



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“Júlio de Mesquita Filho”

Departamento de Física e Química

Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**Caracterização das propriedades mecânicas,
térmicas e elétricas de nanocompósito de borracha
natural vulcanizada com nanotubo de carbono de
paredes múltiplas**

DIEGO SILVA DE MELO



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“Júlio de Mesquita Filho”

Departamento de Física e Química

Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**Caracterização das propriedades mecânicas,
térmicas e elétricas de nanocompósito de borracha
natural vulcanizada com nanotubo de carbono de
paredes múltiplas**

DIEGO SILVA DE MELO

Discente

Prof. Dr. Michael Jones da Silva

Orientador

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” Faculdade de Engenharia – Campus de Ilha Solteira, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Michael Jones da Silva.

ILHA SOLTEIRA

2023

FICHA CATALOGRÁFICA
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

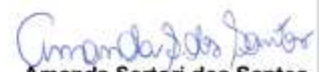
Melo, Diego Silva de.
M528c Caracterização das propriedades mecânicas, térmicas e elétricas de nanocompósito de borracha natural vulcanizada com nanotubo de carbono de paredes múltiplas / Diego Silva De Melo. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2023
125 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Ciência e Engenharia Dos Materiais, 2023

Orientador: Michael Jones da Silva

Inclui bibliografia

1. Borracha natural. 2. MWCNT. 3. Nanocompósito condutor. 4. Sensor piezoresistivo.


Amanda Sertori dos Santos
Bibliotecária - CRB/8-9001
Seção Técnica de Referência, Atendimento ao
Usuário e Documentação
Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITO CONDUTOR DE BORRACHA NATURAL VULCANIZADA COM MWCNT VISANDO APLICAÇÃO COMO SENSOR PIEZORESISTIVO

AUTOR: DIEGO SILVA DE MELO

ORIENTADOR: MICHAEL JONES DA SILVA

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais, área: Ciência e Engenharia dos Materiais pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. MICHAEL JONES DA SILVA (Participação Presencial)
Departamento de Engenharia / Faculdade de Engenharia e Ciências - UNESP

Prof. Dr. JOSUÉ MARTINS GONÇALVES (Participação Presencial)
Departamento de Química Fundamental / Universidade de São Paulo - USP

Prof. Dr. RENIVALDO JOSE DOS SANTOS (Participação Virtual)
Departamento de Engenharia / Faculdade Engenharia e Ciências - UNESP



Ilha Solteira, 19 de maio de 2023

*A todos que conquistaram mais uma chance.
Apenas mais um sobrevivente da COVID-19.
Grato por mais uma oportunidade!*

A minha família...
minha base, meu alicerce.

AGRADECIMENTOS

É com grande satisfação, gratidão e humildade que dedico este momento para expressar o quanto sou grato a todos que estiveram ao meu lado e contribuíram, direta e indiretamente, durante essa jornada para a realização deste trabalho que foi a dissertação.

Primeiramente, agradeço imensamente ao meu orientador (Michael), pela orientação, paciência e orientações valiosas ao longo de todo o processo, não foram apenas orientações relacionadas ao meio acadêmico, mas também sobre tiveram lições de vida. Sua experiência e dedicação foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho. Sou grato por todas as discussões produtivas, revisões minuciosas e pelo tempo generosamente dedicado a me auxiliar.

Agradecer aos meus amigos (Lorayne, Emili, Dayane, Douglas) e familiares (Pai Ary, Mãe Nena, Irmão Vinícius e Irmão Fabrício), que estiveram ao meu lado durante todo o percurso acadêmico, oferecendo apoio e encorajamento. Seus gestos de carinho e palavras de incentivo foram essenciais para superar os desafios e me manter motivado.

Também quero expressar minha gratidão aos meus amigos de pesquisa e colaboradores (Carlos, Jane, Josi, Luiz e Gabriela), com quem tive o prazer de compartilhar ideias, trocar conhecimentos e vivenciar momentos enriquecedores que agregaram na elaboração deste trabalho. Nossas conversas e troca de ideias colaboraram e contribuíram significativamente para o aprimoramento deste trabalho. Cada um de vocês desempenhou um papel importante na minha jornada acadêmica.

Gostaria de estender meu agradecimento aos membros da banca (Josué e Renivaldo), pela disponibilidade em avaliar e contribuir para o aprimoramento deste trabalho. Agradeço pela oportunidade de receber suas críticas construtivas e sugestões, que certamente contribuíram para elevar a qualidade desta dissertação.

Por fim, a todos vocês, meu profundo agradecimento por terem acreditado em mim e por terem sido parte integral deste projeto. Sem a colaboração de cada um, essa conquista não seria possível. Sintam-se abraçados e valorizados, pois cada um teve um papel fundamental em minha trajetória acadêmica.

Com gratidão,

Diego.

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

Tendo em vista que o compósito BNV/MWCNT exposto nesta pesquisa possui potencial de ser empregado como sensor, dispositivo de blindagem de radiação eletromagnética e dissipador eletrostático, tais potenciais aplicações podem ser implementadas em diversas áreas. Os dispositivos de blindagem de radiação eletromagnética possuem grande importância, pois contribuem para salvar vidas e equipamentos contra possíveis efeitos prejudiciais da exposição à radiação eletromagnética. Em certas circunstâncias, a exposição prolongada à radiação eletromagnética pode comprometer a saúde. Exemplos dessas situações incluem trabalhos em ambientes de alta frequência, como em estações de rádio, torres de telefonia celular ou equipamentos de radar. Em outras aplicações, a exposição à radiação eletromagnética pode causar interferências eletromagnéticas em equipamentos eletrônicos sensíveis, como em sistemas de comunicação, equipamentos médicos e eletrônicos de controle. Ao fazer uso de dispositivos de blindagem de radiação eletromagnética, torna-se possível proteger pessoas e equipamentos desses efeitos adversos, o que eleva a segurança e a confiabilidade das aplicações. Em aplicações médicas, dispositivos de blindagem são empregados para evitar interferências de outros equipamentos em máquinas de diagnóstico, como ressonância magnética. Em aplicações militares, a blindagem de radiação eletromagnética pode ser usada para proteger equipamentos de comunicação e outras tecnologias militares sensíveis. Além disso, existem sensores de pressão e deformação, que são produzidos por materiais poliméricos condutores e nanomateriais que podem ser usados para fabricar sensores de pressão e deformação. Esses sensores são utilizados em várias aplicações, como medição de pressão em dispositivos médicos, monitoramento de pressão em pneus de veículos, detecção de forças em robótica, interfaces homem-máquina sensíveis ao toque e sensores de vibrações e rachaduras em estruturas. Enfim, tais aplicações possuem suma importância para garantir a segurança e a confiabilidade em uma ampla variedade de aplicações e setores da sociedade, tais como civil, militar e científico.

POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

Considering that the NR/MWCNT composite presented in this research has the potential to be employed as a sensor, electromagnetic radiation shielding device, and electrostatic dissipater, such potential applications can be implemented in various areas. Electromagnetic radiation shielding devices are of great importance as they contribute to safeguarding individuals and equipment against possible harmful effects of electromagnetic radiation exposure. In certain circumstances, prolonged exposure to electromagnetic radiation can compromise health. Examples of such situations include working in high-frequency environments, such as radio stations, cellphone towers, or radar equipment. In other applications, exposure to electromagnetic radiation can cause electromagnetic interference in sensitive electronic equipment, such as communication systems, medical equipment, and control electronics. By using electromagnetic radiation shielding devices, it becomes possible to protect individuals and equipment from these adverse effects, thereby enhancing the safety and reliability of the applications. In medical applications, shielding devices are employed to prevent interference from other equipment in diagnostic machines, such as magnetic resonance imaging. In military applications, electromagnetic radiation shielding can be used to protect communication equipment and other sensitive military technologies. Additionally, there are pressure and strain sensors produced by conductive polymer materials and nanomaterials that can be used to manufacture pressure and strain sensors. These sensors are used in various applications, such as pressure measurement in medical devices, tire pressure monitoring in vehicles, force detection in robotics, touch-sensitive human-machine interfaces, and vibration and crack sensors in structures. In summary, these applications are of paramount importance in ensuring safety and reliability in a wide range of societal sectors, including civil, military, and scientific domains.

RESUMO

Os materiais poliméricos são altamente valorizados pela sociedade devido às suas notáveis propriedades mecânicas, leveza, moldabilidade e economia. Quando combinados com outros materiais, os polímeros podem formar compósitos que ampliam sua gama de aplicações. Neste sentido, o presente estudo tem como objetivo a preparação de um nanocompósito polimérico condutor em borracha natural (BN) com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT). Para produzir os nanocompósitos, mantiveram-se fixas as quantidades de BN e agentes vulcanizantes, variando-se apenas as quantidades de MWCNT (de 1 a 7 phr). Após obter os nanocompósitos vulcanizados BNV/MWCNT por prensagem a 150 °C, eles foram submetidos a análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV), mecânicas (tensão-deformação), termogravimétricas (TG/DTG) e elétricas (análise elétrica em regime de corrente contínua e alternada). Por meio das imagens de MEV, verificou-se boa dispersão do nanomaterial, devido ao padrão homogêneo do MWCNT na matriz BNV. Nos estudos de condutividade elétrica dc (σ_{dc}), observou-se a transição isolante-condutor em uma concentração de MWCNT entre 2 e 3 phr, com o limiar de percolação determinado em 2,7 phr. A análise de espectroscopia de impedância foi realizada na faixa de frequência entre 0,01 Hz até 1 MHz. Foi possível observar que as amostras apresentaram comportamento dependente da frequência, principalmente para altas frequências, característico de sólidos desordenados. Para as amostras com concentrações de MWCNT acima do limiar de percolação, a parte real da condutividade $\sigma'(f)$ demonstrou duas regiões bem definidas, uma independente da frequência e outra dependente. Por outro lado, as amostras com concentrações de MWCNT abaixo do limiar de percolação apresentaram alterações na condutividade $\sigma'(f)$, sendo que o comportamento dependente da frequência foi observado em toda a faixa de frequência estudada. Na análise mecânica dos ensaios de resistência à tração, observou-se que, à medida que a quantidade de MWCNT aumentou na matriz BNV, o material tornou-se mais rígido, com uma redução no valor da deformação no momento da ruptura. As análises térmicas mostraram que as amostras, independente da concentração de MWCNT, apresentaram comportamento térmico semelhante, com a maior taxa de decomposição ocorrendo entre 300-450 °C devido à decomposição das ligações isoprenas da BN. Por fim, as análises piezoresistivas foram realizadas *in situ*, onde uma corrente dc foi aplicada nas amostras durante um ciclo de tensão mecânica. Observou-se que as amostras com valores superiores a 2 phr de MWCNT exibiram excelentes propriedades piezoresistivas, o que as habilita como possível aplicação em sensores piezoresistivos. Ademais, a possibilidade de obter um nanocompósito condutor com um baixo limiar de percolação o torna adequado para aplicações como sensores, mantas antiestáticas e dispositivos de blindagem de radiação eletromagnética.

Palavras chave: Borracha Natural, MWCNT, Nanocompósito condutor, sensor piezoresistivo.

ABSTRACT

Polymeric materials are highly valued by society due to their outstanding mechanical properties, light weight, moldability, and cost effectiveness. When polymers are combined with other materials, composites can be formed that have a wide range of applications. The present study aims to prepare a conductive polymeric nanocomposite in natural rubber (BN) containing multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs). The amounts of BN and vulcanizing agents were kept constant during the production of nanocomposites, while only the amounts of MWCNTs were varied (from 1 to 7 phr). A variety of analyses were conducted including scanning electron microscopy (SEM), mechanical (stress-strain), thermogravimetric (TG/DTG) and electrical (direct current and alternating current) analyses after the vulcanized BNV/MWCNT nanocomposites had been pressed at 150 °C. As shown in the SEM images, there was a good dispersion of the nanoparticles due to the homogenous pattern of MWCNT in the matrix of BNV. During dc electrical conductivity studies, the insulator-conductor transition was observed at MWCNT concentrations between 2 and 3 phr, with the percolation threshold obtainable at 2.7 phr. The impedance spectroscopy analysis was conducted between 0.01 Hz and 1 MHz. A frequency-dependent behavior was observed in the samples, especially at high frequencies, which is characteristic of disordered solids. With samples containing MWCNT concentrations above the percolation threshold, the real part of the conductivity curve had two well-defined regions, one independent of frequency and the other dependent on frequency. A frequency-dependent behavior was observed in samples with MWCNT concentrations below the percolation threshold, and this behavior was observed across the wide frequency range studied. Mechanical analysis of tensile strength tests revealed that the stiffening of the material occurred as the amount of MWCNTs in the BNV matrix increased, resulting in a reduction in strain at rupture. According to the thermal analysis, the samples behaved similarly regardless of the concentration of MWCNTs, with the highest decomposition rate occurring between 300-450 °C due to the breakdown of the BN isoprene bonds. In addition, piezoresistive tests were performed *in situ* using a dc current applied during a tensile cycle on the samples. Samples with values greater than 2 phr of MWCNT displayed excellent piezoresistive characteristics, which qualify them for use as piezoresistive sensors. Furthermore, the possibility of obtaining conductive nanocomposite with a low percolation threshold makes it ideal for applications such as sensors, antistatic blankets and electromagnetic radiation shields.

Keywords: Natural Rubber, MWCNT, Conductive nanocomposite, Piezoresistive sensor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química cis-1,4-poliisopreno.....	29
Figura 2 - Esquema do emaranhamento para borracha natural não-vulcanizada e vulcanizada.	33
Figura 3 - Classificação dos enchimentos de acordo com o tamanho médio da partícula	36
Figura 4 - Representação esquemática de diferentes alótropos de carbono: a) grafite; b) diamante; c) fulereno; d) nanotubo de carbono de parede simples; e) nanotubo de carbono de parede múltipla; f) grafeno.	38
Figura 5 - Conectividades para um compósito bifásico (*As setas indicam as direções conectadas).	39
Figura 6 - Esquema de formação de um material compósito.	40
Figura 7 - Fases de um compósito reforçado com fibra.	41
Figura 8 - Esquema de classificação dos vários tipos de compósitos.	42
Figura 9 - Representação das coordenadas retangulares do vetor planar da impedância Z	45
Figura 10 - Componentes, real e imaginária, da impedância complexa (Z^*) para um circuito RC em série	47
Figura 11 - Componentes, real e imaginária, da impedância complexa (Z^*) para um circuito RC em paralelo	48
Figura 12 - Misturador aberto de rolos da marca Makintec. (a) BNV sem carga (goma referência), (b) nanocompósito BNV/MWCNT e (c) goma e amostras do nanocompósitos BNV/MWCNT.	53
Figura 13 - Procedimento da elaboração do nanocompósito.....	55
Figura 14 - Curva reométrica característica de compostos de BN	56
Figura 15 - Ilustração da amostra (a) sem MWCNT e (b) com MWCNT.	60
Figura 16 - Os equipamentos que realização os testes de piezoresistividade: (1) Equipamento Universal de Ensaio modelo WDW-30E, (2) Fonte Keithley modelo 2611 e (3) computador para aquisição de dados.	61
Figura 17 - Fita de metal envolvida por um material isolante entre a máquina universal de tensão-deformação e o eletrodo.....	62
Figura 18 - Curvas reométricas dos compostos de BN vulcanizados com enxofre.	64
Figura 19 - Micrografias capturadas pelo MEV do compósito BNV/MWCNT (a) 1phr de MWCNT, (b) 5phr de MWCNT e (c) 7phr de MWCNT	67

Figura 20 - Imagens do compósito BNV/MWCNT todas com a escala de 10 μm (a) 1phr de MWCNT, (b) 5phr de MWCNT e (c) 7phr de MWCNT	68
Figura 21 - Curva de TG e DTG da (a) BN não vulcanizada e (b) BN vulcanizada.....	69
Figura 22 - Curvas de TG da BN; BNV; BNV-MWCNT 1,2,3,4,5 e 7 phr.....	71
Figura 23 - Curvas DTG da BN; BNV; BNV-MWCNT 1,2,3,4,5 e 7 phr.....	73
Figura 24 - Curvas de módulo de armazenamento (E') da BNV e BNV-MWCNT com variadas concentrações de cargas.	75
Figura 25 - Curvas de tangente de delta ($\tan \delta$) da BNV e BNV-MWCNT com variadas concentrações de cargas.....	76
Figura 26 - Curva de tensão-deformação das amostras da matriz BNV e do nanocompósito BNV/MWCNT – 1 a 5 e 7phr.	78
Figura 27 - Curva da condutividade dc do compósito BNV/MWCNT em função da quantidade em massa de MWCNT introduzido na matriz polimérica da BN	81
Figura 28 – Ilustração demonstrando como o limiar da percolação pode ser determinado para um compósito usando o gráfico da condutividade elétrica em função da concentração da fase condutora.	82
Figura 29 - Curvas da condutividade real em função da frequência.	83
Figura 30 – Curvas da condutividade imaginária em função da frequência em diferentes concentrações de MWCNT.	84
Figura 31 - Diagrama de <i>Nyquist</i> para amostras de BNV/MWCNT 1, 2, 3, 4, 5 e 7 phr.....	85
Figura 32 - Resultados experimentais e simulação para a matriz BNV pura (a) Diagrama de <i>Nyquist</i> e (b) Z' e Z'' em função da frequência.....	86
Figura 33 - Ilustrações (a) do sistema montado para realização das medidas de <i>EIE</i> e (b) circuito equivalente que representa o comportamento elétrico da amostra de BNV.....	87
Figura 34 - Ilustrações (a) do sistema montado para realização das medidas de <i>EIE</i> e (b) circuito equivalente que representa o comportamento elétrico das amostras dos compósitos BNV/MWCNT para diferentes frações de volume de cargas condutoras.....	88
Figura 35 - Resultados experimentais e simulação para o compósito BNV/MWCNT 1phr (a) Diagrama de <i>Nyquist</i> e (b) Z' e Z'' em função da frequência.	89
Figura 36 - Resultados experimentais e simulação para o compósito BNV/MWCNT 2phr (a) Diagrama de <i>Nyquist</i> e (b) Z' e Z'' em função da frequência	89
Figura 37 - Resultados experimentais e simulação para o compósito BNV/MWCNT 3phr (a) Diagrama de <i>Nyquist</i> e (b) Z' e Z'' em função da frequência.	90

Figura 38 - Resultados experimentais e simulação para o compósito BNV/MWCNT 4phr (a) Diagrama de Nyquist e (b) Z' e Z'' em função da frequência.	90
Figura 39 - Resultados experimentais e simulação para o compósito BNV/MWCNT 5phr (a) Diagrama de Nyquist e (b) Z' e Z'' em função da frequência.	90
Figura 40 - Resultados experimentais e simulação para o compósito BNV/MWCNT 7phr (a) Diagrama de Nyquist e (b) Z' e Z'' em função da frequência.	91
Figura 41 - Curvas da permissividade dielétrica real em função da frequência com variadas concentrações de MWCNT.	93
Figura 42 - Curvas da permissividade dielétrica imaginária em função da frequência com variadas concentrações de MWCNT.	94
Figura 43 - Curvas do módulo elétrico real em função da frequência para diferentes concentrações de MWCNT.	96
Figura 44 - Curvas do módulo elétrico imaginário em função da frequência para diferentes concentrações de MWCNT.	97
Figura 45 - Deformação e resistência elétrica em função do tempo da amostra com 2 phr de MWCNT.	98
Figura 46 - Deformação e resistência elétrica em função do tempo da amostra com 3 phr de MWCNT.	99
Figura 47 - Deformação e resistência elétrica em função do tempo da amostra com 4 phr de MWCNT.	100
Figura 48 - Deformação e resistência elétrica em função do tempo da amostra com 5 phr de MWCNT.	101
Figura 49 - Deformação e resistência elétrica em função do tempo da amostra com 7 phr de MWCNT.	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação das propriedades entre termoplásticos e termorrígidos.	43
Tabela 2 - Relação entre as quatro funções básicas: impedância, admitância, permissividade e módulo elétrico.	46
Tabela 3 - Propriedades físicas e químicas dos reagentes	52
Tabela 4 - Materiais utilizados para obtenção do nanocompósito em phr.	54
Tabela 5 - Parâmetros reométricos do compósito BNV e BNV/MWCNT.	64
Tabela 6 - Densidades de ligações cruzadas do compósito BNV/MWCNT com diferentes concentrações, determinadas pelo método de inchamento (Flory-Rehner).	66
Tabela 7 - Parâmetros térmicos das análises de TG/DTG das amostras BNV e do nanocompósito BNV/MWCNT com diferentes concentrações de MWCNT.	72
Tabela 8 - Temperatura de Transição Vítrea dos compostos de BN determinadas por DMA	77
Tabela 9 -Valores dos parâmetros mecânicos de BNV pura e BNV/MWCNT e suas variações: tensão 100% ($\sigma_{100\%}$) 300% ($\sigma_{300\%}$) e 500% ($\sigma_{500\%}$), a tensão (σ_{break}) e a deformação (ϵ_{break}) no momento da ruptura.	79
Tabela 10 - Parâmetros adotados nos elementos dos circuitos equivalentes das amostras analisadas no programa EIS Sectrum Analyser.	91

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

ac – *alternating current* (corrente alternada);

AF – Ácido Ferúlico;

BN - Borracha natural;

BNV – Borracha Natural Vulcanizada;

CAP – Capsaicina;

Cb - Capacitância *bulk*;

CCB - Crepe Claro Brasileiro;

Circuito RC - Composto de um resistor, um capacitor e uma força eletromotriz;

CNT - *Carbon Nanotubes* (Nanotubos de Carbono)

CPCs - Compósitos Polímeros Condutores;

CVD - ablação a laser e deposição química de vapor;

dc - *direct current* (corrente contínua);

DRX - Difractometria de raio X;

DSC – *Differential Scanning Calorimetry* (Calorimetria Exploratória Diferencial);

DTG – Derivada da Análise Termogravimétrica

ecovio® - polímero composto por blenda de poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) e poli (ácido láctico) (PLA), comercializado pela Basf;

Eq. = eq. – Equação;

Eqs. = eqs. – Equações;

FEIS – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira;

FTIR - Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (*Spectrometer Fourier Transform Infrared*).

GEB-1 - Borracha granulada escura brasileira;

GPa – Gigapascal;

HiPCO - Monóxido de Carbono de Alta Pressão;

MBTS - Dissulfeto de Dibenzotiazol;

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura;

MWCNT – *Multi-walled carbon nanotubes* (Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas);

NF – Negro de Fumo;

NTC - Nanotubos de Carbono;

PBAT - Poli (Butileno Adipato co-Tereftalato);

PCIs - Polímeros Condutores Intrínsecos;

PEG – Polietilenoglicol;

phr - *per hundred rubber* (partes por cem de borracha);

PLA - Poli (ácido lático);

PPS - poli (sulfeto de fenileno);

PVDF – (*poly (vinylidene fluoride)*) (poli (fluoreto de vinilideno))

Rb - Resistência *bulk*;

RFEB - *Random Free-Energy Barrier* (modelo de distribuição aleatória de barreiras de energia livre de Dyre);

RSS - *Ribbed Smoked Sheets*;

SIR - *Standard Indonesia Rubbers* (Borrachas padrão da Indonésia);

SMR – *Standard Malaysia Rubbers* (Borrachas padrão da Malásia);

SSLR -*Standard Sri Lanka Rubbers* (Borrachas padrão do Sri Lanka);

STR - *Standard Thailand Rubbers* (Borrachas padrão da Tailândia);

TCC – Trabalho de Conclusão de Curso;

Tg - Temperatura de transição vítrea;

TGA - Análise termogravimétrica;

TMTD – Dissulfeto de tetrametiltiuram;

TPa - Terapascal;

TSR - *Technically Specified Rubber* (Borracha Tecnicamente Especificada)

UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais;

UNESP – Universidade Estadual Paulista.

LISTA DE SÍMBOLOS

a e b	componentes cartesianas;
A	área metalizada na amostra;
σ	condutividade;
σ_{ac}	condutividade corrente alternada;
σ_{dc}	condutividade corrente contínua;
σ^*	condutividade complexa;
σ_0	constante da condutividade;
δ	ângulo da defasagem entre as constantes dielétricas real e imaginária;
$(\sigma'(f))$	condutividade elétrica real;
B	susceptância;
β_s	constante relacionada à mobilidade de íons na solução;
E'	módulo de armazenamento;
ε^*	permissividade dielétrica complexa;
ε_r	constante dielétrica ou permissividade relativa;
ε_0	permissividade elétrica do vácuo;
$(\varepsilon'(f))$	permissividade relativa real;
ε'	componente real da permissividade componente;
ε''	componente imaginária da permissividade constante;
ε_s	constante dielétrica da dupla camada permissividade;
ε_{∞}	permissividade dielétrica para alta frequência;
K_a	coeficiente de adsorção;
λ_D	comprimento de Debye;
μ	mobilidade elétrica;
θ	ângulo de fase entre I e V ;
$\emptyset$	ângulo de fase;
ω	frequência angular;
A	área do eletrodo concentração;
C	concentração molar capacitância;
C^*	capacitância complexa;

C'	componente real da capacitância;
C''	componente imaginária da capacitância;
C_0	capacitância do vácuo;
C	capacitância de volume;
C_2	capacitância da dupla camada;
C_V	capacitância elétrica de volume;
$\Delta\mathcal{E}$	variação de nível de energia;
D	fator de dissipação;
D	coeficiente de difusão;
d	distância dos eletrodos;
d	espessura da amostra;
G^*	condutância complexa;
G	condutância;
i	número imaginário;
$\hat{I}$	fasor da corrente;
I^*	corrente de resposta amplitude;
I_m	amplitude da corrente;
I_0	amplitude da corrente elétrica;
K	constante de <i>Dyre</i> ;
k_b	constante de Boltzmann;
e	espessura;
f	frequência;
L	espessura;
M	massa molecular densidade;
M'	módulo elétrico real;
M''	módulo elétrico imaginário;
M^*	módulo elétrico complexo;
m_e	massa do elétron;
η^*	viscosidade complexa;
n	densidade de íons;
n	densidade de portadores de cargas;

N	densidade de íons;
n^*	densidade de íons na presença de fenômenos de adsorção unidade;
p	concentração da fase dispersa;
p_c	concentração correspondente ao limiar de percolação;
q	unidade de carga elementar;
Q	fator de qualidade;
R	resistência elétrica (Ohm);
R_1	resistência elétrica de volume;
S	vetor planar do sistema ortogonal de eixos;
t	tempo;
t	corresponde ao expoente crítico;
T	temperatura;
τ_d	coeficiente de dessorção;
τ	tempo de relaxação;
tr	tempo de relaxação
V	volume;
V^*	tensão aplicada;
V_m	amplitude da tensão;
V_0	amplitude da tensão;
$\hat{V}$	fasor da tensão;
W_S	barreira de potencias;
$W_{m\acute{a}x}$	valor máximo de energia;
$W_{m\acute{i}n}$	valor mínimo de energia;
ω_p^2	frequência de plasma;
ω	frequência angular;
Y	admitância;
Y^*	admitância complexa;
y_0	representa um fator de frequência
y_{min}	mínima frequência de saltos;
y_{max}	máxima frequência de saltos;
λ	razão entre $\frac{y_{max}}{y_{min}}$;

X_C reatância capacitiva;
 Z impedância;
 Z^* impedância elétrica complexa;
 Z' componente real da impedância;
 Z'' componente imaginária da impedância;
 Z_{Dyre}^* condutividade elétrica de sólidos desordenados.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	25
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	29
2.1. Látex.....	29
2.2. Borracha Natural	30
2.2.1. Um breve histórico	30
2.2.2. Propriedades da BN	31
2.2.3. Crepe Claro Brasileiro	32
2.2.4. Processo de Vulcanização	33
2.3. Cargas.....	34
2.4. Nanotubo de Carbono de Múltiplas Paredes (MWCNT)	36
2.5. Conectividade	38
2.6. Compósitos e nanocompósitos.....	40
2.6.1. <i>Compósito Polimérico</i>	42
2.7. Impedância elétrica	43
2.7.1 Espectros de Impedância: uma breve análise.	46
3. OBJETIVOS.....	50
3.1. Objetivo Geral	50
3.2. Objetivos Específicos.....	50
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	51
4.1 Materiais Utilizados	51
4.2. Preparo do Nanocompósito BNV/MWCNT.....	52
4.3. Métodos de Caracterização	55
4.3.1. Reometria.....	55
4.3.2. Determinação das ligações cruzadas pelo método do inchamento em solvente orgânico (Flory-Rehner).....	57
4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	58
4.4. Espectroscopia por FTIR.....	58
4.5. Comportamento Térmico	59
4.5.1. Análise Dinâmica Mecânica (DMA)	59
4.5.2. Análise Termogravimétrica (TGA)	59
4.6. Propriedades Elétricas e Dielétricas	59
4.6.1. Ensaios de piezoresistividade	60
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	63

5.1. Comportamento Reológico	63
5.1.1. Reometria.....	63
5.1.2. Densidade de ligações cruzadas dos compósitos de BNV/MWCNT obtidas por meio da técnica de inchamento.....	66
5.2. Análise Morfológica	67
5.2 Comportamento Térmico	69
5.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA)	69
5.3. Análise Dinâmico Mecânico (DMA)	73
5.4. Tensão e deformação do nanocompósitos BNV/MWCNT.....	77
5.5. Análise elétrica e dielétrica.....	79
5.5.1. Análise de Condutividade <i>dc</i>	79
5.5.2. Análise da permissividade complexa	92
5.5.3. Análise via Módulo Elétrico.....	95
5.6. Análise da Piezoresistência	97
6. CONCLUSÃO	103
7. REFERÊNCIA	105
8. APÊNDICE.....	117

1. INTRODUÇÃO

Ao longo dos séculos foi possível notar que a humanidade buscou por melhor qualidade de vida, conforto, comodidade e bem-estar. Para alcançar esses objetivos, a civilização sempre buscou na natureza materiais que poderiam ser utilizados como ferramentas, visando facilitar o desenvolvimento de atividades cotidianas como cozinhar, cultivar, produzir etc. Nesse sentido, é inegável que a evolução da sociedade humana durante as diferentes épocas, tais como: a idade da pedra, do ferro, do bronze e da revolução industrial têm sido acompanhados pela evolução dos materiais ao longo da história.

Partindo deste princípio, a exploração, o desenvolvimento, a utilização e o domínio de diferentes materiais ajudaram a humanidade no desenvolvimento da sociedade atual, sendo estes os aspectos que integra o lado socioeconômico, geográfico, cultural, ambiental, demográfico e entre outras questões fundamentais (ZARBIN, 2007).

Em nosso cotidiano pode ser observado que a sociedade atual tem usado uma variedade de materiais, tanto materiais naturais (aqueles produzidos pela natureza, de forma espontânea) quanto sintéticos (desenvolvidos de forma artificial, em laboratório.) Entre a ampla variedade de materiais, se destaca os materiais poliméricos, devido suas excelentes propriedades mecânicas, leveza, moldabilidade e economicidade. Os polímeros têm sido uma das classes de materiais mais usados nas últimas décadas. A maior parte dos polímeros são obtidos por meio de fontes não renováveis, como, por exemplo, os derivados de petróleo.

Devido a vários fatores, tais como a redução drástica das fontes de petróleo, bem como o impacto ambiental causado pela exploração das reservas de petróleos e degradação do meio ambiente devido ao descarte irregular de polímeros não biodegradáveis, tem feito com que o poder público, bem como setores industriais e cientistas, de diversos países, busquem política públicas de preservação e sustentabilidade ambiental, de modo a buscar novas fontes de recursos para a obtenção de polímeros sustentáveis, biodegradáveis e/ou reutilizáveis (BARASUOL; ZÜGE; JAURIS C, 2020).

Nesse sentido, os polímeros naturais ou os chamados biopolímeros, tem se destacado. Entre os polímeros naturais, a borracha natural (BN) tem sido a que mais se destaca no cenário mundial. A BN possui elevado peso molecular (~ 200.000) e cadeias lineares longas formadas por unidades repetitivas do tipo isoprénicas (C_5H_8), (JOSEPH; JACOB; THOMAS, 2005). O poli-isopreno natural pode ser encontrado na natureza em duas formas, como: cis 1,4-poli-isopreno (cujas estrutura corresponde à da borracha natural) e a

trans 1,4-poli-isopreno (com estrutura de um polímero chamado de *gutta percha*). Entretanto, a BN extraída da seringueira, somente pode ser encontrada na forma cis-1,4-poliisopreno (JOSEPH; JACOB; THOMAS, 2005).

Vale salientar que os dois materiais possuem propriedades muito diferentes, sendo que o isômero CIS possui elasticidade, que pode ser observada em polímeros ou compostos orgânicos CIS, onde a presença de ligações duplas nessa configuração contribui para a mobilidade das cadeias moleculares. Esse comportamento pode ser importante em aplicações como materiais elastoméricos, onde a elasticidade é uma propriedade desejada. (CTBORRACHA, 2023).

Já o isômero TRANS apresenta estrutura linear, sendo geralmente associada a uma maior rigidez, já que as ligações químicas tendem a ser mais retas e menos flexíveis. Essa rigidez é comum em compostos inorgânicos, alguns metais e certos polímeros que possuem forte ligação covalente entre seus átomos. Por causa disso, o isômero TRANS pode se comportar como um material duro, mantendo sua forma e resistindo a deformações significativas quando submetido a forças externas. (CTBORRACHA, 2023).

Além do fato da BN ser um polímero natural e obtido de fonte renovável, existem outras características que a torna única e que está relacionado com as suas excelentes propriedades, tais como: elasticidade, resiliência, leveza, resistência à abrasão etc. Devido as suas excelentes propriedades, a BN vem sendo amplamente empregada em diversas áreas, entre elas: automobilística, na indústria de pneus, aeronáutica, em artefatos médicos e entre outras áreas (MATOS; GALEMBECK; ZARBIN, 2017; BARASUOL; ZÜGE; JAURIS C, 2020).

No entanto, a *Boron Nitride*, na sua forma natural, apresenta algumas desvantagens, como por exemplo, baixas propriedades mecânicas. Contudo, uma das maneiras de melhorar as propriedades da BN tem sido realizada por meio do processo de vulcanização, utilizando o enxofre como principal agente reticulante. Adicionalmente, a indústria de BN tem adicionado ativadores de vulcanização, agentes de reticulação, aceleradores, plastificantes, óleo de processamento, antiozonantes e outros aditivos com o objetivo de melhorar o processo de vulcanização e reduzir o tempo de processamento, bem como aumentar a resistência à degradação por ozônio, dentre outras melhorias. Outra alternativa para melhorar as propriedades elétricas, térmicas e mecânicas da BN é a adição de partículas e nanopartículas, com o objetivo de obter um compósito ou nanocompósito.

Os nanocompósitos podem ser classificados, como descritos por Bellucci *et al.* (2013) e Zenatti *et al.*, (2015), como um material no qual uma das fases possuiu ao menos

uma de suas dimensões menores que 100 nm, tal como: comprimento, espessura, largura ou diâmetro. Nesse sentido, os nanocompósitos podem ser aplicados em ampla área de aplicações no cotidiano, como: áreas biomédicas, como processos de liberação de fármacos, membranas para filtragem de água, resinas dentárias, supercapacitores, sensores entre outros (BOJNOURD, 2018; GHANDFOROUSHAN, 2022; BESHIKAR, 2020; NIKOLAIDIS, 2019; ZHANG, 2019; TAJIK, 2021). Outros segmentos podem explorar os nanocompósitos, tal como células solares, aeronáutico, automobilístico entre outros (SAADI, 2019; LIU, 2019; TAORMINA, 2020).

Dentro da classe dos nanocompósitos poliméricos destacam-se aqueles que utilizam nanopartículas baseados em carbono, isso porque são materiais baratos e quando dispersado em uma matriz polimérica pode conferir a ela melhores propriedades mecânicas e térmicas. (ANADÃO, WIEBECK E VALENZUELA-DÍAZ, 2011; GUTIÉRREZ *ET AL.*, 2014; DAMASIO, 2015).

Nesse sentido, as nanopartículas baseadas em carbono têm se destacados visando melhorar as propriedades mecânicas e elétricas de matrizes poliméricas, entre elas, o nanografite, nanotubos de carbono (NTC), negro de fumo (NF), grafeno etc., (MATOS; GALEMBECK; ZARBIN, 2017; BARASUOL; ZÜGE; JAURIS, 2020). Por exemplo, as pesquisas realizadas por Santos (2001), Marchetti (2015), Fernandes (2016) e Silva (2017), utilizaram nanomateriais baseado em carbono para reforçar diferentes matrizes poliméricas, com a finalidade de melhorar as propriedades mecânicas, térmicas, elétricas de diferentes matrizes polimérica.

De acordo com os autores, tanto as propriedades mecânicas quanto as elétricas das diferentes matrizes poliméricas foram impactadas positivamente após adição dessas nanomateriais a base de carbono nos nanocompósitos. Por exemplo, Yang *et al.* (2014), demonstrou que a introdução de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs – *multi-walled carbon nanotubes*), na matriz poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), melhorou as propriedades mecânicas e elétricas da matriz, em razão das excelentes características do MWCNT, tais como: elevadas razões de aspecto (comprimento/diâmetro), elevada área superficial e excelentes propriedades elétricas (estas características têm sido importantes na melhoria das propriedades do nanocompósito PVDF/MWCNT).

Um estudo conduzido por Haque *et al.* (2021) foi obtido um nanocompósito baseado Nafion/MWCNT (tetrafluoroetileno sulfonado) visando utilizá-lo como catalizador para células combustíveis de alta temperatura. Segundo os autores, os eletrocatalisadores à base de polímeros/MWCNT resultaram em melhores atividades eletroquímicas devido aos

aglutinantes de polímeros que podem auxiliar na interação eletroquímica, devido à elevada área superfície do material o que o habilita como suporte eletrocatalisador.

Da mesma forma, Ribeiro *et al.* (2017) estudou as propriedades dinâmico mecânica de nanocompósitos de poli (sulfeto de fenileno) (PPS) e MWCNT, produzidos por meio da técnica de mistura de fusão, eles conseguiram notar que a dispersão de 2% em massa de MWCNT afetou a temperatura de transição vítrea (T_g) e o módulo de armazenamento (E') do nanocompósito, ou seja, houve o deslocamento da T_g cerca de 11 °C e 130% no valor de E' . Além disso, Ribeiro *et al.* (2017), notou que a viscosidade complexa (η^*), com concentrações maiores que a 1% em massa de MWCNT, apresentou notório aumento nos valores de η^* que estão relacionados interação entre MWCNT no interior da matriz.

Do mesmo modo, Rosenberger (2017) produziu um sensor nanocompósito baseado em uma blenda de poli (ácido lático) (PLA) e poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) com MWCNT, com a finalidade de ser um sensor eletroanalítico em solução aquosa que contenha o fármaco metronidazol.

Nesse sentido, a utilização de MWCNT como segundo fase em materiais nanocompósitos poliméricos tem sido bastante estudado na literatura devido as excelentes característica do MWCNT. Da mesma forma há vários trabalhos na literatura que tem utilizado borracha natural como matriz e suporte da MWCNT (LIU *et al.*, 2021; GAO; HE; GONG, 2018; ALJURAIDE; ABD; TAMMAM, 2022; HAREA *et al.* 2019; GENG *et al.* 2020). No entanto, o presente trabalho visa realizar a obtenção de nanocompósito de BNV/MWCNT com baixo limiar de percolação visando sua aplicação como um sensor piezoresistivo.

Para isso as amostras foram obtidas baseadas no método convencional de vulcanização, no qual foi mantido a quantidade de BN e dos agentes vulcanizantes e variado as proporções de MWCNT de 1 a 7 phr. Foram avaliados o efeito sinérgico entre as fases BN e MWCNT nas propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e piezoresistivas finais do nanocompósito BNV/MWCNT, visando avaliar sua potencialidade sensor piezoresistivo.

As análises piezoresistivas é a inovação desse trabalho, uma vez que os resultados obtidos em teste *in situ*, demonstrou que o experimento apresentou comportamento esperado, quando os ciclos carregam até próximo ao limite de escoamento, e depois que se retira a carga, a resistência elétrica volta e apresenta linearmente a tração aplicada no nanocompósito. Tais resultados dará um panorama geral tanto na avaliação quanto na implantação deste nanocompósito como um sensor de vibração ou rachaduras em estruturas de construção civil.

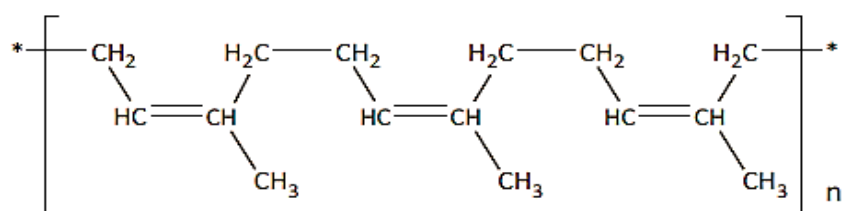
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Látex

O látex é extraído da seringueira (*Hevea brasiliensis*), sendo que o mesmo apresenta uma forma de suspensão coloidal formada por partículas de borracha e não borracha (RAMOS *et al.* 2018). A composição do látex se constitui fundamentalmente por água (entre 50 e 60%), partículas de borracha natural (entre 40-45%) e materiais não borracha (inferior a 5%) (Ramos *et al.* (2018) e Santos, (2014)). A BN é um polímero natural formada por unidade isoprênica na configuração (cis-1,4-poliisopreno) como observado na **Figura 1**. Já o conteúdo não borracha presente no látex, são: carboidratos, aminoácidos, fósforos, outros ácidos orgânicos, proteínas e lipídeos (MATOS, GALEMBECK; ZARBIN, 2017; PAIVA 2019).

Atualmente existem cerca de 2.500 espécies de plantas que podem produzir látex, porém o látex extraído da *Hevea Brasiliensis* – nativa da região amazônica – é a espécie que apresenta maior capacidade de produção comercial de borracha natural, o que a torna a espécie mais viável economicamente para ser implantada na produção de látex (RIPPEL; GALEMBECK, 2009; ZENATTI *et al.* 2015).

Figura 1 - Estrutura química cis-1,4-poliisopreno



Fonte: Matos; Galembeck; Zarbin (2017).

O procedimento de coleta de látex da árvore de seringueira é realizado por meio de uma “sangria” utilizando uma faca apropriada (faca de Huber) para realizar cortes superficiais sobre a superfície do tronco da árvore, retirando tira curtas, de forma a se realizar cortes com ângulos de 30° aproximadamente, com 1mm de profundidade do câmbio. (SANTOS, 2014).

Após a sangria o látex pode ser coletado na forma líquida ou sólida (após coagulação do látex por meio do acréscimo de agentes coagulantes), dependendo do tipo da sua aplicação final. Para evitar a coagulação do látex é adicionado uma solução de amônia, 1 mol, com o

intuito de impedir a ação de micro-organismos que proporcionam a coagulação espontânea (SANTOS, 2014).

2.2. Borracha Natural

2.2.1. Um breve histórico

Estudos demonstram que os primeiros fatos conhecidos sobre a borracha natural apareceram 400-1500 aC, em uma região conhecida como mesoamericana da época pré-colombiana, período este em que foram encontrados os primeiros vestígios que demonstram o uso de borracha natural.

Nestes estudos foram descobertos que já naquela época existiam diversas atividades e fins para o material, tais como impermeabilizantes de calçados, na confecção de roupas e inclusive no preparo de medicamentos anti-hemorrágico. Além de estudos recentes ter encontrado relatos de que indígenas no Brasil (meados de 1550) já brincavam com bolas feita de BN (RIPPEL, GALEMBECK, 2009; MATOS, GALEMBECK, ZARBIN, 2017).

Em meados do século XIX, o Brasil passou a ser um grande produtor e exportador, entre os anos de 1879 e 1912, tal período ficou registrado como a época de maior produção de látex de sua história brasileira. Outro momento ocorreu em consequência da Segunda Guerra Mundial, o país acabou apresentando novamente um grande crescimento na produção de látex, entre os anos de 1942 e 1945, confrontando a produção da Ásia - principal concorrente do Brasil naquela época -, que teve sua produção reduzida em razão da invasão japonesa em boa parte de seu território. (RIPPEL; GALEMBECK, 2009; MATOS; GALEMBECK; ZARBIN, 2017).

Um fato curioso que justifica a queda da produção de látex brasileiro, está relacionado ao fatídico furto de sementes de seringueira, e que futuramente viera trazer uma queda na produção e exportações de borracha natural brasileira para o mundo. A BN brasileira teve o início de seu declínio no país após 1876, ano em que 70 mil sementes da espécie *Hevea brasiliensis*, foram levadas de forma ilegal por Henry Wickham (1846-1926) para Londres, em seguida para as colônias inglesas da Ásia britânica - principalmente para Malásia (HAAG, 2009; CLAUDIO, 2011).

Consequentemente, o Brasil, deixou de ser grande produtor de BN, isso ocorreu aproximadamente em 1912, ano em que o país passou a representar apenas 1% da produção

mundial de BN - gerado no ano - passando a ser uma nação importadora da matéria prima que por outrora fora originária do próprio território. Como efeito, os estudos demonstram que os maiores produtores de BN na atualidade são países asiáticos, tais como: Indonésia, Tailândia, Malásia e outros países vizinhos daquela região (HAAG, 2009; CLAUDIO, 2011; SANTOS, 2014; MATOS; GALEMBECK; ZARBIN, 2017).

2.2.2. Propriedades da BN

A borracha natural, não só possui um contexto intrigante em seu passado conturbado, devido ao do contrabando das sementes da *Hevea brasiliensis*, a matéria prima gerada da extração desta árvore também apresenta propriedades ímpares, iguais ou até mesmo superiores aos polímeros sintéticos. Inclusive, algumas destas características que tornam a borracha algo singular é a existência de ligações de íons Ca^{2+} (sendo que os componentes oxigenados que são ligados diretamente às cadeias de poli-isopreno), além das nanopartículas de CaSO_4 e outros minerais que se compatibilizam através de componentes protéico-fosfolipídicos (RIPPEL, 2005; AGREBI *et al.*, 2017).

Além da BN ter essas propriedades, ela também se destaca em comparação aos polímeros sintéticos, sendo elas: a flexibilidade, a impermeabilidade, a abrasão e a resistência à corrosão (MATOS; GALEMBECK; ZARBIN, 2017).

Em decorrência desses benefícios, diversos autores conseguiram encontrar diferentes maneiras de se aplicar a borracha em diversos produtos, como apresentado por Rippel e Galembeck (2009), em que eles afirmam existir mais de 50 mil produtos derivados ou que apresentam borracha em sua composição, fator este que é justificado devido as características físico-químicas, que torna a BN um dos biopolímeros com maior índice de procura pelo mercado, pois a sua utilização se aplica em: construção civil; impermeabilização de fios e tecidos; preservativos, adesivos, roupas, pneus, materiais cirúrgicos (tais como tubos intravenosos, luvas, estetoscópios, seringas, esparadrapos e catéteres) além de outras esferas.

2.2.3. Crepe Claro Brasileiro

Em primeiro lugar, é necessário destacar a existência dos diversos tipos de borracha natural, tais como as que são obtidas do látex de campo coagulado, conhecidas como folhas fumadas (*ribbed smoked sheets* - RSS), ou as BN que são processadas de forma tecnicamente especificadas (*technically specified rubber* - TSR). Entre outros tipos de borracha natural, existem diferentes qualidades, que são limpas e granulados, diferentes das folhas fumadas, existem vários padrões ao redor do mundo que qualifica os diferentes tipos de BN comercializadas nas indústrias, entre elas: destaca-se a Borracha Malasiana Padrão (*Standard Malaysian Rubbers* - SMR); o Borracha Indonésiana Padrão (*Standard Indonésia Rubbers* - SIR); o Borracha Tailandesa Padrão (*Standard Thailand Rubbers* - STR) etc. Do mesmo modo, o Brasil também produz em seu território vários tipos de BN, dentre elas: a borracha Granulada Escura Brasileira (GEB) que é de baixo custo por não apresentar boa qualidade e o Crepe Claro Brasileiro (CCB) sendo mais caro devido a sua alta qualidade (processo de coagulação, filtragem e secagem) (HIRANOBE, 2020).

Uma vez que o CCB apresenta um elevado teor de pureza, além de não apresentar nenhum produto químico lixiviável, - o nível de proteína que é comumente encontrada na borracha - tem seu grau de concentração reduzidos ao mínimo durante sua produção.

Por outro lado, para se preparar o crepe claro é necessário que a borracha tenha uma espessura padrão - sendo utilizado o processo de calandragem para tal função, que também auxilia na retirada do excesso de água - para realizar a secagem da mesma pelo processo de crepagem, dando forma a uma manta de borracha. Uma das últimas fases do processo desta manta é a laminação, tornando a manta ainda mais fina para enfim ser secada nos suportes (HIRANOBE, 2020).

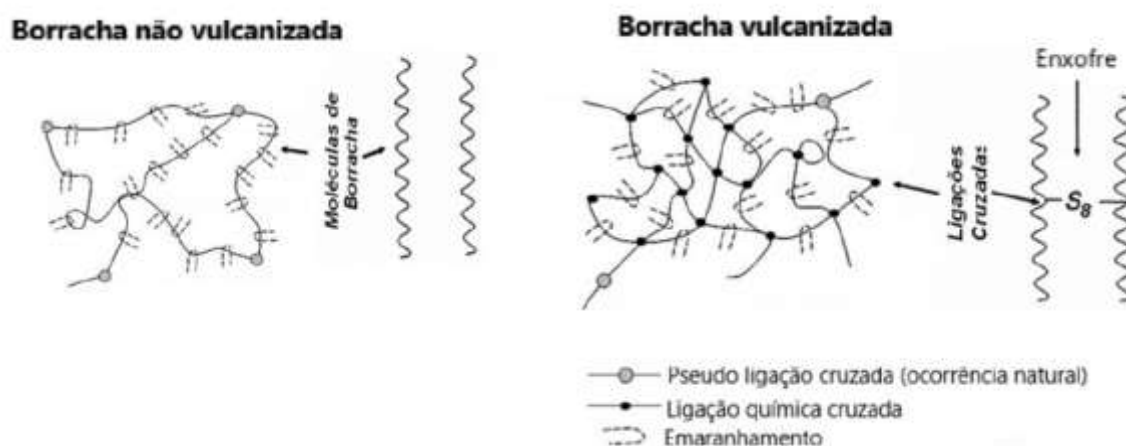
Além disso, antes da manta ser levada para a estufa de pré-secagem é importante que ela fique com o menor teor de umidade possível, para isso são utilizados jatos de ar produzidos por ventiladores - sendo um processo necessário para que a secagem dentro da estufa ocorra de forma a não sobrecarregar a estufa. Por fim, a manta fica exposta a temperatura de aproximadamente 50 a 70 °C por aproximadamente 72 horas (ALVES, 2004; HIRANOBE, 2020).

Por fim, logo depois de ter adotados as medidas e cautelas necessárias junto a estufa - evitando que entre qualquer tipo de fumaça para que a manta não seja impregnada com o cheiro e não ocorra o escurecimento da mesma - o crepe está pronto (DALL'ANTONIA, A. C. et al 2009; HIRANOBE, 2020).

2.2.4. Processo de Vulcanização

Muito tem se discutido, que uma das maneiras de melhorar as propriedades térmicas e mecânicas da borracha natural é por meio da vulcanização, utilizando o enxofre como agente de vulcanização - esse método foi descoberto de forma acidental por Charles Goodyear em meados de 1839 (CARNEIRO, 2022; DA SILVA, 2021; CARDOSO e CABRAL JÚNIOR, 2021). A vulcanização, passou a ser definida como a conversão da macromolécula da borracha em um retículo tridimensional, formando uma estrutura que aumenta a resistência à tração e a elasticidade da borracha, reduzindo a sensibilidade ao calor e ao frio, minimizando a tendência da borracha à deformação permanente. Portanto, trata-se do processo de formação de ligações químicas cruzadas entre as cadeias poliméricas da borracha e o agente de vulcanização, levando à formação de uma rede tridimensional de ligações covalentes (PAIVA, 2018). A **Figura 2**, ilustra um esquema de emaranhamento da borracha natural não vulcanizada e outro para a borracha vulcanizada.

Figura 2 - Esquema do emaranhamento para borracha natural não-vulcanizada e vulcanizada.



Fonte: Martins; Filho (2019).

Como pode ser observado na **Figura 2**, é possível notar que após o processo de vulcanização (ou reticulação), a quantidade de ligações químicas cruzadas das cadeias do polímero torna a matriz mais rígida, diminuindo sua mobilidade. O processo além de converter um emaranhamento das moléculas com longas cadeias em uma rede elástica tridimensional, unindo quimicamente as mesmas em vários pontos ao longo da estrutura; conduz a borracha a um estado no qual as propriedades elásticas são conferidas,

restabelecidas ou melhoradas mesmo em diferentes níveis de temperaturas (GOMES, SANCHES, MALMONGE, 2012).

Apesar do agente vulcanizante mais utilizado seja o enxofre, é possível a utilização de selênio (Se), telúrio (Te), monocloreto de enxofre e aceleradores de dissulfeto de tiuram entre outros (SANCHES, 2012). Fatores como o sistema de vulcanização empregado e o tempo de submissão da borracha a tal sistema, além da temperatura aplicada à borracha, são essencialmente importantes, pois influenciam nas propriedades do produto final (SANCHES, 2012). Com o uso de aceleradores orgânicos é necessário o uso de ativadores orgânicos e/ou inorgânicos para que os aceleradores atinjam o seu potencial, o mais aplicado em BN é o óxido de zinco (ZnO), já para borrachas sintéticas, utiliza-se com maior frequência o óxido de magnésio (MgO) (GOMES, 2021).

Importante reforçar que, as borrachas insaturadas (com ligações duplas), são geralmente vulcanizadas com enxofre (GOMES, 2021), sendo preferível utilizar esse processo pelas seguintes razões:

- ajuste mais simples entre o início da vulcanização e o ponto final da vulcanização;
- maior flexibilidade na composição;
- possibilidade de vulcanização por ar quente;
- melhores propriedades mecânicas;
- maior economia.

2.3. Cargas

Em termos técnicos, a carga é usada para facilitar a elaboração e manipulação do compósito, permitindo que o processo seja concluído em menos tempo. Isso resulta em uma redução no consumo de energia durante procedimentos como calandragem e extrusão. Além disso, a adição de carga pode conferir novas qualidades ao vulcanizado, incluindo módulo, alongamento na ruptura, tensão de ruptura, resistência ao desgaste e rasgo (BOONSTRA, 1979).

Certos nanocompósitos, os valores de alguns dos materiais que compõem o produto podem ser elevados, como no caso da carga utilizada neste trabalho. Porém, os custos dessas cargas podem superar os valores das matrizes. Para justificar o investimento em cargas mais caras, é necessário que o produto final apresente características únicas e especiais, possuindo

propriedade físicas e mecânicas semelhantes ou superiores aos materiais que os compõe, fato importante para justificar sua aplicabilidade nobre e importante em diversas áreas. Um exemplo disso é a carga MWCNT (GERGE *et al.*, 2018).

Como existem cargas distintas, elas recebem classificações diferentes, como mencionado por Santos (2014), em que ele relaciona alguns atributos que podem separar uma carga da outra, conforme sua interação com o meio (podendo ser inertes ou não), por suas cores e por possuir características que podem reforçar. E elas podem ser classificadas em:

1- Cargas de Reforço:

- *Branças*: carbonato de magnésio, silicatos, fibra de vidro, sílica;
- *Pretas*: negro de fumo;
- *Poliméricas*: fenólica, resina amidica, estirênica, olefínica, ureia.

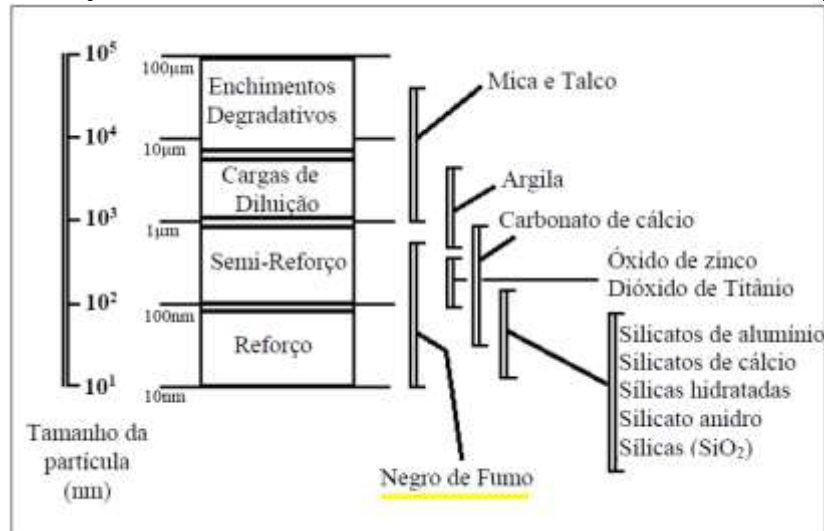
2- Cargas Inertes:

- *Branças*: carbonato de cálcio, caulim;
- *Pretas*: grafite, asfalto, borracha reciclada;
- *Diversas*: celulose e seus derivados.

Outro fator que deve ser levado em consideração é o tamanho da partícula, pois elas desempenham um papel importante no reforço mecânico, sendo que as cargas que apresentam dimensões inferiores a 100nm, são as mais indicadas para se obter um compósito mais reforçado, como é o caso do negro de fumo, entretanto, as partículas que apresentam dimensões entre 100nm e 1 μm , são classificadas como cargas de semireforço, por relativamente contribuir no reforço mecânico (KRUZELAK; HUDEC, 2016).

Neste sentido, o organograma que descreve os limites de algumas partículas relacionadas a sua dimensão média pode ser observado na **Figura 3**, não possuindo limites rígidos, mas sim nas medidas que ajudam no estudo para as distintas maneiras relacionadas ao tamanho das dimensões das partículas (MOSTAFA *et al.*, 2012).

Figura 3 - Classificação dos enchimentos de acordo com o tamanho médio da partícula



Fonte: Kruzalak (2016).

2.4. Nanotubo de Carbono de Múltiplas Paredes (MWCNT)

Na literatura, descobriu-se que existem diversas maneiras de como se produz nanotubos de carbono, tais como: descarga de arco elétrico, monóxido de carbono de alta pressão (HiPCO), abrasão a laser e deposição química de vapor (CVD) (SAHOO et al., 2010).

A última mencionada é uma das técnicas mais conhecidas, CVD, por meio desta técnica é possível encontrar rotas pelas quais os principais parâmetros são mais fáceis de serem controlados, a mesma consiste em produzir CNTs por meio do processo que envolve a reação de decomposição de um vapor ou gás precursor contendo átomos de carbono, e requer a presença de um catalisador metálico em atmosfera inerte (FERREIRA, 2003) por meio deste método as amostras possuem quantidades significativas de MWCNT na sua composição. (JAURIS et al., 2011).

Os nanotubos também apresentam e agrega excelentes propriedades mecânicas aos materiais, uma vez que eles são bem resistentes a ruptura quando submetidos a fortes tensões e trações, ao ser comparado com o aço, o MWCNT pode chegar a ser 100 vezes mais resistente, por possuir estas características, o nanotubo também pode ser utilizado como matriz (FOGAÇA, 2023).

Consequentemente, devido a variação de carga na matriz, existem relações interessantes das propriedades do MWNCT, sendo que este material pertence à classe das cargas, tendo como principais propriedades do nanocompósito as seguintes aplicabilidade:

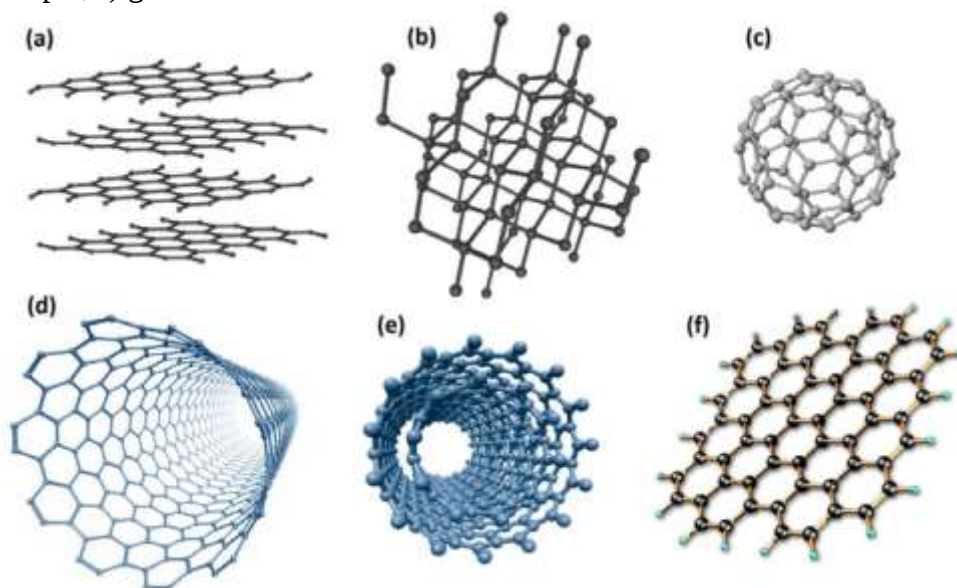
cargas de uso geral; cargas de retardantes de chama; cargas resistentes a radiação nucleares; cargas que melhoram a usinagem; cargas que melhoram a condutividade térmica; cargas que melhoram a absorção de calor; cargas que melhoram a resistência elétrica; cargas que melhoram a condutividade elétrica; cargas que melhoram a resistência à tração; cargas que aumentam a resistência à compressão; cargas que melhoram a resistência ao impacto e cargas que melhoram a resistência ao desgaste por abrasão (GRISON; BECKER; SANTORI, 2010).

Devido a todas estas características do MWCNT e por sua vasta aplicabilidade, como mencionadas anteriormente, as propriedades e a aplicação do MWCNT para este trabalho se justificam pelo fato da mesma proporcionar melhoria da condutividade elétrica do material, sendo capaz de apresentar propriedades físicas e químicas bem similares ao grafite e negro de fumo (GRISON, BECKER E SANTORI; 2010).

Por consequência destes fatores, é importante compreender o formato geométrico dos MWCNT's – como descrevem os autores Susin et al., (2009) - sendo que as nanoestruturas de carbono são formadas por no mínimo quatro ou mais camadas em forma de cilindro. As principais características dos MWCNT são, condutividade elétrica entre metal (o que significa que possuem um comportamento condutor semelhante ao de metais) e semicondutor (Nesse caso, a condutividade elétrica dos MWCNTs é mais limitada do que a dos nanotubos metálicos, mas ainda podem conduzir eletricidade sob certas condições), apresentam módulo de Young entre 0,27 e 0,95 TPa, resistência à tração variando de 11 a 63 GPa e condutividade térmica entre 200 e 3000 W/mK (MWCNT isolados) (YU et al., 2000; LAVALL et al., 2010).

Ademais, existem outras características importantes dos nanotubos de carbono estão relacionadas ao diâmetro que variam entre 100 e 200 nm e comprimentos de até vários micrômetros e ainda suas extremidades são normalmente limitadas por estruturas similares aos fulerenos. Dentre todas as vantagens mencionadas, o MWCNT também se destaca por ter menor custo, sendo um material capaz de aumentar a área de contato e diminuir a resistência interfacial devido à alta área superficial e razão de aspecto (CORAZZA et al., 2020). Como pode ser observado na **Figura 4**, em que é demonstrado uma representação simples da estrutura de diferentes materiais baseados em carbono e inclusive do MWCNT é ilustrada na figura.

Figura 4 - Representação esquemática de diferentes alótropos de carbono: a) grafite; b) diamante; c) fulereno; d) nanotubo de carbono de parede simples; e) nanotubo de carbono de parede múltipla; f) grafeno.



Fonte: Zarbin e Oliveira (2013).

Da mesma forma como é apresentado na **Figura 4(e)**, os MWCNTs são formados por várias folhas de grafeno que são enroladas de forma concêntrica, como um tubo coaxial, em que as camadas estão separadas entre si por uma distância muito parecida com aquela observada entre as folhas de grafeno (ZARBIN, OLIVEIRA, 2013). Sobretudo, as vantagens de se utilizar MWCNTs estão relacionadas a boa propriedade elétrica, térmica e mecânica, elevadas razões de aspecto (L/D) e área superficial (SANTOS et al., 2013).

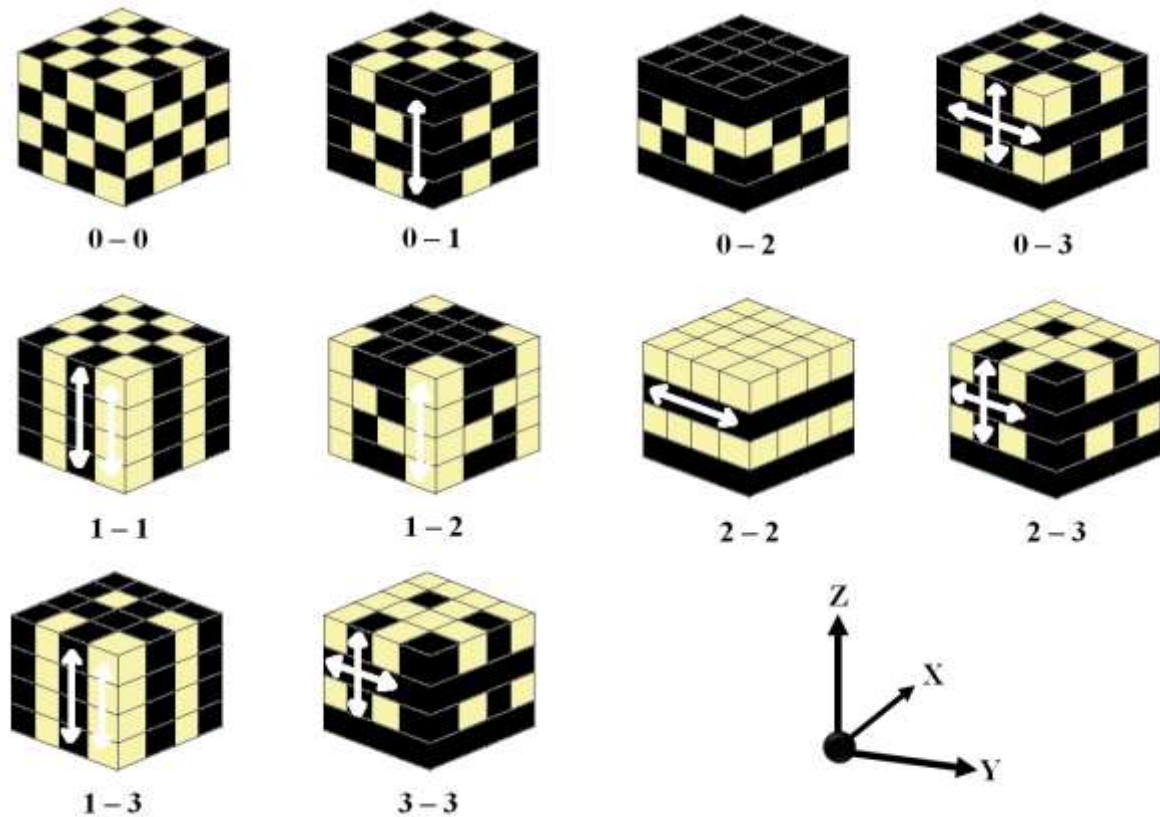
2.5. Conectividade

Inicialmente é necessário compreender a existência de diversas características e propriedades de um compósito que pode ser determinado pelo número de fases que estão envolvidas, sendo elas: a forma como as fases estão interconectadas, fração volumétrica de cada fase, compatibilidade química, miscibilidade etc. Dentre estas características destacam-se a forma como elas estão interconectadas (SANCHES, 2012).

Estas ideias são aprofundadas por Newnham et al. (1970 apud LIU et al., 2019), em que o autor descreve como uma fase pode se auto conectar em até 3 direções, considerando o sistema cartesianos 1 refere-se apenas a direção “x”, 2 refere-se a “x” e “y” e, 3 a “x”, “y” e “z”, já em relação ao 0 este demonstra que a fase não está conectada em nenhuma direção

(VIANA, 2016). Portanto, os sólidos bifásicos, como os compósitos, podem apresentar 10 tipos de conectividade, sendo elas: 0-0, 0-1, 0-2, 0-3, 1-1, 1-2, 1-3, 2-2, 2-3 e 3-3. Esses números representam como cada fase está conectada, enquanto o primeiro número está relacionado à conectividade da fase dispersa (material da carga) e o segundo está relacionado com a conectividade da matriz (LIU et al., 2019; SANCHES, 2012). A **Figura 5** ilustra os possíveis e diferentes tipos de conectividade que pode ser obtido para um compósito bifásico.

Figura 5 - Conectividades para um compósito bifásico (*As setas indicam as direções conectadas).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Por meio da **Figura 5** é possível notar os compósitos que apresentam conectividade 0-3, estes são os mais fáceis de serem obtidos e apresentam algumas vantagens, como: a baixa impedância acústica, baixo fator de qualidade mecânica e alta flexibilidade mecânica; além de possuir uma grande produção na indústria, ainda são os mais estudados para a construção de elementos eletromecânicos (FREITAS, 2012).

Uma das formas de se obter compósitos com conectividade 0-3 é por meio do método de dissolução do polímero em um solvente adequado enquanto a segunda fase é

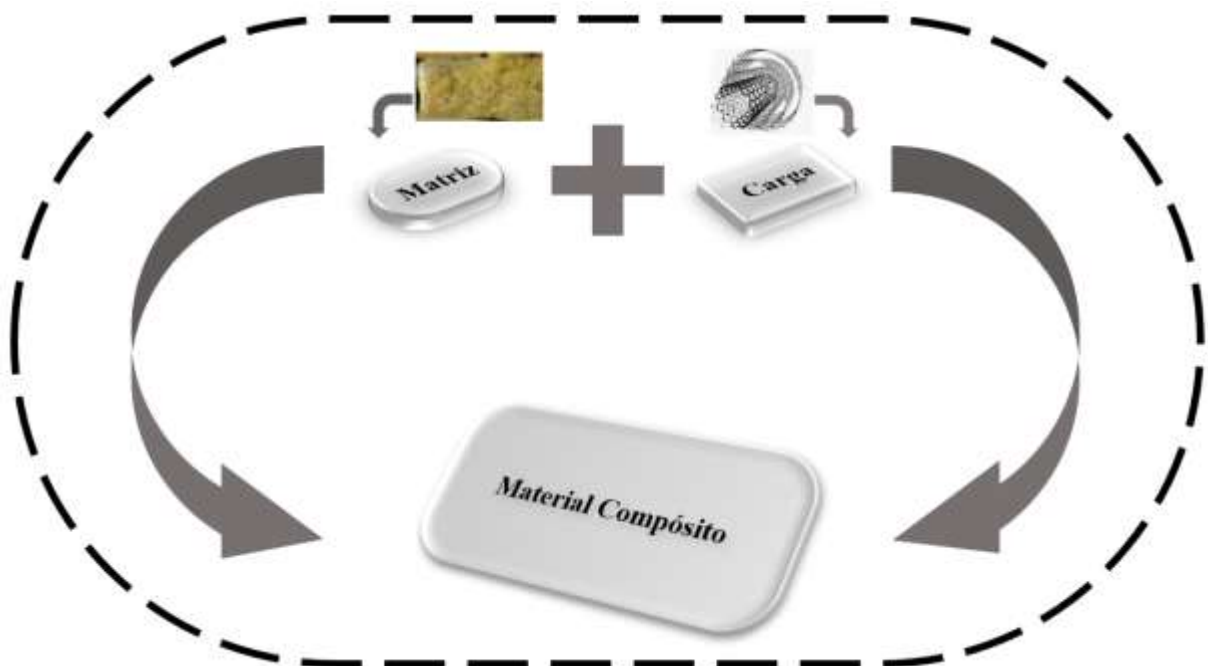
dispersa no meio, logo após a homogeneização dos componentes o composto é adicionado sobre o substrato para que o solvente seja evaporado e o filme se forme; em alguns casos o material pode ser prensado a quente para obter uma espessura homogênea (GIMENES, 2005).

2.6. Compósitos e nanocompósitos

A demanda por novas tecnologias e materiais, originou os materiais conhecidos por compósitos, que tem sido amplamente utilizado para uma variedade de aplicações. Isso só foi possível porque ao combinar materiais com propriedades diferentes, um novo material é formado e pode apresentar propriedades superiores aos materiais individuais (BARACIN, 2018; FLEISCHER et al., 2018; OLIVEIRA, 2018; BARBOSA, 2019;).

Na **Figura 6** é apresentado um diagrama que ilustra um esquema de obtenção do compósito, formado por uma matriz e por uma carga de reforço; no qual essa carga de reforço é escolhida de acordo com a aplicação que se pretende submeter o compósito - por exemplo, se ele for aplicado como uma manta antiestática, utiliza-se uma carga condutora ou semicondutora.

Figura 6 - Esquema de formação de um material compósito.



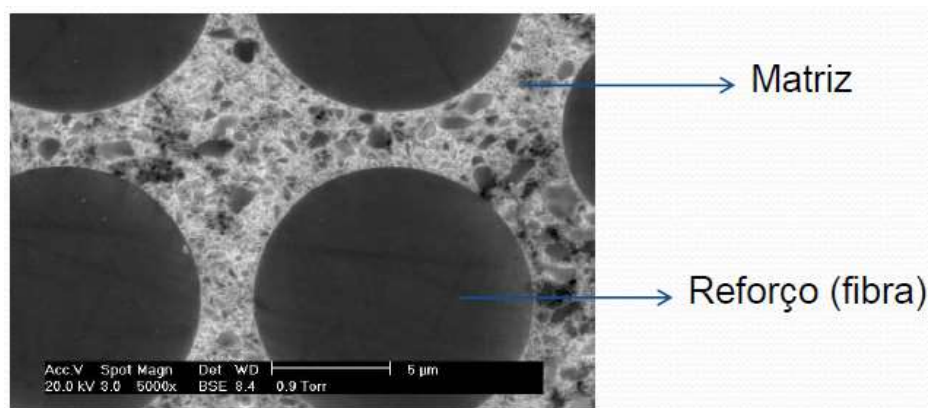
Fonte: Elaborado pelo autor.

Já as fases e formação da estrutura de um material compósito podem ser constituídas por materiais inorgânicos ou orgânicos, com diferentes morfologias, sendo elas: fragmento/lascas achatados ou fibrosos com dimensões mano ou micro, ter forma regular ou irregular, fibroso ou pulverulento (cristalino ou esférico) etc. (BERNARDI, 2003).

Ou seja, todos os materiais chamados de compósitos podem ser classificados com base no tamanho de suas partículas, podendo ser macro e/ou nanocompósitos. Ressaltando que, para os macrocompósitos as suas partículas possuem limite em suas dimensões na ordem de grandeza dos micrometros, já para os nanocompósitos estes pertencem a classe dos materiais compósitos que apresentam ao menos um de seus materiais que o compõe dimensões nanométricas (com dimensões máximas de 100 nm de comprimento) junto/homogeneizado com outro material de base/matriz (JUNIOR; RETHWISCH, 2016)

Um exemplo de estrutura microscópica de um compósito é apresentado na **Figura 7**, onde podemos observar as variadas fases, das quais é possível observar que a fase dispersa é envolvida pela fase matriz.

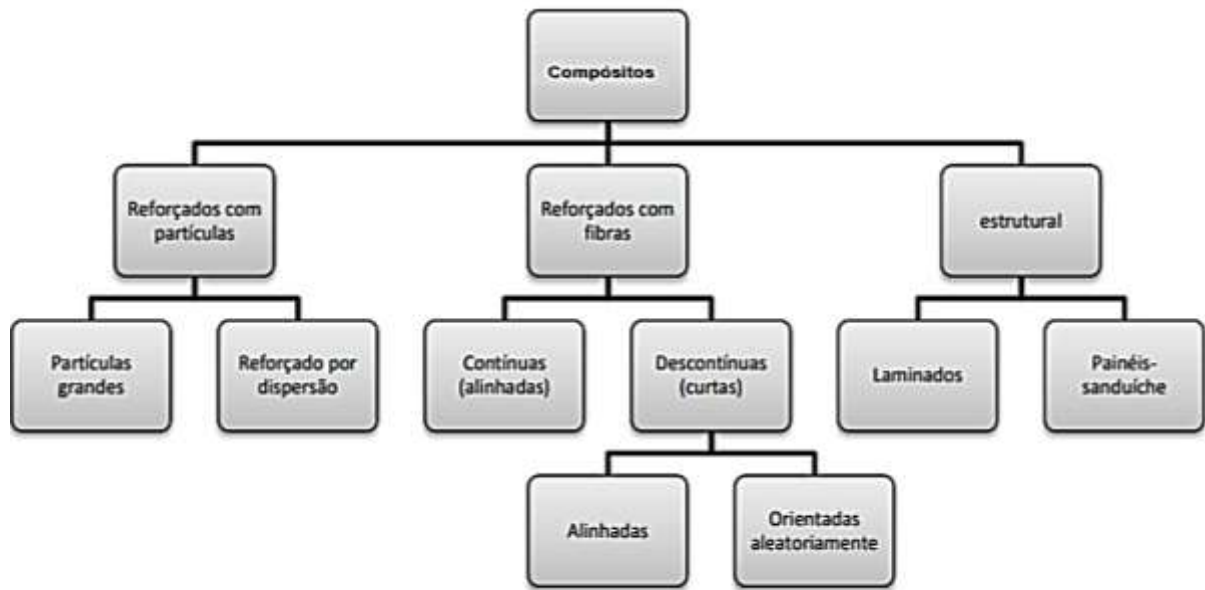
Figura 7 - Fases de um compósito reforçado com fibra.



Fonte: Zanchetta (2004)

Na **Figura 8**, é apresentado um diagrama que relaciona os compósitos de acordo com suas subclasses considerando o agente de reforço utilizado. Pode ser visto no diagrama da **Figura 8**, que existem três principais divisões/características dos compósitos, em que elas podem ser formadas por compósitos estruturais, compósitos reforçados com partículas e os compósitos reforçados com fibras.

Figura 8 - Esquema de classificação dos vários tipos de compósitos.



Fonte: Morgado (2014)

2.6.1. *Compósito Polimérico*

Os polímeros fazem parte da classe de materiais mais utilizados como matrizes para a obtenção de compósitos em diversos segmentos, devido às suas características e propriedades físicas e químicas, aliado com a facilidade de se obter tal compósito, com boa maleabilidade, além de flexibilidade, leveza e por possuir baixo custo na produção (SILVA, 2013).

Os compósitos termorrígidos ou termoplásticos são duas maneiras como os materiais compostos de polímeros podem ser encontrados, o que os diferem um do outro são suas classificações que estão relacionadas ao comportamento característico ao serem aquecidos - fato que pode ser observado quando analisa-se as características dos termorrígidos, que não apresentam o comportamento de fluido ao serem aquecidos, devido às suas cadeias macromoleculares terem a presença de ligações cruzadas - diferentemente do que ocorre com os termoplásticos, que podem ser reprocessados diversas vezes (ver **Tabela 1**) - mas perdem propriedades a cada reciclagem podendo degradar ao alto número de ciclos; já os termos fixos não podem ser reprocessados mesmo depois de ser submetido a temperaturas elevadíssimas, ao ponto de se tornar um fluido (SILVA, 2014).

A **Tabela 1** mostra as principais diferenças entre os polímeros termoplásticos e os termorrígidos.

Tabela 1 - Comparação das propriedades entre termoplásticos e termorrígidos.

Termoplásticos	Termorrígidos
Reciclável mecanicamente	Não reciclável mecanicamente
Tempo ilimitado de armazenamento	Tempo limitado de armazenamento
Alta viscosidade quando fundido	Baixa viscosidade durante o processamento
Baixa resistência à fluência	Alta resistência à fluência
Temperatura de uso limitada à Tg e Tm. Baixa estabilidade térmica e dimensional	Alta resistência térmica e dimensional

Fonte: Silva (2014).

Ao observar essas características básicas das propriedades dos termoplásticos e termorrígidos na **Tabela 1**, torna-se mais fácil escolher a matriz polimérica de acordo com as propriedades finais desejadas para uma determinada aplicação do compósito

Os elastômeros pertencem a uma classe intermediária entre os termoplásticos e os termorrígidos, pois não são fusíveis, o que impossibilita a reciclagem, contudo apresentam alta elasticidade (GOUVEIA FILHO 2015; HIRANOBE, 2020).

2.7. Impedância elétrica

Existem diferentes processos de condução elétrica pelos portadores de cargas, sendo que ocorre em diferentes materiais quando sujeitos a um campo elétrico externo, justamente para analisar este fluxo a técnica de espectroscopia de impedância tem se apresentado como excelente ferramenta. Esta técnica estuda a resistência ou impedância que o material impõe a passagem de uma corrente alternada (*ac*) que surge quando um campo elétrico alternado é aplicado. Nesse tipo de sistema a tensão estará sempre adiantada em relação a corrente em um ângulo de fase θ (SILVA, 2009).

Desta maneira, a impedância é, por definição, uma medida complexa, onde a parte real está relacionada com eventos dissipativos, enquanto a parte imaginária está relacionada com eventos puramente capacitivos e indutivos (HOWARD, 1987). De modo mais simples,

pode-se definir a impedância por meio de um circuito elétrico básico, que simula um evento elétrico, ou seja, formado por um resistor, um capacitor e/ou um indutor.

Ao aplicar uma tensão elétrica alternada, o circuito oferecerá uma oposição a corrente elétrica alternada que surge no material, desse modo, a impedância elétrica desse sistema pode ser escrita pela eq. 1.1 (SILVA, 2009):

$$Z = \frac{\hat{V}}{\hat{I}} \quad (1.1)$$

em que Z é a impedância (Ohm), $\hat{V}$ representa o fasor da tensão (Volts) e $\hat{I}$ o fasor da corrente (Ampère).

Quando é aplicado uma tensão elétrica, com o auxílio de uma fonte alternada, com amplitude V_m e frequência angular ω ($\omega = 2\pi f$), o potencial $V(t)$ tem um comportamento do tipo senoidal dado pela eq. (1.2):

$$V(t) = V_m \sin(\omega t) \quad (1.2)$$

desta forma, obtêm-se a corrente I como resposta:

$$I(t) = I_m \sin(\omega t - \theta), \quad (1.3)$$

em que I_m representa a amplitude da corrente e θ representa o ângulo de fase entre I e V . Já para o comportamento puramente resistivo não existe diferença de fase, ou seja, é igual a zero. Sob outra perspectiva, quanto o comportamento é puramente capacitivo a diferença de fase entre essas duas grandezas é 90° e nesse caso a corrente estará adiantada em relação a voltagem.

Quando a I e V estão em fase, o comportamento é considerado puramente resistivo e a impedância é definida como:

$$Z = R \quad (1.4)$$

No entanto, quando I e V estão fora de fase ($\theta = 90^\circ$), o comportamento do sistema é puramente capacitivo, logo Z será representado como a parte imaginária do circuito RC , da seguinte maneira:

$$Z = iX_C \quad (1.5)$$

sendo que o X_C representa reatância capacitiva:

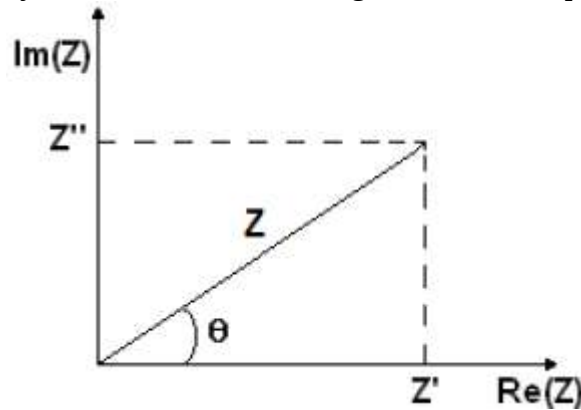
$$X_C = \frac{1}{\omega C} \quad (1.6)$$

Portanto, a impedância de um sistema pode ser descrita utilizando a notação de números complexos, tal como: $S = a + ib$ (i é o número imaginário $i = \sqrt{-1}$), em que S representa o vetor planar do sistema ortogonal de eixos, já a e b são as componentes cartesianas. Assim, o vetor impedância complexa Z^* pode ser representado no plano complexo,

utilizando o plano cartesiano e suas componentes, onde a parte real representa comportamento resistivo (R) e parte imaginária é representada por X_c . O plano complexo que representa o vetor Z^* e suas componentes é ilustrado na **Figura 9**:

$$Z = Z' + iZ'' = R + iX_c \quad (1.7)$$

Figura 9 - Representação das coordenadas retangulares do vetor planar da impedância Z



Fonte: Chinaglia; Gozzi, (2009); Howard (1987).

O vetor impedância complexa é dado por:

$$Z = Z' - jZ'' \quad (1.8)$$

Analisando o gráfico da impedância imaginária Z'' em função da impedância real Z' da **Figura 9** é possível chegar nas seguintes eqs:

$$Re(Z) = Z \cos \theta, \quad (1.9)$$

$$Im(Z) = Z \sin \theta, \quad (2.1)$$

$$\theta = \tan^{-1}\left(\frac{Z''}{Z'}\right) \quad (2.2)$$

O módulo de impedância elétrica Z , também pode analisando por meio do diagrama de Argand:

$$|Z^*| = [(Z')^2 + (Z'')^2]^{1/2} \quad (2.3)$$

A partir da impedância complexa uma variedade de grandezas elétricas e dielétricas podem ser obtidas, entre elas: módulo elétrico complexo, condutividade elétrica complexa, capacitância complexa, admitância complexa, permissividade dielétrica complexa, etc. Por exemplo, a grandeza admitância complexa de um sistema é o inverso da impedância complexa e é dada pela eq. (2.4):

$$Y = \frac{1}{Z} = G + iB \quad (2.4)$$

onde B representa a susceptância e G a condutância. A partir da eq. (2.3) e utilizando o plano complexo é possível obter as eqs. (2.5) e (2.6), tal como:

$$G = \frac{Z'}{(Z'^2 + Z''^2)^{1/2}} \quad (2.5)$$

$$B = \frac{Z''}{(Z'^2 + Z''^2)^{1/2}} \quad (2.6)$$

Do mesmo modo a partir da impedância complexa é possível obter as demais grandezas, como apresentado na **Tabela 2**, no qual todos têm em comum uma constante μ , $\mu = i\omega C_0$ (onde ω é a frequência angular e C_0 é a capacitância do vácuo).

Tabela 2 - Relação entre as quatro funções básicas: impedância, admitância, permissividade e módulo elétrico.

	M	Z	Y	ϵ
M	M	μZ	μY^{-1}	ϵ^{-1}
Z	$\mu^{-1} M$	Z	Y^{-1}	$\mu^{-1} \epsilon^{-1}$
Y	μM^{-1}	Z^{-1}	Y	$\mu \epsilon$
ϵ	M^{-1}	μZ^{-1}	μY^{-1}	ϵ

Fonte: Macdonald (2005)

Para os materiais poliméricos, convém representar os dados utilizando a constante dielétrica complexa ϵ^* para os estudos de respostas elétricas de materiais dielétricos, porém a representação e análise dos dados de impedância dependem, de forma geral, do tipo de material que será estudado.

2.7.1 Espectros de Impedância: uma breve análise.

Ao analisar o gráfico que apresenta as funções complexas que foram comentadas anteriormente (parte imaginária ou real) em função da frequência, com estes dois componentes é possível obter espectros de impedância em um mesmo gráfico (CHINAGLIA, D. L. et al. 2008). Sendo que cada uma destas variáveis é dependente da frequência, ou seja, estão em função dela.

Segundo (COLE e COLE. 1941) os efeitos capacitivos e resistivos também estão atrelados aos materiais dielétricos, quando se analisa a impedância complexa destes materiais;

ou seja, ao observar um circuito de capacitores e de resistores, arranjados em paralelo, série ou misto, será possível utilizá-los para verificar a forma como se dá o comportamento dielétrico do material.

O diagrama de Nyquist, pode ser observado com a realização do gráfico que apresenta o circuito equivalente entre a impedância complexa real Z' pela impedância imaginária Z'' . Para um circuito RC simples, em paralelo ou em série, é possível analisar a impedância complexa do sistema.

Abaixo a equação do circuito RC em série:

Em um circuito RC em série (quando a reatância é capacitiva $X_c = (\frac{-1}{2\pi fC})$) notamos que a equação da impedância complexa se dá:

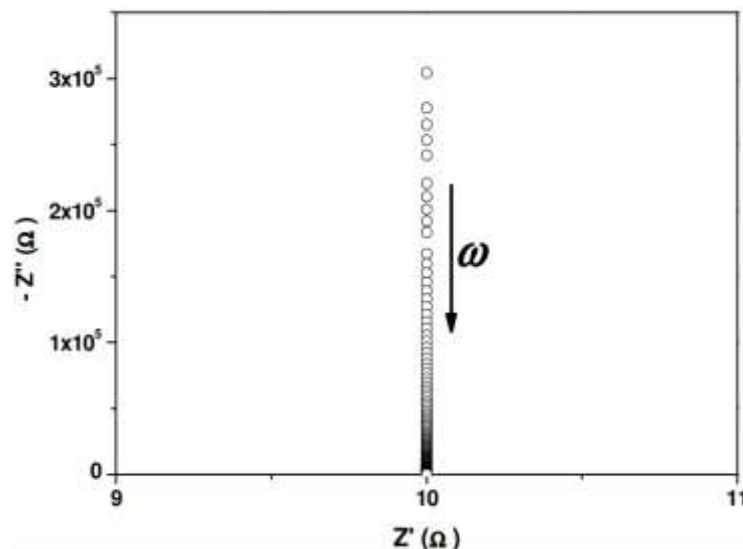
$$Z^* = R + jX_c \Rightarrow R + j\left(\frac{-1}{2\pi fC}\right) \Rightarrow Z^* = R - j\frac{1}{\omega C} \quad (2.7)$$

Já quando a impedância complexa (quando a reatância é indutiva $X_L = 2\pi fL$) apresenta-se:

$$Z^* = R + jX_L \Rightarrow R + j2\pi fL \Rightarrow Z^* = R + j\omega L \quad (2.8)$$

Para melhor compreensão da equação e $Z'' = \frac{1}{\omega C}$ (representando a parte imaginária) e $Z' = R$ (que representa a parte real), vamos adotar valores fictícios para uma dada frequência de 1 kHz – 13 MHz, com $R = 10\Omega$ e $C = 0,0001$ F, será possível chegar em um gráfico de $Z'x - Z''$, como segue na **Figura 10**.

Figura 10 - Componentes, real e imaginária, da impedância complexa (Z^*) para um circuito RC em série



Fonte: Macdonald (2005).

Ao analisar o gráfico, pode ser observado que a consequência da adição do dielétrico diminuir a capacidade de armazenar energia, faz com que o valor de Z'' seja variável com o aumento da frequência, enquanto o valor de Z' apresenta valor constante.

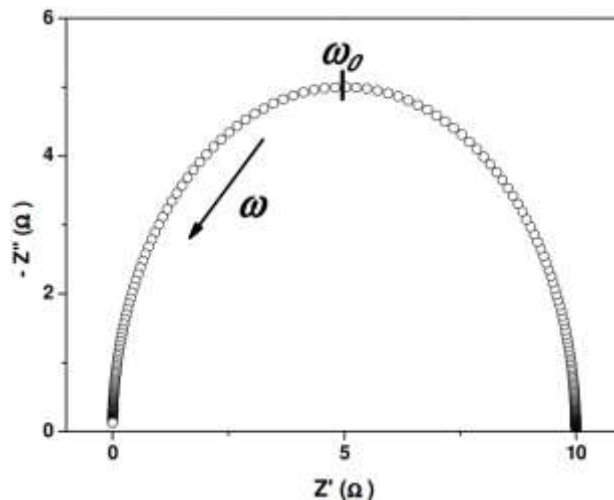
A equação (2.9) do circuito RC em paralelo. A impedância complexa é observada em um circuito RC paralelo dado pela eq. (2.9):

$$Z^* = \frac{R}{1+(\omega RC)^2} - j \frac{\omega R^2 C}{1+(\omega RC)^2} \quad (2.9)$$

em que $Z'' = \frac{\omega R^2 C}{1+(\omega RC)^2}$ representa a parte da impedância imaginária e $Z' = \frac{R}{1+(\omega RC)^2}$ a parte da impedância real.

Ao adotarmos os mesmos valores anteriores para R e C , com os mesmos dados para frequência, obteremos o diagrama de Nyquist, como se segue na **Figura 11**.

Figura 11 - Componentes, real e imaginária, da impedância complexa (Z^*) para um circuito RC em paralelo



Fonte: Macdonald (2005).

Ao analisarmos o diagrama, em formato de semicírculo observado na **Figura 11**, nota-se que a frequência baixa demonstra uma impedância puramente resistiva. No ponto mais alto do semicírculo encontra-se (ω_0), notadamente que o aumento dele se deu com o crescimento de (Z'') em que este atinge o seu maior valor (entre 4 e 6 Ω). A frequência de relaxação está sendo representada por (ω), em que sua equação é dada por:

$$\omega_0 = \frac{1}{RC} \quad (3.1)$$

sendo a capacitância global representado por C e a resistência global representado por RI .

Para encontrar a constante de tempo do circuito (τ), basta fazer o inverso de ω_0 :

$$\tau = RC \quad (3.2)$$

Quando os capacitores e resistores são ideais o semicírculo formado será perfeito, contudo, no mundo real, quando colocamos em prática os parâmetros encontrados, será muito difícil obter um semicírculo perfeito, mas com o auxílio dessas ferramentas já é possível notar como o material se comporta dentro desta análise no mundo ideal, em que semicírculos aparentes no diagrama de Nyquist dificilmente se apresentará de forma perfeita.

Como mencionado por (ALINDO, 2010), existe uma maneira de se contornar esta problemática, adotando o elemento de fase com valor constante (EPC), uma vez que este torna possível ajustar os dados experimentais aos teóricos. Para encontrar o valor da impedância do EPC se aplica a seguinte equação:

$$Z_{EPC} = Q (j\omega)^{-n} \quad (3.3)$$

em que o coeficiente n representa a natureza do elemento e o Q demonstra o valor do elemento de fase. Para um resistor ideal o valor de $n = 0$ e para um capacitor ideal ele adota um valor de $n = 1$.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Obtenção de nanocompósitos de borracha natural com MWCNTs, visando avaliar a sinergia entre as fases e sua influência nas propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e dielétricas, bem como seu potencial como sensor piezoresistivo.

3.2. Objetivos Específicos

- Realizar estudo reológico e morfológicos das amostras BNV sem carga (referência) e do nanocompósito BNV/MWCNT com diferentes concentrações de MWCNT.
- Avaliar e analisar o efeito da dispersão de MWCNT nas propriedades mecânicas e térmicas do nanocompósito BNV/MWCNT;
- Realizar um estudo sistemático das propriedades elétricas em regime *dc* e *ac* do nanocompósito polimérico condutor BNV/MWCNT em função da concentração de MWCNT;
- Analisar a potencialidade das amostras do nanocompósito BNV/MWCNT como sensor piezoresistivo.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritas os materiais e métodos utilizados para confecção e medição das propriedades do nanocompósito poliméricos condutores.

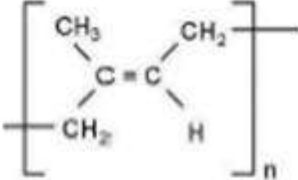
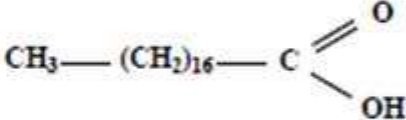
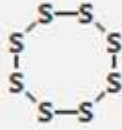
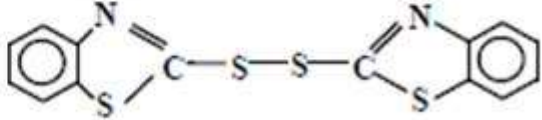
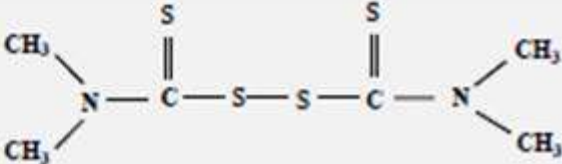
4.1 Materiais Utilizados

A BN utilizada neste trabalho foi do tipo crepe claro brasileiro, pois fornece ao composto vulcanizado boas propriedades mecânicas e térmicas, além de ser apropriada para trabalhar com incorporações de materiais em misturador aberto. O fardo de BN de crepe claro brasileiro foi adquirido pela DLP Indústria e Comércio de Borrachas e Artefatos Ltda-ME, localizada no município de Poloni – SP.

Os MWCNT foram obtidos junto ao CTNano (centro de tecnologia em Nanomateriais - UFMG), com as seguintes características: (i) pureza dos nanotubos: > 93%; (ii) Outras estruturas de carbono: < 2%; (iii) Contaminantes: < 5% de pó catalizador (Al_2O_3 - CO – Fe). Os aceleradores de vulcanização MBTS e TMTD, com 99% de pureza e certificação de análises, foram fornecidos pela MasterBor Indústria e Comércio de Produtos Químicos LTDA, localizada no município de Itaquaquecetuba-SP.

Todos os materiais, como enxofre, óxido de zinco e ácido esteárico possuíam 99% de pureza e foram adquiridos comercialmente. Todos os reagentes utilizados para produção dos nanocompósitos foram utilizados como recebidos. A **Tabela 3** apresenta as propriedades físico-químicas dos compostos utilizados na formulação.

Tabela 3 - Propriedades físicas e químicas dos reagentes

Compostos	Massa Molar (g mol ⁻¹)	Densidade Específica (g cm ⁻³)	Estrutura Química
Borracha Natural (cis-1,4 poli-isopreno)	(68,12) _n	0,93	
Óxido de zinco	81,41	5,57	Zn – O
Ácido esteárico	284,48	0,85	
Enxofre	256,52	2,07	
MBTS	332,47	1,53	
TMTD	240,43	1,42	

Fonte: Hiranobe (2020)

4.2. Preparo do Nanocompósito BNV/MWCNT

A amostra de BN pura foi preparada num misturador aberto de rolos paralelos, como ilustrado na **Figura 12**, com razão de fricção 1:1,25, seguindo a norma ASTM D3182. As quantidades em phr (*per hundred rubber*) dos materiais utilizados para obtenção das amostras,

ou seja, as quantidades dos aditivos vulcanizantes em relação a 100 phr de BN são mostradas na **Tabela 4**.

Figura 12 - Misturador aberto de rolos da marca Makintec. (a) BNV sem carga (goma referência), (b) nanocompósito BNV/MWCNT e (c) goma e amostras do nanocompósitos BNV/MWCNT.



Fonte: elaborado pelo autor.

A metodologia de obtenção das amostras do nanocompósitos poliméricos condutores foram divididos em 8 partes: (1) após aferir a massa de todos os reagentes/materiais que foram utilizados para a elaboração do nanocompósito. (2) Em seguida foi adicionado a BN pura no misturador cilindros, o cisalhamento ocorre devido ao torque dos cilindros na BN, ajuda na quebra das moléculas e, por consequência na formação de uma manta em torno do cilindro dianteiro. Decorrente ao atrito entre a manta e o cilindro traseiro – que gira em velocidade diferente ao cilindro dianteiro – ocorre o aquecimento da amostra, bem como a perda momentânea nas características elásticas devido ao cisalhamento entre as cadeias da BN, tornando-a plástica e com baixa viscosidade, facilitando a incorporação dos reagentes. (3)

Em seguida, foram adicionados o ácido esteárico e o óxido de zinco e, misturado durante 20 min visando a homogeneização.

Tabela 4 - Materiais utilizados para obtenção do nanocompósito em phr.

Amostras	BNV	BNV- MWCNT1	BNV- MWCNT2	BNV- MWCNT3	BNV- MWCNT4	BNV- MWCNT5	BNV- MWCNT7
BNV	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Oxido de zinco	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
Ácido esteárico	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
Enxofre	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
Dissulfeto de dibenzotiazol (MBTS)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD)	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
MWCNT	0	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	7.00

MBTS - dissulfeto de dibenzotiazol. TMTD – dissulfeto de tetrametiltiuram

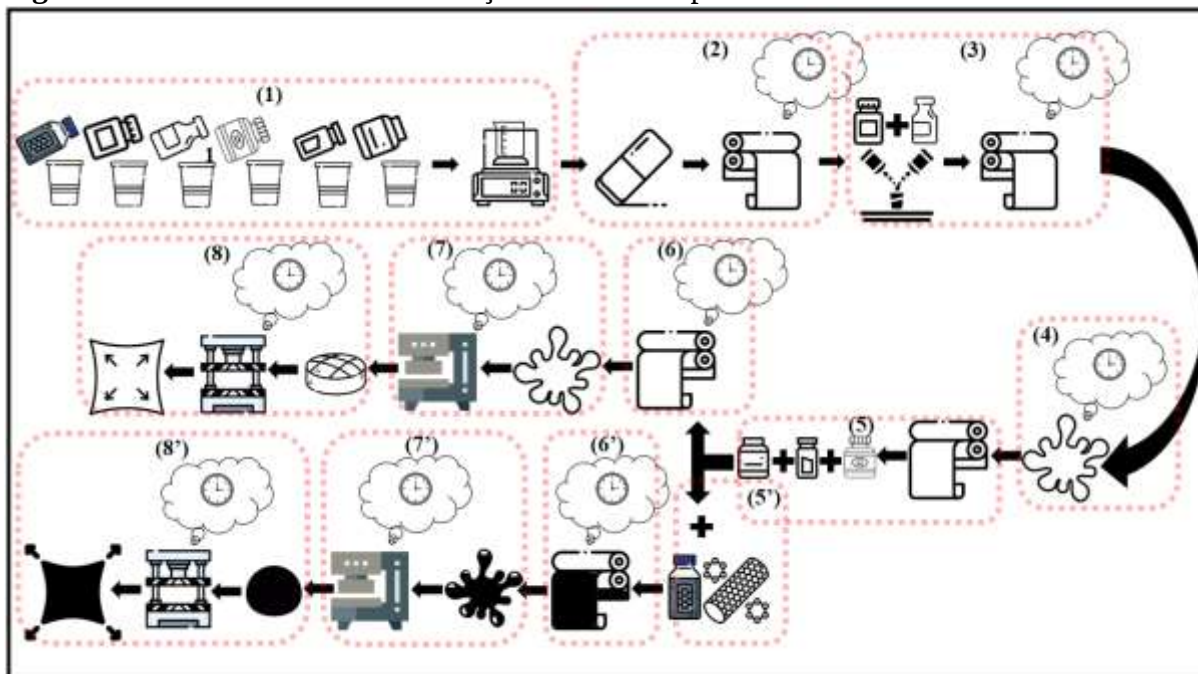
Fonte: Elaborado pelo autor.

No passo (4), depois da homogeneização dos componentes BN/ácido esteárico/óxido de zinco, as amostras foram deixadas em descanso por 4 horas objetivando potencializar o processo de ativação. (5) Após a ativação, a mistura BN/ácido esteárico/óxido de zinco retornou ao misturador e em seguida foram adicionados os aceleradores MBTS e TMTD, bem como o enxofre. (6) O composto foi misturado durante 10 minutos. Decorrido esse tempo, (7) as amostras foram retiradas do misturador e submetidas aos ensaios reométricos para determinar o tempo ótimo de cura. Por fim, (8) as amostras foram colocadas numa prensa hidráulica (colocar a pressão aplicada) com aquecimento na temperatura de 150°C para confecção dos corpos de provas.

Para os nanocompósitos com MWCNT foi seguido o mesmo procedimento de obtenção da goma pura, no entanto, foram variando as quantidades em phr de cargas de MWCNT e mantendo fixas as quantidades dos demais componentes. Após o preparo dos nanocompósitos e BNV pura, as amostras foram submetidas ao ensaio reométrico (ASTM D2084-17) para a determinação do tempo ótimo de vulcanização (t_{90}), torque máximo (M_H) e

torque mínimo (M_L). Os componentes utilizados para produção da BNV são apresentados na **Tabela 4** e o procedimento da elaboração do nanocompósito está ilustrado na **Figura 13**.

Figura 13 - Procedimento da elaboração do nanocompósito.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Com os resultados dos parâmetros reométricos, os nanocompósitos e BNV pura, foram termicamente prensados. A moldagem dos nanocompósitos e BNV pura foi realizada por compressão em prensa hidráulica na temperatura de 150 °C e sob alta pressão de 120 $Kgf\ cm^{-2}$. O preparo dos nanocompósitos foram realizados no Núcleo Morumbi do Departamento de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” campus de Presidente Prudente - SP.

4.3. Métodos de Caracterização

4.3.1. Reometria

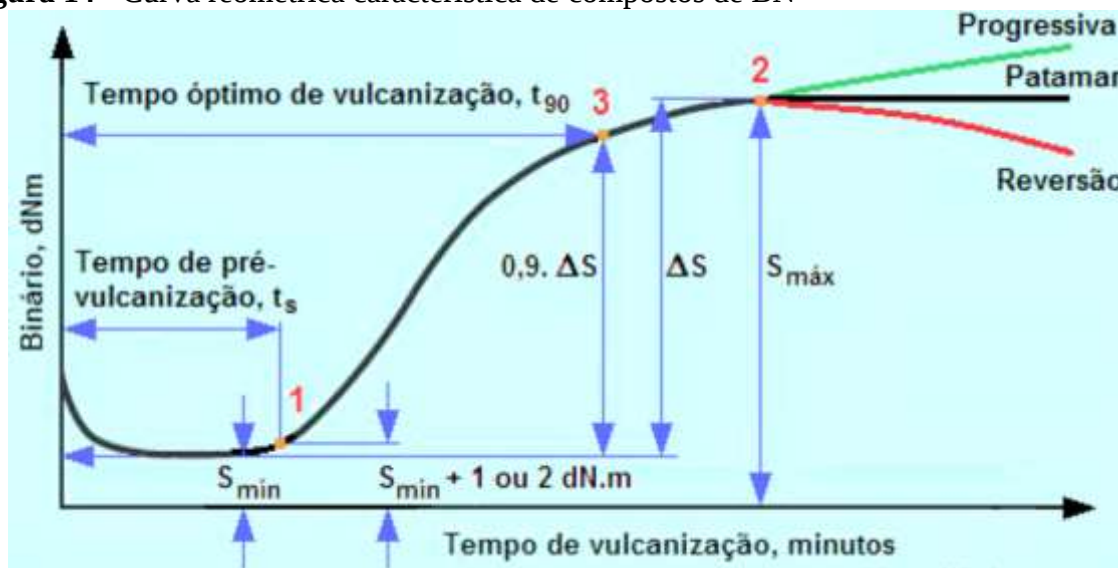
A análise de reometria foi realizada de acordo com ASTM D2084-17, comumente utilizada na determinação das características de vulcanização dos compósitos da borracha, que além de ser adequada no processo de controle de qualidade também auxilia no desenvolvimento e pesquisa de novos compostos (HIRANOBE, 2020). Com a técnica de

reometria é possível se obter informações e características interessantes deste material, tais como: o índice de velocidade de cura (*CRI*); torques máximo e mínimo (M_H e M_L) aplicados em cada; além do tempo de pré-vulcanização (t_{s1}) também é possível de se obter o tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) (HIRANOBE, 2020, SIRQUEIRA, 2006).

Nesse sentido, os ensaios foram realizados com um equipamento da marca Team, no Laboratório de Tecnologia da Borracha da UNESP, do campus de Presidente Prudente – SP.

Os resultados obtidos foram semelhantes aos apresentados na **Figura 14**, que ilustra a curva reométrica, sendo possível extrair as seguintes informações: os torques máximo e mínimo, a tendência a reversão, o tempo de pré-vulcanização ou *scorch time* (t_{s1}) e tempo ótimo (t_{90}) - o tempo que leva para a amostra atingir 90% das ligações cruzadas - quando o compósito atinge este tempo, o processo de aquecimento é interrompido, para que a BN não sofra degradação, após a retirada da amostra da termoprensa o calor acumulado pela amostra continua a promover as ligações cruzadas, assim, consequentemente o material atinge os 100% das ligações cruzadas. Portanto, o tempo de resfriamento faz com que o compósito atinja a vulcanização total (GUERRA, 2004).

Figura 14 - Curva reométrica característica de compostos de BN



Fonte: Caetano (2020).

Após a obtenção dos dados e com os parâmetros reométricos reunidos, as amostras do nanocompósitos foram para prensa Mastermac-Modelo Vulcan 400/20-1 (equipamento responsável por realizar a termo prensagem) submetidos a uma pressão máxima de 210 $Kgf\ cm^{-2}$, com o auxílio de um molde de aço com dimensões 1010/1020 (150 x 150 x 2 mm).

4.3.2. Determinação das ligações cruzadas pelo método do inchamento em solvente orgânico (Flory-Rehner)

Para que ocorra o processo inchamento, inicialmente o elastômero vulcanizado deve ser imerso em solvente com características compatíveis em sua forma molecular, de tal maneira, que seja mantido a integridade do material estudado de forma que suas moléculas de solvente sejam capazes de penetrarem na rede e assim possa inchar a amostra. Este processo foi descrito por Mansilla (2017), o mesmo relatou que, após um certo período ocorre o aumento no volume da amostra, dessa forma a afinidade do solvente com o compósito, contudo, em um dado momento acontecerá o equilíbrio de absorção do solvente pelo compósito de BNV, devido a estabilidade entre as pressões osmóticas e as forças da rede. O quanto este compósito poderá inchar dependerá da densidade da reticulação e da compatibilidade do solvente com a amostra.

Seguindo esta metodologia, o procedimento se iniciou pesando todas as amostras com massas equivalentes ou iguais a 0,25g, com erro de aproximadamente 0,05g para mais ou para menos. Em seguida, estas amostras são imersas em tolueno por cerca de 5 dias em ambiente isento de luz. Após passar este tempo de 5 dias, todas as amostras foram retiradas, secas e pesadas. Posteriormente, as amostras foram alojadas na estufa, sob temperatura de 60 °C e deixadas por 24h, para que em seguida fossem pesadas novamente. Após anotar as variações do peso das amostras antes e depois de cada um dos processos (seca, após inchamento e massa do solvente preso na amostra) foram calculados os valores de V_B . Desta forma, utilizando a equação desenvolvida por Flory-Rehner, foi possível calcular a densidade de ligação cruzada por meio da **Equação 3.4**, esta eq. também foi utilizada por Flory (1943); Vieyres (2013) e Santos (2014).

$$\nu = \frac{-(\ln(1 - V_B) + V_B + \chi \cdot (V_B)^2)}{(\rho_B) \cdot (V_0) \cdot \left(V_B^{\frac{1}{3}} - \frac{V_B}{2} \right)} \quad (3.4)$$

em que ν é a densidade das ligações cruzadas (mol cm⁻³); χ é o parâmetro de interação polímero-solvente (ou parâmetro de Flory); ρ_B é a densidade da borracha; V_0 é o volume molar do solvente; V_B é a fração de volume de borracha da forma inchada, determinada a partir do aumento de peso pelo inchamento.

Para que seja possível determinar a densidade de cada composto de BN ou densidade específica, é necessário utilizar a densidade relativa, atendendo as normas ASTM D297-15 (NORMA, 2015) e a ASTM D792-13 (NORMA, 2013), em que se deve ser levado em consideração a massa da amostra no ar e também em líquido de densidade conhecida. A exemplo do álcool etílico que possui densidade de $0,79 \text{ g cm}^{-3}$, sendo este o produto adotado como líquido de densidade conhecida. Estes valores da densidade específicas são apresentados na **Equação (3.5)** para que sejam utilizados na **Equação (3.4)**, em que serão encontradas as densidades de ligações cruzadas.

$$\rho = \frac{\rho_L * m_A}{m_A - m_B} \quad (3.5)$$

onde ρ é a densidade da amostra (g/cm^3); ρ_L é a densidade do etanol na temperatura de análise (g/cm^3); m_A é massa da amostra sem fio no ar (g); m_B é a massa da amostra sem fio no líquido (g).

4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para realização das análises de MEV as amostras foram clivadas com ajuda de nitrogênio líquido com objetivo de avaliar as morfologias da secção transversal criofraturada dos filmes. Em seguida as amostras foram pós secas em vácuo dinâmico por 10 min para realizar a deposição de uma fina camada de carbono (inferior a 10 nm) por meio do método *Sputter Coater*. As análises das seções transversal da superfície criofraturada das amostras, foram analisadas utilizando um MEV da marca *Zeiss*, modelo EVO LS15, localizado no departamento de física e química do campus da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, FEIS-UNESP.

4.4. Espectroscopia por FTIR

Para realização das análises de espectroscopia FTIR foi utilizado o equipamento da marca *Bruker* modelo *Vector 22* no modo ATR. A faixa do espectro eletromagnético estudado foi entre a faixa de 4000 e 400 cm^{-1} , sendo utilizados 32 scans com resolução espectral de 4 cm^{-1} . As análises foram realizadas nos laboratórios de tecnologias de borrachas e aplicações

(LTBA) da faculdade de ciência e tecnologia do campus de Presidente Prudente, FCT-UNESP.

4.5. Comportamento Térmico

4.5.1. Análise Dinâmica Mecânica (DMA)

As análises de DMA das amostras obtidas nos presentes estudo foram realizadas utilizando um equipamento da Netzsch modelo DMTA 242C no modo tração com frequência constante de 10 Hz do ciclo de deformação. Durante as análises de DMA as amostras foram aquecidas entre o intervalo de temperatura de -120 °C a 140 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, cuja amplitude foi de 240 µm e força de 1,6 N. As dimensões aproximadas das amostras foram 11x5,3 mm (comprimento e largura), as espessuras variaram de 200 a 300 µm.

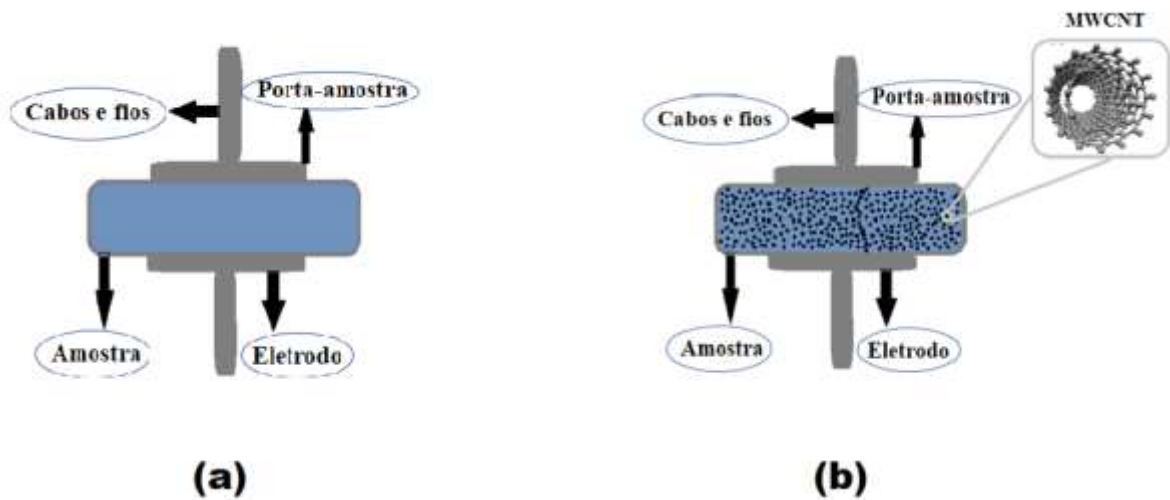
4.5.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

Para a realização das análises termogravimétrica (TG/DTG), foram utilizados aproximadamente 10 mg de massa das amostras. Os ensaios de TG/DTG foram realizados utilizando um equipamento modelo 209 da marca Netzsch, na faixa de temperatura de 30 °C a 900 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ em uma atmosfera inerte de nitrogênio cujo fluxo foi de 15 mL/min.

4.6. Propriedades Elétricas e Dielétricas

Para realização das medidas elétricas, as amostras foram metalizadas em ambas as faces com tinta condutora na seguinte configuração como ilustrado na **Figura 15**: eletrodo amostra-eletrodo.

Figura 15 - Ilustração da amostra (a) sem MWCNT e (b) com MWCNT.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Com o auxílio do equipamento de impedância elétrica da marca *Solartron*, modelo SI 1260 e com uma precisão de 0,1%, o método de duas pontas foi usado para realizar as medidas em temperatura ambiente e entre a faixa de frequência de 10^{-2} Hz a 10^6 Hz. As grandezas obtidas nas análises foram: condutividade elétrica real ($\sigma'(f)$) e imaginária ($\sigma''(f)$), permissividade relativa real ($\epsilon'(f)$) e o módulo elétrico M' .

As análises de impedâncias elétricas foram realizadas nos laboratórios do grupo de polímeros do departamento de física e química da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - FEIS-UNESP.

Já as medidas da condutividade elétrica dc (σ_{dc}) de todas as amostras também foram realizadas utilizando o método de duas pontas, acoplado a fonte de tensão modelo 247 *high voltage supply* e um eletrômetro modelo 610C ambos da *Keithley Instruments*. Para as amostras com concentrações superiores a 2 phr de MWCNT foi aplicado uma ddp igual a 10V e então medido uma corrente no eletrômetro. Já as amostras com concentrações inferiores a 2 phr de MWCNT a ddp aplicada foi igual a 50 V devido à baixa condutividade elétrica dessas amostras.

4.6.1. Ensaios de piezoresistividade

As amostras de filmes BNV/MWCNT foram testados sob tração cíclica axial, para que desta forma fosse possível obter a caracterização piezoresistiva *in situ*, ou seja, a corrente

elétrica *dc* foi aplicado durante aplicação da tração cíclica como ilustrado na **Figura 16**. Para isso foi aplicada a deformação por meio do movimento axial das garras do equipamento, com velocidade mantida constante em 12,5 mm/min e uma carga de 100 N. Para que desta forma, fosse possível calcular a deformação mecânica (ϵ) que se dá pelo deslocamento das garras da máquina normalizada pelo comprimento útil da amostra de teste.

Figura 16 - Os equipamentos que realização os testes de piezoresistividade: (1) Equipamento Universal de Ensaio modelo WDW-30E, (2) Fonte Keithley modelo 2611 e (3) computador para aquisição de dados.



Fonte: Paula, 2022

Observe que foram utilizados dois conectores fixados na superfície da amostra com uma fita de metal, composta por cobre, como se fosse um eletrodo. Desta maneira, a fita de metal foi isolada por um material isolante entre a máquina de tensão-deformação e o eletrodo, como observado na **Figura 17**. Para aplicação de ddp e medida da corrente *dc* foi utilizado uma fonte de tensão/corrente da *Keithley* modelo 237 *high-voltage*.

Figura 17 - Fita de metal envolvida por um material isolante entre a máquina universal de tensão-deformação e o eletrodo.



Fonte: Paula 2022

É importante salientar que apenas os filmes de BNV/MWCNT com 3, 4 e 5 phr de MWCNT foram avaliados piezoresistividade. As amostras com concentrações inferiores a 3 phr de MWCNT não foram analisadas devido à alta resistência elétrica desses filmes.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Comportamento Reológico

5.1.1. Reometria

Os ensaios apresentados a seguir têm por finalidade determinar os parâmetros reométricos dos compósitos de BNV/MWCNT no processo de reticulação, sendo eles: torque mínimo (M_L); torque máximo (M_H); tempo de pré-cura (t_{s1}) ou *scorch time*; tempo ótimo de cura (t_{90}) que é o tempo que a amostra apresenta 90% de suas ligações cruzadas realizadas; taxa de velocidade de reticulação (CRI) que é a velocidade no qual o material levou para vulcanizar por minuto (min^{-1}).

$$CRI = \frac{100}{(T_{90} - t_{s1})} \quad (3.6)$$

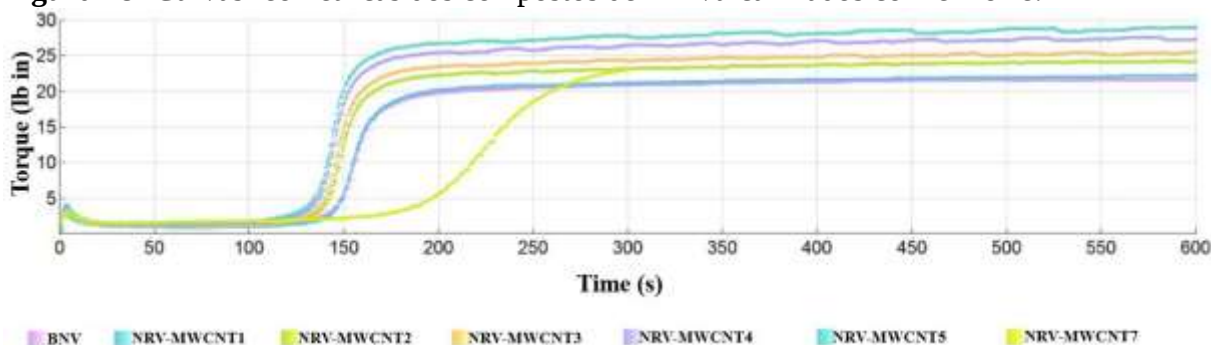
A **Figura 18**, apresenta as curvas de reometria do torque em função do tempo a temperatura de 150 °C para todas as amostras do nanocompósito BNV/MWCNT. Pode ser observado que o comportamento é bastante semelhante para todas as amostras, com exceção da amostra BNV/MWCNT com 7 phr de MWCNT.

Tal comportamento pode estar relacionado ao fato de o MWCNT consumir aditivos, uma vez que a vulcanização da borracha natural é um processo químico que envolve o uso de aditivos, como aceleradores de vulcanização e agentes de reticulação, que promovem as reações de cura, quando há um excesso de MWCNTs no compósito, eles podem interagir com esses aditivos e consumi-los, impedindo que eles exerçam suas funções apropriadas no processo de vulcanização. Essa interferência pode resultar em uma vulcanização incompleta, levando a um compósito com propriedades não ideais.

Outro fator que pode justificar o comportamento da amostra com 7 phr é o efeito catalisador indesejado, uma vez que o MWCNTs podem ter efeitos catalisadores indesejados durante o processo de vulcanização. O aumento da quantidade de MWCNTs pode acelerar ou alterar as reações químicas que ocorrem durante a vulcanização, afetando negativamente a estrutura e as propriedades do compósito final. Dependendo das condições de vulcanização, essa aceleração pode ser indesejada e prejudicar a qualidade do compósito.

Ou seja, o MWCNT pode estar influenciando no processo de vulcanização, devido a essa característica do MWCNT foi requerido mais tempo para que a amostra BNV/MWCNT7 alcançasse 90% de ligação cruzada.

Figura 18- Curvas reométricas dos compostos de BN vulcanizados com enxofre.



Fonte: Elaborado pelo autor.

É possível observar na **Figura 18** que a partir de um dado instante de tempo, após o tempo de pré-vulcanização (t_{s1}) entre 100 e 150 segundos, ocorre o aumento gradativo do torque conforme ocorre o aumento das ligações cruzadas que estão sendo formadas durante o processo e pela presença das cargas.

À medida que ocorre o aumento das ligações cruzadas no interior das amostras também ocorre aumento da viscosidade do material e por consequência o aumento do torque. Na **Tabela 5** são apresentados os parâmetros reológicos extraído da **Figura 18**. Como pode ser constatado os valores de M_L e M_H aumentam à medida que quantidade de MWCNT foi acrescentado na matriz BNV, isso deve ao fato da matriz se tornar mais rígida à medida que a concentração de carga foi aumentada.

Tabela 5 - Parâmetros reométricos do compósito BNV e BNV/MWCNT.

Compósito	t_{s1} (min)	M_L (dN.m)	M_H (dN.m)	ΔM (dN.m)	$t_2 t_2 CRI$ (min ⁻¹)	t_{90} (min)
BNV	02:13	1,24	24,51	23,27	98,04	03:15
BNV/MWCNT 1	02:16	1,01	25,19	24,17	98,04	03:18
BNV/MWCNT 2	02:08	1,24	27,45	26,12	172,41	03:06
BNV/MWCNT 3	02:04	1,24	28,92	27,68	98,04	03:06
BNV/MWCNT 4	02:00	1,35	31,29	29,94	96,15	03:04
BNV/MWCNT 5	01:57	1,58	32,76	31,18	94,34	03:03
BNV/MWCNT 7	02:40	1,92	30,28	28,35	66,22	04:31

Fonte: Elaborado pelo autor.

Como pode observado na **Tabela 5**, a BN pura possui valor de M_L igual a 1,24 dN.m e o t_{90} de 03:15 min para atingir 90% de suas ligações cruzadas. Com base nessas informações tem-se uma referência para comparar as outras amostras com diferentes quantidades de MWCNT variando de 1 a 7 phr.

O M_L está relacionado com a viscosidade dos nanocompósitos antes do processo de vulcanização, podemos observar que os compósitos com 1, 2, 3 e 4 phr apresentam torque mínimo próximo ou igual a borracha sem carga; e a partir de 5 phr há um leve aumento deste valor. O M_H está relacionado as ligações cruzadas formadas durante o processo de vulcanização e de acordo com a Tabela 6, há um aumento de torque máximo à medida que se incorpora a carga e ocorre uma diminuição ao atingir 7 phr de MWCNT.

A variação de torque é a diferença entre o torque máximo e mínimo e pode ser interpretado como a quantidade de ligações cruzadas formadas e a presença de cargas no nanocompósito, nota-se que a adição de cargas promove o aumento do ΔH e para a amostra com 7 phr de carga há um pequeno decréscimo deste valor.

O t_{s1} é o tempo de segurança ou de pré-cura que é o tempo necessário para que as amostras ao entrar em contato com a superfície quente do molde não vulcanizem instantaneamente, para todos os compósitos o t_{s1} foi próximo de dois minutos com exceção da amostra de 7 phr.

É possível observar que o t_{90} ficou em torno de três minutos para todos as amostras do nanocompósito com exceção do compósito de 7 phr, este tempo maior de cura se deve, provavelmente, a quantidade de MWCNT consome os aceleradores durante o processo de vulcanização, de acordo com Santos et al (2022) a diferença no processo de cura pode ser devido à natureza ácida das partículas que inibe a ação dos aceleradores ou como mencionado, pode estar atrelado ao efeito catalisador indesejado.

Ao analisar o CRI, torna-se possível concluir que este índice é uma forma de medir a velocidade com que ocorre a reação de cura, ou seja, quanto menor for o valor da diferença entre o tempo ótimo de cura e o tempo de pré-cura, maior será o valor de CRI (ABHITHA, 2013). Desta forma, ao avaliar a **Tabela 5**, nota-se que para os maiores valores de CRI, mais rápido é o processo de cura, como é o caso das amostras com 2 phr, com CRI de 172,41 min⁻¹.

5.1.2. Densidade de ligações cruzadas dos compósitos de BNV/MWCNT obtidas por meio da técnica de inchamento.

Utilizando a técnica de inchamento em tolueno como solvente orgânico e por meio da equação de *Flory-Rehner*, foi possível aferir a densidade de ligações cruzadas dos nanocompósitos de BNV/MWCNT em diferentes concentrações de MWCNT, como apresentado na **Tabela 6**.

Tabela 6 - Densidades de ligações cruzadas do compósito BNV/MWCNT com diferentes concentrações, determinadas pelo método de inchamento (*Flory-Rehner*).

Compósitos (phr)	Flory-Rehner $\nu \times 10^{-4}$ (mol cm ⁻³)
BNV (Goma)	1,580 ± 0,017
BNV/MWCNT 1	1,660 ± 0,010
BNV/MWCNT 2	1,870 ± 0,018
BNV/MWCNT 3	1,960 ± 0,025
BNV/MWCNT 4	2,280 ± 0,014
BNV/MWCNT 5	2,290 ± 0,003
BNV/MWCNT 7	2,220 ± 0,018

Fonte: Elaborado pelo autor.

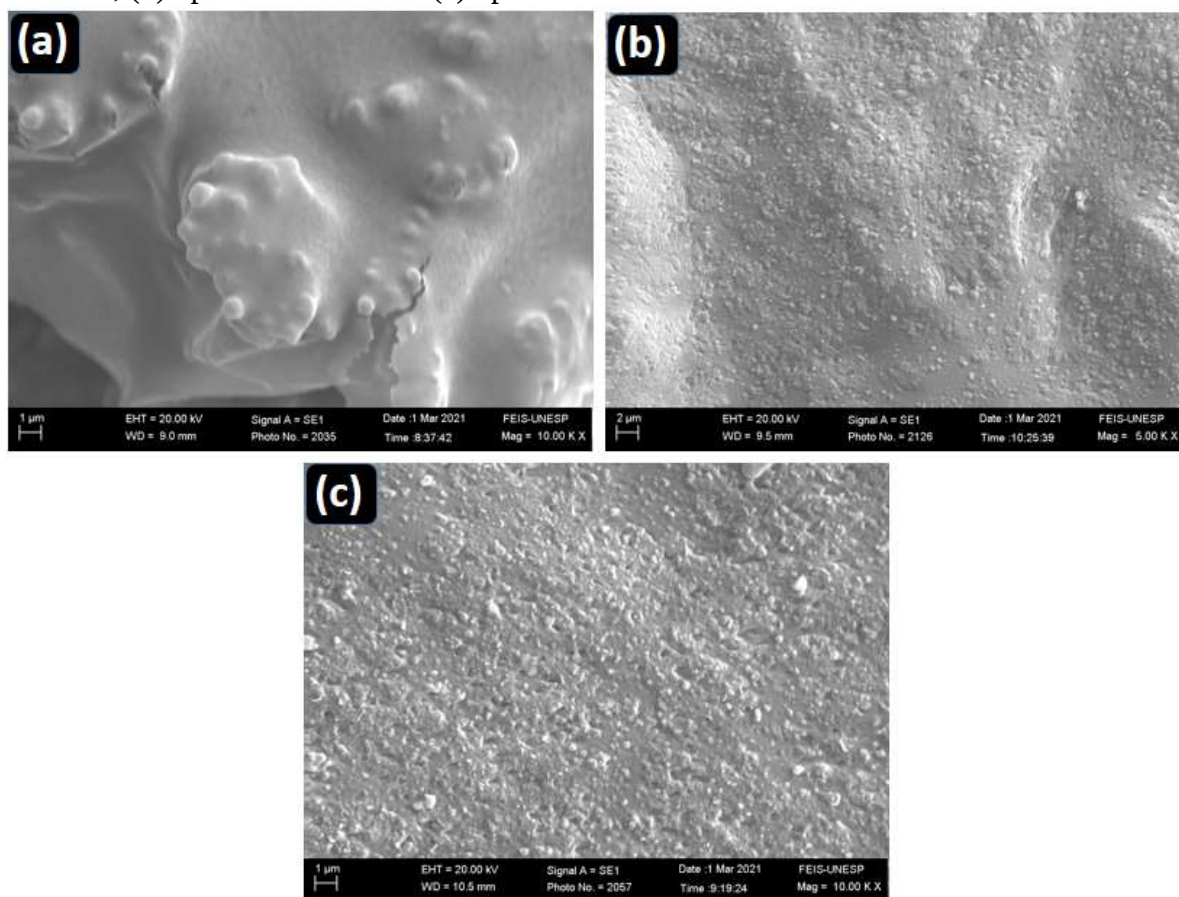
Ao avaliar os valores da **Tabela 6** é possível notar que ocorre elevação gradual nas densidades de ligações cruzadas conforme se aumenta a concentração de MWCNT nas amostras. Comportamento semelhante foi observado nos estudos realizados por Hiranobe, *et al* (2023), no qual foi observado que à medida que aumentou a concentração de carga na matriz BNV ocorreu um aumento do número de ligação cruzadas devido a adição de maiores quantidades de enxofre e acelerador, desse modo os compostos de BN vulcanizado podem aumentar a densidade de reticulação, resultando em um aumento no módulo de elasticidade, dureza e outras propriedades.

Portanto, o aumento desses componentes pode levar a uma melhoria geral na qualidade do composto de BN vulcanizado. Ao aumentar a quantidade de enxofre no composto de BN, promove-se um maior grau de reticulação. Essa reticulação resulta em um aumento na densidade de ligações cruzadas, que advém das ligações químicas estabelecidas entre os átomos de carbono do enxofre e grupos pendentes nas extremidades das cadeias poliméricas. Essas ligações formam, essencialmente, uma ponte de enxofre entre as moléculas de BN, criando uma estrutura tridimensional (HIRANOBE, 2020; SANTOS *et al.*, 2022).

5.2. Análise Morfológica

Por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), foram conduzidas análises morfológicas detalhadas nas superfícies fraturadas de amostras puras de BNV (Borracha Natural Virgem) e de nanocompósitos BNV/MWCNT (Multi-Walled Carbon Nanotube) com diferentes concentrações de MWCNT, nomeadamente 1, 5 e 7 phr. As imagens resultantes dessas análises podem ser encontradas nas **Figuras 19 e 20**, permitindo a observação da topografia e estrutura desses materiais em escala nanométrica. Esses dados são de grande importância para compreender a distribuição e interação dos MWCNTs na matriz polimérica da borracha natural, auxiliando na caracterização e otimização das propriedades do nanocompósito obtido.

Figura 19 - Micrografias capturadas pelo MEV do compósito BNV/MWCNT (a) 1phr de MWCNT, (b) 5phr de MWCNT e (c) 7phr de MWCNT



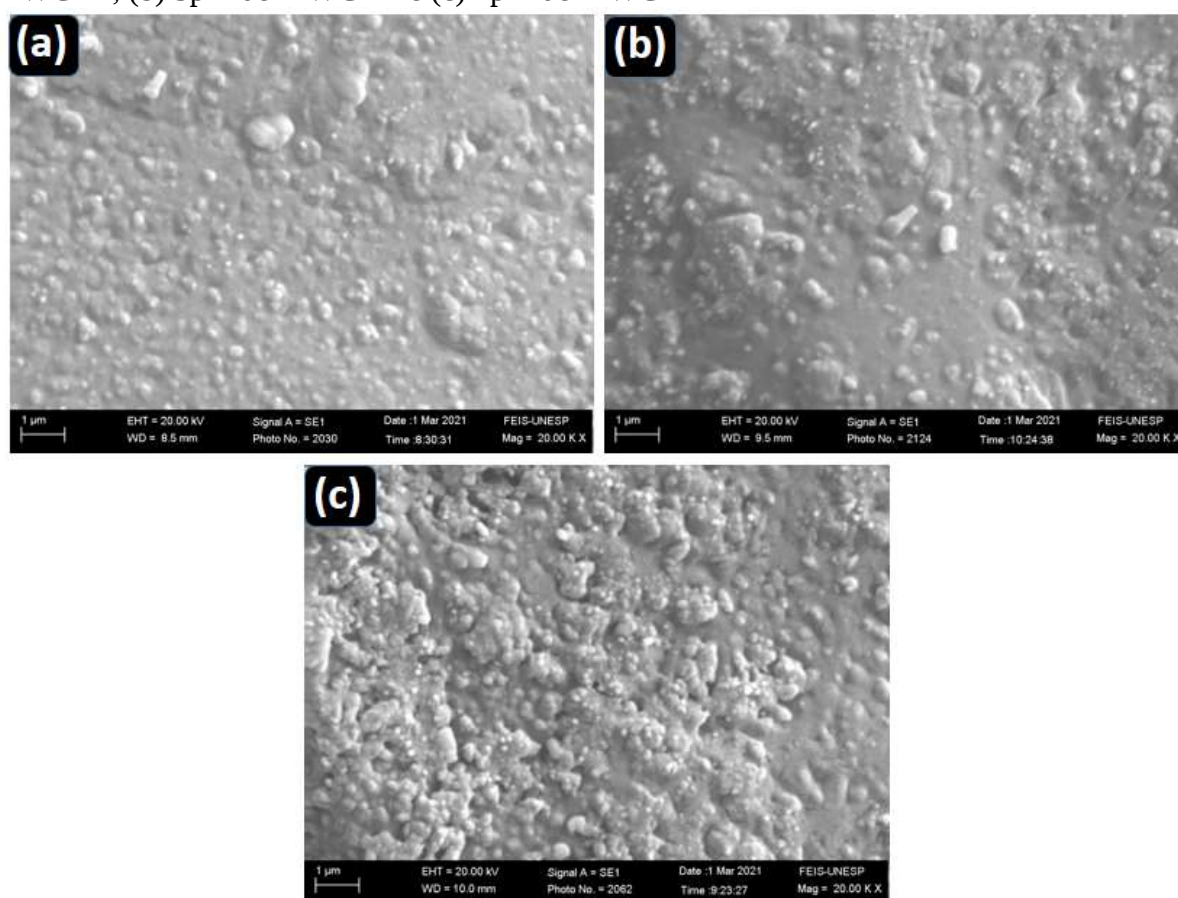
Fonte: Elaborado pelo autor.

A amostra de BNV pura apresenta uma superfície bastante lisa conforme apresentado na **Figura 19**, por outro lado é possível notar que a rugosidade da matriz BNV aumentou à

medida que concentração de MWCNT também foi aumentada no nanocompósito. Além disso, pode ser constatado que a nanopartícula inserida na matriz apresenta boa dispersão, demonstrando que a homogeneização da fase condutora ocorreu de forma homogênea no interior do nanocompósito independente da concentração de MWCNT usada.

Já **Figura 20**, as imagens selecionadas apresentam as mesmas escalas, para facilitar a observação da morfologia da seção transversal das diferentes amostras do nanocompósito BNV/MWCNT no qual pode ser observado o mesmo padrão ilustrado na **Figura 19**.

Figura 20 - Imagens do compósito BNV/MWCNT todas com a escala de 10 μm (a) 1phr de MWCNT, (b) 5phr de MWCNT e (c) 7phr de MWCNT



Fonte: Elaborado pelo autor.

A dispersão do MWCNT, para diferentes concentrações, de forma homogênea no nanocompósito BNV/MWCNT é um bom indicativo, isso porque quando a distribuição da nanopartícula no interior do nanocompósito não ocorre de forma eficiente isso pode influenciar no limiar de percolação, bem como nas propriedades elétricas e mecânicas do material. Além disso, essa característica demonstra que a técnica de obtenção usando um

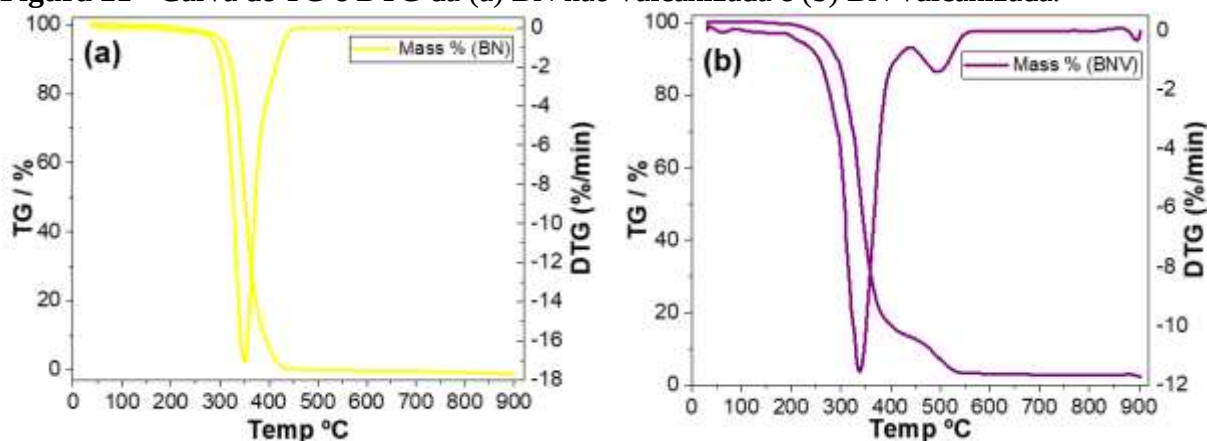
misturador aberto de cilindros foi eficiente na mistura dos componentes, principalmente em relação aos MWCNT que tendem a se aglomerar devido as força de Van der Walls (MELO et al., 2023).

5.2 Comportamento Térmico

5.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Na **Figura 21** são apresentadas as curvas de TG/DTG para as amostras de BNV antes e depois do processo de vulcanização. Estudo foi realizado visando realizar uma análise comparativa se os reagentes vulcanizantes influenciam no perfil térmico e estabilidade térmica da goma pura.

Figura 21 - Curva de TG e DTG da (a) BN não vulcanizada e (b) BN vulcanizada.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Como pode ser observado na **Figura 21(a)**, a amostra BN não vulcanizada, demonstra um único evento de decomposição entre 300-450°C com pico bem definido na curva de DTG em aproximadamente 350 °C. Esse único evento de perda de massa é característico da degradação de ligações isoprênicas da BN (SOUSA, 2019; SANTOS *et al.*, 2022).

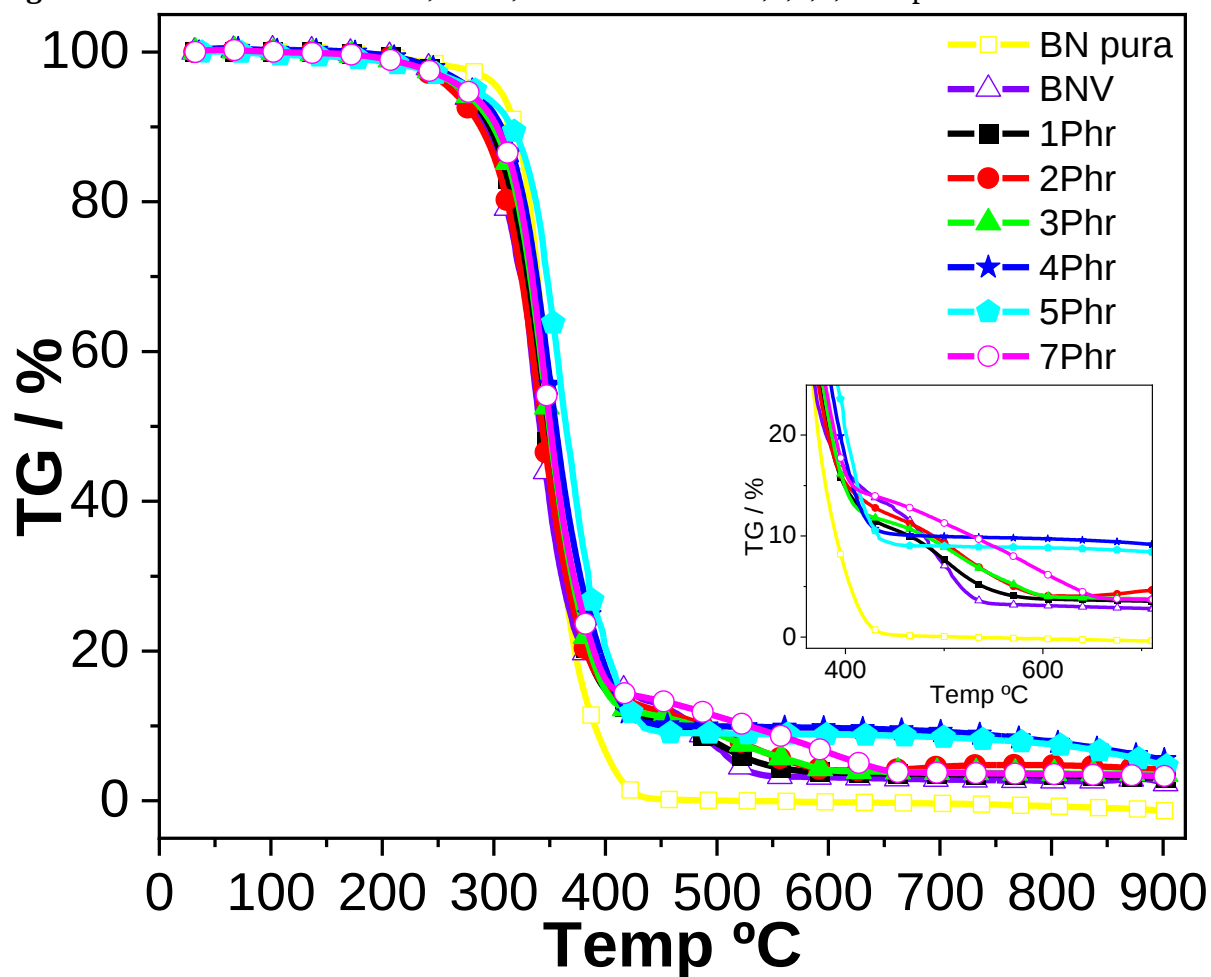
A perda de massa correspondente a este evento é de aproximadamente 92% e o resíduo final inferior a 2%. A perda de massa entre 30-300°C pode ser devido a evaporação de água e degradação de compostos voláteis, como, por exemplo, ácidos graxos. Isso significa que a perda de massa ocorreu de forma homogênea e contínua.

Por outro lado, para a BNV vulcanizada é possível observar mais de um evento de decomposição (Figura 32(b)). Assim como BN não vulcanizada, a amostra BNV apresenta o principal evento de decomposição entre 300-450°C característico da decomposição estrutural das cadeias isoprênicas principais, cujo valor da perda foi de aproximadamente 78%.

Um segundo evento de perda de massa ocorre entre 450-570°C e pode estar relacionada com a degradação dos materiais mais termicamente estáveis, ou seja, que não foram degradados no evento principal e cuja perda foi de aproximadamente 16%, como apresentado por Santos *et al.* (2022). Košíková, B et al. (2007), no qual observaram o mesmo comportamento térmico para um compósito de borracha natural reforçado com outros materiais.

Na **Figura 22**, são apresentadas as curvas de TG das amostras do nanocompósitos BN/MWCNT com diferentes concentrações de MWCNT. Nota-se que o perfil térmico das amostras do nanocompósito BNV/MWCNT foram semelhantes ao BNV pura, com evento principal de perda de massa correndo entre 300-450°C devido a decomposição estrutural da BN.

Figura 22 - Curvas de TG da BN; BNV; BNV-MWCNT 1,2,3,4,5 e 7 phr.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O valor da perda de massa do evento principal para todas as amostras BNV/MWCNT variou entre 75-78%. Também pode ser observado o segundo evento de perda massa relacionado a materiais que não foram degradados no evento principal (perda de massa foi de aproximadamente 14-16%). A **Tabela 7** apresenta os valores dos parâmetros térmicos das análises de TG/DTG das amostras BNV e do nanocompósito BNV/MWCNT com diferentes concentrações de MWCNT.

A **Tabela 7** estão dispostos os valores da temperatura de decomposição máxima (T_m), bem como os valores de resíduos das amostras na temperatura de 900°C. Pode ser observado que todas as amostras apresentaram resíduos inferior a 6%, nas amostras com concentrações elevadas de MWCNT estas apresentam valores de resíduo elevados.

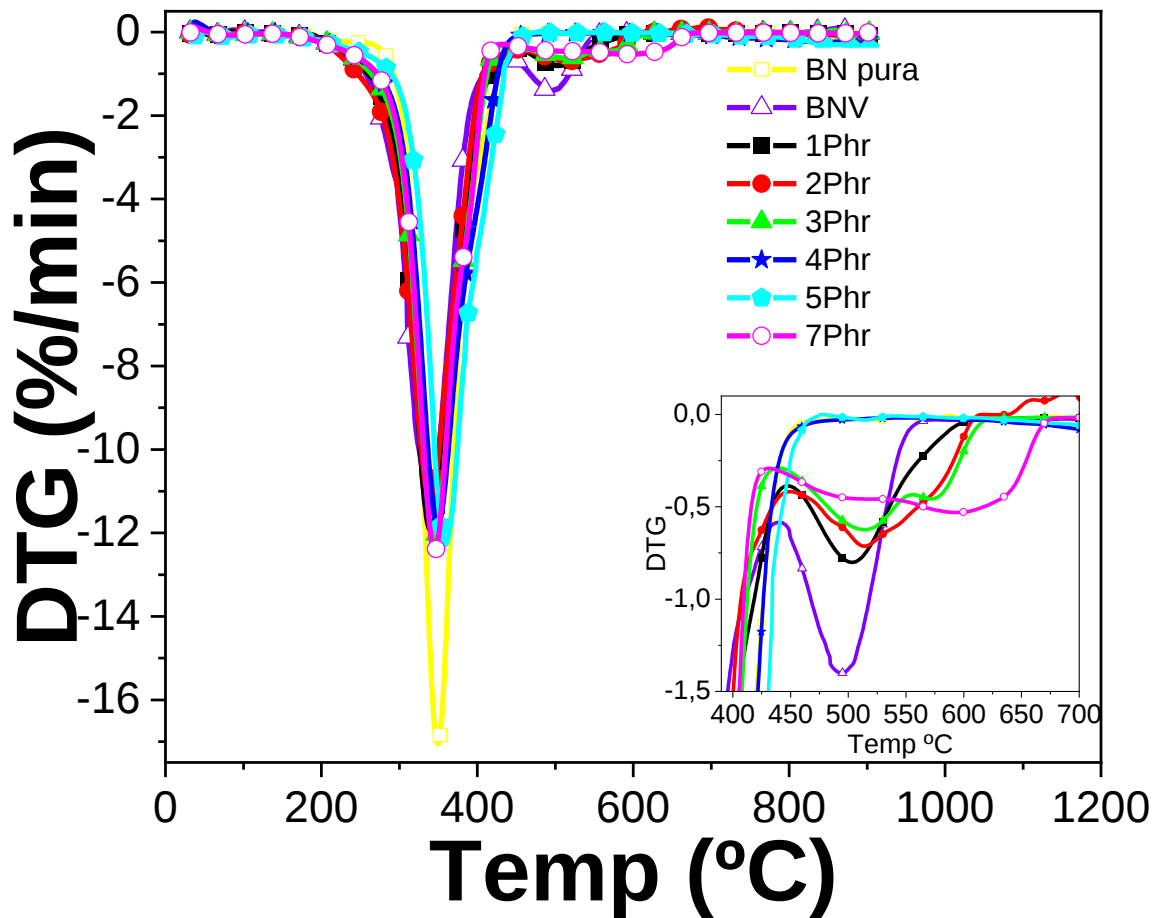
Tabela 7 - Parâmetros térmicos das análises de TG/DTG das amostras BNV e do nanocompósito BNV/MWCNT com diferentes concentrações de MWCNT.

Compósito	T_m (°C)	Resíduos (%)
BN	349,24	0,07
BNV	337,96	1,42
BNV/MWCNT 1	340,24	3,04
BNV/MWCNT 2	339,81	4,14
BNV/MWCNT 3	344,89	3,52
BNV/MWCNT 4	349,25	5,47
BNV/MWCNT 5	358,90	4,81
BNV/MWCNT 7	345,49	3,30

Fonte: Elaborado pelo autor

Na **Figura 23** são apresentadas as curvas de DTG de todas as amostras do nanocompósito BNV/MWCNT, no qual pode se observar a presença de um pico que representa a T_m , cujo valor foi semelhante ao composto BNV e ocorre em aproximadamente a temperatura de 350°C. De acordo com Menon et al. (1996) e Varkey et al. (2000), o pico da T_m é mais intenso quando ocorre a maior taxa de degradação dos compostos orgânicos da cadeia polimérica da BN, ou seja, quando acontece a cisão e degradação da cadeia isoprênicas.

Figura 23 - Curvas DTG da BN; BNV; BNV-MWCNT 1,2,3,4,5 e 7 phr.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3. Análise Dinâmico Mecânico (DMA)

A técnica DMA é um tipo importante de análise para averiguar as principais características e propriedades mecânica dinâmica de um material que sofre uma deformação/tensão mecânica periódica com frequência constante ou variável, bem como a uma certa temperatura ou sujeito a uma variação de temperatura. Por meio da técnica de DMA é possível obter grandezas importantes, tais como: módulo de armazenamento (E') que está relacionada com a energia mecânica armazenada durante o ciclo de deformação/tensão, módulo de perda (E'') que está relacionada a energia mecânica dissipada na forma de calor durante ciclo de deformação/tensão mecânica e a $\tan \delta$ (que é razão entre E'' e E') que está relacionado com o efeito *damping* da amostra e descreve a competição entre efeitos elásticos e viscoelásticos do sistema.

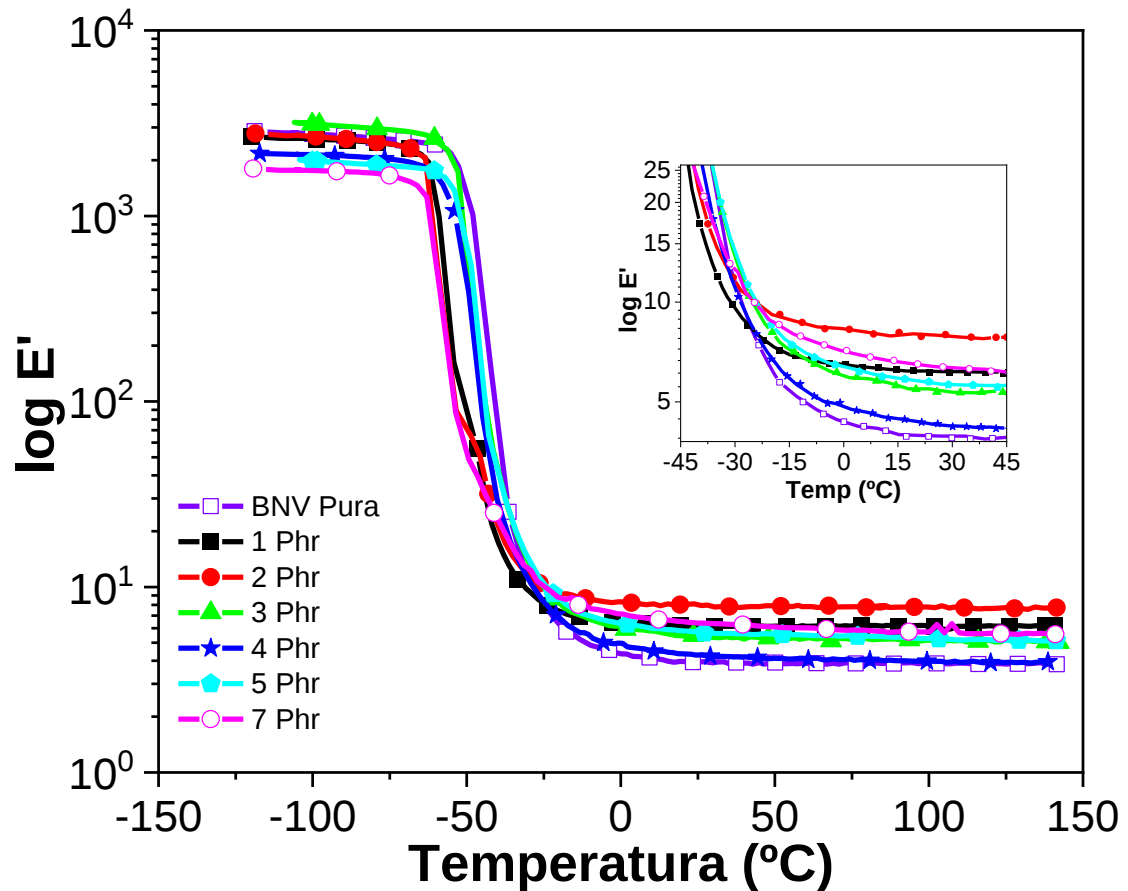
Na **Figura 24** estão ilustradas as curvas de E' em função da temperatura para a amostra BNV e as amostras do nanocompósito BNV/MWCNT com diferentes concentrações de MWCNT. Três regiões bem definidas podem ser observadas nas curvas da **Figura 24** sendo elas: a região vítrea, a região borrachoso e a regiões onde ocorre a transição do estado vítreo para o estado borrachoso.

O platô a baixa temperaturas é denominado estado vítreo da BNV, nessa região as cadeias poliméricas da BN estão mais rígidas e para que ocorra o movimento de uma em relação as outras é necessário adicionar energia ao sistema. A medida que a temperatura aumenta observa-se que os valores de E' de todas as amostras decresce rapidamente, esse comportamento ocorre porque a temperatura no sistema atinge a temperatura de transição vítrea (T_g) da BN. Quando a T_g é atingida a BN muda do estado vítreo para o estado borrachoso, ou seja, as cadeias poliméricas se tornam livre e ganham maior mobilidades umas em relação as outras.

Por fim, acima da T_g se encontra a região borracha e como pode ser observado na **Figura 24** os valores se tornam quase constante com uma redução de aproximadamente duas ordens de grandeza no valor de E' em relação a região vítrea. É possível observar que adição de MWCNT na matriz BNV, principalmente para concentrações superiores a 3 phr, houve decréscimo no valor E' na região vítrea e esse efeito pode ser devido decréscimos das propriedades mecânicas da matriz BNV, como constatado nas análises de tensão-deformação.

Comportamento semelhante tem sido observado por Hiranobe (2020) que fez um estudo da BN vulcanizada em diferentes sistemas de vulcanização, utilizando diferentes aceleradores. Em trabalho realizado por Silva et al. (2017) foi avaliado as propriedades térmicas e mecânica de biocompósitos de BN com partículas de biovidro (BG). Pelas análises de DMA os autores observaram que dispersão de partículas de BG na matriz BN aumentou o valor de E' em relação a BN pura, devido ao fato das partículas de BG atuar como reforço absorvendo parte da tensão mecânica transferida para matriz BN (Silva et al. (2018)).

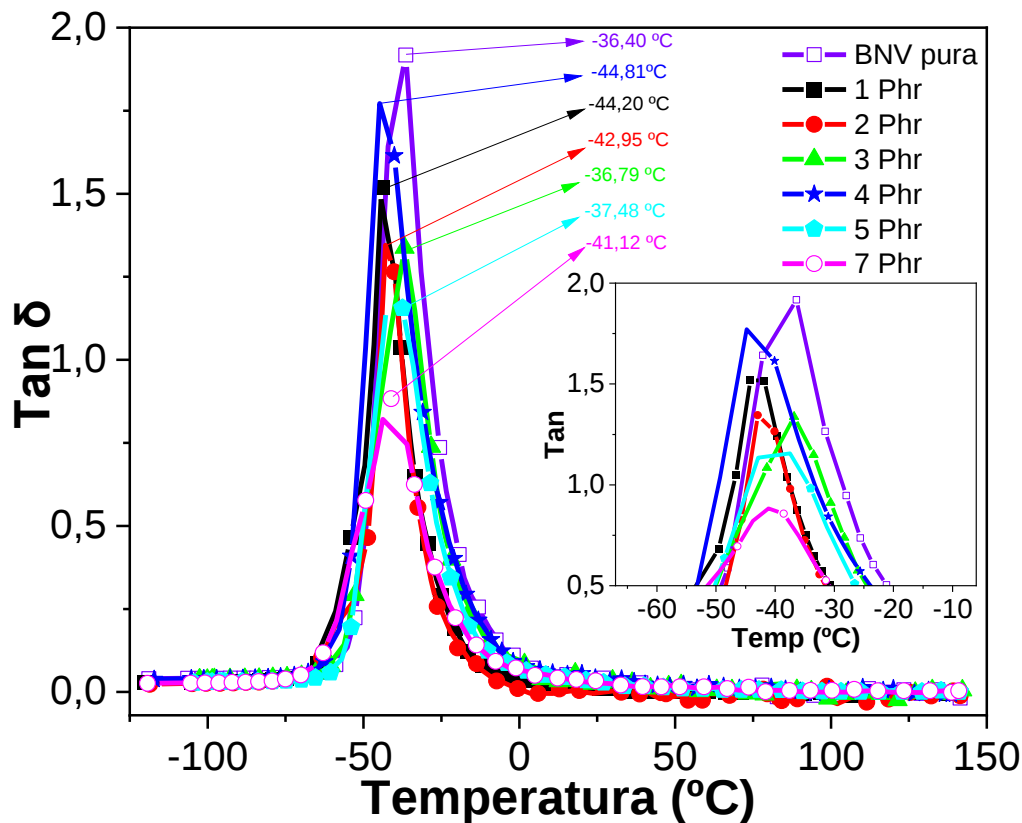
Figura 24 - Curvas de módulo de armazenamento (E') da BNV e BNV-MWCNT com variadas concentrações de cargas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Uma forma de determinar o valor da T_g das amostras do nanocompósito BNV/MWCNT é por meio do gráfico da $\tan \delta$ em função da temperatura como apresentado na **Figura 25**. A T_g é representada por um pico na curva $\tan \delta$ e envolve os movimentos cooperativos das cadeias poliméricas, e a temperatura de pico corresponde à T_g do polímero. Além disso, ela também representa a relaxação das cadeias poliméricas da BN quando passam do estado vítreo para o borrachoso, devido perda de energia mecânica decorrente do maior movimento das cadeias poliméricas. Essa relaxação também é denominada como relaxação α .

Figura 25 - Curvas de tangente de delta ($\tan \delta$) da BNV e BNV-MWCNT com variadas concentrações de cargas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Por meio de uma breve análise, nota-se que a dissipação de energia mecânica máxima dos nanocompósitos é torno de $-40,53^{\circ}\text{C}$ (média dos pontos) tomando por base os pontos mais elevados/picos dos gráficos de $\tan \delta$ apresentado na Figura 25. Também é possível observar que a BNV pura apresentou maior pico no gráfico da $\tan \delta$ em função da temperatura, esse comportamento está relacionado com caráter mais elástico da BNV. Observe-se que, para as amostras com maiores concentrações de MWCNT, o pico da T_g decresceu e isso se deve ao fato das amostras se tornarem mais rígidas em comparação a BNV. Comportamento semelhante foi observado por Silva et al. (2018) nos estudos das propriedades térmicas e mecânicas de biocompósito de BN e BG 45S5. Os autores observaram que a adição de BG na matriz BN torna o material mais rígido e, como consequência houve um decréscimo do valor do pico da T_g na curva $\tan \delta$ devido a maior rigidez das cadeias poliméricas no biocompósito em relação a BN pura. Os valores da T_g obtido por meio das curvas da **Figura 25** são apresentados na **Tabela 8**.

Tabela 8 - Temperatura de Transição Vítrea dos compostos de BN determinadas por DMA

	T_g (°C)
BNV	- 36,40
BNV/MWCNT 1	- 44,20
BNV/MWCNT 2	- 42,95
BNV/MWCNT 3	- 36,79
BNV/MWCNT 4	- 44,81
BNV/MWCNT 5	- 37,48
BNV/MWCNT 7	- 41,12

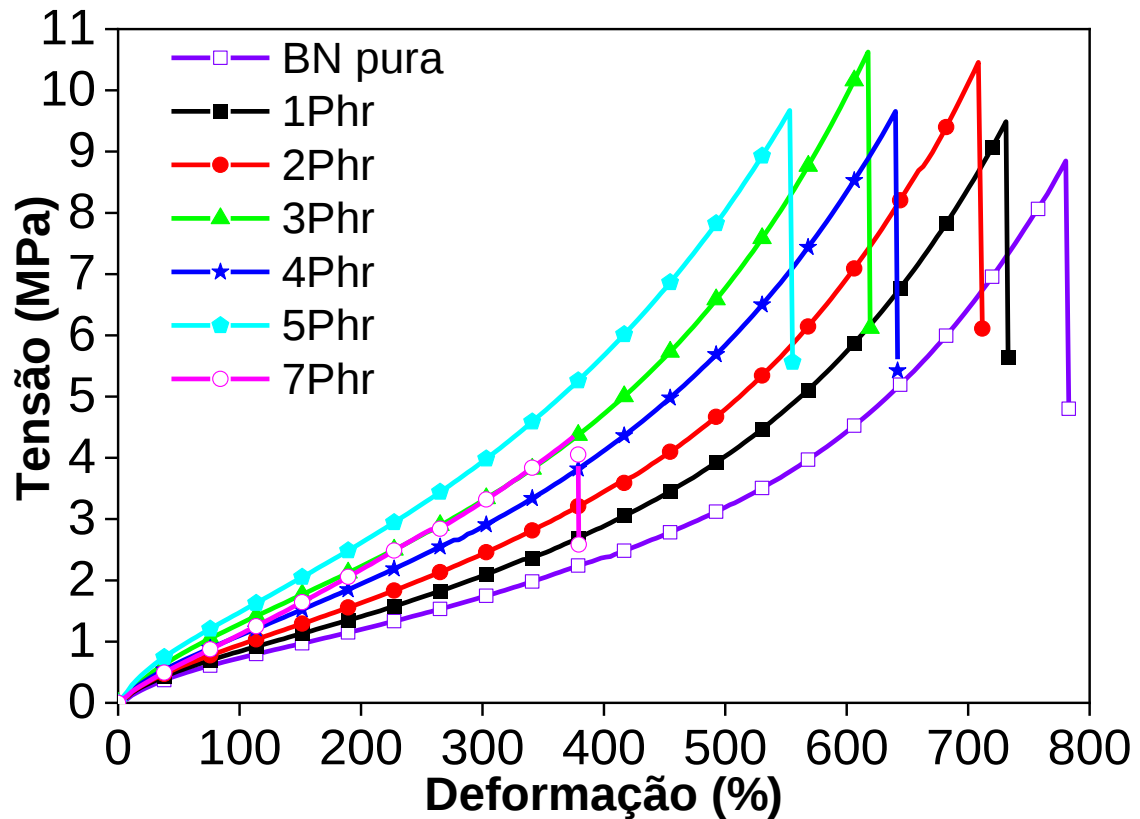
Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao analisar os valores da T_g na **Tabela 8** pode se constatar que no início houve uma tendência de decréscimo do valor da T_g para menores temperatura com adição de MWCNT, esse efeito pode estar relacionado ao efeito plastificante entre as MWCNT e as cadeias da BNV deixando o material mais rígido (SOUSA, 2019).

5.4. Tensão e deformação do nanocompósitos BNV/MWCNT

Por meio de ensaios mecânicos de tensão-deformação é possível verificar a sinergia entre o MWCNT e a BNV, bem como a sua influência nas propriedades mecânica do nanocompósito. Como pode ser observado na **Figura 26**, do gráfico da tensão em função da deformação, o comportamento apresentado pelas amostras é característico de materiais elastoméricos, com comportamento não linear da curva atribuído a materiais altamente elásticos. No entanto, ao adicionar o MWCNT à matriz BNV, foi observado um aumento na rigidez do material, resultando em uma redução na deformação das amostras. Esse comportamento indica que a adição de MWCNT torna o nanocompósito mais rígido e frágil, especialmente evidente na amostra contendo 7phr de MWCNT.

Figura 26 - Curva de tensão-deformação das amostras da matriz BNV e do nanocompósito BNV/MWCNT – 1 a 5 e 7phr.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na **Tabela 9** são apresentados os parâmetros mecânicos obtidos por meio das curvas de tensão-deformação de todas as amostras estudadas nesse trabalho, entre elas: a tensão quando a deformação atinge 100% ($\sigma_{100\%}$), 300% ($\sigma_{300\%}$) e 500% ($\sigma_{500\%}$), bem como a tensão ($\sigma_{at\ break}$) e a deformação ($\epsilon_{r\ break}$) no momento da ruptura. Pode ser observado que todos os parâmetros mecânicos aumentam quando os valores das concentrações de MWCNT se tornam maior do que a matriz BNV, com exceção da deformação na ruptura. Esse comportamento indica que as amostras se tornam mais rígidas para maiores concentrações de MWCNT.

Tabela 9 -Valores dos parâmetros mecânicos de BNV pura e BNV/MWCNT e suas variações: tensão 100% ($\sigma_{100\%}$) 300% ($\sigma_{300\%}$) e 500% ($\sigma_{500\%}$), a tensão (σ_{break}) e a deformação (ε_{break}) no momento da ruptura.

Amostras	$\sigma_{100\%}$ (MPa)	$\sigma_{300\%}$ (MPa)	$\sigma_{500\%}$ (MPa)	σ_{break} (MPa)	ε_{break} (%)
BNV	$0,72 \pm 0,034$	$1,73 \pm 0,10$	$3,19 \pm 0,24$	$8,84 \pm 2,48$	$780,37 \pm 34,55$
BNV/MWCNT1	$0,84 \pm 0,03$	$2,08 \pm 0,05$	$4,02 \pm 0,06$	$9,48 \pm 2,03$	$731,13 \pm 43,30$
BNV/MWCNT2	$0,94 \pm 0,09$	$2,42 \pm 0,18$	$4,80 \pm 0,40$	$10,45 \pm 0,62$	$708,40 \pm 29,89$
BNV/MWCNT3	$1,28 \pm 0,05$	$3,31 \pm 0,17$	$6,77 \pm 0,34$	$10,62 \pm 2,16$	$617,50 \pm 38,57$
BNV/MWCNT4	$1,09 \pm 0,09$	$2,87 \pm 0,22$	$5,84 \pm 0,40$	$9,65 \pm 2,09$	$640,22 \pm 50,43$
BNV/MWCNT5	$1,47 \pm 0,08$	$3,94 \pm 0,19$	$8,03 \pm 0,40$	$9,67 \pm 1,60$	$553,10 \pm 53,07$
BNV/MWCNT7	$1,11 \pm 0,09$	$3,28 \pm 0,38$	----	$4,31 \pm 0,77$	$375,07 \pm 69,09$

Fonte: Elaborado pelo autor.

Quando se analisa os resultados apresentados na **Tabela 9**, nota-se que ocorre uma pequena, porém significativas variações no valor da $\sigma_{at\ break}$ que o nanocompósito sofre conforme se acrescenta MWCNT. Por exemplo, para a amostra de BNV em relação a BNV/MWNT1, mostra um acréscimo no valor de $\sigma_{at\ break}$ passando de 8,84 para 9,84 MPa, um acréscimo de 1,0 MPa. Este resultado demonstra que quando se acrescenta MWCNT na BNV, o nanocompósito passa a apresentar maior resistência a deformação. Logo, a carga está agindo como agente de reforço mecânico, absorvendo parte da tensão mecânica impostas pelo agente externo na matriz.

5.5. Análise elétrica e dielétrica

5.5.1. Análise de Condutividade dc

Primeiramente, deve-se ter por base que devido as características e propriedades elétricas dos materiais poliméricos convencionais, estes são considerados como materiais isolantes, por não possuírem cargas elétricas livres para participar do processo de condução

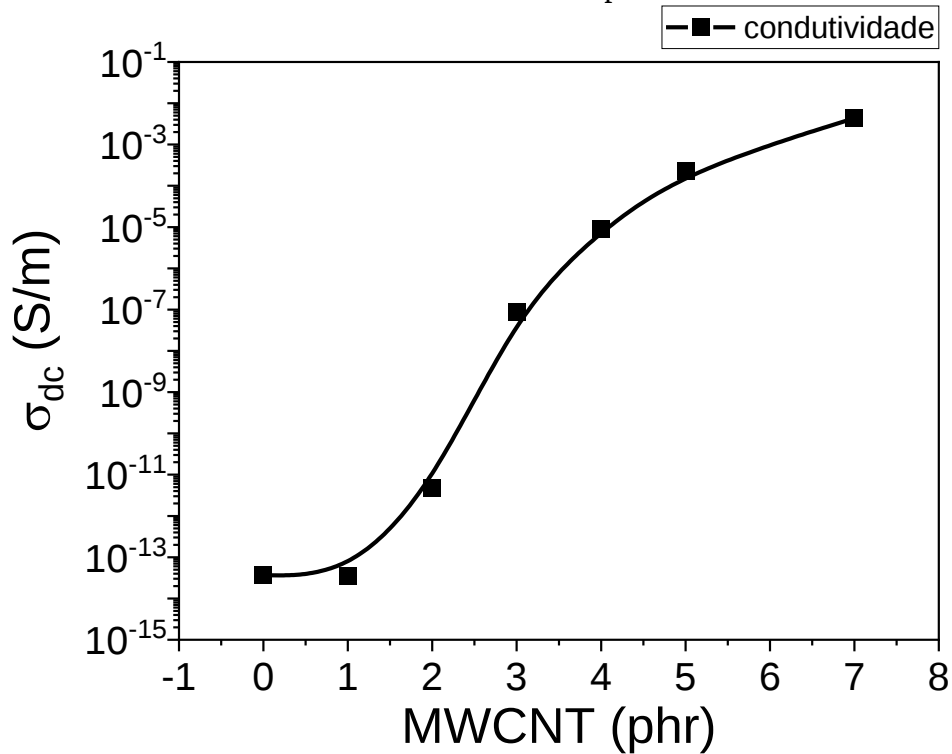
quando um estímulo elétrico externo é aplicado sobre a amostra. Nesse sentido, as suas respostas elétricas estão associadas, principalmente, com os fenômenos de relaxação e condução de cargas espaciais (GOMES, 2008; SILVA, 2009; DIAS *et al.*, 2017; CALHEIRO, 2019). Contudo, quando uma fase condutora é introduzida em uma matriz polimérica isolante, como, por exemplo, partículas metálicas, fibras metálicas, grafite, MWCNT, negro de fumo (NF) e polímeros condutores, a sua condutividade elétrica (σ_{dc}) pode ser melhorada. Desse modo, quando a fração da fase condutora alcançar uma fração crítica (ou limiar de percolação) no interior de uma matriz polimérica isolante, como a BN, pode ocorrer uma transição de isolante-condutor devido a formação de rede tridimensional condutora, ou seja, ocorre a formação de um caminho ininterrupto de partículas condutoras no interior do nanocompósito pelo qual os portadores de carga se deslocam sobre a ação do campo elétrico externo (PSARRAS, 2006; GOMES, 2008; SILVA, 2009; DIAS *et al.*, 2017; CALHEIRO, 2019).

No entanto, para baixas concentrações da fase condutora dispersa na matriz polimérica, a σ_{dc} do nanocompósito é próxima da matriz e nesse caso o processo de condução ocorre predominantemente devido as cargas espaciais (Psarras (2006), Gomes (2008), Silva (2009), Dias *et al.* (2017) e Calheiro (2019)). Por outro lado, Psarras (2006) afirma que quando a fração da fase condutora é alta, a σ_{dc} do nanocompósito é próxima da fase condutora e o processo de condução elétrica ocorre preferencialmente nas regiões condutoras por meio de saltos entre estados localizados.

Na **Figura 27** observa-se a influência da dispersão de MWCNT na matriz BNV, no qual uma transição isolante-condutora pode ser observada entre as concentrações de 2 e 3 phr de MWCNT. Por meio da **Figura 27** é possível observar a região de percolação e desse modo calcular o valor do limiar de percolação do nanocompósito polimérico condutor BNV/MWCNT, sendo encontrado o valor igual a 2,7 phr.

A **Figura 28** ilustra como foi determinado o valor do limiar de percolação da **Figura 27**, três retas tangentes são traçadas, duas no platô (região aproximadamente constante) e outra na parte crescente (região não constante), nos pontos onde as retas tangentes se cruzam (pontos 1 e 3) são traçadas duas retas verticais (roxas) até a abscissa e a metade do intervalo é definida como limiar percolação (seta amarela) (CARDOSO, 2012).

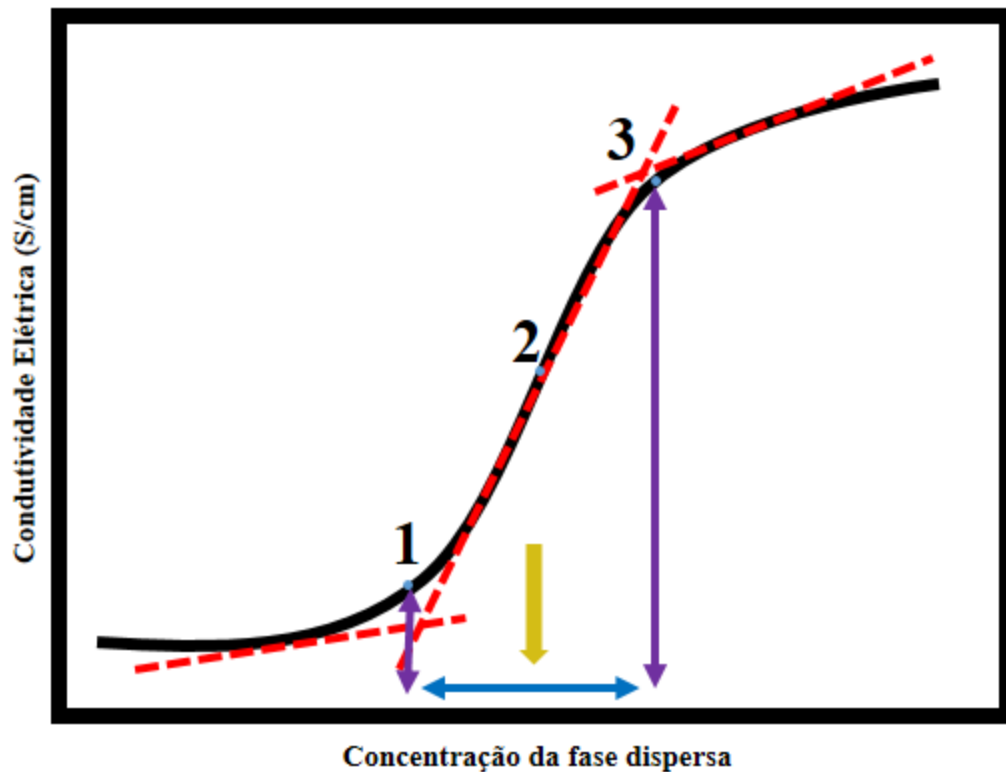
Figura 27 - Curva da condutividade dc do compósito BNV/MWCNT em função da quantidade em massa de MWCNT introduzido na matriz polimérica da BN



Fonte: Elaborado pelo autor.

Pode ser observado na **Figura 27** que o valor da σ_{dc} para a amostra com 5 phr de MWCNT alcançou ordem de grandeza 10 vezes maior do que a BNV pura e esse comportamento demonstra que uma rede de percolação de MWCNT se formou no interior do nanocompósito, pelo qual os portadores de carga se movem por meio de saltos entre estado localizados quando um campo elétrico é aplicado. Rebeque et al. (2019) observou comportamento semelhante quando analisou a influência da dispersão de nanopartículas de NF e carbono ativado na matriz poliuretano a base de óleo de mamona. Deniz et al. (2019) ao analisar a potencialidade do nanocompósito polimérico condutor baseado em látex pré-vulcanizado de BN reforçado com NF como sensor piezoresistivo, também observou que a percolação do nanocompósito ocorreu em 3% em volume de NF.

Figura 28 – Ilustração demonstrando como o limiar da percolação pode ser determinado para um compósito usando o gráfico da condutividade elétrica em função da concentração da fase condutora.



Fonte: Elaborado pelo autor.

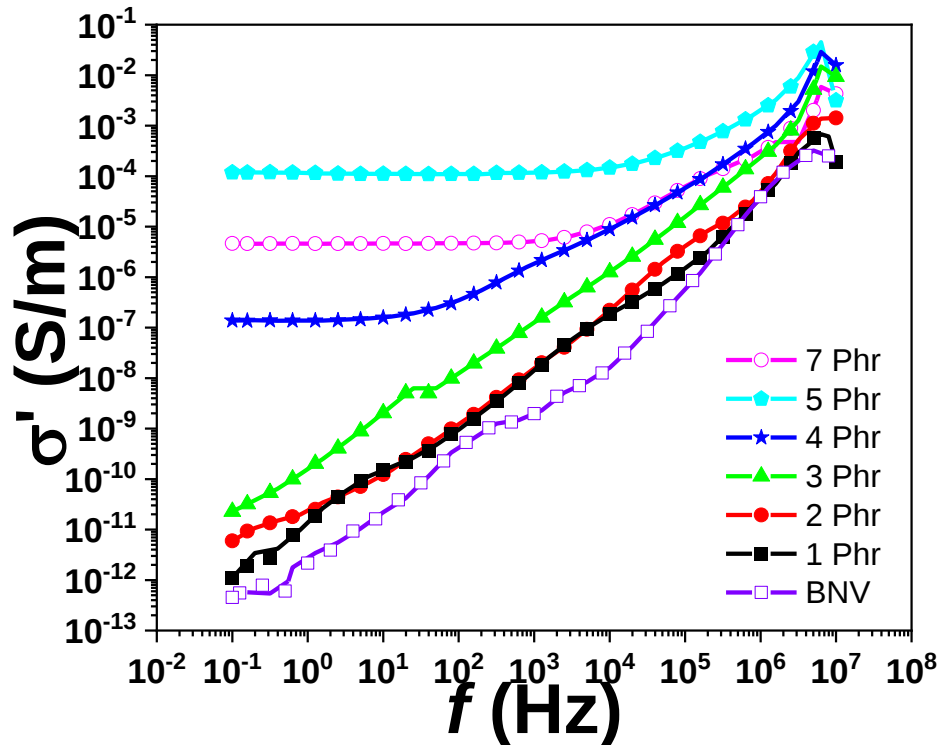
Da mesma maneira que campos elétricos *dc* agem sobre os portadores de cargas no interior dos compósitos fazendo-os movimentar pelo material, campos elétricos *ac* também influenciam no processo de condução elétrica, principalmente, se a frequência de oscilação do campo variar com o tempo. Por exemplo, quando a frequência do campo elétrico *ac* é baixa, os portadores de cargas possuem tempo suficiente para deslocar por longas distâncias e saltar grandes barreiras de potenciais no interior do compósito - até que a direção do campo seja invertida (PSARRAS, 2006; SILVA, 2009). Por outro lado, em altas frequências do campo elétrico *ac*, os portadores de cargas ficam localizados em pequenas distâncias e saltam menores barreiras de potenciais, ou seja, os portadores de cargas ficam mais restritos a regiões cada vez menores à medida que frequência se torna maior, saltando entre estados localizados (PSARRAS, 2006; SILVA, 2009).

Nas **Figuras 29 e 30** pode ser observado o comportamento das partes real ($\sigma'(f)$) e imaginária ($\sigma''(f)$) da condutividade elétrica complexa ($\sigma^*(f)$). Na **Figura 29** é possível observar o comportamento da $\sigma'(f)$ em função da frequência do campo elétrico do nanocompósito BNV/MWCNT para as diferentes concentrações de MWCNT. Para as

amostras com concentrações de MWCNT inferiores a 4 phr o comportamento da $\sigma'(f)$ é totalmente dependente da frequência para todo regime estudado. Como podemos constatar, o valor da $\sigma'(f)$ para essas amostras aumentam à medida que a frequência aumenta, isso ocorre porque o movimento dos portadores de cargas fica mais restrito em regiões cada vez menores. Já para as amostras com concentrações de 4 e 5 phr de MWCNT duas regiões bem definidas são observadas: (i) na região de baixa frequência o comportamento da $\sigma'(f)$ se mostra independente e (ii) no regime de alta frequência o comportamento se torna dependente. Ambos os comportamentos também foram observados nos estudos de Schröder e Dyre (2000), Silva (2009) e Couto (2011), e segundo aos autores esses comportamentos são característicos de sólidos desordenados.

Outra característica observada em que corrobora com a σ_{dc} é o aumento da $\sigma'(f)$ à medida que a concentração de MWCNT se torna maior. Esse comportamento já era esperado uma vez que à medida que a concentração de MWCNT aumenta no nanocompósito maior também será a concentração de portadores de cargas que participam do processo de condução elétrica. Rebeque et al. (2019) também observou comportamento semelhante para nanocompósitos de poliuretano com NF e carvão ativado.

Figura 29 - Curvas da condutividade real em função da frequência.

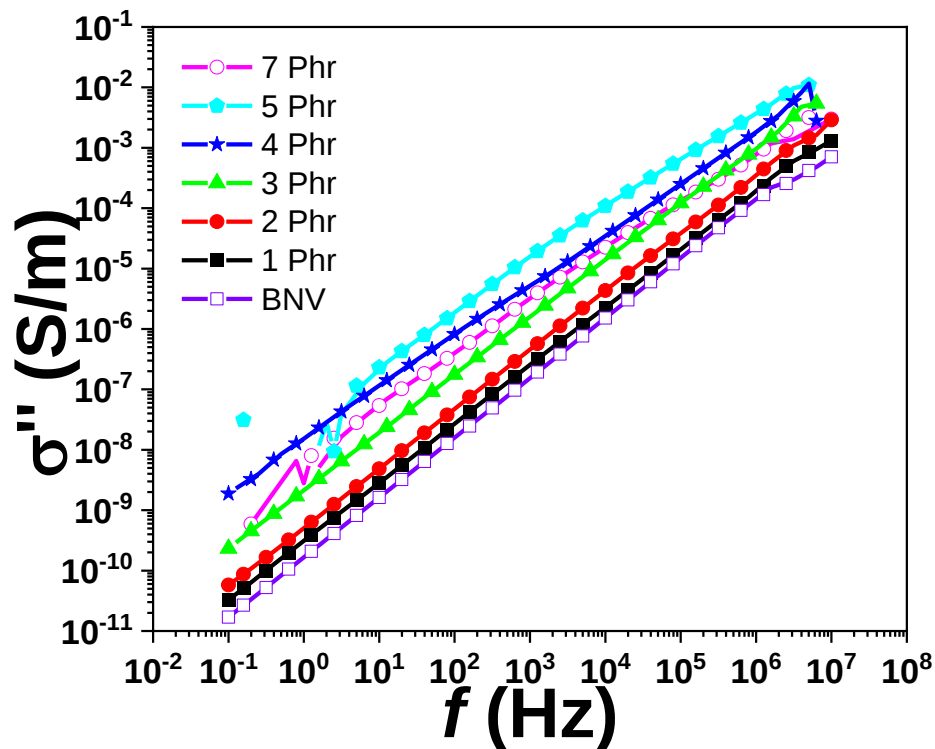


Fonte: Elaborado pelo autor.

A grandeza $\sigma'(f)$ descreve a habilidade de um material conduzir corrente elétrica quando um campo elétrico age sobre ele. Por outro lado, parte imaginária ($\sigma''(f)$) da condutividade elétrica complexa está relacionado com elementos capacitivos e indutivos que ocorrem no nanocompósito, ou seja, está relacionado com aqueles portadores de carga que não participam do processo de condução devido ao fato de ficarem presos na interface BNV-MWCNT no interior do nanocompósito. Devido ao fato desses portadores de carga ficarem aprisionados nas interfaces, eles possuem menor tempo de resposta em relação a inversão do campo elétrico *ac* à medida que a frequência aumenta.

O comportamento da $\sigma''(f)$ em função da frequência de todas as amostras do nanocompósitos BNV/MWCNT é ilustrada na **Figura 30**. Nota-se que todas as amostras do nanocompósito BNV/MWCNT apresentaram comportamento bastante semelhante, isto é, a $\sigma''(f)$ é totalmente dependente da frequência para toda a faixa estudada. Fica nítido que quanto maior for a concentração de MWCNT maior será quantidade de portadores de cargas que não conseguiram acompanhar a inversão do campo à medida que a frequência aumenta.

Figura 30 – Curvas da condutividade imaginária em função da frequência em diferentes concentrações de MWCNT.



Fonte: Elaborado pelo autor.

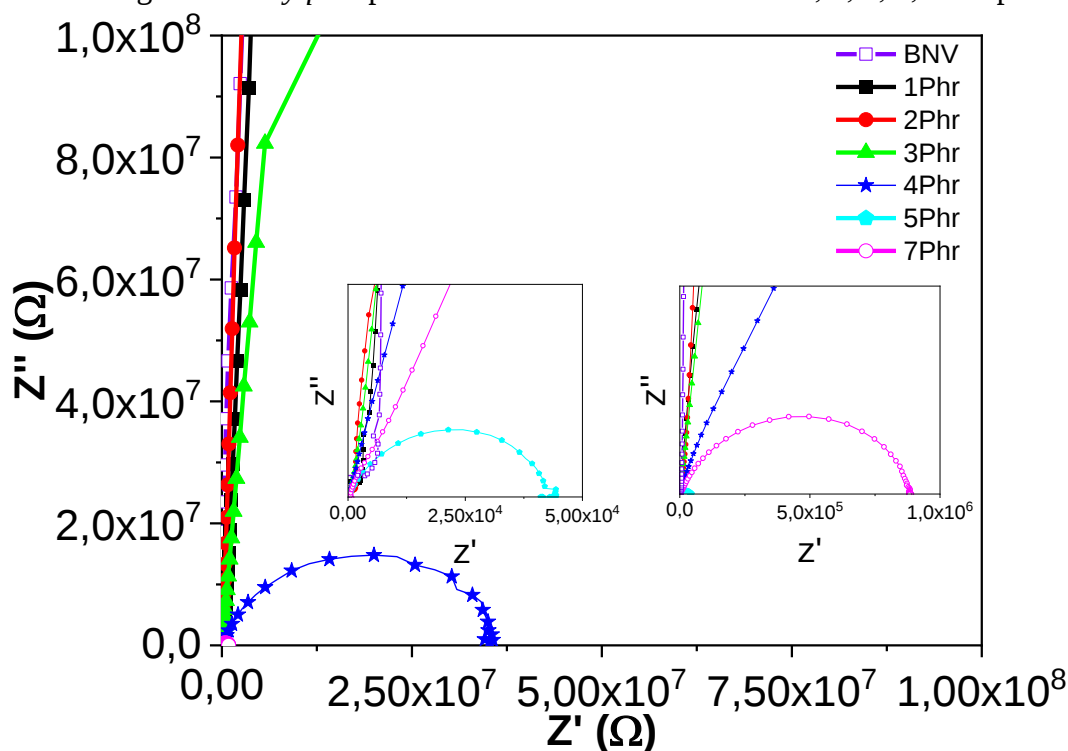
Outra forma de avaliar o comportamento elétrico das amostras do nanocompósito BNV/MWCNT é por meio do diagrama de *Nyquist* representado pelo gráfico Z'' versus Z' . A

Figura 31 ilustra o diagrama de *Nyquist*, para as amostras com diferentes concentrações em phr de MWCNT e como pode ser observado, quanto mais condutora a amostra menor é o semicírculo no diagrama de *Nyquist*, fato observado para todas as amostras com concentrações superiores 4 phr de MWCNT. Este comportamento sugere o efeito de *bulk* presente nos nanocompósitos decorrente da combinação de elementos resistivos e capacitivos em circuitos paralelos (SILVA et al., 2020). Comportamento semelhante foi observado por Moharana et al. (2017) em estudos visando avaliar as propriedades dielétricas e elétricas de um compósito PVDF/BaTiO₃ modificado com polietilenoglicol (PEG) (MOHARANA et al., 2017). Segundo os autores os efeitos de *bulk* que surgem são devido à combinação da resistência *bulk* (Rb) e capacitância *bulk* (Cb) em paralelo, que representa a estrutura do material.

Por exemplo, para analisar o diagrama de *Nyquist* podemos considerar que as amostras do nanocompósito BNV/MWCNT apresente características puramente capacitivas e resistivas e assim representá-los em um circuito comum, formado por capacitores e resistores, seja em paralelo, série ou de forma mista.

Como bem ilustrado na **Figura 31**, é possível observar que o diagrama de *Nyquist*, se apresenta com distintas frações de volume.

Figura 31 - Diagrama de *Nyquist* para amostras de BNV/MWCNT 1, 2, 3, 4, 5 e 7 phr

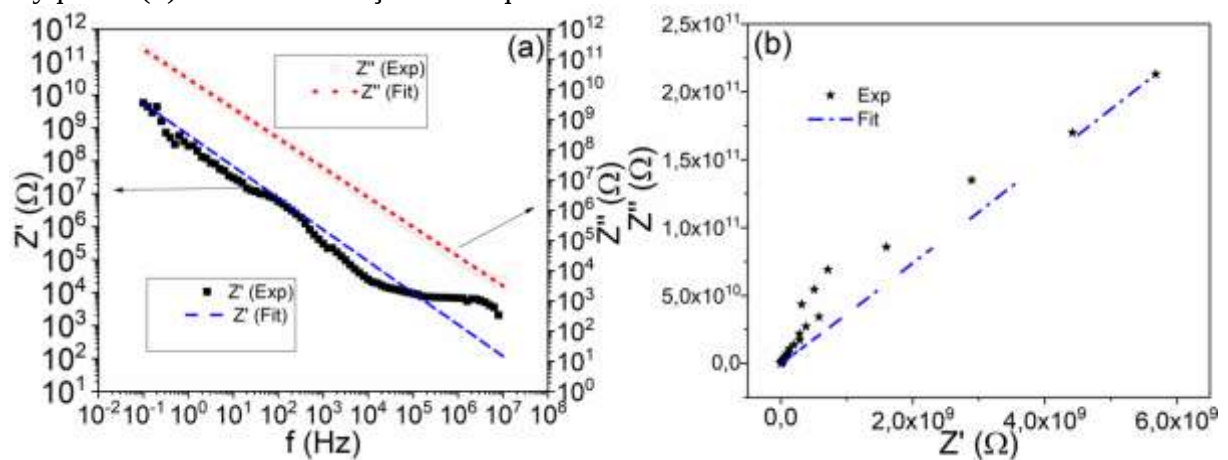


Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao observar a **Figura 31**, é possível notar que os semicírculos completos se formam apenas nas amostras do nanocompósito BNV/MWCNT com concentrações superiores a 4 phr, ou seja, as amostras mais condutoras. Quando o semicírculo toca o eixo Z' no gráfico da **Figura 31** é nesse ponto que pode ser determinada a resistência global do nanocompósito (sendo aproximadamente $3,00 \times 10^3 (\Omega)$ para a amostra de 4 phr e de $4,50 \times 10^4 (\Omega)$ para a amostra com 5 phr). Já em relação as amostras com concentrações abaixo de 4 phr, só seria possível observar o semicírculo em baixas frequências, sendo assim a frequência de relaxação destas amostras.

Para a amostra de BNV sem carga, podemos notar na **Figura 32** abaixo o diagrama de *Nyquist* que foi formando da relação Z'' em função de Z' . Observa que o ajuste ocorre muito bem para Z'' , por outro lado, não para Z' e isso pode ser devido ao fato da amostra ser mais isolante tornando mais difícil o ajuste devido aos elementos capacitivos na amostra.

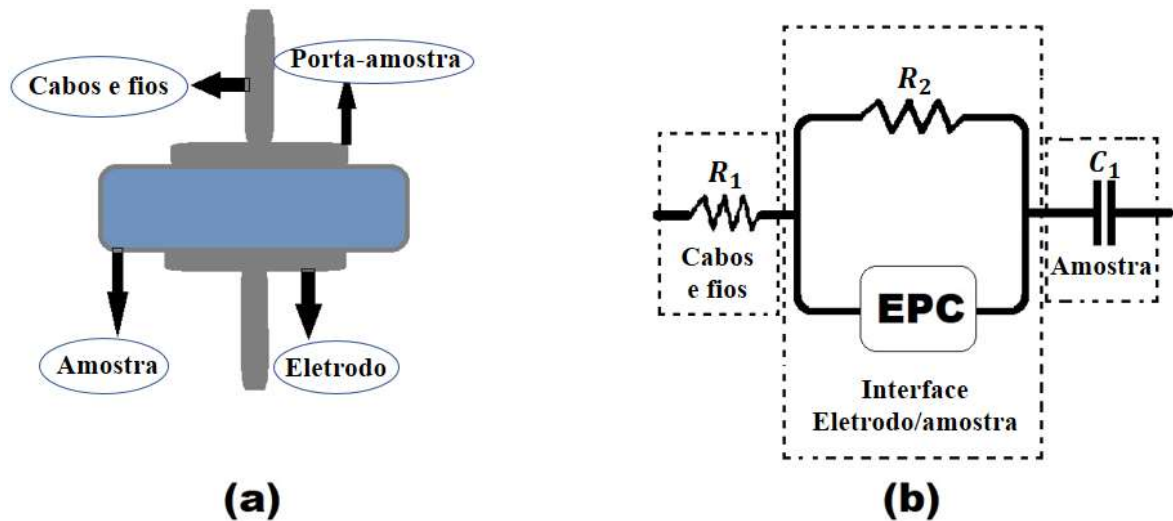
Figura 32 - Resultados experimentais e simulação para a matriz BNV pura (a) Diagrama de *Nyquist* e (b) Z' e Z'' em função da frequência.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A melhor maneira para representar o processo elétrico que está ocorrendo na amostra de BNV é por meio de um circuito equivalente formado por um capacitor, dois resistores e um elemento de fase *EPC*, como observado na **Figura 33**.

Figura 33 - Ilustrações (a) do sistema montado para realização das medidas de *EIE* e (b) circuito equivalente que representa o comportamento elétrico da amostra de BNV.

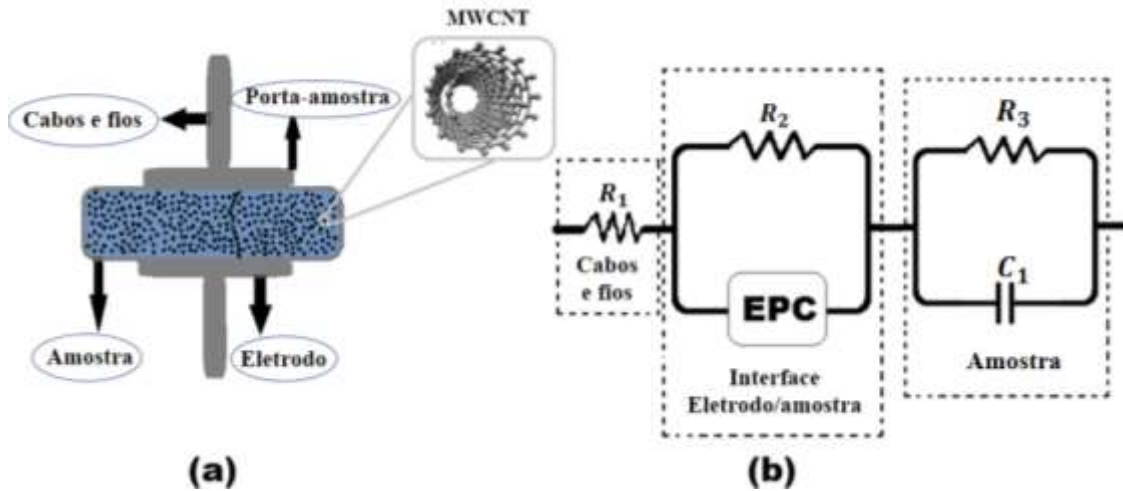


Fonte: Elaborado pelo autor.

A **Figura 33** (b), apresenta circuito elétrico que representa o porta amostra e a BNV, onde a resistência R_1 (sendo está a resistência equivalente) é a resistência do fio que está em contato com o porta amostra, aos eletrodos da amostra e ao fio que liga ao aparelho de *EIE*. Já R_2 é a resistência do eletrodo, pois o mesmo apresenta uma resistência em relação a interface que também depende do material, enquanto o *EPC* representa a dispersão da tinta condutora sobre o compósito (injeção de cargas) causada pela metalização. O motivo do *EPC* e o R_2 , estarem em paralelo, ocorre devido a simulação dos efeitos que são ocasionados pela interface amostra/eletrodo. Por último está o C_1 , que se trata claramente do efeito capacitivo que a matriz BNV provoca.

Contudo, quando adicionado carga (MWCNT) ao compósito, a amostra passa a ter um caminho resistivo em paralelo ao efeito capacitivo, consequência do acréscimo do MWCNT no interior da matriz BNV, que é um caminho de menor resistência. Em consequência deste novo agregado, o sistema elétrico passa a ter mais uma resistência (R_3), que desta vez estará em paralelo com o capacitor, formando assim um sistema elétrico com um capacitor, um *EPC* e 3 resistores, como ilustrado na **Figura 34**.

Figura 34 - Ilustrações (a) do sistema montado para realização das medidas de EIE e (b) circuito equivalente que representa o comportamento elétrico das amostras dos compósitos BNV/MWCNT para diferentes frações de volume de cargas condutoras.



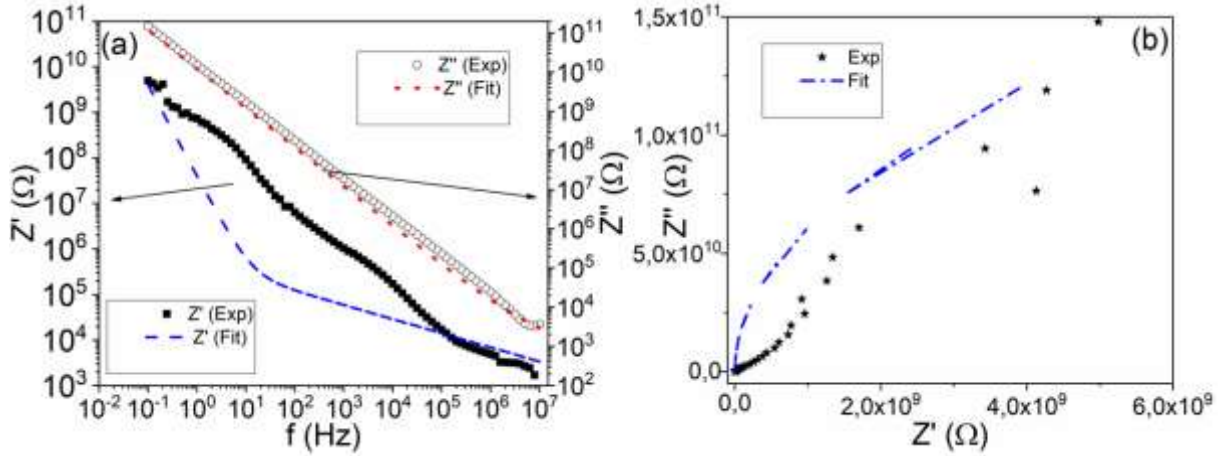
Fonte: Elaborado pelo autor.

Como pode ser observado, existe, diferenças entre as **Figuras 33 (b)** e **34 (b)**, isso se deve ao acréscimo da fase condutora no sistema, somando a resistência (R_3). Relembrando que ao se acrescentar carga ao sistema o mesmo passa a ter um caminho de condução, ocasionado pela formação de aglomerados/cargas MWCNT na BNV, formando um nanocompósito com efeitos resistivos e capacitivos.

Por meio das informações obtidas e analisadas, se torna mais claro a compreensão dos gráficos do diagrama de Nyquist para amostras do nanocompósito BNV/MWCNT apresentado nas **Figuras 35 a 40**. Os gráficos nas Figuras 35 a 40 apresentam o ajuste teórico-experimental no qual foi utilizado o programa *EIS Sectrum Analyser*, para todas as amostras do nanocompósitos BNV/MWCNT.

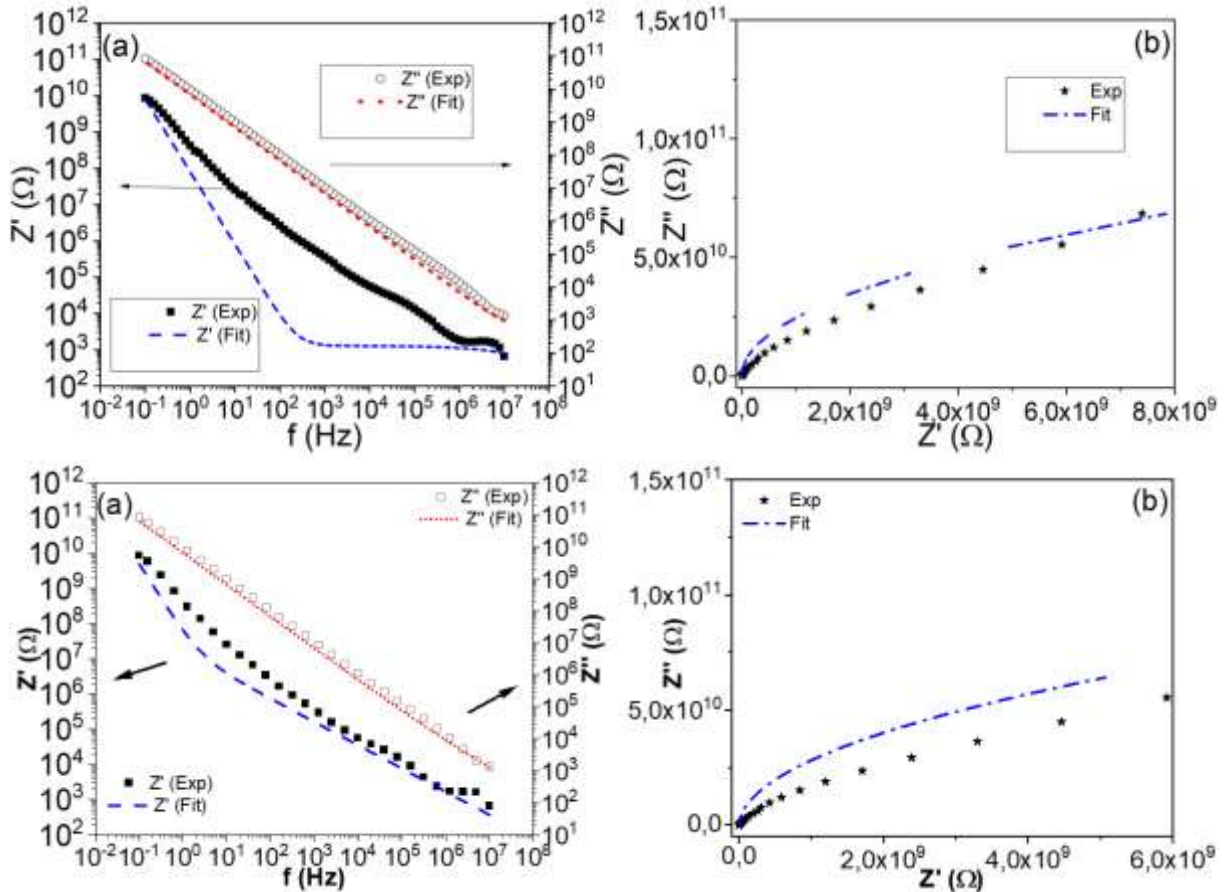
As curvas nas cores azul foram obtidos na simulação enquanto as curvas na coloração vermelha foram obtidas com os dados experimentais. De acordo com resultados apresentados nas **Figuras de 35 a 40**, pode ser constatado que o ajuste ocorre de forma satisfatória, principalmente, para as amostras mais condutoras.

Figura 35 - Resultados experimentais e simulação para o compósito BNV/MWCNT 1phr (a) Diagrama de Nyquist e (b) Z' e Z'' em função da frequência.



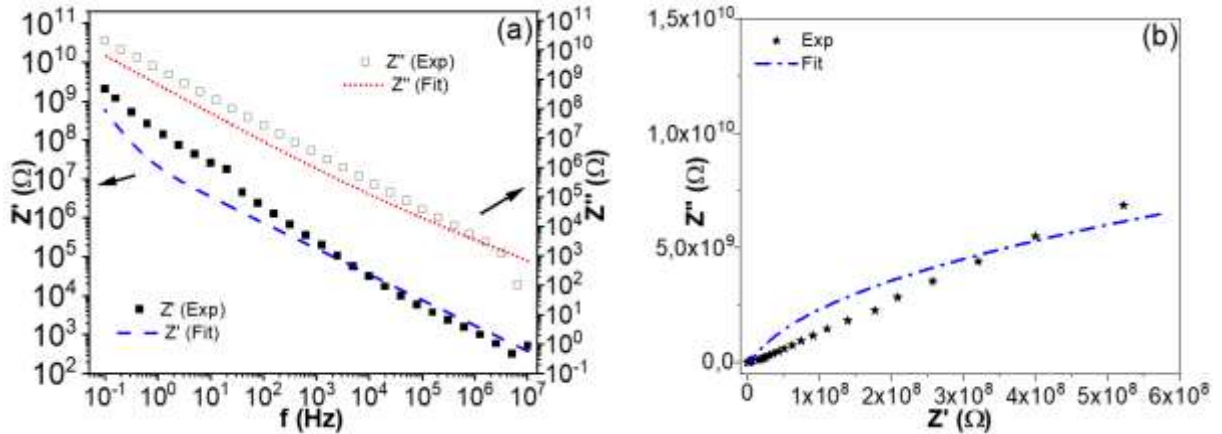
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 36 - Resultados experimentais e simulação para o compósito BNV/MWCNT 2phr (a) Diagrama de Nyquist e (b) Z' e Z'' em função da frequência



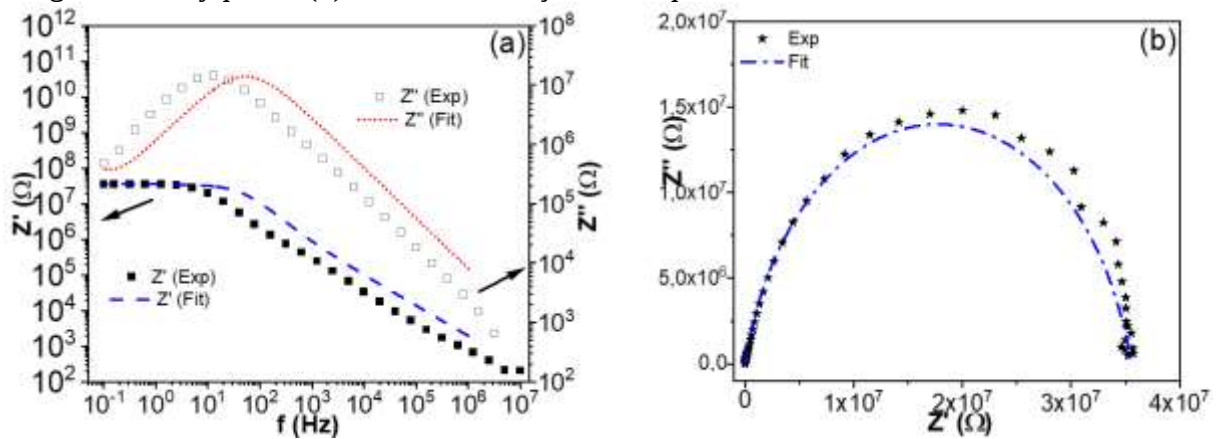
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 37 - Resultados experimentais e simulação para o compósito BNV/MWCNT 3phr (a) Diagrama de Nyquist e (b) Z' e Z'' em função da frequência.



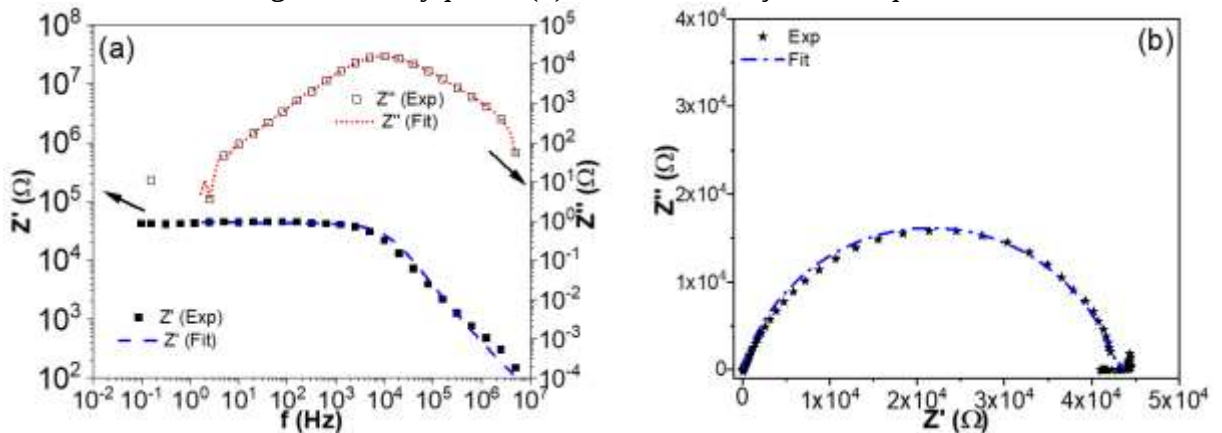
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 38 - Resultados experimentais e simulação para o compósito BNV/MWCNT 4phr (a) Diagrama de Nyquist e (b) Z' e Z'' em função da frequência.



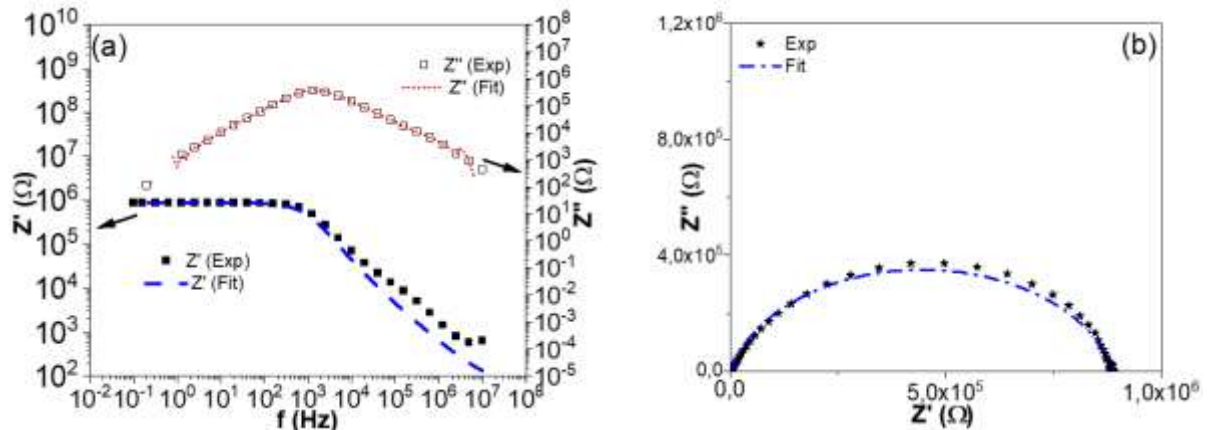
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 39 - Resultados experimentais e simulação para o compósito BNV/MWCNT 5phr (a) Diagrama de Nyquist e (b) Z' e Z'' em função da frequência.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 40 - Resultados experimentais e simulação para o compósito BNV/MWCNT 7phr (a) Diagrama de Nyquist e (b) Z' e Z'' em função da frequência.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Pode ser observado partir da **Figura 38** (b) que a curva passou a apresentar característica de semicírculo, comprovando que as amostras acima de 4 phr de MWCNT, passaram a ter comportamento condutivo/capacitivo, uma vez que as amostras estão acima do limiar de percolação.

Tabela 10 - Parâmetros adotados nos elementos dos circuitos equivalentes das amostras analisadas no programa *EIS Spectrum Analyser*.

Amostras	$R_1(\Omega)$	$R_2(\Omega)$	P_1	n	$R_3(\Omega)$	$C_1(F)$
BNV	0,05	$9,91 \times 10^{13}$	$1,76 \times 10^{-11}$	0,96	---	$1,29 \times 10^{-11}$
BNV/MWCNT1	0,05	$6,80 \times 10^9$	$0,88 \times 10^{-9}$	0,31	$3,70 \times 10^{12}$	$1,31 \times 10^{-11}$
BNV/MWCNT2	0,05	$6,80 \times 10^9$	$0,97 \times 10^{-9}$	0,55	$6,02 \times 10^{11}$	$2,30 \times 10^{-11}$
BNV/MWCNT3	0,05	$7,50 \times 10^8$	$0,24 \times 10^{-8}$	0,80	$26,00 \times 10^{10}$	$24,00 \times 10^{-11}$
BNV/MWCNT4b	0,05	$3,55 \times 10^7$	$2,01 \times 10^{-10}$	0,85	$1,20 \times 10^{11}$	$0,72 \times 10^{-5}$
BNV/MWCNT5	0,05	$4,30 \times 10^4$	$1,97 \times 10^{-9}$	0,82	$6,80 \times 10^2$	$0,72 \times 10^{-5}$
BNV/MWCNT7	0,05	$8,79 \times 10^5$	$1,97 \times 10^{-9}$	0,88	$6,80 \times 10^2$	$0,72 \times 10^{-5}$

Fonte: Elaborado pelo autor

Os valores dos parâmetros dos elementos apresentados nas **Figuras 33b e 34b** para realizar os ajustes teórico-experimental, estão dispostos na **Tabela 10**. Onde os elementos de fase *EPC* foram representados por *P*, no qual o coeficiente *n* representa se o elemento *EPC* desse aproxima de um capacitor (quando for $n = 1$) ou a de um resistor (quando for $n = 0$) ideal (ARLINDO, 2010). De acordo com os valores de *n* todas as amostras apresentam caráter mais capacitivos, também pode ser observado que o valores de *R3* decresce à medida que as

amostras se tornam mais condutora. O fato das amostras se tornarem mais capacitiva à medida que a concentração de MWCNT é aumentada no interior do nanocompósito, advém do fato da maior quantidade de portadores de cargas presos nas interfaces BNV/MWCNT.

5.5.2. Análise da permissividade complexa

A permissividade dielétrica (ε) de um material pode ser definida habilidade de um material em ser polarizado sob a ação de campo elétrico externo, ou seja, indica se um material é capaz de resistir o fluxo do campo elétrico por uma carga induzida (STROKI (2018)).

Nesse sentido a permissividade dielétrica relativa ou constante dielétrica (ε_r) pode ser apresentada pela eq. (3.7):

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (3.7)$$

uma vez que ε_0 representa a permissividade elétrica do vácuo, cujo valor é equivalente a $8,854 \times 10^{-12}$ F/m.

Sob a presença de campo elétrico externo as moléculas do material tendem a formar dipolos elétricos no seu interior - esses dipolos induzidos criam pequenos campos elétricos internos que se opõem ao campo elétrico externo, provocando o aumento da capacidade do material armazenar energia devido ao campo elétrico (Stroki (2018)).

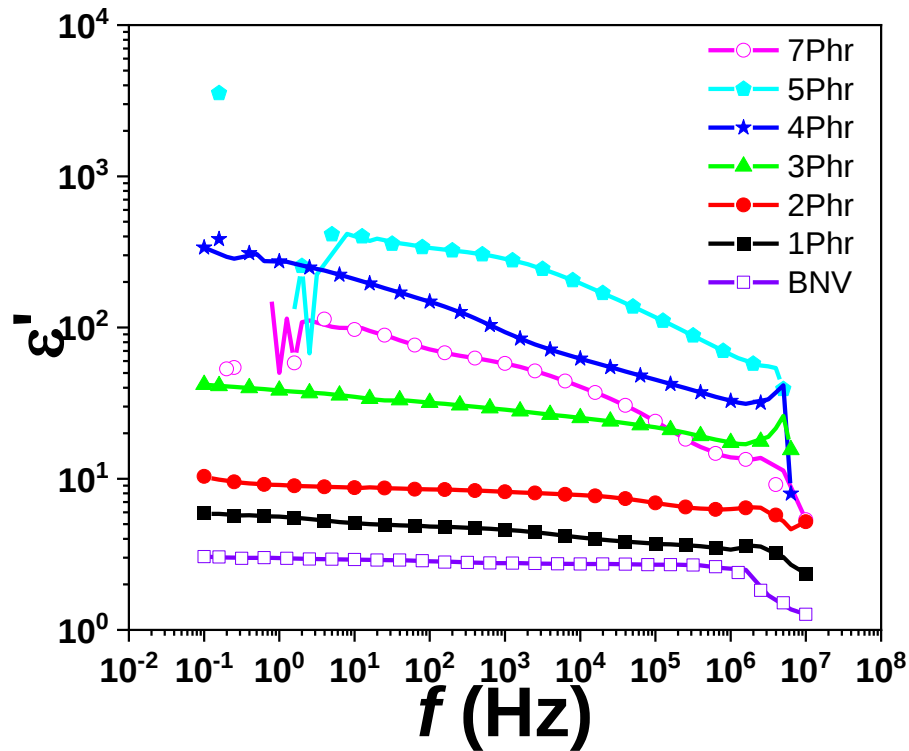
Quando o campo elétrico ac é aplicado no material é possível, por exemplo, avaliar e estudar os diferentes processos de polarização que podem ocorrer (polarização de cargas espaciais, dipolar, iônica e eletrônica), bem como as perdas dielétricas que surgem quando os dipolos ou entidades carregadas se movimentam quando a direção do campo elétrico é alterada. Nesse sentido, quando um campo elétrico ac é aplicado sobre um determinado material se faz necessário estudar permissividade dielétrica relativa no plano complexo, ou seja, permissividade elétrica relativa complexa (ε^*) como descrito pela eq. (3.8):

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r = \varepsilon_0 (\varepsilon' - j\varepsilon'') \quad (3.8)$$

onde $\varepsilon'(f)$ é a parte real da permissividade complexa e representa quantidade de energia armazenada no material devido campo elétrico, e $\varepsilon''(f)$ é a parte imaginária e está relacionada com as perdas dielétrica do material, ou seja, está relacionado o quão condutor o material se torna, j é o número complexo cujo valor é $\sqrt{-1}$.

O comportamento da $\varepsilon'(f)$ em função da frequência, é apresentado na **Figura 41** para a amostra BNV pura e as amostras do nanocompósito BNV/MWCNT com diferentes concentrações de MWCNT (de 1 a 7 phr). Como pode ser observado na **Figura 41**, constata-se que com o aumento da frequência ocorre o decréscimo do valor da $\varepsilon'(f)$ para todas as amostras. Tal fato ocorre devido as amostras se tornarem mais condutoras à medida que a frequência do campo elétrico *ac* aumenta, em virtude disso os portadores de cargas ficam restritos em regiões cada vez menores.

Figura 41 - Curvas da permissividade dielétrica real em função da frequência com variadas concentrações de MWCNT.



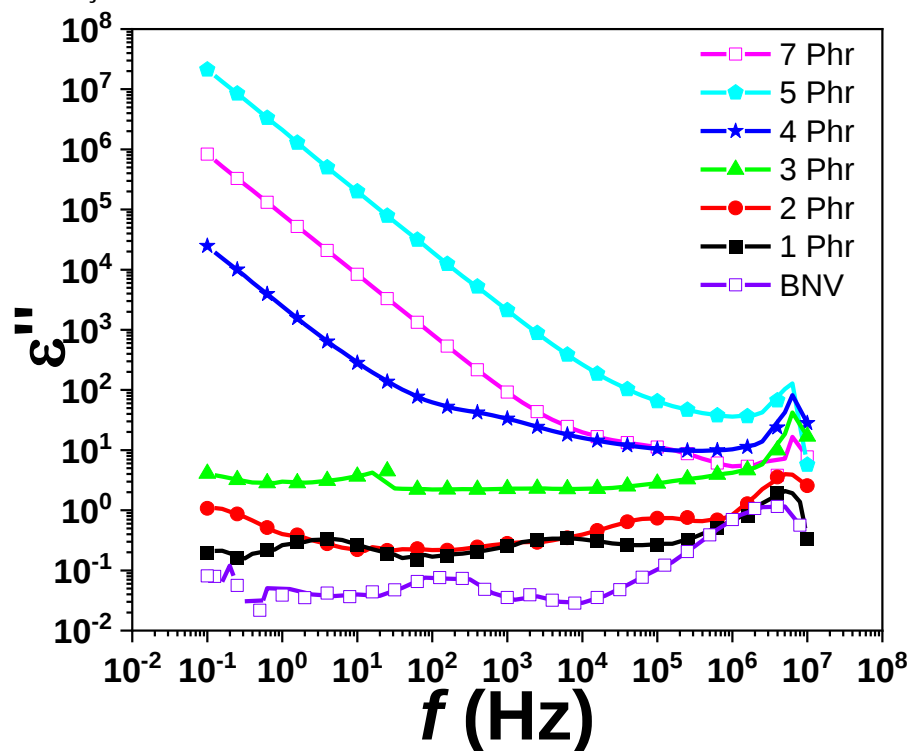
Fonte: Elaborado pelo autor.

Ainda na **Figura 41**, nota-se que grande parte das amostras que apresentam maior concentração de MWCNT na matriz (BNV), demonstraram também um aumento nos valores de $\varepsilon'(f)$, esse comportamento se dá por ação do aumento da fração de cargas condutoras que provocam o aumento dos portadores de carga presos nas interfaces BNV/MWCNT aumentando a polarização global do material (REBEQUE, 2021).

A **Figura 42** ilustra o comportamento de $\varepsilon''(f)$ em função da frequência para todas as amostras do nanocompósito BNV/MWCNT. Pode ser observado que $\varepsilon''(f)$ apresenta comportamento dependente da frequência do campo elétrico *ac*, para todo regime de

frequência estudado. Como mencionado a grandeza $\varepsilon''(f)$ representa perda dielétrica do sistema, nesse sentido, em relação as amostras BNV/MWCNT esse aumento está relacionado ao fato da amostra se torna mais condutora à medida que concentração de MWCNT foi aumentada.

Figura 42 - Curvas da permissividade dielétrica imaginária em função da frequência com variadas concentrações de MWCNT.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Resultados semelhantes foram constatados por Psarras, Manolakaki e Tsangaris (2002), os quais demonstraram que as medidas da permissividade complexa são significativamente influenciadas pelo aumento da concentração da fase condutora na matriz epóxi. Adicionalmente, Yang et al. (2014) mencionaram que a adição de uma fase condutora em matriz polimérica pode ocasionar diversos efeitos, tais como: (i) o aumento do número de cargas nas interfaces à medida que o material condutor é adicionado; (ii) a facilitação da mobilidade dos segmentos poliméricos devido à presença de moléculas condutoras.

5.5.3. Análise via Módulo Elétrico

Uma outra forma de avaliar o comportamento dielétrico de materiais tem sido por meio o módulo elétrico, isso porque por meio dessa grandeza é possível eliminar os elementos capacitivos e assim examinar os processos de relaxação elétricas que ocorrem nos materiais.

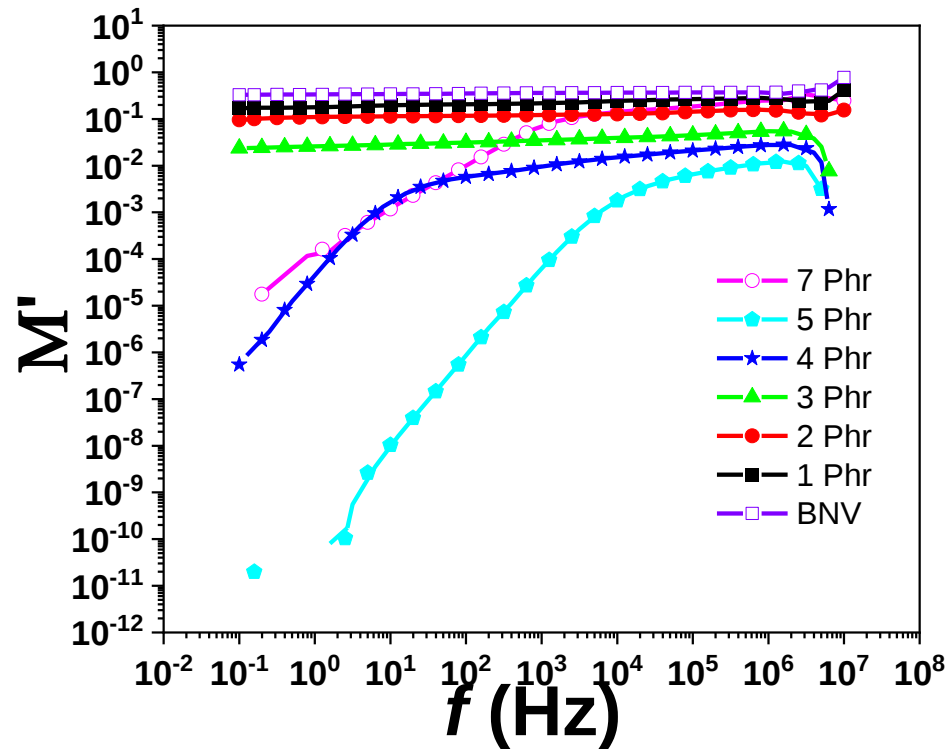
Desta forma, a melhor maneira de se compreender a relação existente entre a permissividade e o módulo elétrico estão nas eqs. (3.9) e (4.1), em que são apresentados os módulos elétricos real (M') e o imaginário (M''), calculados pela razão da permissividade real em função do módulo da permissividade complexa e permissividade imaginária:

$$|M'| = \sqrt{\frac{\epsilon'}{(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2}} \quad (3.9)$$

$$|M''| = \sqrt{\frac{\epsilon''}{(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2}} \quad (4.1)$$

Com a utilização das equações acima, foi possível calcular os valores de M' e M'' , e então gerar os gráficos em função da frequência como apresentados nas **Figuras 43 e 44**, para todas as amostras estudadas nesse trabalho. Observa-se que na **Figura 43** que M' apresenta comportamento dependente da frequência que aumentam conforme a frequência do campo elétrico aplicado também aumenta. Inclusive, ao observar o comportamento das curvas das amostras com 4, 5 e 7 phr de MWCNT, é possível notar como o aumento da quantidade de MWCNT na matriz BNV tem influenciado no valor de M' .

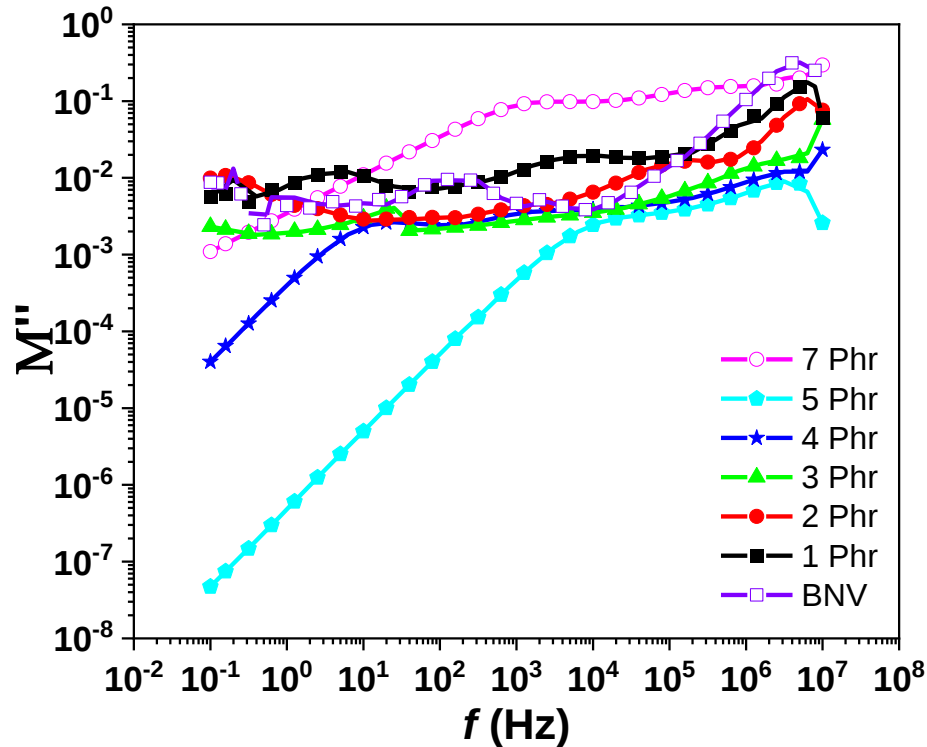
Figura 43 - Curvas do módulo elétrico real em função da frequência para diferentes concentrações de MWCNT



Fonte: Elaborado pelo autor.

Quando analisamos a **Figura 44**, logo observamos as curvas do módulo elétrico imaginário em função da frequência das seis diferentes concentrações de MWCNT na matriz.

Figura 44 – Curvas do módulo elétrico imaginário em função da frequência para diferentes concentrações de MWCNT



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na **Figura 44** são apresentadas as curvas do M'' para todas as amostras do nanocompósito BNV/MWCNT. Pode ser observado que todas as amostras apresentam relaxação no intervalo de frequência estudado. Segundo Kanda et al. (2008) e Silva (2009), tais processos de relaxação podem ser decorrente aos processos de polarização de cargas espaciais presos nas interfaces também denominado de efeito Maxwell–Wagner–Sillars (MWS) (ACHOUR; BROSSEAU; CARMONA, 2008; AMOOZEGAR; SHERAFAT; BACHERZADEH, 2021).

Couto (2011) descrevem que a relação destes picos acontece devido a relação da condutividade quando acontece a transição da condutividade dc (σ' (f) independente da frequência) para condutividade ac (σ' (f) dependente da frequência).

5.6. Análise da Piezoresistência

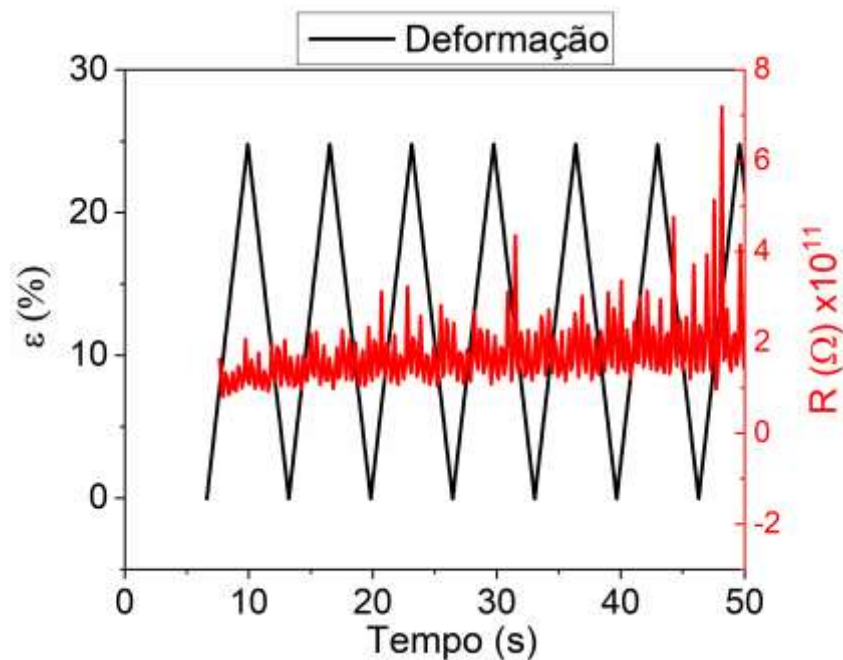
Para realizar as análises do comportamento piezoresistivo *in situ*, as amostras foram submetidas a deformações cíclicas constante e ao mesmo tempo uma corrente elétrica dc foi aplicada nas mesmas. Os ensaios piezoresistivos como função do tempo para as amostras do

nanocompósitos BNV/MWCNT com diferentes concentrações foram apresentadas nas **Figuras 45, 46, 47, 48 e 49**. As análises foram realizadas apenas nas amostras com as seguintes concentrações de MWCNT 2, 3, 4 e 5 phr devido ao caráter mais condutor delas. É importante salientar que durante os ciclos as tensões são aplicadas de formas constante e depois era retirada a tensão mecânica novamente.

A resistência elétrica tende a descrever o comportamento cíclico semelhante, isso quando a tensão/deformação mecânica é aplicada durante o ciclo as partículas MWCNT tende a se afastar aumentando a resistência elétrica da amostra, por outro lado, quando a tensão/deformação mecânica é removida as nanopartículas de MWCNT se aproximam reconstruindo o caminho de percolação pelo qual os portadores de carga se movem sob a ação do campo elétrico *dc*.

Como observado no gráfico da **Figura 45** da amostra com 2 phr a curva da resistência não apresenta um comportamento cíclico como da tensão/deformação mecânica. Esse comportamento advém do fato da amostra BNV/MWCNT2 apresentaram comportamento elétrico isolante.

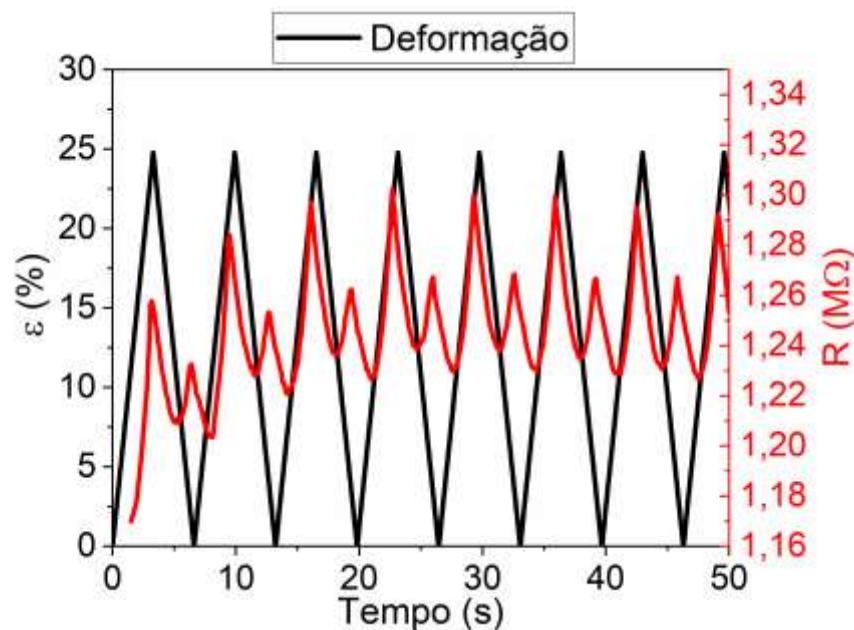
Figura 45 - Deformação e resistência elétrica em função do tempo da amostra com 2 phr de MWCNT



Fonte: Elaborado pelo autor

Já com relação a amostra com 3 phr de MWCNT, a análise da piezoresistividade é apresentada na **Figura 46**. Diferente da amostra BNV/MWCNT2, a amostra BNV/MWCNT3 apresenta comportamento cíclico da resistência elétrica próximo ao comportamento cíclico da tensão/deformação mecânica. Além disso é notável que o decréscimo da resistência comparado com a amostra com 2 phr.

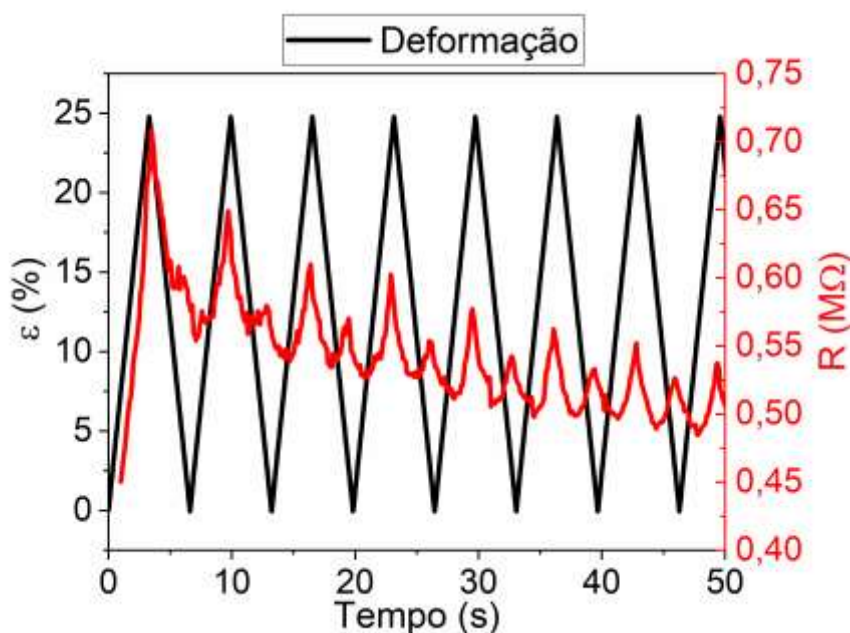
Figura 46 - Deformação e resistência elétrica em função do tempo da amostra com 3 phr de MWCNT



Fonte: Elaborado pelo autor

Conforme apresentado na **Figura 47**, nota-se que aumenta a concentração de MWCNT na amostra, torna cada vez mais evidente a influência da fase condutora na resistência elétrica do nanocompósito BNV/MWCNT, como observado na amostra com 4 phr. Similar a amostra BNV/MWCNT3, a amostra com amostra BNV/MWCNT4 também apresentou resistência com comportamento cíclico, no entanto, também se observa que a resistência da amostra decresceu devido a amostra se tornar mais condutor corroborando com a análise de condutividade elétrica *dc*.

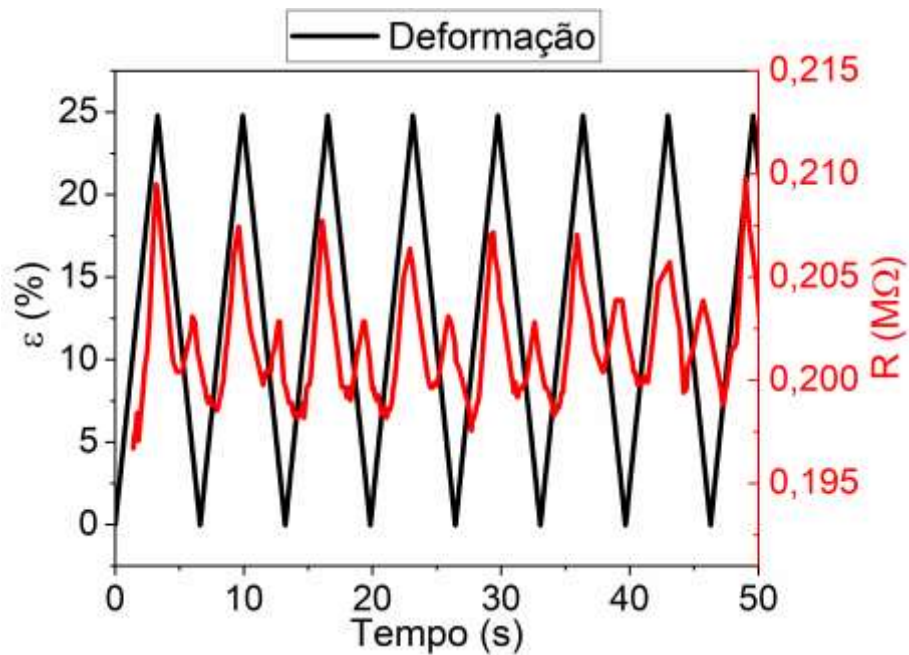
Figura 47 - Deformação e resistência elétrica em função do tempo da amostra com 4 phr de MWCNT



Fonte: Elaborado pelo autor

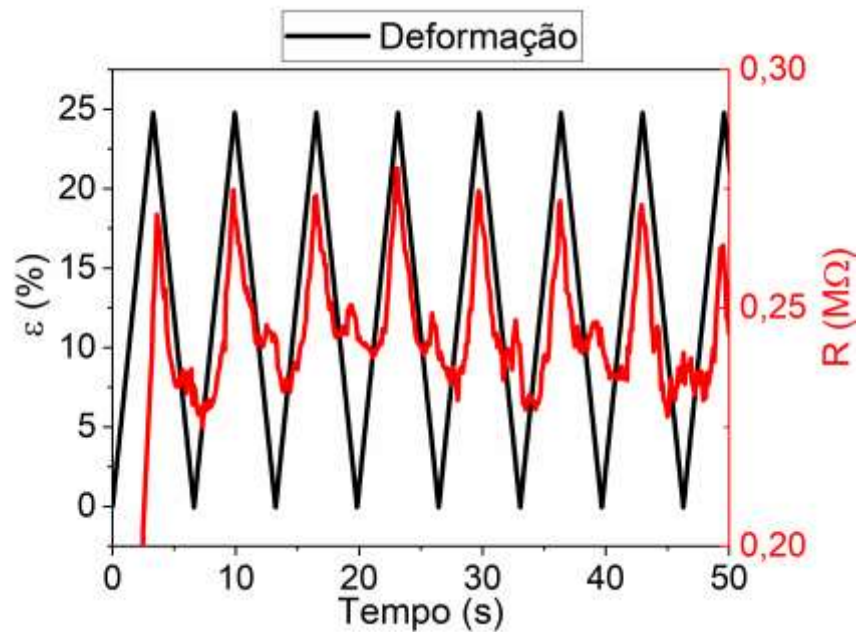
As amostras com 5 e 7 phr também seguiram a mesma tendência nas análises piezoresistivas da amostra BNV/MWCNT4. As análises para as amostras BNV/MWCNT5 e BNV/MWCNT7 são apresentadas nas Figuras 48 e 49. Para todas as amostras com MWCNT superior a 3 phr a resistência elétrica também apresentou uma resposta em atraso à deformação, o que pode ser atribuído à viscoelasticidade da matriz de BN, que está relacionada com a duração do tempo necessário para as cadeias do polímero se organizarem, em oposição à tensão mecânica aplicada (GONÇALVES et al., 2016). Comportamento semelhante também foi observado em trabalhos recentes, no qual utilizamos a matriz poliuretano a base de óleo de mamona como suporte de nanopartículas de NF e MWCNT para obtenção de amostras de nanocompósitos poliméricos condutores (MELO et al., 2023).

Figura 48 - Deformação e resistência elétrica em função do tempo da amostra com 5 phr de MWCNT



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 49 - Deformação e resistência elétrica em função do tempo da amostra com 7 phr de MWCNT



Fonte: Elaborado pelo autor

Notadamente existe uma tendência para os resultados dos testes cíclicos da piezoresistividade, como apresentados nos gráficos das **Figuras 46 a 49**, em que foram

demonstrados o comportamento de queda da resistência elétrica em função do aumento da concentração de carga e da deformação aplicada sobre a amostra, confirmando que o acréscimo de MWCNT ocasiona a diminuição da resistência elétrica do compósito. Estas características atendem a necessidade e a demanda deste material/compósito, ser utilizado como um sensor que pode ser submetido a regime de variações mecânicas, como mencionado por Dimkoski, (2022) e Lima, (2021).

6. CONCLUSÃO

A finalidade deste trabalho teve como objetivo a obtenção de nanocompósitos flexíveis de BNV com MWCNT, visando avaliar a sinergia entre a matriz polimérica/carga e a influência nas propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e dielétricas do nanocompósito. As análises de MEV demonstraram que houve boa dispersão das MWCNT na matriz BNV e o método de obtenção demonstrou-se eficiente. Por meio das análises reométricas foi possível observar que o tempo ótimo de vulcanização t_{90} variou entre 3 a 5 minutos com adição do MWCNT, demonstrando que carga pouco influenciou nos parâmetros de vulcanização, exceto para a amostra com 7 phr.

Por meio dos estudos da condutividade elétrica dc das amostras do nanocompósito BNV/MWCNT em função da concentração em phr de MWCNT, foi possível determinar o limiar de percolação cujo valor foi igual a 2,7 phr. Na região de percolação ocorreu uma transição isolante-condutor, no qual a condutividade das amostras condutoras foram seis ordens de grandezas superior a BNV pura. Os estudos da impedância elétrica das amostras do nanocompósitos BNV/MWCNT com diferentes concentrações mássica de MWCNT foram realizadas na faixa de frequência de 0,01 Hz até 1 MHz. As análises de *EIE* demonstraram que o comportamento $\sigma^*(f)$ para todas as amostras são características de sólidos desordenados, ou seja, apresentam comportamento dependente da frequência do campo elétrico ac . Para as amostras com concentrações de MWCNT superiores ao limiar de percolação, a parte real da $\sigma^*(f)$ apresentou duas regiões bem definidas, uma independente e outra dependente da frequência. De outra forma, para as amostras com concentrações inferiores ao limiar de percolação, apenas um comportamento da $\sigma'(f)$ foi dependente da frequência para a faixa estudada. Desse modo, para as amostras com concentrações de MWCNT superiores ao limiar de percolação, o processo de condução ocorre preferencialmente por saltos de portadores de cargas nas regiões condutoras, enquanto para as amostras com concentrações inferiores de MWCNT o processo de condução ocorre devido a cargas espaciais presas nas interfaces.

Por meio do ajuste teórico-experimental utilizado neste trabalho foi possível determinar o circuito elétrico que melhor representa as amostras do nanocompósito estudado e então compreender o seu comportamento elétrico. Esse estudo foi realizado com a ajuda do diagrama de Nyquist e a ferramenta de simulação - *EIS Spectrum Analyser*. Por intermédio desse ajuste teórico-experimental foi possível identificar em quais frequências (principalmente no regime de baixas) ocorre um comportamento puramente resistiva e então

determinar a frequência de relaxação. Tal comportamento foi observado para amostras do nanocompósito BNV/MWCNT acima do limiar de percolação (4, 5 e 7 phr).

Já a permissividade relativa real se eleva com o aumento da concentração de MWCNT devido há maiores concentrações de portadores de carga presos nas interfaces participando do processo de polarização. Por outro lado, também foi possível observar permissividade real de todas as amostras que apresentam comportamento dependente da frequência, ou seja, decresce à medida que frequência aumenta.

Análises de TG/DTG das amostras dos nanocompósitos BNV/MWCNT foram semelhantes à da BNV, no qual foi possível observar dois eventos de perda massa, cujo evento principal, característico da decomposição das cadeias isoprênicas da BN, ocorreu entre 250-450°C com a T_m em aproximadamente 350°C. Já as análises de DMA revelaram que as amostras com menores concentrações MWCNT e BNV pura apresentaram maiores valores do módulo elástico na região vítrea e por meio do $\tan \delta$ foi possível determinar o valor da T_g entre -45°C e -35°C.

Em relação as análises piezoresistivas, nota-se que o valor da resistência elétrica diminui conforme se aumenta a concentração de MWCNT ao compósito, tornando o material mais condutor e menos resistentes a passagem de elétrons. Também foi possível confirmar que após os nanocompósitos sofrerem ciclos de carga-descarga mecânicos, notou-se um pequeno *delay* em relação a análise piezoresistiva devido a característica viscoelástica da matriz durante o teste.

Por fim, por meio dos testes mecânicos em modo tração demonstram que a dispersão de MWCNT na matriz BNV impactou positivamente nas propriedades mecânicas do nanocompósito, com exceção da amostra com 7 phr de MWCNT. Devido as excelentes propriedades elétricas, térmicas e mecânicas o nanocompósito BNV/MWCNT tem potencial de ser utilizado como sensores, dispositivo de blindagem de radiação eletromagnética e dissipadores eletrostáticos.

7. REFERÊNCIA

- ABD-EL SALAM, F. et al. Effect of the vulcanizing system on the mechanical properties of butyl rubber/ethylene propylene diene monomer–carbon black blends. **Journal of applied polymer science**, v. 90, n. 6, p. 1539-1544, 2003.
- ACHOUR, M. E.; BROUSSEAU, C.; CARMONA, F. Dielectric relaxation in carbon black-epoxy composite materials. **Journal of Applied Physics**, v. 103, n. 9, 2008.
- AGREBI, F. et al. Enhanced dielectric properties induced by loading cellulosic nanowhiskers in natural rubber : Modeling and analysis of electrode polarization. **Materials Chemistry and Physics**, v. 200, p. 155–163, 2017.
- ALJURAIDE, NI; ABD ELBARY, AM; TAMAM, MT Efeito da tensão de tração pré-axial, temperatura e perda de histerese de MWCNTs dopados com borracha natural nas propriedades elétricas para aplicações de sensores. **Journal of Elastomers & Plastics**, v. 54, n. 5, pág. 828-856, 2022.
- ALVES, M. R. da C. et al. **Estudo da borracha natural para utilização em períodos de entressafra num mesmo composto**. Campinas - SP, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - UNICAMP, 2004. Dissertação de mestrado.
- AMOOZEGAR, V.; SHERAFAT, Z.; BAGHERZADEH, E. Enhanced dielectric and piezoelectric properties in potassium sodium niobate/polyvinylidene fluoride composites using nano-silicon carbide as an additive. **Ceramics International**, v. 47, n. 20, p. 28260-28267, 2021
- ANADÃO, P.; WIEBECK, H.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Panorama da Pesquisa Acadêmica Brasileira em Nanocompósitos Polímero/Argila e Tendências para o Futuro. **Polímeros**, v. 21, n. 5, p. 443–452, 1 dez. 2011.
- ARLINDO, E. P. S. **Estudo das propriedades elétricas e ópticas de nanocompósitos transparentes e condutores**. 2010. 97 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2010.
- BACARIN, G. B. **Reaproveitamento do resíduo grits proveniente da indústria de celulose kraft de eucalipto aplicado como carga de reforço na obtenção de compósito com borracha natural**. Presidente Prudente-SP Dissertação (Mestrado) - Curso de Materiais Poliméricos, Híbridos e Nano-Estruturados, do Programa de Pós Graduação em Ciências e Tecnologia de Materiais _POSMAT, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" UNESP, 2018. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/180609>> Acessado em 05/01/2021.
- BANDZIERZ, Katarzyna et al. Influence of network structure on glass transition temperature of elastomers. **Materials**, v. 9, n. 7, p. 607, 2016.
- BARASUOL, F.; ZÜGE, G.; JAURIS C, F. D. M. Otimização experimental de preparo de nanocompósitos de látex de borracha natural e nanoestruturas de carbono. **Anais do Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão**, v. 11, p. 2, 2020.
- BARASUOL, Fernanda Vieira. Nanocompósitos de borracha natural e nanoestruturas de carbono visando aplicação como geradores triboelétricos. 2021.
- BARBOSA, J. T. L. **Caracterização de compósitos poliméricos feitos com resíduos pós-consumo (poliestireno de alto impacto) e industriais (lama vermelha e fibra de vidro/resina epóxi)**. Bauru-SP. Dissertação (Mestrado) Curso de Engenharia Civil e Ambiental, Pós Graduação na área de CONcentração Seneamento_ Universidade Estadual

Paulista "Júlio de Mesquita Filho" UNESP, 2019. Disponível em: <<https://repositorio.unesp.br/handle/11449/180874>> Acessado em 05/01/2021

BELJONNE, D. et al. On the transport, optical, and self-assembly properties of p-conjugated materials: a combined theoretical/experimental insight. **Handbook of Conducting Polymers**, p. 1–3, 2007.

BELLUCCI, F. S. et al. Nanocompósitos funcionais a base de borracha natural vulcanizada: estudo de caso quanto à toxicidade. **12 ° Congresso Brasileiro de Polímeros (12 ° CBPol)**, v. 12, p. 4, 2013.

BERNARDI, S. T. **Avaliação do Comportamento de Materiais Compósitos de Matrizes Cimentícias Reforçadas Com Fibra de Aramida Kevlar**. Porto Alegre, 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

BESHKAR, Farshad; SALAVATI-NIASARI, Masoud; AMIRI, Omid. A reliable hydrophobic/superoleophilic fabric filter for oil–water separation: hierarchical bismuth/purified terephthalic acid nanocomposite. **Cellulose**, v. 27, n. 16, p. 9559-9575, 2020.

BO, Y. et al. Reactive Blends of Poly(phenylene sulfide)/Hyperbranched Poly(phenylene sulfide). **Macromolecular Symposia**, v. 254, n. 1, p. 167–172, ago. 2007.

BOJNOURD, Fatemeh Medhat; PAKIZEH, Majid. Preparação e caracterização de uma membrana nanocomposta de nanoargila/PVA/PSf para remoção de produtos farmacêuticos da água. **Applied Clay Science**, v. 162, p. 326-338, 2018.

BOONSTRA, B. B. (1979). *Role of particulate fillers in elastomer reinforcement: a review*. **Polymer**, 20(6), 691-704.

BUZETO, F. A. **Modificação de superfície da borracha natural por descarga corona**. 2007. 67f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP.

CALHEIRO, Daniel Silva. **Ajuste do limite de detecção elétrica de compósitos condutivos para melhorar o desempenho de sensores híbridos**. 2019. 115 f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Física de Materiais) – Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2018.

CALLISTER JUNIOR, William S.; RETHWISCH, David G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 9. ed. Rio de Janeiro - RJ: Ltc, 2016. 882 p. Tradução de Sergio Murilo Stamile Soares.

CARDOSO, Lilian Soares. **Modelo estatístico de rede de resistores para o estudo de processos de condução em nanocompósitos poliméricos**. 2012.. 111 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, 2012. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/91964>>. Acessado em 14 mar 2021.

CARNEIRO, Maria Carolina. **ANÁLISE DE PARÂMETROS TÉRMICOS E T90 PARA VULCANIZAÇÃO DA BORRACHA**. 2022.

CHINAGLIA, D. L.; Gozzi, G.; Alfaro, R. A. M.; Hessel, A. Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. **Revista Brasileira de Ensino de Física**. 30, 4504, 2008, 2009.

CLARO NETO, S. DMA: o que é preciso saber antes de sua utilização. **Brazilian Journal of Thermal Analysis - BJTA**, v. 1, n. 1, p. VII-X, 2012.

CLAUDIO, I. O homem que roubou a borracha do Brasil. **ISTOÉ**, v. 2181, p. 138–138, ago. 2011.

COELHO, Paulo Henrique da Silva Leite; MORALES, Ana Rita. Modelos de percolação elétrica aplicados para compósitos poliméricos condutores. **Polímeros**, São Carlos, v. 27, n. spe, p. 1-13, 2017. Available from <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282017000700001&lng=en&nrm=iso>. Acessado em: 15 jan. 2021. Epub Mar 13, 2017.

COLE, K. S.; COLE, R. H. Dispersion and absorption in dielectrics I – alternating current characteristics. **Journal of Chemical Physics**, New York, v. 9, n. 4, p. 341–351, 1941.

CORAZZA, M. Z. et al. Avaliação de nanotubos de carbono funcionalizados visando o desenvolvimento de métodos de pré-concentração de íons metálicos e determinação por técnicas espectrométricas e eletroanalíticas. **Quim. Nova**, v. 43, n. 8, p. 1086–1103, 2020.

COUTO, J. D. **Generalização do modelo de barreiras de energias livres aleatórias para o estudo da condutividade ac de sistemas sólidos desordenados**. Dissertação (do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT) – Universidade Federal de Ouro Preto UFOP-CETEC-UEMG, Ouro Preto-MG, 2011.

CRAWFORD, R. J. **Engenharia de plásticos**. Elsevier, 1998.

CTBORRACHA; < <https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/materias-primas/borrachas/borracha-natural/> >. Acessado em 19 jan. 2023.

DA SILVA, Nadia Micaela Gonçalves. Caracterização dos processos de vulcanização da cortiça com borracha. 2021.

DALL'ANTONIA, A. 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.

DAMASIO, R.A.P. **Caracterização e Aplicação de Celuloses Nanofibrilada (CNF) e Nanocristalina (CNC)**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal de Viçosa-UFV. Viçosa-MG, 2015.

DIAS, C. et al. Preparação e caracterização do compósito PVDF / Pani com partículas de níquel Preparation and characterization the composite PVDF / Pani with nickel particles. **SciELO**, v. 27, p. 116–126, jan. 2017.

DIMKOSKI, Leandro Calson; RASIA, Luiz Antonio. DISPOSITIVOS SENSORES PIEZORESISTIVOS DE GRAFITE SOBRE PAPEL EM REGIME DIN MICO DE FUNCIONAMENTO. **Salão do Conhecimento**, v. 8, n. 8, 2022.

DUTRA, Rita CL et al. Determinação do teor de NR/SBR em misturas: associação de dados DTG e FT-IR. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 5, p. 334-338, 2013.

DOS SANTOS, M. A. ET AL. Compósitos de borracha natural com compostos condutivos à base de negro de fumo e polímero condutor. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, p. 126–134, 2001.

DUARTE, Mauricio Gomes. **Estudo da Apodização de Cerâmicas Piezoelétricas**. 2003. 152 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Elétrica e de Computação, Engenharia Biomédica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - São Paulo, 2003. Disponível em:

<http://repositorio.unicamp.br/jspui/bitstream/REPOSIP/261852/1/Duarte_MauricioGomes_

M.pdf>. Acesso em: 09 jan. 2021.

FERNANDES, Brillian Aquino. **Estudo das propriedades piezoresistivas de compostos de cimentos com adição de polianilina e nanotubos de carbono**. 2016. 111 f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Física de Materiais) – Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2016.

FONSECA, G. V. T. DA. **Compósitos Piezoelétricos Para Aplicações Médicas**. 2017. 75 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto - FEUP 2017.

FLATICON. Designers de ícones, figurinhas e adesivos. Freepik Company. Disponível em: <<https://www.flaticon.com/br>>. Acesso em: 16 set. 2022.

FLEISCHER, J. et al. CIRP Annals - Manufacturing Technology Composite materials parts manufacturing. **CIRP Annals - Manufacturing Technology**, v. 67, n. 2, p. 603–626, 2018.

FLORY, P. J.; REHNER JR, J. **Statistical mechanics of cross-linked polymer networks I. Rubberlike elasticity**. The journal of chemical physics, v. 11, n. 11, p. 512-520, 1943.

FLORY, Paul J. Molecular theory of rubber elasticity. **Polymer journal**, v. 17, n. 1, p. 1-12, 1985.

FLORY, Paul J. Molecular theory of rubber elasticity. **Polymer**, v. 20, n. 11, p. 1317-1320, 1979.

FOGAÇA, Jennifer Rocha Vargas. "Nanotubos de carbono"; Brasil Escola. Disponível em: <https://brasilescola.uol.com.br/quimica/nanotubos-carbono.htm>. Acesso em 16 de fevereiro de 2023.

FREITAS, Ricardo Luiz Barros de. **Fabricação, caracterização e aplicações do compósito PZT/PVDF**. 2012. 124 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, 2012. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/100281>>. Acessado em: 14/03/2021.

GAO, Jiangshan; HE, Yan; GONG, Xiubin. Effect of electric field induced alignment and dispersion of functionalized carbon nanotubes on properties of natural rubber. **Results in Physics**, v. 9, p. 493-499, 2018.

GENG, Haoran et al. Improved microwave absorbing performance of natural rubber composite with multi-walled carbon nanotubes and molybdenum disulfide hybrids. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 31, n. 11, p. 2752-2762, 2020.

GEORGE, N. et al. (2018). **Nanosilica decorated multiwalled carbon nanotubes (CS hybrids) in natural rubber latex**. *Polymer*, 161, 170-180.

GHANDFOROUSHAN, Parisa et al. Novo scaffold nanocompósito baseado em hidrogéis de gelatina/PLGA-PEG-PLGA incorporados com TGF- β 1 para diferenciação condrogênica de células-tronco de polpa dental humana in vitro. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 201, p. 270-287, 2022.

GIMENES, R. **Síntese e caracterização de compósitos poli(fluoreto de vinilideno-trifluoretileno)/titanato de bário para uso em regeneração tecidual guiada**. 2005. 206 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho - Unesp, Araraquara, 2005. Disponível em: <<https://repositorio.unesp.br/handle/11449/102572>>. Acesso em: 14 dez. 2020.

GOMES, D.M. **Estudo dos mecanismos de relaxações dielétrica e mecânica na borracha**

natural. 2008. 118 f Dissertação (Mestrado) - in PIPE - Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná / UFPR: Curitiba, 2008

GOMES, M. M. **Rubberpedia é um espaço digital dedicado à borracha**. Disponível em: <<http://www.rubberpedia.com/>>. Acesso em: 5 fev. 2021.

GOMES, W. P.; SANCHES, A. O.; MALMONGE, J. A. Estudo comparativo da prevulcanização de látex obtido da hancornia speciosa gomes e hevea brasiliensis. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais **CBECIMAT 20º. Anais...**Joinville - SC: CBECIMAT 20º, 2012

GONÇALVES, Rivadalve Coelho; CARDOSO, SEP; CABRAL JÚNIOR, I. C. Produção de borracha natural de seringueira: histórico e caminho a seguir. 2021.

GONÇALVES, Bruna F. et al. Green solvent approach for printable large deformation thermoplastic elastomer based piezoresistive sensors and their suitability for biomedical applications. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 54, n. 20, p. 2092-2103, 2016.

GOUVEIA FILHO, M. D. **Caracterização do sinal de emissão acústica proveniente da deformação axial em poço de visita de polietileno**. 2015. 119 f. Dissertação (Mestrado em Ciências de Materiais) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.

GRISON, Élyo Caetano; BECKER, Emilton Juarez; SANTORI, André Francisco (ed.). **Borrachas e seus Aditivos: componentes, influências e segredos**. Porto Alegre Rs: Letra & Vida, 2010. 206 p.

GUERRA, B.B.; FURTADO, C.R.G.; COUTINHO, F.M.B. Avaliação Reológica de Elastômeros e suas Composições. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.14, n.4, p.289-294, 2004.

GUSMÃO, Ana Paula. **Desenvolvimento e aplicação de sensor eletroquímico obtido por eletrofiação de polímeros e nanotubos de carbono**. 2019. 61 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2019. Disponível em: <http://tede.unioeste.br/bitstream/tede/4391/2/Ana_Gusmao_2019.pdf>. Acessado em 14 mar 2021.

GUTIÉRREZ, J. C. H. et al. Usinabilidade de materiais compósitos poliméricos para aplicações automotivas. **Polímeros**, v. 24, n. 6, p. 711–719, 2014.

HAAG, C. As sementes da discórdia: pesquisas discutem impacto do contrabando de sementes da seringueira por ingleses. **Revista Pesquisa FAPESP**, Capitalismo Selvagem: A história da Fordilândia na Amazônia, São Paulo, v. 158, n. 2, p. 22-25, 01 abr. 2009. Mensal. Disponível em: <https://revistapesquisa.fapesp.br/as-sementes-da-discordia/>. Acesso em: 02 dez. 2020.

HAGEN, R.; SALMÉN, L.; STENBERG, B. Effects of the type of crosslink on viscoelastic properties of natural rubber. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 34, n. 12, p. 1997-2006, 1996.

HAQUE, M. A., SULONG, A. B., SHYUAN, L. K., MAJLAN, E. H., HUSAINI, T., & ROSLI, R. E. (2021). Synthesis of polymer/MWCNT nanocomposite catalyst supporting materials for high-temperature PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(5), 4339-4353.

HAREA, Evghenii et al. Study of tribological properties of natural rubber containing carbon nanotubes and carbon black as hybrid fillers. **Applied Nanoscience**, v. 9, n. 5, p. 899-906, 2019.

HIRANOBE, C. T. **AVALIAÇÃO DA DENSIDADE DE LIGAÇÕES CRUZADAS DA BORRACHA NATURAL RETICULADA EM DIFERENTES SISTEMAS DE VULCANIZAÇÃO POR MEIO DE ENSAIOS MECÂNICOS**. [s.l.] Universidade Estadual Paulista - UNESP (campus de Rosana-SP), 2020.

HIRANOBE, Carlos Toshiyuki et al. Recycling waste polyurethane from the refrigeration industry as filler in SBR/NR composites for industrial applications. **Journal of Applied Polymer Science**, p. e53709. 2023

HOWARD, J. N. Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems. **Applied Optics**, p. 346, mar. 1987.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56–58, nov. 1991.

INZELT, G. **Conducting Polymers**. 2. ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012.

ISO - International Organization for Standardization. ISO 1382/2012. **Rubber - Vocabulary**. 2012.

JUNIOR, W. D. C.; RETHWISCH, D. G. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. Rio de Janeiro: LTC, v. 589, p. 249, 2016

JOSEPH, S.; JACOB, M.; THOMAS, S. Natural fiber–rubber composites and their applications. In: MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. (Eds.). **Natural fibers, biopolymers, and biocomposites**. New York: Taylor & Francis, 2005. 852 p.

KANDA, D. H. F.; NAGASHIMA, H. N.; MALMONGE, J. A.; SAKAMOTO, W.K.; CHIERICE, G. O. Effect of polyol excess on the electrical property of vegetablepolyurethane film. **Journal of Materials Science**, Norwells, v. 43, p. 5436–5440, 2008.

KONTOS, G. A. et al. Electrical relaxation dynamics in TiO₂ – **polymer matrix**. v. 1, n. 12, p. 781–789, 2007.

KHONAKDAR, H. A. et al. An investigation of chemical crosslinking effect on properties of high-density polyethylene. *Polymer*, v. 44, n. 15, p. 4301-4309, 2003.

KOŠÍKOVÁ, B. et al. Role of lignina filler in stabilization of natural rubber-based composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 103, n. 2, p. 1226-1231, 15 jan 2007.

KRUZELAK, J.; Sykora, R.; HUDEC, I. (2016). **Sulphur and peroxide vulcanisation of rubber compounds – overview**. Chemical Papers, 70(12), 1533-1555.

LAVALL, R. L., Sales, J. A., Borges, R. S., Calado, H. D. R., Machado, J. C., Windmoller, D., Silva, G. G., Lacerda, R. G., & Ladeira, L. O. (2010). Nanocompósitos de poliuretana termoplástica e nanotubos de carbono de paredes múltiplas para dissipação eletrostática. **Química Nova**, 33(1), 133-140.

LIMA, Elton Carvalho de. **Estrutura e propriedades de filmes finos ferroelétricos do sistema PZT**. 2011. 118 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia e Ciências de Materiais, Química dos Materiais, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho - Unesp, Ilha Solteira – SP, 2011. Disponível em: <<https://repositorio.unesp.br/handle/11449/100883>>. Acesso em: 21 dez. 2020.

LIMA, Guilherme Pimentel Soares; RASIA, Luiz Antonio. DESENVOLVIMENTO DE ESTRUTURA PIEZORESISTIVAS PARA MONITORAR A FREQUÊNCIA RESPIRATÓRIA. **Salão do Conhecimento**, v. 7, n. 7, 2021.

LIU, Haichao et al. Aplicação de nanocompósitos biodegradáveis e biocompatíveis em eletrônica: estado atual e direções futuras. **Nanomateriais**, v. 9, n. 7, pág. 950, 2019.

LIU, X. et al. Piezoelectric Composite Vibrator with a Bilaminated Structure for Bending Vibration. **Applied Sciences**, v. 9, n. 19, p. 4191, 2019.

LIU, Xingyao et al. Effect of the Processing on the Resistance–Strain Response of Multiwalled Carbon Nanotube/Natural Rubber Composites for Use in Large Deformation Sensors. **Nanomaterials**, v. 11, n. 7, p. 1845, 2021.

MACDONALD, J. R.; JOHNSON, W. B. fundamentals of impedance spectroscopy. In: BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005. p. 1-26.

MALMONGE, E.; ROGÉRICO, M. comparacao entre a borracha natural obtida do latex da Hancornia speciosa gomes e Hevea brasiliensis. In: **Congresso Brasileiro de Polimeros**. 2006. p. 1-2.

MARCHETTI, Gabriel Proença. **Propriedades elétricas e reológicas do poli(estireno) modificado com negro de fumo condutivo e nanotubo de carbono de parede múltipla funcionalizado**. 2015. 1 recurso online (XVII, 87 p.). Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP. Disponível em: <<http://www.repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/266008>>. Acesso em: 27 jan. 2021.

MARTIN, Eliza. Sbrogio. **Síntese e caracterização de nanocompósitos de Polianilina/Nanolâminas de Grafite e de Borracha Natural/Polianilina/Nanolâminas de grafite**. 2019 39 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia e Ciências de Materiais, Química dos Materiais, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho - Unesp, Ilha Solteira – SP, 2019. Disponível em: < <http://hdl.handle.net/11449/190938>>. Acessado em 09 jan 2021

MARTINS, R. P.; FILHO, G. L. T. **Piezeletricidade como fonte de energia renovável: uma revisão bibliográfica**. Disponível em: <<https://docplayer.com.br/148208109-Piezeletricidade-como-fonte-de-energia-renovavel-uma-revisao-bibliografica-resumo.html>>. Acesso em: 1 fev. 2021.

MASTEGHIN, João Francisco Vieira. **Síntese e propriedades de filmes finos multiferróicos de BiFeO₃**. 2017. 82 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência dos Materiais, Física da Matéria Condensada, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Ilha Solteira, 2017. Disponível em: <<https://repositorio.unesp.br/handle/11449/153560>>. Acesso em: 15 jan. 2021.

MATOS, C. F.; GALEMBECK, F.; ZARBIN, A. J. G. Multifunctional nanocomposites of natural rubber latex and carbon nanostructures. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 73–96, 2017.

MANSILLA, M. A et al. **Natural rubber/styrene-butadiene rubber blends prepared by solution mixing: Influence of vulcanization temperature using a Semi-EV sulfur curing system on the microstructural properties**. *Polymer Testing*, v. 63, p. 150-157, 2017.

MELO, Diego S. et al. Evaluation of Piezoresistive and Electrical Properties of Conductive Nanocomposite Based on Castor-Oil Polyurethane Filled with MWCNT and Carbon Black. **Materials**, v. 16, n. 8, p. 3223, 2023.

MENARD, K. P.; MENARD, N. Análise mecânica dinâmica. Enciclopédia de Química Analítica: Aplicações, Teoria e Instrumentação, p. 1-25, 2006.

MENON, A. R. R.; PILLAI, C. K. S.; NANDO, G. B. **Thermal degradation characteristics of natural rubber vulcanizates modified with phosphorylated cashew nut shell liquid.** Polymer Degradation and Stability, v. 52, n. 3, p. 265-271, 1996.

MISRA, Abha et al. FTIR studies of nitrogen doped carbon nanotubes. **Diamond and related materials**, v. 15, n. 2-3, p. 385-388, 2006.

MOHARANA, S. et al. Enhanced dielectric properties of polyethylene glycol (PEG) modified BaTiO₃ (BT)-poly(vinylidene fluoride) (PVDF) composites. **Polymer Science - Series A**, v. 59, n. 3, p. 405–415, 2017.

MORGADO, André Luiz. **Compósitos Reforçados com Fibras**. 2014. Disponível em: <https://www.slideshare.net/eliasricardodurangop/compositos-reforcados-comfibras?from_action>. Acesso em: 04 jan. 2021.

MOSTAFA, A. et al. (2012). **Rubber-Filler Interactions and Its Effect in Rheological and Mechanical Properties of Filled Compounds**. Journal of Testing and Evaluation, 38(3), 1-13.

NIKOLAIDIS, Alexandros K. et al. Síntese e caracterização de resinas nanocompostas odontológicas preenchidas com diferentes nanopartículas de argila. **Polymers**, v. 11, n. 4, pág. 730, 2019.

NORMA, ASTM D2084-17 Método de Teste Padrão para Propriedade de Borracha - Vulcanização Usando Medidor de Cura de Disco Oscilante, ASTM American Society for Testing and Materials, 2017.

OLIVEIRA, Luis. Fernando. de. **Desenvolvimento de compósitos de fibra de carbono/resina benzoxazina para aplicações aeroespaciais**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" de Guaratinguetá-SP, 2018. Disponível em: < <http://hdl.handle.net/11449/154982> >. Acessado em : 20 jan 2021.

PAIVA, Fábio. Friol. Guedes. de. **Compósito de borracha natural com incorporação de bagaço da cana-de-açúcar**. 2018. 66 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Materiais Poliméricos, Híbridos e Nano-Estruturados, do Programa de Pós Graduação em Ciências e Tecnologia de Mateirais _POSMAT, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" UNESP (campus de Rosana-SP), 2018. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/154986>>. Acessado em 11 mar 2021.

PAIVA, Marcela Britto de. **Efeito das membranas de látex natural e/ou colágeno na regeneração óssea guiada em tíbias de ratos**. 2019. Dissertação (Mestrado em Ortopedia, Traumatologia e Reabilitação) - Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2019. doi:10.11606/D.17.2019.tde-03062019-154539. Acesso em 13 mar 2013

PAULA, Júlio César Queiroz. **Síntese do nanocompósito de poliuretano utilizando negro de fumo com nanotubos de carbono e análises elétricas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" de Ilha Solteira-SP, 2022.

Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde – GO, fevereiro de 2022

PRIGODIN, V. N.; EPSTEIN, A. J. Nature of insulator-metal transition and novel mechanism of charge transport in the metallic state of highly doped electronic polymers. **Synthetic Metals**, v. 125, n. 1, p. 43–53, 2001.

- PRIME, R. B. **Dynamic mechanical analysis of thermosetting materials**. 2005
- PSARRAS, G. C. **Hopping conductivity in polymer matrix – metal particles composites**. v. 37, p. 1545–1553, 2006.
- PSARRAS, G. C.; MANOLAKAKI, E.; TSANGARIS, G. M. Electrical relaxations in polymeric particulate composites of epoxy resin and metal particles. **ELSEVIER**, v. 33, p. 10, 2002.
- RAMOS, L. M. A. et al. Variação Intraespecífica na Anatomia do Lenho de Hevea brasiliensis (Willd. ex A. Juss.) Mull. Arg. Relacionada à Extração e Látex. **FLORESTA**, v. 48, n. 2, p. 255–264, 2018.
- RAMOS S, B. F. **Abordagem Multidisciplinar Para Discriminação Forense de Luvas de Látex**. 2017. f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Química da Universidade de Coimbra - Portugal, 2017. Disponível em: <<https://estudogeral.sib.uc.pt/bitstream/10316/83181/1/Disserta%c3%a7%c3%a3o%20Bruna%20Santos.pdf>>. Acesso em 13/03/2021.
- REBEQUE, P. V. et al. Analysis of the electrical conduction in percolative nanocomposites based on castor-oil polyurethane with carbon black and activated carbon nanopowder. **Polymer Composites**, v. 40, n. 1, 2019.
- REBEQUE, P. V. dos S. **Síntese e caracterização elétrica de compósitos poliméricos condutores com poliuretano derivado de óleo de mamona como matriz**. 2011. 90 f. Dissertação (Mestrado em ciência dos materiais) - Faculdade de Engenharia, UNESP, Ilha Solteira, [s. l.], 2011.
- RIBEIRO, B. et al. Avaliação das propriedades dinâmico mecânicas e reológicas de compositos nanoestruturados de PPS/MWCNT. **Polímeros**, v. 27, n. spe, p. 56–60, 16 jan. 2017.
- RIBEIRO, G. D. **Estudo do carbonato de cálcio tratado com agente de acoplamento Chartwell na substituição parcial de sílica em compósitos de borracha natural**. 2019. 159f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências, Primavera/Rosana. 2020.
- RIPPEL, M.M. “**Caracterização microestrutural de filmes e partículas de látex de borracha natural**”, Tese (Doutorado em Ciências na área de FísicoQuímica) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química UNICAMP – Campinas, SP (2005).
- RIPPEL, M.M. "Caracterização microestrutural de filmes e partículas de látex de borracha natural", Tese (Doutorado em Ciências na área de físico-Química) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química UNICAMP - Campinas, SP (2005).
- RIPPEL, M. M.; GALEMBECK, F. Nanostructures and adhesion in natural rubber: New era for a classic. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 6, p. 1024–1030, 2009.
- ROSENBERGER, Andressa Giombelli. **Eletrofiação no preparo de sensor eletroquímico a base de nanotubos de carbono**. 2017. 75 f. Dissertação (Mestrado em ciências Ambientais) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2017. Disponível em: <<http://tede.unioeste.br/handle/tede/3098>>. Acessado em 16 mar 2021.
- ROSS, Dal et al. Propriedades eletroquímicas de nanocompósitos de aerogéis de titânia incorporados com óxidos de metais de transição.
- SADHAN, K.; WHITE, J. R. De **Rubber Technologist's Handbook**. Rapra Technology Limited: Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, SY4 4NR, UK, 2001.

SAADI, Sami; NAZARI, Behzad. Recent developments and applications of nanocomposites in solar cells: a review. **Journal of Composites and Compounds**, v. 1, n. 1, p. 41-50, 2019.

SAFDARI, M., Al-Haik, M. S. **A review on polymeric nanocomposites: effect of hybridization and synergy on electrical properties**. Carbon-Based Polymer Nanocomposites for Environmental and Energy Applications, p. 113-146, 2018.

SANCHES, A. O. **Obtenção e caracterização elétrica e morfológica de compósitos de borracha natural com PZT**. 2012. 133 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Ciência dos Materiais, Física da Matéria Condensada, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho - Unesp, Ilha Solteira - SP, 2012. Disponível em: <<https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/91967/000711534.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 19 dez. 2020.

SANCHES, A. O. Obtenção e caracterização elétrica e morfológica de compósitos de borracha natural com PZT. **Aleph**, p. 133, 2012b.

SANTIN, Cristiane K.; PINTO, Gisele de C.; JACOBI, Marly Maldaner. Epoxidação "in situ" aplicada ao látex de borracha natural. **Polímeros**, v. 22, p. 193-199, 2012.

SANTOS, R. J. DOS. **Obtenção de Compósitos de Borracha Natural com Resíduo Industrial de Couro Reticulados com Diferentes Peróxidos**. 2014. 122 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência e Tecnologia de Materiais, Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - Unesp, Presidente Prudente -SP, 2014. Disponível em: <<https://repositorio.unesp.br/handle/11449/115765>>. Acesso em: 11 jan. 2021.

SANTOS, Renivaldo J. et al. Using the Lorenz–Park, Mooney–Rivlin, and dynamic mechanical analysis relationship on natural rubber/leather shavings composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 139, n. 14, p. 51880, 2022.

SANTOS, J. P. F. et al. Nanoestruturas condutoras híbridas de pa6/mwcnt: uma nova estratégia para a dispersão de mwcnt em epóxi. **12º CBPol**, p. 1–4, 2013.

SCHRØDER, T. B.; DYRE, J. C. Scaling and universality of ac conduction in disordered solids. **Physical Review Letters**, v. 84, n. 2, p. 310–313, 2000.

SILVA, I. L. A. DA. **Propriedades e estrutura de compósitos poliméricos reforçados com fibras contínuas de juta**. Tese (Doutorado) em Ciência dos Materiais - Universidade Estadual do Norte Fluminense "Darcy Ribeiro"-UNESP, 2014.

SILVA, M. J. et al. Study of thermal and mechanical properties of a biocomposite based on natural rubber and 45S5 Bioglass® particles. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 131, n. 1, p. 735-742, 2018.

SILVA, Michael Jones da. **Preparação e caracterização elétrica do compósito de poliuretano/negro de fumo**. 2009. 101 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, 2009. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/99870>>. Acessado em: 02 dez 2020.

SILVA, Michael Jones da. **Obtenção e caracterização de nanocompósitos de borracha natural reforçada com nanofibras de celulose recobertas com polianilina**. 2013. 168 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, 2013. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/102524>>. Acessado em: 02 dez 2020.

SILVA, T. F. DA. **Nanocompósitos de borracha natural e nanocarbonos**. 2017. 81 f. Dissertação (Mestrado) - Dissertação (mestrado)—Universidade de Brasília, Instituto de

Química, Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Brasília-UnB, 2017. Disponível em: < <https://repositorio.unb.br/handle/10482/31714> >. Acessado em: 06 jan 2021.

SILVA, M. J. et al. Study of the electrical conduction process in natural rubber-based conductive nanocomposites filled with cellulose nanowhiskers coated by polyaniline. **Polymer Composites**, 2020.

SILVA, Â. D. M. DA. **Caracterização reológica de adesivos condutores para aplicação em circuitos impressos**. [s.l.] Universidade do Minho Escola de Engenharia, 2021.

SIQUEIRA, G.; ABDILLAH, H.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. High reinforcing capability cellulose nanocrystals extracted from *Syngonanthus nitens* (Capim Dourado). **Cellulose**, Dordrecht, v. 17, n. 2, p. 289-298, 2010.

SIRQUEIRA, A. S.; SOARES, B. 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, p. 299-304, 2006.

SOARES, B. G. et al. Dielectric behavior of polyaniline synthesized by different techniques. **European Polymer Journal**, v. 42, n. 3, p. 676–686, 2006.

SOUSA, Eliraldin Amorin et al. Mechanical, thermal, and morphological properties of natural rubber/45S5 Bioglass® fibrous mat with ribbon-like morphology produced by solution blow spinning. **European Polymer Journal**, v. 119, p. 1-7, 2019.

STAUFFER, D.; AHARONY, A. **Introduction to percolation theory**. 2. ed. [s.l.] Taylor & Francis, 2010.

STROSKI, P. N. **O que é permissividade elétrica?** Disponível em: <<https://www.electricalibrary.com/2018/11/02/o-que-e-permissividade-eletrica/>>. Acesso em: 2 dez. 2020.

SUSIN S. B et al. Nanocompósitos: Dispersão Mecânica de Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas em Resina Epóxi. **Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros - Foz do Iguaçu, PR - Outubro/2009**. Disponível em: <<https://docplayer.com.br/8498400-Nanocompositos-dispersao-mecanica-de-nanotubos-de-carbono-de-paredes-multiplas-em-resina-epoxi.html>>. Acessado em 25 jan 2017.

TA INSTRUMENTS. Disponível em Acessado em 28 de setembro de 2019.

TAJIK, Somayeh et al. Desenvolvimentos recentes em sensores eletroquímicos baseados em nanocompósitos poliméricos para detecção de poluentes ambientais. **Pesquisa em química industrial e de engenharia**, v. 60, n. 3, pág. 1112-1136, 2021.

THOMAZI, D. A. F. **Análises experimentais e numéricas de compostos elastoméricos**. 2009.

TAORMINA, Gabriele. Projeto e caracterização de nanocompósitos poliméricos para o setor automotivo por tecnologia de manufatura aditiva. 2020.

UFSC, D. D. E. Q. E. E. D. A. **Apostila - Reologia dos Fluidos**. p. 1–11, 2005.

VARKEY, J., T.; AUGUSTINE, S.; THOMAS, S. **Thermal degradation of natural rubber/styrene butadiene rubber latex blends by thermogravimetric method**. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 39, n. 3, p. 415-435, 2000.

VIANA, D. S. F. **Influência do tamanho médio de grão nas propriedades ferroicas de compósitos magnetoelétricos particulados**. 2016. 143 f. Tese

(Doutorado) - Curso de Física, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos –SP, 2016. Disponível em: <<https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/8746>>. Acesso em: 11 nov. 2019.

VIEIRA da S, Leonardo. **Desenvolvimento de sensores eletroquímicos baseados em nanotubos de carbono e polímeros de ácido ferúlico e capsaicina para detecção e quantificação de 3-nitro-L-tirosina, epinefrina e dopamina.** 2017. 143 f. Tese (doutorado em Química e Biotecnologia) - Instituto de Química e Biotecnologia, Programa de Pós-Graduação em química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2017. Disponível em: <<http://www.repositorio.ufal.br/handle/riufal/2096>>. Acesso em 16 mar 2021.

VIEYRES, A.; 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.

YANG, L. et al. Enhanced dielectric and ferroelectric properties induced by TiO₂ @ MWCNTs nanoparticles in flexible poly (vinylidene fluoride) composites. **COMPOSITES PART A**, v. 65, p. 125–134, 2014.

YU, M. et al. **Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load.** v. 2, n. January, p. 637–640, 2000.

ZANCHETTA, Andre. **Materiais compósitos: características, propriedades e aplicações.** São Carlo -SP: USP, [S.I]. 66 slides, color. Disponível em:<<http://graduacao.iqsc.usp.br/files/Materiais-Comp%C3%B3sitos-2.pdf>>. Acesso em: 04 jan. 2021.

ZARBIN, A. J. G. QUÍMICA DE (NANO)MATERIAIS. **Quim. Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469–1479, 2007.

ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. NANOESTRUTURAS DE CARBONO (NANOTUBOS, GRAFENO): QUO VADIS? **Quim. Nova**, v. 36, n. 10, p. 1533–1539, 2013.

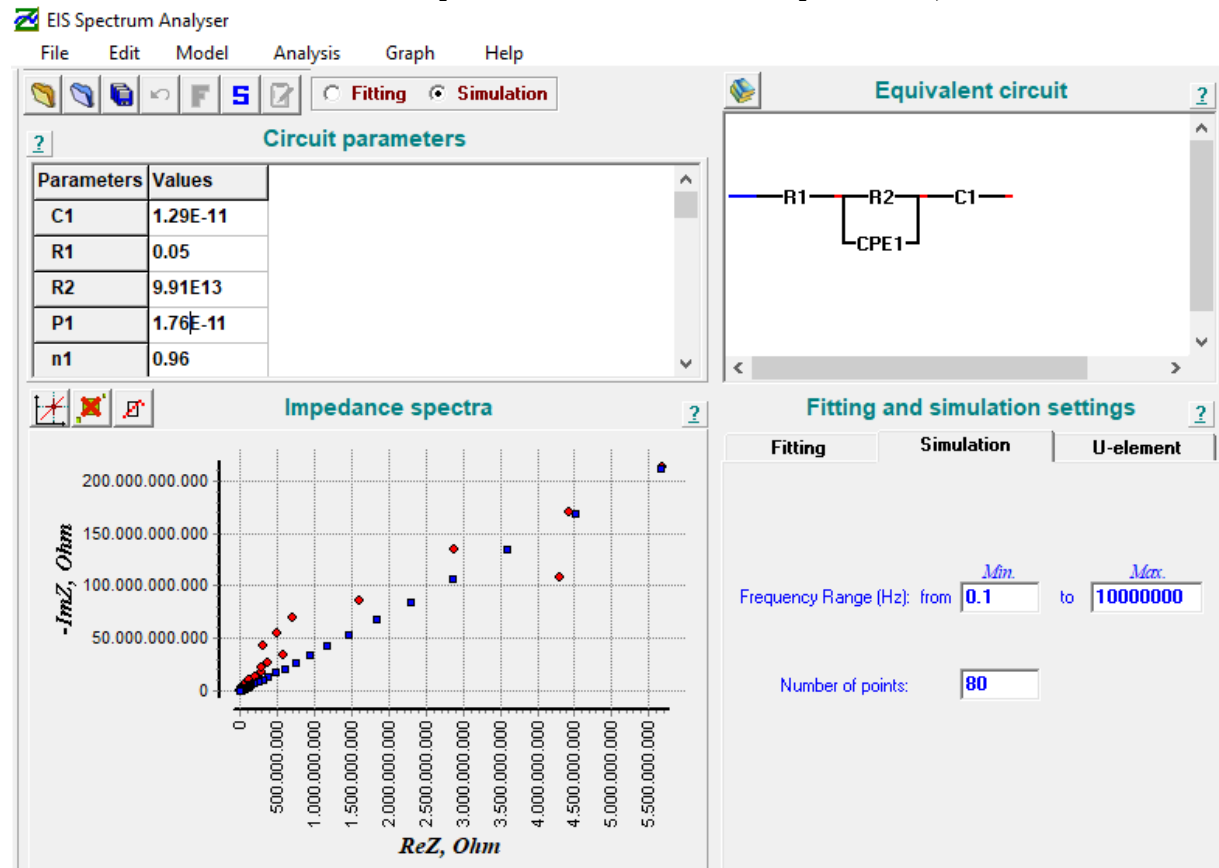
ZENATTI, S. et al. Nanocompósitos de borracha natural e titanato de bário : caracterização da matriz. **Anais do 13º Congresso Brasileiro de Polímeros** – Natal, RN – 18 a 22 de outubro de 2015. v. 2, n. Ic, p. 2–6, 2015.

ZHANG, Haibo et al. Nanocompósitos de matriz polimérica com nanocargas cerâmicas 1D para aplicações de capacitores de armazenamento de energia. **Materiais e interfaces aplicados ACS**, v. 12, n. 1, pág. 1-37, 2019.

ZHENG, Z.; OLAYINKA, O.; LI, B. 2S- Soy protein-based biopolymer as a non-covalent surfactant and its effects on electrical conduction and dielectric relaxation of polymer nanocomposites. p. 87–99, 2018.

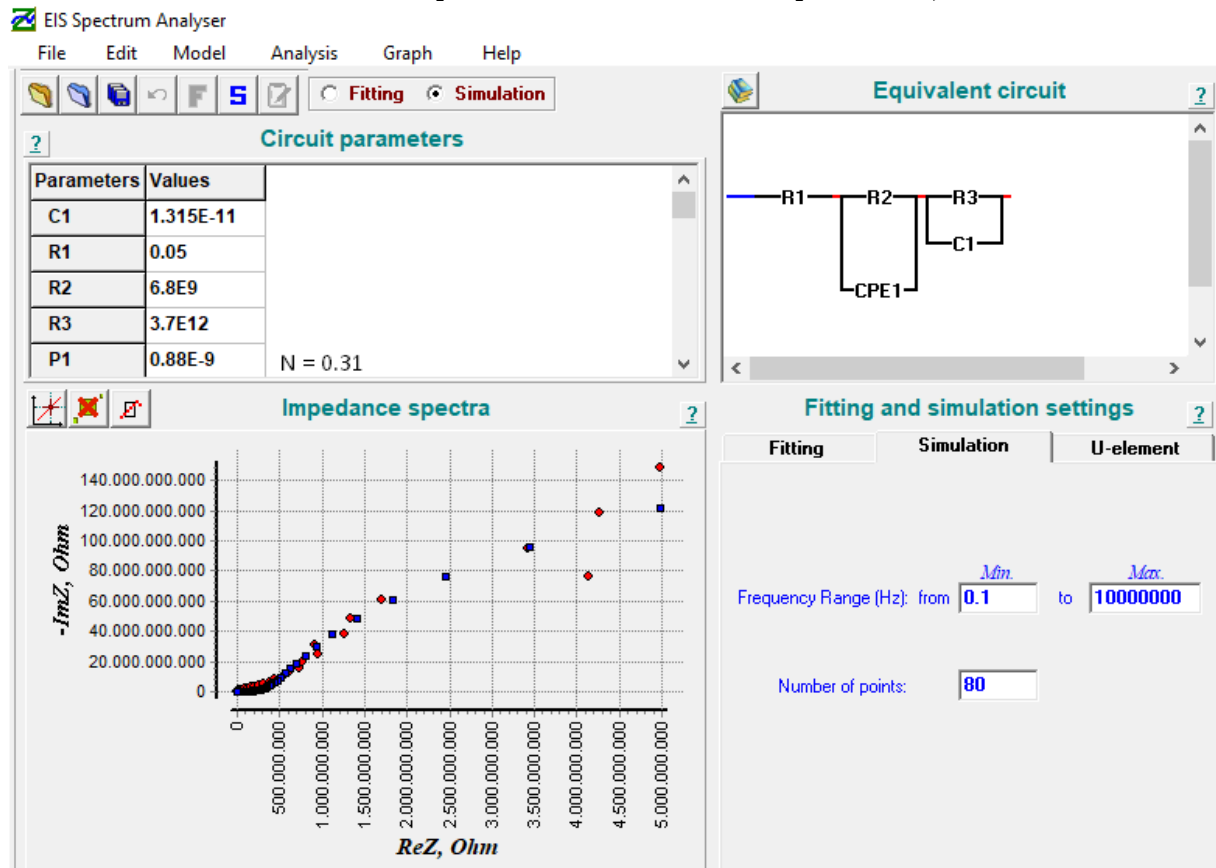
8. APÊNDICE

Apêndice A – Dados do programa *EIS Spectrum Analyser* do compósito goma pura (pontos azuis retratam a linha simulada e pontos vermelhos a linha experimental).



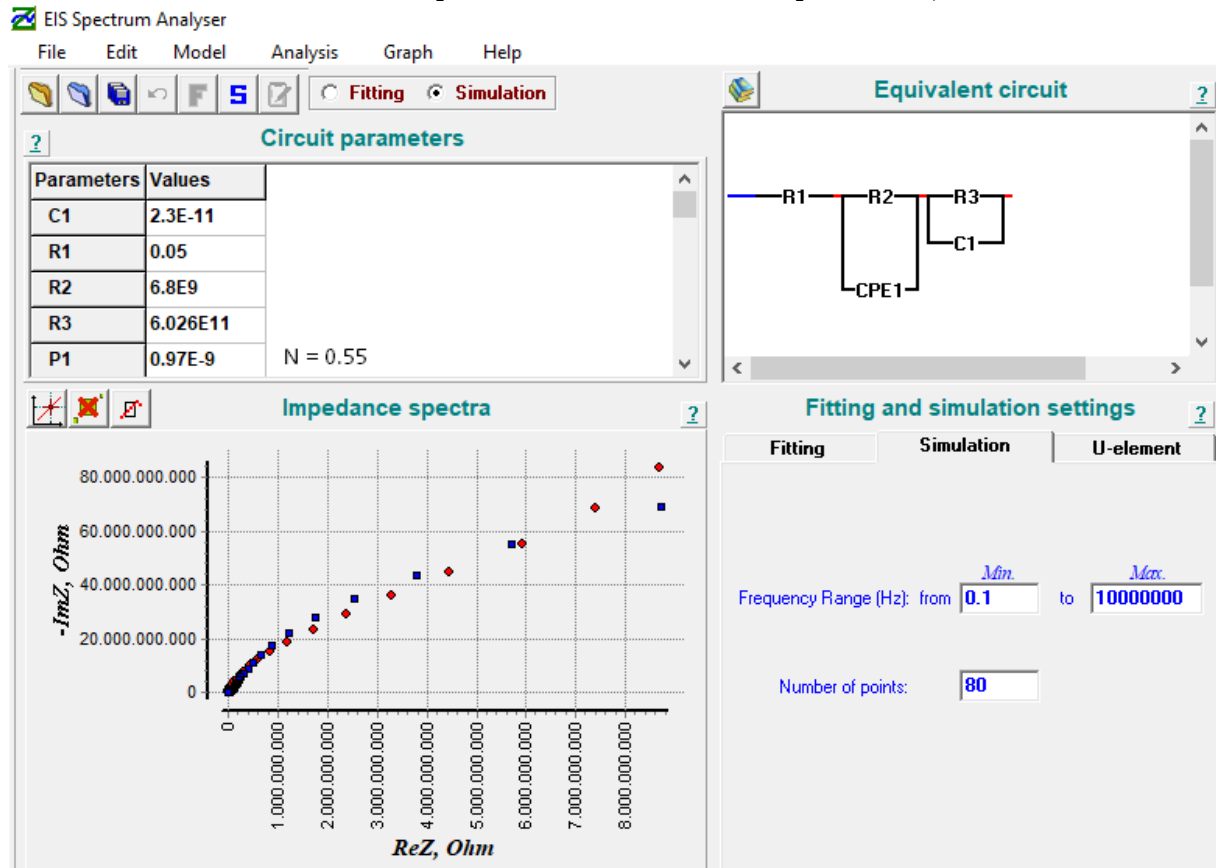
Fonte: Elaborado pelo autor

Apêndice B - Dados do programa *EIS Spectrum Analyser* do compósito com 1phr (pontos azuis retratam a linha simulada e pontos vermelhos a linha experimental).



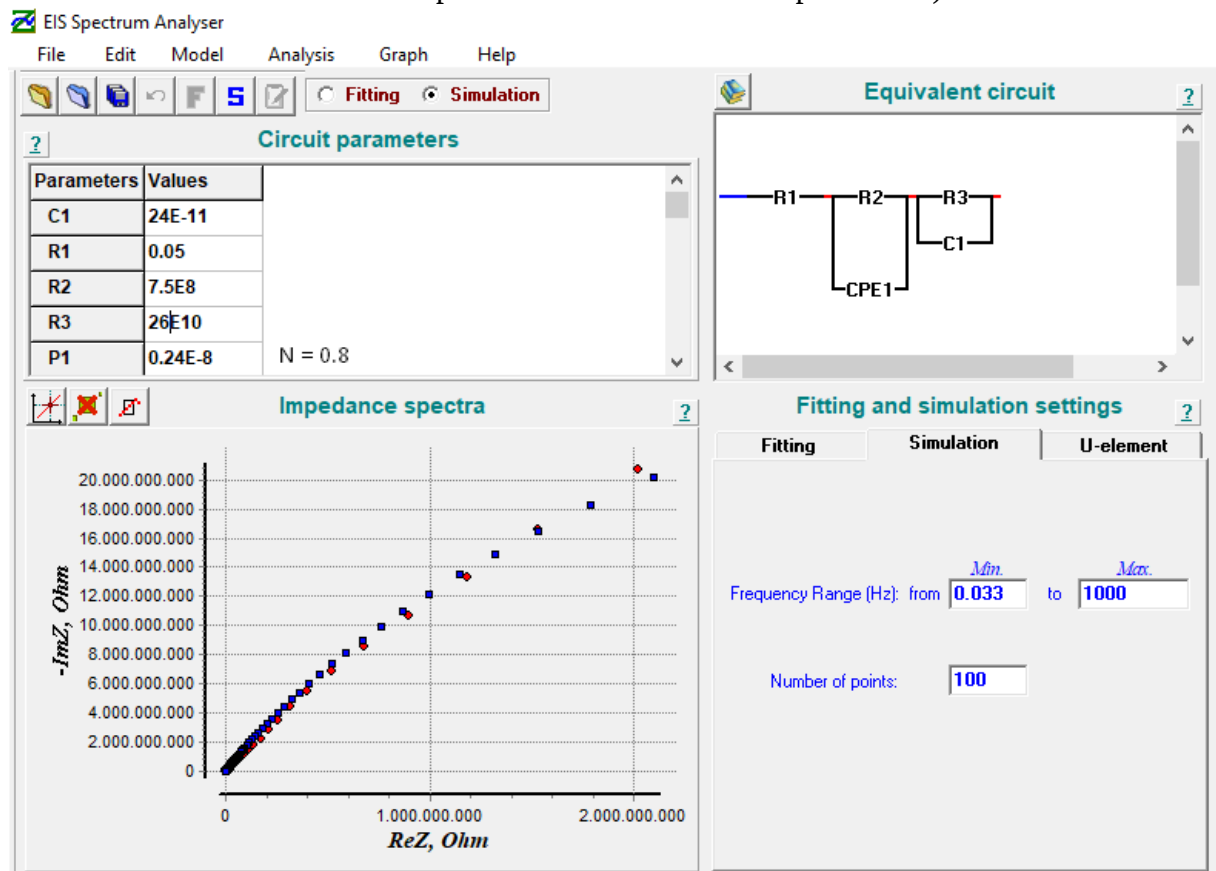
Fonte: Elaborado pelo autor

Apêndice C - Dados do programa *EIS Spectrum Analyser* do compósito com 2phr (pontos azuis retratam a linha simulada e pontos vermelhos a linha experimental).



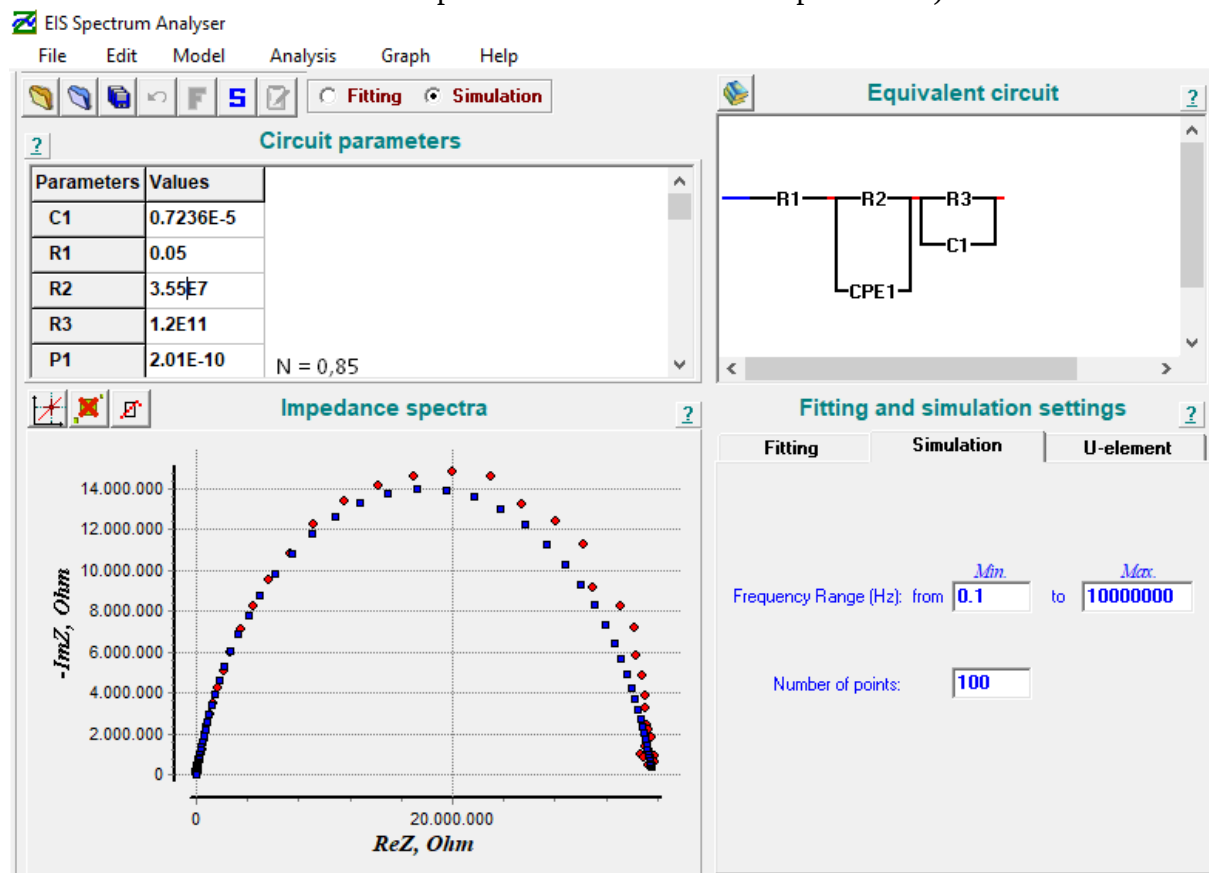
Fonte: Elaborado pelo autor

Apêndice D - Dados do programa *EIS Spectrum Analyser* do compósito com 3phr (pontos azuis retratam a linha simulada e pontos vermelhos a linha experimental).



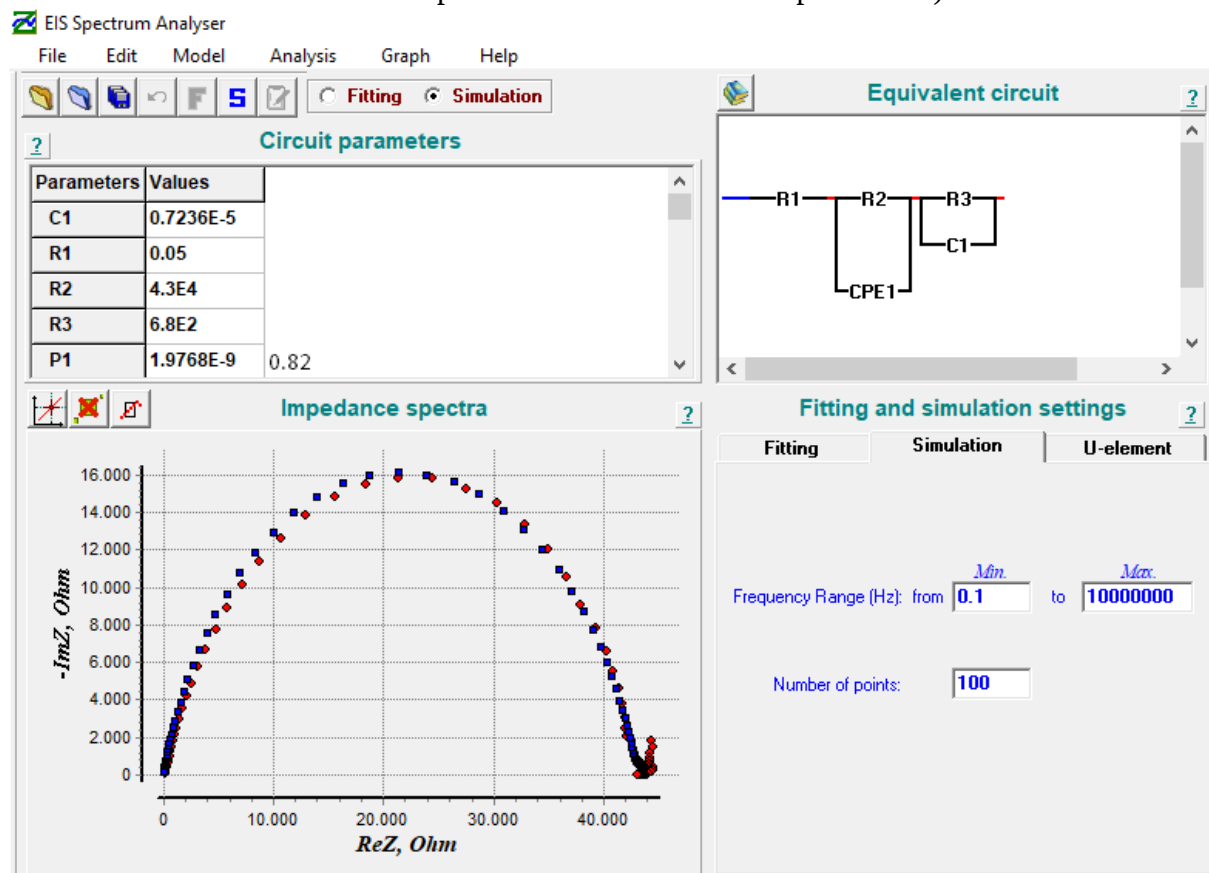
Fonte: Elaborado pelo autor

Apêndice E - Dados do programa *EIS Spectrum Analyser* do compósito com 4phr (pontos azuis retratam a linha simulada e pontos vermelhos a linha experimental).



Fonte: Elaborado pelo autor

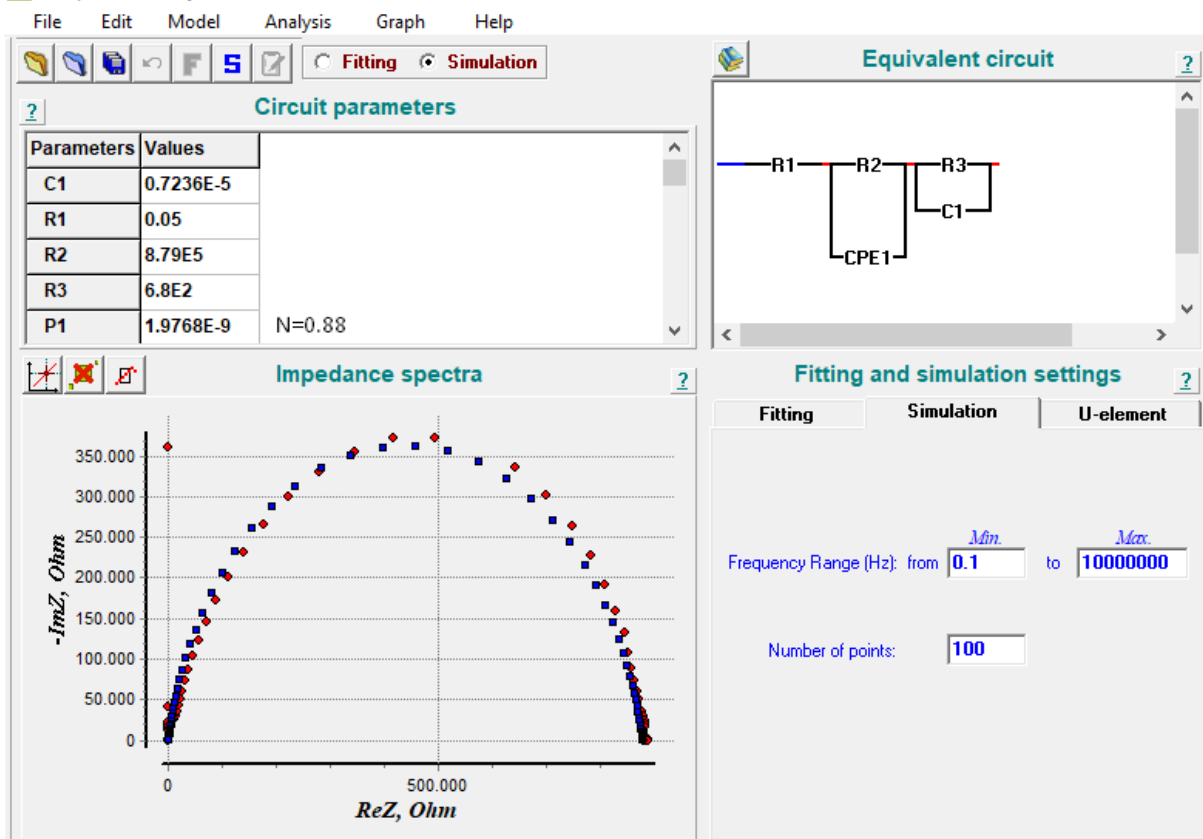
Apêndice F - Dados do programa *EIS Spectrum Analyser* do compósito com 5phr (pontos azuis retratam a linha simulada e pontos vermelhos a linha experimental).



Fonte: Elaborado pelo autor

Apêndice G - Dados do programa *EIS Spectrum Analyser* do compósito com 7phr (pontos azuis retratam a linha simulada e pontos vermelhos a linha experimental)

 EIS Spectrum Analyser



Fonte: Elaborado pelo autor

EIS Spectrum Analyser

File Edit Model Analysis Graph Help

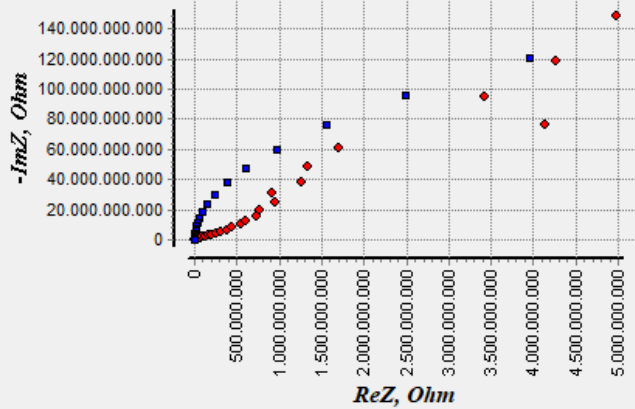
☐ Fitting ☒ Simulation

Circuit parameters

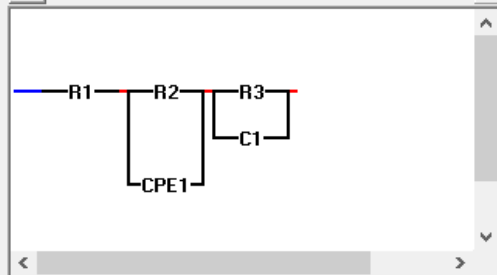
Parameters	Values	1 PHR
C1	1.315E-11	
R1	0.05	
R2	6.8E9	
R3	3.7E12	
P1	0.21E-5	N = 0.31



Impedance spectra



Equivalent circuit



Fitting and simulation settings

☐ Fitting ☒ Simulation ☐ U-element

Frequency Range (Hz): from Min to Max

Number of points:

