

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO RIO  
GRANDE DO SUL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS

LUANA DECHETI GAIKE

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FINAIS DE NANOCOMPÓSITOS  
DE EPDM/NBR REFORÇADOS COM ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO**

Farroupilha

2025

LUANA DECHETI GAIKE

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FINAIS DE NANOCOMPÓSITOS  
DE EPDM/NBR REFORÇADOS COM ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO**

Trabalho Final apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Engenharia de Materiais do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre Profissional em Tecnologia e Engenharia de Materiais.

Orientador: Eveline Bischoff

Farroupilha

2025

### CIP - Catalogação na Publicação

G137a      Gaike, Luana Decheti 1996-

Avaliação das propriedades finais de nanocompósitos de EPDM/NBR reforçados com óxido de grafeno reduzido / Luana Decheti Gaiki -- 2025.

65 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação (Mestrado) -- (Mestrado profissional em Tecnologia e Engenharia de Materiais) - Instituto Federal de Educação, Ciência e tecnologia do Rio Grande do Sul, Campus Farroupilha, 2025.  
Orientadora: Eveline Bischoff.

1. Resistência de materiais. 2. Polímeros. I. Bischoff, Eveline, orient. II. Título.

CDU 2. ed.: 620.1

Ficha catalográfica elaborada pela bibliotecária  
Rejane Cristina Job CRB 10/1639

LUANA DECHETI GAIKE

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FINAIS DE NANOCOMPÓSITOS  
DE EPDM/NBR REFORÇADOS COM ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO**

Trabalho Final apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Engenharia de Materiais do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre Profissional em Tecnologia e Engenharia de Materiais.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Dra. Marly Antonia Jacobi - UFRGS

---

Dra. Janaina Da Silva Crespo - UCS

---

Dra. Daiane Romanzini - IFRS

---

Dr. Renan Demori - UCS

---

Orientadora: Dra. Eveline Bischoff - IFRS

Apresentado e aprovado em: 07, de abril de 2025.

Farroupilha, RS

## **LISTA DE TRABALHOS PUBLICADOS A PARTIR DESTA DISSERTAÇÃO**

Gaike, L.; Bischoff, E. Morphological and mechanical properties of hybrid EPDM/graphene nanocomposites. 17° Congresso Brasileiro de Polímeros, Joinville, Brasil, 2023

Gaike, L.; Bischoff, E. Avaliação das propriedades mecânicas e morfológicas de nanocompósitos de NBR reforçados com óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido. 25° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos materiais. Fortaleza, Brasil, 2024

## **AGRADECIMENTOS**

À professora Eveline Bischoff, pela orientação e acompanhamento indispensável na realização deste trabalho.

Ao diretor João Lanzarin da empresa Ciaflex Indústria de Borrachas Ltda pela orientação, apoio e incentivo na realização deste trabalho junto à empresa e pela oportunidade de realização da pesquisa, fundamental para a conclusão deste trabalho.

Ao Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul, campus Farroupilha pela infraestrutura e programa de Pós-graduação.

A minha família por todo o apoio e compreensão ao longo da jornada.

“Se eu quero eu posso, eu consigo!  
Cada um é o único responsável pelas  
suas escolhas. Cada escolha é o que  
nos leva aos nossos objetivos.”

[Cris Alckmin]

## RESUMO

Este estudo investigou a interação entre dois elastômeros, o polietileno-propileno-dieno (EPDM) de natureza apolar e a borracha nitrílica (NBR) polar, com a adição de óxido de grafeno reduzido (rGO) e agente compatibilizante a base de elastômero de etileno quimicamente modificado com anidrido maleico (E-g-MA). Inicialmente, os elastômeros foram avaliados individualmente, e após a blenda EPDM/NBR (70/30). A preparação das amostras foi realizada em um moinho aberto de dois rolos, seguindo a ordem de adição do EPDM, NBR e, por último, a mistura dos dois elastômeros. A caracterização do óxido de grafeno reduzido foi realizada por Difração de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise Termogravimétrica (TGA). Já as amostras elastoméricas foram caracterizadas por meio de curvas reométricas, resistência à tração, dureza, MEV, resistência química e envelhecimento acelerado. Os resultados indicaram uma boa interação entre o EPDM e o rGO, como evidenciado nas imagens de MEV e pelas propriedades de vulcanização, promovendo um aumento significativo de 138% na tensão máxima e 133% no alongamento na ruptura, na presença do agente compatibilizante. Para a NBR, a adição do rGO promoveu aumento no número de reticulações, mas sem ocasionar efeitos significativos nas propriedades mecânicas, assim como, o agente compatibilizante não atuou no aumento da dispersão do rGO. Já, a blenda EPDM/NBR apresentou um desempenho satisfatório com a adição do agente compatibilizante e do rGO, resultando em um aumento de até 80% na resistência à tração, além de uma redução no tempo de vulcanização, o que levou a um aumento na densidade de ligações cruzadas. Este efeito também foi observado por meio de um aumento de até 20% na dureza com a adição de 1 phr de rGO. Adicionalmente, foi observado aumento na resistência química da blenda, quando submersa em propanona, uma vez que houve redução na variação de volume. Sendo assim, o rGO atuou na melhoria das propriedades finais dos elastômeros EPDM e da blenda EPDM/NBR, principalmente na presença do agente compatibilizante. Tais resultados evidenciam a possibilidade de ampliação destes elastômeros em aplicações que exigem maior rigidez e temperaturas elevadas.

**Palavras-chave:** EPDM, NBR, óxido de grafeno reduzido, agente compatibilizante

## ABSTRACT

This study investigated the interaction between two elastomers, apolar ethylene-propylene-diene (EPDM) and polar nitrile rubber (NBR), with the addition of reduced graphene oxide (rGO) and a compatibilizing agent based on maleic anhydride-grafted ethylene elastomer (E-g-MA). Initially, the elastomers were evaluated individually, followed by the EPDM/NBR blend (70/30). Sample preparation was carried out in a two-roll mill, following the order of adding EPDM, NBR, and finally, the mixture of the two elastomers. Characterization of the reduced graphene oxide was performed by X-ray Diffraction, Scanning Electron Microscopy (SEM), and Thermogravimetric Analysis (TGA). The elastomeric samples were characterized by rheometric curves, tensile strength, hardness, SEM, chemical resistance, and accelerated aging. The results indicated good interaction between EPDM and rGO, as evidenced by SEM images and vulcanization properties, promoting a significant increase of 138% in maximum tensile stress and 133% in elongation at break in the presence of the compatibilizing agent. For NBR, the addition of rGO promoted an increase in the number of crosslinks, but without causing significant effects on mechanical properties; similarly, the compatibilizing agent did not enhance rGO dispersion. The EPDM/NBR blend, however, showed satisfactory performance with the addition of both the compatibilizing agent and rGO, resulting in an increase of up to 80% in tensile strength, along with a reduction in vulcanization time, which led to an increase in crosslink density. This effect was also observed through an increase of up to 20% in hardness with the addition of 1 phr of rGO. Additionally, an increase in the chemical resistance of the blend was observed when submerged in propanone, as there was a reduction in volume variation. Therefore, rGO improved the final properties of EPDM elastomers and the EPDM/NBR blend, especially in the presence of the compatibilizing agent. Such results highlight the possibility of expanding the use of these elastomers in applications requiring greater stiffness and elevated temperatures.

**Keywords:** EPDM, NBR, reduced graphene oxide, compatibilizing agent

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura química do EPDM a partir de seus possíveis monômeros de origem.....	20
Figura 2: Curva reométrica do EPDM contendo 55% e 70% de etileno [25]. ...	21
Figura 3: Reação química entre o monômero acrilonitrilo e 1-4 buadieno para a obtenção da borracha NBR. ....	22
Figura 4: Representação da miscibilidade das blendas: a) blenda miscível, b) blenda imiscível, c) blenda parcialmente miscível [31].....	23
Figura 5: Formas alotrópicas do carbono [37]. ....	24
Figura 6: Esquema de obtenção de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido. ....	26
Figura 7: Processo de obtenção do GO pelo método de Hummers. ....	28
Figura 9: Difratoograma de raio-X do rGO. ....	38
Figura 10: Curva termogravimétrica do oxido e grafeno reduzido rGO.....	39
Figura 11: Microscopia das partículas do rGO em (a) 5 $\mu\text{m}$ e (b) 1 $\mu\text{m}$ . ....	40
Figura 12: Microscopia de óxido e grafeno reduzido.....	40
Figura 13: EDS Estrutura Química do óxido de grafeno reduzido rGO.....	41
Figura 14: Micrografias de MEV: (a) EPDM (b) EPDM/0,5rGO. ....	44
Figura 15: Micrografias de MEV para os compósitos de EPDM (a) EPDM/0,5E-g-MA/0,5rGO e (b) EPDM/1E-g-MA/1rGO.....	45
Figura 16: Micrografias de MEV para os compósitos de NBR: (a) NBR (b) NBR/0,5rGO (c) NBR/0,5E-g-MA/0,5rGO.....	46
Figura 17: Micrografias de MEV para as blendas de EPDM/NBR: (a) EPDM/NBR (b) EPDM/NBR/0,5E-g-MA (c) EPDM/NBR/0,5rGO (d) EPDM/NBR/0,5rGO/0,5E-g-MA (e) EPDM/NBR/1rGO/1E-g-MA. ....	47
Figura 18: Gráfico de alteração de volume das amostras em propanona. ....	54
Figura 19: Gráfico de alteração de volume das amostras em óleo combustível. ....	55
Figura 20: Resultados do ensaio de tração das amostras de EPDM, NBR e blendas após o envelhecimento acelerado.....	57

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades do grafeno e outros materiais (36).....	25
Tabela 2: Composição das amostras, considerando-se as quantidades em partes por cem dos elastômeros. ....	34
Tabela 3: Parâmetros de vulcanização das misturas EPDM, NBR e NBR/EPDM. ....	42
Tabela 4: Resultados do ensaio de resistência a tração e alongamento na ruptura. ....	48
Tabela 5: Verificação de Normalidade e Teste de Igualdade de Variâncias (Levene) para ANOVA de resistência à Tração e Deformação.....	48
Tabela 6 - ANOVA de Welsh para um Fator.....	48
Tabela 7: Teste Post-Hoc de Games-Howell da tensão máxima.....	50
Tabela 8: Teste Post-Hoc de Games-Howell do alongamento na ruptura.....	50
Tabela 9: Resultados do ensaio de dureza.....	53
Tabela 10: Resultados do ensaio de tração e dureza das amostras de EPDM, NBR e blendas após o envelhecimento acelerado.....	57

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM - American Society for Testing and Materials Standards

AE – ácido esteárico/dodecanóico

EPDM - Borracha Etileno Propileno Dieno

GO – óxido de grafeno

MEV - Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo

MBTS - Dissulfeto de dibenzotiazol

MH - Torque máximo

ML - Torque mínimo

NBR - borracha de acrilonitrila butadieno

phr - Partes por cem de borracha

rGO – óxido de grafeno reduzido

RT - Resistencia à tração

S – Enxofre

TGA – Análise termogravimétrica

TMTD - Dissulfureto de tetrametiltiuram

t90 - Tempo ótimo de vulcanização

ts1 - Tempo de pré-vulcanização

ZnO – óxido de zinco

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	15
<b>1.1 Objetivo Geral</b> .....	17
1.1.1 Objetivos específicos .....	17
<b>2. REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	18
<b>2.1 Elastômeros</b> .....	18
<b>2.2 EPDM</b> .....	19
<b>2.3 NBR</b> .....	21
<b>2.4 Blendas</b> .....	22
<b>2.5 Grafeno</b> .....	24
<b>2.6 Óxido de Grafeno e Óxido de Grafeno reduzido</b> .....	26
<b>2.7 Nanocompósitos e Matriz Polimérica</b> .....	30
<b>2.8 Nanocompósitos em matrizes elastoméricas</b> .....	31
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	33
<b>3.1 Materiais</b> .....	33
<b>3.2 Preparação das amostras</b> .....	33
<b>3.3 Caracterização do óxido de grafeno reduzido</b> .....	34
3.3.1 Difração de Raios X .....	34
3.3.2. – Análise termogravimétrica (TGA) .....	35
3.3.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV .....	35
<b>3.4 Caracterização dos Elastômeros de EPDM, NBR e EPDM/NBR</b> .....	35
3.4.1 Curva Reométrica .....	35
3.4.2 Resistência a tração .....	36
3.4.3 Análise estatística .....	36
3.4.4 Dureza .....	36
3.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV .....	36
3.4.6 Resistência Química .....	36
3.4.7 Envelhecimento acelerado .....	37
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	38
<b>4.1 Caracterização do óxido de grafeno reduzido</b> .....	38
4.1.1 Difratoograma de raio X do rGO. ....	38
4.1.2 Análise termogravimétrica.....	38
4.1.3 Microscopia das partículas de rGO .....	39
<b>4.2 Caracterização dos Compostos Elastoméricos de EPDM, NBR e EPDM/NBR</b> .....	41

4.2.1 Parâmetros de Cura.....	41
4.2.2 Morfologia.....	44
4.2.3 Propriedades Mecânicas.....	48
4.2.4 Resistência Química.....	53
4.2.5 Envelhecimento acelerado.....	56
<b>5. CONCLUSÃO .....</b>	<b>59</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>60</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A borracha Etileno-Propileno-Dieno (EPDM) é uma borracha sintética que tem sido empregada em diversas aplicações como vedações e em uso externo, em razão de sua resistência a água, ozônio, intempéries e ao envelhecimento [1], além de ótimas propriedades de isolamento elétrico. A EPDM é produzida por meio da copolimerização dos monômeros de etileno e propileno, juntamente com o dieno, monômero insaturado, o qual confere maior flexibilidade e possibilidade de vulcanização [2]. Entretanto, a EPDM apresenta algumas limitações como baixa resistência química, sendo assim, uma alternativa para aumentar a gama de aplicações da EPDM é a obtenção de nanocompósitos elastoméricos [3].

Dentre as nanopartículas mais pesquisadas nos últimos anos, destaca-se o grafeno, sendo constituído de uma única camada de átomos de carbono, organizados em uma rede cristalina bidimensional hexagonal [4]. A presença de uma rede conjugada de carbonos hibridizados  $sp^2$  proporciona ao grafeno ótimas propriedades mecânicas [5], tais como resistência mecânica, módulo de elasticidade e flexibilidade, quando comparado a outros tipos de nanopartículas [6, 7]. Originalmente, o grafeno foi definido como sendo composto de uma única camada ou folha, sendo após, também denominado de estruturas compostas por pequenas quantidades de camadas ou folhas empilhadas de forma organizada (*few-layers*) [5]. Atualmente existem diversas formas de se obter grafeno a partir de grafite, sendo as principais por esfoliação mecânica e esfoliação química. Destaca-se que independentemente do método, controlar o número de camadas e de defeitos na estrutura é ainda desafiador [8].

Para muitas aplicações, como a obtenção de nanocompósitos poliméricos, o uso de óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO) mostra-se mais interessante em virtude da sua melhor interação química com a matriz polimérica [9]. Este processo consiste na oxidação do grafite utilizando-se agentes oxidantes fortes como ácido sulfúrico, ácido nítrico, permanganatos e cloratos resultando tanto na formação de grupos funcionais entre as camadas do grafite quanto falhas na sua estrutura hexagonal. Posteriormente estas camadas podem ser esfoliadas por sonificação [10], o que facilita o processo de dispersão quando incorporadas a matrizes poliméricas polares. Na aplicação

de matrizes poliméricas apolares, como a EPDM, o uso do rGO torna-se mais adequado [11].

Uma alternativa utilizada para melhorar algumas propriedades dos elastômeros é a obtenção de blendas. No caso da EPDM, a borracha de acrilonitrila butadieno ou borracha nitrílica (NBR) é empregada de forma a aumentar o número de insaturações possibilitando reações de reticulação durante a vulcanização. Além disso, a NBR promove aumento na resistência ao ozônio e ao envelhecimento, tornando a EPDM menos sensível aos fatores ambientais [12]. A borracha nitrílica é amplamente utilizada na indústria automotiva, de aviação, no refino do petróleo devido a excelente resistência química a óleos, combustíveis e solventes, a qual está associada ao teor de acrilonitrila [12, 13].

No entanto, para que melhores propriedades possam ser alcançadas com a obtenção da blenda, torna-se necessário o emprego de um agente compatibilizante, como o anidrido maleico, o qual promove um aumento na adesão interfacial entre os elastômeros, uma vez que apresentam diferentes polaridades [14]. Somado a isso, o uso de agentes compatibilizantes também promove uma maior interação química entre o polímero e a nanopartícula favorecendo uma melhor distribuição e dispersão e conseqüentemente, aumentando as propriedades finais.

No presente estudo, investigou-se o efeito da incorporação do óxido de grafeno reduzido (rGO) e agente compatibilizante a base de elastômero de etileno quimicamente modificado com anidrido maleico (E-g-MA), nas propriedades dos elastômeros EPDM, NBR e de sua blenda (EPDM/NBR), com a finalidade de ampliar a gama de aplicações desses elastômeros. Dentre os desafios associados ao desenvolvimento deste trabalho, estão a compatibilidade entre as fases elastoméricas, uma vez que apresentam polaridades diferentes, assim como atingir um nível adequado de dispersão das nanopartículas de óxido de grafeno reduzido e conseqüentemente, o efeito sobre as propriedades finais.

## 1.1 Objetivo Geral

Avaliar o efeito do óxido de grafeno reduzido, em conjunto com um agente compatibilizante (EPDM-g-MA), em duas matrizes elastoméricas (EPDM e NBR) de diferentes polaridades, assim como em sua blenda (EPDM/NBR-70/30) nas propriedades finais dos elastômeros individuais e alcançar propriedades na blenda a fim de ampliar sua gama de aplicações.

### 1.1.1 Objetivos específicos

- Caracterizar a partícula de rGO por meio de difratometria de raios X, termogravimetria e microscopia eletrônica de varredura;
- Avaliar a influência da incorporação de duas concentrações de rGO (0,5 e 1 phr) nos elastômeros de EPDM, NBR e na blenda EPDM/NBR (70/30);
- Avaliar a influência da adição do agente compatibilizante, elastômero de etileno quimicamente modificado com anidrido maleico (E-g-MA), na distribuição do rGO e na miscibilidade das blendas;
- Avaliar as propriedades mecânicas, térmicas, reológicas e morfológicas nos elastômeros de EPDM, NBR e na blenda EPDM/NBR (70/30);
- Analisar a resistência química dos elastômeros de EPDM, NBR e na blenda EPDM/NBR (70/30), em dois diferentes solventes;
- Analisar as alterações nas propriedades mecânicas nos elastômeros de EPDM, NBR e na blenda EPDM/NBR (70/30) após o envelhecimento acelerado;

## 2. REFERENCIAL TEÓRICO

A produção de artefatos de borracha tem um papel fundamental para o desenvolvimento econômico do país, em razão da grande demanda em diversos setores como a construção civil, a indústria automotiva, agroindústria, comércio e demais aplicações industriais. Cada elastômero possui características e propriedades distintas, as quais devem ser consideradas de acordo com a aplicação pretendida.

Além de suas propriedades como flexibilidade e elasticidade [15], os elastômeros se caracterizam pela resistência a abrasão, à oxidação, ao ozônio, boas propriedades elétricas, excelente impermeabilidade a gases e a capacidade de manter suas propriedades quando expostos ao calor. Entretanto, elastômeros isolados não possuem todas essas características, o que torna a utilização de blendas uma alternativa cada vez mais utilizada [16].

### 2.1 Elastômeros

Os elastômeros são polímeros com longas cadeias flexíveis e baixa atração intermolecular, quando interligadas entre si, o que lhes confere alta mobilidade e capacidade de alongamento reversível, uma configuração aleatória de alta entropia em forma de novelo. Esse comportamento, inicialmente observado na borracha natural, é possível devido à sua estrutura molecular, composta por cadeias reticuladas e entrelaçadas formadas durante o processo de vulcanização, o que impede deformações permanentes. A vulcanização é um processo químico que ocorre na presença de agentes de reticulação, ativados pelo calor, ocorrendo a criação de uma rede tridimensional, a partir do rompimento das ligações duplas e formação de novas ligações químicas [17-19].

Outro fator que contribui para a sua alta flexibilidade é a capacidade de rotação, em torno de ligações simples, dos átomos da cadeia principal. Além disso, deve-se considerar também que as propriedades dos elastômeros são afetadas pela temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), uma vez que a abaixo da  $T_g$ , as propriedades dos elastômeros são reduzidas em razão da restrição do movimento macromolecular [20].

Para a obtenção de compostos elastômeros, diversos aditivos e cargas, com funções específicas, são incorporados, processo conhecido como formulação de um composto. Os tipos e quantidades a serem adicionadas dependerão das propriedades que o elastômero deverá apresentar para a sua aplicação esperada [21]. Dentre estes aditivos pode-se citar os auxiliares de processo, importantes para o ganho energético no processamento, qual seja, redução no tempo de processamento em misturador fechado, assim como, no auxílio na incorporação de cargas. Os ativadores de vulcanização como o óxido de zinco e o ácido esteárico, cuja reação forma o estearato de zinco, responsável pelo processo de vulcanização com o enxofre. Os antioxidantes estão presentes em grande parte das formulações com o propósito de prolongar a vida útil do artefato final, prevenindo a degradação oxidativa [22].

Já as cargas podem ter duas funções distintas em uma formulação: a de conferir reforço ao elastômero, atuando nas propriedades físicas ou de enchimento, auxiliando na redução de custo, sendo o negro de fumo a carga de reforço mais utilizada. Por fim, os aceleradores de vulcanização possuem grande importância para o processo de cura, em que uma combinação desses aceleradores são selecionados, de acordo com as características de cura a serem alcançadas [22].

Os elastômeros podem ser classificados em naturais ou sintéticos, sendo a borracha natural a de maior destaque, que tem como principal matéria-prima o látex, extraído da seringueira. Cerca de 75% da borracha produzida no mundo é empregada na indústria de pneus, mas é também aplicada em outras áreas como adesivos, preservativos, luvas descartáveis e material cirúrgico [23]. Já os elastômeros sintéticos foram desenvolvidos para contornar as características indesejáveis da borracha natural como baixa resistência ao calor, ao oxigênio e solventes orgânicos e para aumentar a disponibilidade de borracha no mercado [20].

## **2.2 EPDM**

O EPDM é um terpolímero cuja síntese envolve a união de três monômeros, o etileno, propileno e um terceiro que pode ser o 5-etilideno-2-norboneno (ENB),

o dicitopentadieno (DCPD) e o trans-1,4 hexadieno (HD) conforme ilustrado na Figura 1. Sua área de aplicação concentra-se na indústria automotiva e construção civil, devido a sua boa resistência ao intemperismo, ozônio e radiação UV. Após o processo de vulcanização, pode suportar temperaturas de trabalho na faixa de -20 a 140°C e apresenta capacidade de incorporar grandes quantidades de cargas, mantendo sua processabilidade [24].

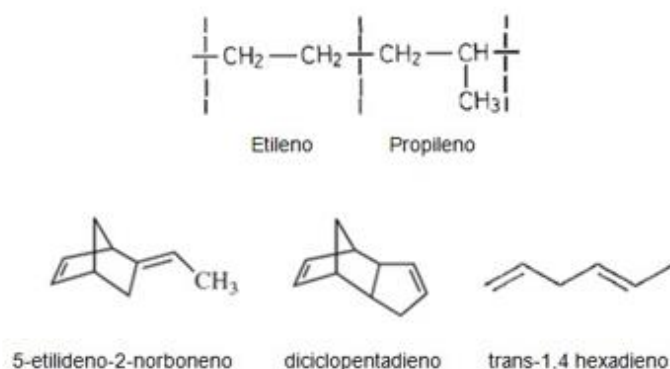


Figura 1: Estrutura química do EPDM a partir de seus possíveis monômeros de origem.

Uma característica que impacta diretamente nas propriedades do EPDM é a sua composição estrutural, ou seja, quanto maior o teor de etileno, maior será a sua cristalinidade, suas propriedades mecânicas e a sua resistência térmica. No estudo realizado por Avalos e colaboradores [25] as amostras foram conduzidas em um reômetro de disco oscilatório, em que foram comparadas amostras de EPDM contendo 55% e 70% de etileno, sendo observado que a amostra de EPDM 70, com o maior teor de etileno, apresentou o maior torque antes da vulcanização, indicando um maior módulo de elasticidade antes da vulcanização (Figura 2).

Já, com relação ao monômero dieno, sendo o ENB o mais utilizado, aplica-se um teor máximo de 10%. Sua presença está associada a capacidade e velocidade de vulcanização, já que fornece as insaturações, tornando possível a reação de cura. Além da proporção de monômeros, a Viscosidade Mooney também deve ser considerada na seleção do EPDM mais adequado, pois quanto maior o seu valor, maior será a resistência a deformação permanente e a compressão [26]. Outros fatores que são relevantes no processamento do EPDM

são os tipos e quantidades de aditivos acrescentados a formulação, conforme discutido anteriormente.

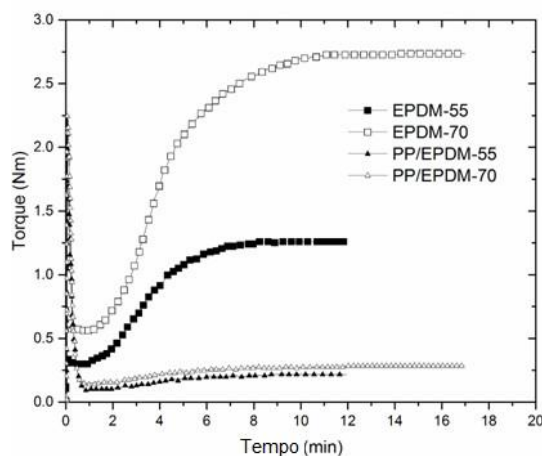


Figura 2: Curva reométrica do EPDM contendo 55% e 70% de etileno [25].

Dentre os aditivos aplicados, as cargas destacam-se, uma vez que são capazes de alterar significativamente as propriedades do elastômero final e impactar na sua aplicação.

### 2.3 NBR

O copolímero de acrilonitrila e butadieno, conhecido como borracha nitrílica (NBR) é um elastômero amplamente utilizado na indústria automotiva. Os primeiros registros deste material surgiram em 1931, em uma patente francesa citando os processos de polimerização. A composição deste copolímero pode variar em função das propriedades do produto que se deseja, uma vez que o teor de acrilonitrila é responsável pela resistência a óleos e solventes, enquanto o teor de butadieno responde pela flexibilidade. Com isso, em função da possibilidade de variação na composição, estrutura dos monômeros e condições de polimerização, pode-se obter diferentes tipos de NBR como: NBR de alto, médio e baixo teor de acrilonitrila, NBR carboxilada (XNBR), sendo de baixo teor de acrilonitrila e com melhor resistência a abrasão; NBR hidrogenada (HNBR), possuindo boa resistência a temperaturas elevadas em torno de 150°C, entre outros [27].

A NBR é produzida através da polimerização em emulsão, a partir da reação entre os monômeros butadieno e acrilonitrila (Figura 3) na presença de

água deionizada e emulsificante, catalisadores e agentes de controle (agentes antioxidantes e/ou estabilizadores). A temperatura de polimerização pode variar entre 5 e 50°C e uma vez alcançada uma faixa de conversão de 60 – 90%, a polimerização é interrompida com uso de hidroquinonas ou carbamatos, seguindo para uma remoção e recuperação dos monômeros não reagidos com auxílio de aquecimento, redução de pressão e destilação a vapor [28].

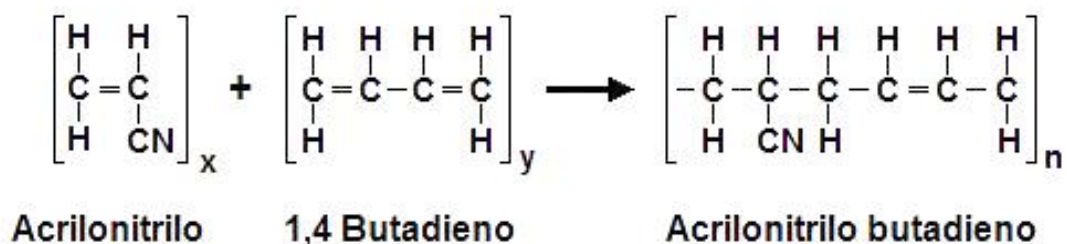


Figura 3: Reação química entre o monômero acrilonitrilo e 1-4 buadieno para a obtenção da borracha NBR.

Dentre as diversas aplicações da borracha nitrílica pode-se citar o seu uso em revestimento de correias transportadoras ou de transmissão automotiva, anéis de vedação (*O’rings*), juntas e revestimentos de mangueiras. Na área têxtil pode ser aplicada na produção de couros sintéticos e solas de sapato. Na forma de látex, pode ser utilizada como aglutinante de adesivo ou no preparo de adesivos. Seus produtos destacam-se por uma série de características como: ótima flexibilidade, resistência ao vapor d’água, resistência a propriedades associadas à transmitância térmica, resistência a óleos e solventes, boa aderência superficial a adesivos e revestimentos, além de possuir ótima processabilidade [29]. No entanto, para que propriedades específicas possam ser alcançadas, é comum a obtenção da blenda e a utilização de aditivos.

## 2.4 Blendas

Conforme já mencionado, nenhum elastômero isolado possui todas as características e propriedades desejadas em um produto, o que torna a utilização de blendas uma alternativa cada vez mais explorada. Por definição, blendas são sistemas que possuem 2 ou mais componentes, sendo que o segundo componente deve conter no mínimo 2% em massa a mais do que o primeiro [30].

As blendas podem ser classificadas pela sua miscibilidade, ou seja, a capacidade dos componentes juntos formarem uma mistura homogênea, a nível molecular. Elas podem ser miscíveis, imiscíveis e parcialmente miscíveis, conforme representado na Figura 4. A miscibilidade está associada ao grau de interação entre os componentes da blenda suas propriedades podem ser avaliadas de acordo com a morfologia observada [31].

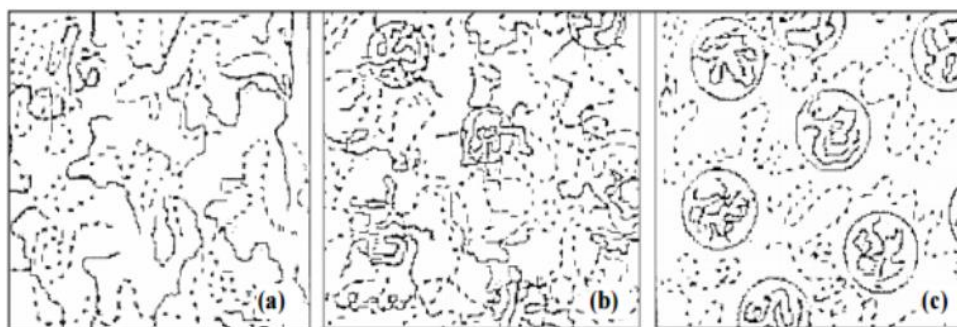


Figura 4: Representação da miscibilidade das blendas: a) blenda miscível, b) blenda imiscível, c) blenda parcialmente miscível [31].

Com o intuito de melhorar a miscibilidade entre as blendas, é comum a utilização de agentes compatibilizantes. Para blendas poliméricas contendo a EPDM, o agente compatibilizante mais empregado é o anidrido maleico [32]. No trabalho de Pittol e coautores [33] foi acrescentado anidrido maleico a uma blenda de PP/EPDM/talco, com o intuito de promover uma melhor interação entre os componentes, além de melhorar a molhabilidade e adesão, já que o principal objetivo do trabalho era possibilitar uma pintura adequada ao PP, que possui baixa adesão a tintas polares.

Avaliando a interação do poliestireno (PS) com resíduos borracha de butadieno estireno (SBR), Luna e colaboradores [34] também utilizaram anidrido maleico para a compatibilização da blenda, obtendo um aumento na resistência ao impacto. Entretanto para essa aplicação, o estireno butadieno estireno (SBS) como agente compatibilizante forneceu resultados ainda superiores.

Braga e colaboradores [35], estudaram o efeito de diferentes concentrações de PP-g-MA na avaliação da dispersão de argila na blenda de PP/EPDM/argila. De acordo com os resultados, a adição do compatibilizante promoveu uma melhora na dispersão da argila na EPDM, proporcionando maiores propriedades mecânicas na blenda produzida.

Barros e colaboradores [36] avaliaram a adição de GO e rGO em compostos de EPDM com e sem a adição de anidrido maleico, considerando o tempo de vulcanização e as propriedades mecânicas. A vulcanização foi mais rápida utilizando rGO, porém com a adição do agente compatibilizante a reação retardou. Com relação as propriedades mecânicas, observou-se que o maior aumento na resistência a tração (20%) foi alcançado quando o compatibilizante foi empregado juntamente com o rGO.

## 2.5 Grafeno

O grafeno é constituído de uma rede bidimensional de carbonos, com a espessura de um átomo e dispostos em formato hexagonal [37]. Aa partir de sua estrutura, diferentes formas alotrópicas podem ser encontradas, conforme apresentado na Figura 5, sendo que o fulereno e os nanotubos de carbono mostram-se no formato esférico e cilíndrico, respectivamente. Já o grafite são folhas de grafeno empilhadas umas sobre as outras, com uma distância interplanar de 3,37 Å ou 0,34 nm [38].

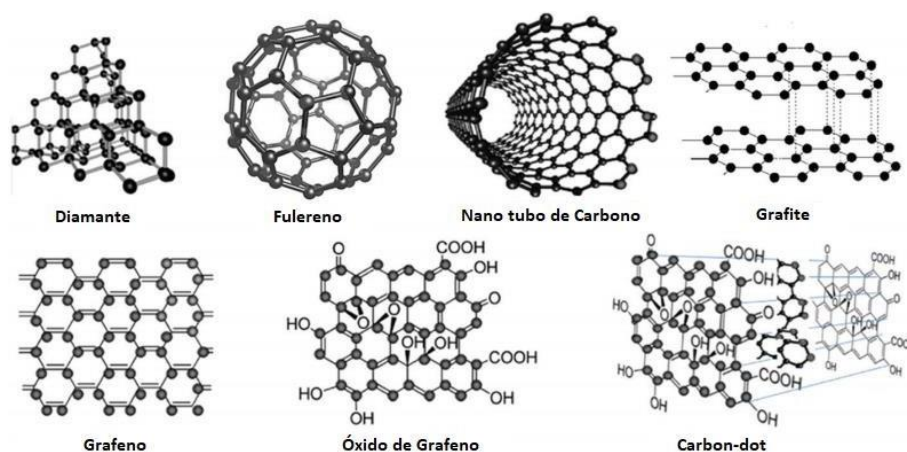


Figura 5: Formas alotrópicas do carbono [37].

As pesquisas acerca do grafeno intensificaram-se muito nos últimos anos devido as suas propriedades superiores quando comparado a outros materiais, conforme pode ser visualizado na Tabela 1. Tais características fornecem uma ampla possibilidade de aplicações, como por exemplo, células solares, displays flexíveis, em componentes microeletrônicos, sensores e aplicações biomédicas, revestimentos para superfícies metálicas, filtros para purificação

de água, reforços em matrizes poliméricas, formando compósitos de alto desempenho, muito utilizado na indústria automotiva e aeroespacial [39, 40].

Tabela 1: Propriedades do grafeno e outros materiais [36].

Materiais	Resistência à tração (MPa)	Condutividade térmica (W/mk) em temperatura ambiente (~23°C)
Grafeno	130.000	$4,84 \cdot 10^3 - 5,30 \cdot 10^3$
Nanotubos de carbono	60.000	3500
Partículas Nanométricas de aço	1769	5,0-6,0
Polietileno de alta densidade	18-20	0,46-0,52
Borracha natural vulcanizada	20-30	0,130-0,142
Fibra de Kevlar	3620	0,04

Um fator importante a ser considerado é que as características do grafeno estão associadas à sua forma de obtenção. A primeira síntese do grafeno foi realizada em 2004, por meio de uma clivagem micromecânica de grafite, que resultou na separação das folhas de grafeno. Contudo, esta técnica além de gerar folhas de formato muito irregular e com apenas alguns micrometros de largura, não pode ser utilizada para produção em larga escala [41].

Outra forma de obtenção de grafeno é por deposição química na fase vapor sobre um metal de transição, a partir da saturação do carbono proveniente de um gás hidrocarboneto, em alta temperatura. Quando o substrato é resfriado, a solubilidade do carbono no metal diminui, precipitando uma fina película de carbono. O grafeno obtido é de alta qualidade e é amplamente utilizado [42].

A síntese também pode ocorrer por esfoliação mecânica, que consiste em dispersar o grafite em um solvente orgânico que tenha uma tensão superficial superior ou igual a energia de interação grafeno-grafeno. Esse processo aumenta o espaçamento entre as camadas, promovendo a redução das interações de van der Waals, para a obtenção do grafeno ou grafeno de poucas camadas (*few layers graphene*). Nesse processo utiliza-se um ultrassom, o qual gera ondas acústicas que criam bolhas e cavitações no solvente ou um turrax, homogeneizador de alta velocidade, que gera forças de cisalhamento para

esfoliar o grafite. Após, a mistura é centrifugada para remover partículas não esfoliadas, resultando em uma dispersão de grafeno de alta qualidade. Um fator negativo é que este tipo de obtenção também não apresenta grande rendimento, conforme foi apontado por Simon e colaboradores [43] que investigaram a obtenção de grafeno utilizando álcool polivinílico modificado (mPVOH), com energia superficial semelhante à do grafeno. No estudo foi também avaliado a velocidade do cisalhamento do turrax sendo os melhores resultados obtidos para as amostras preparadas a 24.000 rpm.

No trabalho desenvolvido por Gonzaga Neto e colaboradores [44], através de modelos matemáticos, foi analisado o efeito do GO na ativação da reação de vulcanização do EPDM. De acordo com os resultados, concluiu-se que as formulações que continham óxido de zinco e óxido de grafeno reduzido em suas composições, apresentaram uma maior densidade de ligações cruzadas, além da reação ocorrer mais rapidamente.

## 2.6 Óxido de Grafeno e Óxido de Grafeno reduzido

Na aplicação de matrizes poliméricas apolares, como a EPDM, o uso de rGO torna-se mais adequado, o qual é obtido como uma etapa posterior a oxidação do grafeno, que consiste na redução do número de grupos funcionais utilizando-se agentes redutores como hidrazina, dimetilidrazina e boro-hidreto [8]. Um esquema geral de obtenção de GO e rGO está representado na Figura 6.

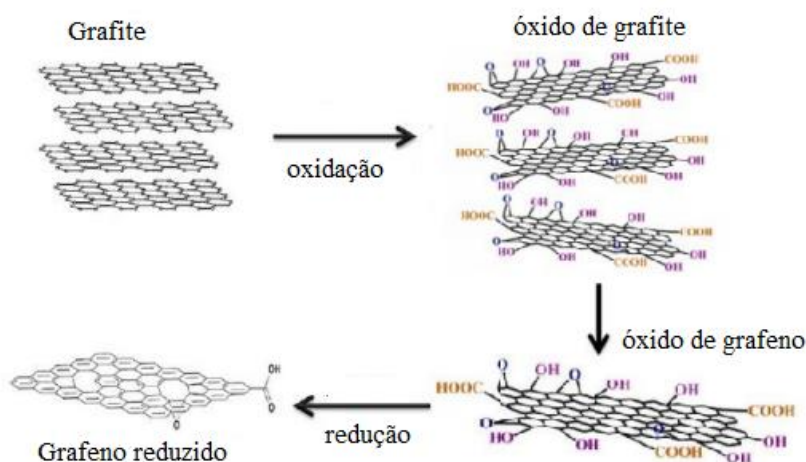


Figura 6: Esquema de obtenção de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido.

Um método promissor para obtenção do grafeno em maior escala é a produção da sua forma oxidada, o óxido de grafeno, obtido a partir do grafite em combinação com o processo de esfoliação mecânica [45]. Segundo Hontoria-Lucas e colaboradores [46], a ruptura da estrutura do grafite cujo espaçamento entre camadas encontra-se em torno de 0,3 nm, pode atingir, no óxido de grafeno, até 0,65 nm entre as camadas.

A presença de grupos funcionais contendo oxigênio conferem ao óxido de grafeno um caráter hidrofílico, permitindo a esfoliação de suas camadas em presença de solventes polares, incluindo a água. Os tipos de grupos funcionais presentes, assim como a quantidade de imperfeições dependem da força dos agentes oxidantes e das concentrações dos ácidos utilizados em seu processo de produção [47].

O método de Hummers [48] é um dos principais meios utilizados para a obtenção do GO (Figura 7), o qual consiste na mistura do nitrato de sódio e ácido sulfúrico ao grafite, em banho de gelo, de forma a evitar superaquecimentos. Nesta etapa inicial, ocorre a intercalação dos íons  $\text{HSO}_4^-$ , reduzindo as interações de van der Waals e de empilhamento  $\pi$ - $\pi$  entre as camadas do grafite. Esse processo facilita a difusão dos agentes oxidantes, como permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) e o peróxido de hidrogênio que promovem a formação de diferentes grupos funcionais (fenólico, lactona, quinona, cetona e carboxila) em ambas as bordas periféricas e defeitos nos planos basais. Na última etapa, o óxido de grafite é convertido em óxido de grafeno por meio da esfoliação por ultrassom em água, permitindo a obtenção de poucas ou uma única camada de óxido de grafeno. A separação pode ser feita com o uso de centrífuga, ocorrendo a precipitação do óxido de grafite não esfoliado [48-50].

Em razão da presença dos grupos funcionais, o uso do óxido de grafeno torna-se vantajoso como aditivo em matrizes poliméricas de caráter polar para a fabricação de nanocompósitos, uma vez que o processo de dispersão é favorecido. Contudo, para aplicação em matrizes poliméricas apolares torna-se necessário fazer a remoção destes grupos funcionais de oxigênio em sua totalidade ou mesmo parcialmente, com o intuito tanto de restaurar propriedades inerentes do grafeno [47] quanto promover uma maior dispersão

ao longo da matriz polimérica para se alcançar ganhos em propriedades mecânicas, térmicas, de barreira, etc.

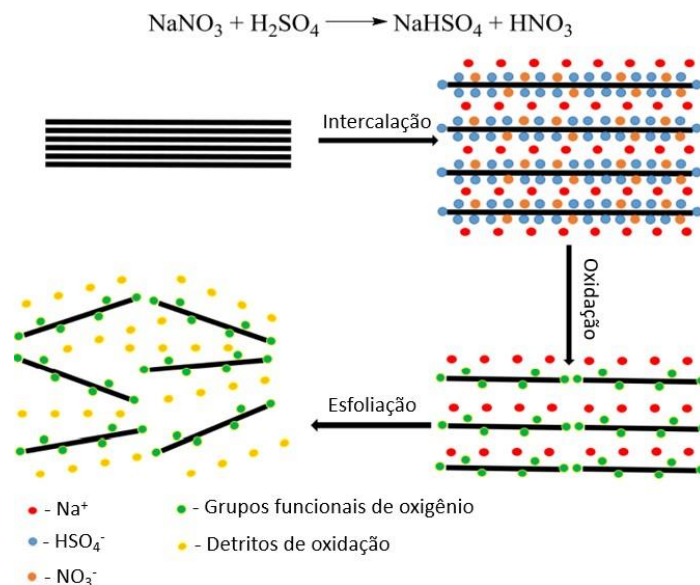


Figura 7: Processo de obtenção do GO pelo método de Hummers.

Muitos métodos de redução são abordados na literatura e com diversos parâmetros de processo, dos quais os mais comuns são redução química e térmica [51, 52]. Em relação ao método de redução química, a dimetil-hidrazina foi amplamente estudada apresentando um tempo de reação de 24h a uma temperatura de 80°C. Contudo, a hidrazina monohidrata mostrou-se ser mais efetiva, por necessitar de menores tempos de reação conforme apontado por Ren e colaboradores [53]. No estudo, foram avaliados os efeitos de tempo e temperatura no processo de redução do GO e foi observado que a 95°C por 3 horas houve remoção de grupos epóxidos, carbonilas e carboxilas com a regeneração de parte da estrutura C=C. Apesar do resultado obtido, também foi observado que alguns grupos C-H remaneceram na estrutura do GO reduzido.

Poorali e colaboradores [54] compararam os dois reagentes mais comuns para redução do GO: hidrazina monohidrata (95°C por 1 h) e borohidreto de sódio (90°C por 1h e temperatura ambiente por uma noite). Os pesquisadores observaram que o uso do borohidreto de sódio é menos eficaz na eliminação dos grupos orgânicos oxigenados quando comparado a hidrazina monohidratada.

Fatores como a alta instabilidade e toxicidade da hidrazina, além da

incorporação de alguns grupos C-N durante a redução, fazem com que outros reagentes sejam estudados para o processo de redução e alguns destes também se mostraram eficientes na redução química do óxido de grafeno, como a hidroquinona, hidroxilamina e hidrossulfito de sódio [55]. Porém, além destes agentes redutores químicos introduzirem grupos funcionais adicionais à superfície do óxido de grafeno, são tóxicos e potencialmente explosivos. Portanto, o uso de tais agentes deve ser minimizado por questões ambientais e de segurança. Conseqüentemente, novas abordagens para converter GO em rGO são constantemente abordadas [56].

A redução do GO por via térmica é particularmente preferida para várias aplicações nanoeletrônicas, uma vez que as folhas de grafeno obtidas apresentam propriedades estruturais e elétricas semelhantes às folhas de grafeno original. Para este fim, diferentes pesquisas foram realizadas variando-se as temperaturas de redução, a fim de compreender as propriedades das folhas de rGO resultantes. A seleção da temperatura de redução dependerá da aplicação final do rGO, uma vez que há necessidade de um ajuste fino a ser mantido entre a extensão da redução e decomposição estrutural do GO [47].

Quando se utiliza o método de redução térmica, os grupos funcionais de oxigênio são removidos na forma de água, dióxido e monóxido de carbono. Esse processo consiste em colocar a amostra em um forno pré-aquecido a 1000-1100°C por 30-45 segundos, com atmosfera modificada. Foi demonstrado que o rGO a temperatura de 1000°C exibe um excelente desempenho eletroquímico, em termos da densidade da corrente elétrica e reversibilidade [55]. Alguns estudos mostraram que o GO também pode ser inserido em um forno a temperatura ambiente até alcançar a temperatura desejada, geralmente sob a taxa de 5°C/min, e que a temperatura crítica de 550°C deve ser excedida [56]. Porém, Botas e colaboradores [51] mostraram que a 127°C já inicia-se o processo de redução.

Em linhas gerais, busca-se métodos de redução que minimizem o número de reagentes, limitando a formação de subprodutos indesejáveis e menor impacto ao meio ambiente. Nesse sentido, torna-se fundamental adotar um método rápido, altamente eficiente e de fácil implementação. O processo de redução por radiação por raios gama ou feixe de elétrons pode ser uma

alternativa alinhado com este objetivo [47, 52].

O processo de redução por meio da radiação ocorre mediante a reação química de um material a partir da irradiação por feixe de elétrons ou raios gama [57], os quais irão decompor as moléculas de água em espécies oxidantes e espécies redutoras. A presença de álcool nessa mesma dispersão irá eliminar as moléculas oxidativas (OH), agindo como sequestrador de radicais livres e criando um meio redutor [58]. O GO disperso é reduzido devido à alta capacidade reativa das espécies resultantes no meio.

## **2.7 Nanocompósitos e Matriz Polimérica**

Os materiais poliméricos, apesar de apresentarem algumas características vantajosas, possuem baixo desempenho quando comparados a metais e cerâmicos, em algumas propriedades, como por exemplo: resistência mecânica; resistência ao calor; aos raios UV e a intempéries; condutividade elétrica e térmica; e permeabilidade à gases [59]. O investimento em novas tecnologias, em muitos casos, permite a obtenção de materiais poliméricos com melhores desempenhos. Entretanto, em razão do alto custo no desenvolvimento de novos polímeros, a incorporação de cargas, para a obtenção de compósitos poliméricos mostra-se como uma alternativa mais rápida e barata [60].

A literatura tem mostrado que algumas cargas, quando incorporadas em matrizes poliméricas, permitem, por exemplo, aumentar a resistência mecânica [61], proporcionar condutividade térmica [62], elétrica [63] e capacidade de barreira a gás [64]. Dependendo das dimensões dos aditivos sólidos ou cargas, os compósitos podem ser divididos em microcompósitos (carga com dimensões em escala micrométrica) e nanocompósitos (carga com pelo menos uma das dimensões menor que 100 nm). Sendo assim, nanocompósitos são uma nova geração de compósitos, exibindo pelo menos uma das dimensões em escala nanométrica, caracterizada pela grande área interfacial entre o polímero e a nanocarga [45].

Uma das principais vantagens dos nanocompósitos é a possibilidade de alcançar melhorias significativas nas propriedades da fase que está sendo reforçada com a incorporação de pequenas quantidades de carga. No entanto,

o desempenho dos nanocompósitos depende do grau de dispersão e da qualidade da adesão entre os constituintes, o que está relacionado, em parte, com as propriedades físico-químicas dos componentes e às condições de processamento [65]. Sendo assim, há três estratégias principais para incorporar a carga no polímero, como seguem [56]:

- Polimerização in situ – o grafeno é adicionado ao monômero líquido. Utilizando um iniciador na polimerização que ocorre por calor ou radiação.
- Por Solvente – é um sistema em que o polímero é solubilizado em um solvente e combinado ao grafeno que foi previamente esfoliado em solventes orgânicos. O polímero adsorve as folhas delaminadas de grafeno e quando o solvente evapora, as folhas ficam intercaladas com o polímero, formando o nanocompósito. A principal vantagem desse método é que permite a síntese de nanocompósitos com polímeros com baixa ou nenhuma polaridade.
- Mistura por fusão – o grafeno é adicionado à matriz polimérica com a matriz em estado fundido. O processo ocorre em altas temperaturas e se dá por meio de métodos mais convencionais como por exemplo, moldagem por injeção ou extrusão.

## **2.8 Nanocompósitos em matrizes elastoméricas**

A estrutura química da região interfacial pode mudar à medida que as interações termodinâmicas são ajustadas entre a carga e o polímero. Isso pode ocorrer em matrizes elastoméricas quando o grau de vulcanização é impactado pela presença de nanopartículas [66]. Neste contexto, a região interfacial pode ser dominada por uma diferença na densidade de ligação cruzada, devido à adsorção preferencial do agente de vulcanização, ou ainda, a nanopartícula pode, em alguns casos, atuar como catalisador, aumentando a densidade de ligação cruzada e alterando a cinética de reticulação. Por outro lado, há também a possibilidade da presença de uma interface interromper a formação da rede de ligação cruzada durante a reticulação e, assim, diminuir a densidade de ligação, ou até mesmo, pode segregar o agente de reticulação [67].

Além de proporcionar ligações químicas, interferindo na reticulação dos polímeros, as nanopartículas podem também repelir ou atrair as cadeias

poliméricas, modificando, assim, sua mobilidade. A mudança na mobilidade da interface, entre o polímero e nanopartícula, mudará a resposta, dependente do tempo do material, à perturbação externa. A resposta mecânica nos polímeros é dependente da taxa de deformação e exibe comportamento viscoelástico, uma vez que surge diretamente dos relaxamentos dependentes da mobilidade da cadeia [68].

Neste contexto, avaliou-se neste trabalho o efeito do rGO, na presença do agente compatibilizante E-g-MA, nas propriedades finais de dois elastômeros EPDM e NBR e em sua blenda (EPDM/NBR-70/30).

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1 Materiais**

- EPDM – Nordel 4760 (60 Viscosidade Mooney, 67% etileno e 5% ENB), fabricada pela Dow Chemical,
- NBR – com 30% de acrilonitrila, fabricado pela Nitriflex,
- Óxido de grafeno reduzido (rGO), comercializado pela empresa Boomatech,
- Óxido de zinco (ZnO) (99% pureza), fabricado pela empresa Minerais Pedra Branca,
- Ácido dodecanóico (ácido esteárico (AE) produzido por Basile Química,
- Enxofre (S) produzido por Rhein Chemie,
- Dissulfeto de Tetrametil Tiuram (TMTD) e Dissulfeto de dibenzotiazol (MBTS), produzido por Rhein Chemie,
- Agente compatibilizante Fusabond N416, elastômero de etileno quimicamente modificado com anidrido maleico (E-g-MA), produzido pela Du Pont.

#### **3.2 Preparação das amostras**

As amostras foram produzidas de acordo com as formulações apresentadas na Tabela 2, utilizando-se um misturador aberto (marca Luxor), com abertura dos rolos de 1 mm, por um período de 20 minutos. A sequência de alimentação dos aditivos iniciou-se pelos elastômeros, seguidos pela nanopartícula e agente compatibilizante, finalizando com a adição dos aceleradores de vulcanização.

A preparação das placas, para a confecção dos corpos de prova, foi realizada em uma prensa (marca Luxor), com 2 mm de espessura, seguindo a norma ASTM D412, na temperatura de 160°C por 15 minutos.

Tabela 2: Composição das amostras, considerando-se as quantidades em partes por cem dos elastômeros.

Amostras	EPDM	NBR	ZnO	AE	S	TMTD	MBTS	E-g-MA	rGO
EPDM	100	-	5	1,5	2	0,5	0,5	-	-
EPDM/0,5E-g-MA	100	-	5	1,5	2	0,5	0,5	0,5	-
EPDM/0,5rGO	100	-	5	1,5	2	0,5	0,5	-	0,5
EPDM/0,5E-g-MA/0,5rGO	100	-	5	1,5	2	0,5	0,5	0,5	0,5
EPDM/1E-g-MA/1rGO	100	-	5	1,5	2	0,5	0,5	1	1
NBR	-	100	5	1,5	2	0,5	0,5	-	-
NBR/0.5E-g-MA	-	100	5	1,5	2	0,5	0,5	0,5	-
NBR/0,5rGO	-	100	5	1,5	2	0,5	0,5	-	0,5
NBR/0,5E-g-MA/0,5rGO	-	100	5	1,5	2	0,5	0,5	0,5	0,5
NBR/1rGO	-	100	5	1,5	2	0,5	0,5	-	1
EPDM/NBR	70	30	5	1,5	2	0,5	0,5	-	-
EPDM/NBR/0,5E-g-MA	70	30	5	1,5	2	0,5	0,5	1	-
EPDM/NBR/0,5rGO	70	30	5	1,5	2	0,5	0,5	-	0,5
EPDM/NBR/0,5E-g-MA/0,5rGO	70	30	5	1,5	2	0,5	0,5	0,5	0,5
EPDM/NBR/1E-g-MA/1rGO	70	30	5	1,5	2	0,5	0,5	1	1

### 3.3 Caracterização do óxido de grafeno reduzido

#### 3.3.1 Difração de Raios X

As medidas de DRX foram realizadas em um difratômetro da marca Siemens D500 equipado com radiação Cu K $\alpha$  e operando com um comprimento de onda de 0,154 nm. Os difratogramas foram obtidos com taxa de 0,05° s<sup>-1</sup>. Através da lei de Bragg (Equação 1):

$$d = \frac{\lambda \cdot n}{2 \sin \theta} \quad \text{Equação 1}$$

Onde n corresponde à ordem de difração,  $\lambda$  ao comprimento de onda da radiação incidente, d corresponde ao espaço interplanar do cristal e  $\theta$  ao ângulo de difração.

### 3.3.2. – Análise termogravimétrica (TGA)

A análise de TGA foi realizada em um equipamento Perkin Elmer (modelo TGA 4000), para a obtenção das temperaturas de degradação inicial ( $T_{10\%}$ ) e final ( $T_{50\%}$ ) dos nanocompósitos e a temperatura de máxima taxa de degradação (obtida a partir do pico da DTG). A amostra foi submetida a aquecimento de  $30^{\circ}\text{C}$  até  $700^{\circ}\text{C}$  a uma velocidade de aquecimento de  $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sob atmosfera de nitrogênio.

### 3.3.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

As imagens de MEV foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura Tescan modelo FEG Mira 3 (República Tcheca) com uma tensão de aceleração de 15 kV, e foi realizada no Laboratório Central de Microscopia (LCMIC) da UCS. A amostra (pó) foi previamente recoberta por uma fina camada de ouro, de modo a aumentar a condutividade elétrica.

## 3.4 Caracterização dos Elastômeros de EPDM, NBR e EPDM/NBR

### 3.4.1 Curva Reométrica

As misturas foram analisadas em reômetro de disco oscilatório da marca HP do Brasil, sendo o ensaio realizado por 20 minutos a  $180^{\circ}\text{C}$ , segundo a norma ASTM D2084. A partir dos reogramas foram determinados os valores de torque mínimo ( $M_L$ ), relacionado com a viscosidade da composição na temperatura de vulcanização considerada, torque máximo ( $M_H$ ), relacionado com a rigidez do composto vulcanizado. O valor da diferença entre os torques ( $\Delta M = M_H - M_L$ ) expressa a densidade relativa de reticulação da borracha, sendo uma medida indireta da formação de ligações cruzadas durante a reação. Os tempos de segurança do processo ( $t_{s2}$ ), tempo de vulcanização ( $t_{90}$ ) e índice da taxa de cura (ITC), calculado a partir dos valores de  $t_{s2}$  e  $t_{90}$ , conforme equação 2.

$$\text{ITC} = \frac{100}{t_{90} - t_{s2}} \quad \text{Equação 2}$$

#### 3.4.2 Resistência a tração

O ensaio de tração foi realizado conforme a norma ASTM D412, utilizando-se uma máquina de ensaios universal EMIC, modelo DL-3000, a uma velocidade de 500 mm.mim<sup>-1</sup> na empresa Ciaflex, sendo testados 5 corpos de prova por amostra.

#### 3.4.3 Análise estatística

Uma análise estatística foi aplicada para os resultados de ensaios de tração e dureza, com o intuito de se obter uma resposta de maior confiabilidade e com significância estatística de 95% acerca da influência do rGO e agente compatibilizante nas matrizes elastoméricas e na blenda. A análise iniciou pelo Teste de Normalidade de Shapiro-Wilk ( $p > 0,05$ ), seguido do Teste de Igualdade de Variâncias de Levene ( $p < 0,05$ ), após a ANOVA de Welsh ( $p < 0,05$ ) e avaliação Post-Hoc de Games-Howell.

#### 3.4.4 Dureza

O ensaio foi realizado em um durômetro, marca Kori Seik sendo realizadas 5 medições por amostra, considerando-se 6 mm de espessura mínima, de acordo a norma ASTM D2240.

#### 3.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

As análises de microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo foram realizadas utilizando-se um microscópio da marca Tescan - modelo FEG Mira 3 (República Tcheca). A tensão de aceleração utilizada nessa análise foi de 15 kV e as amostras, fraturadas criogenicamente, foram recobertas com uma fina camada de ouro. As microscopias foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia (LCMIC) da UCS.

#### 3.4.6 Resistência Química

A resistência química das amostras foi testada utilizando-se dois solventes: propanona e óleo combustível. Os corpos-de-prova, com dimensões de 20x20x1,9 mm, ficaram imersos por 24 horas a 25°C e o índice de inchamento foi calculado fazendo-se a diferença entre o volume inicial (760 mm<sup>3</sup>) e o volume final da amostra. Os ensaios foram realizados conforme literatura de Aung e colaboradores [88]. Para cada amostra um corpo de prova foi analisado.

### 3.4.7 Envelhecimento acelerado

O envelhecimento acelerado das amostras foi realizado de acordo com a norma ASTM D573, utilizando-se uma estufa com circulação forçada de ar, por 70 horas a 70°C. Após serem removidas da estufa, as amostras ficaram 24 horas a 23°C para a realização dos ensaios mecânicos de resistência a tração, nas mesmas condições e equipamento citados anteriormente, sendo 5 corpos de prova testados por amostra. Após os valores foram comparados com os resultados obtidos antes do envelhecimento, sendo determinado o percentual de retenção de propriedade através da Equação 3.

$$\% \text{ retenção} = \left( \frac{P_{\text{final}}}{P_{\text{inicial}}} \right) \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

Sendo:

$P_{\text{final}}$  o valor da propriedade após o envelhecimento e  $P_{\text{inicial}}$  o valor da propriedade antes do envelhecimento.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Caracterização do óxido de grafeno reduzido

#### 4.1.1 Difratograma de raio X do rGO.

A curva da análise de difração de raio-X, apresentada na Figura 9 exibe um pico característico do rGO em aproximadamente  $2\theta = 26,55^\circ$ , relacionado ao plano de difração (002) com um espaçamento interplanar de cerca de 0,33 nm, calculado a partir da lei de Bragg.

Esse valor é maior do que o encontrado para o grafite e menor em comparação ao óxido de grafeno (GO), devido à presença de grupos funcionais entre as camadas do plano basal do grafeno (002) [69]. Durante o processo de redução, esses grupos funcionais são eliminados, resultando na aproximação dos planos. Segundo a literatura [70], a ausência do pico de difração acentuado em  $2\theta = 11,95^\circ$  pode indicar uma eficiente esfoliação das múltiplas camadas durante a redução do GO.

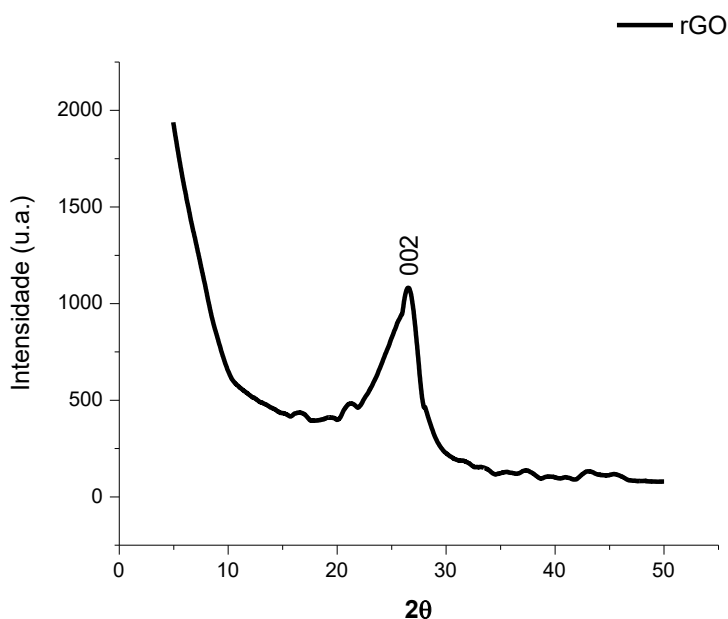


Figura 8: Difratograma de raio-X do rGO.

#### 4.1.2 Análise termogravimétrica

A Figura 10 exibe a curva de análise termogravimétrica (TGA) do óxido grafeno reduzido de 30 a 900 °C. Na faixa entre 30 e 430 °C observa-se uma

perda de massa de cerca de 9% devido à perda de umidade e moléculas de água adsorvidas. Essa perda de massa também pode estar associada, nas faixas superiores de temperatura (200 a 250 °C), à pirólise da ligação C=O menos estável, presentes nos grupos funcionais oxigenados, como hidroxila, carbonila e ácido carboxílico (ainda provenientes do processo de oxidação), resultando na formação de CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O [69]. A maior perda de massa ocorreu acima de 600°C, principalmente devido à combustão do esqueleto de carbono. De acordo com Alam e colaboradores [70] uma menor densidade de defeitos resulta em maior estabilidade térmica para o rGO.

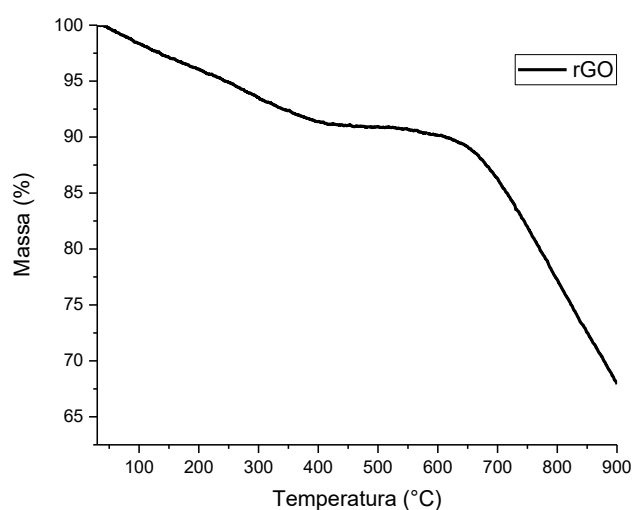


Figura 9: Curva termogravimétrica do óxido e grafeno reduzido rGO.

#### 4.1.3 Microscopia das partículas de rGO

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (Figura 11a) do óxido de grafeno reduzido (rGO) mostram uma morfologia caracterizada por uma estrutura bidimensional em forma de folhas, que se apresentam empilhadas devido às forças de van der Waals [70]. Além disso, são visíveis bordas bem definidas e transparentes, mantidas de forma rígida e sem sinais de flexão (Figura 11b).

Na Figura 12 está a análise espectroscópica por energia dispersiva de raios-X (EDS), a Figura 13 revela que a composição química do rGO é predominantemente composta por carbono e oxigênio, com a presença de

algumas impurezas originadas durante o processo de oxidação/redução como o manganês e enxofre.

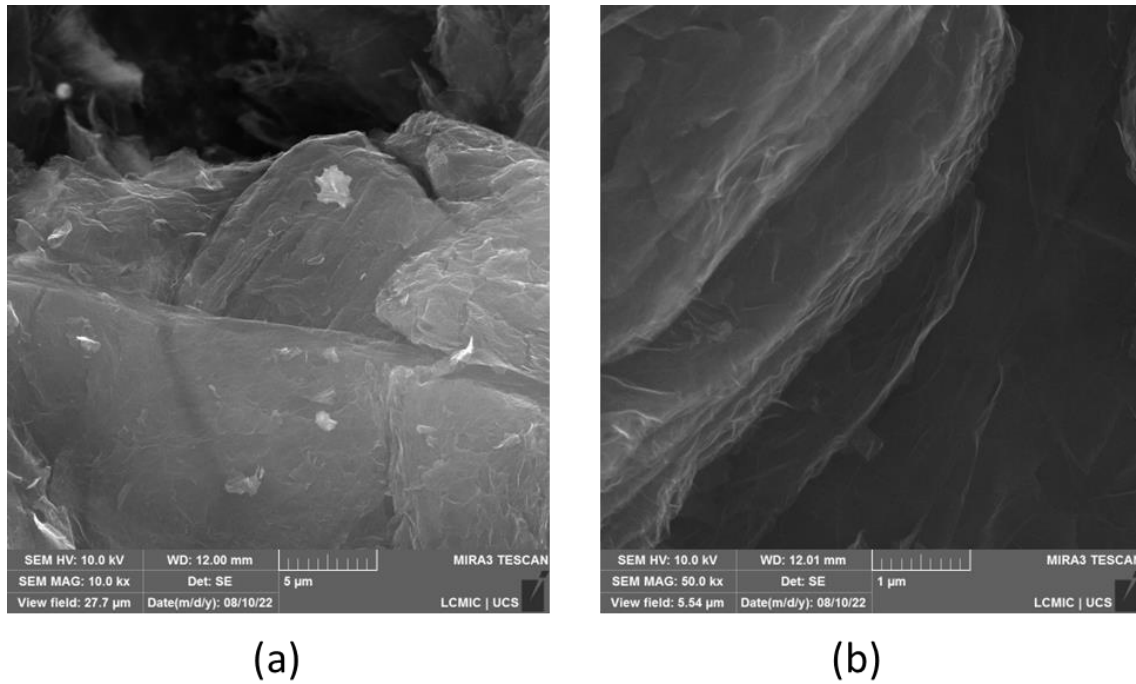


Figura 10: Microscopia das partículas do rGO em (a) 5 µm e (b) 1 µm.

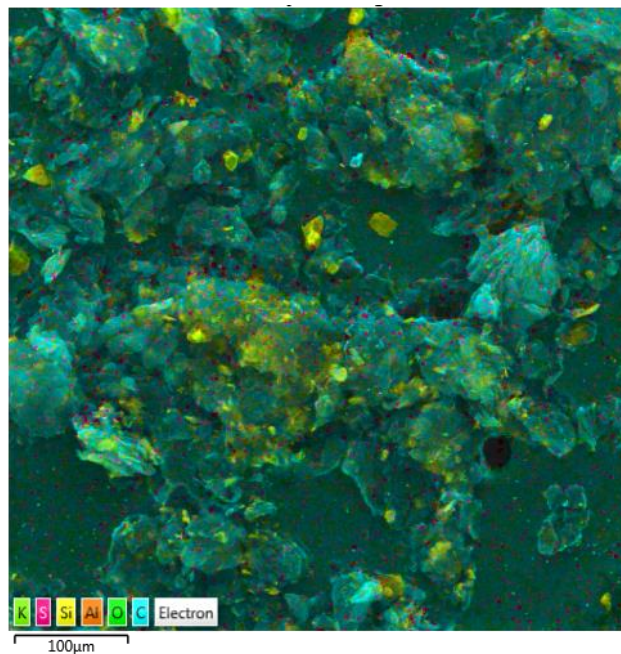


Figura 11: Microscopia de óxido e grafeno reduzido.

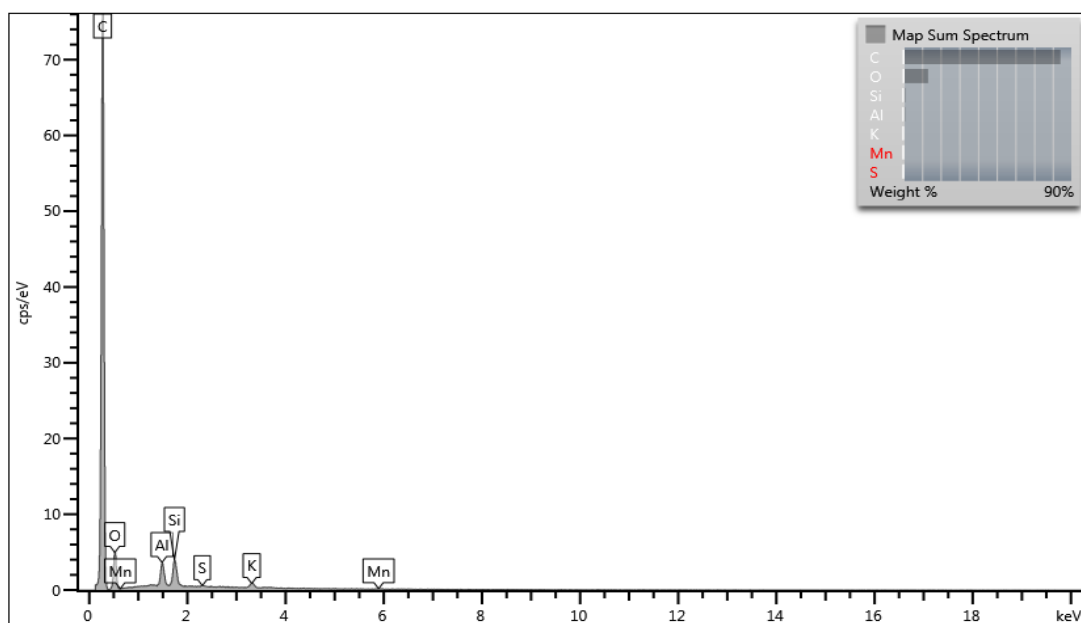


Figura 12: EDS Estrutura Química do óxido de grafeno reduzido rGO.

## 4.2 Caracterização dos Compostos Elastoméricos de EPDM, NBR e EPDM/NBR

### 4.2.1 Parâmetros de Cura

Os parâmetros de vulcanização das misturas EPDM, NBR e NBR/EPDM compatibilizadas com diferentes concentrações de óxido de grafeno reduzido podem ser visualizadas na Tabela 3. Os valores de torque mínimo e o torque máximo aumentaram pela presença do compatibilizante e rGO quando comparadas as matrizes puras. Tal comportamento pode indicar que as partículas de rGO interferiram na resistência ao fluxo das cadeias poliméricas antes da vulcanização assim como na rigidez devido a formação de ligações cruzadas, independente do elastômero utilizado ou da blenda, evidenciando uma boa interação entre as fases. No trabalho de Hoikkanen e colaboradores [71], houve diminuição nos valores de torque mínimo e máximo quando diferentes concentrações de nanotubos de carbono foram adicionados mesmo com o preparo de um *masterbatch* NBR/nanotubos de carbono e posterior incorporação ao EPDM. Segundo os autores, essa redução foi atribuída a morfologia heterogênea observada em razão da diferença de polaridade entre os elastômeros.

Tabela 3: Parâmetros de vulcanização das misturas EPDM, NBR e NBR/EPDM.

Amostras	M <sub>L</sub> (Lb.in)	M <sub>H</sub> (Lb.in)	$\Delta M$ (M <sub>H</sub> -M <sub>L</sub> ) (Lb.in)	t <sub>s2</sub> (min)	t <sub>90</sub> (min)	ITC (100/ t <sub>90</sub> - t <sub>s2</sub> )
EPDM						
EPDM	1,9	24,2	22,3	1,5	4,1	27,6
EPDM/0,5rGO	2,0	26,3	24,3	1,6	4,9	30,1
EPDM/0,5E-g-MA/0,5rGO	2,8	25,8	23,0	1,4	4,4	33,2
EPDM/1E-g-MA/1rGO	3,4	24,9	21,5	1,0	3,6	38,3
NBR						
NBR	0,5	10,8	10,3	1,6	4,6	34,0
NBR/0,5rGO	0,6	10,9	10,3	1,6	4,2	38,7
NBR/0,5E-g-MA/0,5rGO	0,7	11,7	11,0	1,4	3,8	42,4
NBR/1rGO	3,3	18,0	14,7	1,4	3,8	45,0
EPDM/NBR						
EPDM/NBR	2,0	15,0	13,0	1,2	3,1	53,2
EPDM/NBR/0,5rGO	3,3	17,0	13,7	1,4	2,8	72,5
EPDM/NBR/0,5E-g-MA/0,5rGO	3,2	18,0	14,8	1,2	2,8	62,5
EPDM/NBR/1E-g-MA/1rGO	4,2	21,0	16,8	1,1	2,5	71,4

Quando utilizado como nanoreforço, o rGO pode interagir com os agentes de vulcanização, formando uma estrutura reticulada adicional na EPDM. Wu e colaboradores [72] relataram que a adição de grupos oxigenados, como hidroxila e carboxila, presentes no GO e rGO, reagem com os aceleradores, gerando polissulfetos e formando precursores de reticulação, o que resulta em reticulações polissulfídicas.

A variação entre o torque máximo e mínimo ( $\Delta M$ ) indica o grau de reforço devido à formação de ligações cruzadas na matriz polimérica, sendo que quanto maior o valor de  $\Delta M$ , maior é a formação de ligações cruzadas. Para os compostos contendo EPDM, a menor concentração de rGO (0,5 phr) promoveu um aumento no valor de  $\Delta M$ , independente da presença do agente compatibilizante. Já com relação aos compostos de NBR e da blenda, maiores

valores foram obtidos pela adição de 1 phr de rGO, evidenciando maior formação de ligações cruzadas.

O tempo de segurança de processo ( $t_{s2}$ ) é o tempo, durante o qual o composto pode ser processado antes da formação da rede de ligações cruzadas. Ambos os valores de  $t_{s2}$  e  $t_{90}$  (90% da taxa de vulcanização) tiveram uma leve redução pela adição de 0,5E-g-MA/0,5rGO e redução mais significativa para 1E-g-MA/1rGO devido a adição do compatibilizante e pelo aumento da concentração do rGO. Sendo assim, as partículas de rGO não somente atuaram como carga de reforço, no aumento das propriedades mecânicas, mas também mostraram-se como agentes aceleradores no processo de cura [73]. A incorporação de rGO nas matrizes elastoméricas introduz um processo de reticulação adicional, ou seja, as porções de oxigênio (-OH ou COOH) presentes na superfície podem reagir com os agentes de cura (TMTD, ZnO) possibilitando a sua ligação através de redes de enxofre com as cadeias da EPDM e NBR e em ambas [9]. Além disso, a presença residual do enxofre, proveniente do processo de oxidação/redução, conforme apontado na análise de EDS, pode também estar contribuindo no aumento da reticulação.

De acordo com Jovanović e colaboradores [74] as amostras de EPDM contendo GO e rGO, funcionalizadas com anidrido maleico, apresentaram um aumento no tempo ótimo de vulcanização em comparação as amostras de EPDM não funcionalizadas. Esse aumento pode ser atribuído aos grupos ácidos e anidridos envolvidos nas reações de vulcanização, uma vez que que certos grupos ácidos podem absorver aceleradores, retardando assim o processo de vulcanização da borracha. Coran e coautores [75] também relataram que os grupos ácidos e anidridos podem desacelerar as reações de vulcanização. Por outro lado, os nanocompósitos funcionalizados com anidrido maleico não apresentaram diferenças significativas no tempo ótimo de vulcanização quando comparados aos nanocompósitos não funcionalizados, indicando que a adição simultânea de anidrido maleico e GO não influenciou sinergicamente as propriedades de vulcanização, provavelmente devido ao aumento excessivo de grupos funcionais contendo oxigênio nas folhas de GO e no anidrido maleico durante a etapa de vulcanização.

Dhanasekar e coautores [76] observaram aumento no índice da taxa de cura (ITC) em blendas equimolares de NBR/EPDM ao adicionar diferentes concentrações de haloisita (2-10 phr), a qual promoveu o aumento dos sítios ativos de vulcanização. Allhbakhsh e colaboradores [77] reportaram a diminuição do tempo de cura do EPDM a partir da incorporação de 1 phr de óxido de grafeno, o que foi justificado pela reação entre o óxido de zinco e a superfície oxidada da nanopartícula.

#### 4.2.2 Morfologia

As imagens de MEV, referentes as superfícies fraturadas das amostras de EPDM com rGO, podem ser visualizadas na Figura 14. Uma superfície com aspecto mais liso pode ser observada na imagem de EPDM pura (Figura 14a). À medida que ocorre a adição do rGO, um aspecto mais rugoso pode ser visualizado, característico da presença de nanopartículas [12]. A presença de pequenos vazios (*voids*), na amostra contendo 0,5 phr de rGO (Figura 14b) evidencia a presença de partículas aglomeradas, que foram arrancadas (efeito *pull out*) [9].

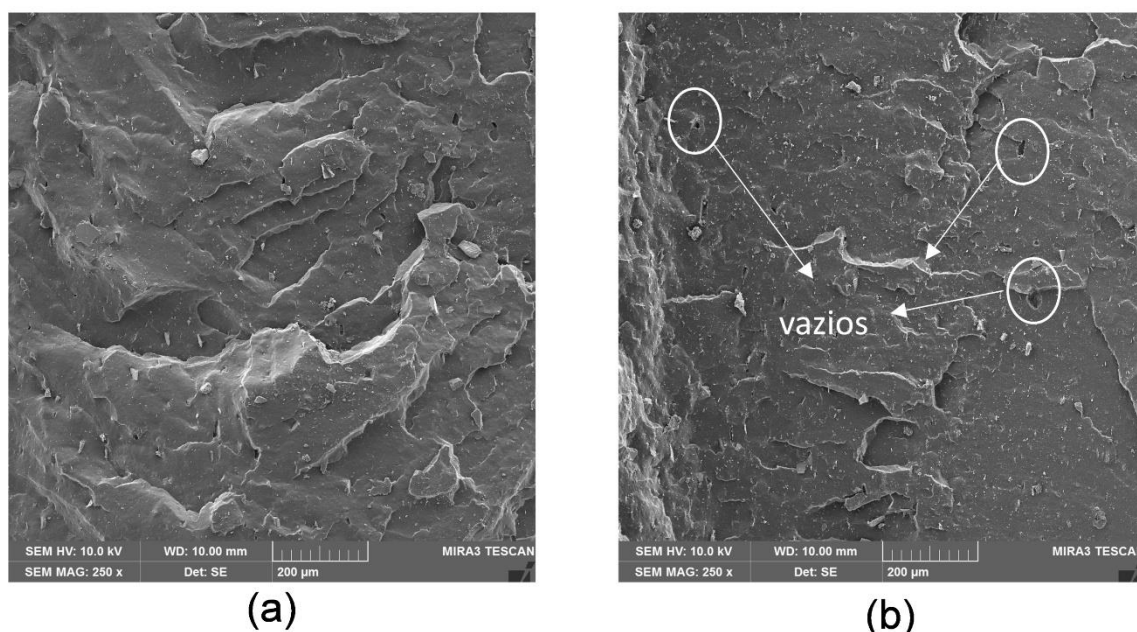


Figura 13: Micrografias de MEV: (a) EPDM (b) EPDM/0,5rGO.

A partir do uso do agente compatibilizante (Figura 15a), observa-se a presença de vazios menores e uma distribuição mais homogênea das partículas

de rGO. Pooria e colaboradores [78] também observaram aumento na rugosidade da EPDM quando o agente compatibilizante foi adicionado, em razão do aumento da interação interfacial promovido entre a nanopartícula haloisita (HNT) e a matriz de EPDM. Esse efeito é mantido quando a concentração de rGO e agente compatibilizante foi dobrada (Figura 15b), pois uma distribuição homogênea das partículas de rGO pode ser observada, em toda a superfície analisada.

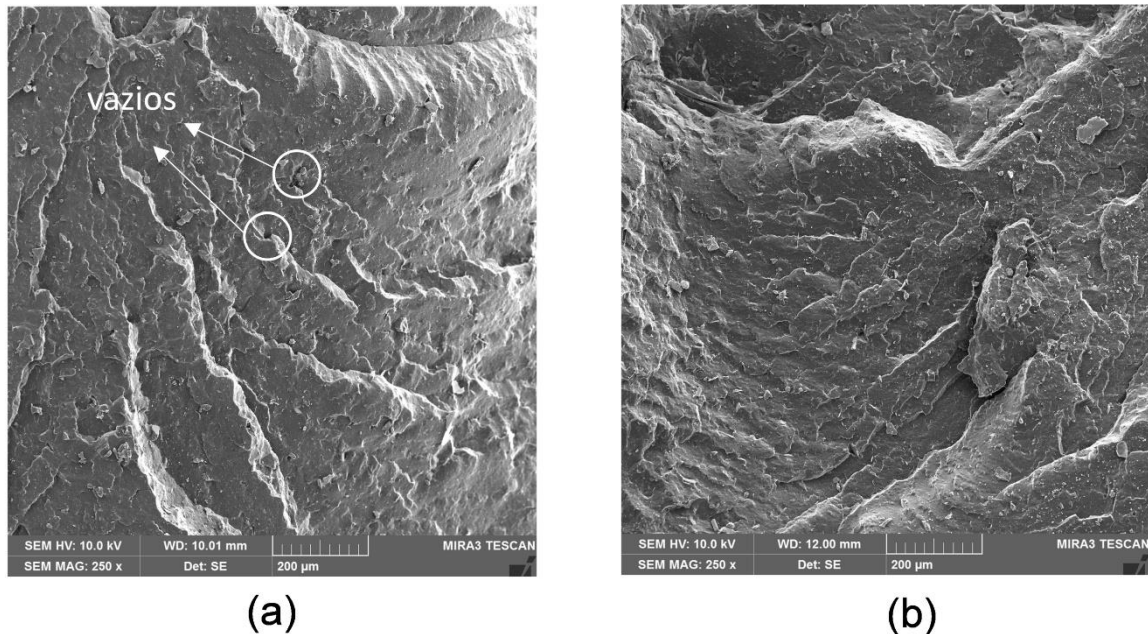


Figura 14: Micrografias de MEV para os compósitos de EPDM (a) EPDM/0,5E-g-MA/0,5rGO e (b) EPDM/1E-g-MA/1rGO.

Com relação as imagens de MEV das amostras com NBR (Figura 16), observa-se um comportamento similar aquele das amostras de EPDM, ou seja, um aspecto mais rugoso com a adição do rGO. No entanto, adição do agente compatibilizante não mostra diferenças na superfície quando comparadas as amostras NBR/0,5rGO e NBR/0,5E-g-MA/0,5rGO, Figura 16b e c, respctivamente.

A irregularidade observada na superfície da blenda EPDM/NBR (Figura 17a) é resultado da incompatibilidade entre estes dois elastômeros proveniente de suas diferentes polaridades [74]. Esta morfologia heterogênea é visualizada com a presença das partículas de rGO (Figura 17c), com a presença de vazios distribuídos pela blenda. Resultados semelhantes foram observados por Azizi e colaboradores [79] que ao avaliar a interação de EPDM e Silicone com 2 phr de

grafeno, evidenciaram a falta de interação entre a nanopartícula e os elastômeros, observando até aglomerados de grafeno.

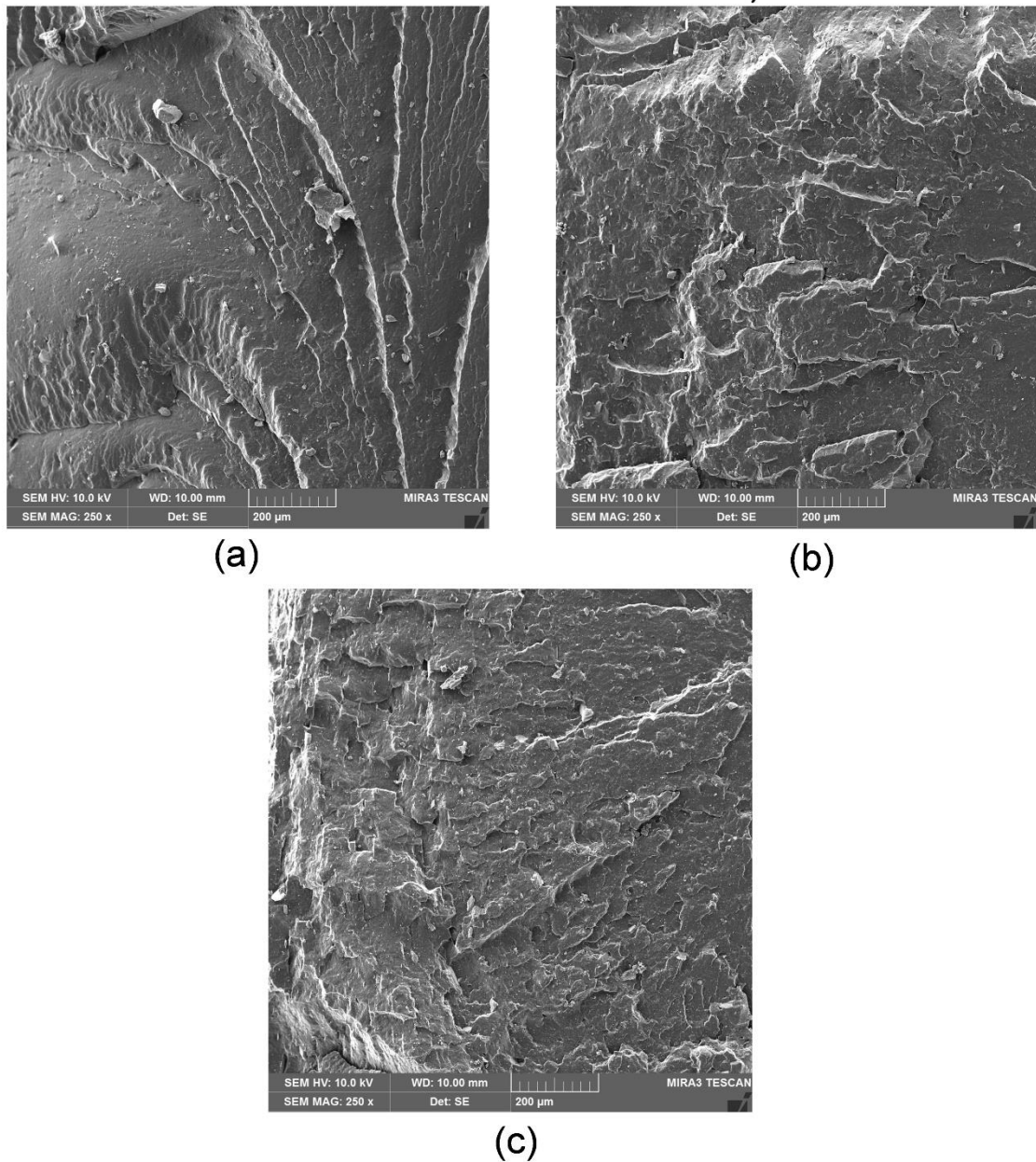
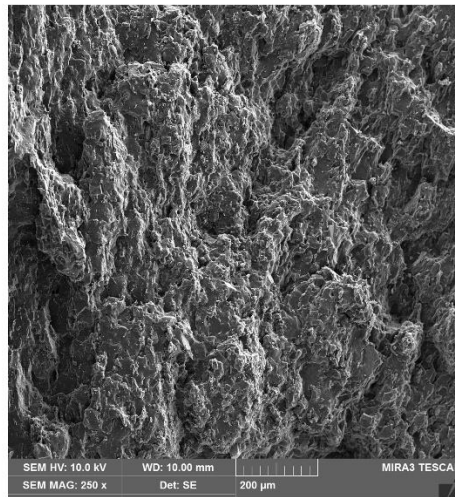
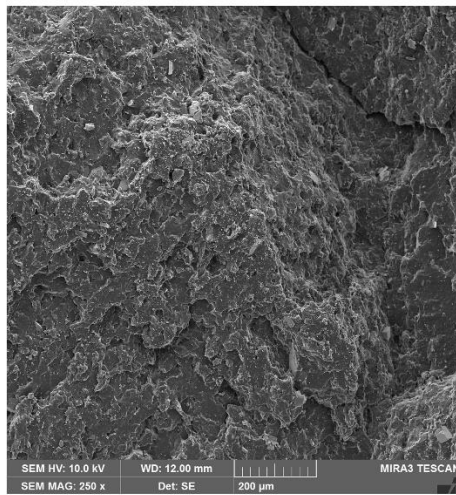


Figura 15: Micrografias de MEV para os compósitos de NBR: (a) NBR (b) NBR/0,5rGO (c) NBR/0,5E-g-MA/0,5rGO.

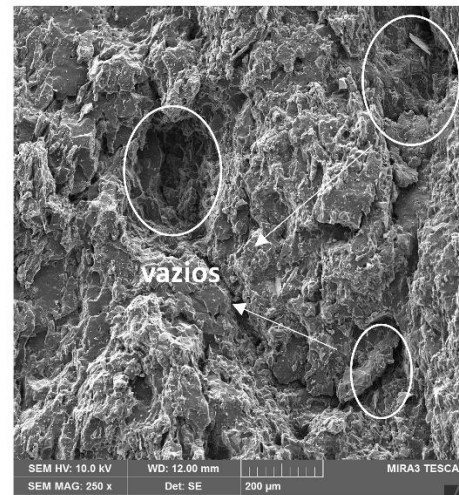
A adição do agente compatibilizante (Figura 17b) promoveu uma melhor interação entre ambos os elastômeros, uma vez que uma superfície mais homogênea pode ser observada. Esse efeito também pode ser percebido na morfologia apresentada pelas amostras contendo as partículas de rGO (Figura 17d e e), independente da concentração utilizada.



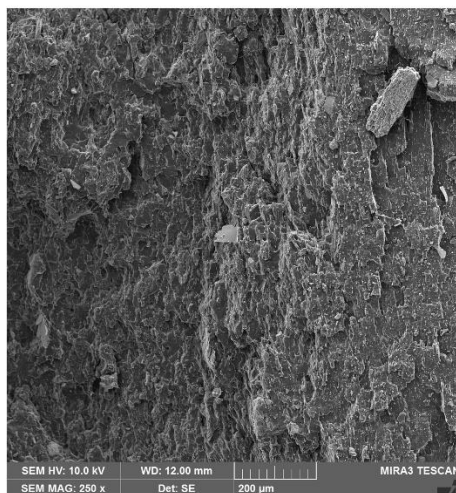
(a)



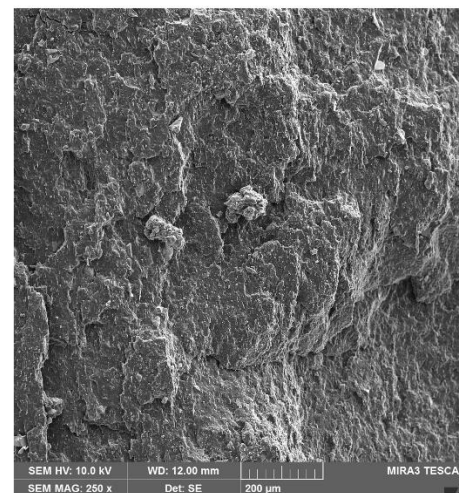
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 16: Micrografias de MEV para as blendas de EPDM/NBR: (a) EPDM/NBR (b) EPDM/NBR/0,5E-g-MA (c) EPDM/NBR/0,5rGO (d) EPDM/NBR/0,5rGO/0,5E-g-MA (e) EPDM/NBR/1rGO/1E-g-MA.

#### 4.2.3 Propriedades Mecânicas

A adição de nanopartículas a matrizes poliméricas promove melhorias em suas propriedades mecânicas [12]. Contudo, um efeito do reforço está diretamente relacionado com as características da interface, assim como da natureza das interações específicas existentes entre os materiais, o polímero e as cargas de reforço [9]. A Tabela 4 apresenta os resultados da tensão máxima e alongamento na ruptura para os elastômeros e sua blenda.

Tabela 4: Resultados do ensaio de resistência a tração e alongamento na ruptura.

Amostras	Tensão máxima (MPa)	Variação (%)	Alongamento na ruptura (%)	Variação (%)
EPDM				
EPDM	1,7 ± 0,1	-	209 ± 18	-
EPDM/0,5E-g-MA	1,6 ± 0,1	-9	443 ± 15	112
EPDM/0,5rGO	2,4 ± 0,1	38	231 ± 14	10
EPDM/0,5E-g-MA/0,5rGO	2,7 ± 0,4	55	293 ± 13	40
EPDM/1E-g-MA/1rGO	4,1 ± 0,1	138	489 ± 18	133
NBR				
NBR	2,8 ± 0,4	-	520 ± 45	-
NBR/0,5E-g-MA	2,5 ± 0,3	-11	512 ± 39	-1
NBR/0,5rGO	3,5 ± 0,3	26	472 ± 24	-9
NBR/0,5E-g-MA/0,5rGO	3,2 ± 0,1	16	466 ± 7	-10
NBR/1rGO	3,5 ± 0,5	24	438 ± 11	-16
EPDM/NBR				
EPDM/NBR	2,2 ± 0,1	-	594 ± 51	-
EPDM/NBR/0,5E-g-MA	3,6 ± 0,7	39	417 ± 20	-30
EPDM/NBR/0,5rGO	2,2 ± 0,1	-2	538 ± 74	-9
EPDM/NBR/0,5E-g-MA/0,5rGO	2,6 ± 0,1	17	528 ± 51	-11
EPDM/NBR/1E-g-MA/1rGO	3,9 ± 0,7	80	468 ± 20	-21

A partir da análise estatística desses resultados obteve-se os dados referentes ao Teste de Normalidade de Shapiro-Wilk (Tabela 5). O valor de p de Shapiro-Wilk se mostrou inferior a 0,05, o que indica a normalidade das amostras. Em relação ao Teste de Igualdade de Variâncias (Teste de Levene) foi verificado que as amostras não apresentaram homogeneidade, pois o valor p de Levene foi menor que 0,05 indicando que as variâncias são heterogêneas. Sendo assim, partiu-se para a realização da ANOVA de Welsh (Tabela 6).

Tabela 5: Verificação de Normalidade e Teste de Igualdade de Variâncias (Levene) para ANOVA de resistência à Tração e Deformação.

Ensaio de tração	W	p de Shapiro-Wilk	F	gl1	gl2	p de Levene
Tensão Máxima (Mpa)	0,959	<b>0,016</b>	4,2	14	60	<b>&lt; 0,001</b>
Alongamento na ruptura (%)	0,941	<b>0,002</b>	8,4	14	60	<b>&lt; 0,001</b>

Tabela 6 - ANOVA de Welsh para um Fator.

Ensaio de tração	gl	F	p
Tensão Máxima (Mpa)	14	111	< 0,001
Alongamento na ruptura (%)	14	68	< 0,001

A fim de avaliar se as diferenças observadas são significativas, com um intervalo de confiança de 95%, procedeu-se à avaliação Post-Hoc de Games-Howell para a tensão máxima (Tabela 7) e alongamento na ruptura (Tabela 8). Os resultados obtidos, após a análise estatística, mostram que a adição de 0,5 phr de rGO na matriz de EPDM promoveu aumento na tensão máxima de 38%. Um aumento mais significativo de 138% foi obtido pela adição do dobro da concentração de rGO (1phr), na presença do agente compatibilizante (EPDM/1E-g-MA/1rGO). Esse aumento pode ser atribuído a boa dispersão das partículas de rGO na matriz de EPDM, conforme observado nas imagens de MEV (Figuras 14c), evidenciando que o E-g-MA promoveu uma maior interação química entre o EPDM e a nanocarga [73].

Tabela 7: Teste Post-Hoc de Games-Howell da tensão máxima.

	EPDM/0,5E-g-MA	EPDM/0,5rGO	EPDM/0,5E-g-MA/0,5rGO	EPDM/1E-g-MA/1rGO
EPDM	0,330	<b>&lt; 0,001</b>	0,206	<b>&lt; 0,001</b>
	NBR/0,5E-g-MA	NBR/0,5rGO	NBR/0,5E-g-MA/0,5rGO	NBR/1rGO
NBR	0,880	0,215	0,581	0,203
	EPDM/NBR/0,5E-g-MA	EPDM/NBR/0,5rGO	EPDM/NBR/0,5E-g-MA/0,5rGO	EPDM/NBR/1E-g-MA/1rGO
EPDM/NBR	<b>&lt; 0,001</b>	1,000	<b>0,010</b>	<b>&lt; 0,001</b>
	EPDM/NBR/0,5E-g-MA	NBR/0,5E-g-MA		
EPDM/0,5E-g-MA	<b>&lt; 0,001</b>	<b>&lt; 0,001</b>		
EPDM/NBR/0,5E-g-MA		<b>&lt; 0,001</b>		

Tabela 8: Teste Post-Hoc de Games-Howell do alongamento na ruptura.

	EPDM/0,5E-g-MA	EPDM/0,5rGO	EPDM/0,5E-g-MA/0,5rGO	EPDM/1E-g-MA/1rGO
EPDM	<b>&lt; 0,001</b>	<b>0,014</b>	<b>0,005</b>	<b>&lt; 0,001</b>
	NBR/0,5E-g-MA	NBR/0,5rGO	NBR/0,5E-g-MA/0,5rGO	NBR/1rGO
NBR	0,968	0,999	1,000	0,815
	EPDM/NBR/0,5E-g-MA	EPDM/NBR/0,5rGO	EPDM/NBR/0,5E-g-MA/0,5rGO	EPDM/NBR/1E-g-MA/1rGO
EPDM/NBR	0,187	0,527	0,853	0,326
	EPDM/NBR/0,5E-g-MA	NBR/0,5E-g-MA		
EPDM/0,5E-g-MA	1,000	0,651		
EPDM/NBR/0,5E-g-MA		0,327		

Em virtude do aumento na rigidez da matriz de EPDM, pela adição do rGO, esperava-se uma redução no alongamento na ruptura, conforme observado por Ahmadi e coautores [80] ao adicionar até 5 phr de montmorilonita organicamente modificada. No entanto, um aumento nos valores de alongamento na ruptura (tabela 4) foi observado principalmente para os nanocompósitos compatibilizados quando comparados a matriz de EPDM pura, sendo o maior aumento de 133% para a amostra EPDM/1E-g-MA/1rGO. George e coautores [81] ao prepararem nanocompósitos de EPDM com fibra de Kevlar e sílica, também obtiveram ganhos simultâneos na tensão máxima e no alongamento na ruptura. Os autores atribuíram tais resultados aos grupos silanol presentes no agente de acoplamento, os quais contribuíram para uma distribuição homogênea das fibras e sílica ao longo da matriz.

Para as amostras preparadas com NBR não houve efeito da adição de rGO, independente da concentração, e presença do agente compatibilizante, uma vez que os valores de tração observados não são estatisticamente significantes. O valor de tensão máxima observada para a amostra EPDM/NBR/0,5E-g-MA foi de 3,6 MPa, sendo superior à dos elastômeros puros compatibilizados (EPDM: 1,6 MPa e NBR: 2,5 MPa) indicando que adição do E-g-MA aumentou a adesão interfacial na blenda, estando de acordo com as observações feitas nas imagens de MEV (Figura 16b). A adição de 1 phr de rGO e agente compatibilizante (EPDM/NBR/1E-g-MA/1rGO) promoveu um aumento de 80%, evidenciando que uma boa interação entre a matriz de EPDM e o rGO foi mantida na presença do compatibilizante [79]. Este aumento na tensão máxima foi superior ao observado por Paran e colaboradores [82], em torno de 12%, pela adição de 1 phr de nanotubos de haloisita a uma blenda compatibilizada de EPDM/NBR. Contudo, foi inferior aos resultados relatadas por Aziz e colaboradores [79] e Yuan e colaboradores [83], de 291% na resistência à tração e 48% no alongamento, respectivamente, em blends de EPDM/silicone pela adição de 6% em massa de grafeno.

Paran e colaboradores [82] também reportaram melhora das propriedades mecânicas, com aumento de até 103% na resistência a tração, maior condutividade térmica e redução no tempo de cura da blenda EPDM/NBR, em comparação com os elastômeros puros, a partir da

incorporação simultânea de nanotubos de haloisita enxertados com anidrido maleico como reforço [12].

De acordo com Azizli e colaboradores [73] o uso do EPDM-g-MA como agente compatibilizante, aliado a utilização de óxido de grafeno na preparação de blendas compatibilizadas para a obtenção dos nanocompósitos de grafeno, promoveu um significativo aumento na resistência a tração, alongamento na ruptura, dureza e diminuição no tempo de reação de cura, os quais foram atribuídos a boa interação da matriz com a nanocarga e boa compatibilização entre os elastômeros.

Com relação ao alongamento na ruptura para as amostras da blenda, apesar dos valores observados não serem estatisticamente significantes, observa-se uma tendência de redução na propriedade elástica ocasionadas por restrições na mobilidade das cadeias elastoméricas em razão da presença das partículas de rGO.

Na tabela 9 são apresentados os resultados de dureza. Para todas as amostras obtidas, independente do uso do rGO e agente compatibilizante, observou-se uma tendência no aumento da dureza, em razão do aumento na quantidade de ligações cruzadas [84], conforme discutido anteriormente.

Iqbal e coautores [85] também obtiveram aumentos na dureza da EPDM pela adição de diferentes concentrações de nanotubos de carbono (0,2 a 1% em massa). Contudo, este resultado só foi alcançado pela modificação química dos nanotubos de carbono com organosilanos, o que promoveu uma maior distribuição em razão do aumento de sua interação interfacial dos nanotubos com a matriz elastomérica. Da mesma forma, Zheng e coautores [86] observaram aumentos de até 13% na dureza da matriz de EPDM, também a partir da pela adição de montmorillonita (MMT) modificada com diferentes surfactantes.

Tabela 9: Resultados do ensaio de dureza.

Amostras	Dureza (Shore A)	Varição (%)
EPDM		
EPDM	50±1	-
EPDM/0,5E-g-MA	55±0	10
EPDM/0,5rGO	52±1	4
EPDM/0,5E-g-MA/0,5rGO	54±1	8
EPDM/1E-g-MA/1rGO	59±2	18
NBR		
NBR	50±1	-
NBR/0.5E-g-MA	54±1	8
NBR/0,5rGO	52±2	4
NBR/0,5E-g-MA/0,5rGO	53±1	6
NBR/1rGO	60±1	20
EPDM/NBR		
EPDM/NBR	58±1	-
EPDM/NBR/0,5E-g-MA	59±1	1
EPDM/NBR/0,5rGO	61±2	5
EPDM/NBR/0,5E-g-MA/0,5rGO	62±1	7
EPDM/NBR/1E-g-MA/1rGO	61±1	5

#### 4.2.4 Resistência Química

Neste estudo, a resistência química foi avaliada considerando-se a diferença de volume antes e após a imersão em propanona e óleo combustível. De acordo com os resultados obtidos (Figura 18 e 19), observou-se que os elastômeros EPDM e NBR apresentaram comportamentos distintos, em razão de suas polaridades características. Sendo assim, a EPDM e NBR mostraram-se resistentes quando imersos na propanona e no óleo combustível, respectivamente [87].

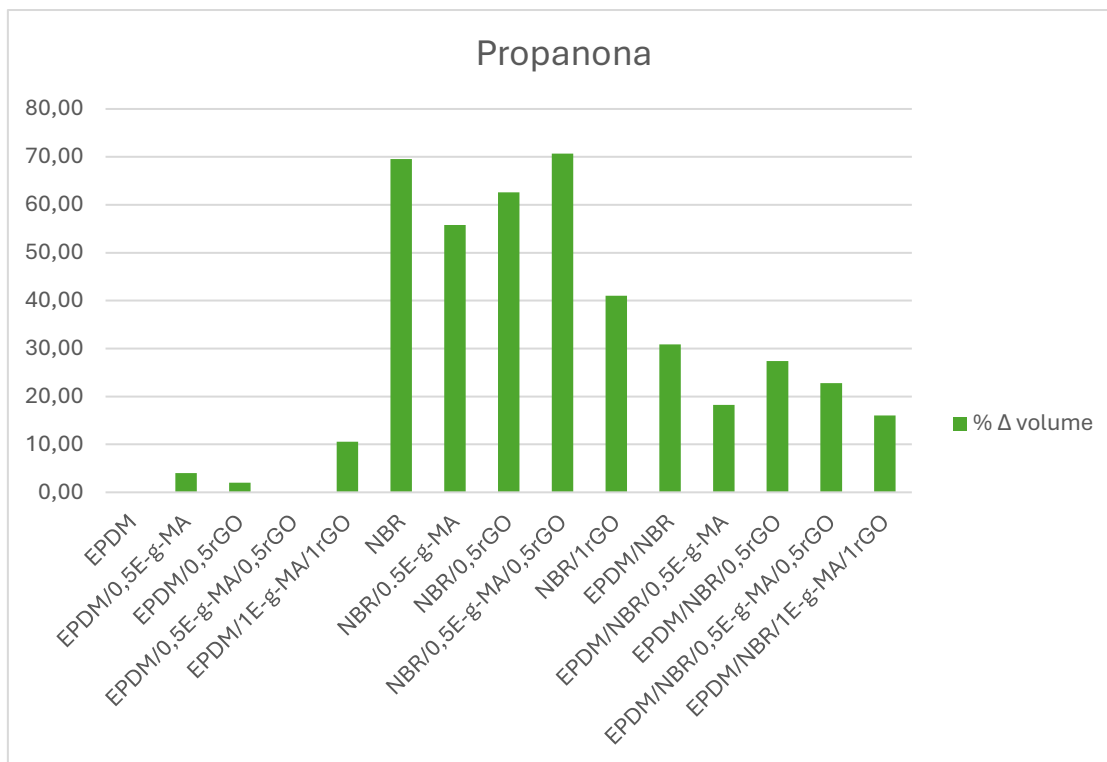


Figura 17: Gráfico de alteração de volume das amostras em propanona.

A adição do agente compatibilizante e do rGO apresentaram uma ligeira variação no volume quando comparada a amostra pura de EPDM (Figura 18). No entanto, um aumento de 10% foi visualizado para a amostra EPDM/1E-g-MA/1rGO, com uso simultâneo do agente compatibilizante e da maior concentração do rGO. Esse comportamento pode ser explicado em razão dos grupos polares presentes no anidrido maleico e grupos funcionais residuais na superfície do rGO que favorecem a interação com a propanona.

Para a NBR (Figura 18), a adição de uma maior concentração de rGO reduziu aproximadamente 30% a variação do volume, evidenciando que a presença da partícula promoveu aumento na rigidez das cadeias poliméricas, dificultando difusão das moléculas do solvente. No trabalho de Ambilkar e colaboradores [87], também foi observado uma redução do percentual de volume com a adição de zircônia. Isso é devido a boa dispersão que a zircônia teve nos elastômeros, resultando em uma compactação das cadeias. Os autores acreditam que a zircônia tenha atuado como uma espécie de agente compatibilizante entre a borracha natural e a borracha nitrílica, que são elastômeros de diferentes polaridades, pois promoveu uma melhora em todas as propriedades avaliadas no estudo.

Aug e colaboradores [88] também observaram que houve aumento na resistência química da NBR na presença de propanona, pela incorporação de nanopartículas de caulim. Este comportamento foi ocasionado pelo aumento na rigidez das cadeias poliméricas, o que corrobora com os resultados de resistência a tração observados e discutidos anteriormente, dificultando a difusão do solvente na matriz polimérica.

Com relação as blendas, um comportamento distinto foi observado dependendo do solvente aplicado (Figura 18 e 19). Em razão da maior concentração de EPDM, as blendas imersas em propanona (Figura 18) mostraram-se mais resistentes, uma vez que houve diminuição da variação do volume. Essa diminuição mostra-se mais evidente a partir da incorporação do agente compatibilizante e do rGO e, principalmente quando maiores concentrações foram utilizadas. Conforme discutido nas micrografias de MEV, uma maior miscibilidade foi alcançada nas blendas promovida pela melhor interação ocasionada pela presença do compatibilizante.

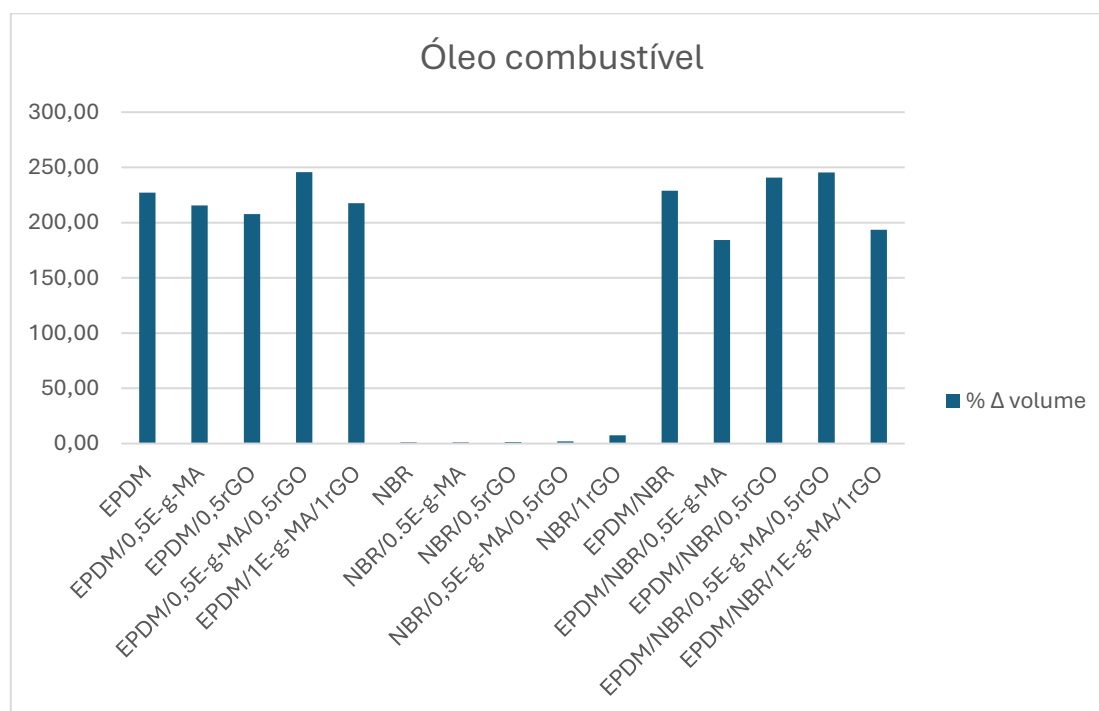


Figura 18: Gráfico de alteração de volume das amostras em óleo combustível.

No trabalho de Karzov e colaboradores [89] foi analisado a influência do teor de óxido de zinco e o grau de reticulação na compressibilidade de blendas de NBR imersas em óleo a 150°C e em gasolina em temperatura ambiente, por

um período de exposição de 5 horas. De acordo com os resultados observados, quanto maior o teor de óxido de zinco utilizado, menor foi a compressibilidade das amostras. Contudo, a compressibilidade aumentou de forma significativa após a imersão em óleo.

A adição de 30 phr de NBR ao EPDM (Figura 19) não promoveu aumento na resistência ao óleo, havendo apenas uma redução na variação do volume com a adição de 0,5 phr do agente compatibilizante, o qual promoveu uma melhor interação entre as fases, conforme já discutido anteriormente no capítulo 4.2.1.

#### 4.2.5 Envelhecimento acelerado

O envelhecimento de materiais elastoméricos é um processo químico complexo, que pode ocorrer sob a influência de calor, oxigênio ou estresse mecânico, e resulta em uma mudança, dependente do tempo de exposição, em suas propriedades químicas e físicas [90]. A exposição ao ar durante o envelhecimento, seja térmico ou por radiação ultravioleta, resulta em uma rápida degradação oxidativa, que a nível molecular, é dominada por dois processos: cisão molecular, que resulta em cadeias mais curtas e maior número de extremidades, e reticulação que gera uma estrutura de rede mais firmemente conectada [90]. A Tabela 10 apresenta os resultados dos ensaios de tração e dureza e na Figura 20 os resultados de retenção (percentual) após o envelhecimento acelerado das amostras, as quais foram expostas a 70°C por 70 horas.

A partir dos resultados obtidos, observou-se que houve redução tanto na tensão máxima quanto no alongamento na ruptura, ocasionados pelo processo de envelhecimento acelerado, para ambos os elastômeros puros. A retenção das propriedades de tração foi mantida apenas pela adição da menor concentração de rGO, sem a presença do agente compatibilizante, para os compostos de EPDM e NBR. Com relação a blenda, visualiza-se maior efeito do agente compatibilizante na retenção das propriedades, independente da presença e concentração do rGO.

Tabela 10: Resultados do ensaio de tração e dureza das amostras de EPDM, NBR e blendas após o envelhecimento acelerado.

Amostras	Tensão máxima (Mpa)	Alongamento na ruptura (%)	Dureza (Shore A)
EPDM			
EPDM	1,3 ± 0,1	90,5 ± 6	62±1
EPDM/0,5E-g-MA	1,5 ± 0,1	105 ± 12	64±1
EPDM/0,5rGO	2,3 ± 0,1	212 ± 17	63±1
EPDM/0,5E-g-MA/0,5rGO	2,3 ± 0,2	225 ± 17	64±1
EPDM/1E-g-MA/1rGO	2,3 ± 0,2	372 ± 20	61±1
NBR			
NBR	2,1 ± 0,2	398 ± 53	60±1
NBR/0.5E-g-MA	1,8 ± 0,1	187 ± 47	62±1
NBR/0,5rGO	3,0 ± 0,2	418 ± 18	62±1
NBR/0,5E-g-MA/0,5rGO	2 ± 0,1	252 ± 9	63±1
NBR/1rGO	1.9 ± 0,3	160 ± 11	63±1
EPDM/NBR			
EPDM/NBR	2,2 ± 0,1	385 ± 54	64±2
EPDM/NBR/0,5E-g-MA	2,3 ± 0,2	360 ± 51	65±1
EPDM/NBR/0,5rGO	2,9 ± 0,1	401 ± 46	65±1
EPDM/NBR/0,5E-g-MA/0,5rGO	3,8 ± 0,3	442 ± 33	63±1
EPDM/NBR/1E-g-MA/1rGO	5,1 ± 0,2	405±7	65±1

Conforme discutido anteriormente, a adição de rGO ocasionou aumento no número de reticulações principalmente na EPDM e na blenda o que consequentemente, após o envelhecimento, evitou maiores perdas nas propriedades de tração. Comportamento semelhante foi observado por Yuan e colaboradores [83], em que um aumento na densidade total de reticulação da EPDM foi obtido pela adição de nanoplaquetas de grafeno funcionalizadas com dimetacrilato de zinco (GN-ZDMA), o que facilitou a transferência e o relaxamento da tensão interfacial, além de impedir o crescimento de trincas na matriz. Após o processo de envelhecimento foi observado que a taxa de retenção da densidade de reticulação foi aproximadamente 30% superior quando

comparada a EPDM pura resultando em uma melhoria em sua resiliência de vedação durável. Sendo assim os autores sugerem que houve efeito sinérgico de reforço e estabilização do GN-ZDMA no EPDM.

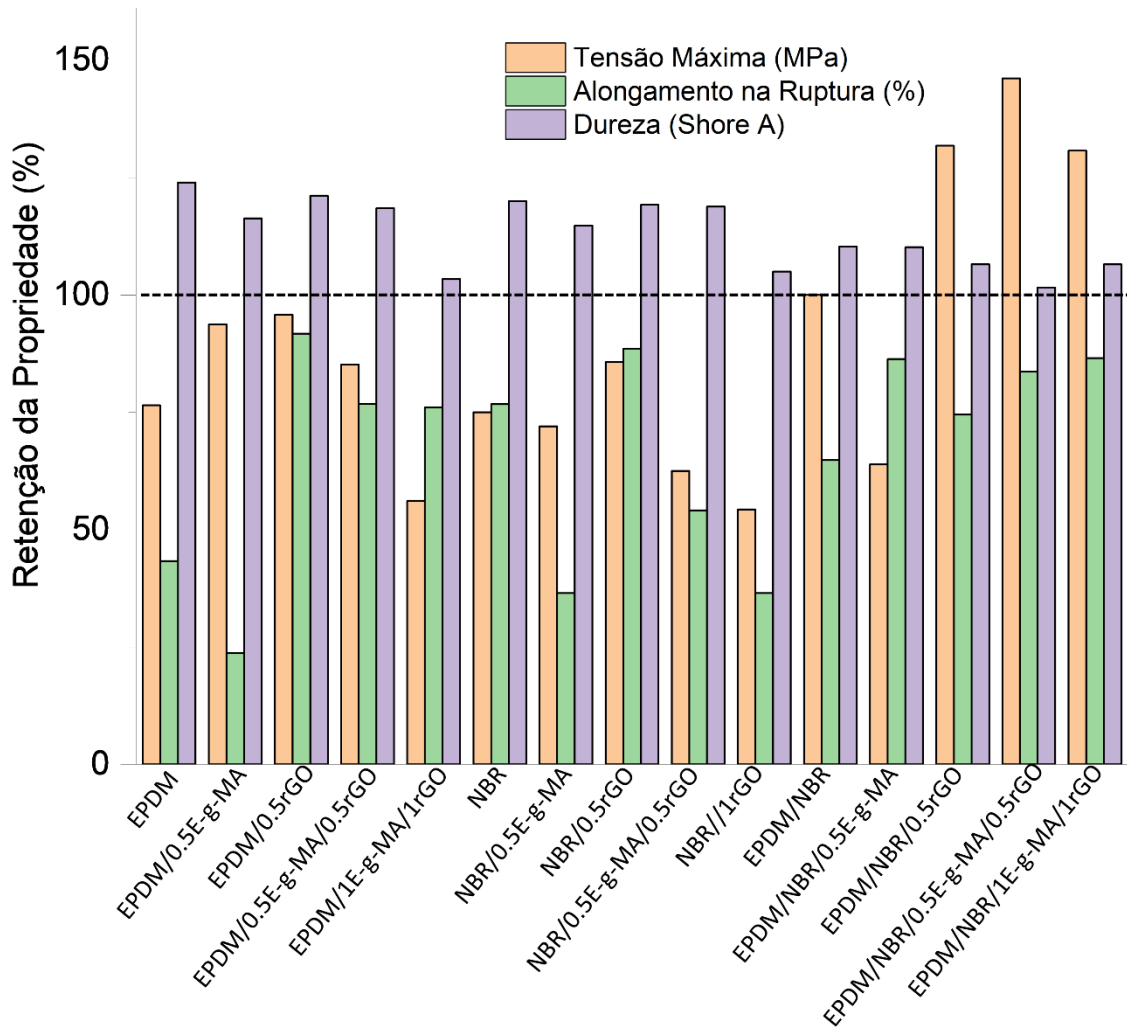


Figura 20: Resultados do ensaio de tração das amostras de EPDM, NBR e blendas após o envelhecimento acelerado.

Com relação a dureza (Figura 20), observou-se que houve retenção para todas as amostras avaliadas. De acordo com Brown e Soulagnet [91] a dureza é essencialmente uma medida do módulo e reflete o resultado líquido das reações de reticulação e cisão que ocorrem durante o envelhecimento.

## 5. CONCLUSÃO

A partir dos resultados apresentados neste trabalho observou-se que os parâmetros de cura, resistência a tração, dureza, resistência química e propriedades de envelhecimento dos elastômeros e da blenda foram influenciados pela presença do rGO e do agente compatibilizante.

A redução no tempo de cura das amostras preparadas, assim como o aumento na resistência à tração, indica que o rGO não apenas aprimora as propriedades mecânicas, mas também desempenha um papel crucial como ativador do processo de vulcanização. Sendo assim, um aumento de 138% foi alcançado na tensão máxima, com a adição de 1 phr de rGO e agente compatibilizante para amostra de EPDM e de 80% para a blenda, nas mesmas concentrações. O aumento na dureza seguiu uma tendência semelhante, com um incremento de 20% para a amostra de NBR.

O aumento da interação química ocasionada pelo agente compatibilizante promoveu efeitos na distribuição das partículas de rGO e na miscibilidade da blenda (70/30) de EPDM e NBR. Este efeito foi observado nas micrografias de MEV, com superfícies mais uniformes, além do aumento na resistência a tração, principalmente após o processo de envelhecimento, evidenciando uma maior durabilidade e estabilidade do material ao longo do tempo.


Nos ensaios de resistência química, observou-se que, durante a exposição à propanona, a blenda apresentou uma diminuição na variação de volume, sendo mais evidenciado quando maiores concentrações (1 phr) de agente compatibilizante e rGO foram utilizados, evidenciando a maior miscibilidade da NBR com o EPDM. Já na exposição ao óleo combustível, devido à maior proporção de EPDM (70/30), não foi registrada uma redução significativa na variação de volume.

Portanto, os resultados obtidos indicam que é possível alcançar desempenhos satisfatórios para os elastômeros EPDM e NBR, bem como para sua blenda (70/30), utilizando rGO e a presença do agente compatibilizante com anidrido maleico. Isso amplia o leque de aplicações para esses elastômeros, até mesmo em aplicações que era limitadas pelas propriedades mecânicas, como na indústria automotiva, naval, e até mesmo aeroespacial.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Sartori CdML. Efeito do teor de dieno na cura da borracha etileno-propileno-dieno (EPDM): ênfase na fabricação de gaxetas para trocadores de calor. (Dissertação) Universidade Estadual Paulista (Unesp) **2020**.
2. Liu Q; Li J; Jiang Y; Cong C; Xu L; Zhang Y, et al. Effect of crosslinked structure on the chemical degradation of EPDM rubber in an acidic environment. *Polymer Degradation and Stability*, **2021**, 185, 109475.
3. Salimi A; Abbassi-Sourki F; Karrabi M.Reza Ghoreishy MH. Investigation on viscoelastic behavior of virgin EPDM/ reclaimed rubber blends using Generalized Maxwell Model (GMM). *Polymer Testing*, **2021**, 93, 106989.
4. Nihmath A.Ramesan MT. Development of novel elastomeric blends derived from chlorinated nitrile rubber and chlorinated ethylene propylene diene rubber. *Polymer Testing*, **2020**, 89, 106728.
5. Ghosh R.Kalita H. One-step facile and novel method for the growth of vertical graphene oxide and its potential application in infrared sensing. *Carbon Trends*, **2022**, 9, 100198.
6. Chen J; Li Y; Huang L; Li C.Shi G. High-yield preparation of graphene oxide from small graphite flakes via an improved Hummers method with a simple purification process. *Carbon*, **2015**, 81, 826.
7. FARIA, Géssica Seara et al. Produção e caracterização de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido com diferentes tempos de oxidação. *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 22, p. 4, n. Suppl 1, **2017**.
8. ZARBIN, Aldo JG; OLIVEIRA, Marcela M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo Vadis?. *Química Nova*, v. 36, p. 1533-1539, **2013**.
9. Mensah B; Kang SI; Wang W.Nah C. Effect of graphene on polar and nonpolar rubber matrices. *Mechanics of Advanced Materials and Modern Processes*, **2018**.
10. Jeong S; Yang S; Kim BG; Lee HJ; Bae JJ; Kim JH, et al. Highly conductive quasi-defect-free reduced graphene oxide for qualitative scalable production. *Carbon*, **2023**, 203, 221.
11. Rucigaj A; Connell JG; Dular M.Genorio B. Influence of the ultrasound cavitation intensity on reduced graphene oxide functionalization. *Ultrason Sonochem*, p. 3, **2022**, 90.
12. Paran SMR; Naderi G; Javadi F; Shemshadi R.Saeb MR. Experimental and theoretical analyses on mechanical properties and stiffness of hybrid graphene/graphene oxide reinforced EPDM/NBR nanocomposites. *Materials Today Communications*, **2020**, 22, 100763.
13. Tajamul Basha SK; Divya R; Menon AU; Ashok N.Balachandran M. Cure and Degradation Kinetics of Sulfur Cured Nanocomposites of EPDM-NBR Rubber Blends. *Materials Today: Proceedings*, **2018**, 5, 23586.
14. Liu J; Li X; Xu L.Zhang P. Investigation of aging behavior and mechanism of nitrile-butadiene rubber (NBR) in the accelerated thermal aging environment. *Polymer Testing*, **2016**, 54, 59.
15. Cremonini MB.Gasparotto AMS. PROCESSAMENTO DE ELASTÔMEROS EM UMA INDÚSTRIA DE ARTEFATOS DE BORRACHA (Artigo) **2019**.
16. Andrezzo C; Silva DC; Sellin N; de Oliveira A.de Sá Cavalcanti ALMJMS. DESENVOLVIMENTO DE MATERIAL COM RESÍDUOS DE ELASTÔMEROS: DEVELOPMENT OF A MATERIAL WITH ELASTOMER WASTE. p. 79-90, **2023**.

17. Akay M. Introduction to polymer science and technology: Bookboon; **2012**.
18. CANEVAROLO JJCJEA. SV Ciência dos Polímeros 2ª Edição" Sebastião V. **2006**.
19. Restrepo-Zapata NC; Osswald TA.Hernández-Ortiz JP. Vulcanization of EPDM rubber compounds with and without blowing agents: Identification of reaction events and TTT-diagram using DSC data. Polymer Engineering & Science, **2015**, 55, 2073.
20. Odian G. Principles of polymerization: John Wiley & Sons; **2004**.
21. LUNA, Carlos Bruno Barreto et al. Desenvolvimento de blendas poliméricas visando a tenacificação dos polímeros: uma revisão. Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, v. 36, n. 1, p. 67-80, **2015**.
22. Dick JS.Rader CP. Raw materials supply chain for rubber products: overview of the global use of raw materials, polymers, compounding ingredients, and chemical intermediates. **2014**.
23. De França Nogueira R; Cordeiro SA; Leite AMP.da Silva Binoti MLMJN. Mercado de borracha natural e viabilidade econômica do cultivo da seringueira no Brasil. Nativa, v. 3, n. 2, p. 143-149, **2015**.
24. De SK.White JR. Rubber technologist's handbook: iSmithers Rapra Publishing; **2001**.
25. Avalos B; Mendoza P; Ortiz C.Ramos VJMPS. Effect of the ethylene content on the properties m-polypropylene/EPDM blends. MOJ Polym. Sci, v. 1, n. 1, p. 5-9, **2017**.
26. Damazio D; Dutra RdCL; Diniz MF.Mattos EdCJP. Determinação por FT-IR de transmissão e reflexão (UATR) de etileno e propileno em EPDM. Polímeros, v. 24, p. 703-710, **2014**.
27. Carraher Jr CE. Carraher's polymer chemistry: CRC press; **2017**.
28. GRISON, E. C.; BECKER, EMILTON; SARTORI, A. Borrachas e seus aditivos, componentes, influências e segredos. Porto Alegre: Ed. Letra & Vida, **2010**.
29. Bhatia S.Goel A. Rubber Technology: Two Volume Set: Woodhead Publishing India PVT. Limited; **2019**.
30. Gao Z; Molnar A.Eisenberg A. Blend compatibilization. Ionomers: Synthesis, structure, properties and applications: Springer; **1997**.
31. Munaro MJUFdP. Desenvolvimento de blendas de polietileno com desempenho aperfeiçoado para utilização no setor elétrico. (artigo) **2007**,
32. Silva PAd; Jacobi MAM; Santos KSd; Oliveira RVBd; Mauler RS.Barbosa RVJP. Efeito do SBS epoxidado como um agente compatibilizante para obtenção de nanocompósitos de SBS/argila cloisite 10A. **Polímeros**, v. 24, p. 129-136, **2014**.
33. Pittol LC. Funcionalização do compósito PP/EPDM/Talco com polipropileno graftizado com anidrido maleico para promover adesão em substratos polares. (Dissertação) **2016**.
34. Luna CBB; Silva DFd; Araújo EM; Melo TJAd.Oliveira ADdJM. Efeito dos agentes de compatibilização SBS e SEBS-MA no desempenho de misturas de poliestireno/resíduo de borracha de SBR. Matéria (Rio de Janeiro), v. 21, n. 03, p. 632-646, **2016**.
35. Braga FC; Oliveira MG.Furtado CRJP. Influência do teor de polipropileno modificado com anidrido maleico nas propriedades do nanocompósito PP/EPDM/argila organofílica. Polímeros, v. 22, p. 267-272, **2012**.

36. Barros NGd. Óxido de grafeno: estratégias de síntese e de redução e sua incorporação em compostos de EPDM: Universidade de São Paulo; **2022**.
37. Domingues SH. Filmes finos, transparentes e condutores baseados em grafeno. Filmes finos, transparentes e condutores baseados em grafeno, 118 f. Tese (Doutorado em Química) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, **2013**.
38. Yan Q-L; Gozin M; Zhao F-Q; Cohen A.Pang S-PJN. Highly energetic compositions based on functionalized carbon nanomaterials, *Nanoscale*, v. 8, n. 9, p. 4799-4851, **2016**.
39. Lin Y-M; Dimitrakopoulos C; Jenkins KA; Farmer DB; Chiu H-Y; Grill A, et al. 100-GHz transistors from wafer-scale epitaxial graphene, *Science*, v. 327, n. 5966, p. 662-662, **2010**.
40. G. Nassef B; A. Nassef G.A. Daha M. Graphene and Its Industrial Applications  A Review. *International Journal of Materials Engineering*, **2020**, 10, 1.
41. Novoselov KS; Jiang D; Schedin F; Booth T; Khotkevich V; Morozov S, et al. Two-dimensional atomic crystals. **2005**, 102.
42. Stankovich S; Dikin DA; Dommett GH; Kohlhaas KM; Zimney EJ; Stach EA, et al. Graphene-based composite materials. *Nature*, **2006**, 442.
43. Simon DA; Bischoff E; Buonocore GG; Cerruti P; Raucci MG; Xia H, et al. Graphene-based masterbatch obtained via modified polyvinyl alcohol liquid-shear exfoliation and its application in enhanced polymer composites. *Materials e Design*, **2017**, 134.
44. Gonzaga Neto AC. Avaliação do mecanismo de vulcanização de compostos de EPDM com e sem adição de nanopartículas de óxido de grafeno: Universidade de São Paulo; **2021**.
45. Kim H; Abdala AA.Macosko CW. Graphene/Polymer Nanocomposites. *Macromolecules*, **2010**, 43, 6515.
46. Hontoria-Lucas C; López-Peinado AJ; López-González JdD; Rojas-Cervantes ML.Martín-Aranda RM. Study of oxygen-containing groups in a series of graphite oxides: Physical and chemical characterization. *Carbon*, **1995**, 33, 1585.
47. Agarwal V.Zetterlund PB. Strategies for reduction of graphene oxide – A comprehensive review. *Chemical Engineering Journal*, **2021**, 405, 127018.
48. Aliyev E; Filiz V; Khan MM; Lee YJ; Abetz C.Abetz V. Structural Characterization of Graphene Oxide: Surface Functional Groups and Fractionated Oxidative Debris. *Nanomaterials (Basel)*, v. 9, n. 8, p. 1180, **2019**.
49. Hou Y; Lv S; Liu L.Liu XJCI. High-quality preparation of graphene oxide via the Hummers' method: understanding the roles of the intercalator, oxidant, and graphite particle size. *Ceramics International*, v. 46, n. 2, p. 2392-2402, **2020**.
50. DIMIEV, Ayrat M.; TOUR, James M. Mechanism of graphene oxide formation. **ACS nano**, v. 8, n. 3, p. 3060-3068, **2014**.
51. Botas C; Álvarez P; Blanco C; Santamaría R; Granda M; Gutiérrez MD, et al. Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation–reduction of graphite oxide. *Carbon*, v. 52, p. 476-485, **2013**.
52. Yang Y; Chen L; Li DY; Yi RB; Mo JW; Wu MH, et al. Controllable reduction of graphene oxide by electron-beam irradiation. *RSC advances*, v. 9, n. 7, p. 3597-3604, **2019**.

53. Ren PG; Yan DX; Ji X; Chen T.Li ZM. Temperature dependence of graphene oxide reduced by hydrazine hydrate. *Nanotechnology*, v. 22, n. 5, **2011**.
54. Poorali M-S.Bagheri-Mohagheghi M-MJJoMSMiE. Comparison of chemical and physical reduction methods to prepare layered graphene by graphene oxide: optimization of the structural properties and tuning of energy band gap. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 27, p. 260-271, **2016**.
55. Gao W; Alemany LB; Ci L.Ajayan PM. New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nature chemistry*, v. 1, n. 5, p. 403-408, **2009**.
56. Kuilla T; Bhadra S; Yao D; Kim NH; Bose S.Lee JH. Recent advances in graphene based polymer composites. *Progress in Polymer Science*, **2010**, 35, 1350.
57. Shahriary L.Athawale AAJBoMS. Synthesis of graphene using gamma radiations. *Bulletin of Materials Science*, v. 38, p. 739-745, **2015**.
58. Ershov BGJRCr. Kinetics, mechanism and intermediates of some radiation-induced reactions in aqueous solutions. *Russian chemical reviews*, v. 73, n. 1, p. 101-113, **2004**.
59. Moura LNd. Estudo de um método simples para produção de nanocompósitos de grafeno multicamadas no poliestireno-bloco-polibutadieno-bloco-poliestireno: Universidade de São Paulo; **2019**.
60. Easterbrook E.Allen R. Ethylene-propylene rubber. *Rubber technology*: Springer; **1987**.
61. Li Y; Wang Q.Wang S. A review on enhancement of mechanical and tribological properties of polymer composites reinforced by carbon nanotubes and graphene sheet: Molecular dynamics simulations. *Composites Part B: Engineering*, **2019**, 160, 348.
62. Li H; Chen W; Xu J; Li J; Gan L; Chu X, et al. Enhanced thermal conductivity by combined fillers in polymer composites. *Thermochimica Acta*, **2019**, 676, 198.
63. Lu X; Yvonnet J; Detrez F.Bai J. Multiscale modeling of nonlinear electric conductivity in graphene-reinforced nanocomposites taking into account tunnelling effect. *Journal of Computational Physics*, **2017**, 337, 116.
64. Azeem M; Jan R; Farrukh S.Hussain A. Improving gas barrier properties with boron nitride nanosheets in polymer-composites. *Results in Physics*, **2019**, 12, 1535.
65. Bhowmick AK. *Current topics in elastomers research*: CRC press; **2008**.
66. Crosby AJ.Lee JY. Polymer Nanocomposites: The “Nano” Effect on Mechanical Properties. *Polymer Reviews*, **2007**, 47, 217.
67. Putz KW; Palmeri MJ; Cohn RB; Andrews R.Brinson LCJM. Effect of cross-link density on interphase creation in polymer nanocomposites. **2008**, 41,
68. Pitsa D.Danikas MG. Interfaces Features in Polymer Nanocomposites: A Review of Proposed Models. *Nano*, **2012**, 06, 497.
69. Das RS; Lingait D; Gaharwar SS; Kumar A; Gokhale SJJOP.Chemistry PA. Green synthesis of reduced graphene oxide with multiple environmental applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 444, p. 115021, **2023**.
70. Alam SN; Sharma N.Kumar LJG. Synthesis of graphene oxide (GO) by modified hummers method and its thermal reduction to obtain reduced graphene oxide (rGO). *Graphene*, v. 6, n. 01, p. 1, **2017**.

71. Hoikkanen M; Poikelispää M; Das A; Honkanen M; Dierkes W.Vuorinen J. Effect of multiwalled carbon nanotubes on the properties of EPDM/NBR dissimilar elastomer blends. *Polymer-plastics technology and engineering*, p. 402-410, **2015**.
72. Wu J; Xing W; Huang G; Li H; Tang M; Wu S, et al. Vulcanization kinetics of graphene/natural rubber nanocomposites. *Polymer*, v. 54, n. 13, p. 3314-3323, **2013**.
73. Azizli MJ; Barghamadi M; Rezaeeparto K; Mokhtary M.Parham S. Compatibility, mechanical and rheological properties of hybrid rubber NR/EPDM-g-MA/EPDM/graphene oxide nanocomposites: Theoretical and experimental analyses. *Composites Communications*, **2020**, 22, 100442.
74. Jovanović V; Samaržija-Jovanović S; Budinski-Simendić J; Marković G.Marinović-Cincović MJCPBE. Composites based on carbon black reinforced NBR/EPDM rubber blends. **2013**, 45.
75. CORAN, A. Y. Vulcanization. Part VII. Kinetics of sulfur vulcanization of natural rubber in presence of delayed-action accelerators. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 38, n. 1, p. 1-14, **1965**.
76. Dhanasekar S; Baskar S.Vishvanathperumal S. Halloysite Nanotubes Effect on Cure and Mechanical Properties of EPDM/NBR Nanocomposites. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, v. 33, n. 10, p. 3208-3220, **2023**.
77. Allahbakhsh A; Mazinani S; Kalae MR.Sharif F. Cure kinetics and chemorheology of EPDM/graphene oxide nanocomposites. *Thermochimica Acta*, **2013**, 563, 22.
78. Chua CK.Pumera M. Reduction of graphene oxide with substituted borohydrides. *J Mater Chem A*, **2013**, 1, 1892.
79. Azizi S; Momen G; Ouellet-Plamondon C.David E. Performance improvement of EPDM and EPDM/Silicone rubber composites using modified fumed silica, titanium dioxide and graphene additives. *Polymer Testing*, **2020**, 84, 106281.
80. Ahmadi SJ; Huang Y; Li WJCs.technology. Fabrication and physical properties of EPDM–organoclay nanocomposites. *Composites science and technology*, v. 65, n. 7-8, p. 1069-1076, **2005**.
81. George K; Biswal M; Mohanty S; Nayak SK.Panda BPJMTP. Nanosilica filled EPDM/Kevlar fiber hybrid nanocomposites: Mechanical and thermal properties. *Materials Today: Proceedings*, v. 41, p. 983-986, **2021**.
82. Paran SMR; Naderi G; Mirzaee M; Ghoreishy MHR; Włoch M; Esmaeili A, et al. Microstructure–properties relationship in ethylene-propylene diene monomer (EPDM)/nitrile butadiene rubber (NBR)/halloysite nanotubes (HNTs) nanocomposites. **2023**,
83. Yuan Z; Li W; Li C.Ye L. Construction of multiple crosslinking networks in EPDM rubber: Synergistic reinforcing effect of graphene-zinc dimethacrylate on EPDM and improvement mechanism of sealing resilience. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **2019**, 121, 254.
84. Oliveira MG.Soares BG. Influência do sistema de vulcanização nas propriedades da mistura NBR/EPDM. *Polímeros*, v. 12, p. 11-19, **2002**.
85. Iqbal SS; Iqbal N; Jamil T; Bashir A.Khan ZMJJoAPS. Tailoring in thermomechanical properties of ethylene propylene diene monomer elastomer

with silane functionalized multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 133, n. 12, **2016**.

86. Zheng H; Zhang Y; Peng Z.Zhang YJPT. Influence of clay modification on the structure and mechanical properties of EPDM/montmorillonite nanocomposites. *Polymer Testing*, v. 23, n. 2, p. 217-223, **2004**.

87. Ambilkar SC; Kapgate BP; Das A; Mandal S; Maji PK; Singh S, et al. Precise role of zirconia to boost up the mechanical, thermal, viscoelastic, dielectric, and chemical resistance properties of natural rubber-nitrile rubber blend. *European Polymer Journal*, **2023**, 194, 112163.

88. Aung QL; Chow WS; Yong YP.Lam CN. Nanokaolin reinforced carboxylated nitrile butadiene rubber/polyurethane blend-based latex with enhanced tensile properties and chemical resistance. *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*, **2023**, 39, 281.

89. Karzov I; Nashchokin A; Tikhonov N; Kalugin D.Malakho A. Data on compressibility of NBR samples with various cross-linking degree and zinc oxide content immersed in gasoline and oil. *Data in Brief*, v. 30, p. 105470, **2020**.

90. Garbarczyk M; Kuhn W; Klinowski J.Jurga SJP. Characterization of aged nitrile rubber elastomers by NMR spectroscopy and microimaging. *Polymer*, v. 43, n. 11, p. 3169-3172, **2002**.

91. Brown R.Soulagnet GJPt. Microhardness profiles on aged rubber compounds. *Polymer testing*, v. 20, n. 3, p. 295-303, **2001**.