de ligações utilizadas na caracterização dos compósitos, análise morfológica e estrutural além do comportamento mecânico e térmico.

2.3.1 Comportamento reológico

2.3.1.1 Reometria

As análises reométricas foram realizadas num reômetro da marca Team Equipamentos, do Laboratório de Tecnologia da Borracha da UNESP de Presidente Prudente-SP. Os ensaios foram realizados de acordo com a norma ASTM D 2084 [79]. Os compósitos reticulados com enxofre foram submetidos aos ensaios reológicos em temperatura de 150°C e arco de 1°.

2.3.1.2 Densidade de ligações cruzadas por inchamento (Flory-Rehner)

Através da técnica de inchamento, é determinada a densidade de ligações cruzadas dos compósitos, onde a amostra com pesagem de aproximadamente $0,25 \pm 0,05$ g é feita e, logo após, imersa em tolueno em um recipiente fechado por um período de 5 dias, feito para todas as amostras. Em seguida, as amostras são retiradas e secadas para eliminar o excesso do solvente, e então pesadas novamente. Na próxima etapa as amostras são colocadas em estufa

durante 24 horas, sob temperatura de 60 °C e são pesadas novamente. Os valores adquiridos são anotados e utilizados, juntamente com os valores da massa do solvente preso na amostra, massa da amostra seca, massa da amostra após inchamento e, para o cálculo do valor de V_B , assim é calculada a densidade de ligação cruzadas, utilizando a equação de Flory-Rehner [80,81]:

$$\frac{1}{(2Mc)} = \frac{-(\ln(1 - V_B) + V_B + \chi(V_B)^2)}{(\rho_B)(V_0)(V_B^{\frac{1}{3}} - \frac{V_B}{2})}$$

Onde:

$\frac{1}{(2Mc)}$: densidade de ligações cruzadas (mol.cm^{-3})

χ : parâmetro de interação polímero-solvente (ou parâmetro de Flory);

ρ_B : densidade da borracha;

V_0 : volume molar do solvente;

$$V_B = \frac{V_{\text{borracha}}}{V_{\text{solvente}} + V_{\text{borracha}}} = \frac{\frac{m_{\text{borracha}}}{\rho_{\text{borracha}}}}{\frac{m_{\text{tolueno}}}{\rho_{\text{tolueno}}} + \frac{m_{\text{borracha}}}{\rho_{\text{borracha}}}}: \text{fração de volume de borracha da forma}$$

inchada, determinada a partir do aumento de peso pelo inchamento.

2.3.2 Análise morfológica e estrutural

2.3.2.1 Espectroscopia por FTIR no modo ATR

A técnica de espectroscopia FT-IR modo ATR foi realizada em um equipamento da marca Bruker modelo Vector 22, na região entre 4000 e 600 cm^{-1} , utilizando 32 scans com 4 cm^{-1} de resolução espectral.

2.3.3 Comportamento mecânico

2.3.3.1 Dureza Shore A

A determinação da dureza foi realizada de acordo com a norma ASTM D2240 [82]. Este método consiste em forçar um penetrador sobre o corpo de prova resultando em um valor que é menor quanto maior for à profundidade alcançada. A escala Shore A possui relação com

o módulo elástico do material. Quanto maior for o valor resultante, maior será a dureza e, portanto, a rigidez do material [83]. O ensaio foi feito em triplicata conforme a norma referida.

2.3.3.2 Ensaio de resistência à tração

Os ensaios de tração foram realizados segundo a norma ASTM D 412 [84], Método A, em um equipamento da marca EMIC modelo DL 2000, a velocidade de 500 mm/min. com célula de carga de 500 N.

Para realizar o ensaio mecânico foram utilizados corpos de prova cortados em formato gravata tipo C, conforme apresentados na Figura 7.



Figura 7 - Faca para corte dos compósitos em formato gravata tipo C.

2.3.3.3 Ensaio de resistência à abrasão

Os ensaios de resistência à abrasão foram realizados, segundo a norma ASTM D 5963 [85], em um abrasímetro (Figura 8) da marca Maqtest de rolo de rotação constante com frequência 40 ciclos por minuto. O cilindro tem diâmetro de 150 mm com curso de abrasão de 40 m, o deslocamento lateral do corpo de prova por uma volta do cilindro é 4,2 mm, e a força aplicada pelo corpo de prova sobre o cilindro é de 5,0 N. A inclinação em relação à vertical do centro do eixo do suporte do corpo de prova é de 3°.



Figura 8 - Abrasímetro utilizado nos ensaios de resistência à abrasão.

O corpo de prova é fixado na pinça de diâmetro variável e sujeito a um movimento combinado de rotação do cilindro, translação sobre o cilindro e compressão sobre a lixa.

O cálculo do índice de resistência à abrasão é apresentado abaixo.

$$IR = \frac{m_1 d_t}{m_t d_1} \times 100$$

Onde:

IR: índice de resistência à abrasão, em porcentagem;

m_1 : massa da borracha padrão, mg;

m_t : massa da borracha teste, mg;

d_1 : densidade da borracha padrão, mg/cm^3 ;

d_t : densidade da borracha teste, mg/cm^3 .

2.3.4 Comportamento térmico

Os compósitos foram caracterizados pelas técnicas de DSC, DMA, TGA e TGA/FTIR. A descrição de cada técnica será apresentada a seguir.

2.3.4.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Os ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizados num equipamento da marca NETZCH modelo Phoenix. Todos os ensaios foram realizados com razão de aquecimento de 10°C/min. na faixa de – 120 a 500 °C, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 25 mL/min., a quantidade de massa utilizada para a realização das medidas foi de aproximadamente 5 mg.

2.3.4.2 Análise termogravimétrica (TGA)

Os ensaios de termogravimetria (TGA) foram realizados em um equipamento da marca NETZSCH modelo 209, com faixa de temperatura ambiente (26 °C) até 900 °C, com razão de aquecimento de 10 °C.min.⁻¹ em atmosfera de nitrogênio e fluxo de 20 mL.min.⁻¹. A quantidade de massa utilizada para a realização das medidas foi de aproximadamente 5 mg.

2.3.4.3 Análise dinâmico mecânica (DMA)

Esta técnica foi realizada em um equipamento *Netzsch* modelo DMTA 242C, em modo de tração com a frequência de 10 Hz, com razão de aquecimento de 5 °C.min⁻¹, e o intervalo de temperatura de -100 °C a 150 °C, em corpos de prova com dimensões de 9 x 3 x 1 mm aproximadamente.

CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo serão abordados os resultados e discussões referentes às técnicas reológicas, morfológicas, estruturais, mecânicas e térmicas. Todos os valores utilizados foram resultantes de amostras triplicadas e em ambiente técnico controlado em temperatura ambiente (25°C).

3.1 Comportamento reológico

3.1.1 Reometria

A técnica de reometria é aplicada com um equipamento que utiliza dois platôs (superior e inferior), com temperatura controlada e pré-aquecida (150 °C), que através de um disco oscilatório promoverá torção da amostra sob alta pressão, no qual serão obtidos os dados como torque máximo, torque mínimo e o tempo ótimo de cura das amostras.

Na Figura 9 são mostrados os valores do torque mínimos obtidos a partir de ensaios reométricos.

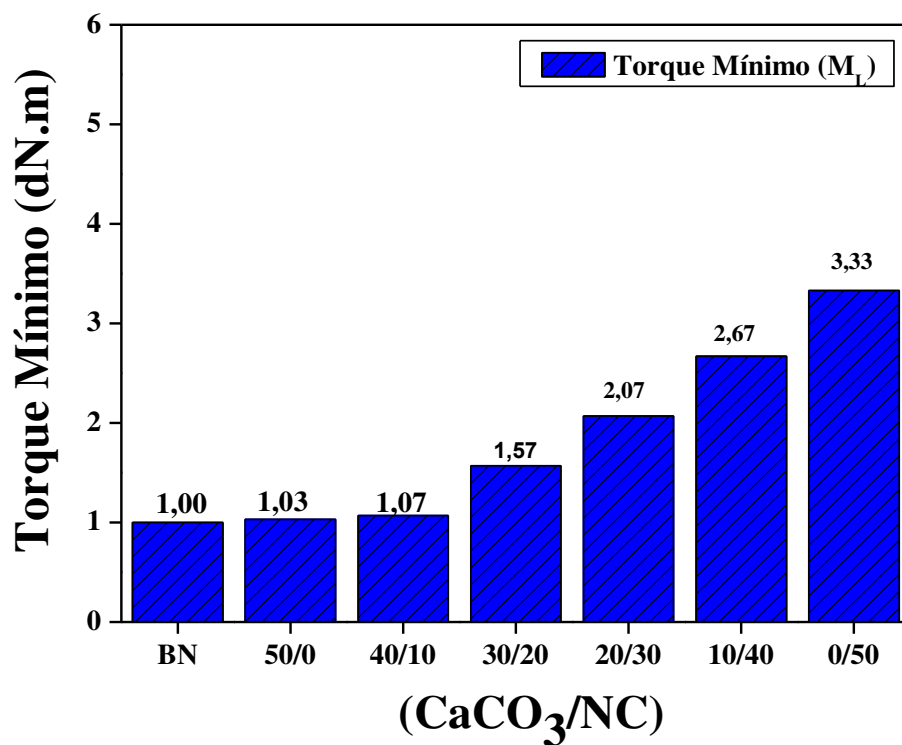


Figura 9 - Valores de torque mínimo obtido para os compósitos.

O torque mínimo está associado à viscosidade do composto, pois neste momento do processo não há ligações cruzadas formadas. É possível observar nesta etapa que as cargas alteram a viscosidade do composto. Este comportamento indica que ocorreram boa dispersão e interação das cargas com a matriz polimérica [86].

Os valores do torque máximo estão associados à formação de ligações cruzadas e a interação carga/matriz. A Figura 10 ilustra o aumento do torque proporcionado pelas cargas.

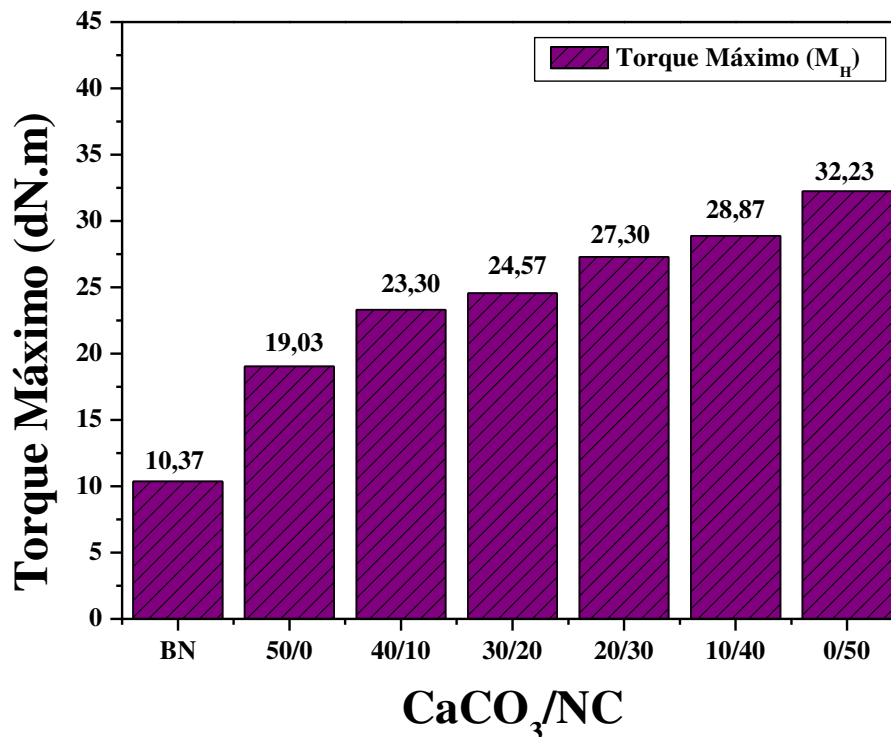


Figura 10 - Valores de torque máximo obtidos para os compósitos.

Esse aumento ocorre, pois, as cargas estão bem dispersas na matriz e devido a sua área superficial há ótima interação com a borracha melhorando o reforço gerado pelas ligações cruzadas [87].

Os tempos ótimos de cura (t_{90}) dos compósitos são mostrados na Figura 11. Para os compósitos reticulados com carga, seja CaCO_3 e/ou NC, os tempos ótimos sofrem decréscimo.

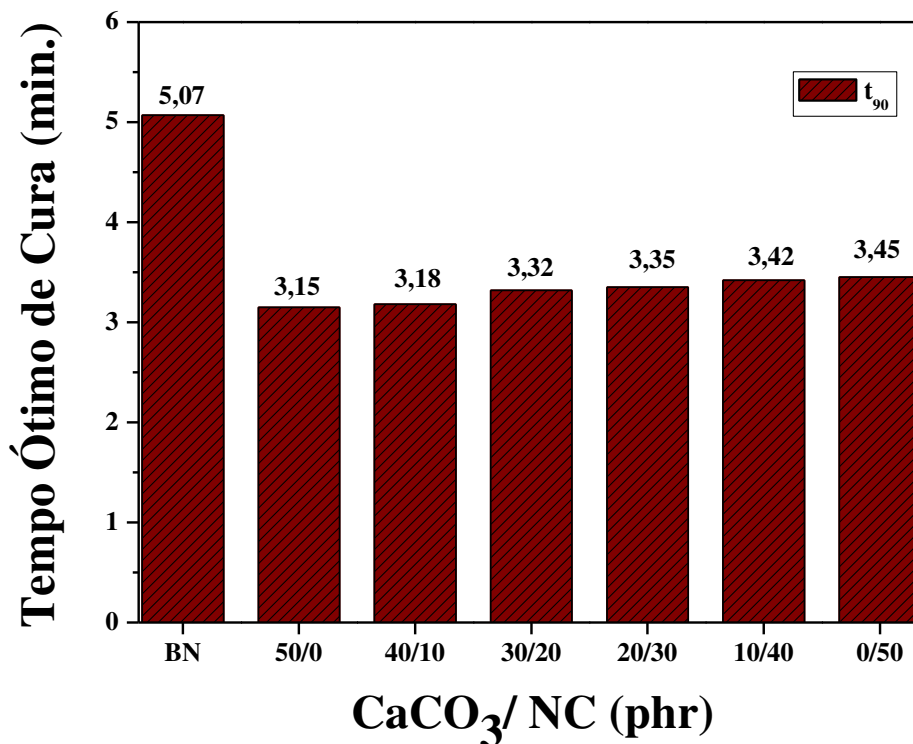


Figura 11 - Tempo ótimo de cura para compósitos em diferentes concentrações de CaCO₃/NC.

Este decréscimo está relacionado à facilidade de interação entre carga/matriz e a dispersão dos agentes de reticulação facilitando a ação dos aceleradores com o estearato de zinco presentes na matriz, acelerando o processo de cura [88]. Ainda na Figura 11 as amostras que apresentaram menor tempo de cura são aquelas com maior concentração de CaCO₃, esta relação pode estar associada ao agente de acoplamento atuando na ligação entre o carbonato de cálcio e a cadeia polimérica, otimizando o processo de reticulação do composto.

Os resultados das amostras produzidas com apenas uma carga variando o phr são encontradas na Tabela 3. É possível observar uma tendência em todas as características do reforço provocado pelo NC e com as que utilizaram apenas CC. E na presença do *Chartwell*, os compósitos tiveram os valores de M_L e M_H superiores ao da BN, indicando aumento do torque provocado pela ação conjunta do carbonato de cálcio e o agente de acoplamento.

Tabela 3 - Parâmetros reométricos dos compósitos produzidos com carga pura.

Amostras (phr)	CC					NC				
	M _L (dN.m)	M _H (dN.m)	ΔM (dN.m)	t _{s2} (min.)	t ₉₀ (min.)	M _L (dN.m)	M _H (dN.m)	ΔM (dN.m)	t _{s2} (min.)	t ₉₀ (min.)
50,00	1,03	19,03	18,00	2,38	3,15	3,33	32,23	28,90	2,32	3,45
40,00	1,02	17,82	16,80	2,42	3,22	2,48	30,25	27,77	2,47	3,47
30,00	1,02	17,02	16,00	2,71	3,54	1,51	29,51	28,00	2,39	3,51
20,00	1,01	16,73	15,72	2,38	3,87	1,12	27,12	26,00	2,27	3,56
10,00	1,01	16,12	15,11	2,55	4,01	1,04	24,16	23,12	2,53	3,58

Tabela 4 - Parâmetros reométricos dos compósitos de borracha pura e cargas híbridas.

Amostras	M _L (dN.m)	M _H (dN.m)	ΔM (dN.m)	t _{s2} (min.)	t ₉₀ (min.)
NR	1,00	10,37	9,37	3,95	5,07
CC ₅₀ /NC ₀	1,03	19,03	18,00	2,38	3,15
CC ₄₀ /NC ₁₀	1,07	23,30	22,23	2,35	3,18
CC ₃₀ /NC ₂₀	1,57	24,57	23,00	2,55	3,32
CC ₂₀ /NC ₃₀	2,07	27,30	25,23	2,52	3,35
CC ₁₀ /NC ₄₀	2,67	28,87	26,20	2,38	3,42
CC ₀ /CN ₅₀	3,33	32,23	28,90	2,32	3,45

Ao compararmos os compósitos com cargas puras (Tabela 3) e híbridas (Tabela 4) podemos observar também que os valores de t₉₀ foram otimizados devido ao grande número de sítios reativos na matriz com a presença das cargas, o que permitiu mais reações entre aceleradores e a borracha [89].

3.1.2 Densidade das ligações cruzadas por inchamento (Flory-Rehner)

A densidade de ligações cruzadas formadas em um composto depende da dispersão dos materiais na matriz polimérica, da quantidade de agente de reticulação e também do tipo de carga utilizada, além do pH do meio [90]. Na Figura 12 são mostrados os valores da densidade de ligações cruzadas dos compósitos com e sem carga.

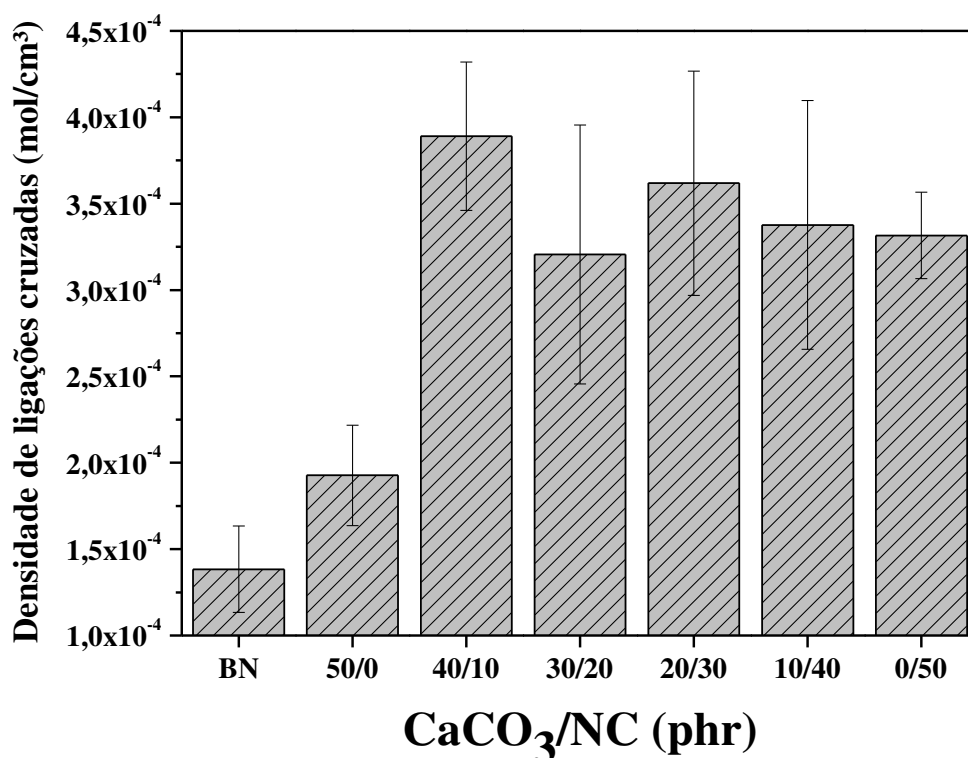


Figura 12 - Valores da densidade de ligações cruzadas dos compósitos.

Pode-se verificar que o compósito de borracha natural apresentou valor inferior de densidade de ligações cruzadas quando comparado com aqueles que contêm carga. Este fato está relacionado à presença das cargas que atuam como *crosslink* dificultando a interação entre o solvente e a borracha, ou seja, devido à presença das cargas menos solvente degrada a matriz e conseqüentemente isso indica maior emaranhado de ligações cruzadas formadas entre as moléculas e/ou partículas das cargas [91].

O composto com 40/10 apresentou maior número de ligações cruzadas dentre todos os compósitos. Esse comportamento sugere que houve compatibilidade das propriedades do carbonato de cálcio tratado com *Chartwell* e o negro de carbono, sugerindo boa interação cargas/matriz [92].

3.2 Comportamentos morfológico e estrutural

Neste tópico serão mostrados os resultados nos estudos de interface e estrutural dos compósitos obtidos na espectroscopia no infravermelho no modo ATR.

3.2.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de espectroscopia no infravermelho (FT-IR) foi aplicada nos compósitos de carbonato de cálcio, NC e borracha natural conforme mostrados na Figura 13.

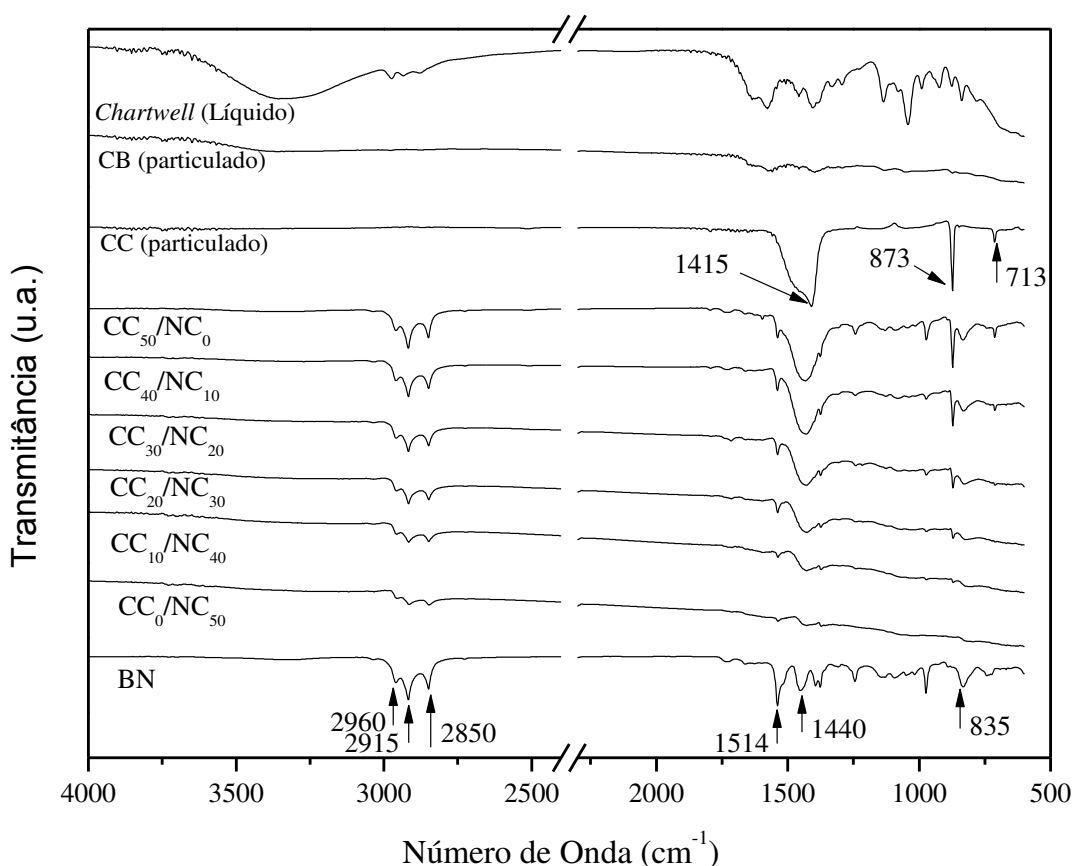


Figura 13 - Espectros das cargas, *Chartwell* e compósitos com e sem carga (CaCO₃/NC).

Analisando o espectro de FT-IR para altas frequências, observa-se que as primeiras regiões de bandas, em 2960 cm⁻¹, são atribuídas aos modos de estiramento assimétricos de CH₃ e as bandas 2915 cm⁻¹ e 2850 cm⁻¹ relacionadas ao estiramento de vibrações assimétricas e simétricas de grupos metílicos [93]. A faixa em 1514 cm⁻¹ está relacionada ao alongamento das ligações C=C. A banda em 1440 cm⁻¹ é atribuída ao modo de deformação CH₃. Os picos de absorção dos cristais de carbonato de cálcio do tipo calcita são atribuídos aos 1415 cm⁻¹ assimétricos de C-O nas raízes de carbonato, sendo também atribuída às vibrações de deformação de CH₃ [94]. As bandas entre 950 e 1380 cm⁻¹ são características dos grupos funcionais na borracha, sendo que na região entre 950 e 1150 cm⁻¹ está relacionada à vibração

oscilante CH_3 dos hidrocarbonetos insaturados, enquanto a região entre $1150\text{-}1385\text{ cm}^{-1}$ está ligada á torção e vibração CH_2 . A 873 cm^{-1} , os picos de absorção dos cristais de carbonato de cálcio do tipo calcita são atribuídos à deformação da superfície e à vibração das raízes do carbonato [95]. A banda em 835 cm^{-1} é atribuída à dobra fora do plano CH [96,97,98]. Na região de pico de absorção de 713 cm^{-1} de cristais de carbonato de cálcio é atribuída à vibração de deformação O-C-O no plano [99,100].

3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para conhecer melhor a estrutura das cargas híbridas e compreender sua distribuição e interação com a borracha foram feitas micrografias da superfície das cargas e também das superfícies dos compósitos nas regiões de criofratura.

Para o compósito de borracha natural é possível observar na Figura 14 a homogeneidade na superfície.

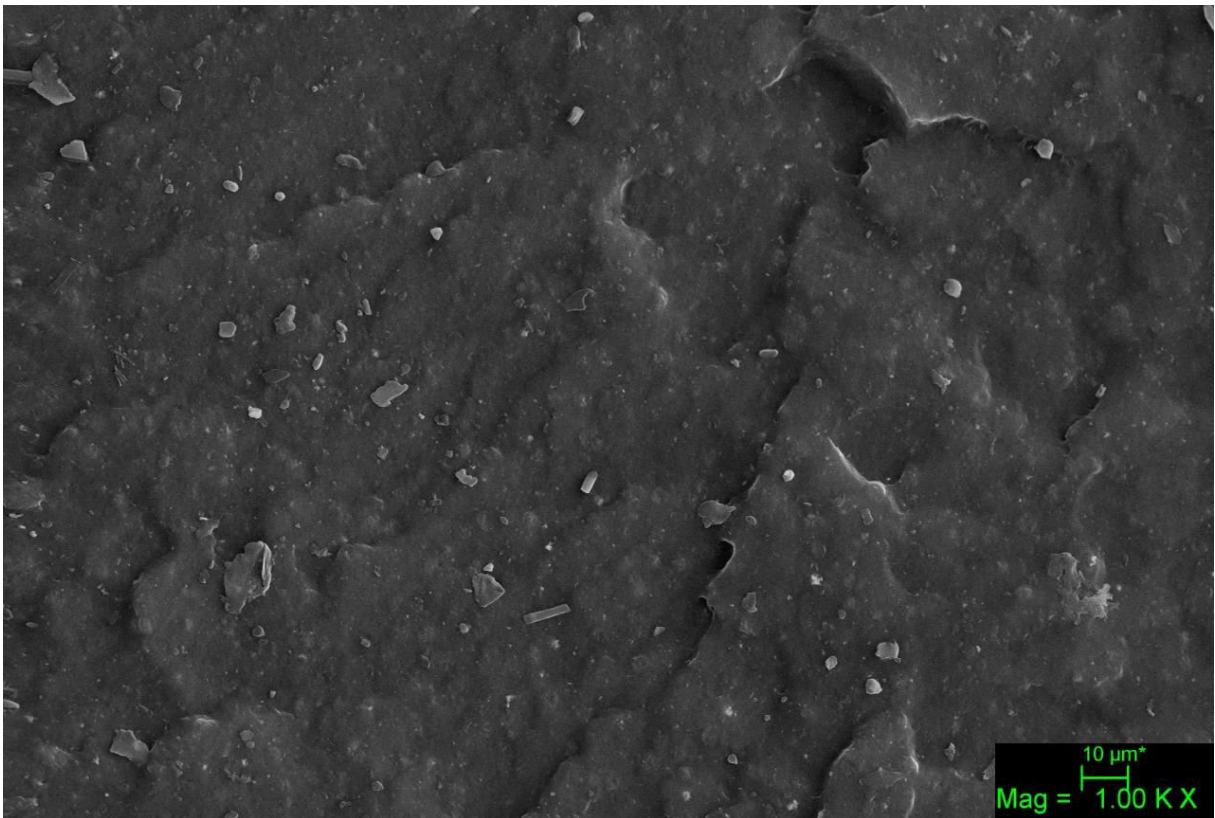


Figura 14 - Micrografia da BN.

As micrografias do pó de carbonato de cálcio ultrafino tratado e negro de carbono são mostradas nas Figuras 15a e 15b, respectivamente. É possível verificar que as partículas de carbonato de cálcio encontram-se mais aglomeradas em relação ao negro de carbono que devido a sua área superficial encontra-se mais disperso.

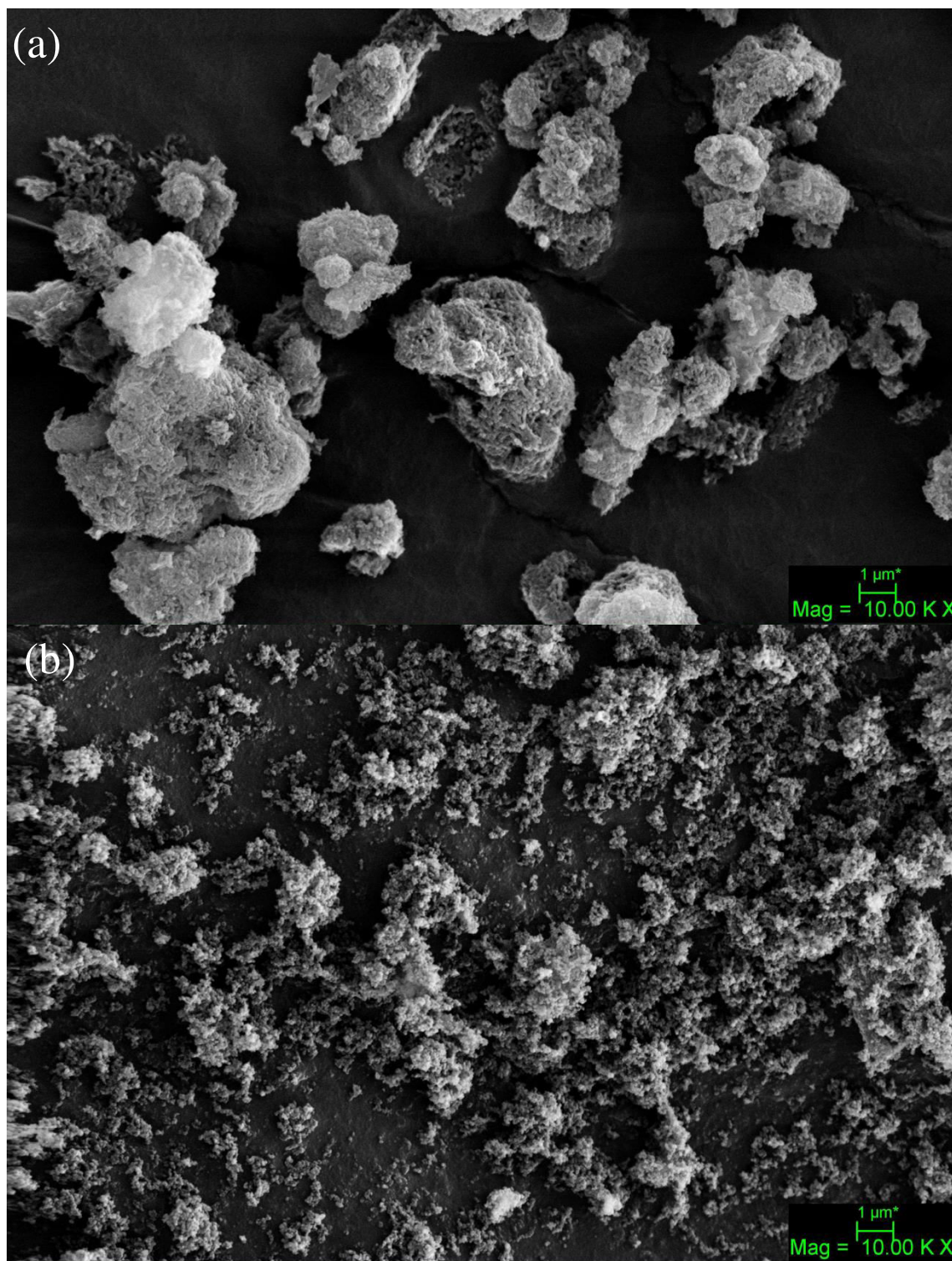


Figura 15 - Micrografia das cargas particuladas: CC (a) e NC (b).

Na Figura 16 das superfícies fraturadas é possível observar que nos compósitos reticulados com carga ocorre a presença de zonas com diferentes relevos e a presença de deformações plásticas. Estas deformações se devem ao tipo de reticulação da matriz e a presença de carga devido ao sistema de vulcanização que faz com que o material adquira mais plasticidade. É possível observar que o aumento na concentração de negro de carbono influenciou diretamente no aumento do número de fraturas uma vez que a carga restringe a movimentação das cadeias tornando o material mais plástico [101].

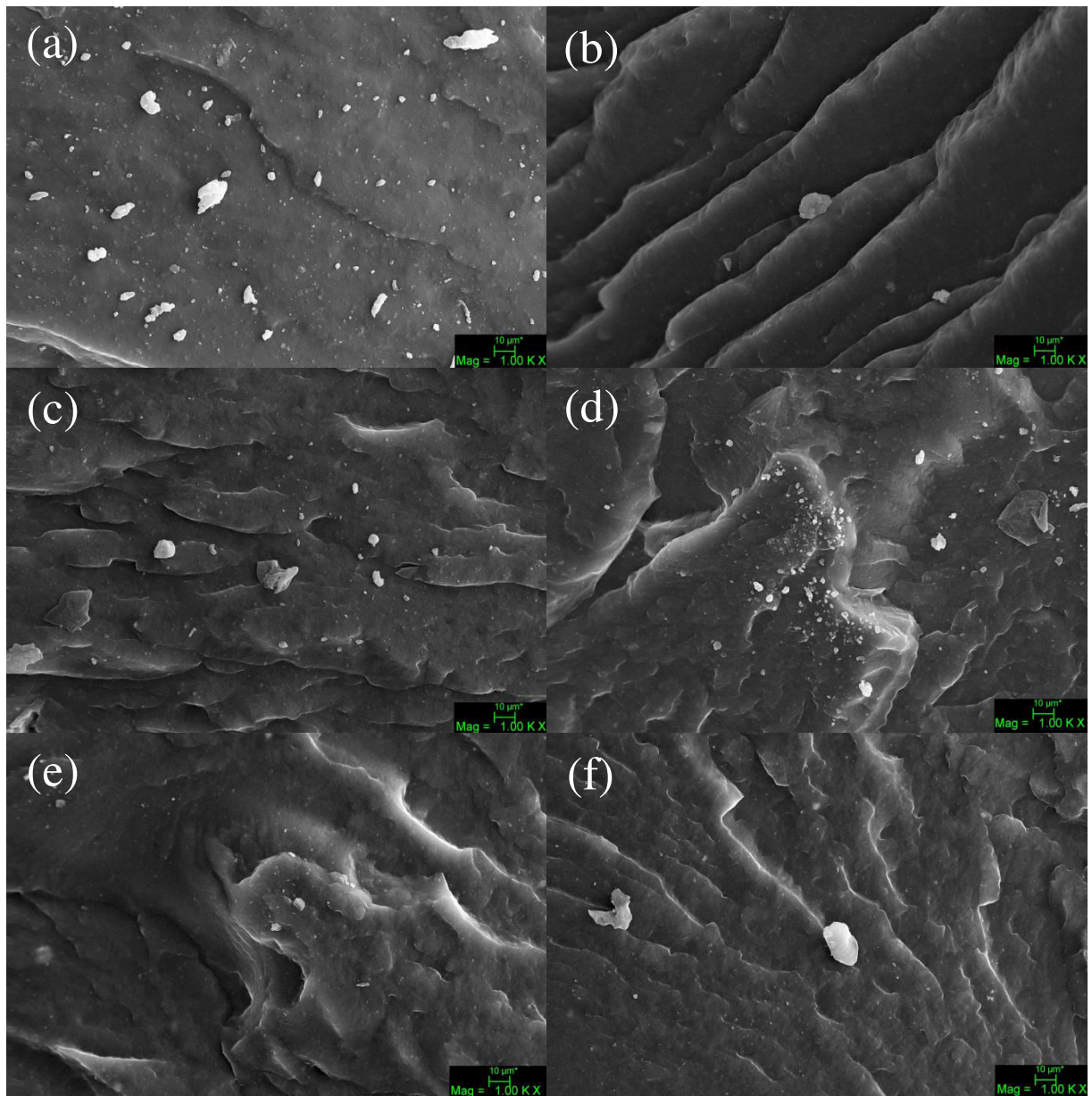


Figura 16 - Micrografia superficial da BN e compósitos: (a) CC₅₀/NC₀, (b) CC₄₀/NC₁₀, (c) CC₃₀/NC₂₀, (d) CC₂₀/NC₃₀, (e) CC₁₀/NC₄₀, (f) CC₀/NC₅₀.

3.3 Comportamento mecânico

3.3.1 Dureza

Os valores da dureza dos compósitos foram determinados na escala Shore A. Estes valores estão apresentados na Figura 17.

A dureza dos compósitos aumenta com a inserção das cargas, pois as partículas tanto de carbonato quanto de negro são mais rígidas que a matriz. A maior quantidade de carga nos compósitos restringe a movimentação da cadeia polimérica, deixando o compósito mais resistente a forças penetrantes, ou seja, o compósito torna-se mais elástico.

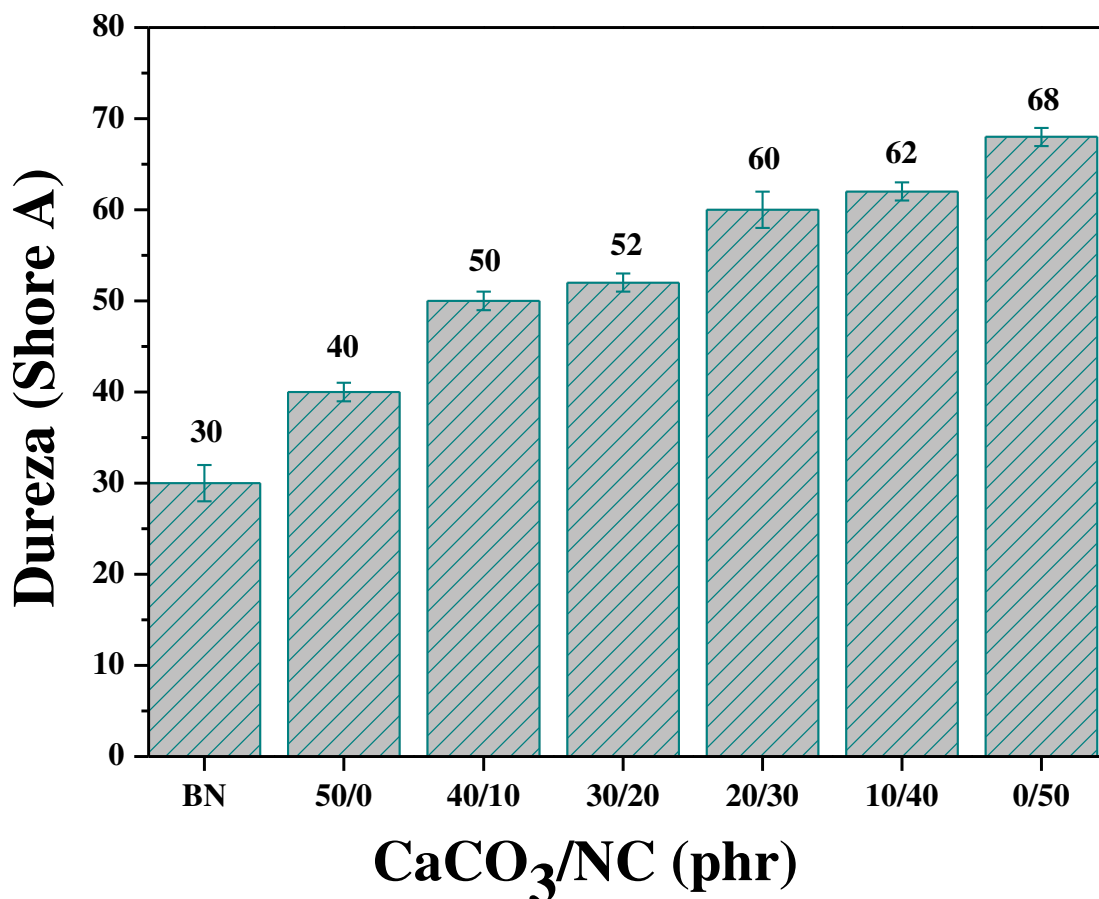


Figura 17 - Resultados da dureza dos compósitos.

Os compósitos com maior concentração de CaCO₃ apresentam valores de dureza inferiores aos com maior concentração de NC, isto ocorre devido as características reforçantes dessa carga [102].

Ao comparar o desempenho das cargas híbridas com amostras de carga pura produzidas, é possível observar na Figura 18 que o valor da dureza dos compósitos produzidos atingiu valores próximos, principalmente para CC_{30}/NC_{20} , CC_{20}/NC_{30} em comparação a NC_{30} , NC_{40} . Isso pode estar associado à baixa interferência na dureza do compósito por parte do carbonato de cálcio uma vez que o NC é responsável pelo aumento na dureza do material [103].

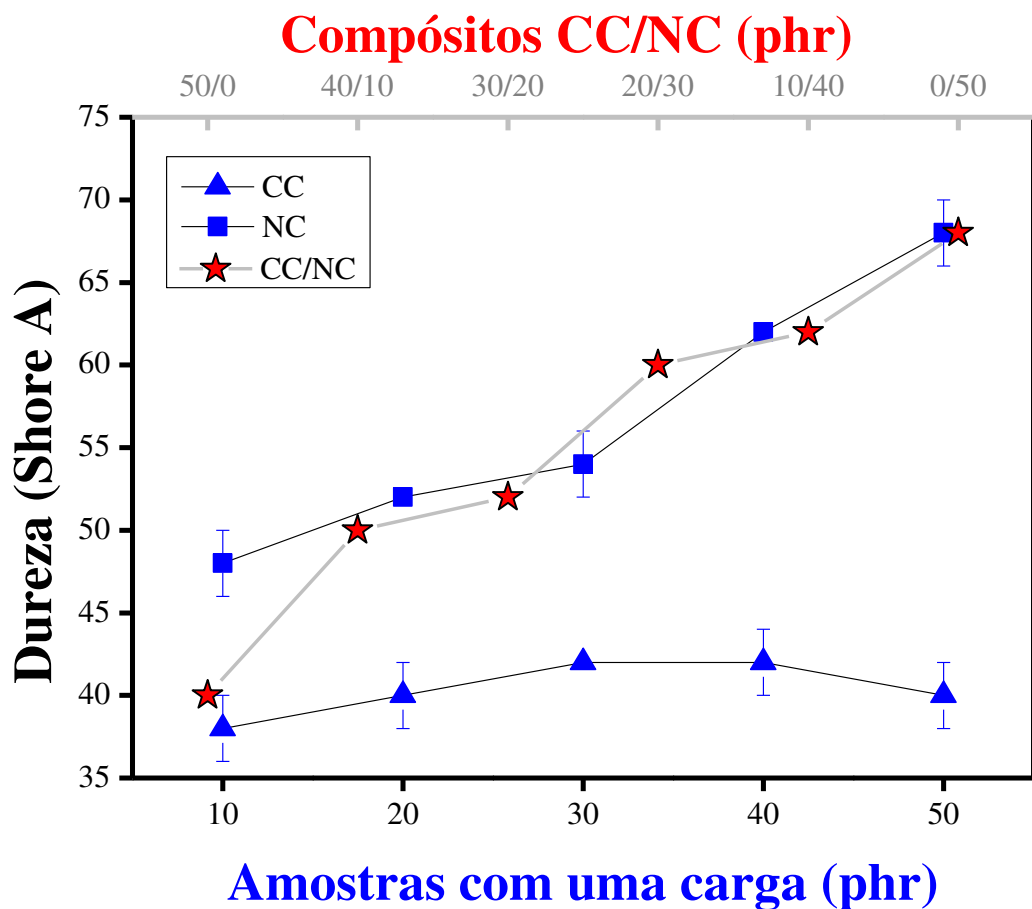


Figura 18 - Valores de dureza associando compósitos híbridos e puros produzidos.

3.3.2 Ensaio de resistência à tração

Na Figura 19 e na Tabela 5 são apresentados os dados referentes ao ensaio de resistência à tração, analisando a tensão na ruptura e a deformação dos compósitos com diferentes concentrações de $CaCO_3/NC$.

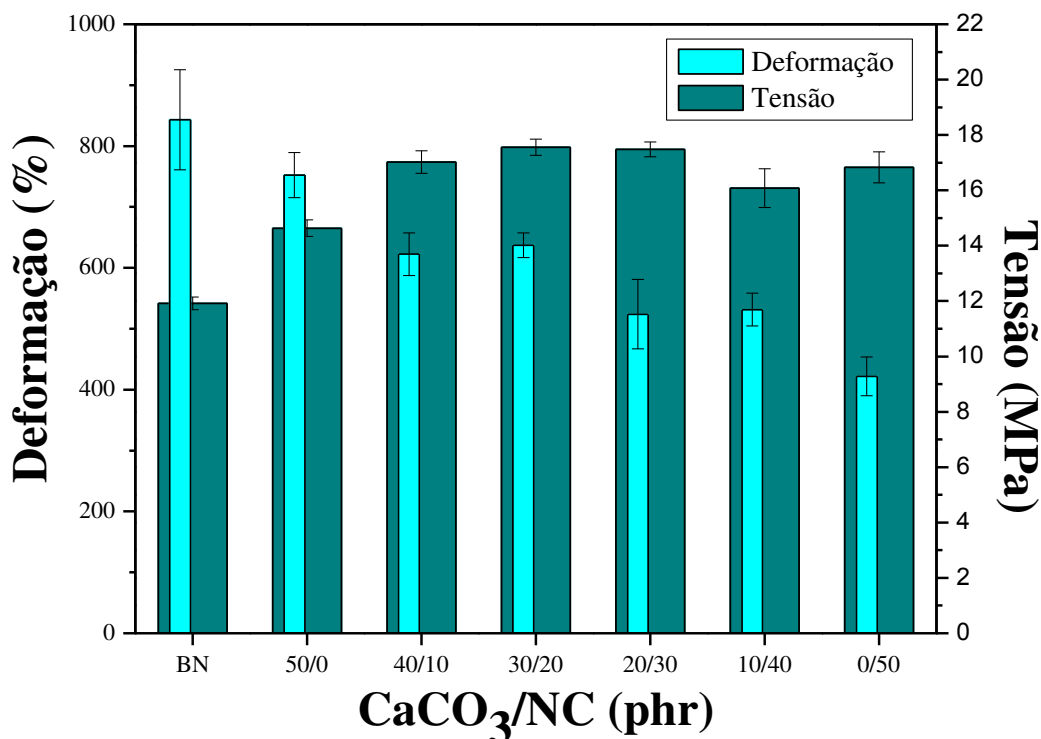


Figura 19 - Resultados do ensaio de resistência à tração.

Tabela 5 - Resultados do ensaio de resistência à tração.

Compósitos (CaCO ₃ /NC)	Deformação (%)	Tensão (MPa)
BN	843,2 ± 82	11,92 ± 0,23
CC ₅₀ /NC ₀	752,3 ± 37	14,63 ± 0,30
CC ₄₀ /NC ₁₀	622,5 ± 35	17,02 ± 0,41
CC₃₀/NC₂₀	637,1 ± 20	17,56 ± 0,29
CC ₂₀ /NC ₃₀	523,8 ± 57	17,48 ± 0,27
CC ₁₀ /NC ₄₀	531,4 ± 27	16,08 ± 0,70
CC ₀ /NC ₅₀	421,9 ± 32	16,83 ± 0,56

Podemos observar que a presença de CaCO₃ e NC gerou o reforço no compósito. O aumento da resistência está relacionado à adição de carga na matriz polimérica que restringe a movimentação dos enovelamentos característicos das cadeias [104]. Como a BN apresenta somente as ligações cruzadas produzidas pelo enxofre, a adição do carbonato de cálcio puro (CC₅₀/NC₀) gerou reforço de 23% em relação à amostra sem adição de carga. Para as amostras CC₄₀/NC₁₀, CC₃₀/NC₂₀ e CC₂₀/NC₃₀, foram as que apresentaram maiores valores de resistência à tração em relação às demais. Esse fato pode estar relacionado ao agente de acoplamento que ligou covalentemente a estrutura do carbonato de cálcio à cadeia polimérica,

aumentando a capacidade da matriz a resistir maiores tensões de tração devido a uma maior quantidade de ligações cruzadas. Ainda podemos notar que a inserção de carga nos compósitos reduz a capacidade de deformação, ou seja, aumenta a rigidez do material. Essa relação também ocorre ao relacionarmos a diminuição da concentração de carbonato de cálcio e o aumento da concentração de negro de carbono. Essa tendência é associada à maior rigidez provocada pelo NC e a uma maior restrição das cadeias poliméricas.

Na Figura 20 é possível comparar valores de tensão atingidos para as amostras com carga híbrida e puras, onde CC_{40}/NC_{10} , CC_{30}/NC_{20} e CC_{20}/NC_{30} atingiram valores de tensão na ruptura superior a amostra CC_0/NC_{50} , correspondendo a uma interação otimizada entre CC/NC, possivelmente associada à boa dispersão do carbonato de cálcio com o negro de carbono na matriz promovendo um maior número de restrições na cadeia.

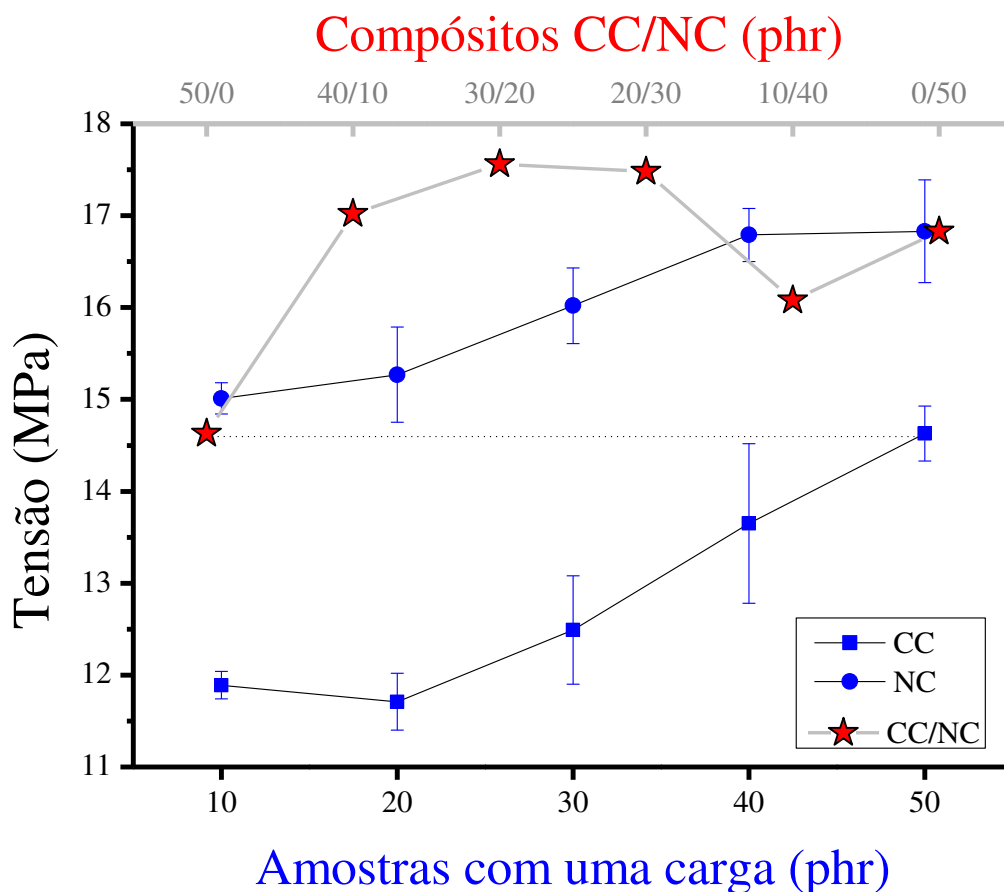


Figura 20 - Tensão na ruptura para compósitos híbridos e puros.

Os resultados indicam que, em relação à tensão nos compósitos, o CC tem maior interação com o NC quando utilizado em proporções similares, do que isoladamente como

comparado anteriormente nas amostras puras. Esta proporção similar de carga pode estar associada à quantidade de espaços vazios em que as partículas de NC e CC conseguem ocupar na matriz [105].

3.3.3 Ensaio de resistência à abrasão

Foram realizados ensaios de resistência à abrasão, segundo norma ASTM D5963 [106], com o objetivo de investigar a perda de volume dos compósitos quando submetidos ao desgaste por atrito em uma superfície altamente abrasiva.

Na Figura 21 são comparados os resultados de perda de volume em função da quantidade de CaCO_3/NC presente nos compósitos. Nota-se que a perda por abrasão diminui com a adição de carga (CaCO_3/NC), isto é, ocorre um aumento na resistência a abrasão quando comparado a borracha natural. Essa característica é associada à boa dispersão das partículas e ao reforço mecânico resultante das cargas envolvidas na matriz polimérica.

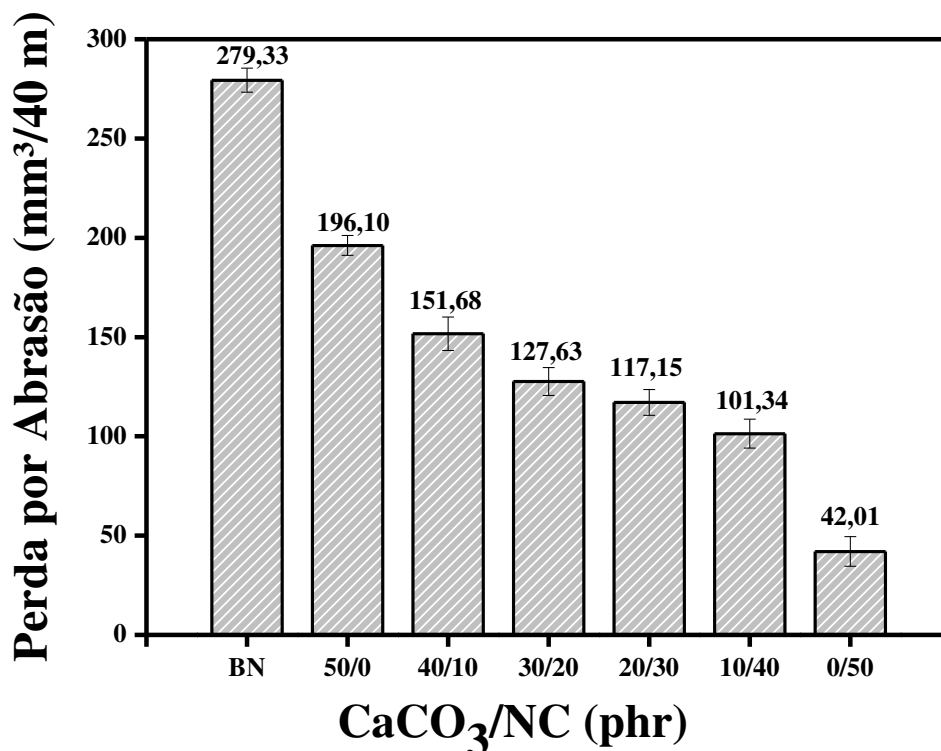


Figura 21 - Perda de massa por abrasão dos compósitos em função da concentração de carga.

Quando comparamos somente as amostras contendo cargas, é possível perceber que o compósito com 50 phr de carbonato de cálcio apresentou maior perda por abrasão. Isso ocorre

devido a esta carga proporcionar uma maior formação de agregados resultando em um maior número de pontos de tensão na estrutura da borracha, aumentando o desgaste da superfície do material. Também podemos observar que o NC apresenta maior resistência abrasiva em relação à borracha natural devido a suas propriedades reforçantes [107,108].

3.4 Comportamento térmico

3.4.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Nesta seção serão mostrados os resultados de DSC para os compósitos reticulados com enxofre para BN e para as variações de carbonato de cálcio (CaCO_3) e negro de carbono.

Na Figura 22 são mostradas as curvas de DSC dos compósitos. Todos apresentam a temperatura de transição vítrea (T_g) em torno de -60°C caracterizando-as como materiais amorfos que passam de um estado vítreo e relativamente rígido para um estado mais maleável e elástico sem provocar deformações permanentes. Como pode ser verificada pelo desnível da linha de base destas curvas. É possível observar um pico endotérmico a 100°C em todas as amostras, este pico está associado à saída de água presente nos compósitos [109,110].

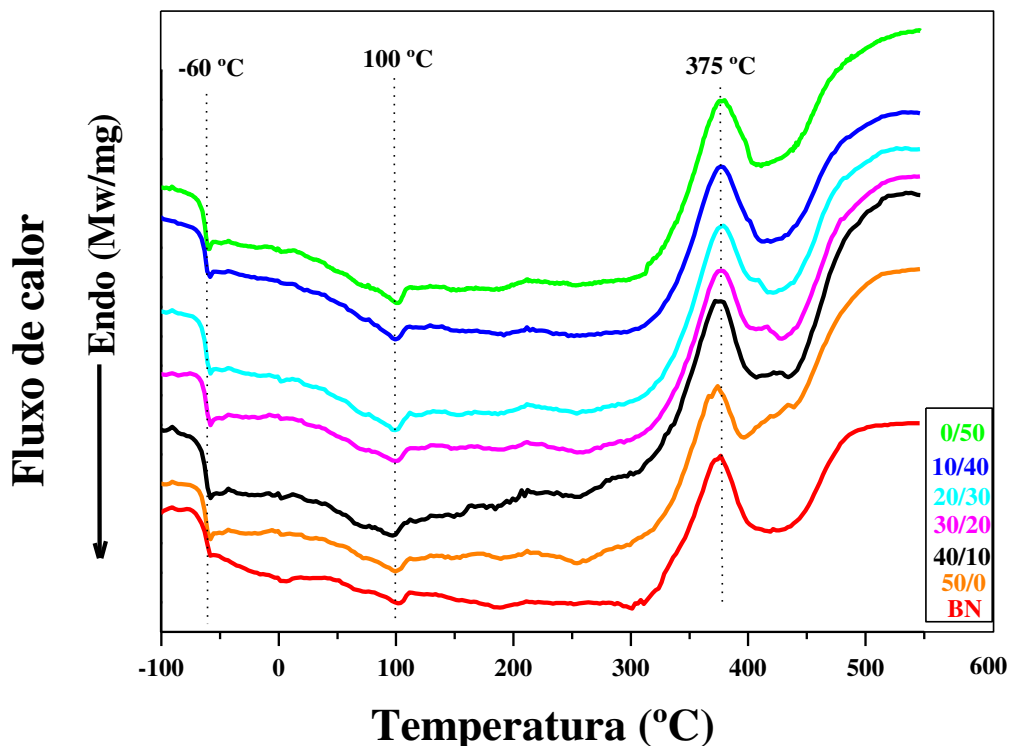


Figura 22 - Curvas de DSC dos compósitos (BN e CaCO_3/NC).

Em 375 °C são verificados picos exotérmicos em todas as curvas dos compósitos, esta reação está associada à degradação do isopreno presente na estrutura da borracha natural [111].

3.4.2 Análise termogravimétrica (TGA)

Esta análise foi realizada com o objetivo de investigar a perda de massa dos compósitos devido ao aumento da temperatura de forma controlada.

Na Figura 23 são representadas as curvas referentes às perdas de massa das amostras com e sem carga.

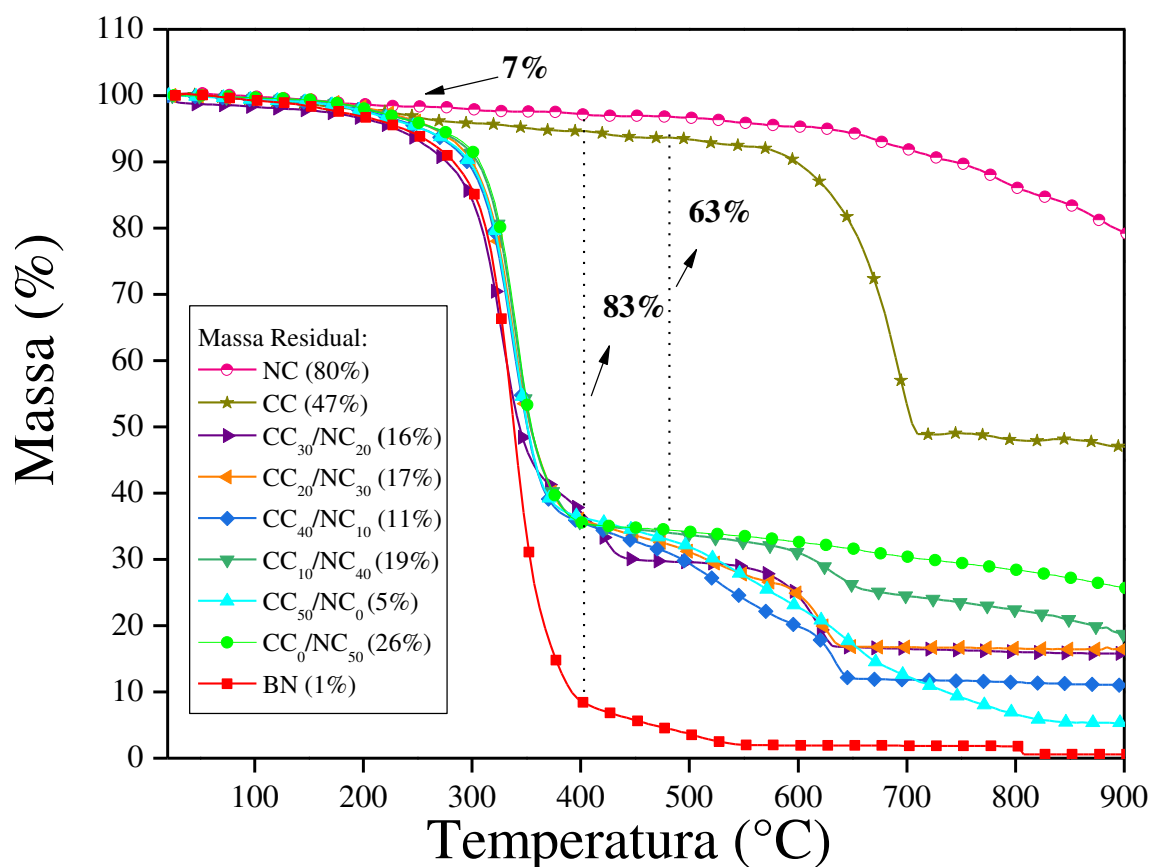


Figura 23 - Curvas de TG dos compostos com e sem carga (CaCO₃/NC).

Os compósitos com e sem carga apresentam perdas de massa em 3 etapas. A primeira com perda de aproximadamente 7% ocorre em 100°C em todos os compósitos, devido à saída

de água que está presente na estrutura da borracha. A próxima etapa ocorre perda de massa acentuada, por volta de 347°C, de 83% para BN e 63% para as amostras com carga, ambas as perdas estão relacionadas à degradação do isopreno na matriz, processo em que ocorre a cisão e degradação da cadeia com formação de radicais nas extremidades. Este evento está evidenciado na curva da primeira derivada (Figura 24) [112].

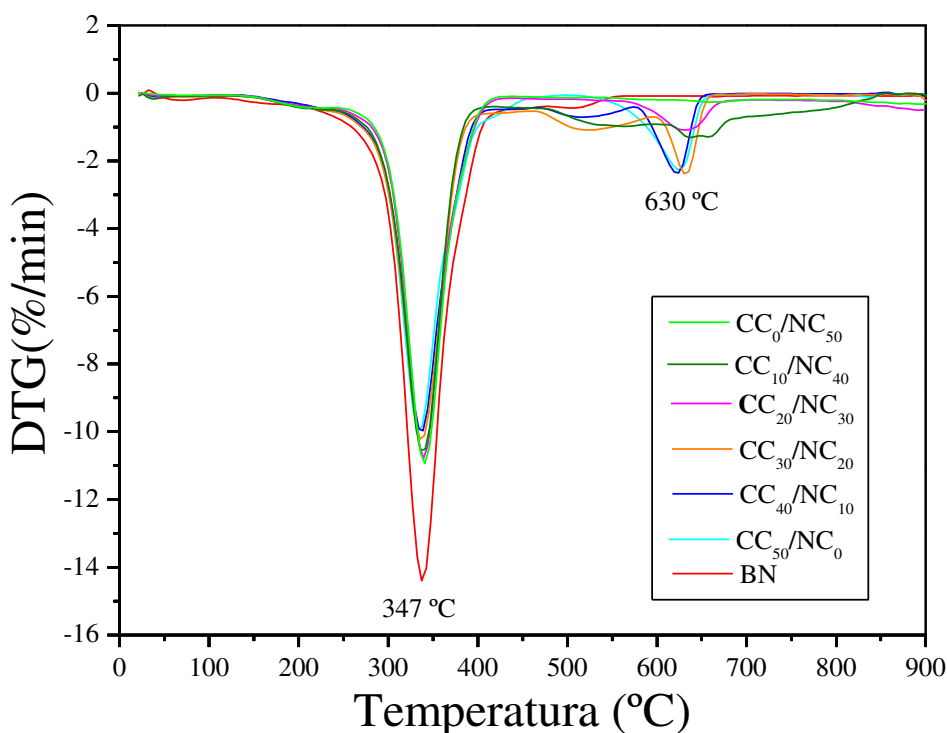


Figura 24 - Curvas de DTG dos compostos com e sem carga.

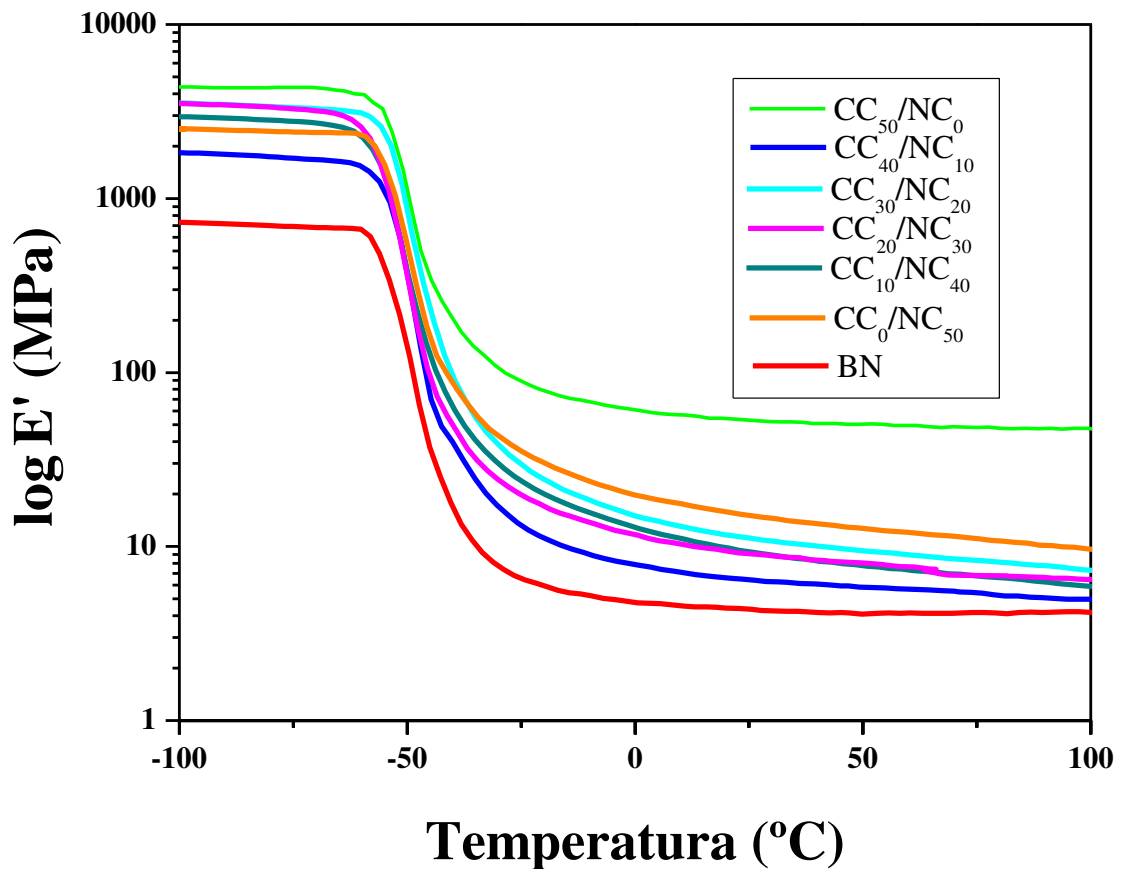
Na terceira etapa os compósitos apresentam diferentes valores de perda de massa entre as faixas de temperatura de 565 a 850 °C que estão associados à degradação do carbonato de cálcio presente nas amostras das curvas [113, 114]. As elevadas quantidades de resíduo estão associadas a materiais inorgânicos, como o óxido de cálcio (CaO) que são gerados após a degradação das cargas.

3.4.3 Análise dinâmico mecânica (DMA)

A análise de DMA foi realizada para investigar as propriedades dos compósitos quando submetidos a uma tensão periódica com frequência e temperaturas controladas.

Os valores dos módulos de armazenamento, que são a capacidade e comportamento elástico das amostras, são mostrados na Figura 25. A rigidez do compósito provocada pelo

processo de vulcanização e também a presença do carbonato cálcio e do negro de carbono são os fatores que elevam os valores do módulo de armazenamento.



Todos os compósitos sofrem redução abrupta nos valores dos módulos de armazenamento devido à temperatura de transição vítrea da matriz polimérica que ocorre a partir de -60°C . É nessa temperatura que ocorre aumento da movimentação das cadeias devido ao aumento da energia térmica no sistema em que os compósitos passam de um estado vítreo para um estado elástico proporcionando maior mobilidade das cadeias diminuindo a resposta mecânica.

Na Figura 26 são apresentadas as curvas de $\text{Tan } \delta$ dos compósitos de borracha natural com e sem carga, sendo possível notar que os compósitos com carga são os que apresentam pico de $\text{Tan } \delta$ mais baixos e alargados em relação a BN. Esta característica está associada a pouca homogeneidade da estrutura dos compósitos devido a presença das cargas, já a BN por apresentar comportamento mais elástico e maior dissipação de energia, tem o pico da TG mais alto e estreito [115,116].

As temperaturas da T_g estão deslocadas para valores maiores se comparados com os valores obtidos no DSC, isto está relacionado ao fato de o processo de transferência de calor não ser homogêneo em toda a estrutura fazendo com que a resposta mecânica sofra um atraso deslocando a transição vítrea para valores maiores.

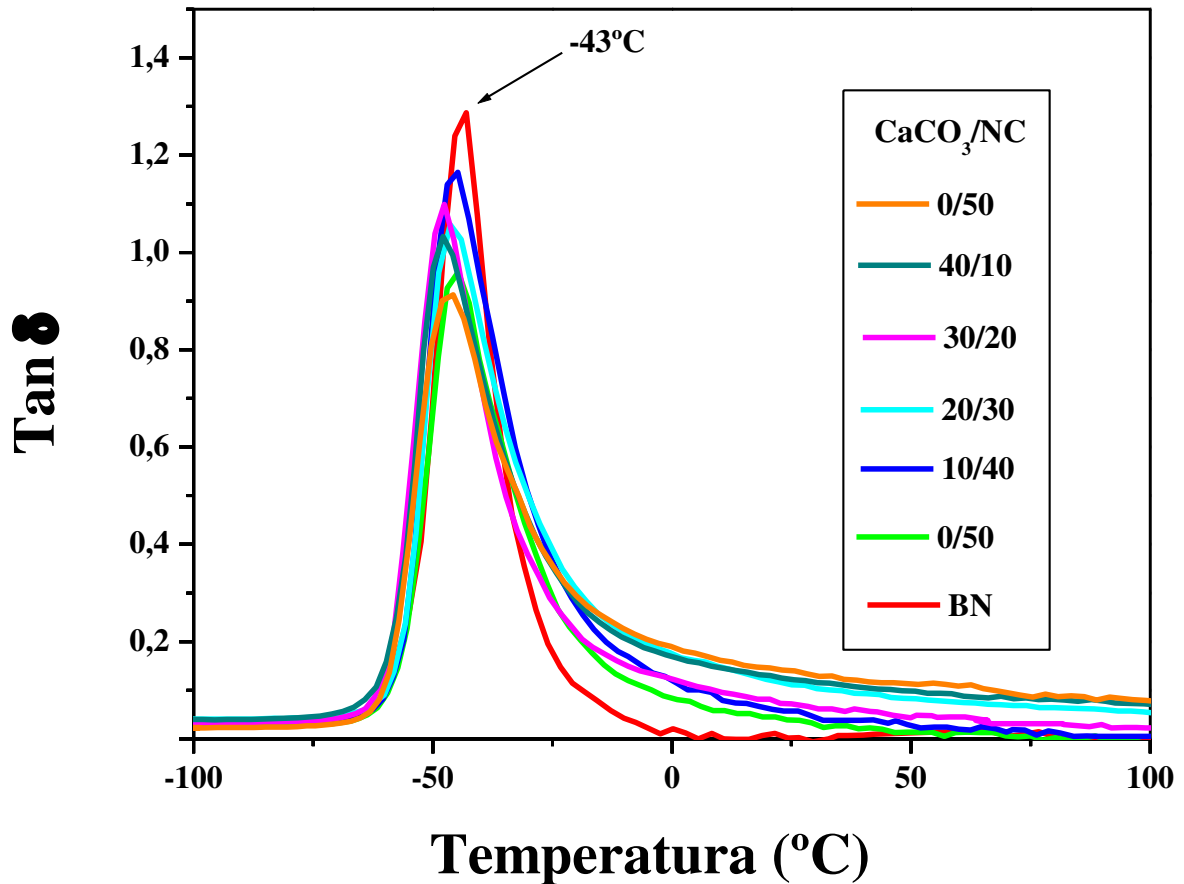


Figura 26 - Curvas de tangente de delta ($Tan \delta$) dos compósitos.

Outra contribuição para este aumento pode estar relacionada à restrição da movimentação das cadeias da matriz devido ao reforço provocado pelas cargas. Possivelmente ocorre a formação do acoplamento do carbonato de cálcio na matriz promovido pelo *Chartwell*, além do reforço promovido pelo negro de carbono [117].

CAPÍTULO 4 - CONCLUSÃO

4.1 Conclusão

Pode-se concluir que é possível inserir o CC com agente de acoplamento na borracha natural para a produção de compósitos com propriedades mecânicas adequadas para aplicação industrial. As análises de reometria, resistência à tração, perda por abrasão, DMA e dureza Shore A, mostraram que o CC gerou reforço para o compósito em relação a BN, aumentando as propriedades mecânicas, e que as amostras CC₃₀/NC₂₀ e CC₂₀/NC₃₀ apresentaram resultados satisfatórios para substituição do NC. A análise termogravimétrica pode revelar estabilidade térmica para os compósitos com cargas híbridas aprimorando propriedades térmicas dos compósitos.

As análises de FTIR revelaram que a interação entre o carbonato de cálcio + agente de acoplamento e borracha foi de natureza química onde o *Chartwell* ligou covalentemente o carbonato de cálcio a estrutura da cadeia da borracha para a formação das *crosslinks*. Também foi possível observar na análise de DSC que todos os compósitos apresentaram resultados condizentes com a literatura.

As análises de densidade de ligações cruzadas por inchamento mostraram que em relação ao sistema de reticulação, o carbonato de cálcio está reticulado a estrutura do compósito devido à presença do *Chartwell* o que revelou um aumento na densidade de ligações cruzadas gerando reforço na borracha.

De modo geral a dispersão dos agentes de reticulação e também das cargas é o fator principal para a confecção dos compósitos. A boa dispersão e interação dos aceleradores com a carga e a matriz polimérica proporcionou uma reticulação homogênea, acarretando em uma distribuição de ligações cruzadas maior e mais uniforme.

Do ponto de vista econômico e das propriedades avaliadas, considera-se a amostra CC₃₀/NC₂₀ a mais indicada para aplicação industrial, o carbonato de cálcio tratado mostrou ser uma carga alternativa para substituição do negro de carbono, gerando uma redução de até 60% na quantidade do negro de carbono.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- [1] FERREIRA, Lucas Ferreira Gonçalves et al. Desafios e Oportunidades da Produção de Seringueira em Pequenas Propriedades. **Cadernos de Agroecologia**, v. 13, n. 2, p. 9-9, 2018.
- [2] APABOR - **Associação Paulista de Produtores e Beneficiadores de Borracha**. Disponível em: <http://www.apabor.org.br/sitio/index.php>. Acessado em 08/03/2017.
- [3] ANRPC - **Association of Natural Rubber Producing Countries**. Disponível em: <http://www.anrpc.org/>. Acessado em 08/03/2017.
- [4] KOHJIYA, Shinzo. **Natural rubber: from the odyssey of the hevea tree to the age of transportation**. Smithers Rapra, 2015.
- [5] ROBERTS, Alan Dodsworth. **Natural rubber science and technology**. Oxford University Press, 1988.
- [6] WADDELL, Walter H.; EVANS, Larry R. Use of nonblack fillers in tire compounds. **Rubber chemistry and technology**, v. 69, n. 3, p. 377-423, 1996.
- [7] VALENTINI, L. et al. Synergistic effect of graphene nanoplatelets and carbon black in multifunctional EPDM nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 128, p. 123-130, 2016.
- [8] REN, Xianjie; SANCAKTAR, Erol. Use of fly ash as eco-friendly filler in synthetic rubber for tire applications. **Journal of cleaner production**, v. 206, p. 374-382, 2019.
- [9] FENG, Wengjiang et al. Correlation of filler networking with reinforcement and dynamic properties of SSBR/carbon black/silica composites. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 88, n. 4, p. 676-689, 2015.
- [10] CHOI, Sung Seen et al. Effect of filler–filler interaction on rheological behaviour of natural rubber compounds filled with both carbon black and silica. **Polymer international**, v. 52, n. 1, p. 23-28, 2003.
- [11] HEINRICH, Gert; KLÜPPEL, Manfred; VILGIS, Thomas A. Reinforcement of elastomers. **Current opinion in solid state and materials science**, v. 6, n. 3, p. 195-203, 2002.

-
- [12] CHOI, Sung Seen; NAH, Changwoon; JO, Byung Wook. Properties of natural rubber composites reinforced with silica or carbon black: influence of cure accelerator content and filler dispersion. **Polymer international**, v. 52, n. 8, p. 1382-1389, 2003.
- [13] DA ROCHA, Elisson Brum Dutra et al. Stress relaxation of nitrile rubber composites filled with a hybrid metakaolin/carbon black filler under tensile and compressive forces. **Applied Clay Science**, v. 151, p. 181-188, 2018.
- [14] YUVARAJ, P. et al. Complete replacement of carbon black filler in rubber sole with CaO embedded activated carbon derived from tannery solid waste. **Journal of Cleaner Production**, v. 170, p. 446-450, 2018.
- [15] RATTANASOM, N.; SAOWAPARK, T.; DEEPRASERTKUL, C. Reinforcement of natural rubber with silica/carbon black hybrid filler. **Polymer Testing**, v. 26, n. 3, p. 369-377, 2007.
- [16] MYERS, Richard L. **The 100 most important chemical compounds: a reference guide**. ABC-CLIO, 2007.
- [17] LIU, Y. B.; LI, L.; WANG, Q. Reinforcement of natural rubber with carbon black/nanoclay hybrid filler. **Plastics, Rubber and Composites**, v. 39, n. 8, p. 370-376, 2010.
- [18] AHMED, Khalil et al. An assessment of rice husk ash modified, marble sludge loaded natural rubber hybrid composites. **J Mater Environ Sci**, v. 4, n. 2, p. 205-16, 2013.
- [19] OSMAN, H.; ISMAIL, H.; MARIATTI, M. Comparison of reinforcing efficiency between recycled newspaper (RNP)/carbon black (CB) and recycled newspaper (RNP)/silica hybrid filled polypropylene (PP)/natural rubber (NR) composites. **Journal of reinforced plastics and composites**, v. 29, n. 1, p. 60-75, 2010.
- [20] ICIS, News. **China carbon black prices surge on supply shortage**. Disponível em: <<https://www.icis.com/resources/news/2018/03/12/10201445/china-carbon-black-prices-surge-on-supply-shortage/>>. Acessado em: 08/03/2017
- [21] FANG, Qinghong et al. Investigation of dynamic characteristics of nano-size calcium carbonate added in natural rubber vulcanizate. **Composites Part B: Engineering**, v. 60, p. 561-567, 2014.
- [22] MADE-IN-CHINA., connecting buyers with Chinese suppliers. **Wholesale Price**. Disponível em: <<https://www.made-in-china.com/price/calcium-carbonate-price.html>>.

-
- [23] KRAJEWSKA, Barbara. Urease-aided calcium carbonate mineralization for engineering applications: A review. **Journal of Advanced Research**, 2017.
- [24] ROY, Kumarjyoti et al. Silica-coated nano calcium carbonate reinforced polychloroprene rubber nanocomposites: influence of silica coating on cure, mechanical and thermal properties. **Journal of Nanostructure in Chemistry**, v. 6, n. 1, p. 15-24, 2016.
- [25] PATTON, Temple C. (Ed.). **Pigment Handbook: Characterization and physical relationships**. Wiley, 1973.
- [26] DURAND, Nicolas et al. Calcium carbonate features. In: **Interpretation of micromorphological features of soils and regoliths**. Elsevier, 2018. p. 205-258.
- [27] COUTINHO, Fernanda MB et al. **Análise do Comportamento Mecânico e Reológico de Misturas à Base de Polipropileno e Carbonato de Cálcio**. 2005.
- [28] FERREIRA, Ana Clélia Babetto. EdCDN, **Reaproveitamento e incorporação de resíduo de mármore em poliamida 66**. Revista Eletrônica de Educação e Tecnologia do SENAI-SP, v. 3, n. 5, 2009.
- [29] XU, Nai et al. Unsaturated hyperbranched polyester as a surface modifier of CaCO₃ and enhanced effect on mechanical properties of HDPE/CaCO₃ composites. **Polymers for advanced technologies**, v. 16, n. 5, p. 378-386, 2005.
- [30] MIGUEL, JJP. **Estudo comparativo das propriedades térmicas e mecânicas do polipropileno reforçado com óxido de zinco, carbonato de cálcio e talco**. 2010. **Tese de Doutorado**. Dissertação de M. Sc., CCT/FIEB, Salvador, BA, Brasil, 2010.
- [31] JESIONOWSKI, Teofil; KRYSZTAFKIEWICZ, Andrzej. Properties of highly dispersed silicas precipitated in an organic medium. **JOURNAL OF DISPERSION SCIENCE AND TECHNOLOGY**, v. 20, n. 6, p. 1609-1623, 1999.
- [32] RIPPEL, Márcia Maria et al. Borracha natural e nanocompósitos com argila. **Química nova**, 2009.
- [33] AGOSTINI, D. L. S.; CONSTANTINO, C. J. L.; JOB, Aldo Eloizo. Thermal degradation of both latex and latex cast films forming membranes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 91, n. 3, p. 703-707, 2008.
- [34] NAWAMAWAT, Kanjaneet et al. Surface nanostructure of Hevea brasiliensis natural rubber latex particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 390, n. 1-3, p. 157-166, 2011.

-
- [35] CARVALHO, Flávio A. et al. Natural membranes of *Hevea brasiliensis* latex as delivery system for *Casearia sylvestris* leaf components. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 28, n. 1, p. 102-110, 2018.
- [36] RIPPEL, Márcia Maria; PAULA LEITE, Carlos Alberto; GALEMBECK, Fernando. Elemental mapping in natural rubber latex films by electron energy loss spectroscopy associated with transmission electron microscopy. **Analytical chemistry**, v. 74, n. 11, p. 2541-2546, 2002.
- [37] RIPPEL, Márcia M. et al. Formation of calcium crystallites in dry natural rubber particles. **Journal of colloid and interface science**, v. 288, n. 2, p. 449-456, 2005.
- [38] ALVES, M. R. C. **Estudo da borracha natural para utilização em períodos de entressafra num mesmo composto**. 2004. Tese de Doutorado. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 84p.
- [39] DE OLIVEIRA CARDOSO, Gustavo et al. METODOLOGIA DE PREPARAÇÃO DE COMPÓSITOS OBTIDOS DO PERCENTUAL DENOMINADO CARVÃO PRESENTE NA CINZA DO BAGAÇO DE CANA COMO CARGA FIBROSA EM MATRIZ DE BORRACHA NATURAL. **ETIC-ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA-ISSN 21-76-8498**, v. 13, n. 13, 2017.
- [40] PERES, Augusto CC et al. Uso de DSC na determinação de parâmetros de vulcanização de látex de borracha natural. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 1, 2006.
- [41] DALL'ANTONIA, Ana C. et al. Caracterização mecânica e térmica da borracha natural formulada e vulcanizada dos clones: GT 1, IAN 873, PB 235 e RRIM 600. **Polímeros**, p. 63-71, 2009.
- [42] DA ROCHA, E. C. **Tecnologia de transformação dos elastômeros**. Centro Tecnológico de Polímeros SENAI, 2003.
- [43] MARTIN, Sandra Regina Scagliusi. **Recuperação/reciclagem de compostos de borrachas butílica e halobutílica por meio de radiação ionizante**. 2013. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- [44] GEHMAN, S. D.; MAXEY, F. S.; OGILBY, S. R. Vulcameter Determination of Best Cure. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 38, n. 4, p. 757-768, 1965.
- [45] COSTA, Helson M. da et al. Cinética de vulcanização de composições de borracha natural com incorporação de cinza de casca de arroz. **Polímeros-Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 2, p. 102-106, 2003.

-
- [46] CORAN, A.Y. Vulcanization: convencional and dynamic. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 68, p. 351-375, 1995.
- [47] BORG, E. L.; MORTON, M. **Rubber Technology**. M. Morton, v. 220, 1981.
- [48] FELISBINO, Carlos Henrique Duarte et al. DESENVOLVIMENTO DE UMA CÂMARA DE BAIXO CUSTO PARA ENVELHECIMENTO ACELERADO DE POLÍMEROS. **South American Development Society Journal**, v. 4, n. 10, p. 83-98, 2018.
- [49] ARAVANIS, Alexandros Evangelu. **Efeito do sistema de reticulação nas propriedades de compostos de borracha natural para peças de engenharia do setor automotivo. 2006.**
- [50] DATTA, R. N, *Rubber Curing Systems* (B V Flexsys). **Editorial: Shrewsbury: Smithers Rapra Pub**, v. 12, 2002.
- [51] CORAN, A. Y. Chemistry of the vulcanization and protection of elastomers: a review of the achievements. **Journal of applied polymer science**, v. 87, n. 1, p. 24-30, 2003.
- [52] AKIBA, M., HASHIM, A.S. Vulcanization and crosslinking in elastomers. **Progress in Polymer Science**, v. 22, p. 475-521, 1997.
- [53] JUNGER, D. F. C. **Análise térmica de misturas de borracha natural e polibutadieno: efeitos da razão elastomérica e da incorporação dos aditivos. 2007.** Tese de Doutorado. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil.
- [54] MARIANO, Roberta M. et al. Avaliação de bis (4-metilfenilditiocarbimato) zincato (II) de tetrabutylamônio como acelerador em composições de borracha natural. **Polímeros: Cienc. Tecnol**, v. 18, p. 297-301, 2008.
- [55] HASAN, Abu et al. Vulcanization Kinetics of Natural Rubber Based On Free Sulfur Determination. **Indonesian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 21-27, 2013.
- [56] FURTADO, Cristina RG et al. Aspectos históricos da vulcanização. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v. 13, n. 2, p. 125-129, 2003.
- [57] SARKAR, Preetom; BHOWMICK, Anil K. Sustainable rubbers and rubber additives. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 24, p. 45701, 2018.
- [58] SOARES, B. G.; OLIVEIRA, M. G. Influência do sistema de vulcanização nas propriedades da mistura NBR/EPDM. **UFRJ: Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano**, v. 12, n. 1, 2002

-
- [59] SIRQUEIRA, Alex S.; SOARES, Bluma G. O efeito de EPDM modificado com grupos mercapto ou tioacetato na cinética de vulcanização de misturas NR/EPDM. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 4, 2006.
- [60] LIN, Yong et al. The filler–rubber interface and reinforcement in styrene butadiene rubber composites with graphene/silica hybrids: a quantitative correlation with the constrained region. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 86, p. 19-30, 2016.
- [61] JOSÉ, Nadia Mamede; PRADO, L. A. S. A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 281-288, 2005.
- [62] ABDUL SALIM, Zainathul Akhmar Salim; HASSAN, Aziz; ISMAIL, Hanafi. A review on hybrid fillers in rubber composites. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 57, n. 6, p. 523-539, 2018.
- [63] MARINELLI, Alessandra L. et al. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 2, p. 92-99, 2008.
- [64] MERGENTHALER, Pieter; SCHINKEL, Arndt-Peter; TSATSARONIS, George. Application of exergoeconomic, exergoenvironmental, and advanced exergy analyses to Carbon Black production. **Energy**, v. 137, p. 898-907, 2017.
- [65] PROBST, Nicolas. Conducting carbon black. In: **Carbon Black**. Routledge, 2018. p. 271-288.
- [66] LIU, Xianhu et al. Shear-induced rheological and electrical properties of molten poly (methyl methacrylate)/carbon black nanocomposites. **Composites Part B: Engineering**, v. 164, p. 37-44, 2019.
- [67] LIN, Yong et al. The filler–rubber interface and reinforcement in styrene butadiene rubber composites with graphene/silica hybrids: a quantitative correlation with the constrained region. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 86, p. 19-30, 2016.
- [68] ZEDLER, Łukasz et al. Preparation and characterization of natural rubber composites highly filled with brewers' spent grain/ground tire rubber hybrid reinforcement. **Composites Part B: Engineering**, v. 145, p. 182-188, 2018.
- [69] MOHAMED, Rahmah et al. Physical and morphological properties of filled calcium carbonate/kenaf fibre/rice husk polypropylene hybrid composite. In: **AIP Conference Proceedings**. AIP Publishing, 2018. p. 050003.

-
- [70] KRAINOI, Apinya et al. Effect of carbon nanotubes decorated with silver nanoparticles as hybrid filler on properties of natural rubber nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 13, p. 47281, 2019.
- [71] SATTAYANURAK, Suppachai et al. Effect of Silane Coupling Agent Loading on the Properties of Silica/Carbon Black-Reinforced Natural Rubber Tire Compounds. In: **8th International Polymer Conference of Thailand**, PCT 2018. 2018.
- [72] DEARMITT, Chris; ROTHON, Roger. Dispersants and coupling agents. In: **Applied Plastics Engineering Handbook**. William Andrew Publishing, 2017. p. 501-516.
- [73] RAUT, Prasad et al. Exploiting arene-perfluoroarene interactions for dispersion of carbon black in rubber compounds. **Polymer**, v. 148, p. 247-258, 2018.
- [74] VALENTINI, L. et al. Nitrile butadiene rubber composites reinforced with reduced graphene oxide and carbon nanotubes show superior mechanical, electrical and icephobic properties. **Composites Science and Technology**, v. 166, p. 109-114, 2018.
- [75] REN, Xianjie; SANCAKTAR, Erol. Use of fly ash as eco-friendly filler in synthetic rubber for tire applications. **Journal of cleaner production**, v. 206, p. 374-382, 2019.
- [76] DA ROCHA, Elisson Brum Dutra et al. Stress relaxation of nitrile rubber composites filled with a hybrid metakaolin/carbon black filler under tensile and compressive forces. **Applied Clay Science**, v. 151, p. 181-188, 2018.
- [77] REN, Xianjie; SANCAKTAR, Erol. Use of fly ash as eco-friendly filler in synthetic rubber for tire applications. **Journal of cleaner production**, v. 206, p. 374-382, 2019.
- [78] ASTM 3182 Practice for Rubber--Materials, Equipment, and Procedures for Mixing Standard Compounds and Preparing Standard Vulcanized Sheets. **ASTM International**; 2010.
- [79] American Society for Testing and Materials (ASTM). “**ASTM D 2084 – 01 Standard Test Method for Rubber Property—Vulcanization Using Oscillating Disk Cure Meter**”USA. Disponível em: <http://file.yizimg.com/175706/2012010818310765.pdf>. Acessado em 12/03/2017.
- [80] VIEYRES, Arnaud et al. Sulfur-Cured Natural Rubber Elastomer Networks: Correlating Cross-Link Density, Chain Orientation, and Mechanical Response by Combined Techniques. **Macromolecules**, v. 46, n. 3, p. 889-899, 2013.

-
- [81] FLORY, Paul J.; REHNER JR, John. Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks II. Swelling. **The Journal of Chemical Physics**, v. 11, p. 521, 1943.
- [82] **ASTM 2240**. Test Method for Rubber Property – Durometer Hardness. ASTM International; 2010.
- [83] FRÖHLICH, J.; NIEDERMEIER, W.; LUGINSLAND, H.-D. The effect of filler–filler and filler–elastomer interaction on rubber reinforcement. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 36, n. 4, p. 449-460, 2005.
- [84] ASTM D 412 - **Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers--Tension**. ASTM International; 2013.
- [85] ASTM 5963 **Test Method for Rubber Property - Abrasion Resistance (Rotary Drum Abrader)**. ASTM International; 2010.
- [86] FERNANDEZ, S. S.; KUNCHANDY, S. Effect of nano CaCO₃ as a filler and linseed oil as an extender on the cure and mechanical properties of natural rubber vulcanizates. **Orient. J. Chem**, v. 29, p. 219-226, 2013.
- [87] MOTTAGHI M, Khorasani SN, Esfahany MN, Farzadfar A, Talakesh M. Comparison of the effect of nano ZnO and conventional grade ZnO on the cross-linking densities of NR/BR and NR/SBR blends. **Journal of Elastomers and Plastics**, v 44, p. 443–451, 2012.
- [88] BEZERRA, Alexandre et al. Efeito do óleo de linhaça e do óleo de amendoim sobre a vulcanização da borracha natural (NR). Parte I: modelo generalizado. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 3, 2013.
- [89] NABIL, H.; ISMAIL, H.; AZURA, A. R. Compounding, mechanical and morphological properties of carbon-black-filled natural rubber/recycled ethylene-propylene-diene-monomer (NR/R-EPDM) blends. **Polymer Testing**, v. 32, n. 2, p. 385-393, 2013.
- [90] DE, Sadhan K.; WHITE, Jim R. (Ed.). **Rubber technologist's handbook**. iSmithers Rapra Publishing, 2001.
- [91] SOH, M. S.; YAP, Adrian UJ. Influence of curing modes on crosslink density in polymer structures. **Journal of dentistry**, v. 32, n. 4, p. 321-326, 2004.
- [92] SRICHAN, Sansanee; PRASERTSRI, Sarawut. Influence of accelerator/sulfur ratio on mechanical properties and thermal resistance of natural rubber containing hybrid fillers. In: **Key Engineering Materials**. Trans Tech Publications, 2017. p. 300-304.

-
- [93] NAKANISHI, Erika Yukari et al. Formaldehyde-free particleboards using natural latex as the polymeric binder. **Journal of cleaner production**, v. 195, p. 1259-1269, 2018.
- [94] CHERIAN, E. et al. Microbial degradation of natural rubber latex by a novel species of *Bacillus* sp. SBS25 isolated from soil. **Int. J. Environ. Res**, v. 3, n. 4, p. 599-604, 2009.
- [95] LI, Zhen; WANG, Yunxia; FU, Zhengting. Preparation and Characterization of Superfine Calcium Carbonate In-situ Modification of Ramie Fiber. In: **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. IOP Publishing, 2018. p. 012117.
- [96] VELÁSQUEZ, Sandra M. et al. Caracterización y evaluación del tiempo de vulcanización de caucho natural colombiano obtenido de tres variedades clonales de *hevea brasiliensis*. **Ingeniería y Competitividad**, v. 16, n. 2, p. 225-233, 2014.
- [97] NALLASAMY, P.; MOHAN, S. Vibrational spectra of cis-1, 4-polyisoprene. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 29, n. 1; PART A, p. 17-26, 2004.
- [98] CABRERA, Flávio C. et al. Green synthesis of gold nanoparticles with self-sustained natural rubber membranes. **Journal of Nanomaterials**, v. 2013, p. 110, 2013.
- [99] GUNASEKARAN, S.; ANBALAGAN, G.; PANDI, S. Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure. **Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering**, v. 37, n. 9, p. 892-899, 2006.
- [100] REIG, F. Bosch; ADELANTADO, JV Gimeno; MORENO, MCM Moya. FTIR quantitative analysis of calcium carbonate (calcite) and silica (quartz) mixtures using the constant ratio method. Application to geological samples. **Talanta**, v. 58, n. 4, p. 811-821, 2002.
- [101] DA ROCHA, Elisson Brum Dutra et al. Stress relaxation of nitrile rubber composites filled with a hybrid metakaolin/carbon black filler under tensile and compressive forces. **Applied Clay Science**, v. 151, p. 181-188, 2018.
- [102] RAO, Shiva et al. Mechanical and thermal properties of carbon black reinforced natural rubber/polyvinyl alcohol fully- interpenetrating polymer networks. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 24, p. E21-E29, 2018.
- [103] RAO, Shiva et al. Mechanical and thermal properties of carbon black reinforced natural rubber/polyvinyl alcohol fully- interpenetrating polymer networks. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 24, p. E21-E29, 2018.

-
- [104] YAHYA, YS Rohana; AZURA, A. R.; AHMAD, Z. Effect of curing systems on thermal degradation behaviour of natural rubber (SMR CV 60). **Journal of Physical Science**, v. 22, n. 2, p. 1-14, 2011.
- [105] FRÖHLICH, J.; NIEDERMEIER, W.; LUGINSLAND, H.-D. The effect of filler–filler and filler–elastomer interaction on rubber reinforcement. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 36, n. 4, p. 449-460, 2005.
- [106] ASTM 5963 Test Method for Rubber Property--Abrasion Resistance (Rotary Drum Abrader). **ASTM International**; 2010.
- [107] RATTANASOM, N.; PRASERTSRI, S.; RUANGRITNUMCHAI, T. **Reinforcement of natural rubber with silica/carbon black hybrid filler**. *Polymer Testing*, v.26, p.369–377, 2007.
- [108] KISS A, FEKETE E, PUKAŃSZKY B. **Aggregation of CaCO₃ particles in PP composites: Effect of surface coating**. *Composites Science and Technology*, v.67, p.1574-1583, 2007.
- [109] ŠEBENIK, Urška; ZUPANČIČ VALANT, Andreja; KRAJNC, Matjaž. **Investigation of rubber–rubber blends miscibility**. *N*, v. 46, n. 11, p. 1649-1659, 2006.
- [110] ON, Ng Kui et al. Thermal and mechanical behavior of natural rubber latex silica aerogel film. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 124, n. 4, p. 3108-3116, 2012.
- [111] LI, Xiang; DENG, Xiao-Qing; DONG, Chao. Effect of Temperature on Devulcanization of Waste Sidewall Rubber by Supercritical Ethanol. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, n. 10, p. 2169-2179, 2018.
- [112] STEPHEN, Ranimol et al. Thermal stability and ageing properties of sulphur and gamma radiation vulcanized natural rubber (NR) and carboxylated styrene butadiene rubber (XSBR) latices and their blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 8, p. 1717-1725, 2006.
- [113] WU, Guohua et al. Preparation of ultrafine calcium carbonate particles with micropore dispersion method. **Powder technology**, v. 172, n. 2, p. 82-88, 2007.
- [114] LI, Xiang-Guo et al. Decomposition kinetic characteristics of calcium carbonate containing organic acids by TGA. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S2534-S2538, 2017.

-
- [115] RAJASEKAR, R. et al. Development of nitrile butadiene rubber–nanoclay composites with epoxidized natural rubber as compatibilizer. **Materials & Design**, v. 30, n. 9, p. 3839-3845, 2009.
- [116] DAS, Amit et al. Nanocomposites based on chloroprene rubber: effect of chemical nature and organic modification of nanoclay on the vulcanizate properties. **European Polymer Journal**, v. 44, n. 11, p. 3456-3465, 2008.
- [117] VISAKH, P. M. et al. Crosslinked natural rubber nanocomposites reinforced with cellulose whiskers isolated from bamboo waste: processing and mechanical/thermal properties. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 43, n. 4, p. 735-741, 2012.