

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**  
**COORDENADORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA**  
**DOS MATERIAIS**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSIÇÕES**  
**ELASTOMÉRICOS DE EPDM COM REDUÇÃO NO TEOR DE ÓXIDO**  
**DE ZINCO**

ANGELA ARTINI GUJEL

CAXIAS DO SUL, 2016.

ANGELA ARTINI GUJEL

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSIÇÕES ELASTOMÉRICOS  
DE EPDM COM REDUÇÃO NO TEOR DE ÓXIDO DE ZINCO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção do grau de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais, com a orientação da Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Janaina da Silva Crespo

CAXIAS DO SUL, 2016.

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

G969d Gujel, Angela Artini, 1983-  
Desenvolvimento e caracterização de composições elastoméricas de  
EPDM com redução no teor de óxido de zinco / Angela Artini Gujel. –  
2016.  
xviii, 140 f. : il. ; 30 cm

Apresenta bibliografia.

Tese (Doutorado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016.

Orientadora: Profa. Dra. Janaina da Silva Crespo.

1. Zinco. 2. Elastômero. 3. Meio ambiente. 4. Ciência dos materiais.  
I. Título.

CDU 2. ed.: 546.47

Índice para o catálogo sistemático:

1. Zinco	546.47
2. Elastômeros	678.074
3. Meio ambiente	502
4. Ciência dos materiais	620.1

Catálogo na fonte elaborada pela bibliotecária  
Carolina Machado Quadros – CRB 10/2236.

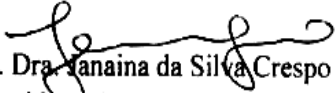
**ANGELA ARTINI GUJEL**

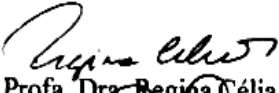
"Desenvolvimento e caracterização de composições elastoméricas de EPDM com redução no teor de óxido de zinco."

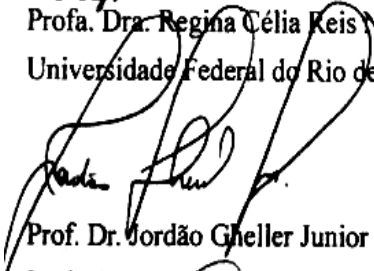
Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Caxias do Sul, 29 de fevereiro de 2016.


Banca Examinadora:

  
Prof. Dra. Janaina da Silva Crespo (orientadora)  
Universidade de Caxias do Sul

  
Prof. Dra. Regina Célia Reis Nunes  
Universidade Federal do Rio de Janeiro

  
Prof. Dr. Jordão Gheller Junior  
Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Polímeros

  
Prof. Dra. Mára Zeni Andrade  
Universidade de Caxias do Sul

  
Prof. Dra. Fernanda Frindade Gonzalez Dias  
Universidade de Caxias do Sul

## TRABALHOS REALIZADOS

### 1) Artigos Publicados

**Periódico:** Material and Design, 2014; 53: 1112 - 1118.

**Título:** Development of bus body rubber profiles with additives from renewable sources: Part I – Additives characterization and processing and cure properties of elastomeric compositions.

**Autores:** Angela A. Gujel, Marina Bandeira, Viviane D. Veiga, Marcelo Giovanela, Larissa N. Carli, Raquel S. Mauler, Rosmary N. Brandalise e Janaina S. Crespo.

**Periódico:** Material and Design, 2014; 53: 1119 - 1123.

**Título:** Development of bus body rubber profiles with additives from renewable sources: Part II – Chemical, physical–mechanical and aging characterization of elastomeric compositions.

**Autores:** Angela A. Gujel, Marina Bandeira, Marcelo Giovanela, Larissa N. Carli, Rosmary N. Brandalise e Janaina S. Crespo.

### 2) Artigos Submetidos

**Periódico:** Express Polymer Letters

**Título:** Development of bus body rubber profile with low zinc oxide content: Characterization of ZnO, processing, cure and physical-mechanical properties of elastomeric compositions.

**Autores:** Angela A. Gujel, Marina Bandeira, Daniele Perondi, Régis Guegan, Marcelo Giovanela e Janaina S. Crespo.

### 3) Artigos apresentados em congressos

**Congresso:** 15º Congresso Brasileiro da Tecnologia da Borracha - 2014

**Título:** Redução de óxido de zinco em compostos de EPDM: Efeito nas propriedades físico-mecânicas

**Autores:** Angela A. Gujel, Marina Bandeira, Marcelo Giovanela e Janaina S. Crespo.

**Congresso:** 4º Congresso Internacional de Tecnologia para o meio ambiente - 2014

**Título:** Caracterização de compostos elastoméricos contendo aditivos de fonte renovável.

**Autores:** Angela A. Gujel, Marina Bandeira, Marcelo Giovanela, Rosmary N. Brandalise e Janaina S. Crespo.

**Congresso:** XIV Simpósio Latino Americano de Polímeros – SLAP 2014.

**Título:** Desenvolvimento de compostos elastoméricos de EPDM com menor teor de óxido de zinco.

**Autores:** Angela A. Gujel, Marina Bandeira, Marcelo Giovanela, e Janaina S. Crespo.

*“Valeu a pena? Tudo vale a pena  
Se a alma não é pequena.”  
(Fernando Pessoa)*

*“Se o dinheiro for a sua esperança de independência,  
você jamais a terá. A única segurança verdadeira consiste  
numa reserva de sabedoria, de experiência e de  
competência.”  
(Henry Ford)*

## AGRADECIMENTOS

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul pela possibilidade de execução desse trabalho.

À minha orientadora, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Janaina da Silva Crespo, pela orientação e por confiar em mim.

À Margarida Henz Borges, pelo carinho, amizade, atenção e ajuda em todos os momentos.

À Marina Bandeira, pela valiosa amizade, pelo inestimável apoio na realização das misturas e ensaios mecânicos e de caracterização de todas as composições desta pesquisa.

À empresa Ciaflex Indústria de Elastômeros Ltda., em especial ao seu Diretor Técnico João Lanzarin, pela doação das matérias primas de consumo para esta pesquisa.

Ao Matheus Poletto, pela amizade, pelos ensinamentos nas caracterizações e tratamentos dos resultados de cinética de degradação.

À Daniele Perondi, pela amizade, pelos papos no ônibus, no almoço e café na universidade, além de todos os ensinamentos sobre a análise de BET e cinética de degradação.

À empresa PCR Artefatos de Borracha Ltda., em especial aos diretores Adilson e Pedro Rigo, pelo processamento de todo o material a ser pesquisado nesta tese.

À Auriquímica Ltda., pela doação dos nano óxidos de zinco (ZnO 30 e ZnO 40) utilizados nessa Tese.

Ao meu esposo, Cláudio Francisco Possa, e aos meus pais, Leda Artini Gujel e Osvaldo Gujel, pelo amor, paciência e apoio incondicional.

Enfim, a todos que direta ou indiretamente auxiliaram na realização deste trabalho.



## SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS .....	x
ÍNDICE DE TABELAS .....	xiii
SIGLAS E ABREVIATURAS .....	xiv
RESUMO .....	xvii
ABSTRACT .....	xviii
1 INTRODUÇÃO.....	19
1.1 Objetivos.....	20
1.1.1 <i>Objetivos gerais</i> .....	20
1.1.3 <i>Objetivos específicos</i> .....	21
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	22
2.1 Formulações elastoméricas .....	22
2.2 Elastômeros.....	24
2.2.1 <i>Terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM)</i> .....	25
2.3 Ativadores do processo de vulcanização .....	27
2.3.1 <i>Redução do teor de ZnO em formulações elastoméricas</i> .....	29
2.4 Processo de vulcanização.....	31
2.4.1 <i>Vulcanização com enxofre sem aceleradores e ZnO</i> .....	37
2.4.2 <i>Vulcanização com enxofre e aceleradores sem ZnO</i> .....	39
2.4.3 <i>Influência do ZnO no mecanismo de vulcanização</i> .....	42
2.4.4 <i>Efeitos da vulcanização nas propriedades dos compostos finais</i> .....	47
2.5 Processo de adsorção .....	49
2.5.1 <i>Isotermas de adsorção</i> .....	51
2.5.2 <i>Histerese de adsorção</i> .....	58
2.6 Processo de degradação térmica de polímeros .....	59
2.6.1 <i>Cinética de degradação</i> .....	61
2.6.2 <i>Métodos de ajustes para determinação dos mecanismos de degradação</i> .....	64
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	67
3.1 Materiais utilizados.....	67
3.2 Caracterização dos óxidos de zinco (sZnO, ZnO 30 e ZnO 40) .....	68
3.2.1 <i>Área superficial e distribuição do tamanho de poros</i> .....	68
3.2.2 <i>Distribuição do tamanho de partículas</i> .....	69

3.2.3	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i> .....	69
3.2.4	<i>Difração de raios X (DRX)</i> .....	69
3.2.5	<i>Espectrometria de absorção atômica</i> .....	69
3.3	Desenvolvimento das misturas .....	70
3.4	Caracterização das formulações.....	71
3.4.1	<i>Reometria de cura</i> .....	71
3.4.2	<i>Viscosidade Mooney</i> .....	73
3.4.4	<i>Analizador de processamento de borracha (RPA)</i> .....	73
3.5	Confecção dos corpos de prova .....	74
3.6	Caracterização das composições.....	75
3.6.1	<i>Densidade</i> .....	75
3.6.2	<i>Densidade de ligações cruzadas</i> .....	75
3.6.3	<i>Dureza</i> .....	76
3.6.4	<i>Resistência à tração</i> .....	77
3.6.5	<i>Resistência ao rasgamento</i> .....	77
3.6.6	<i>Resistência à abrasão</i> .....	77
3.6.7	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i> .....	78
3.7	Envelhecimento acelerado em estufa.....	78
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	80
4.1	Caracterização dos óxidos de zinco (sZnO, ZnO 30 e ZnO 40) .....	80
4.1.1	<i>Área superficial e distribuição do tamanho de poros</i> .....	80
4.1.2	<i>Distribuição do tamanho de partícula</i> .....	83
4.1.3	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG)</i> .....	84
4.1.4	<i>Difração de raios X (DRX)</i> .....	87
4.1.5	<i>Espectrometria de absorção atômica (AAS)</i> .....	89
4.2	Caracterização das misturas não vulcanizadas .....	90
4.2.1	<i>Viscosidade mooney</i> .....	90
4.2.2	<i>Analizador de processamento de borracha (RPA)</i> .....	91
4.2.3	<i>Reometria de cura</i> .....	93
4.3	Caracterização das composições vulcanizadas .....	95
4.3.1	<i>Densidade</i> .....	95
4.3.2	<i>Densidade de ligações cruzadas</i> .....	96
4.3.3	<i>Dureza</i> .....	97
4.3.4	<i>Resistência à tração</i> .....	98

4.3.5 Resistência ao rasgamento.....	102
4.3.6 Resistência à abrasão.....	103
4.3.7 Microscopia eletrônica de varredura .....	104
4.4 Envelhecimento acelerado em estufa.....	106
4.5 Análise de liberação de Zn em água .....	110
4.6 Determinação dos parâmetros cinéticos de degradação.....	111
4.6.1 Determinação dos mecanismos de degradação .....	123
5 CONCLUSÕES .....	127
6 REFERÊNCIAS .....	128

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Unidade de repetição do terpolímero de etileno, propileno, dieno (EPDM) .....	26
Figura 2: Reação entre ZnO e ácido esteárico formando estearato de zinco.....	28
Figura 3: Representação da formação de ligações cruzadas.....	32
Figura 4: Tipo de ligações estabelecidas no processo de vulcanização .....	35
Figura 6: Curva com as etapas de um processo de vulcanização .....	36
Figura 5: Resumo das etapas de vulcanização com aceleradores e enxofre.....	36
Figura 7: Mecanismo de vulcanização sem aceleradores via radical livre.....	37
Figura 8: Mecanismo iônico de vulcanização sem aceleradores orgânicos .....	38
Figura 9: Mecanismo de reação do TBBS e enxofre sem a presença de ZnO .....	39
Figura 10: Estruturas de ressonância do radical formado a partir do acelerador .....	40
Figura 11: Reação da amina com enxofre .....	40
Figura 12: Reação de ligações cruzadas x formação precursor de ligações cruzadas .....	41
Figura 13: Formação do precursor de ligações cruzadas.....	41
Figura 14: Formação das ligações cruzadas .....	41
Figura 15: Mecanismo iônico de formação do precursor de ligação cruzada .....	42
Figura 16: Mecanismo iônico de formação das ligações cruzadas.....	42
Figura 17: Interação entre acelerador e ZnO. ....	43
Figura 18: Formação do polissulfídico MBTS mediante complexo de Zn .....	44
Figura 19: Complexo com Zn – estrutura tipo II.....	44
Figura 20: Complexo de zinco estabilizado por ligantes - estrutura tipo III. ....	44
Figura 21: Complexo de Zn e S estabilizado por ligantes – estrutura tipo IV .....	45
Figura 22: Reação entre MBT e ZnO. ....	45
Figura 23: Formação do precursor de ligações cruzadas via mecanismo envolvendo anel com seis membros em estado de transição (R-H = cadeia borracha) .....	46
Figura 24: Quebra do precursor de ligação cruzada: (a) sem ZnO (b) com ZnO.....	46
Figura 25: Propriedades do vulcanizado em função da densidade de ligações cruzadas .....	47
Figura 26: Dependência da densidade de ligação cruzada com a temperatura .....	48
Figura 27: Tipos de Isotermas de Adsorção. ....	52
Figura 28: Curva típica obtida no ensaio de BET .....	55
Figura 29: Classificação das histereses segundo a IUPAC. ....	59
Figura 30: Incorporação dos óxidos de zinco no misturador de rolos de laboratório. ....	71

Figura 31: Representação esquemática de uma curva reométrica: torque versus tempo .....	72
Figura 32: Balança Termogravimétrica utilizada nos ensaios .....	79
Figura 33: Isoterma de adsorção de N <sub>2</sub> para sZnO .....	80
Figura 34: Isoterma de adsorção de N <sub>2</sub> para ZnO 30. ....	81
Figura 35: Isoterma de adsorção de N <sub>2</sub> para ZnO 40.....	81
Figura 36: Distribuição do tamanho de partícula para sZnO, ZnO 30 e ZnO 40. ....	83
Figura 37: Imagens das nanopartículas de sZnO – ampliação de 150 kx (a) e 250 kx (b).....	84
Figura 38: Aglomerados de sZnO – ampliação de 10 kx. ....	85
Figura 39: Histograma de sZnO a partir das imagens de MEV-FEG.....	85
Figura 40: Imagens de MEV-FEG das nanopartículas de ZnO 30 e ZnO 40.....	86
Figura 41: Histogramas de ZnO 30 (a) e ZnO 40 (b) a partir das imagens de MEV-FEG. ....	87
Figura 42: Difractogramas de raios X para sZnO, ZnO 30 e ZnO 40. ....	88
Figura 43: Efeito Payne das composições com sZnO, ZnO 30 e ZnO 40.....	91
Figura 44: Densidade de ligações cruzadas das composições elastoméricas desenvolvidas. ..	97
Figura 45: Tensão na ruptura, alongamento na ruptura e módulo a 100% para os compostos com sZnO. ....	99
Figura 46: Tensão na ruptura, alongamento na ruptura e módulo a 100% para os compostos com ZnO 30.....	100
Figura 47: Tensão na ruptura, alongamento na ruptura e módulo a 100% para os compostos com ZnO 40.....	100
Figura 48: Comparação das propriedades mecânicas das composições desenvolvidas com mesmo teor de Zn. ....	101
Figura 49: Resistência ao rasgamento para as composições desenvolvidos com sZnO, ZnO 30, ZnO 40 e Branco. ....	102
Figura 50: Perda por abrasão para as composições desenvolvidos com sZnO, ZnO 30, ZnO 40 e Branco.....	103
Figura 51: Micrografia de MEV-FEG para as composições de sZnO 4 phr (a), ZnO 30 2 phr (b) e ZnO 40 2 phr (c).....	104
Figura 52: Imagens de MEV-FEG (a,c,e) e EDS (b,d,f) para as composições desenvolvidas. ....	105
Figura 53: Retenção percentual das propriedades mecânicas das composições desenvolvidas com sZnO após envelhecimento acelerado em estufa. ....	107
Figura 54: Retenção percentual das propriedades mecânicas das composições desenvolvidas com ZnO 30 após envelhecimento acelerado em estufa.....	108

Figura 55: Retenção percentual das propriedades mecânicas das composições desenvolvidas com ZnO 40 após envelhecimento acelerado em estufa.....	108
Figura 56: Comparativo do % de retenção das propriedades físicas para composições com o mesmo teor em massa de Zn.....	109
Figura 57: % de Zn liberado em água para composições com sZnO, ZnO 30 e ZnO 40.....	110
Figura 58: Curvas de (a) TGA e (b) DTG para a composição com sZnO 4 phr. ....	112
Figura 59: Curvas de (a) TGA e (b) DTG para a composição com ZnO 30 3 phr.....	113
Figura 60: Curvas de (a) TGA e (b) DTG para a composição com ZnO 40 2 phr.....	114
Figura 61: Curvas de (a) TGA e (b) DTG para a composição sem ZnO (Branco). ....	115
Figura 62: Degradação térmica do EPDM em diferentes taxas de aquecimento. ....	116
Figura 63: Gráficos $\ln(\beta/T_p^2)$ versus $1/T_p$ para diferentes taxas de aquecimento de acordo com o método de Kissinger. ....	118
Figura 64: Gráficos de $\ln(da/dt)$ vs. $1/T$ de acordo com o método de Friedman para as composições (a) sZnO 4 phr, (b) ZnO 30 3 phr, (c) ZnO 40 2 phr e (d) Branco. ....	119
Figura 65: Gráficos de $\log\beta$ vs. $1/T$ de acordo com o método de FWO para as composições (a) sZnO 4 phr, (b) ZnO 30 3 phr, (c) ZnO 40 2 phr e (d) Branco.....	121
Figura 66: Curvas mestras e dados experimentais obtidas utilizando o método de Criado para sZnO 4 phr.....	125
Figura 67: Curvas mestras e dados experimentais obtidas utilizando o método de Criado para ZnO 30 3 phr. ....	125
Figura 68: Curvas mestras e dados experimentais obtidas utilizando o método de Criado para ZnO 40 2 phr. ....	126
Figura 69: Curvas mestras e dados experimentais obtidas utilizando o método de Criado para amostra Branco. ....	126

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Aceleradores mais comuns para vulcanização com enxofre .....	34
Tabela 2: Composições dos sistemas convencionais, semi-EV e EV de vulcanização.....	35
Tabela 3: Estrutura e propriedade do elastômero vulcanizado para os três sistemas de aceleração .....	49
Tabela 4: Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química .....	51
Tabela 5: Exemplo de energias de ligação encontradas em polímeros comerciais .....	60
Tabela 6: Expressões algébricas para $f(\alpha)$ e $g(\alpha)$ comumente utilizados para mecanismos no processo do estado sólido .....	64
Tabela 7: Formulação da mistura padrão em partes por cem de borracha (phr). .....	70
Tabela 8: Área superficial, volume total e diâmetro de poros dos ZnO analisados. ....	82
Tabela 9: Parâmetros obtidos na distribuição de tamanho de partícula do ZnO. ....	84
Tabela 10: Percentual em massa de Zn nas formulações desenvolvidas.....	89
Tabela 11: Características de cura das composições desenvolvidas com diferentes ZnO. ....	93
Tabela 12: Viscosidade Mooney das composições desenvolvidas com diferentes ZnO.....	90
Tabela 13: Módulo de cisalhamento elástico ( $G'$ ) das composições. ....	92
Tabela 14: Densidade das composições desenvolvidas.....	96
Tabela 15: Dureza Shore A das composições desenvolvidas com diferentes ZnO.....	98
Tabela 16: Temperaturas de pico ( $T_p$ ) para as composições desenvolvidas. ....	117
Tabela 17: Energias de ativação ( $E_a$ ) obtidas pelo método de Kissinger. ....	118
Tabela 18: Energias de ativação obtidas utilizando método de Friedman. ....	120
Tabela 19: Energias de ativação obtidas utilizando método de FWO.....	122
Tabela 20: Energias de ativação obtidas a partir do método de Coats Redfern. ....	123

**SIGLAS E ABREVIATURAS**

$\alpha$	Conversão
AAS	Espectrometria de absorção atômica
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials Standards</i>
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barret, Joyner e Halenda
BR	Polibutadieno
CBS	<i>N</i> -ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida
CR	Método de Coats Redfern
CRI	Taxa de vulcanização
DIN	<i>Deutsches Institut für Normung</i>
DPG	<i>N,N'</i> -difenilguanidina
DRX	Difração de raios X
Ea	Energia de ativação
EDS	<i>Energy dispersive X-ray spectroscopy</i>
ENB	Dieno etildieno norbreno
EPDM	copoli(etileno-propileno-dieno)
EPM	Copolímero de propileno, etileno tradicional
EV	Sistema de aceleração eficiente
FR	Método de Friedman
IUPAC	União internacional de Química Pura e Aplicada
KR	Método de Kissinger
LAPAM	Laboratório de Análises e Pesquisas Ambientais



LCMIC	Laboratório Central de Microscopia Professor Israel Baumvol
LPOL	Laboratório de polímeros
MEV-FEG	Microscópio eletrônico de varredura com fonte de emissão de campo
MBT	2-mercaptobenzotiazol
MBTS	Dissulfeto de 2,2-dibenzotiazol
$M_H$	Torque máximo
$M_L$	Torque mínimo
n	ordem de reação
NBR	copoli(butadieno-acrilonitrila) / Borracha Nitrílica
NR	poli(2-metil-buta-1,3-dieno) / Borracha Natural
ODR	Reômetro de disco oscilatório
phr	Partes por cem de borracha
$R^2$	Coefficiente de correlação linear
RPA	Analisador de processamento de borracha
SBR	copoli(butadieno – estireno)
Semi-EV	Sistema de aceleração semi eficiente
t	tempo
T	Temperatura
$t_{90}$	Tempo ótimo de vulcanização
$T_P$	Temperatura de pico
$t_{s1}$	Tempo de pré-vulcanização
TBBS	<i>N</i> -t-butil-di(2-benzotiazol) sulfenamida
$T_g$	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
TMQ	1,2-dihidro-2,2,4-quinolina polimerizada

TMTD	Dissulfeto de tetrametiltiuram
UCS	Universidade de Caxias do Sul
UV	Radiação ultravioleta
ZMBT	zinco mercapto benzotiazol
ZMDC	Bis(dimetilditiocarbamato) de zinco
sZnO	Óxido de zinco padrão
ZnO 30	Óxido de zinco ativo disperso em CaCO <sub>3</sub>
ZnO 40	Óxido de zinco ativo

## RESUMO

Óxidos de zinco (ZnO), com partículas de tamanho nano (nano ZnO) são um tipo de carga inorgânica multifuncional, que apresenta um vasto uso e importância em formulações elastoméricas. Notavelmente, as mais relevantes pesquisas com nano ZnO estão direcionadas em usá-lo como um substituto do ZnO convencional e, que tem a função principal de ativador de vulcanização para sistemas com enxofre ou doadores de enxofre para composições de borracha. Neste trabalho, o efeito de três tipos de ZnO foi investigado em compostos com terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM). ZnO convencional (sZnO), nano ZnO (ZnO 40) e nano ZnO disperso em carbonato de cálcio (ZnO 30) e suas características analisadas. A caracterização destes óxidos de zinco foram através de análises de absorção atômica, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, área superficial específica e distribuição de tamanho de partículas e poros. As composições elastoméricas foram processadas em um misturador de rolos industrial e os diferentes tipos de ZnO foram adicionados em um misturador de rolos de laboratório. Uma composição para perfis automotivos foi preparada variando a quantidade de sZnO (1, 2, 3, 4 e 5 partes por cem de borracha (phr)). Para ZnO 30 e ZnO 40, dez composições foram desenvolvidas (1, 2, 3, 4, e 5 phr), além de um composto sem a adição de ZnO (amostra Branco). As propriedades de cura foram determinadas a partir de um reômetro de disco oscilatório. As composições não vulcanizadas também foram caracterizadas por um viscosímetro Mooney e um analisador de processamento de borracha (RPA). Após a vulcanização, as amostras tiveram suas propriedades físico-mecânicas analisadas, bem como por microscopia eletrônica de varredura. O envelhecimento acelerado em estufa, os parâmetros e mecanismos cinéticos de degradação foram estudados para os compostos com mesmo teor em massa de Zn (sZnO 4 phr, ZnO 30 3 phr e ZnO 40 2 phr), além da amostra Branco. Os resultados destas investigações demonstraram que ZnO 30 e ZnO 40 apresentam menor tamanho de partícula e maior área superficial, tornando-os mais reativos e classificando-os como nano ZnO. O efeito dos três diferentes ZnO nas propriedades físico-mecânicas das composições foram satisfatórios, demonstrando que resultados similares são obtidos utilizando menores teores de ZnO na formulação, principalmente com o uso de nano ZnO. A partir dos cálculos de energia de ativação, constatou-se que com o uso de ZnO 30 e ZnO 40 os valores desta propriedade foram superiores ao sZnO, confirmando a maior estabilidade térmica. O mecanismo de reação de degradação determinado pelo método de Coats Redfern (CR) e confirmado pelo método de Criado foi do tipo  $F_1$ , que significa uma reação com cisão randômica da cadeia polimérica, em termos de cinética de primeira ordem. Assim, o uso de nano ZnO torna-se interessante, economicamente viável e importante para o meio ambiente, pois conseguiu-se uma redução de Zn nas composições sem prejuízo ao desempenho mecânico dos artefatos.

**Palavras-chave:** EPDM, ZnO, nano ZnO, ativador de vulcanização, meio ambiente.

## ABSTRACT

Zinc oxide nanoparticle (nano ZnO) is a kind of inorganic multifunctional filler, which has extensive uses in rubber additives. Notably, most of relevant researches about nano ZnO focused on using them as a substitute of conventional ZnO and an essential cure activator for rubber crosslinking by sulfur or sulfur donors in rubber composites. In this work, the effect of three kinds of ZnO on the properties of ethylene, propylene and diene (EPDM) elastomeric compounds was investigated. Standard ZnO (sZnO), nano ZnO (ZnO 40) and nano ZnO dispersed in CaCO<sub>3</sub> (ZnO 30) were used and their characteristics were analyzed. The characterizations of these ZnO were carried out by atomic absorption spectrometry, X-ray diffraction, surface area, scanning electron microscopy, pore and particle size distribution. The elastomeric composites were processed in an industrial two-roll mill and the different ZnO were added in a laboratory two-roll mill. A usual composition to bus body rubber profile were prepared with varying the proportion of ZnO (1, 2, 3, 4 and 5 parts per hundred of rubber (phr)). To ZnO 40 and ZnO 30 ten composites were developed (1, 2, 3, 4 and 5 phr), including a compound without ZnO (White sample). The cure properties were determined in an oscillating disk rheometer. The unvulcanized compositions are also characterized by a Mooney viscometer and a rubber process analyzer (RPA). After vulcanization, the compositions had their physical- mechanical properties analyzed, as well as scanning electron microscopy. The thermal oxidative aging, the parameters and degradation kinetic mechanisms were studied for the compounds with the same mass content of Zn (sZnO 4 phr, ZnO 30 3 phr and ZnO 40 2 phr), as well as the white sample. The results of these investigations showed that ZnO 30 and ZnO 40 have a smaller particle size and higher surface area, making them more reactive and classifying them as nano ZnO. The results of the investigation of the effect of different types of zinc oxide in the EPDM composites were satisfactory, since the same results were obtained with lower amounts of ZnO, particularly with the use of nano ZnO. The non-isothermal degradation process of EPDM rubber compounds were investigated with thermogravimetric analysis (TGA) and derivative thermogravimetry (DTG), using the different calculation procedures. It was found that the values of activation energy of the composition with ZnO 30 and ZnO 40 showed higher results to sZnO, confirming the higher thermal stability. The degradation reaction mechanism determined by the method Coats Redfern (CR) and confirmed by Criado method was the F<sub>1</sub> type, can be described by the random scission mechanism, in terms of the first order kinetics. Thus, the use of nano ZnO in elastomeric compositions became interesting, economically viable, important for the environment and it could be a reduction of Zn in the compositions without prejudice to the mechanical performance of the artifacts.

**Key words:** EPDM, ZnO, nano ZnO, vulcanization activator, environment

## 1 INTRODUÇÃO

Os elastômeros ou borrachas são materiais de grande importância para a tecnologia moderna. Um grande número de elastômeros, com diferentes composições e propriedades é encontrado no mercado. As propriedades desejadas para os produtos finais são determinadas pela perfeita combinação de elastômeros, substâncias químicas e aditivos, que fazem parte da formulação desenvolvida, além do tipo de processo de vulcanização escolhido.

Um composto elastomérico requer a adição de várias matérias-primas como: elastômeros, cargas, plastificantes, auxiliares de processo, agentes de proteção, agentes de vulcanização, aceleradores e demais matérias-primas que variam de acordo com propriedades requeridas para o produto final [1].

O terpolímero de etileno, propileno e dieno (EPDM) é um elastômero sintético que está entre os mais consumidos no mundo nos últimos anos. O EPDM apresenta várias características, incluindo excelente resistência ao ozônio e oxidação sem a necessidade de utilizar antidegradantes, boa flexibilidade, estabilidade de cor e a habilidade de incorporar grandes quantidades de cargas e óleos sem criar uma instabilidade desnecessária, tornando este elastômero a escolha principal nas indústrias automotivas, de fios e cabos [1]. Entretanto, as aplicações comerciais do EPDM requerem o uso de agentes e ativadores de vulcanização em suas formulações, a fim de obter as propriedades desejadas.

Basicamente são três os principais agentes que promovem a vulcanização das borrachas: o enxofre, os peróxidos e os óxidos metálicos. Os parâmetros que atuam diretamente no processo de vulcanização são: temperatura, pressão e tempo. As composições de elastômeros empregam ativadores de vulcanização, constituídos de um óxido metálico, geralmente o óxido de zinco (ZnO) na proporção de até 5 phr e o ácido esteárico na proporção de 0,5 a 3 phr. O ZnO, juntamente com o ácido esteárico é considerado como um ativador indispensável para a vulcanização com enxofre.

Os ativadores de vulcanização (ZnO e ácido esteárico) podem não apenas atuar no processo de vulcanização dos compostos de EPDM, mas também melhorar a capacidade de processamento e as propriedades físicas, mecânicas e térmicas desse elastômero [1,2]. O ZnO atua principalmente como um facilitador das reações de vulcanização em sistemas com enxofre ou doadores de enxofre, aumentando a quantidade de ligações cruzadas formadas.

Embora o zinco seja classificado com um metal pesado, ele é essencial para todos os organismos vivos e sua deficiência causa efeitos adversos no crescimento humano, imunidade e reprodução. Porém a contaminação desse e de outros metais, na água e no solo, torna-se um

grave problema ambiental [3,4]. No sistema aquático, por exemplo, o excesso de zinco pode retardar o crescimento das plantas e interromper vários processos fisiológicos. Além disso, pode causar asfixia dos peixes, devido a coagulação do muco nos tecidos das guelras [5,6]. Por esse motivo, existe uma preocupação em se reduzir o teor de ZnO em compostos elastoméricos para evitar a entrada de Zn no meio ambiente, devido ao descarte inadequado dos artefatos de borracha e ao desgaste de pneus durante seu uso. Seguindo essa tendência pode-se esperar para o setor da borracha a exigência de redução nos teores de ZnO em seus produtos.

Atualmente existem estudos buscando tecnologias para reduzir ao máximo os níveis de zinco em compostos elastoméricos, a partir de experimentos utilizando ZnO do tipo nano e ativo. Devido a maior área superficial do nano ZnO em comparação ao ZnO convencional, a eficiência do nano ZnO durante a vulcanização pode ser bastante reforçada pela maximização do contato entre o nano ZnO e os aceleradores nas composições. Assim, este ZnO pode ser utilizado como um ativador de vulcanização de maior eficiência.

Neste contexto, o presente trabalho teve por objetivo estudar os efeitos da adição de três diferentes tipos de ZnO (sZnO, ZnO 30 e ZnO 40) em uma formulação elastomérica de EPDM, com a finalidade de se tornar um perfil automotivo. Foram avaliadas as características individuais de cada tipo de ZnO, seus efeitos no processo de vulcanização, suas propriedades físico-mecânicas e seus comportamentos na degradação térmica.

## **1.1 Objetivos**

### **1.1.1 Objetivos gerais**

Propor a diminuição dos níveis de ZnO em compostos elastoméricos de copolímero de etileno, propileno e dieno (EPDM) aplicado em perfil automotivo, procurando-se manter ou otimizar as propriedades desejadas no artefato final e, principalmente contribuir para a menor redução do impacto ambiental associado ao processo.

### 1.1.3 Objetivos específicos

- a) Realizar a caracterização morfológica dos diferentes tipos de ZnO.
- b) Caracterizar as diferentes misturas a partir da análise das propriedades de processamento, reométricas, físico-mecânicas e de densidade de ligações cruzadas.
- c) Avaliar as propriedades físicas mecânicas das amostras com mesmo teor em massa de Zn antes e após envelhecimento acelerado em estufa com circulação de ar forçada.
- d) Quantificar a liberação de Zn em água das composições com mesmo teor em massa de Zn.
- e) Estudar os parâmetros e mecanismos de cinética degradação das composições com mesmo teor em massa de Zn, utilizando a técnica de termogravimetria (TGA).

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Os materiais poliméricos vêm sendo cada vez mais utilizados na área de engenharia automobilística, principalmente nos projetos de carros. Suas propriedades e características são objetivo de estudos, muitas vezes visando à substituição de materiais metálicos, possibilitando um design tecnológico ao automóvel [1]. Atualmente é encontrado material polimérico no teto do carro, tapetes, lanternas, acabamentos laterais, perfis, entre outros e estima-se que futuramente novas aplicações irão surgir [1,2].

Dentre os materiais poliméricos, os elastômeros são muito utilizados na engenharia automotiva por possuírem a capacidade de aceitar diversos aditivos e em função de suas propriedades únicas, como elasticidade, flexibilidade, impermeabilidade, resistência à abrasão e à corrosão, que os distinguem dos outros materiais [3-5]. Geralmente o tipo de elastômero, a ser utilizado, é escolhido levando-se em consideração sua resistência ao calor e a óleos e, após, quais propriedades podem ser atingidas com a adição de diferentes ingredientes que vão completar a formulação [2].

### **2.1 Formulações elastoméricas**

Os elastômeros raramente são utilizados na sua forma pura. As propriedades de um artefato elastomérico são dependentes não só da estrutura da cadeia polimérica do elastômero, mas também de outros componentes, que em conjunto são chamados de formulação. Para que possam ter aplicação prática, numa formulação, vários são os componentes selecionados e combinados, cuja escolha é baseada na obtenção de uma íntima mistura que proporcione as propriedades físico-mecânicas, dinâmicas e químicas necessárias às exigências e especificações do produto final [6,7,9].

Durante a formulação de um composto de borracha, é adicionada uma variedade de materiais, cujo número pode ser superior a dez, cada um com uma função específica, tais como cargas e plastificantes. Além das cargas, outros aditivos podem ser adicionados às formulações para melhoria do seu processamento, obtenção das propriedades finais desejadas e/ou redução do custo do artefato final. Dentre esses aditivos podem ser citados os ativadores de vulcanização, antioxidantes, os antiozonantes, os agentes de expansão, os pigmentos e os retardantes de chama [8].



Para que um aditivo possa ser utilizado em uma formulação elastomérica vários são os fatores avaliados [7]:

- a) Eficiência: quanto menor a quantidade de aditivo para que se obtenham as propriedades necessárias a um produto, menor será a influência deste em outras propriedades;
- b) Estabilidade durante o processamento: como os elastômeros são, em sua maioria, processados em altas temperaturas, o aditivo escolhido não pode ser termicamente sensível;
- c) Dispersão: quanto melhor o aditivo se dispersa no polímero, mais eficiente ele será;
- d) Estabilidade durante o uso do produto: as condições climáticas ou mesmo o tempo de uso podem causar mudanças químicas ou físicas nos aditivos, alterando suas propriedades;
- e) Migração: os aditivos podem migrar para a superfície do polímero, perdendo sua eficiência;
- f) Baixo custo: o alto custo pode tornar inviável economicamente o uso de certos aditivos.

Um fator importante, que deve ser considerado em uma formulação são as condições de serviço a qual o artefato será submetido, a fim de se determinar as propriedades de maior relevância [9]. Algumas das propriedades requeridas num composto elastomérico são: dureza, resistência à tração e alongamento na ruptura, resistência ao rasgamento, módulo, deformação permanente sob compressão constante, resiliência, resistência à abrasão, resistência ao calor, resistência ao ozônio e a radiação ultravioleta (UV), resistência aos fluídos (água, óleos, combustíveis, solventes), resistência a ácidos e bases, características dielétricas, resistência à chama e impermeabilidade.

Os componentes que integram uma formulação podem ser classificados como:

- Elastômero: escolhido principalmente pelas propriedades químicas exigidas, como resistência a solventes, a óleos, ao ozônio e a produtos químicos;
- Agentes de vulcanização: substâncias cuja função é realizar as ligações cruzadas entre as macromoléculas dos elastômeros, fornecendo a estrutura tridimensional final da borracha e as propriedades físico-químicas. Os agentes de vulcanização são classificados em três grupos: enxofre, doadores de enxofre e agentes não sulfurados [7,10];
- Aceleradores: reduzem o tempo de vulcanização, melhorando as propriedades físicas e a resistência ao envelhecimento das composições [6]. Os aceleradores são classificados em: aminas, guanidinas, sulfenamidas, tiazóis, tiurãs e ditiocarbamatos. De acordo com sua atividade em relação à velocidade de vulcanização, o acelerador pode ser classificado como lento, médio, rápido ou muito rápido [6,7];

- Ativadores: acentuam a ação dos aceleradores, aumentando a velocidade do processo de vulcanização [6]. As formulações empregam como ativadores um conjunto constituído de um óxido metálico com um ácido graxo;

- Retardadores: são substâncias que reduzem a atividade dos aceleradores (retardam o início da vulcanização), sem afetar as propriedades do vulcanizado [6,7];

- Antidegradantes e agentes de proteção: são substâncias adicionadas ao elastômero com o intuito de retardar o envelhecimento do produto final [6]. Os antioxidantes e os antiozonantes são os mais utilizados para esta finalidade;

- Auxiliares de processo: facilitam a incorporação de grandes quantidades de carga, além de facilitar as operações de processamento, tais como: mistura, calandragem, extrusão e moldagem e, com isto, reduzir os custos de produção [7]. A maioria dos auxiliares de processo são ácidos graxos, sais de ácidos graxos ou derivados desses;

- Cargas: compostos usados para reforçar as propriedades físicas de um elastômero, além de dar características de processamento, reduzir custo e reforçar o artefato final. São divididas em dois grupos: (i) as cargas inertes ou de enchimento que visam reduzir os custos sem afetar as propriedades mecânicas do artefato, e (ii) as cargas reforçadoras que melhoram as propriedades físicas, como resistência à tração, ao rasgamento e à abrasão;

- Plastificantes: têm a função de reduzir a viscosidade durante a mastigação, para facilitar a incorporação dos demais componentes da formulação;

Além de outras substâncias com funções mais específicas como, por exemplo, retardantes de chama, agentes de expansão, dentre outros. Cada um desses ingredientes desempenha papel decisivo, tanto nas propriedades quanto no custo da formulação.

O teor de cada componente de uma formulação elastomérica é expresso em phr, do inglês “*parts per hundred rubber*”, o que significa partes por cem de borracha. Sendo assim, para cada 100 phr de elastômero se define o teor em phr para cada aditivo utilizado [6].

## 2.2 Elastômeros

O elastômero faz parte de um grupo de materiais industriais conhecidos como materiais de engenharia que inclui também metais, fibras, concreto, madeira, plásticos, vidros, dos quais depende parte da tecnologia moderna [1]. São materiais poliméricos com ampla utilização e podem ser de origem sintética ou natural [3,12]. O elastômero de origem natural mais conhecido é a borracha natural (NR) e os de origem sintética, incluem o copolímero de

estireno-butadieno (SBR), polibutadieno (BR), terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), borracha nitrílica (NBR), borracha clorobutil (CIIR) e borrachas silicone (MQ).

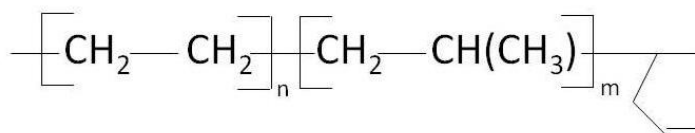
Uma das vantagens do uso de um elastômero está na sua capacidade de recuperar as dimensões originais, quando submetido a esforço ou deformação, fazendo com que atinjam a ruptura com uma deformação elástica muito grande (300 a 700%). Esse comportamento está associado ao tipo de ligação química de suas moléculas e sua característica viscoelástica, na qual o elastômero se comporta simultaneamente como sólido elástico e um fluido viscoso [6,7,11].

A escolha entre os diversos elastômeros para determinada aplicação se concentra nas propriedades oferecidas e, além disso, no processamento, custo e disponibilidade. As propriedades finais da composição dependem de uma forma geral, da formulação escolhida, do grau de vulcanização, do tipo e da quantidade de carga.

O emprego dos elastômeros é muito amplo, fazendo com que alcancem praticamente todos os setores da economia: automobilístico, calçadista, construção civil, aeroespacial, biomédico, sistemas eletromecânicos e outros de grande importância para a sociedade [11]. Atualmente, as indústrias de transporte e automotiva são responsáveis pelo consumo de 2/3 do total de elastômeros sintéticos e naturais produzidos, dos quais 90% são destinados aos pneumáticos e o restante a peças técnicas diversas, tais como: mangueiras, perfis de portas e janelas, tapetes, entre outras [12].

### ***2.2.1 Terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM)***

O EPDM é um elastômero que consiste em um terpolímero de etileno, propileno e dieno. O EPDM difere do copolímero de propileno e etileno tradicional (EPR) pela introdução do dieno na formulação, obtendo insaturação na cadeia polimérica, significando assim maior flexibilidade e a possibilidade de vulcanização com sistema utilizando enxofre [6,12]. Os dienos mais utilizados são 1,4-hexadieno (1,4 HD), o diclopentadieno (DCPD) e o etildieno norbreno (ENB), sendo este último o mais usado devido à sua fácil incorporação na cadeia e a maior aptidão para a vulcanização com enxofre [12,13]. A unidade de repetição da molécula do EPDM pode ser observada na Figura 1.



**Figura 1:** Unidade de repetição do terpolímero de etileno, propileno, dieno (EPDM) [6].

A primeira borracha EPDM foi feita através da copolimerização do etileno e propileno em solução utilizando o catalisador Ziegler-Natta (Alumínio – Vanádio) e foi introduzida, inicialmente, no mercado dos Estados Unidos em 1962, embora a produção comercial tenha começado apenas em 1963 [6]. O EPDM também pode ser polimerizado com catalisadores do tipo metallocenos (combinação sinérgica dos elementos titânio, zircônio, háfnio, carbono, silício, nitrogênio, fósforo, etc.). Essa tecnologia é recente, datada de 1997, sendo sua alta eficiência uma das suas principais características, sendo possível produzir mais de 1000 kg de EPDM com 1 g deste catalisador, enquanto que com o catalisador comum (Ziegler-Natta) se produz 0,5 a 1 kg de EPDM para cada 1 g de catalisador [6,7]. Uma das principais diferenças entre esses catalisadores é que o catalisador convencional (Ziegler-Natta) permite a copolimerização dos três tipos de Dieno (DCPD, 1,4 HD e ENB), enquanto a classe dos Metalocenos somente permite a combinação do ENB ao EPDM [6,7].

O EPDM apresenta boa resistência ao calor e ao envelhecimento, boa resistência à temperatura e a luz solar, ótima resistência ao ozônio e à oxidação, decorrentes da estrutura do polímero, que possui baixa insaturação [6,7,13]. Outras propriedades importantes são a baixa deformação permanente à compressão, boa resistência química (ácidos e bases diluídos, solventes polares), baixa densidade, aceita altos níveis de cargas e óleo plastificante, excelentes características de extrusão, ótimas propriedades elétricas e alta impermeabilidade em água [7,14].

O percentual de etileno, propileno e dieno no EPDM tem relação direta com suas propriedades. O aumento do percentual de etileno (menor percentual de propileno) origina compostos de EPDM com melhores propriedades de dureza, módulo e resiliência, bem como melhores características de extrusão. A grande desvantagem desse aumento de etileno é a diminuição da flexibilidade do material. O aumento do propileno favorece a diminuição da cristalinidade do material, aumentando sua flexibilidade e resistência à tração [12].

A partir da quantidade de dieno utilizado na macromolécula, estão disponíveis comercialmente três tipos de EPDM: baixo teor (de 2 a 5%), médio teor (4 a 6%) e alto teor (de 6 a 8%). A maior quantidade de dieno confere insaturação à molécula, aumento da velocidade de vulcanização, melhora na resistência à deformação permanente por compressão

e tração, bem como diminui a resistência à fluidez, à processabilidade e cristalinidade do material [15,16].

O EPDM é um dos elastômeros sintéticos mais utilizados atualmente e destaca-se na produção de componentes de autopeças (perfis expandidos e maciços, perfis para vedação de vidros e portas), fios e cabos (baixa e alta tensão), mangueiras, guarnições, janelas e esquadrias. Aplicações em materiais e peças que requeiram boa resistência ao calor, ozônio e intempéries.

### 2.3 Ativadores do processo de vulcanização

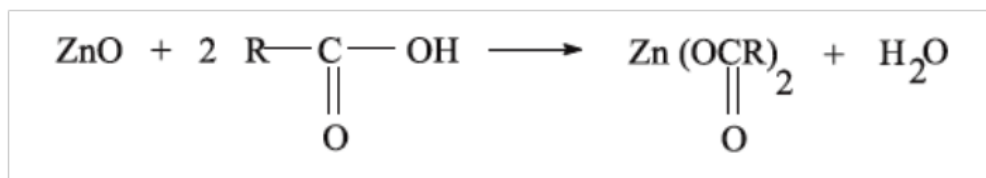
Ativadores de processo de vulcanização são substâncias que potencializam a ação dos aceleradores, tornando o sistema de aceleração de uma formulação elastomérica mais efetivo, melhorando a sinergia do sistema com o agente de vulcanização (enxofre).

Usualmente, as composições de elastômeros empregam como ativadores um óxido metálico na proporção de até 5 (phr) e um ácido graxo na proporção de 0,5 a 3,0 phr. O ZnO e o ácido esteárico são considerados ativadores indispensáveis para o sistema de vulcanização com enxofre e constituem o sistema mais utilizado pelas empresas [6,7], visto que é o sistema mais adequado para obter ótimas propriedades físico-mecânicas quando em combinação com uma vasta gama de classes e tipos de aceleradores [17].

Em 1905, descobriu-se que o ZnO poderia atuar como carga de reforço, porém em 1912, o ZnO utilizado anteriormente foi substituído por um elevado teor de negro de fumo para desenvolver propriedades físico-mecânicas mais adequadas. Ativadores inorgânicos e aceleradores, como o óxido de chumbo (PbO), óxido de magnésio (MgO) e óxido de cálcio (CaO), eram adicionados as formulações elastoméricas para reduzir o tempo de vulcanização. No início de 1920 o papel dos ativadores foi descoberto de fato e, verificou-se que o ZnO, combinado com ácido esteárico, reduz o tempo de vulcanização e melhora as propriedades da borracha. Os ácidos graxos, como o ácido esteárico, são utilizados com a finalidade de solubilizar o zinco no sistema e permitir a liberação de  $Zn^{+2}$  para formar complexos com os aceleradores orgânicos presentes na formulação [8].

Sabe-se que os íons  $Zn^{+2}$  reagem com os aceleradores orgânicos da formulação, formando complexos de zinco-acelerador, sendo esta uma das etapas da vulcanização. O ácido graxo adicionado juntamente ao ZnO (co-ativador da vulcanização), reages formando estearato de zinco (Figura 2), deixando o  $Zn^{+2}$  livres para formar os complexos com os

aceleradores e também reagir com o enxofre presente [18]. Assim, durante a vulcanização ocorre a formação de uma rede de ligações cruzadas na cadeia do elastômero, nas condições de temperatura, pressão e tempo deste processo [7,19].



**Figura 2:** Reação entre ZnO e ácido esteárico formando estearato de zinco [20].

A capacidade dos íons  $\text{Zn}^{+2}$  na formação de complexos é o ponto-chave do mecanismo de ativação e depende fortemente da dispersão de ZnO na matriz polimérica e de sua estrutura cristalina. Na verdade, nanopartículas cristalinas não são facilmente dispersas na matriz da borracha e apenas uma quantidade relativamente pequena do ZnO, na verdade, reage com os outros compostos de cura [21].

A eficiência do ZnO durante o processo de vulcanização pode ser reforçada com a maximização do contato entre as partículas de ZnO e os aceleradores escolhidos para a formulação elastomérica. Este contato é dependente do tamanho das partículas, da sua forma e da sua área superficial específica [22]. A área superficial do ZnO é um parâmetro que afeta a reatividade do ativador no processo de vulcanização. Os óxidos de zinco podem ser classificados como [22,23]:

- a) ZnO convencional: apresenta área superficial em torno de 4 – 6  $\text{m}^2/\text{g}$  e tamanho médio de partícula entre 0,3 e 1,0  $\mu\text{m}$ ;
- b) ZnO ativos: apresentam áreas superficiais entre 30 e 50  $\text{m}^2/\text{g}$  e um tamanho médio de partícula de 0,1 a 0,4  $\mu\text{m}$ .
- c) Nano-ZnO: apresenta área superficial entre 15 e 45  $\text{m}^2/\text{g}$  e um tamanho médio de partícula de 20 a 40 nm.

Os ZnO nanos e ativos melhoram a dispersão e reatividade, levando a um menor consumo nas formulações [23]. A elevada área superficial é devida ao pequeno tamanho de partícula, por conta da sua pouca porosidade. A reatividade mais elevada deste ZnO é provavelmente a uma maior disponibilidade dos íons de  $\text{Zn}^{+2}$  na superfície, em comparação ao ZnO com partículas convencionais [22].

O ZnO, além do seu papel como ativador para a vulcanização com enxofre, há evidências de que a sua inclusão em um composto elastomérico melhora as propriedades de resistência à abrasão, resistência ao envelhecimento e aumenta a condutividade térmica da borracha. Adições de ZnO também contribuem para o processamento da borracha não curada, diminuindo o encolhimento dos produtos finais [24,25].

As propriedades químicas do ZnO são largamente determinadas pelo seu método de fabricação [22]. A produção deste óxido em escala industrial ocorre através da síntese que utiliza zinco metálico puro (Método Francês) ou a que utiliza compostos de zinco metálico (Processo Americano). O processo Americano é desenvolvido pelo tratamento da oxidação de minérios ou sulfetos concentrados, em que vaporiza-se o Zn para separá-lo do minério [26]. O vapor de zinco é então oxidado para formar ZnO. Embora a vaporização contribua para a purificação do ZnO, este ainda possui muitas impurezas do minério, tais como: chumbo, cádmio, ferro, enxofre, sais solúveis em água, etc. [27]. O tamanho das partículas de ZnO obtidas por este processo são tipicamente pontiagudas ou em forma de agulhas e, geralmente, a distribuição de tamanhos não é uniforme.

No processo Francês, o sulfato de zinco mineral, concentrado é convertido a Zn metálico. O Zn metálico é fundido em um cadinho de grafite e vaporizado em temperaturas acima de 907°C (geralmente em torno de 1000°C). Os vapores de Zn reagem instantaneamente com o oxigênio do ar, resultando em ZnO de alta pureza. Este processo é caracterizado por gerar partículas mais esféricas e nodulosas, e possui uma grande uniformidade em tamanho e formato quando comparado ao processo Americano, assim se tornando muito requisitado nos processos da indústria da borracha [26,27].

### **2.3.1 Redução do teor de ZnO em formulações elastoméricas**

Embora o zinco seja considerado um dos menos prejudiciais dentre os metais pesados, o Ministério Holandês do Meio Ambiente, em 1985, decidiu com base em um número muito grande de estudos, incluir o zinco em uma lista prioritária de substâncias suspeitas de terem impactos negativos ao ambiente. De acordo com a diretiva do Conselho 2004/73/CE, esse metal é classificado como N (“Perigoso para o meio ambiente”), com frase de risco R50/53. (“Muito tóxico para os organismos aquáticos, podendo causar efeitos adversos nos ambientes aquáticos”) [28]. De acordo também com a diretiva Europeia nº. 2004/73/EC, a redução dos

níveis de zinco no meio ambiente tornou-se muito importante, visto os efeitos tóxicos aos organismos aquáticos [29].

A ação nociva de alguns sais metálicos é nitidamente interna ou intracelular, porém a dos metais pesados, conhecidos pela sua elevada toxicidade, parece ser principalmente externa. Metais como o zinco e o cobre provocam a coagulação do muco sobre as brânquias dos peixes, causando asfixia. Esta constitui uma das causas mais frequentes de intoxicação de peixes em rios de zonas agrícolas [30].

Os produtos à base de zinco podem ingressar nos ecossistemas aquáticos de maneira indireta, por meio da erosão do solo, pelo vento, no ato da pulverização dos agrotóxicos, escoamento de água de chuva e contaminações dos lençóis freáticos. O zinco pode ser liberado no meio ambiente pelo composto da borracha durante a produção, utilização e reciclagem, principalmente de pneus e perfis automotivos. Uma fonte potencial de zinco na água e nos solos é o pó de borracha gerado durante o desgaste de pneus [29,31]. Desta forma, a redução dos níveis de zinco nos compostos elastoméricos tem como objetivo principal minimizar o impacto ambiental e também uma vantagem do ponto de vista econômico.

Outra razão para se tentar reduzir os níveis de óxido de zinco nos compostos elastoméricos está associado com o problema de incrustação nos moldes. A incrustação de moldes causa um grande número de problemas e deve ser removido da superfície do molde regularmente, a fim de não se produzir artefatos elastoméricos com defeitos. É sabido que o sulfeto de zinco (ZnS) é um dos produtos da reação de vulcanização. Em algumas borrachas, como a borracha natural (NR) e o EPDM, há evidências que uma quantidade considerável de ZnO consumida é transformada em ZnS. Portanto, para reduzir incrustações de molde, é altamente desejável diminuir o uso de ZnO em compostos elastoméricos [22].

Nesse contexto, é interessante tentar diminuir os níveis de ZnO nos compostos elastoméricos, não somente para o meio ambiente, mas por razões econômicas também. Essa atitude auxilia no sentido de proteger o meio ambiente, dando origem a uma demanda por produtos que impliquem em um mínimo de impacto ambiental.

Atualmente existem estudos buscando tecnologias para reduzir ao máximo os níveis de zinco e ZnO de compostos elastoméricos. Helaly *e colaboradores* [32] estudaram as características de cura e as propriedades mecânicas de compósitos de borracha natural com estearato de zinco como ativador de vulcanização em substituição ao ZnO e ácido esteárico na presença de diferentes cargas. O tempo de pré-vulcanização e o tempo de vulcanização apresentaram um aumento com o incremento do teor de estearato de zinco incorporado. O torque máximo, por sua vez, diminuiu com o aumento do teor de estearato de zinco, que



segundo o autor, pode ser justificado pelo efeito plastificante do estearato de zinco, que impediu a formação de ligações cruzadas. Em relação às propriedades mecânicas, observaram que o módulo a 100% e 200% de alongamento, tensão de ruptura, alongamento na ruptura, módulo de *young* aumentaram, enquanto a energia de ruptura diminuiu.

Henning [31] utilizou em seu estudo monometacrilato de zinco como ativador em compostos de vulcanização com enxofre. Quando comparado com ZnO em quantidades molares equivalentes, o monometacrilato de zinco produziu um aumento da densidade de ligações cruzadas com uma redução de 50 a 80% da concentração de zinco. De acordo com o resultado das avaliações relatadas, sugere-se que para a maioria das formulações de produtos de engenharia da borracha, o monometacrilato de zinco seja considerado um candidato a um programa de racionalização do zinco.

Heideman *et. al.* [8] e Pykslo *et. al.* [29] usaram complexos de zinco e óxidos metálicos alternativos como ativadores de vulcanização na presença de enxofre e ZnO ativo com nano partículas, respectivamente. O uso de estearato de zinco e de glicerato de zinco, demonstrou que o glicerato de zinco é um melhor substituto para o ZnO como ativador em sistemas de vulcanização por enxofre, sem prejudicar as características de cura e provocando um aumento na densidade de ligações cruzadas dos compostos, onde uma redução da quantidade de zinco (10 a 20%) foi possível.

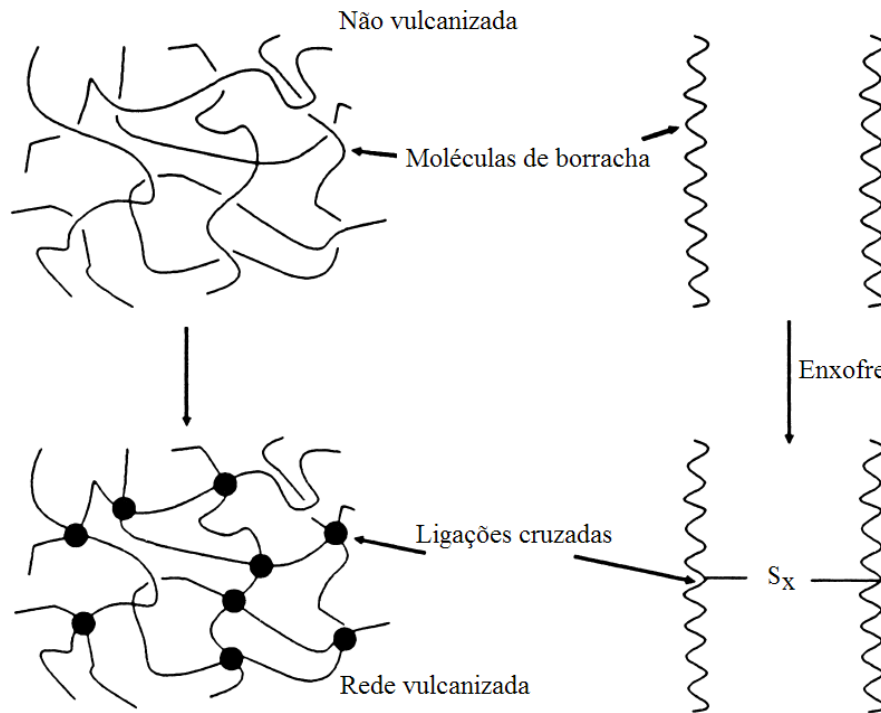
Estudos também avaliaram as propriedades de envelhecimento em compostos de SBR com a utilização de ZnO ativo. As propriedades de tensão na ruptura, dureza e resiliência também foram observadas. Os autores concluíram que as propriedades mecânicas e de envelhecimento foram as mesmas utilizando ZnO ativo em substituição ao ZnO convencional em menores teores [23].

## **2.4 Processo de vulcanização**

A maioria dos artefatos utilizados hoje, tais como pneus e perfis automotivos, não podem ser feitos sem a borracha passar pelo processo de vulcanização. A borracha não vulcanizada, em geral, não possui muita resistência mecânica, não mantém a sua forma após uma grande deformação e pode ser também muito pegajosa. Portanto, a borracha não vulcanizada pode ter a mesma consistência da goma de mascar [33].

A palavra vulcanização deriva do termo *Vulcano*, de acordo com a mitologia romana significa Deus do fogo e do trabalho com metais. Vulcanização é o processo, por meio do

qual a borracha reage com enxofre para produzir uma rede de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas (Figura 3), garantindo assim a estabilidade deste material. A formação das ligações cruzadas é uma das condições essenciais para as propriedades elásticas das borrachas, sendo mono-, bi- e polissulfídicas [3,21,33].



**Figura 3:** Representação da formação de ligações cruzadas [33].

A descoberta do processo de vulcanização utilizando enxofre é atribuída a Charles Goodyear, nos Estados Unidos, em 1839. Ele desenvolveu uma pesquisa para tornar a borracha natural (NR) útil, tendo em vista que se tornava pegajosa quando aquecida e dura quando fria. Após diversas tentativas falhas, acidentalmente ele descobriu que aquecendo a NR com enxofre obtinha as propriedades desejadas (elasticidade e resistência). Sua descoberta veio à tona em 1839, mas Goodyear não conseguiu obter uma patente até 1844. Nessa época o inglês Thomas Hancock tinha analisado amostras de Goodyear e conseguiu sua patente na Inglaterra. Goodyear utilizou seu processo na fabricação de diversos utensílios, acessórios, revestimentos para paredes e até um traje de borracha que ele usava [7]. Mesmo depois que Goodyear obteve sua patente, diversos concorrentes infringiram seus direitos e obtiveram ótimos lucros. Ele não teve nenhuma associação com a empresa que depois levou seu nome, e mesmo o termo vulcanização foi fixado por seu rival inglês [7].

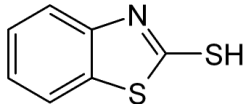
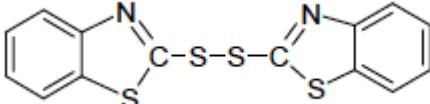
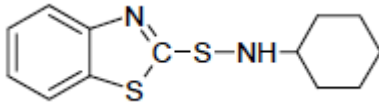
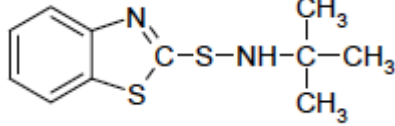
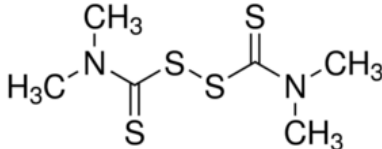
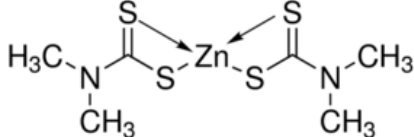
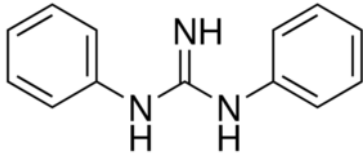
Portanto, descobriu-se que a vulcanização da borracha provocava uma melhora pronunciada nas propriedades químicas e físicas, em relação ao material não vulcanizado, evitando que este se tornasse mole e pegajoso quando submetido ao calor ou duro e rígido em contato com o frio, além de ficar mais resistente quimicamente [3,33].

Embora os artefatos de borracha desenvolvidos a partir das formulações de Goodyear e Hancock fossem superiores à borracha não vulcanizada, eles ainda estavam longe do ideal. Grandes quantidade de enxofre e tempos de cura relativamente longos eram necessários [3,7]. A vulcanização com enxofre em ausência de aceleradores orgânicos é, portanto, um processo ineficaz. O passo mais importante com relação à química da vulcanização ocorreu com a descoberta dos aceleradores em 1906 (65 anos depois do desenvolvimento das composições vulcanizadas de Goodyear – Hancock). Além de aumentarem a velocidade de cura, permitiram o emprego de temperaturas mais baixas e, conseqüentemente, não houve mais a necessidade de submeter a borracha a condições drásticas e, desse modo, a possibilidade de degradação térmica e oxidativa foi minimizada. Além disso, o nível de enxofre foi reduzido e, ainda assim, sem prejuízo para as propriedades finais do artefato [3,33].

O processo de vulcanização atualmente desenvolvido resulta de uma combinação de uma série de reagentes, de modo a tornar o processo seguro e rápido, garantindo a qualidade do artefato final. Em geral, o sistema de vulcanização por enxofre é composto por agentes de vulcanização (enxofre elementar ou doadores de enxofre); aceleradores (sulfenamidas, benzotiazóis, guanidinas e ditiocarbamatos); ativadores (óxidos metálicos e ácidos graxos); retardadores (anidrido ftálico, ácido salicílico e ácido benzóico) e inibidores de pré-vulcanização (*N*-ciclohexiltioftalimida – CTP) [34]. Os principais aceleradores orgânicos utilizados no processo de vulcanização com enxofre estão apresentados na Tabela 1.

As formulações elastoméricas podem conter um ou a combinação de dois ou mais tipos de aceleradores, atuando sinergicamente. Quando combinados em proporções adequadas, sistemas binários podem melhorar significativamente o processo de cura e as propriedades mecânicas. A escolha dos aceleradores (tipo e combinação) depende de fatores como a natureza do elastômero, as propriedades finais e as condições de processamento [35]. O processo de vulcanização com uso de aceleradores orgânicos não é somente utilizado para borracha natural (NR), mas também para outras borrachas sintéticas, tais como: polibutadieno (BR), estireno-butadieno (SBR), nitrílica (NBR), butil (IIR) e EPDM.

**Tabela 1:** Aceleradores mais comuns para vulcanização com enxofre [24,33].

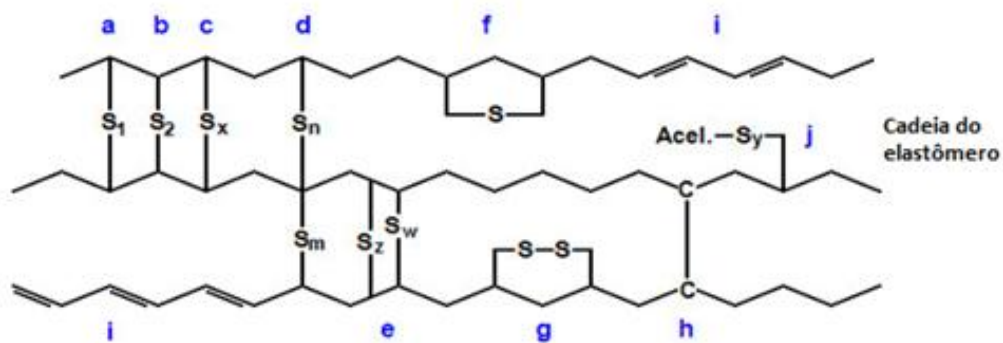
Composto	Abrev.	Estrutura Química
<b>Benzotiazóis</b>		
2-mercaptobenzotiazol	MBT	
Dissulfeto de 2,2-dibenzotiazol	MBTS	
<b>Benzotiazóis sulfenamidas</b>		
<i>N</i> -ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida	CBS	
<i>N</i> -t-butil-di(2-benzotiazol) sulfenamida	TBBS	
Composto	Abrev.	Estrutura Química
<b>Tiurans</b>		
Dissulfeto de tetrametiltiuram	TMTD	
<b>Ditiocarbamatos</b>		
Bis (dimetilditiocarbamato) de zinco	ZDMC	
<b>Guanidinas</b>		
<i>N, N'</i> -difenilguanidina	DPG	

O sistema de vulcanização pode ser classificado como convencional, semi-eficiente (semi-EV) e eficiente (EV), com base na proporção de enxofre e acelerador orgânico utilizado na formulação, conforme Tabela 2 [34].

**Tabela 2:** Composições dos sistemas convencionais, semi-EV e EV de vulcanização [36].

Tipo	Enxofre (S, phr)	Acelerador (A, phr)
Convencional	2,0 – 3,5	1,2 – 0,4
Semi-EV	1,0 – 1,7	2,5 – 1,2
EV	0,4 – 0,8	5,0 – 2,0

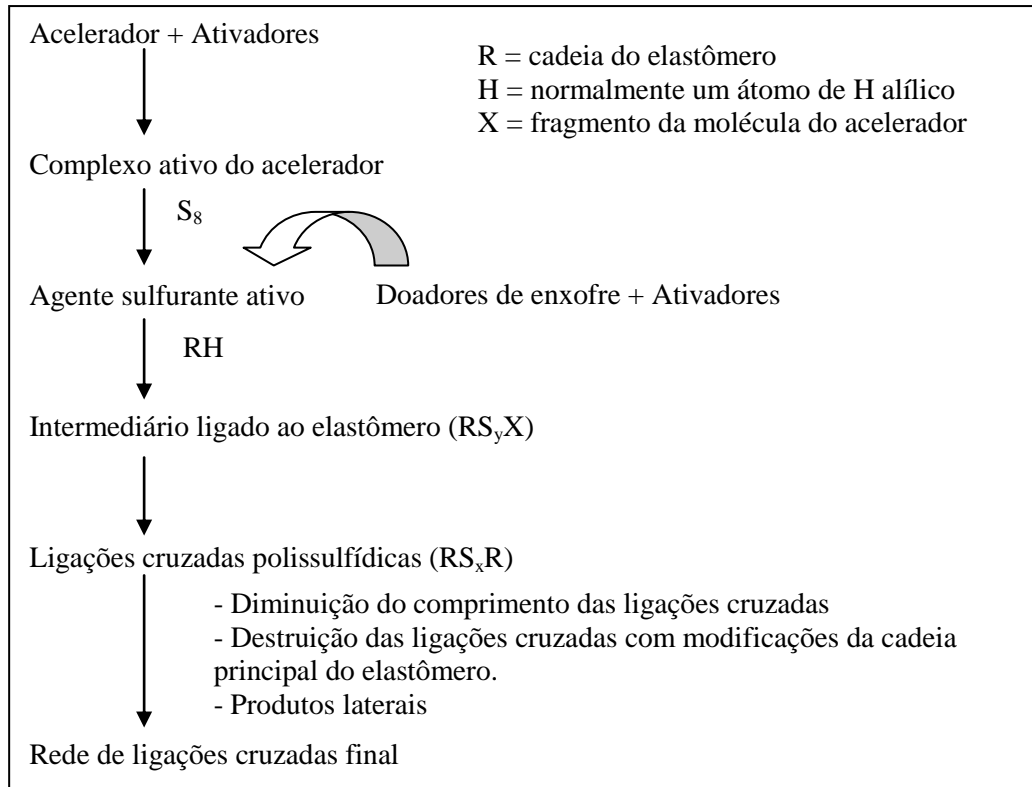
O sistema eficiente utiliza um teor menor do que 0,8 phr de enxofre ou doador de enxofre, mas alto teor de aceleradores orgânicos. Segundo a literatura [34], o sistema EV induz a formação de ligações do tipo mono (C-S-C) e dissulfídicas (C-S-S-C), aumentando a resistência ao envelhecimento do material. No sistema semi-EV o material vulcanizado apresenta ligações do tipo mono, di (50%) e polissulfídicas (50%), assim apresenta boas propriedades mecânicas e dinâmicas, além de intermediária resistência ao calor. Nos sistemas convencionais se detecta o maior percentual de ligações polissulfídicas (95%), porém tem-se uma redução na resistência ao envelhecimento e alta resistência mecânica. A Figura 4 ilustra os tipos de ligações cruzadas formadas por enxofre [34,36].

**Figura 4:** Tipo de ligações estabelecidas no processo de vulcanização [37].

(a) Ligações monossulfídicas (b) Ligações dissulfídicas (c) Ligações polissulfídicas ( $x > 2$ )  
 (d) Ligações polissulfídicas que ligam 2 macromoléculas de borracha (e) Ligações polissulfídicas vizinhas (f e g) ligações sulfídicas cíclicas (h) ligações C – C (i) fragmentos da macromolécula do elastômero (j) ligações polissulfídicas com fragmentos de acelerador.

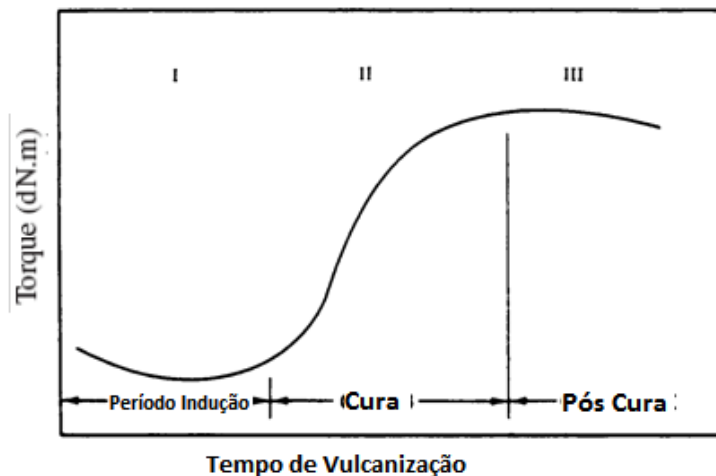
Por muitos anos, pesquisas revelaram que as reações de vulcanização podem ser divididas em algumas etapas. A vulcanização com enxofre é aceita conforme esquematizado na Figura 5 [3,38]. Primeiro um complexo ativo do acelerador é formado através de uma interação preliminar entre o acelerador e o ativador. Esse complexo pode reagir com o enxofre molecular, mediante a abertura do anel  $S_8$  para formar o agente sulfurante [3]. Posteriormente, o agente sulfurante pode reagir com as cadeias do elastômero para formar um precursor das ligações cruzadas, levando à formação de ligações cruzadas polissulfídicas. Durante este

processo, pode ocorrer a diminuição da eficiência na formação de ligações cruzadas, devido à formação de reações laterais como decomposição ou dessulfurização dos precursores. A rede de ligações cruzadas inicialmente formada sofre maturação e, durante o processo, a dessulfurização (diminuição do tamanho das ligações cruzadas, levando até a ligações monossulfídicas) e/ou podendo ocorrer a decomposição das ligações polissulfídicas [3,38].



**Figura 5:** Resumo das etapas de vulcanização com aceleradores e enxofre [3,38].

A Figura 6 ilustra as etapas do processo de vulcanização com enxofre e aceleradores.



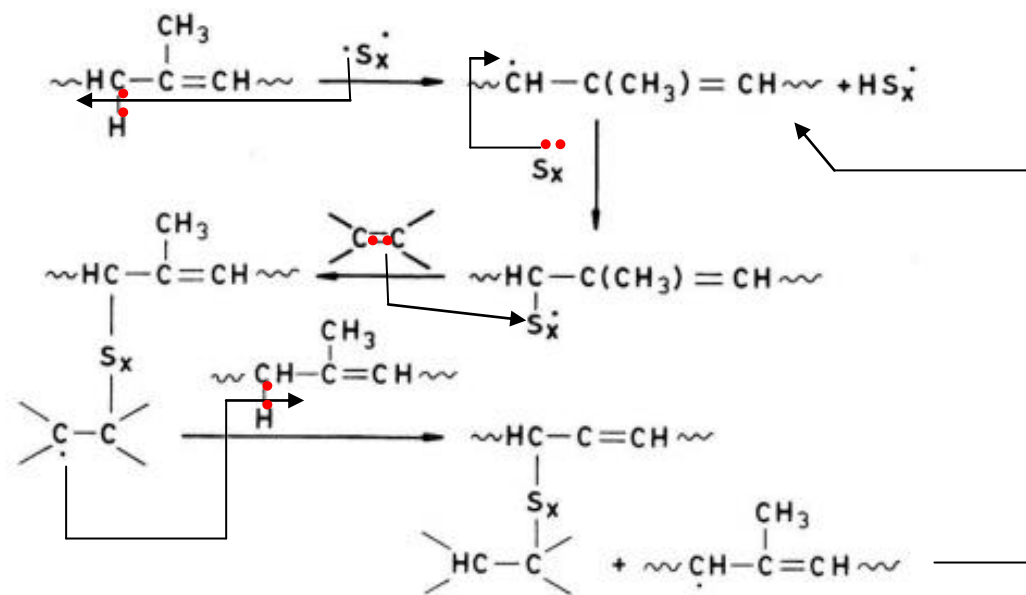
**Figura 6:** Curva típica com as etapas do processo de vulcanização [35].

A primeira região é conhecida como período de indução, quando se acredita que ocorra a maioria das reações envolvendo os aceleradores orgânicos. A segunda região corresponde à cura propriamente dita, durante a qual a estrutura reticulada é formada. Na terceira região (pós-cura) ocorre a maturação das reticulações, podendo haver um processo de reversão (degradação das ligações cruzadas), equilíbrio ou vulcanização adicional, porém lenta [35].

#### 2.4.1 Vulcanização com enxofre sem aceleradores e ZnO

A reação de vulcanização sem aceleradores é o mais antigo mecanismo praticado e, como tal, já amplamente estudado. Inicialmente, é utilizado somente enxofre numa concentração de 8 phr por 100 phr de elastômero, requerendo até 5 horas de processamento a uma temperatura de 140°C. Como resultado, a vulcanização sem a adição de aceleradores orgânicos já não é de grande importância comercial [33,35].

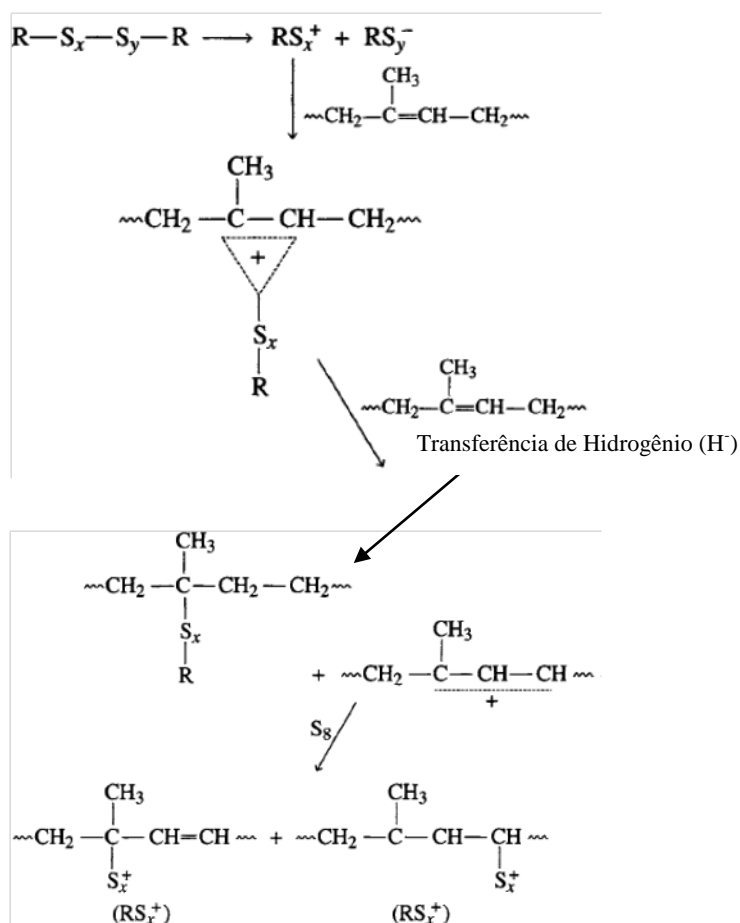
A química envolvida no processo de vulcanização sem aceleradores é contraditória. Muitas reações ocorrem por um longo período. Alguns pesquisadores acreditam que o mecanismo envolve radicais livres, conforme Figura 7 [33].



**Figura 7:** Mecanismo de vulcanização sem aceleradores via radical livre [33].

O mecanismo proposto na Figura 7, via radical livre, propõe a formação de radicais de enxofre via cisão homolítica do anel S<sub>8</sub>. O radical de enxofre remove um átomo de hidrogênio alílico da borracha a fim de formar um radical na cadeia elastomérica. Este radical abre o anel S<sub>8</sub> para formar a ligação carbono – enxofre (precursores de ligações cruzadas), que resultará nas estruturas com ligações cruzadas. Produtos alquila e ligações cruzadas vizinhas podem aparecer, desde que os precursores de ligações cruzadas sejam formados antes de ser removido o átomo de hidrogênio da cadeia elastomérica [33,35].

Segundo Coran [33], a reação de vulcanização também pode ser via mecanismo iônico (Figura 8). O mecanismo iônico pode ser racionalizado em termos gerais de interações de ácidos e bases de Lewis.



**Figura 8:** Mecanismo iônico de vulcanização sem aceleradores orgânicos [33].  
*Onde: R = cadeia polimérica do elastômero.*

Devido à grande variedade de componentes presentes na formulação de um composto elastomérico, as reações de vulcanização tornam-se um processo complexo que não é ainda completamente compreendido. O tema da discussão é focado sobre o mecanismo

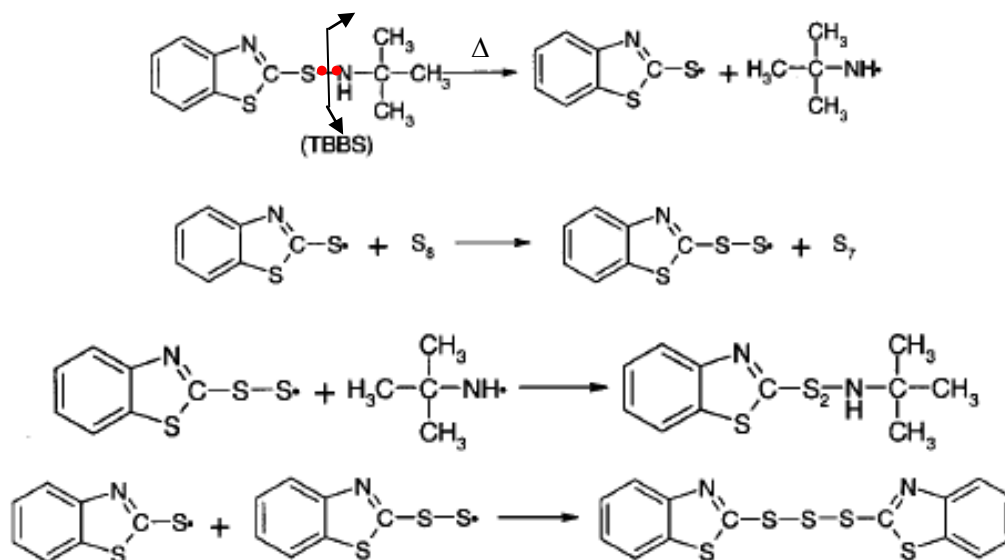


predominante para a reação, uma hipótese é que a reação ocorra através do mecanismo iônico, um outro é por via radicais livres e, eventualmente, pode ser uma combinação de ambos [33,34,39].

Durante o processo de vulcanização, as reações se apresentam devido à interação de cada um dos componentes da formulação da composição elastomérica. Portanto, é importante entender quais são os principais mecanismos de formação de ligações cruzadas: 1) reações entre acelerador orgânico, enxofre e elastômero sem ZnO e 2) reações entre aceleradores, enxofre e elastômero com a presença de ZnO.

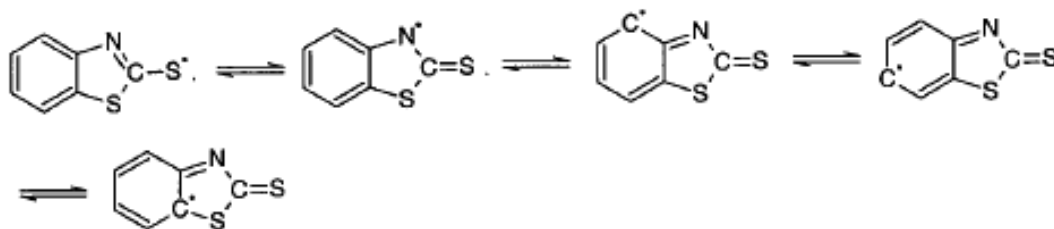
#### 2.4.2 Vulcanização com enxofre e aceleradores sem ZnO

O primeiro passo para a vulcanização com enxofre e aceleradores é a formação de uma espécie ativa sulfurante, onde o acelerador orgânico reage com o enxofre molecular, dando uma estrutura polissulfídica  $Ac - S_x - Ac$ , onde Ac é um radical derivado do acelerador orgânico [33,38]. Conforme a Figura 9, a reação é via radicais livres e será exemplificada através do acelerador orgânico *N*-t-butil-di(2-benzotiazol) sulfenamida (TBBS) [40,41].



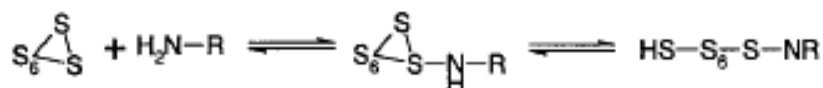
**Figura 9:** Mecanismo de reação do TBBS e enxofre sem a presença de ZnO [38].

Na primeira parte da reação, a ligação S – N do acelerador se rompe formando um par de radicais livres (mercapto e amina). Esta ligação se rompe devido à estabilidade da ressonância do anel do radical mercapto (Figura 10).



**Figura 10:** Estruturas de ressonância do radical formado a partir do acelerador [38].

A reação prossegue com a interação do radical mercapto com a molécula de enxofre, criando um novo radical com um átomo extra de enxofre; logo, pode reagir com o radical amina a fim de formar um radical TBBS dissulfídico ou com outro radical mercapto, resultando em MBTS trissulfídico. A parte amina também pode reagir com enxofre de acordo com o mecanismo proposto na Figura 11 [40,41].



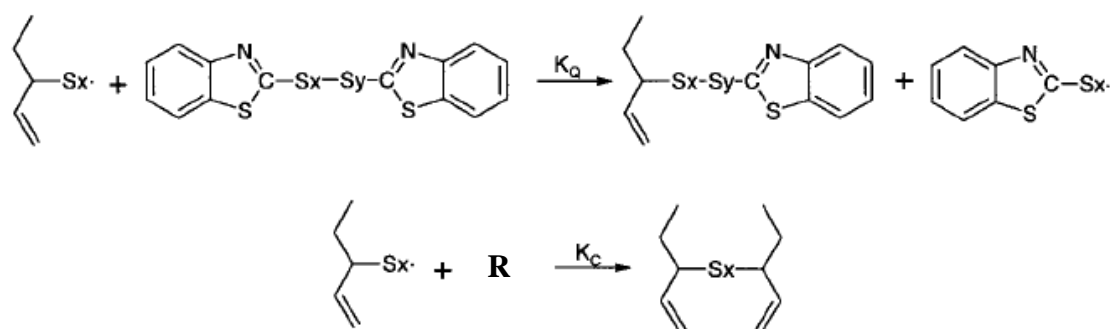
**Figura 11:** Reação da amina com enxofre [41].

Onde:  $R$  = cadeia polimérica do elastômero

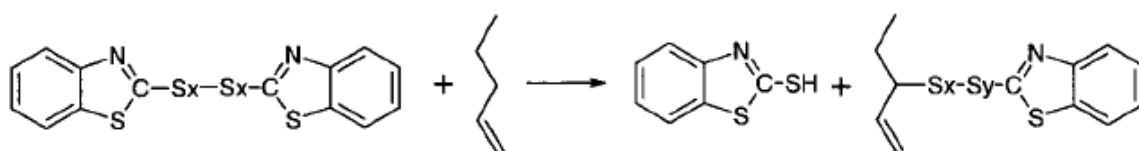
As ligações cruzadas na cadeia elastomérica não ocorrem imediatamente, devido às reações esquematizadas anteriormente, assim haverá melhora no tempo de indução da reação de vulcanização, também conhecido como *scorch time* ( $t_{s1}$ ) ou tempo de segurança [38]. Sabe-se que os aceleradores orgânicos da família dos benzotiazóis sulfenamida (CBS e TBBS) apresentam maior tempo de segurança (aceleradores rápidos de ação retardada) quando comparados aos da família dos benzotiazóis (MBT e MBTS), fenômeno esse que pode ser explicado através das etapas de decomposição do TBBS para formar MBT [33].

Outra contribuição do tempo de segurança ( $t_{s1}$ ) é pela diferença na cinética de reação de formação do precursor de ligações cruzadas ( $K_Q$ ) e das ligações cruzadas entre as cadeias do elastômero ( $K_C$ ), onde a taxa de reação  $K_C$  é muito menor que  $K_Q$  (Figura 12).

A partir das reações da Figura 12, pode-se concluir que a formação de ligações cruzadas entre as cadeias do elastômero ocorre somente depois de todo o MBTS ser consumido e transformado em 2-mercaptobenzotiazol (MBT) e em um precursor de ligações cruzadas, conforme Figura 13. Precursores de ligações cruzadas não formam ligações cruzadas até que todos o TBBS sejam consumidos.

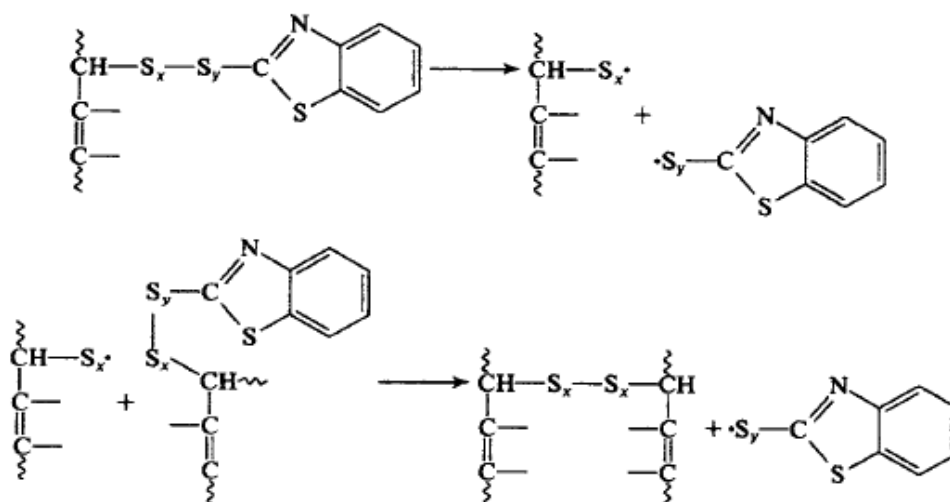


**Figura 12:** Reação de ligações cruzadas x formação precursor de ligações cruzadas [38].  
 Onde: R = cadeia polimérica do elastômero



**Figura 13:** Formação do precursor de ligações cruzadas [38].

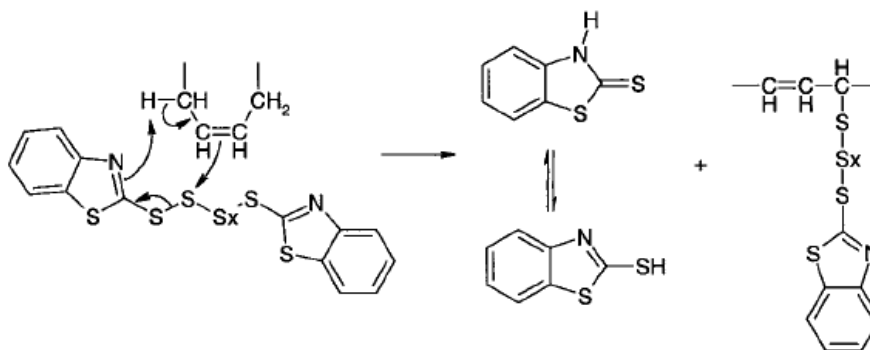
Depois de formar os precursores, estes reagem diretamente ou através de um intermediário para formar as ligações cruzadas do tipo elastômero – S<sub>x</sub> – elastômero. A reação segue o esquema apresentado na Figura 14.



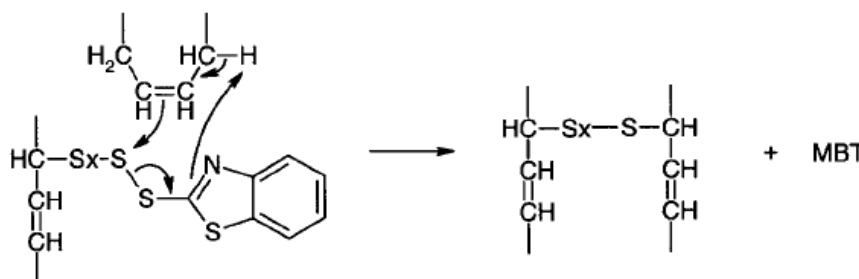
**Figura 14:** Formação das ligações cruzadas [33].

As reações apresentadas nas Figuras 9 a 14 mostram mecanismos via radical livre. Um mecanismo iônico de formação dos precursores de ligações cruzadas e um mecanismo iônico

de formação da rede de ligações cruzadas, apresentado nas Figuras 15 e 16, respectivamente, foi proposto por Coran [33]. Ele identificou que todos os aceleradores orgânicos possuem um sítio que aceita prótons. Para os aceleradores do tipo benzotiazóis, este sítio é o átomo de nitrogênio na porção do benzotiazol (Figura 15) [33].



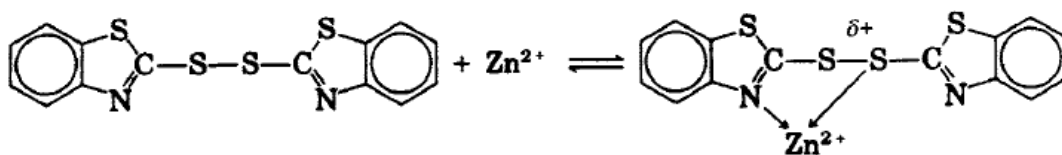
**Figura 15:** Mecanismo iônico de formação do precursor de ligação cruzada [38].



**Figura 16:** Mecanismo iônico de formação das ligações cruzadas [38].

#### 2.4.3 Influência do ZnO no mecanismo de vulcanização

ZnO é conhecido como o melhor ativador para o processo de vulcanização com enxofre. A adição de ZnO em compostos elastoméricos desencadeia distintos efeitos sobre as diferentes etapas do processo de cura. Ele aumenta a velocidade das reações iniciais que levam à formação dos precursores de ligações cruzadas (diminui o tempo de segurança ou *scorch* do processo), aumenta a densidade de ligações cruzadas nos compostos, e aumenta a velocidade de formação das ligações cruzadas finais [33]. O aumento da velocidade das reações iniciais pode ser explicado através da interação representada da Figura 17, onde o acelerador quelado é mais reativo que o acelerador livre durante o processo.



**Figura 17:** Interação entre acelerador e ZnO [33].

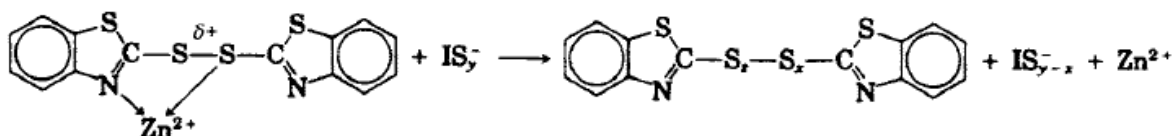
Rodgers e Waddel [17] investigaram o óxido de zinco como o melhor ativador de vulcanização quando comparado a outros óxidos metálicos, tais como: óxido de magnésio, óxido de cálcio, dióxido de titânio, óxido de ferro e óxido de chumbo. O estudo foi realizado através da análise dos valores de eletronegatividade dos diferentes cátions versus a variação de torque (torque mínimo – torque máximo) de cada composto desenvolvido. Os resultados indicaram que valores de eletronegatividade fora da faixa de valores de 1,6 a 1,8; fazem com que as propriedades ótimas do vulcanizado não sejam obtidas. Se a eletronegatividade for inferior a 1,6 não há como formar o composto de coordenação  $S - Zn^{+2} - S$  (caráter iônico), já se a eletronegatividade for superior a 1,8 o cátion ficará neutralizado (caráter covalente) e não acontecerá a atração do carboxilado e dos aceleradores orgânicos.

Assim, o Zn é o mais adequado para participar na formação dos complexos sulfurados. Ligantes externos de coordenação ( $ROO^-$ ,  $R_2NH$ ) do átomo de zinco, fazem ligações fracas entre  $RS - S_x \dots$  e  $S_y - RX$ , aumentando assim a sua contribuição na forma canônica polar:  $RS - S_x^- - Zn^{+2} - S_y^- - RX$  ( $R$  = cadeia elastomérica) [17].

Este efeito é induzido por orbitais ligantes  $4p$  vagos e que distribuem carga positiva a partir do metal. O resultado será um aumento da nucleofilicidade ( $RS - S_x^-$ ) e uma diminuição da eletrofilicidade ( $S_y^- - RX$ ) do complexo sulfurado. O mesmo acontece para os óxidos de cádmio e de chumbo, porém pela sua toxicidade o seu uso é proibido, logo o ZnO tem encontrado utilização praticamente universal na indústria da borracha [17].

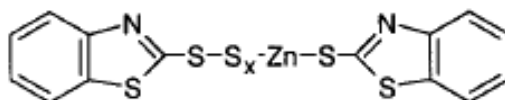
Os aceleradores orgânicos e os ativadores reagem entre si para gerar complexos ativos. Estes complexos interagem com o enxofre, doador de enxofre ou com outro ativador para produzir um agente sulfurado ativo. Já foi dito em diversos estudos que os íons  $Zn^{+2}$  destes complexos ativos são mais reativos que o acelerador livre [24]. O agente sulfurado ativo reage com as insaturações do polímero para formar os conhecidos precursores. Os precursores de ligação cruzada podem reagir com outros precursores ou com outra cadeia polimérica a fim de gerar a rede de ligações cruzadas final. O papel exato do ZnO é altamente dependente do tipo de acelerador presente no início do processo de vulcanização [33].

A quantidade de átomos de enxofre que reagem com os aceleradores aumentam quando ZnO está presente no processo de vulcanização, pois há uma interação dos íons  $Zn^{+2}$  com o acelerador (Figura 18). Como consequência da formação do complexo, a inserção de átomos de enxofre ocorre mais rapidamente. A representação gráfica é apresentada na Figura 16, onde  $IS_y^-$  representa uma forma ionizada linear de enxofre.

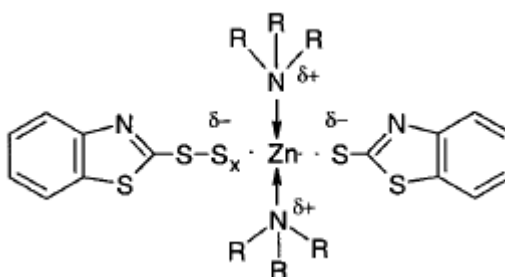


**Figura 18:** Formação do polissulfídico MBTS mediante complexo de Zn [33,38].

Muitas outras estruturas complexas macromoleculares são sugeridas na literatura [38, 42]. A Figura 19 apresenta uma estrutura do tipo II de um complexo de zinco com acelerador orgânico. Já se o Zn se coordena com uma amina originária de um acelerador do tipo sulfenamida ou com ligantes carboxilatos, que estão presentes em sistemas com ácido esteárico, há formação da estrutura do tipo III (Figura 20), onde a solubilidade e a reatividade é fortemente aumentada [42].



**Figura 19:** Complexo com Zn – estrutura tipo II [38].

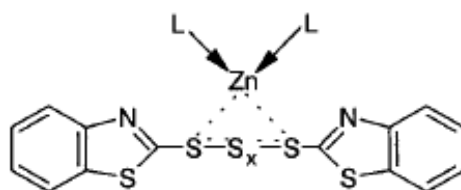


**Figura 20:** Complexo de zinco estabilizado por ligantes - estrutura tipo III [38].

Onde:  $R =$  amina ou ligantes carboxilatos

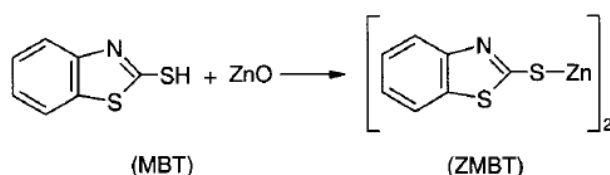
As estruturas do tipo II e III (Figuras 19 e 20) parecem implicar que o Zn está ligado covalentemente na cadeia sulfídica do acelerador. No entanto, é mais provável que a

representação da formação do complexo seja conforme Figura 21 (estrutura do tipo IV), onde as linhas tracejadas indicam o complexo de Zn e enxofre.



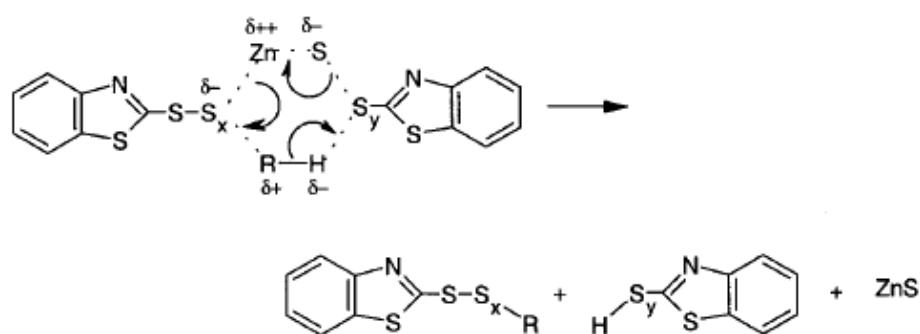
**Figura 21:** Complexo de Zn e S estabilizado por ligantes – estrutura tipo IV [42].  
Onde:  $L$  = ligantes amina ou carboxilatos.

Grandwell e Merwe [40], investigaram a interação do acelerador do tipo sulfenamida com enxofre, ZnO e ácido esteárico na ausência de borracha. Eles observaram que o ZnO não reage diretamente com os aceleradores deste tipo, como o CBS e TBBS. De acordo com essa afirmação, é necessário primeiro o rompimento da ligação S – N na molécula de TBBS para formar o MBTS polissulfídico, seja por decomposição térmica ou pela interação com átomos de enxofre (Figura 8). Posteriormente haverá a formação do MBT que reage com ZnO produzindo zinco mercapto-benzotiazol (ZMBT) conforme Figura 22, que após será convertido em um complexo sulfurante e dar continuidade ao processo de vulcanização.



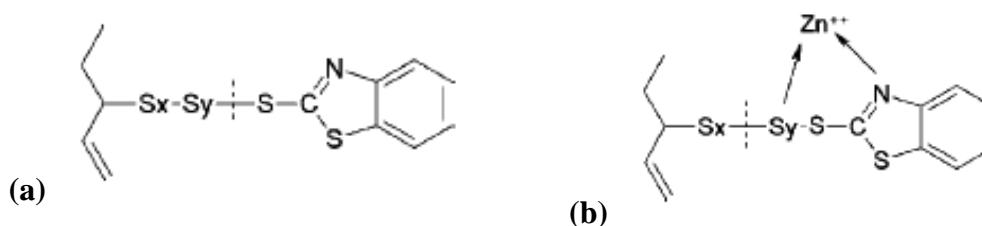
**Figura 22:** Reação entre MBT e ZnO [38].

A formação de precursores de ligações cruzadas é uma etapa chave na vulcanização com enxofre. Os precursores de ligações cruzadas são formados através da reação entre o acelerador polissulfídico e as cadeias do elastômero, conforme visto anteriormente na Figura 12. Se o  $Zn^{+2}$  está presente nesta etapa da vulcanização, o mecanismo de formação dos precursores pode ser descrito como um processo envolvendo um anel com seis membros em estado de transição (Figura 23), com a formação de ZnS como subproduto da reação [42]. A presença de Zn neste complexo fornece um caráter nucleofílico ao enxofre ligado ao Zn. Já as aminas aumentam ainda mais a nucleofilicidade do enxofre no complexo polissulfídico, aumentando assim a taxa de formação dos precursores [38,42]. O local da quebra do complexo Zn – acelerador depende da posição onde o Zn é complexado na cadeia de enxofre, implicando na formação de diferentes espécies polissulfídicas.



**Figura 23:** Formação do precursor de ligações cruzadas via mecanismo envolvendo anel com seis membros em estado de transição (R-H = cadeia borracha) [24].

O precursor formado deverá se romper a fim de formar a rede de ligações cruzadas entre as cadeias do elastômero. Vários mecanismos foram propostos para a conversão do precursor de ligação cruzada na rede de ligação cruzada final. Coran [33] propôs um mecanismo de reação direta entre os precursores e a cadeia do elastômero. Ele parte do princípio que qualquer ligação S – S do precursor pode ser rompida, porém na ausência de ZnO a ligação S – S mais fraca é a que está no lado adjacente ao grupo benzotiazol (MBT). Entretanto, se há ZnO na formulação, a quebra do precursor ocorre de outra maneira, alterando a localização do rompimento da ligação S – S e diminuindo a velocidade de cura. A quelação do zinco estabiliza as outras ligações S – S e influencia na localização das ligações S – S mais propensas a quebrar, como pode ser observado na Figura 24.



**Figura 24:** Quebra do precursor de ligação cruzada: (a) sem ZnO (b) com ZnO [33].

As primeiras ligações cruzadas formadas são polissulfídicas com alto grau de enxofre, que subsequentemente pode sofrer rearranjo e formar ligações cruzadas mais estáveis, tais como as mono e dissulfídicas. Uma vez que as ligações S – S são mais fracas quando as ligações cruzadas são polissulfídicas, logo a taxa de vulcanização será mais elevada. O enxofre removido é utilizado na formação de novas ligações cruzadas, sulfetos cíclicos, grupos pendentes e na formação de ZnS [38,42].  $Zn(MBT)_2$  catalisa as ligações cruzadas polissulfídicas e seu mecanismo de reação implica em um processo de desulfuração gradual

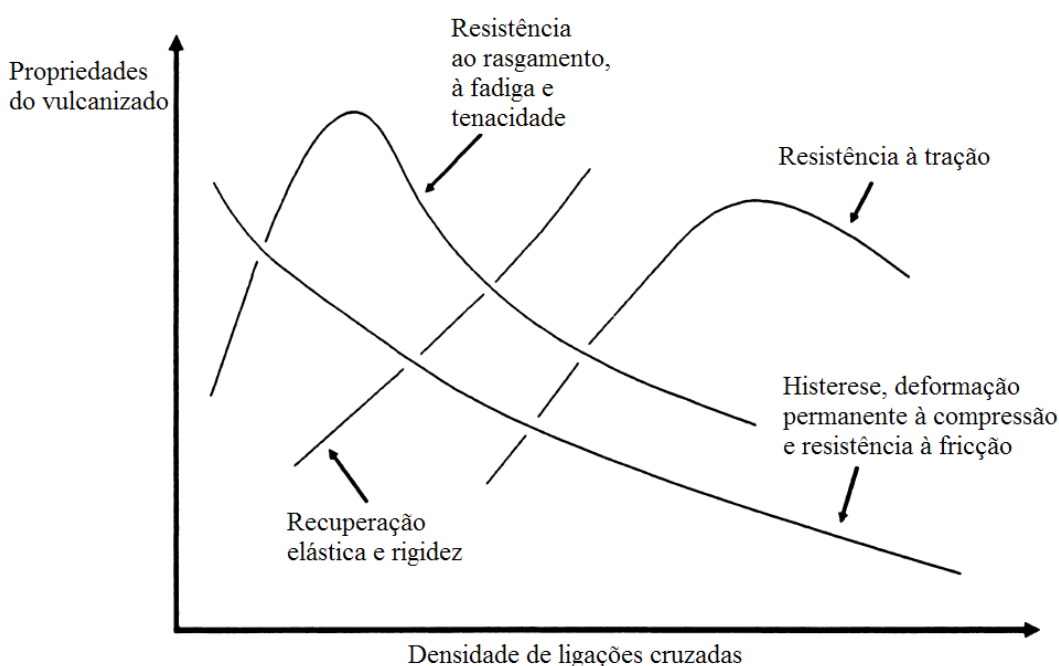


(átomo por átomo), por exemplo: trissulfídico é reduzido a dissulfídico, e eventualmente o dissulfídico para monossulfídico [24,38].

No composto vulcanizado final várias formas de  $Zn^{+2}$  podem estar presentes. Uma parte pode estar presente como ZnO e estearato de zinco. Também ZnS é formado depois da quebra do complexo de zinco com o acelerador orgânico [38].

#### 2.4.4 Efeitos da vulcanização nas propriedades dos compostos finais

As propriedades do vulcanizado são dependentes da densidade de ligações cruzadas (Figura 25). Se um número suficiente de ligações cruzadas é formado, o artefato adquire uma forma fixa, não mais moldável, porém ainda flexível e elástica. Se, no entanto, muitas ligações cruzadas são formadas, o elastômero é convertido em um sólido rígido.



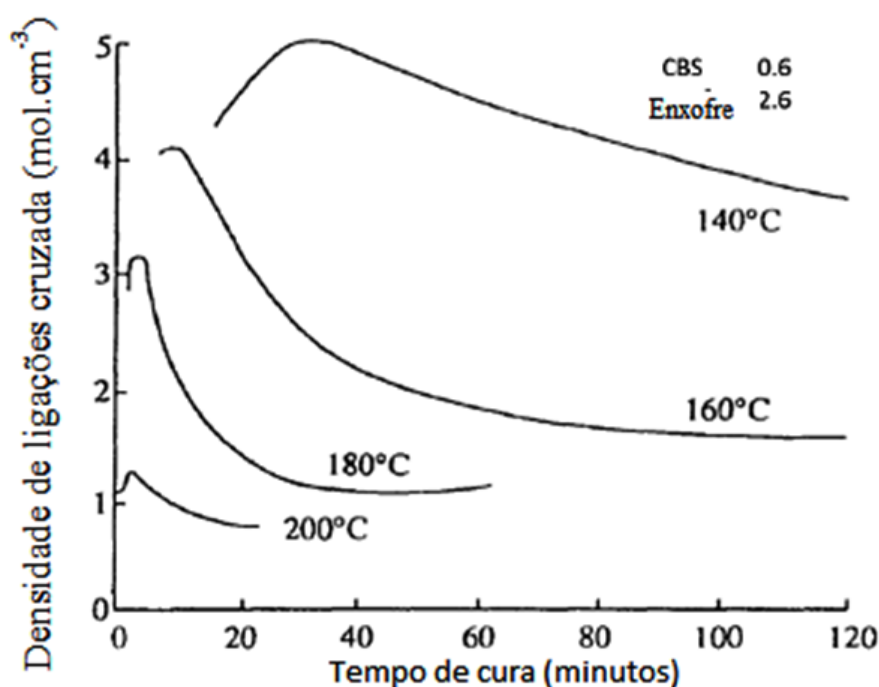
**Figura 25:** Propriedades do vulcanizado em função da densidade de ligações cruzadas [33].

A resistência ao rasgamento e resistência à fadiga, relacionados à energia na ruptura, aumentam com pequenos aumentos na densidade de ligações cruzadas até um limite, a partir do qual estas propriedades são reduzidas devido à formação de ligações cruzadas adicionais. Isto porque a energia na ruptura é uma propriedade relacionada à histerese, a qual diminui com o aumento da densidade de ligações cruzadas [20,22]. Aumentos na concentração de

enxofre e aceleradores dá alta densidade de ligações cruzadas e, portanto, aumentos no módulo, rigidez, dureza, entre outras propriedades dos artefatos finais vulcanizados.

Deve-se salientar que as propriedades dadas na Figura 25 não são apenas funções de densidade de ligações cruzadas, mas também podem ser afetadas pelo tipo de ligação cruzada formada, pelo tipo de polímero e do tipo e quantidade de cargas de enchimento de reforço [33].

A velocidade com que a vulcanização acontece é diretamente proporcional à quantidade de calor e energia aplicada, já que a maioria dos processos de vulcanização são dependentes do calor. Na Figura 26 pode-se observar a influência do aumento da temperatura sobre a densidade de ligações cruzadas em um processo isotérmico de vulcanização. O tempo necessário para que a reação alcance o valor máximo de densidade de ligações cruzadas diminui à medida que a temperatura do processo é aumentada [6,43].



**Figura 26:** Dependência da densidade de ligação cruzada com a temperatura [44].

As ligações cruzadas formadas durante o processo de vulcanização podem ser mono, di ou polissulfídicas, conforme discutido anteriormente, sendo assim este fenômeno depende da formulação escolhida e também da temperatura do processo. Este fator é crítico devido à resposta de cada tipo de ligação frente a diferentes temperaturas; enquanto as ligações monossulfídicas possuem alta resistência térmica, as ligações polissulfídicas tem menor

estabilidade térmica, logo processos de vulcanização em altas temperaturas fazem com que as ligações polissulfídicas sejam facilmente convertidas em di e monossulfídicas [43].

A partir da Tabela 3 se observa os resultados obtidos por Akiba e Hashim [34], onde estão relacionados os tipos de ligações cruzadas que se formam durante o processo de vulcanização com o sistema de aceleração empregado. De acordo com estes resultados, se confirmam que as ligações polissulfídicas possuem menor estabilidade térmica, enquanto que as ligações monossulfídicas apresentam maior resistência térmica.

**Tabela 3:** Estrutura e propriedade do elastômero vulcanizado para os três sistemas de aceleração [34]

	<b>Convencional</b>	<b>Semi-EV</b>	<b>EV</b>
Ligações poli e dissulfídicas	95%	50%	20%
Ligações monossulfídicas	5%	50%	80%
Concentração de sulfetos cíclicos	Alta	Média	Baixa
Resistência ao envelhecimento por calor	Baixa	Média	Alta
Resistência à reversão	Baixa	Média	Alta

A densidade de ligação cruzada não é a única propriedade que influencia na resposta mecânica do composto, esta depende do tipo de ligação formada, as características elásticas das diferentes ligações sulfídicas geram uma resposta particular ao material: ligações polissulfídicas conferem maior resistência mecânica e as ligações monossulfídicas são encarregadas de dar maior resistência térmica ao material, porém são as ligações que geram menor resistência mecânica [7,43]. É importante deixar claro que grupos pendentes e cíclicos não influenciam na resistência mecânica dos elastômeros vulcanizados [45].

## 2.5 Processo de adsorção

Esta tese trabalha com formulações elastoméricas com o objetivo de reduzir o teor de ZnO. Por sua vez, um dos ensaios fundamentais realizados foi o de área superficial através do método de *Brunauer, Emmet e Teller* (BET), onde a teoria, características e definições do processo de adsorção dever ser conhecidas em detalhes.

Adsorção é o termo utilizado para descrever o fenômeno no qual moléculas que estão presentes em um fluido, líquido ou gasoso, concentram-se espontaneamente sobre uma superfície sólida. Geralmente, a adsorção parece ocorrer como um resultado de forças não balanceadas na superfície do sólido e que atraem as moléculas de um fluido em contato por um tempo finito [46].

A adsorção é um dos fenômenos de transporte e transferência de massa que se dá quando existe uma superfície de contato entre um sólido e um gás ou um líquido e a concentração de determinado componente deste gás ou deste líquido é maior nesta superfície do que no interior do gás ou do líquido [46]. Desta forma, a adsorção está intimamente ligada à tensão superficial das soluções e a intensidade deste fenômeno depende da temperatura, da natureza e a concentração da substância adsorvida (o adsorbato), da natureza e estado de agregação do adsorvente (o sólido finamente dividido) e do fluido em contato com o adsorvente (o adsorativo) [46,47].

A adsorção pode ser usada na remoção de impurezas, cuja remoção se torna difícil por processos de tratamentos convencionais. A adsorção também se aplica na desumidificação de gases e no tratamento de efluentes com metais pesados, processos de secagem, como catalisadores (catálise heterogênea), purificação de gases e líquidos, controladores de poluição (como componentes de catalisadores em veículos), etc. [47].

As reações podem ocorrer em uma ou mais camadas de moléculas acima da superfície sólida. Quando a adsorção ocorre em uma camada simples, o processo é conhecido como adsorção monocamada, onde todas as moléculas adsorvidas estão em contato com a camada da superfície do adsorvente e, quando o mesmo ocorre em diversas camadas é chamado de adsorção multicamada, de modo que nem todas as moléculas adsorvidas estão em contato direto com a superfície do adsorvente. O processo de adsorção pode ocorrer em diversos tipos de interface, tais como: gás-sólido e solução-sólido.

A natureza das forças envolvidas distingue dois tipos de adsorção: física e química. A adsorção física ou adsorção de Van der Waals, como o próprio nome já diz, ocorre por forças de repulsão e dispersão, e forças eletrostáticas do tipo dipolo induzidas e interação quadrupolo. Este tipo de adsorção não é específico, e é facilmente reversível, pois se encontram fracamente ligadas à superfície e a energia de adsorção é baixa. Além disso, a adsorção física não altera as propriedades dos materiais, nem do adsorbato e nem do adsorvente [48]. Na adsorção química ocorre uma interação mais intensa entre o adsorvente e o soluto, equivalente à formação de uma ligação química entre o soluto e a superfície sólida. Tais interações são mais fortes e específicas do que as forças da adsorção física. Em muitos

casos a adsorção química é irreversível ou é difícil separar o adsorbato do adsorvente [48,49]. As características gerais que diferenciam a adsorção física da química estão apresentadas na Tabela 4.

**Tabela 4:** Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química [49].

<b>Adsorção Física</b>	<b>Adsorção Química</b>
Forças de Van der Walls	Forças eletrostáticas e ligações covalentes
Não há transferência de elétrons	Há transferência de elétrons
Baixo calor de adsorção	Alto calor de adsorção
Fenômeno geral para qualquer espécie	Fenômeno específico e seletivo
Monocamada ou multicamada	Somente monocamada
Rápida, não ativada e reversível.	Ativada, pode ser lenta e irreversível.
Adsorvente quase não é afetado	Adsorvente altamente modificado

A adsorção é um fenômeno dependente, principalmente, da área superficial e do volume dos poros. A estrutura porosa pode limitar as dimensões das moléculas adsorvidas e a área superficial disponível limita a quantidade de material adsorvido. Assim, no contexto da adsorção física, podemos classificar os poros da seguinte forma [50]:

- a) poros com largura acima de 50 nm são chamados de macroporos;
- b) poros com largura entre 2 nm e 50 nm são chamados de mesoporos;
- c) poros com largura inferior a 2 nm são chamados de microporos.

O estudo de um processo de adsorção requer conhecer os dados de equilíbrio e a velocidade com que esta se alcança. Os dados de equilíbrio são obtidos a partir de isotermas de adsorção, as quais são utilizadas para avaliar a capacidade de diferentes materiais em adsorver determinadas moléculas [49].

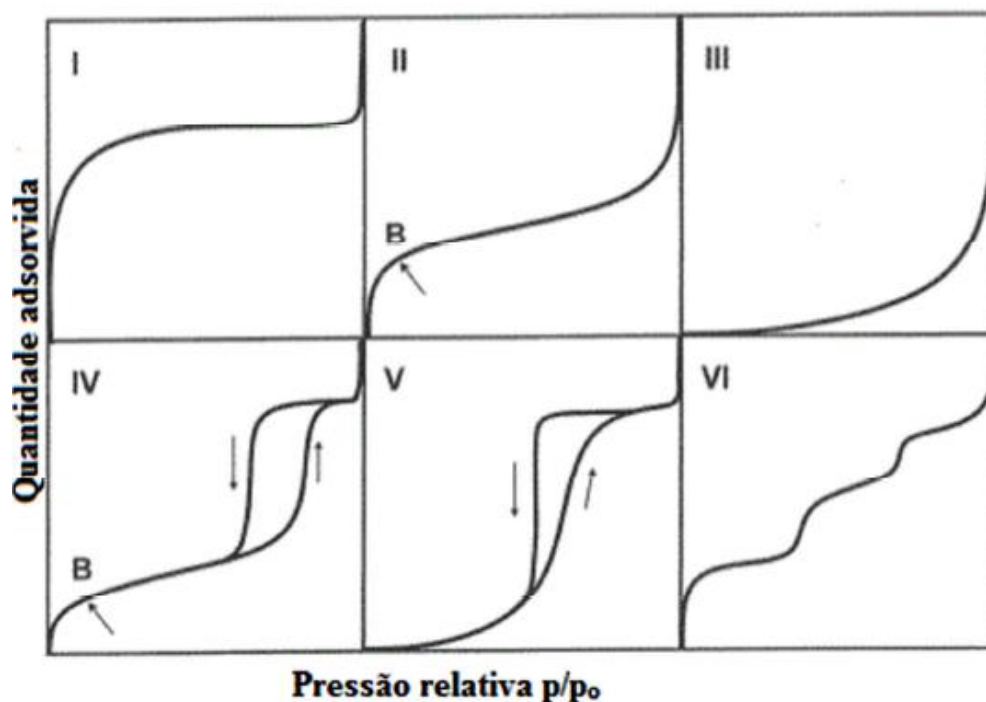
### **2.5.1 Isotermas de adsorção**

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através de isotermas. A isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a concentração ou pressão parcial na fase fluída e a concentração nas partículas adsorventes a uma dada temperatura. Para líquidos, a

concentração usualmente é expressa em unidade de massa, como em partes por milhão (ppm). A concentração do adsorvato no sólido é expressa como massa de adsorvato por unidade de massa do adsorvente [51].

Quando o estudo do fenômeno de adsorção é feito com o objetivo de se obter informações sobre a área específica e a estrutura porosa de um sólido, a construção de uma isoterma de adsorção é de fundamental importância, pois sua forma revela muitos detalhes sobre as características do material. A isoterma mostra a relação entre a quantidade molar do gás  $n$  adsorvida ou desorvida por um sólido, a uma temperatura constante, em função da pressão do gás [52].

O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido. Várias são as formas de isotermas conhecidas até hoje, porém, todas são variações de seis tipos principais [52]. Os cinco primeiros tipos foram primeiramente sugeridos por Brunauer [53] em 1938, sendo o sexto proposto mais tarde. A Figura 27 apresenta os seis tipos de isotermas.



**Figura 27:** Tipos de Isotermas de Adsorção [50].

Conforme a Figura 27, a representação da isoterma do Tipo I é característica para sistemas onde se emprega adsorventes microporosos (0,8 nm a 1,8 nm de diâmetro de poro). Como consequência há formação de uma única camada completa de moléculas adsorvidas sobre a superfície do adsorvente [50].

A isoterma do tipo II é a mais familiar, a teoria de adsorção em multicamadas de BET foram desenvolvidas para esse tipo de adsorção. Essa isoterma é indicativa do processo de adsorção em multicamada, sugerindo a presença de superfícies não porosas ou macroporosas. O ponto B indica o estágio em que a monocamada está completa e a adsorção multicamada inicia-se, ou seja, O ponto de inflexão ou joelho ocorre quando a primeira camada de cobertura ficar completa, assim com o aumento da pressão relativa, o sólido ficará coberto de diversas camadas até que, na saturação, seu número será infinito [50].

A isoterma do tipo III origina-se de superfícies não porosas ou macroporosas que interagem muito fracamente com as moléculas de adsorvente, caracterizadas, principalmente, por calores de adsorção inferiores ao calor de liquefação do adsorbato. Conforme a adsorção procede, a adsorção adicional é facilitada porque a interação do adsorbato com a camada adsorvida é maior do que a adsorção com a superfície do adsorvente.

A isoterma do tipo IV fornece informações úteis sobre a estrutura dos mesoporos. Segundo a classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC [50], esta isoterma evidencia uma adsorção na forma monocamada-multicamada. Esta isoterma exhibe uma proeminente região na qual a pressão relativa varia pouco e o volume adsorvido aumenta bruscamente. Associado com o processo secundário de condensação capilar está o *loop* de histerese (não sobreposição da seção da adsorção e da dessorção), que traz como resultado o preenchimento completo dos mesoporos em pressão relativa menor que 1 ( $P/P_0 < 1$ )

A isoterma do tipo V é próxima do tipo IV, mas com interações muito fracas entre o adsorvente e o adsorbato.

A isoterma do Tipo VI é indicativa de um sólido com superfície quase uniforme, não porosa, onde a adsorção ocorre em etapas. Esta isoterma representa um caso muito raro entre os materiais mais comuns.

Os modelos matemáticos das isotermas propostas por *Brunauer, Emmett e Teller* (BET) e *Langmuir* são comumente aplicados em pesquisas de gases e vapores em sólidos porosos. Para adsorção em soluções, os modelos de *Langmuir* e *Freundlich* são os mais utilizados [47]. Para esta pesquisa serão mais bem detalhados os modelos de BET e *Langmuir*, pois os materiais em questão são sólidos porosos.

O modelo proposto por Langmuir [54] é o mais simples para adsorção monocamada sobre a superfície de um adsorvente, tendo como considerações:

- Todas as moléculas são adsorvidas sobre um número fixo e bem definido de sítios;
- Cada sítio pode ser ocupado por apenas uma molécula;
- A energia de adsorção é equivalente em todos os sítios;

- Quando uma molécula encontra-se adsorvida, não há interações desta com as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos.

A isoterma de Langmuir é obtida a partir da Equação 1.

$$q_e = \frac{q_0 \cdot KC_e}{1 + KC_e} \quad (1)$$

Onde:

$q_e$  = capacidade máxima de adsorção no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ );

$C_e$  = concentração do soluto no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

$K$  = constante relacionada com a energia de adsorção ( $\text{L.mg}^{-1}$ );

$q_0$  = capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

Brunauer *et al.* [53] desenvolveram o modelo conhecido como BET que é derivado do sobrenome dos autores (*Brunauer, Emmet e Teller*). O modelo admite a possibilidade de que uma camada é capaz de produzir sítios de adsorção, ou seja, cada molécula adsorvida na superfície do adsorvente proporciona um segundo sítio para uma segunda camada de moléculas, sucessivamente. A equação de BET foi desenvolvida com o objetivo de relacionar valores obtidos a partir das isotermas de adsorção com a área específica de um sólido.

A equação da isoterma de BET comumente utilizada é na sua forma linear, conforme Equação 2.

$$\frac{1}{W \left( \left( \frac{P_o}{P} \right) - 1 \right)} = \frac{1}{W_m C} + C - \frac{1}{W_m C} \left( \frac{P}{P_o} \right) \quad (2)$$

Onde:

$W$  = peso do gás adsorvido na pressão relativa  $P/P_o$ ;

$W_m$  = peso da monocamada de adsorbato que cobre a superfície.

$C$  = constante de BET;

$P_o$  = pressão inicial do sistema;

$P$  = pressão medida no equilíbrio;

A constante  $C$  de BET está relacionada à energia de adsorção na primeira camada adsorvida. O valor de  $C$  fornece a caracterização da isoterma de BET, porém não fornece uma medida quantitativa da entalpia de adsorção, mas apenas uma indicação da ordem de magnitude da energia de interação entre o adsorvente e o adsorbato [50,55]. A Equação 3 indica o cálculo da constante  $C$  [55].



$$C = \left[ \frac{(E_1 - E_L)}{RT} \right] \quad (3)$$

Onde:

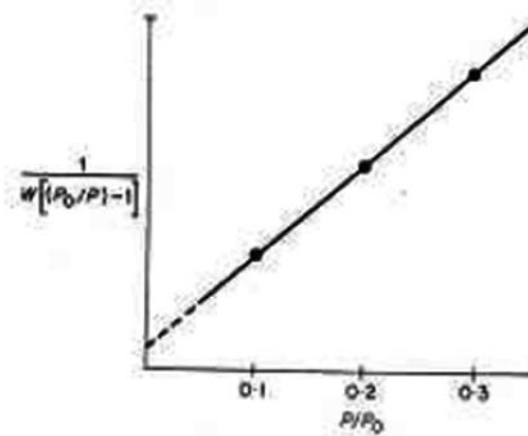
$E_1$  = calor de adsorção da primeira camada;

$E_L$  = calor de liquefação do gás adsorvido;

$R$  = constante dos gases ideais;

$T$  = temperatura absoluta.

A equação de BET requer uma relação linear entre  $1/[W(P_o/P)-1]$  versus  $P/P_o$  para a maioria dos sólidos, usando nitrogênio como adsorvato. Todo o tratamento matemático desenvolvido leva em consideração a formação de multicamadas, porém, observou-se que a equação não é válida em toda a faixa de valores de pressão. A relação linear só é obedecida, para a maioria dos sistemas adsorvente/adsorbato, na faixa de valores de pressão relativa entre 0,05- 0,35. O valor máximo dessa faixa determina o ponto onde começa a formação de camadas múltiplas [50,52,55]. A Figura 28 apresenta esta relação.



**Figura 28:** Curva típica obtida no ensaio de BET [55].

O procedimento multiponto BET requer no mínimo três pontos na faixa de pressões relativas apropriadas. O peso da monocamada do adsorbato ( $W_m$ ) pode ser obtido através da inclinação  $S$  da curva e pelo intercepto  $i$ , conforme Equações 4 e 5 [55].

$$S = \frac{c-1}{W_m C} \quad (4)$$

$$i = \frac{1}{W_m C} \quad (5)$$

Assim o peso da monocamada ( $W_m$ ) pode ser encontrado através da combinação das Equações 4 e 5, conforme Equação 6 abaixo [55].

$$W_m = \frac{1}{S + i} \quad (6)$$

O segundo estágio é o cálculo da área superficial através do método BET. Isso requer o conhecimento da área da seção transversal ( $A_{CS}$ ) ocupada pela molécula de adsorbato na monocamada completa [50]. A área superficial total ( $S_t$ ) da amostra pode ser expressa através da Equação 7.

$$S_t = \frac{W_m \cdot N \cdot A_{CS}}{M} \quad (7)$$

Onde:

$N$  = número de Avogrado ( $6,02 \times 10^{23}$  moléculas/mol);

$M$  = peso molecular do adsorbato.

O nitrogênio é o gás mais amplamente utilizado para determinações de área superficial. Desde que foi estabelecido que a constante  $C$  influencia o valor da área da seção transversal do adsorbato ( $A_{CS}$ ), a faixa aceitável para a constante  $C$  do nitrogênio torna possível calcular sua área da seção transversal das propriedades de seu volume líquido. Para um empacotamento hexagonal de uma monocamada de nitrogênio a 77K, a área da seção transversal  $A_{CS}$ , para o nitrogênio é  $16,2 \text{ \AA}^2$  ( $0,162 \text{ nm}^2$ ) [50,55].

A área da superfície específica,  $S$ , do sólido pode ser calculada a partir da área superficial total ( $S_t$ ) e do peso da amostra  $W$ , de acordo com a Equação 8.

$$S = \frac{S_t}{W} \quad (8)$$

De forma geral, a validade do modelo BET está condicionada aos seguintes fatores [50,55]:

- Presença do ponto B, conforme a Figura 3.11, é um indicativo da formação da monocamada na superfície do sólido.
- O valor do coeficiente de correlação,  $R$ , da relação entre  $1/[W(P_0/P) - 1]$  versus  $P/P_0$  equação deverá ser o mais próximo possível de 1.
- Valores de  $C > 0$ , variando até 300.

- Usando o nitrogênio como adsorvato, está restrita a uma região limitada da isoterma de adsorção, geralmente na faixa de  $P/P_0$  entre 0,05 a 0,30.

O modelo BET não é o mais indicado para materiais microporosos, pois não prevê a condensação capilar e por isso não se aplica a microporos; porém, é muito conhecido, e serve como comparação entre adsorventes. Para melhor caracterizar materiais microporosos recomenda-se a determinação do volume de poros [54].

Além da possibilidade de extrair informações, como a área superficial, do material mediante o método BET, é possível conhecer dados sobre a estrutura porosa, volume e tamanho de poros e volume de microporos dos materiais [52]. Vários métodos foram desenvolvidos a fim de determinar a distribuição de poros de acordo com o seu tamanho.

Em 1951, Barret, Joyner e Halenda [56], propuseram um método matemático denominado BJH que é utilizado até hoje no cálculo de distribuição dos tamanhos de poro. O método utiliza a equação de Kelvin e assume o esvaziamento progressivo dos poros cheios de líquidos com o decréscimo da pressão. Pode ser aplicado tanto ao ramo de adsorção como ao de dessorção da isoterma, desde que o decréscimo da pressão se inicie do ponto onde os poros sejam considerados totalmente preenchidos, normalmente para  $P/P_0$  igual a 0,95 ou a uma pressão igual a 95% da pressão de saturação [52].

A base para os modelos para análise da distribuição do tamanho de poros fundamenta-se na idéia de que a condensação e evaporação do adsorbato ocorrem primeiramente no centro do poro com a formação de uma camada ou filme de adsorbato sobre as paredes do poro [57].

A quantidade de adsorbato evaporada a cada decréscimo de pressão, após conversão de volume de gás para volume de líquido, representa o volume de poro sem considerar o filme de adsorbato nas paredes do sólido. A espessura  $t$  do filme pode ser calculada pela Equação de Harkins & Jura [52] (Equação 9).

$$t = \left[ \frac{13,90}{\left( 0,034 - \log\left( \frac{P}{P_0} \right) \right)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

Os valores numéricos obtidos na Equação 9 são de caráter estatístico que podem variar de acordo com o adsorbente utilizado. Antes de ocorrer à condensação completa do  $N_2$  no poro, uma quantidade de  $N_2$  é adsorvida formando um filme de espessura  $t$ , originando um

raio livre de poro, denominado raio de Kelvin ( $r_k$ ). O raio médio do poro ( $r_m$ ) será a soma do  $r_k$  e a espessura  $t$  ( $r_m = r_k + t$ ). Assim, conhecendo-se o valor de  $t$ , pode-se obter o valor do raio do poro ( $r_k$ ) por meio da Equação de Kelvin (Equação 10). Para cada decréscimo de pressão, pode-se então relacionar o volume do poro com o diâmetro e, com vários pontos, obtém-se um diagrama de volume poro *versus* diâmetro de poro, que caracteriza a distribuição de tamanhos de poro [52,57].

$$r_k = \frac{-2\gamma V^L}{RT \ln\left(\frac{P_o}{P}\right)} \quad (10)$$

Onde:

$r_k$  = raio de Kelvin para uma pressão relativa  $P/P_o$ ;

$\gamma$  = tensão superficial do  $N_2$  no seu ponto de ebulição – 77 K ( $\gamma=8,88 \times 10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$ );

$V^L$  = volume molar líquido do  $N_2$  ( $34,68 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$ );

$R$  = constante universal dos gases ideais;

$T$  = temperatura de ebulição do  $N_2$  (77 K).

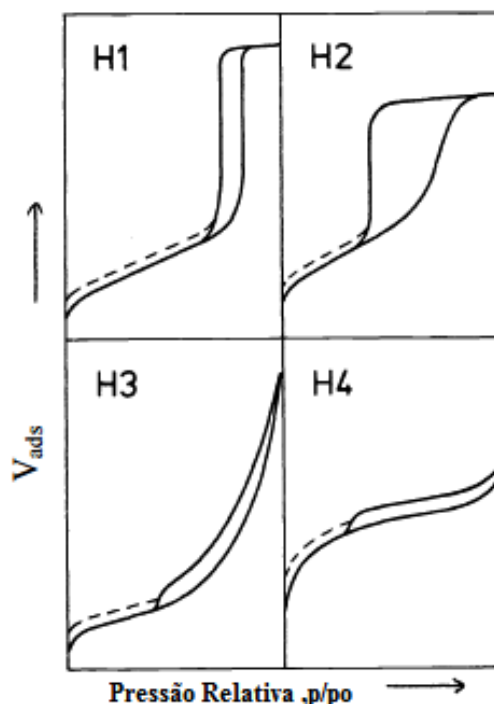
A determinação da distribuição do diâmetro de poro baseado no modelo de BJH apresenta as mesmas limitações que a equação de Kelvin, pois o valor mínimo do diâmetro de poro em que se pode considerar condensação capilar pelo equilíbrio  $N_2$  líq /  $N_2$  gás é cerca de 0,1 nm e o limite máximo de aplicação da Equação 10 é em torno de 25 nm [58].

### 2.5.2 Histerese de adsorção

O fenômeno de histerese aparece em isotermas de adsorção física multicamadas e está associado à condensação capilar em estruturas mesoporosas. A histerese indica o atraso da dessorção em relação à adsorção física [50]. A classificação IUPAC [50] para os quatro tipos de histereses estão apresentados na Figura 29.

Conforme a Figura 28 a histerese H1 representa materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme e regular, enquanto o tipo H2 está associado a uma estrutura mais complexa, onde a distribuição do tamanho de poro e a forma não estão bem definidas [50].

A histerese do tipo H3 está associada a agregados não rígidos de partículas originando poros em fenda. A histerese do tipo H4 está associada a poros estreitos do tipo fenda e sua forma semelhante à isoterma do tipo I é sugestiva de microporosidade. As histereses H3 e H4 não exibem qualquer adsorção limitante em altas pressões, evidenciando que os adsorventes não possuem estruturas mesoporosas bem definidas [50].



**Figura 29:** Classificação das histereses segundo a IUPAC [50].

Em muitos sistemas, especialmente os microporosos, em baixas pressões (indicado pelas linhas tracejadas da Figura 28), pode-se observar que se estende para menores valores de pressão. Remoção do material residual adsorvido é possível somente com a degaseificação do adsorvente em altas temperaturas, sendo este fenômeno associado a um inchamento de uma estrutura porosa e não rígida ou com uma adsorção irreversível (química) de moléculas em poros com a mesma largura que a molécula do adsorbato [50].

## 2.6 Processo de degradação térmica de polímeros

Esta tese trabalha com formulações elastoméricas com o objetivo de reduzir o teor de ZnO, porém sabe-se que o ZnO atua também como um agente protetivo contra a degradação

térmica dos artefatos finais. Assim, como se está utilizando diferentes tipos de ZnO e em diferentes quantidades, faz-se necessário estudar os parâmetros (Energia de ativação) e o mecanismo de degradação envolvido.

O estudo e conhecimento da degradação térmica é uma ferramenta importante para o desenvolvimento de novas tecnologias, no processamento de polímeros e no entendimento dos mecanismos de decomposição dos materiais poliméricos. A degradação ou alteração das propriedades de um polímero é resultante de reações químicas de diversos tipos, que podem ser intra- ou intermolecular. Pode ser um processo de despolimerização, de oxidação ou de cisão de ligações químicas. A degradação pode ser causada por eventos diferentes, dependendo do material, da forma de processamento e do seu uso [59].

A primeira etapa da degradação, ou iniciação, sempre está relacionada ao rompimento de uma ligação química covalente, seja ela na cadeia principal ou em cadeia lateral. Este rompimento vai gerar espécies reativas que serão responsáveis pela propagação do processo. Estas espécies reativas são, na maioria dos casos, radicais livres. A geração destas espécies pode ser causada por calor, luz, radiação de alta energia, tensão mecânica, ataque químico ou biológico, etc. Todas estas formas de iniciação implicam em fornecer energia para o rompimento de uma ou mais ligações químicas [59]. Na Tabela 5 são apresentadas as energias de ligação mais frequentemente encontradas nos polímeros comerciais.

**Tabela 5:** Exemplo de energias de ligação encontradas em polímeros comerciais [59].

<b>Tipo de Ligação</b>	<b>Energia de ligação (kJ.mol<sup>-1</sup>)</b>
C – H primário	432
C – H secundário	410
C – H terciário	390
C – H aromático	460
C – F	486
C – Cl	340
C – C	348
C – O	419
S – S	226

Em geral, a degradação térmica pode ser dividida em três tipos. O primeiro é caracterizado pela completa degradação com quebra da cadeia principal. O segundo é caracterizado pela ruptura de fragmentos laterais da cadeia com formação de produtos voláteis

e resíduos carbonizados. A ligação cruzada torna-se o terceiro tipo, formando pequenas quantidades de voláteis e grandes quantidades de resíduos [60].

Diferentes métodos para pesquisa e estudo da degradação térmica de polímeros foram desenvolvidos ao longo do tempo, com destaque para a análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial de varredura (DSC).

### 2.6.1 Cinética de degradação

O estudo da cinética de degradação é importante para definição da velocidade da reação, dos parâmetros cinéticos (energia de ativação / fator pré-exponencial), bem como para determinação do tipo de mecanismo de reação. A análise térmica (TGA/DTG) é amplamente utilizada para obter os parâmetros cinéticos para a reação de degradação de elastômeros.

A análise termogravimétrica (TGA) é utilizada para investigar a velocidade cinética da reação de degradação de polímeros, borrachas e outros materiais. As duas abordagens básicas para determinação dos parâmetros cinéticos da reação envolvem: i) o método isotérmico, em que a amostra é rapidamente aquecida a uma temperatura pré-determinada e o comportamento da amostra é monitorado como função do tempo; ii) o método não isotérmico (dinâmico) onde a resposta da amostra é registrada usualmente em uma taxa constante através de um programa de temperatura [62].

Para o estudo da degradação de polímeros, assume-se que a taxa de conversão é proporcional à concentração do material. A taxa de conversão pode ser expressa a partir da Equação 11, que é fundamental para todos os estudos cinéticos [63,64].

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (11)$$

Onde  $k(T)$  é a constante da taxa de reação e  $f(\alpha)$  está relacionado com o modelo da reação, função dependente do mecanismo de reação. Para análises termogravimétricas, a fração de decomposição ou conversão ( $\alpha$ ) é definida como a razão da perda de massa no tempo  $t$  com a perda de massa total na temperatura da decomposição completa, como mostrado na Equação 12 [63-65].

$$\alpha = \frac{m_o - m_t}{m_o - m_f} \quad (12)$$

Onde,  $m_o$  é a massa inicial,  $m_t$  é a massa a qualquer tempo e  $m_f$  é a massa final quando há decomposição completa do material. A constante da taxa de reação,  $k$ , é geralmente dada através da equação de Arrhenius (Equação 13) [65].

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (13)$$

Onde  $E_a$  é a energia de ativação ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $R$  é a constante universal dos gases ideais ( $8,314 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $A$  é o fator pré-exponencial ( $\text{min}^{-1}$ ) e  $T$  é a temperatura da reação (K). A substituição da Equação 13 na Equação 12 fornece a relação descrita na Equação 14 [65].

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (14)$$

Para um processo de TGA dinâmico em um experimento não isotérmico, introduzindo a taxa de aquecimento ( $\beta = dT/dt$ ) na Equação 14, na Equação 15 obtêm-se:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{A}{\beta}\right) \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (15)$$

A Equação 15 pode ser também utilizada na sua forma integral, e para condições não isotérmicas transforma-se na Equação 16.

$$g(\alpha) = \left(\frac{A}{\beta}\right) \int_{T_o}^T \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dT \quad (16)$$

As Equações 14, 15 e 16 são expressões fundamentais para métodos analíticos usados no cálculo de parâmetros cinéticos com bases em dados de TGA [64,65]. Para esta pesquisa, três métodos cinéticos foram utilizados para os cálculos de energia de ativação e fator pré-exponencial, tais como os métodos de *Kissinger*, *Flyn-Wall-Ozawa (FWO)* e *Friedman*.

O primeiro método utilizado foi o proposto por *Kissinger*, onde se assume que na temperatura de máxima deflexão na análise térmica diferencial ocorre o máximo da reação. O máximo da reação ocorre quando a derivada da Equação 17 for igual a zero [65].



$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \left[ \frac{A \exp(-E_a/RT)}{\beta} \right] dT \quad (17)$$

No método de Kissinger são consideradas as temperaturas de pico ( $T_p$ ) da primeira derivada das curvas de TGA. Portanto, a Equação 17 é diferenciada em relação à temperatura e a expressão resultante tende a zero [66]. Com alguns ajustes e considerando que  $\beta$  é a taxa de aquecimento, obtemos a Equação 18.

$$\frac{d[\ln(\beta/T_p^2)]}{d(1/T_p^2)} = \frac{-E_a}{R} \quad (18)$$

Linearizando a Equação 18, temos:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) + \left(\frac{1}{T_p}\right)\left(\frac{-E_a}{R}\right) \quad (19)$$

A energia de ativação ( $E_a$ ) é obtida através da inclinação de reta do gráfico de  $\ln(\beta/T_p^2)$  versus  $1/T_p$ , onde o coeficiente angular é igual a  $(-E_a/RT)$  e a interseção da reta é igual a  $\ln(AR/E_a)$  [64,66].

O método isoconversional de *Friedman* [67] está baseado na Equação 20.

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln(Af(\alpha)) - \frac{E_a}{RT} \quad (20)$$

A partir desta equação, obtém-se os valores de  $(-E_a/RT)$  para um dado valor de  $\alpha$  a partir da inclinação de reta do gráfico  $\ln(d\alpha/dt)$  versus  $1/T$  [67,68].

O método de *Flynn-Wall-Ozawa (FWO)* [69,70] permite obter a energia de ativação sem qualquer conhecimento do mecanismo de reação a diferentes taxas de aquecimento. A partir da Equação 15, podemos integrá-la através da aproximação de *Doyle* [71] para reações químicas heterogêneas (Equação 21).

$$\log \beta = \log\left(\frac{AE_a}{Rg(\alpha)}\right) - 2,315 - \frac{0,457E_a}{RT} \quad (21)$$

Onde  $g(\alpha)$  é o modelo integral da reação. Assume-se que a taxa de reação, a uma determinada conversão ( $\alpha$ ) é função somente da temperatura. Portanto, para diferentes taxas de aquecimento uma relação linear é observada através da construção do gráfico  $\log \beta$  versus  $1/T$ , onde a energia de ativação ( $E_a$ ) é obtida a partir da inclinação do ajuste linear [68].

### 2.6.2 Métodos de ajustes para determinação dos mecanismos de degradação

Ajuste do modelo é a derivação dos parâmetros cinéticos associados com um modelo de reação ( $g(\alpha)$  ou  $f(\alpha)$ ) particular que é considerado para representar a dependência da taxa de conversão da reação. A Tabela 6 apresenta as expressões algébricas para  $f(\alpha)$  e  $g(\alpha)$  para a maioria dos mecanismos no processo do estado sólido.

**Tabela 6:** Expressões algébricas para  $f(\alpha)$  e  $g(\alpha)$  comumente utilizados para mecanismos no processo do estado sólido [72].

Mecanismo – processo do estado sólido	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
A2 – Nucleação e crescimento (Avrami – Eq.1)	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
A3 – Nucleação e crescimento (Avrami – Eq. 2)	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
A4 – Nucleação e crescimento (Avrami – Eq. 3)	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$
R1 – Reação controlada no contorno de fase (movimento de uma dimensão)	1	$\alpha$
R2 – Reação controlada no contorno de fase (área contraída)	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
R3 – Reação controlada no contorno de fase (volume contraído)	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
D1 – Difusão em uma dimensão	$(1/2) \alpha^{-1}$	$\alpha^2$
D2 – Difusão em duas dimensões (Equação de Valensi)	$[- \ln(1-\alpha)]^{-1}$	$(1-\alpha) \ln(1+\alpha) + \alpha$
D3 – Difusão em três dimensões (Equação de Jander)	$(3/2)[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1} (1-\alpha)^{2/3}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
D4 – Difusão em três dimensões (Equação de Ginstling-Brounshtein)	$(3/2) [1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1-(2/3)\alpha] - (1-\alpha)^{2/3}$
F1 – Reação de 1ª ordem	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$
F2 – Reação de 2ª ordem	$(1-\alpha)^2$	$1/(1-\alpha)$
F3 – Reação de 3ª ordem	$(1/2)(1-\alpha)^3$	$1/(1-\alpha)^2$

Através dos resultados de análises termogravimétricas é comum os autores utilizarem o método de Coats-Redfern [73], que avalia o melhor ajuste linear para um dado modelo cinético e, o método de Criado, onde permite a comparação de dados experimentais com curvas padrão teóricas [74].

*Coats-Redfern* [73] é um método integral e um dos mais utilizados para avaliar o mecanismo de degradação térmica de materiais a partir de experimentos não isotérmicos. Usando aproximações assintóticas para a resolução da Equação 16, a Equação 22 pode ser obtida [75]:

$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left[\frac{AR}{\beta E_a}\left(1 - \frac{2RT'}{E_a}\right)\right] - \frac{E_a}{RT} \quad (22)$$

Onde,  $T'$  é a temperatura onde a taxa de reação é máxima. Plotando-se o lado esquerdo da Equação 22 (onde os valores de  $g(\alpha)$  são obtidos a partir da Tabela 6) *versus*  $1/T$ , o resultado é uma linha reta. A inclinação e a intersecção deste ajuste linear fornecem os valores de  $E_a$  e  $A$  (fator pré-exponencial), respectivamente. O mecanismo que resultar no melhor ajuste linear (coeficiente de correlação  $R^2$  próximo de 1,0) será o modelo de reação de degradação mais provável para as amostras analisadas [75].

O mecanismo de degradação térmica também pode ser determinado usando o método de *Criado* [74], no qual se pode determinar o mecanismo de reação em um processo no estado sólido definido por uma função do tipo  $Z(\alpha)$  (Equação 23).

$$Z(\alpha) = \frac{(d\alpha/dT)}{\beta} \pi(x) T \quad (23)$$

Onde  $\beta$  é a taxa de aquecimento,  $x = E_a/RT$  e  $\pi(x)$  é uma aproximação da integral da temperatura que não pode ser expressa de uma forma analítica simples [63]. Peterson [76] propôs uma relação entre  $\pi(x)$  e  $P(x)$  (equação rotacional) como apresentado na Equação 24.

$$\pi(x) = x e^x P(x) \quad (24)$$

Senum e Yang [77] propuseram uma expressão rotacional de quarto grau para  $P(x)$  (Equação 25).

$$P(x) = \frac{e^{-x}}{x} \frac{x^3 + 18x^2 + 86x + 96}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \quad (25)$$

Onde para  $x > 20$ , o erro da Equação 25 é menor que  $10^{-5}\%$ . Combinando as Equações 11, 23 e 24, obtém-se a Equação 26 [63]:

$$Z(\alpha) = f(\alpha)g(\alpha) \quad (26)$$

Das Equações 11, 23 e 24 a seguinte relação pode ser derivada (Equação 27):

$$Z(\alpha) = \frac{d\alpha}{dT} \frac{E_a}{R} e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)} P(x) \quad (27)$$

A Equação 26 é usada para plotar o gráfico  $Z(\alpha)$  versus  $\alpha$  para os diferentes mecanismos de reação listados na Tabela 6, enquanto que a Equação 27 é utilizada para representar a curva dos dados experimentais. Ao comparar estas duas curvas, o tipo de mecanismo envolvido na degradação térmica pode ser identificado [63,64].

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir estão descritos os métodos e técnicas utilizadas neste trabalho para caracterizar os diferentes tipos de óxidos de zinco (ZnO), bem como as composições desenvolvidos nos diferentes teores de sZnO, ZnO 30 e ZnO 40.

#### 3.1 Materiais utilizados

As matérias-primas para o desenvolvimento deste estudo foram cedidas pela empresa Ciaflex Indústria de Borrachas Ltda. de Caxias do Sul – RS.

As seguintes matérias-primas foram utilizadas neste trabalho:

- Terpolímero de etileno, propileno, dieno (EPDM): EPDM Buna EPG 3850 da Lanxess. EPDM com  $7,8 \pm 1,1\%$  de etildieno norboreno (ENB) como dieno, amorfo, baixa viscosidade e alta taxa de cura. Possui teor de etileno em  $48 \pm 4\%$  em peso e viscosidade mooney ML (1 + 4) 125°C de  $28 \pm 5$  u.a.

- Negro de fumo Spheron 5000 (NF 550) da Cabot Corporation.

- Carbonato de cálcio precipitado:  $\text{CaCO}_3$  da Carbominer Cargas Minerais e Especialidades. Possui alta pureza, inodoro e se apresenta na forma de pó branco.

- Ácido esteárico da empresa Proquitec Indústria de Produtos Químicos S/A.

- Óleo Naftênico: óleo naftênico Agecom 600N da Agecom produtos de petróleo. Possui densidade relativa em  $0,9 \text{ g/cm}^3$ , ponto de fulgor em 200°C e viscosidade cinemática entre 130 – 150 cSt.

- 1,2-dihidro-2,2,4-quinolina polimerizada (TMQ), fornecido pela empresa Interquímica Comércio e Indústria de Produtos Químicos Ltda.

- Enxofre insolúvel da empresa Basile Química Indústria e Comércio Ltda.

- *N*-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida (CBS) da empresa Interquímica Comércio e Indústria de Produtos Químicos Ltda.

- Dissulfeto de tetrametiluram (TMTD) da empresa Interquímica Comércio e Indústria de Produtos químicos Ltda.

Para o desenvolvimento dos diferentes compostos foi utilizado ZnO padrão e dois diferentes tipos de ZnO ativo:

a) ZnO padrão (sZnO), comumente empregado na indústria, fabricado pela empresa Votorantim (Brasil) e cedido pela empresa Borrachas Vipal Ltda – Nova Prata - RS.

b) ZnO ativo (ZnO 40): fabricado pela empresa Global Chemical CO., Ltd. (Tailandia) e cedido pela empresa Auriquímica Ltda. – Novo Hamburgo - RS;

c) ZnO disperso em CaCO<sub>3</sub> (ZnO 30): fabricado pela empresa Global Chemical CO., Ltd. (Tailandia) e cedido pela empresa Auriquímica Ltda. – Novo Hamburgo – RS.

### **3.2 Caracterização dos óxidos de zinco (sZnO, ZnO 30 e ZnO 40)**

Os óxidos de zinco foram caracterizados através de métodos físicos e químicos. A caracterização física é importante para identificar as possibilidades de utilização final da matéria-prima, e envolve a determinação de distribuição de tamanho de partícula, da área superficial, da distribuição de poros e análise morfológica. A caracterização química, através da espectrometria de absorção atômica (AAS) e difração de raios X (DRX) para avaliar a estrutura química de cada material.

#### **3.2.1 Área superficial e distribuição do tamanho de poros**

Experimentos de adsorção e dessorção de gás nitrogênio foram realizados para obter informações sobre a área superficial específica e a distribuição do tamanho de poros das amostras. 100 mg de cada ZnO foram degaseificados, com o objetivo de remover toda e qualquer matéria volátil presente na amostra, sendo que os parâmetros utilizados para esta operação foram: 383 K por 24 horas a uma pressão de 0,01 Pa. No procedimento seguinte de análise foram executados a 77 K utilizando um analisador de área superficial NOVA da QUANTACHROME INSTRUMENTS. Os dados foram obtidos usando pressões de vapor relativas ( $P/P_0$ ) de 0,05 a 0,99. A área superficial específica foi determinada utilizando a equação de *Brunauer-Emmet- Teller* (BET), considerando que a área média ocupada por uma molécula de N<sub>2</sub> para formar uma monocamada completa (*cross-sectional área*) seja igual a 0,163 nm<sup>2</sup>. A distribuição do tamanho dos poros foi calculado utilizando o *software* NOVWin de acordo com o métodos de BJH (*Barret, Joyner and Halenda*) e da teoria da densidade funcional (DFT). Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Energia e Bioprocessos (LEBIO) da Universidade de Caxias do Sul.

### ***3.2.2 Distribuição do tamanho de partículas***

A distribuição do tamanho de partícula para o sZnO, ZnO 30 e ZnO 40 foi determinada em analisador de tamanho de partículas por difração à laser (*light scattering size distribution analyzer, LA-950, Horiba*). Os ensaios foram realizados em triplicata.

### ***3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura***

As imagens de MEV do sZnO, do ZnO 30 e do ZnO 40 foram obtidas no Laboratório Central de Microscopia Professor Israel Baumvol (LCMIC) da UCS, em um microscópio de marca Shimadzu SSX-550 Superscan, com tensão de aceleração de 5 kV. Para a avaliação da morfologia dos óxidos de zinco, as amostras foram recobertas com um filme condutor de carbono com um tempo de duração de 3 minutos. Também foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG) MIRA3 da Tescan para as imagens das superfícies dos diferentes óxidos de zinco.

### ***3.2.4 Difração de raios X (DRX)***

Os difratogramas de raio X foram obtidos a temperatura ambiente, com 30 - 60 mg de amostra, em um equipamento Electron ARL'XTRA diffractometer, equipado com um ânodo de cobre ( $\text{Cu K}\alpha_1$ ) e um detector sólido de Si(Li), com passo de varredura de  $0,02^\circ/\text{s}$  na região de  $2\theta$ . A divergência, a dispersão do feixe incidente, a dispersão do feixe difratado e as fendas possuem 1, 1,5, 0,45 e 0,30 mm de largura, respectivamente. Esse ensaio foi realizado na Universidade d'Orléans (França).

### ***3.2.5 Espectrometria de absorção atômica***

A espectrometria de absorção atômica (AAS) foi realizada para determinar o teor de zinco presentes nas amostras de sZnO, ZnO 30 e ZnO40. As análises foram realizadas no Laboratório de Análises e Pesquisas Ambientais (LAPAM) da UCS, em um espectrômetro

Perkin Elmer Analyst 200, através de uma digestão ácida de HNO<sub>3</sub> clássica (10% v/v) a uma temperatura de 90°C e um tempo aproximado de 3 – 4 horas (tempo controlado pela redução de volume da amostra até um residual de 20%, ou seja, 50 mL de amostra total devem chegar a 10 mL de volume residual).

### 3.3 Desenvolvimento das misturas

As composições elastoméricas foram preparadas a partir de uma composição padrão para perfil automotivo com as seguintes proporções, em partes por cem de borracha (phr), conforme Tabela 7.

**Tabela 7:** Formulação da mistura padrão em partes por cem de borracha (phr).

Ingredientes	Teor (phr)
EPDM	100
<b>ZnO</b>	<b>5,0</b>
Ácido Esteárico	1,5
Negro de fumo	75
Óleo naftênico	25
CaCO <sub>3</sub>	30
TMQ	2,0
Enxofre	1,8
CBS	1,5
TMTD	1,0
Total	242,8

O processo de mistura foi realizado nas dependências da empresa PCR Artefatos de Borracha Ltda. – Bento Gonçalves – RS. Primeiramente, o elastômero, as cargas, o óleo naftênico, o ácido esteárico, o antioxidante (TMQ), o enxofre e os aceleradores (CBS e TMTD) foram incorporados em um misturador de rolos industrial, marca Luxor, com rolos de 300 x 700 mm e com capacidade de até 15 kg. A incorporação do sZnO, ZnO 30 e ZnO 40 foi



realizada no laboratório da mesma empresa, em um misturador de rolos, marca PCR (Figura 30), com rolos de 105 x 300 mm e capacidade de até 500 g, a uma temperatura de 60°C, segundo a norma ASTM D 3182-06 [78].



**Figura 30:** Incorporação dos óxidos de zinco no misturador de rolos de laboratório.

A partir do ZnO padrão (sZnO) foram elaboradas cinco misturas diferentes nas quantidades de 1, 2, 3, 4 e 5 phr. Além disso, o sZnO foi substituído pelos ZnO 30 e ZnO 40 nas quantidades de 1, 2, 3, 4 e 5 phr. Uma amostra sem ZnO (branco) também foi preparada e analisada.

### 3.4 Caracterização das formulações

De modo a determinar as características de cura e reológicas das formulações desenvolvidas, foram realizados ensaios de reometria de cura, viscosidade Mooney e análise reológica dinâmico-mecânicas.

#### 3.4.1 Reometria de cura

Os parâmetros de vulcanização foram obtidos em um reômetro de disco oscilatório (*Rheometer MDR 2000, Alpha Technologies, Borrachas Vipal*), conforme ASTM D 2084-06 [79], à temperatura de 160 °C, amplitude de deformação de 1° e frequência de 1,67 Hz, com uma amostra de aproximadamente 5 g. A curva reométrica obtida, representada

esquemáticamente na Figura 31, forneceu os seguintes parâmetros: torque máximo ( $M_H$ ), torque mínimo ( $M_L$ ), tempo de pré-vulcanização ( $t_{s1}$ ) e tempo ótimo de vulcanização ( $t_{90}$ ).

O torque mínimo reflete a viscosidade da composição à temperatura de vulcanização considerada, enquanto que o torque máximo está relacionado com a rigidez do composto vulcanizado. O tempo de pré-vulcanização indica o tempo de segurança do processo, e é determinado pelo acréscimo de 1 dN·m ao torque mínimo para um arco de  $1^\circ$ . O tempo ótimo de vulcanização é o tempo necessário para atingir 90% do torque máximo, determinado a partir da Equação 28:

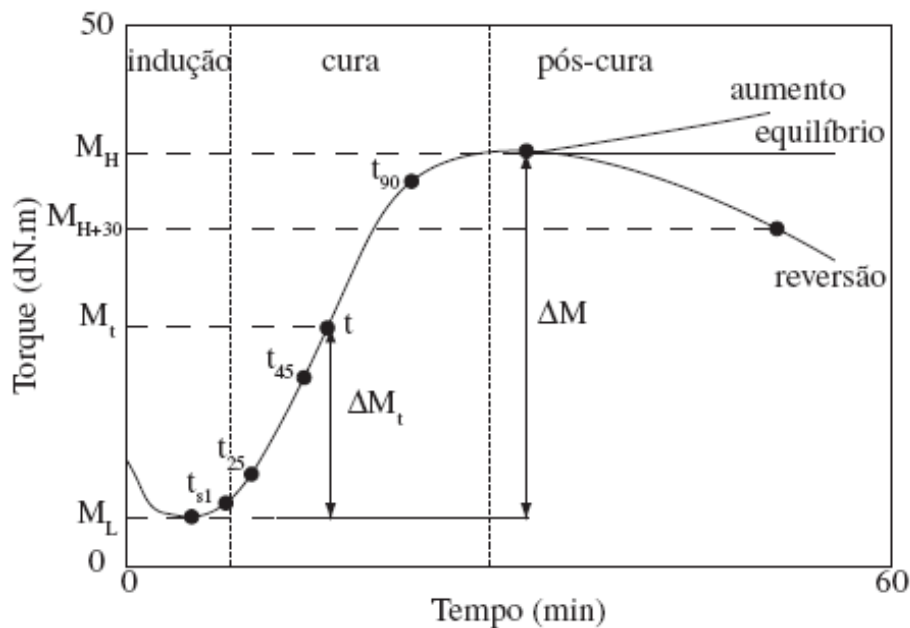
$$M_{90} = (M_H - M_L) \times 0,9 + M_L \quad (28)$$

Onde:

$M_{90}$  é o torque a 90% de vulcanização (dN·m);

$M_H$  é o torque máximo (dN·m);

$M_L$  é o torque mínimo (dN·m).



**Figura 31:** Representação esquemática de uma curva reométrica: torque versus tempo [40].

A taxa de cura (CRI), como uma medida da taxa de vulcanização e relacionada com o tempo de pré-vulcanização ( $t_{s1}$ ), foi determinada utilizando a Equação 29:

$$CRI = \frac{100}{t_{90} - t_{s1}} \quad (29)$$

### 3.4.2 Viscosidade Mooney

As características de viscosidade foram determinadas através de um Viscosímetro Mooney (*Alpha Technologies Inc*), utilizando um rotor grande (ML) a 100°C e um tempo de ensaio de 5 minutos com 1 minuto de pré-aquecimento, de acordo com a norma ASTM D 1646-12 [80].

### 3.4.4 Analisador de processamento de borracha (RPA)

O analisador de processamento de borracha (RPA) é um aparelho de teste reológico mecânico dinâmico, que apresenta vantagens em relação aos demais equipamentos utilizados em reologia. O RPA pode analisar polímeros, elastômeros crus ou suas composições, tanto não vulcanizados quanto vulcanizados. Esse equipamento possui uma cavidade selada e pressurizada que permite a realização de testes em uma ampla faixa de ângulos de deformação e frequências. Além disso, possibilita a realização de testes de envelhecimento e de desenvolvimento de calor e mede tanto as propriedades elásticas como as viscosas de elastômeros [81].

O RPA também é usado na avaliação do desempenho e do processamento de diferentes composições. Por meio do acompanhamento do módulo de cisalhamento elástico ( $G'$ ), é possível avaliar a influência que a quantidade de carga e óleo tem sobre o processamento de uma composição de borracha. Além disso, o efeito da ordem de adição de óleo durante o processamento também pode ser avaliado, não só por meio do módulo elástico, mas também pelo módulo de cisalhamento viscoso ( $G''$ ) [82,83].

No RPA, o ângulo de fase não é medido, de fato, mas é assumido que a deformação senoidal produz uma resposta de torque senoidal, apenas se o material testado fornece uma resposta viscoelástica linear, nas condições de teste selecionadas. O sinal de torque complexo  $S^*(t, \omega)$  é inicialmente tratado de maneira que durante um ciclo, muitos valores discretos são lidos em períodos iguais na escala de tempo. Para qualquer torque complexo (senoidal), tem-se a Equação 30.

$$S(t, \omega) = S \cdot \text{sen}(t, \omega + \delta) = S' \cdot \text{sen}(t, \omega) + S'' \cdot \text{cos}(t, \omega) \quad (30)$$

Por meio de transformada de Fourier discreta, os valores selecionados de  $S^*(t)$  são usados para calcular o torque elástico  $S'$  (em fase com a deformação aplicada), o torque viscoso  $S''$  (defasado de  $90^\circ$  em relação à deformação aplicada) e o ângulo de fase  $\delta$ . Os módulos de cisalhamento dinâmicos são obtidos usando o fator de forma para a cavidade de teste considerada ( $B = (2\pi R/\alpha)$ , onde  $R$  e  $\alpha$  são respectivamente, o raio da cavidade (20,625 mm) e o ângulo entre os dois blocos cônicos (0,125 rad)) e as Equações 31-35.

$$S^* = \sqrt{(S'^2 + S''^2)} \quad (31)$$

$$\delta = \tan^{-1} \frac{S''}{S'} \quad (32)$$

$$G^* = \frac{S^*}{B\gamma} \quad (33)$$

$$G' = \frac{(S^* \cos \delta)}{B\gamma} \quad (34)$$

$$G'' = \frac{(S^* \sin \delta)}{B\gamma} \quad (35)$$

Onde:

$G^*$  é o módulo complexo, em kPa;

$G'$  é o módulo de armazenamento, em kPa;

$G''$  é o módulo de perda, em kPa;

$\gamma$  é o ângulo da deformação aplicada, em graus.

Para o presente trabalho, o RPA foi utilizado com o objetivo de avaliar as propriedades de processamento e cisalhamento. O equipamento utilizado foi o RPA 2000 da Alpha Technologies da Borrachas Vipal, Nova Prata – RS.

### 3.5 Confeção dos corpos de prova

A partir dos parâmetros de vulcanização obtidos no ensaio de reometria, foram confeccionados corpos de prova através de moldagem por compressão em uma prensa hidráulica (Shultz, modelo PHS 15 T), vulcanizados à temperatura de  $160^\circ\text{C}$  e pressão de 7,5 MPa, conforme ASTM 3182-06 [84].

Foram confeccionadas placas com dimensões de 150 x 150 x 2 mm. A partir das placas, os corpos de prova foram cortados com cunhos específicos para os ensaios mecânicos de resistência à tração e resistência ao rasgamento.

### 3.6 Caracterização das composições

As composições obtidas com a incorporação do sZnO, ZnO 30 e ZnO 40 foram avaliados em função das seguintes propriedades: densidade, densidade de ligações cruzadas, dureza, resistência à tração, resistência ao rasgamento e resistência à abrasão. Os ensaios de dureza e resistência à tração foram analisados antes e após envelhecimento acelerado em estufa.

#### 3.6.1 Densidade

A densidade das composições vulcanizadas foi determinada segundo norma ASTM D 297-06 [85]. O cálculo da densidade das amostras foi realizado através da Equação 36:

$$\rho = \frac{0,790 \times m_a}{m_a - m_b} \quad (36)$$

Onde,

$\rho$  é a densidade da amostra a 25°C (g·cm<sup>-3</sup>);

$m_a$  é a massa da amostra no ar (g);

$m_b$  é a massa da amostra no etanol (g).

#### 3.6.2 Densidade de ligações cruzadas

A caracterização química das amostras foi realizada através da determinação da densidade de ligações cruzadas. A densidade de ligações cruzadas foi obtida através de um experimento de inchamento no equilíbrio, com base na teoria desenvolvida por Flory e Rehner [86], segundo a qual as borrachas vulcanizadas incham até o equilíbrio quando imersas em um solvente apropriado.

A densidade de reticulação  $[X]$  foi obtida por um experimento de inchamento, utilizando a equação de Flory-Rehner [86], com a correção de Kraus [87] baseada no fato de que os elastômeros vulcanizados incham até certo grau de equilíbrio quando submersos em líquidos [88]. Amostras com as dimensões aproximadas de 20 x 20 x 2 mm foram submersas em heptano, ao abrigo da luz, a  $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  por 72 h, onde atingiu o equilíbrio. A propriedade foi determinada pela Equação 37.

$$[X] = \frac{-[\ln(1-\nu_r) + \nu_r + \chi \cdot \nu_r^2]}{V_o \left( \nu_r^{1/3} - \nu_r/2 \right)} \quad (37)$$

Onde:

$[X]$  é a densidade de ligações cruzadas ( $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ );

$\nu_r$  é a fração volumétrica de borracha inchada;

$\chi$  é o parâmetro de interação borracha-solvente; e

$V_o$  é o volume molar do solvente ( $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

A diferença entre a massa inchada e a massa seca é o teor de solvente absorvido durante o inchamento. O volume de cargas foi subtraído do volume da amostra, obtendo-se assim o volume de borracha. O volume de borracha inchada foi determinado a partir do volume de borracha, somado ao volume de heptano absorvido durante o experimento. A relação entre o volume de borracha inchada e o volume inicial é  $\nu_r$ . O parâmetro de interação borracha-solvente para o heptano-EPDM é de 0,35, e o volume molar do heptano é igual a  $147,47 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$  [89]. O experimento foi realizado em triplicata e foi considerada a média dos resultados obtidos.

### 3.6.3 Dureza

A dureza é definida como uma medida da resistência imposta à penetração por um indentador, sob condições específicas, e depende do módulo elástico e do comportamento viscoelástico do material [5]. Os ensaios de dureza Shore A foram realizados segundo a norma ASTM D 2240-05 [90], em um durômetro digital Shore A Traieiss, da empresa PCR Artefatos de Borracha Ltda.

### 3.6.4 Resistência à tração

A tensão na ruptura, alongamento na ruptura, módulo a 100% de alongamento das composições foram determinados por ensaio de resistência à tração segundo norma ASTM 412-06 [91], com corpos de prova do tipo D especificado na norma. Foi utilizada célula de carga de 20 kN e velocidade de separação das garras de 500 mm·min<sup>-1</sup>. O ensaio foi realizado em máquina universal de ensaios Emic, modelo DL-3000, no Laboratório de Polímeros (LPOL) da UCS.

### 3.6.5 Resistência ao rasgamento

O ensaio de resistência ao rasgamento das composições foi realizado segundo norma ASTM D 624-00 [92]. A célula de carga e a velocidade de separação das garras utilizada são os mesmos do ensaio de resistência à tração (20 kN e 500 mm·min<sup>-1</sup>, respectivamente). Os corpos de prova utilizados foram do tipo C, especificado na norma. O ensaio foi realizado em máquina universal de ensaios Emic, modelo DL-3000, no LPOL da UCS.

### 3.6.6 Resistência à abrasão

Nos ensaios de resistência à abrasão, determinou-se a perda de massa do corpo de prova a partir de uma trajetória de fricção de 40 m sobre uma lixa de referência, com uma força aplicada de 10 kN. Este ensaio foi realizado em abrasímetro Maqtest no LPOL da UCS, de acordo com a norma DIN 53516-87 [93]. Foram utilizados corpos de prova cilíndricos, com dimensões de 16 mm de diâmetro e 13 mm de espessura. A resistência à abrasão foi expressa em volume de massa perdida através da trajetória de 40 m percorrida (mm<sup>3</sup>/40 m), calculada através da Equação 38.

$$\Delta V = \frac{\Delta m \cdot S_o}{\rho \cdot S} \quad (38)$$

Onde:

$\Delta V$  é a perda por abrasão, em mm<sup>3</sup>/40 m;

$\Delta m$  é a perda de massa da amostra, em mg;

$\rho$  é a densidade da amostra, em  $\text{mg}\cdot\text{mm}^{-3}$ ;

$S_o$  é a perda de massa nominal da borracha padrão (200 mg); e

$S$  é a perda de massa média da borracha padrão, em mg.

### 3.6.7 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de MEV das composições sZnO 4 phr, ZnO 30 3 phr e ZnO 40 2 phr foram obtidas no LCMIC na UCS, em um microscópio de marca Shimadzu SSX-550 Superscan, com tensão de aceleração de 5 kV. Para a avaliação da morfologia, as amostras foram recobertas com um filme condutor de ouro com um tempo de duração de 3 minutos. Também foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG) MIRA3 da Tescan para as imagens das composições. Para tanto foi realizado o mapeamento composicional das amostras utilizando-se a espectroscopia por dispersão de energia (EDS). Neste caso o recobrimento foi realizado com ouro, para verificar a presença de Zn nas amostras analisadas.

### 3.7 Envelhecimento acelerado em estufa

Para cada formulação, corpos de prova foram submetidos a envelhecimento acelerado em estufa com circulação forçada de ar (Erzinger, modelo 90/65/70), conforme ASTM D 573-04 [94], à temperatura de 70 °C durante sete dias. Após o envelhecimento das amostras, foram determinadas as propriedades das composições através dos ensaios de dureza e resistência à tração. Os valores foram comparados com os resultados obtidos antes do envelhecimento, e foi determinado o percentual de retenção de propriedade através da Equação 39:

$$\% \text{retenção} = \left( \frac{P_{\text{final}}}{P_{\text{inicial}}} \right) \times 100 \quad (39)$$

Onde:

$P_{\text{final}}$  é o valor da propriedade após o envelhecimento;

$P_{\text{inicial}}$  é o valor da propriedade antes do envelhecimento.



### 3.8 Análise de liberação de zinco em água

10 g de cada composição escolhida (sZnO 5phr, sZnO 4 phr, ZnO 30 3 phr, ZnO 40 2 phr e ZnO 40 3 phr) foram cortadas em pedaços de 0,5 cm e imersas em 100 mL de água destilada, sob agitação contínua de uma mesa orbital (130 rpm). As amostras de água foram retiradas aos 30, 60, 90, 120, 240 e 360 minutos.

Análise de absorção atômica (AAS), conforme item 3.2.4, foi realizada para determinar o percentual de zinco presente nestas soluções.

### 3.9 Análise térmica (TGA/DTG)

As melhores composições elastoméricas com menor teor de oxido de zinco (sZnO 5phr, sZnO 4 phr, ZnO 30 3 phr, ZnO 40 2 phr e ZnO 40 3 phr) e sem ZnO (amostra branco) foram submetidas à análise térmica (TGA/DTG) para a determinação dos parâmetros cinéticos de degradação. Os experimentos foram conduzidos com amostras de diâmetro inferior a 0,9 mm e massa inicial de aproximadamente 10 mg. Os ensaios foram realizados em uma balança termogravimétrica da marca Shimadzu TGA-50 (Figura 32) em atmosfera inerte ( $N_2$ ) a uma vazão volumétrica de  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . O cadinho utilizado foi de platina. Os ensaios não isotérmicos foram conduzidos nas seguintes taxas de aquecimento: 5, 10, 20 e  $40 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . As temperaturas dos experimentos variaram desde a temperatura ambiente até a temperatura final de  $900^\circ\text{C}$ .



**Figura 32:** Balança Termogravimétrica utilizada nos ensaios.

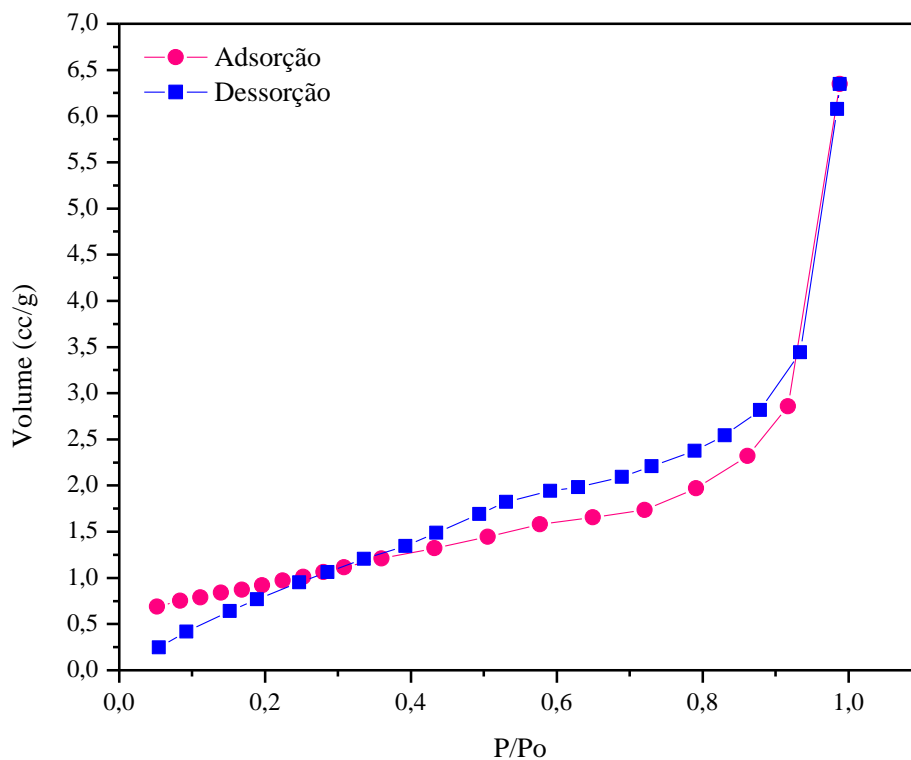
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados da caracterização dos diferentes tipos de óxido de zinco (sZnO, ZnO 30 e ZnO 40) e a caracterização das formulações e composições de EPDM desenvolvidas com diferentes teores destes óxidos de zinco.

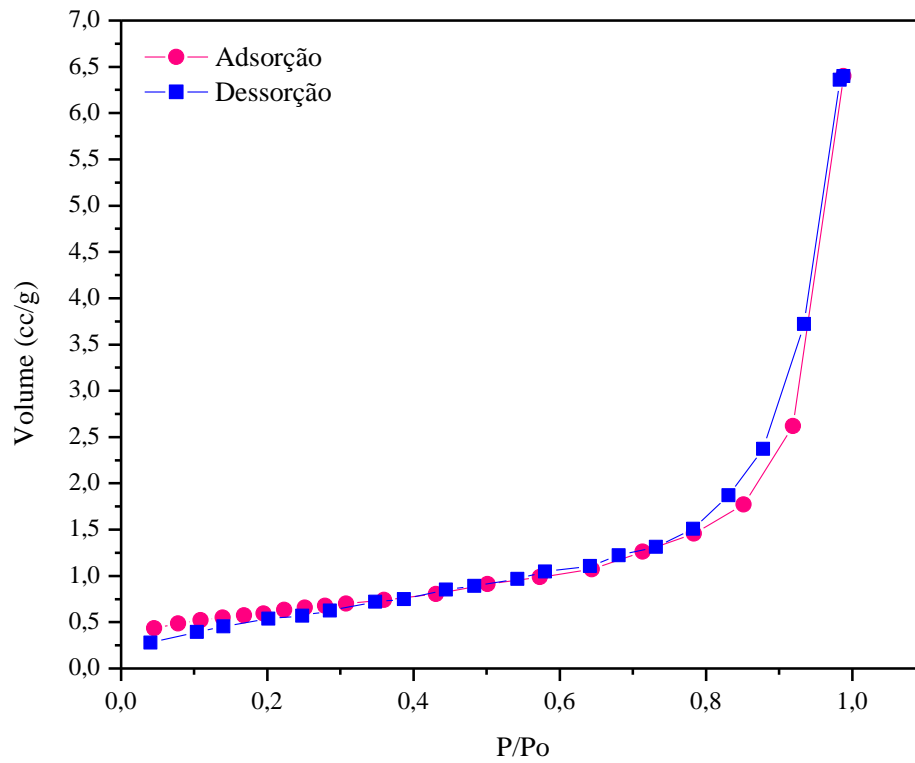
### 4.1 Caracterização dos óxidos de zinco (sZnO, ZnO 30 e ZnO 40)

#### 4.1.1 Área superficial e distribuição do tamanho de poros

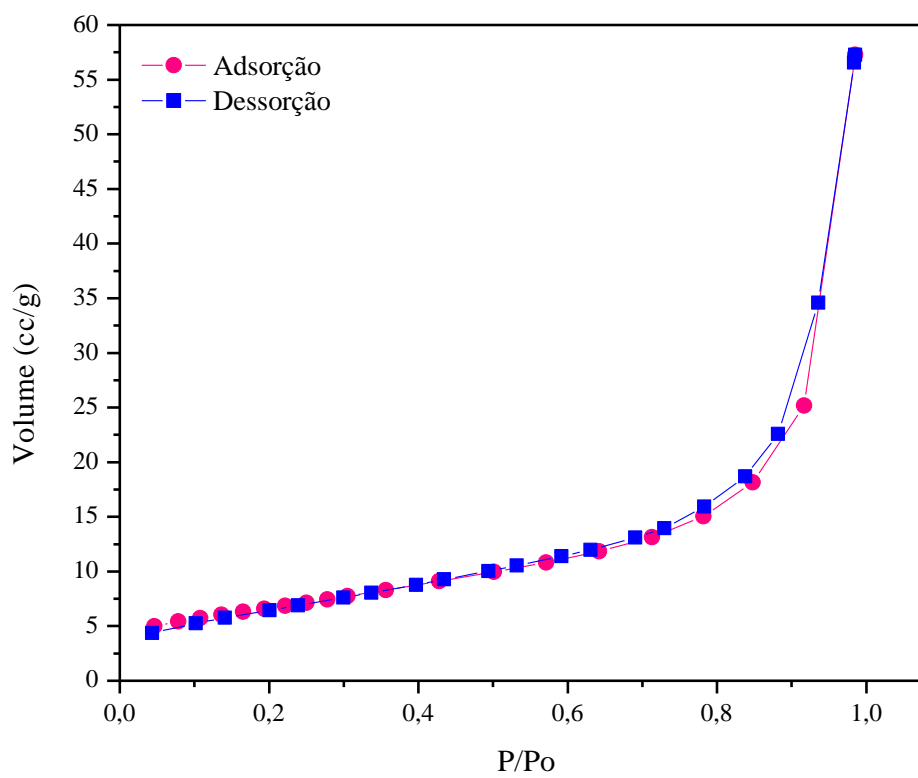
As isotermas de adsorção e dessorção de gás  $N_2$  para sZnO, ZnO 30 e ZnO 40 estão apresentadas na Figura 33, 34 e 35, respectivamente.  $P/P_0$  representa a pressão relativa do vapor e  $V$  é o volume de  $N_2$  adsorvido / dessorvido.



**Figura 33:** Isoterma de adsorção de  $N_2$  para sZnO.



**Figura 34:** Isoterma de adsorção de  $N_2$  para ZnO 30.



**Figura 35:** Isoterma de adsorção de  $N_2$  para ZnO 40.

Observando as Figuras 33 a 35, o comportamento destas isotermas é do tipo IV, segundo a classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC [50], e evidencia uma adsorção na forma monocamada-multicamada. Esta isoterma exibe uma proeminente região na qual a pressão relativa varia pouco e o volume adsorvido aumenta bruscamente. Associado com o processo secundário de condensação capilar está o *loop* de histerese, que traz como resultado o preenchimento completo dos mesoporos em pressão relativa menor que 1 ( $P/P_0 < 1$ ) [50]. Nos casos mais simples, a parte inicial da curva segue o mesmo perfil que aquele do tipo II. O perfil desta isoterma é característico de adsorventes mesoporosos (poros com diâmetros entre 2 nm e 50 nm) [50, 95] e apresenta *loop* de histerese do tipo H4, típico de poros estreitos do tipo fenda [24].

A área superficial, volume ( $V_{poro}$ ) e diâmetro do poro ( $d_{poro}$ ), calculados pelos métodos de BET e BJH, respectivamente, para sZnO, ZnO 30 e ZnO 40 são mostrados na Tabela 8.

**Tabela 8:** Área superficial, volume total e diâmetro de poros dos ZnO analisados.

<i>Amostras</i>	<i>Área Superficial (<math>m^2.g^{-1}</math>)<sup>a</sup></i>	<i>V<sub>poro</sub> (<math>cm^3.g^{-1}</math>)<sup>b</sup></i>	<i>d<sub>poro</sub> (nm)<sup>c</sup></i>
sZnO	3,44	0,009	3,2
ZnO 30	16,23	0,071	3,7
ZnO 40	23,85	0,084	3,6

<sup>a</sup> Determinado através das isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> usando equação de BET.

<sup>b</sup> Determinado através do volume acumulado adsorvido do poro usando método de BJH.

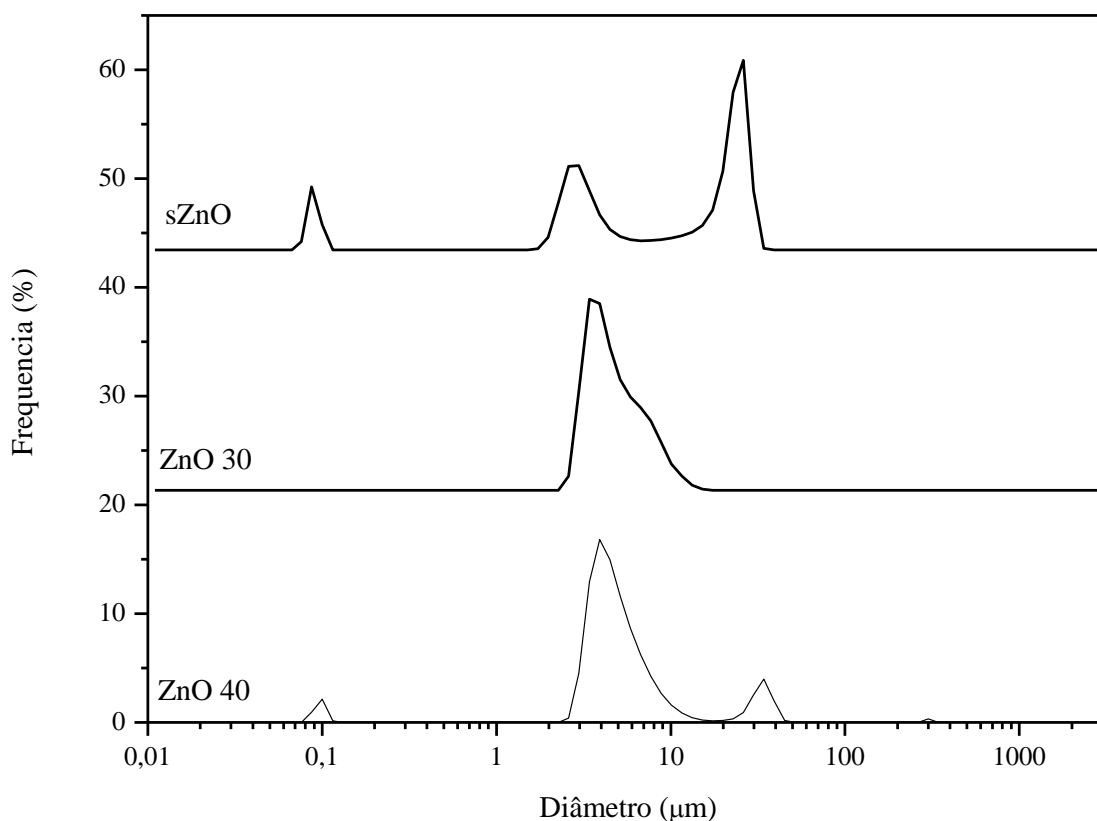
<sup>c</sup> Determinado através do tamanho de poro adsorvido usando o método de BJH.

Observando os valores encontrados para área superficial na Tabela 8 e a partir dos conhecimentos adquiridos no item 2.3 desta tese, observa-se que o sZnO pode ser classificado como um ZnO convencional e o ZnO 30 e ZnO 40 são classificados como nano ZnO, assim tornando-os mais reativos e melhorando as propriedades dos artefatos elastoméricos finais [22].

Segundo a IUPAC [50] os poros que excedem o tamanho de 50 nm são chamados de macroporosos, poros que não excedem 2 nm são conhecidas como microporosos e os poros de tamanhos intermediários são caracterizados como mesoporosos. Os resultados do tamanho de diâmetro de poro das amostras (Tabela 8) indicaram que todo ZnO utilizado é classificado como mesoporoso.

#### 4.1.2 Distribuição do tamanho de partícula

A Figura 36 apresenta a distribuição do tamanho de partícula para sZnO, ZnO 30 e ZnO 40. O tamanho da partícula determina a distância entre elas numa dispersão, onde a distância será menor quanto menor o seu tamanho, mantendo-se a fração volumétrica.



**Figura 36:** Distribuição do tamanho de partícula para sZnO, ZnO 30 e ZnO 40.

As partículas de sZnO e ZnO 40 apresentam tamanhos diversos variando entre 0,1 a 30 μm, aproximadamente. Observa-se também uma distribuição polimodal, ou seja, mais de dois picos distintos no gráfico, indicando a presença de mais de dois tamanhos predominantes, sendo que o primeiro pico representa as partículas de menor diâmetro (em torno de 0,1 μm). Entretanto, para a amostra ZnO 30 temos uma distribuição unimodal, ou seja, apenas a presença de um pico distinto no gráfico.

A Tabela 9 apresenta de forma resumida os parâmetros  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  e  $D_{90}$  referente a caracterização destes diferentes ZnO.  $D_{10}$  é o diâmetro máximo apresentado por 10% das partículas (μm);  $D_{50}$  é o diâmetro máximo apresentado por 50% das partículas (μm) e  $D_{90}$  é o diâmetro máximo apresentado por 90% das partículas (μm).

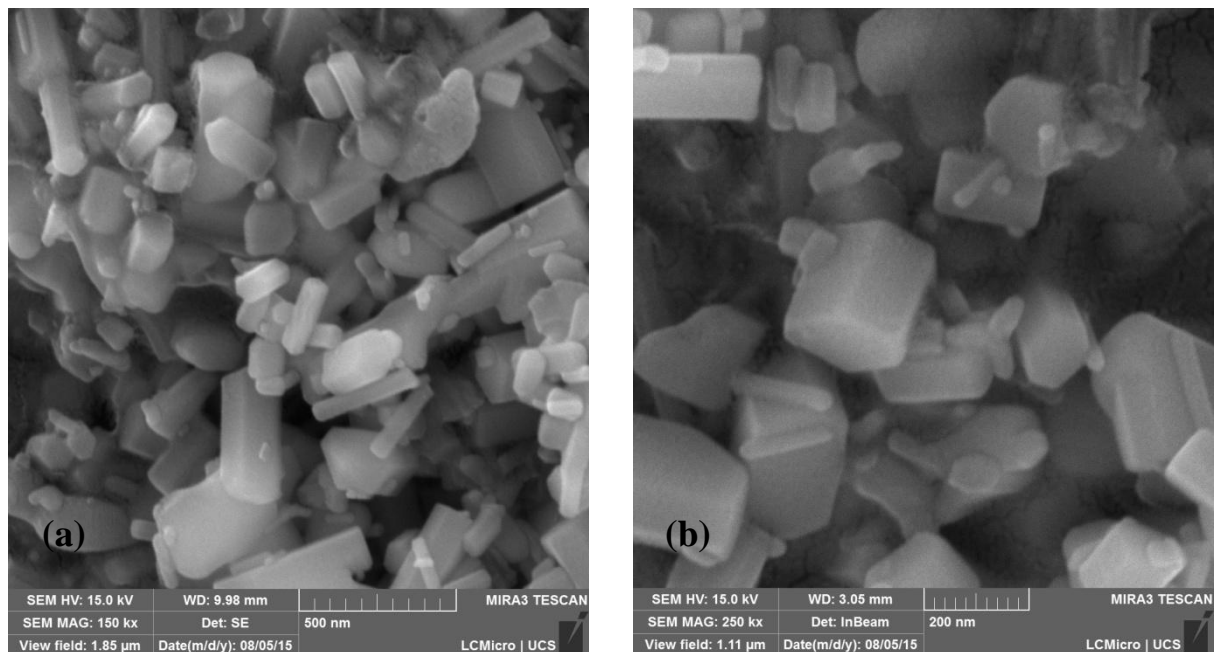
**Tabela 9:** Parâmetros obtidos na distribuição de tamanho de partícula do ZnO.

Amostra	D <sub>10</sub> (µm)	D <sub>50</sub> (µm)	D <sub>90</sub> (µm)
sZnO	1,93 ± 0,01	13,17 ± 1,08	27,64 ± 2,32
ZnO 30	3,14 ± 0,17	4,31 ± 0,13	7,10 ± 1,18
ZnO 40	3,17 ± 0,23	4,58 ± 0,12	10,77 ± 2,35

Estes resultados indicam que as pequenas partículas fisicamente observáveis são chamadas de partículas primárias e apresentam força superficial tão elevada que milhares destas partículas se aglomeram e formam as chamadas partículas secundárias (aglomerados), não havendo nenhuma técnica disponível para destruir esses agregados e dispersar na matriz elastomérica somente as partículas primárias destes ZnO [96].

#### 4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG)

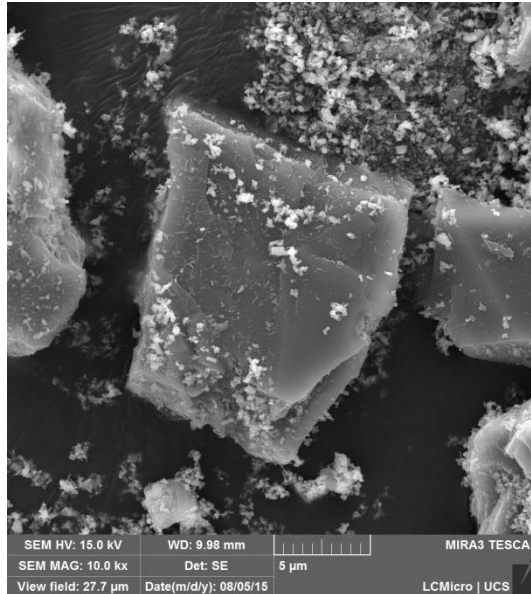
Imagens de MEV-FEG das nanopartículas de sZnO estão apresentadas na Figura 37.



**Figura 37:** Imagens das nanopartículas de sZnO – ampliação de 150 kx (a) e 250 kx (b).

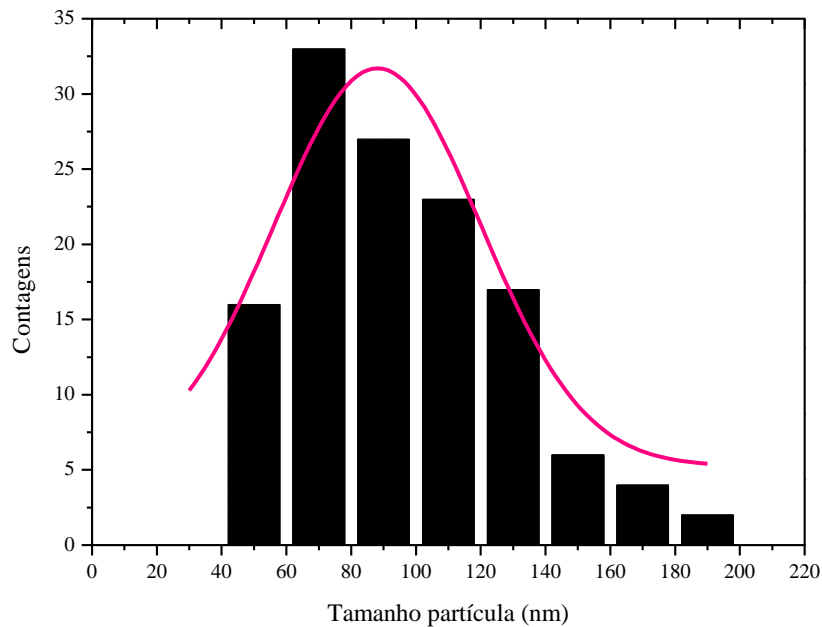
Todas as partículas de sZnO apresentam morfologia hexagonal, conforme observado também por Pudukudy e Yaakob [95]. Este formato hexagonal confirma a forma como o ZnO se cristaliza. Também pode-se observar que as nanopartículas de sZnO (micrografia ampliada

em 1000x) possuem alta força superficial (capacidade de interação) formando aglomerados, na faixa de 15 – 20  $\mu\text{m}$  (Figura 38), corroborando com os resultados encontrados nos testes de distribuição de tamanho de partícula.



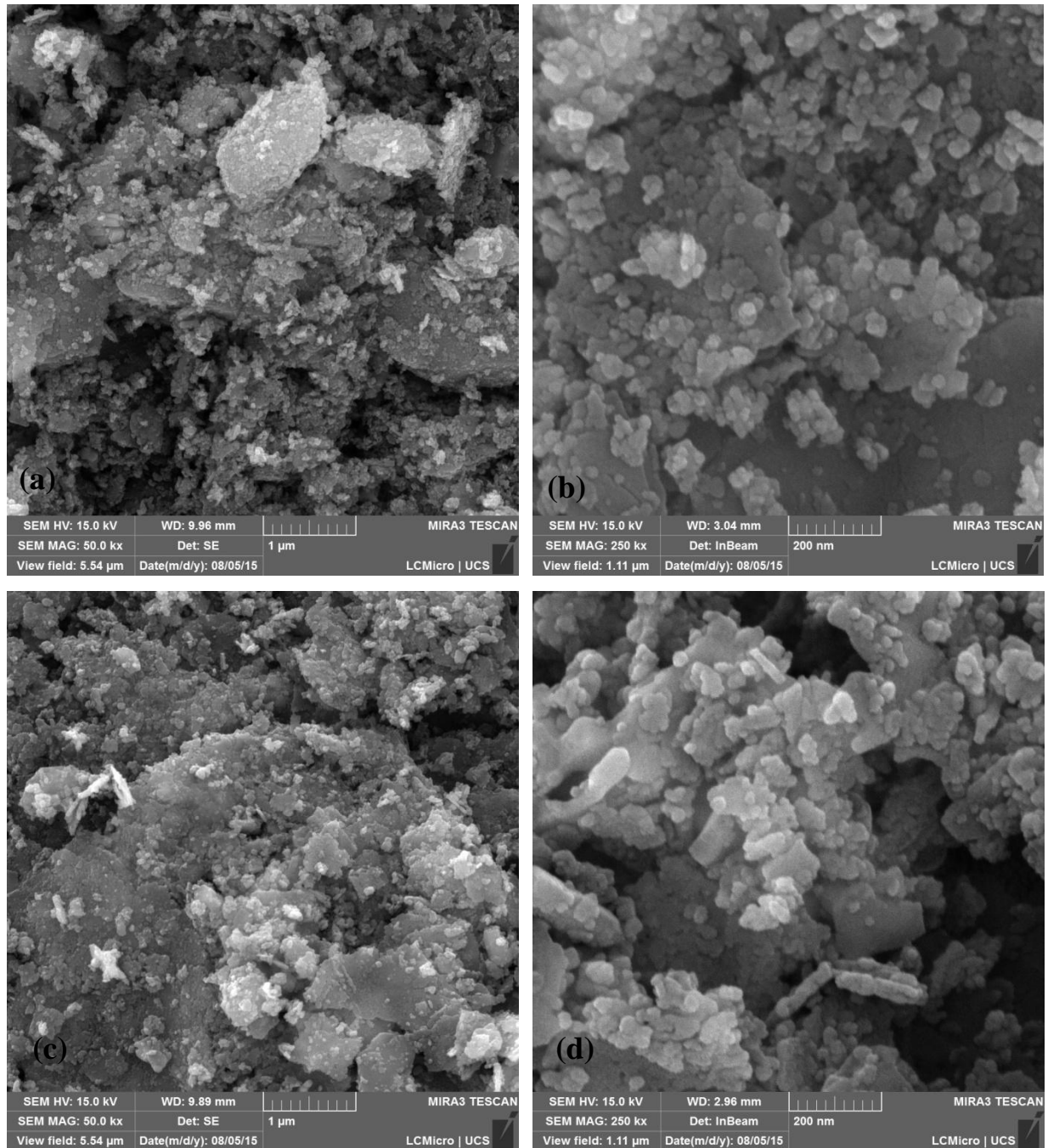
**Figura 38:** Aglomerados de sZnO – ampliação de 10 kx.

O tamanho das partículas de sZnO (Figura 37) são observados de 40 nm até 200 nm (0,04  $\mu\text{m}$  – 0,2  $\mu\text{m}$ ) e o seu tamanho médio é de aproximadamente 80 nm, conforme distribuição do tamanho de partícula (Figura 39). Juntamente com os resultados de área superficial do sZnO (3,44  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ), o sZnO é classificado com um ZnO convencional [22,23].



**Figura 39:** Histograma de sZnO a partir das imagens de MEV-FEG.

Na Figura 40 são apresentadas imagens de FESEM para o ZnO 30 e ZnO 40.

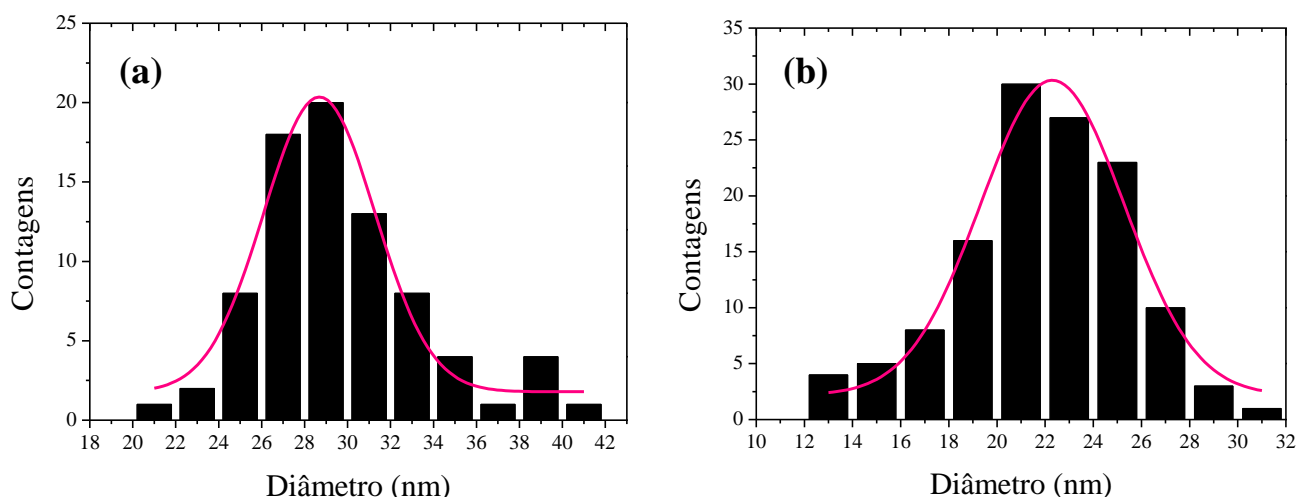


**Figura 40:** Imagens de MEV-FEG das nanopartículas de ZnO 30 e ZnO 40.  
 (a) e (b): Imagens de ZnO 30 - ampliação 50 kx e 250 kx, respectivamente.  
 (c) e (d): Imagens de ZnO 40 - ampliação 50 kx e 250 kx, respectivamente.

Na Figura 40, observa-se a morfologia das nanopartículas de ZnO 30 e ZnO 40. Em uma ampliação de 50 kx (Figura 40a e 40c) foi possível verificar a formação de agregados de ZnO, com tamanhos médios entre 4 – 5  $\mu\text{m}$ , estando de acordo com os resultados obtidos anteriormente por distribuição de tamanho de partícula. Em uma ampliação de 250 kx (Figuras 40b e 40d), as micrografias indicaram que as partículas de ZnO 30 e ZnO 40



apresentam formatos esféricos [22], diferentemente do observado para sZnO, além de possuírem tamanho de partícula médio aproximado de 29 nm e 22 nm, respectivamente (Figura 41a e 41b). Juntamente com os resultados de área superficial para ZnO 30 (16,23  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) e ZnO 40 (23,85  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ), estes óxidos de zinco são classificados como nano-ZnO [22,23].



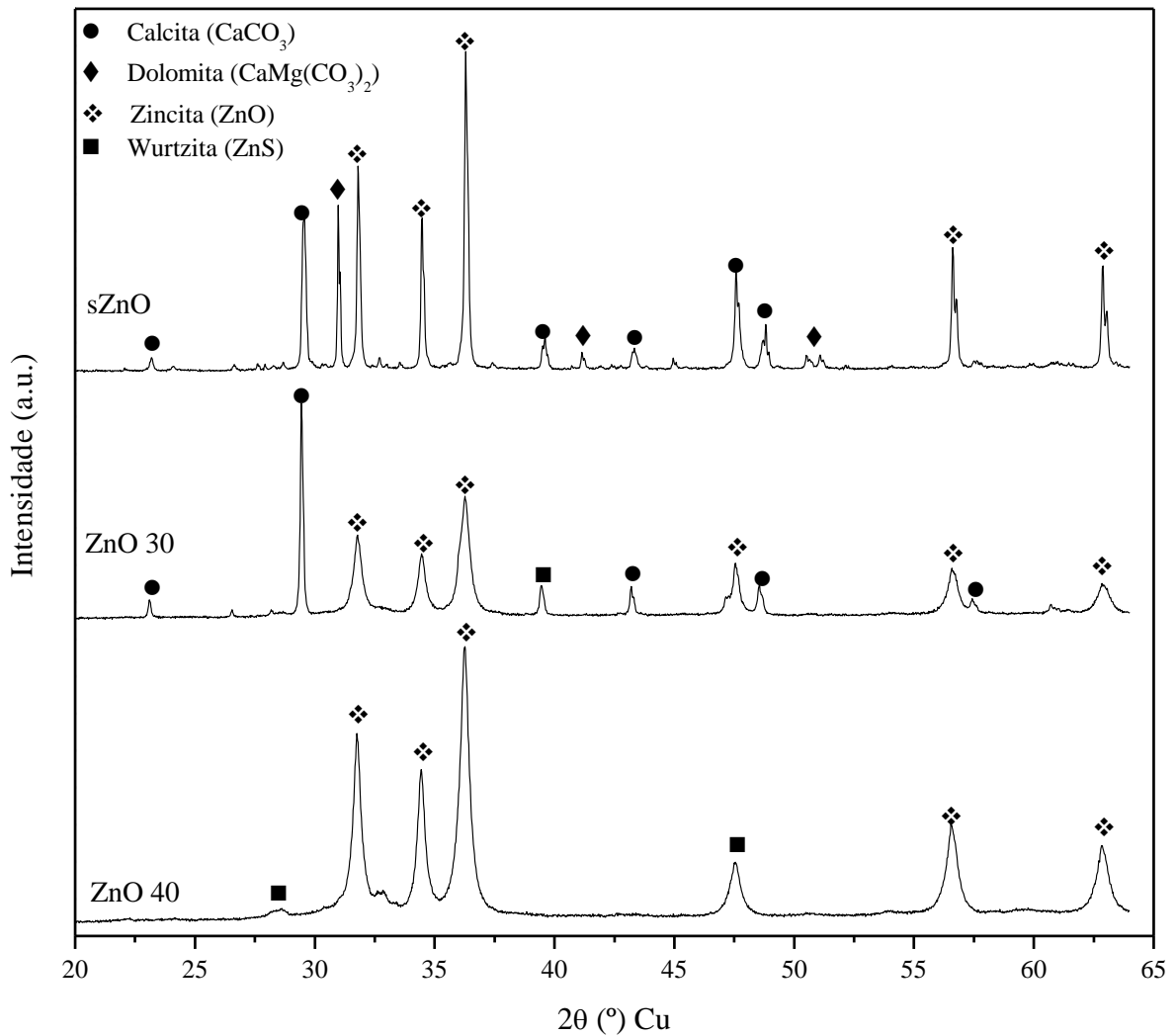
**Figura 41:** Histogramas de ZnO 30 (a) e ZnO 40 (b) a partir das imagens de MEV-FEG.

Heideman *et al.* [22] tem relatado que a substituição equivalente de ZnO convencional por nano - ZnO leva a uma melhoria das propriedades do composto de borracha, em especial a resistência à abrasão e rasgamento. Isto é devido ao fato que a área superficial específica mais elevada (e o menor tamanho de partícula) leva a uma maior quantidade de  $\text{Zn}^{+2}$  disponível, quando comparados com ZnO convencionais. Por esta razão, acredita-se que nano ZnO pode oferecer possibilidades para reduzir grandemente o teor de ZnO em compostos elastoméricos [22,23].

#### 4.1.4 Difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de DRX representa uma importante ferramenta para identificação das fases cristalinas dos materiais. O óxido de zinco (ZnO) na fase zincita é um semicondutor e, devido à presença de bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC), possui alta energia de ligação (60 meV), amplo *band gap* (3,437 eV em 2K), elevada atividade óptica e luminescente, coloração branca e se decompõe a pressão atmosférica em

temperaturas superiores a 2070K. O óxido de zinco se cristaliza com uma estrutura hexagonal compacta do tipo wurtzita com parâmetros de rede cristalina  $a = 0,325$  nm e  $c = 0,521$  nm [97]. A Figura 42 apresenta os difratogramas de raios X para as amostras sZnO, ZnO 30 e ZnO 40.



**Figura 42:** Difratogramas de raios X para sZnO, ZnO 30 e ZnO 40.

Como pode ser observado na Figura 42, para a amostra de sZnO, há a presença de picos de difração caracterizados pelas fases cristalinas de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) [98], dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) [99] e zincita ( $\text{ZnO}$ ) [100]. Acredita-se que, por se tratar de uma amostra de uso industrial, ela apresente contaminações decorrentes do seu processo de fabricação ou da sua fonte mineral. Assim, as fases calcita e dolomita podem ser identificadas como impurezas.

No difratograma de raios X para a amostra ZnO 30, foram analisados os resultados e verificou-se a presença da fase cristalina zincita (ZnO) [98], porém a intensidade dos três picos característicos dessa fase (31,8°, 34,6° e 36,2°) é menos intensa que para o sZnO, implicando numa menor cristalinidade do ZnO 30 [97]. Outra fase cristalina presente no ZnO 30 é a calcita [99], corroborando a informação do laudo técnico do fabricante, onde o mesmo afirma que este óxido de zinco apresenta-se disperso em CaCO<sub>3</sub>.

Na amostra de ZnO 30, verifica-se também a presença de pico de difração característico da fase cristalina conhecida como wurtzita (ZnS) [101], que é uma estrutura cristalina característica do ZnO, do tipo hexagonal compacta [97].

Já para o ZnO 40, observa-se na Figura 36 a presença da fase cristalina zincita (ZnO) [98], porém a intensidade dos três picos característicos dessa fase (31,8°, 34,6° e 36,2°) é mais intensa que para o ZnO 30, implicando numa maior cristalinidade para o ZnO 40 [97]. Verifica-se também a presença de pico de difração característico de fase cristalina conhecida como wurtzita (ZnS) [101], pois trata-se de uma estrutura cristalina característica do ZnO, do tipo hexagonal compacta [97], com picos de maior intensidade que na amostra ZnO 30.

#### 4.1.5 Espectrometria de absorção atômica (AAS)

Conforme mencionado anteriormente, a espectrometria de absorção atômica foi utilizada para determinar a quantidade de Zn presente nas amostras de sZnO, ZnO 30 e ZnO 40. A AAS mostrou que as amostras possuem 32,8% ± 0,8, 43,8% ± 0,5 e 69,1% ± 0,7 em massa de Zn em sua composição, respectivamente.

A partir dos resultados da análise de AAS, pode-se determinar o percentual em massa de Zn presente em cada formulação desenvolvida (Tabela 10).

**Tabela 10:** Percentual em massa de Zn nas formulações desenvolvidas.

Teor de ZnO (phr)	% em massa de Zn		
	sZnO	ZnO 30	ZnO 40
1	0,1	0,2	0,3
2	0,3	0,4	<b>0,5</b>
3	0,4	<b>0,5</b>	0,9
4	<b>0,5</b>	0,7	1,1
5	0,7	0,9	1,4

## 4.2 Caracterização das misturas não vulcanizadas

### 4.2.1 Viscosidade Mooney

A viscosidade está intimamente ligada à massa molar média do elastômero, quanto maior a viscosidade, menor a plasticidade do elastômero ou da composição e maior sua massa molar. A viscosidade Mooney é definida como o torque de cisalhamento resultante da resistência à rotação de um disco cilíndrico (rotor) envolto por uma borracha dentro de uma cavidade cilíndrica. Logo, a propriedade medida por este método não é uma viscosidade verdadeira, mas um índice reométrico, expresso em unidades arbitrárias [5,80]. A Tabela 11 apresenta os resultados de viscosidade Mooney de todas as composições desenvolvidas.

**Tabela 11:** Viscosidade Mooney das composições desenvolvidas com diferentes ZnO.

Teor de ZnO (phr)	Viscosidade Mooney (ML (1+4) 100°C)		
	sZnO	ZnO 30	ZnO 40
0 (Branco)	48,30	-	-
1	47,60	46,50	46,40
2	47,70	61,30	61,60
3	47,70	61,50	61,70
4	47,60	61,70	61,90
5	61,60	61,90	62,30

Observa-se que os valores de viscosidade Mooney para as composições com sZnO apresentam resultados similares, com exceção a amostra com 5 phr, onde o valor foi superior aos demais. Para as composições com ZnO 30 e ZnO 40, os resultados se apresentaram com pouca variação nos teores de 2 a 5 phr, com exceção dos compostos com 1 phr que apresentaram valores de viscosidade Mooney menores, corroborando os valores de torque mínimo ( $M_L$ ) observados.

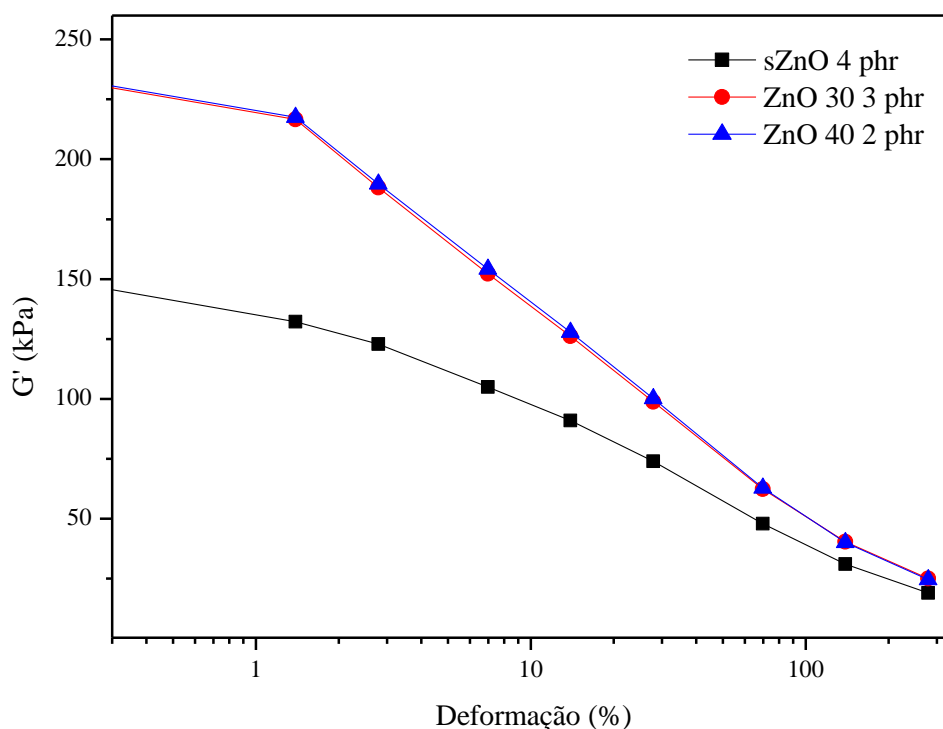
Em 1905 o ZnO, para a indústria da borracha, era considerado uma carga de reforço. Já em 1912 foi classificado como uma das melhores cargas de enchimento, juntamente com a adição de negro de fumo nas formulações [24]. O óxido de zinco em quantidades maiores ou iguais a 5 phr funcionam como uma carga semireforçante, influenciando na viscosidade. Em geral, quanto maior o volume de carga utilizado, maior será o valor de viscosidade Mooney da

composição final e mais difícil sua processabilidade [7], justificando os resultados da Tabela 11 para o sZnO. Por outro lado, para o ZnO 30 e ZnO 40 esse efeito já ocorre a partir da utilização de 2 phr de ZnO. Nos dias atuais, o uso de ZnO como carga não é rentável devido ao seu alto custo e, portanto, ele é normalmente substituído por outras cargas ativas mais baratas, tais como o negro de fumo e os silicatos [24].

Outro ponto importante que podemos destacar é que quanto maior for a área superficial (menor tamanho de partícula) do ZnO, maior será o valor da viscosidade final [7]. Sabemos que por ensaios de BET e FESEM o ZnO 30 e ZnO 40 possuem maior área e menor tamanho de partícula quando comparados ao sZnO, logo observa-se que os valores de viscosidade mooney são superiores aos das amostras com sZnO.

#### 4.2.2 Analisador de processamento de borracha (RPA)

O RPA é um dos métodos utilizados para detecção da interação entre cargas a partir do decaimento do valor do módulo de cisalhamento elástico ( $G'$ ) em função da deformação dinâmica, conhecido como *Efeito Payne* [108]. A Figura 43 apresenta os valores obtidos pelo RPA das composições desenvolvidas com o mesmo teor de Zn em massa (sZnO 4 phr, ZnO 30 3 phr e ZnO 40 2 phr).



**Figura 43:** Efeito Payne das composições com sZnO, ZnO 30 e ZnO 40.

O efeito Payne foi estudado para caracterizar indiretamente a estrutura do ZnO e o estado de dispersão das partículas de nano-ZnO na matriz do EPDM. A diferença entre  $G'_0$  e  $G'_\infty$  ( $G'_0$  279% -  $G'_\infty$  0,14%), denominada  $\Delta G'$ , é uma medida do efeito Payne atribuída a estrutura da carga, e pode ser visualizada como interações carga – carga de natureza física, que são quebradas em altas deformações e tem sido usadas para quantificar as interações dos interagregados (ligações de Van der Waals). O efeito Payne será maior quanto maior for o  $\Delta G'$ , indicando uma quebra das interações carga – carga e, conseqüentemente, maior quantidade de aglomerados de carga na matriz elastomérica [109].

A Figura 43 mostra que os valores iniciais de  $G'$  para ZnO 30 e ZnO 40 são mais altos do que sZnO, mesmo com o mesmo teor de Zn presente na formulação. Assim, possivelmente o ZnO 30 e ZnO 40 também estão atuando como cargas, pois quanto maior for o teor de carga presente, mais forte será a estrutura de rede e, conseqüentemente, maior será o  $G'$  [108]. A principal razão para formar esta forte estrutura de rede é atribuída a alta tensão superficial e a facilidade de auto agregação das partículas de ZnO 30 e ZnO 40 (nano-ZnO), além do ZnO 30 também estar disperso em  $\text{CaCO}_3$ , que também é uma carga de enchimento e que pode influenciar nas propriedades da composição.

**Tabela 12:** Módulo de cisalhamento elástico ( $G'$ ) das composições.

Amostras	Efeito Payne
	$\Delta G'$ (279% - 0,14%) (kPa)
sZnO 4 phr	76,27
ZnO 30 3 phr	211,37
ZnO 30 2 phr	212,70

Os resultados de  $\Delta G'$  (Tabela 12) mostram que nas composições onde foram utilizados os nano-ZnO (ZnO 30 e ZnO 40) o valor de  $\Delta G'$  ficou superior a formulação sZnO, demonstrando que houve uma menor dispersão das cargas e que o processamento dessas composições será um pouco mais difícil do que a formulação sZnO. Entretanto, a composição com ZnO 30 3 phr apresentou melhor dispersão das cargas e melhor processamento quando comparado a formulação com ZnO 40. Estes resultados são concordantes com os valores de viscosidade Mooney descritos na Tabela 12 [108]. É possível também observar, que os altos valores de  $\Delta G'$  de ZnO 30 e ZnO 40 indicam um maior rompimento do número de interações carga-carga, sendo estas interações consequência da formação de aglomerados de nano-ZnO presentes na matriz de EPDM [109].

### 4.2.3 Reometria de cura

A reação de vulcanização consiste em unir quimicamente as cadeias poliméricas por meio de ligações cruzadas visando à formação de uma rede tridimensional elástica que confere ao material as propriedades desejadas. Embora este processo seja basicamente de natureza química, os testes para a avaliação da vulcanização do material são baseados em mudanças físicas que ocorrem no elastômero [5]. De modo a determinar as características de cura das composições desenvolvidas, foram realizados ensaios de reometria de disco oscilatório.

As características de cura das composições sZnO, ZnO 30, ZnO 40 e Branco (sem ZnO) estão demonstradas na Tabela 13. O torque mínimo ( $M_L$ ) está relacionado com a viscosidade da composição antes da vulcanização e, o torque máximo ( $M_H$ ) é relativo à rigidez molecular, isto é, à formação de ligações cruzadas [102]. Os resultados de tempo de segurança ( $t_{s1}$ ), tempo ótimo de cura ( $t_{90}$ ) e taxa de vulcanização (CRI) também estão na Tabela 10.

**Tabela 13:** Características de cura das composições desenvolvidas com diferentes ZnO.

Tipo de ZnO	Teor de ZnO (phr)	Torque mínimo $M_L$ (dN.m)	Torque máximo $M_H$ (dN.m)	$\Delta M$ (dN.m)	Tempo de segurança do processo $t_{s1}$ (min.)	Tempo de vulcanização $t_{90}$ (min.)	Taxa de vulcanização CRI ( $\text{min.}^{-1}$ )
-	0 (Branco)	0,77	6,61	5,84	2,50	4,47	50,76
sZnO	1	0,71	21,87	21,16	2,16	10,91	11,43
	2	0,72	23,87	23,15	2,11	8,40	15,89
	3	0,73	24,50	23,77	2,13	7,61	18,24
	4	0,73	25,55	24,82	2,05	6,38	23,09
	5	1,00	28,93	27,93	1,71	5,86	24,09
ZnO 30	1	0,78	19,56	18,78	1,58	3,96	29,24
	2	0,91	26,09	25,18	1,56	4,41	35,08
	3	0,96	27,55	26,59	1,58	4,73	31,75
	4	0,92	29,78	28,86	1,50	5,33	26,11
	5	0,97	29,75	28,78	1,58	5,58	25,00
ZnO 40	1	0,75	22,30	21,56	1,50	4,60	32,25
	2	0,97	28,69	27,72	1,53	4,95	29,24
	3	0,97	32,00	31,03	1,55	5,36	26,25
	4	0,98	30,52	29,54	1,56	5,73	23,98
	5	0,93	30,16	29,23	1,55	5,73	23,81

Como pode ser visto na Tabela 11, os valores de  $M_L$  para as composições com ZnO 30 e ZnO 40 são similares aos sZnO, indicando uma pequena variação na viscosidade e

processabilidade destes compostos. Os valores de  $M_H$ , propriedade relacionada com a rigidez molecular, diminuíram com a diminuição do teor de ZnO em todas as composições, entretanto para ZnO 30 e ZnO 40 estes valores são mais elevados quando comparados com as amostras com sZnO, podendo ser justificado através da maior área superficial apresentada pelo ZnO 30 e ZnO 40, tornando-os mais reativos na reação de vulcanização. Os valores de delta torque ( $\Delta M$ ) podem ser utilizados como indicadores indiretos da densidade de ligação cruzada da formulação elastomérica, quanto maior a diferença entre  $M_L$  e  $M_H$ , maior será a densidade de ligações cruzadas esperadas na composição [103,104]. Os resultados de  $\Delta M$  aumentaram com o aumento do teor de sZnO, ZnO 30 e ZnO 40. Para as composições com ZnO 40, os valores de  $\Delta M$  são maiores quando comparados as outros compostos, visto que este ativador é mais reativo e provavelmente haverá a formação de um número maior de ligações cruzadas. Já para a amostra Branco, verifica-se que  $M_H$  e  $\Delta M$  apresentaram valores muito baixos, confirmando que sem ativador de vulcanização (ZnO) é mais difícil haver a formação da rede de ligações cruzadas na cadeia elastomérica.

O tempo de segurança do processo ( $t_{s1}$ ) não apresentou variação significativa nos compostos com ZnO 30 e ZnO 40, porém os valores diminuíram quando comparados com as misturas de sZnO. O tempo de vulcanização ( $t_{90}$ ), diminui para todas as composições com a redução de ZnO. Esse comportamento pode ser confirmado pelos valores da taxa de vulcanização (CRI), que mostram um aumento significativo com a adição dos nano ZnO ao invés de sZnO. Além disso, a adição de ZnO 30 e ZnO 40 ao invés de sZnO parece acelerar a reação de cura do sistema de EPDM; uma vez que a  $t_{s1}$  e  $t_{90}$  de ZnO 30 e ZnO 40 são inferiores aos de sZnO.

Segundo estudos de Panampilly e Thomas [105], os nano ZnO combinados com o ácido esteárico reduzem o tempo de vulcanização e melhoram as propriedades da borracha. O ácido esteárico ajuda a solubilizar o zinco no sistema e liberar  $Zn^{+2}$  para formar complexos com os aceleradores. Os aceleradores utilizados nesta tese foram o CBS e TMTD (Tabela 1), que contém um ou dois átomos de enxofre entre os pares de grupos orgânicos. Estruturalmente, todos os aceleradores contém a função  $N = C - S$ . Quando os nano ZnO são utilizados como ativadores de cura, devido a sua maior área superficial a reação entre o ZnO e o ácido esteárico se torna mais fácil. Assim, grande quantidade de moléculas de estearato de zinco são formadas, ou seja, a área interfacial da reação é aumentada e a resistência à difusão é reduzida pelas menores distâncias entre as partículas [105]. Logo, a vulcanização se torna mais fácil na presença de ZnO 30 e ZnO 40.



É sabido também que o processo de vulcanização é dividido em duas etapas: a primeira etapa envolve a reação das partículas de ZnO com os aceleradores e o enxofre formando uma espécie sulfúrica ativa e, a segunda etapa inclui as reações destas espécies ativas com as insaturações da cadeia elastomérica formando os precursores de ligações cruzadas [106]. Então, no primeiro estágio, sabendo que ZnO 30 e ZnO 40 apresentam área superficial maior que o sZnO, a reação com ácido esteárico e aceleradores é mais fácil e, portanto, acelera a formação do complexo zinco-acelerador [105]. Este complexo é mais reativo que o acelerador livre e permite que a inserção do enxofre ocorra mais rapidamente, que no caso com o sZnO. O complexo zinco-acelerador interage com o enxofre ou doadores de enxofre para formar um agente sulfúrico ativo, que reagem com os hidrogênios dos carbonos alílicos do elastômero para formar um maior número de precursores de ligações cruzadas [97, 105]. Os precursores de ligações cruzadas reagem novamente com a cadeia do elastômero para gerar um número mais elevado de ligações cruzadas da segunda etapa do processo de vulcanização. Sob esse ponto de vista, a dispersão dos nano ZnO na matriz elastomérica é um parâmetro muito importante. O menor  $t_{90}$  e maior CRI das composições com ZnO 30 e ZnO 40 indicam sua alta eficiência como agente de vulcanização e ativadores de cura para o EPDM.

Esses resultados podem ser interessantes para a indústria da borracha, pois menores valores de  $t_{90}$  e altos valores de CRI levariam a menores custos de produção dos artefatos elastoméricos [107].

### **4.3 Caracterização das composições vulcanizadas**

#### **4.3.1 Densidade**

A Tabela 14 apresenta os resultados de densidade das composições desenvolvidas com sZnO, ZnO 30, ZnO 40 e Branco (sem ZnO).

Observa-se que os valores de densidade, tanto para sZnO, quanto para as composições vulcanizadas com ZnO 30 e ZnO 40, não apresentaram variação significativa com o aumento no teor de ZnO incorporado, apenas um pequeno aumento desta propriedade conforme vai aumentando o teor de ativador de vulcanização utilizado. Percebe-se também, que os valores

de densidade para os nano-ZnO (ZnO 30 e ZnO 40) são mais elevados que o das composições com sZnO.

**Tabela 14:** Densidade das composições desenvolvidas

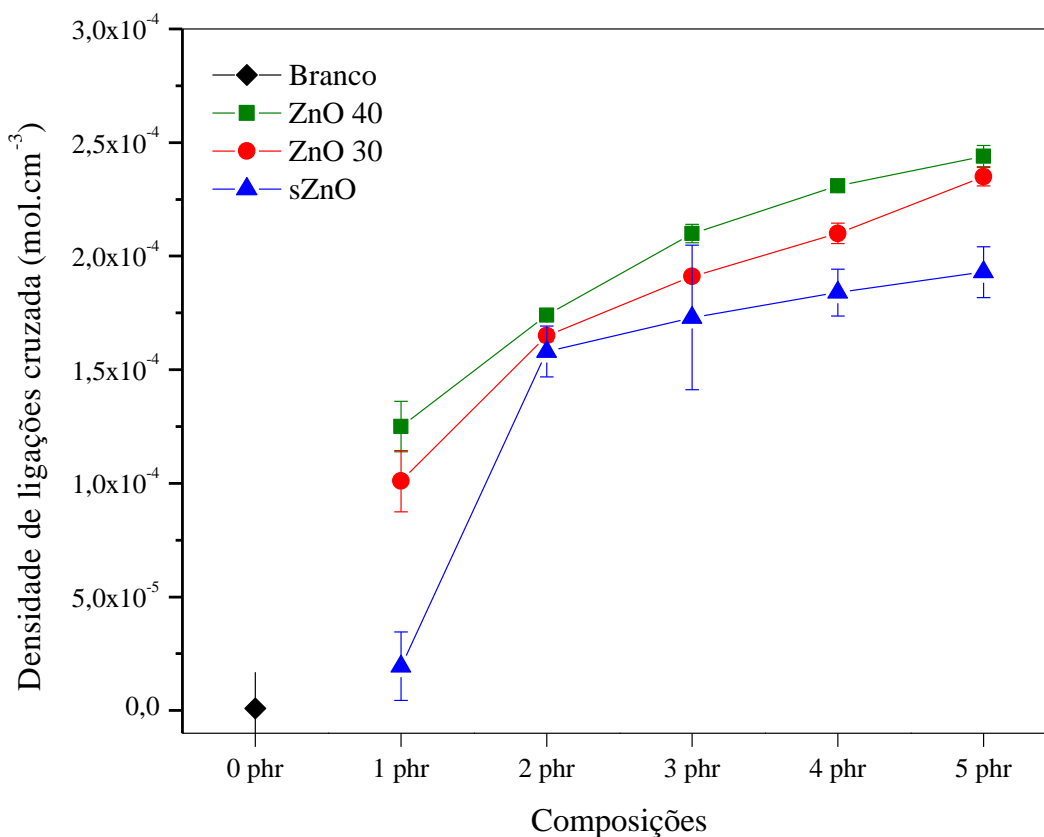
Teor de ZnO (phr)	Densidade (g.cm <sup>-3</sup> )		
	sZnO	ZnO 30	ZnO 40
0 (Branco)	1,175 ± 0,001	-	-
1	1,178 ± 0,002	1,180 ± 0,001	1,179 ± 0,001
2	1,182 ± 0,001	1,197 ± 0,001	1,204 ± 0,001
3	1,187 ± 0,002	1,202 ± 0,001	1,208 ± 0,001
4	1,198 ± 0,001	1,204 ± 0,001	1,209 ± 0,002
5	1,210 ± 0,003	1,209 ± 0,001	1,215 ± 0,002

#### 4.3.2 Densidade de ligações cruzadas

As ligações cruzadas entre as cadeias de um elastômero são responsáveis pela principal alteração na microestrutura do material. O composto elastomérico adquire características mecânicas superiores, em virtude destas ligações formadas na macromolécula do polímero. A densidade de ligações cruzadas total existente em um composto vulcanizado será a soma das ligações mono, di e polissulfídicas. A razão entre as quantidades de enxofre e de acelerador de uma formulação elastomérica irão influenciar no sistema de reticulação, bem como o tipo de ligações cruzadas formadas (mono, di, polissulfídicas) [110]. A densidade de ligações cruzadas deve ser suficiente para manter a integridade mecânica da borracha, de tal forma que ela suporte carga e apresente recuperação elástica após deformação. Porém, esta densidade não deve ser elevada, imobilizando as cadeias poliméricas, pois leva a artefatos rígidos e quebradiços [111]. Os resultados de densidade de ligações cruzadas para as composições desenvolvidas estão apresentadas na Figura 44.

Observa-se que os resultados de densidade de ligações cruzadas para as composições desenvolvidas aumentaram com o aumento do teor de ZnO, principalmente para as composições com ZnO 30 e ZnO 40, corroborando com os valores de  $M_H$  e  $\Delta M$  obtidos. Os resultados para o ZnO 30 e ZnO 40 foram superiores ao sZnO, visto que estes materiais possuem maior área superficial que o sZnO, por terem sido caracterizados como nano-ZnO e

pela uniforme dispersão desses ZnO na matriz elastomérica, tornando-os mais reativos e promovendo uma maior rede de ligações cruzadas.



**Figura 44:** Densidade de ligações cruzadas das composições elastoméricas desenvolvidas.

#### 4.3.3 Dureza

A Tabela 15 apresenta os resultados de Dureza Shore A para as composições desenvolvidas com sZnO, ZnO 30 e ZnO 40.

Em geral, os valores de dureza Shore A para os compósitos com ZnO 40 e ZnO 30 não apresentaram variações significativas para os teores de 2 a 5 phr. Para o teor de 1 phr, esta propriedade teve um decréscimo, podendo ser atribuído a pouca quantidade deste ativador e a diminuição na densidade de ligações cruzadas, conforme visto anteriormente na Figura 44. Para as amostras com sZnO, a redução no teor de ZnO fez com que esta propriedade fosse afetada, observando-se uma diminuição na rigidez molecular. Já para a amostra sem ZnO (branco), os valores de dureza diminuíram drasticamente, confirmando a diminuição da formação de ligações cruzadas e a importância deste ativador de vulcanização em formulações elastoméricas.

**Tabela 15:** Dureza Shore A das composições desenvolvidas com diferentes ZnO.

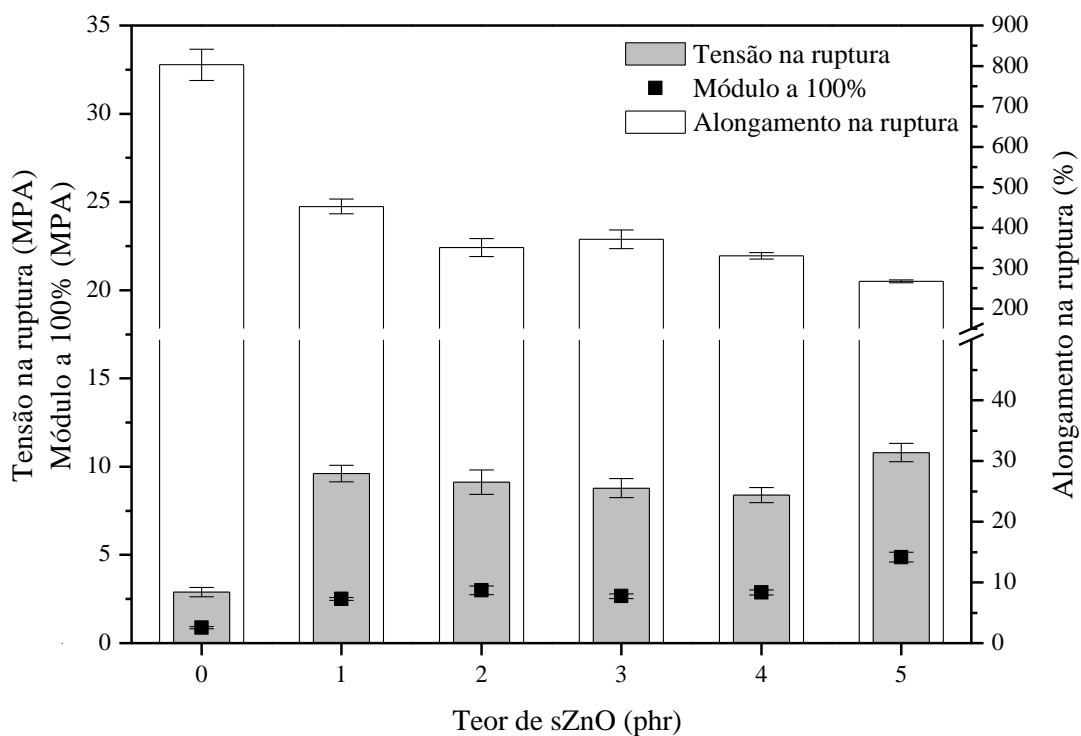
Teor de ZnO (phr)	Dureza (Shore A)		
	sZnO	ZnO 30	ZnO 40
0 (branco)	48,7 ± 0,6	-	-
1	66,4 ± 0,4	61,7 ± 0,5	65,0 ± 0,6
2	67,6 ± 0,5	71,1 ± 0,4	74,1 ± 0,8
3	68,5 ± 0,5	74,5 ± 0,2	75,2 ± 0,3
4	68,6 ± 0,3	74,8 ± 0,3	74,7 ± 0,3
5	74,5 ± 0,2	75,1 ± 0,3	74,0 ± 1,0

Analisando a Tabela 15, verifica-se que os valores de dureza Shore A das composições com ZnO 30 e ZnO 40 apresentaram valores superiores as amostras com sZnO, corroborando com os resultados de viscosidade mooney e indicando que ZnO 30 e ZnO 40 não atuam somente como um ativador de vulcanização eficiente, mas também como uma nano carga que melhora o desempenho final do artefato de EPDM [97].

#### 4.3.4 Resistência à tração

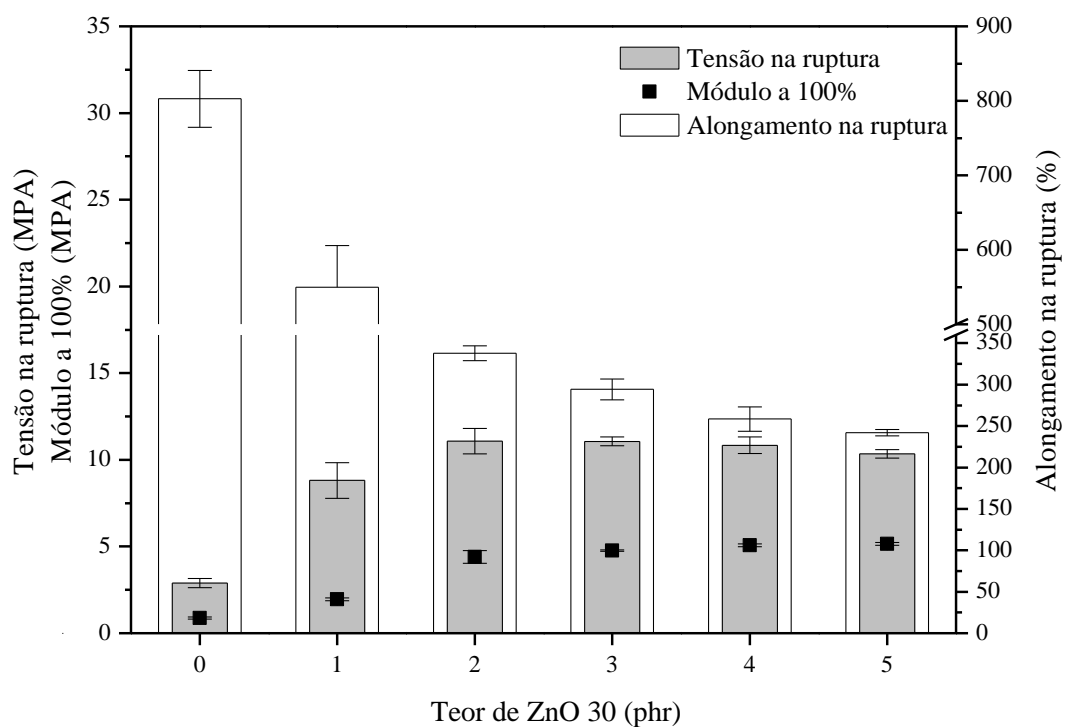
A Figura 45 apresenta os resultados de tensão na ruptura, módulo a 100% e alongamento na ruptura para as composições com sZnO. Com a incorporação de 1 a 5 phr do ZnO padrão, os valores de tensão na ruptura não apresentaram uma diferença significativa. Por outro lado, a composição sem sZnO (branco), apresentou uma diminuição nessa propriedade, podendo ser justificado pela baixa formação de ligações cruzadas, visto a ausência deste ativador na mistura.

Os resultados de alongamento na ruptura, com a redução do sZnO na formulação, apresentaram maiores valores desta propriedades, podendo ser atribuído a diminuição da densidade de ligações cruzadas destes compostos. Para o módulo a 100%, houve uma pequena diminuição desta propriedade com a redução do ZnO, com exceção do composto com 0 phr, que apresentou uma diminuição drástica desta propriedade. Menores valores de módulo a 100% são interessantes para a instalação dos perfis automotivos.

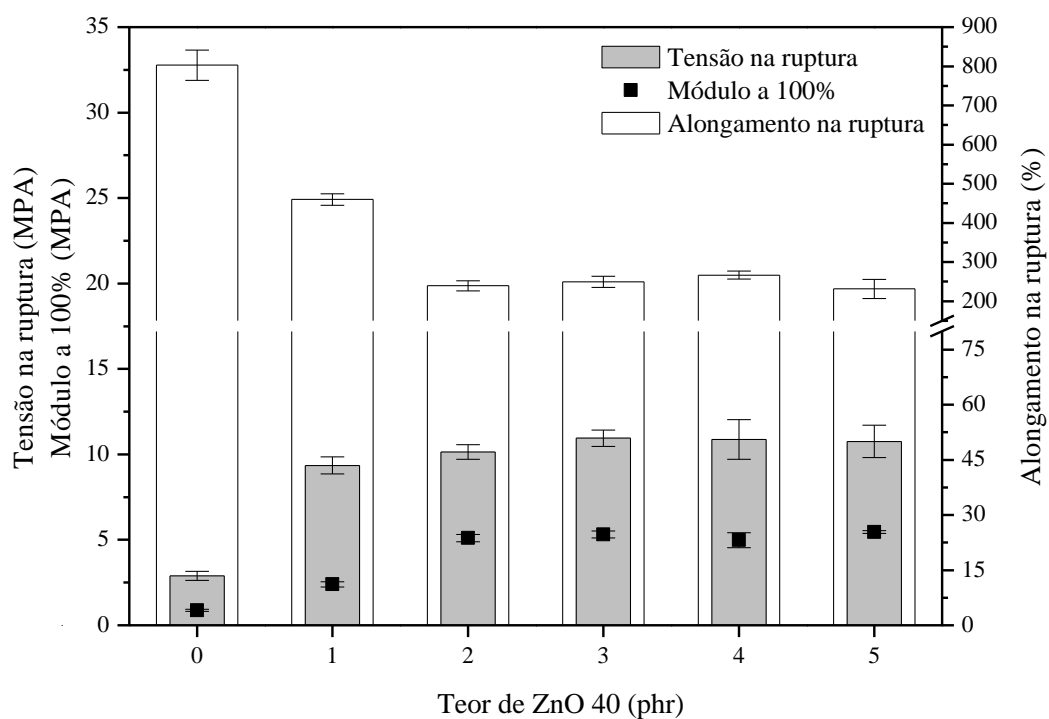


**Figura 45:** Tensão na ruptura, alongamento na ruptura e módulo a 100% para os compostos com sZnO.

As Figuras 46 e 47 apresentam os resultados de tensão na ruptura, módulo à 100% e alongamento na ruptura das composições com ZnO 30 e ZnO 40 (nano ZnO). Observa-se que a tensão na ruptura para as composições com 2 – 5 phr de ZnO 30 e ZnO 40 não apresentaram grandes variações, considerando os desvios padrão. Para a composição com 1 phr de ZnO 30 e ZnO 40, esta propriedade diminuiu, pois está relacionada com a redução no valor total de densidade de ligações cruzadas formadas, visto que este baixo teor de nano ZnO não facilita a formação de complexos intermediários a fim de ativar o processo de vulcanização adequadamente [112]. Todavia, o alongamento na ruptura das composições com ZnO 30 e ZnO 40 diminuiu com o aumento do teor destes ativadores, pois produzem mais pontos de ligações cruzadas que limitam a movimentação das cadeias do elastômero. Assim, maiores teores de nano ZnO efetivamente ativam melhor o processo de vulcanização para o crescimento da rede de ligações cruzadas [112].

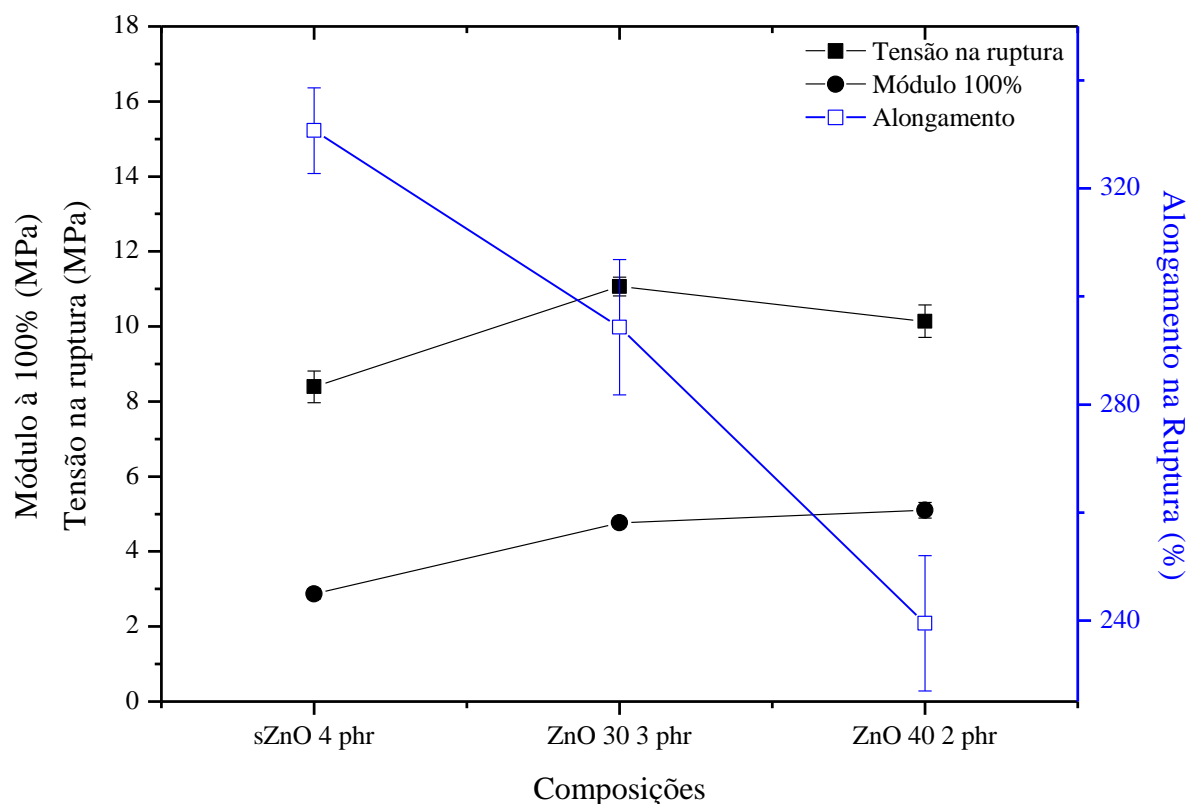


**Figura 46:** Tensão na ruptura, alongamento na ruptura e módulo a 100% para os compostos com ZnO 30.



**Figura 47:** Tensão na ruptura, alongamento na ruptura e módulo a 100% para os compostos com ZnO 40.

A Figura 48 apresenta uma comparação das propriedades mecânicas de resistência a tração entre as composições com o mesmo percentual em massa de Zn.



**Figura 48:** Comparação das propriedades mecânicas das composições desenvolvidas com mesmo teor de Zn.

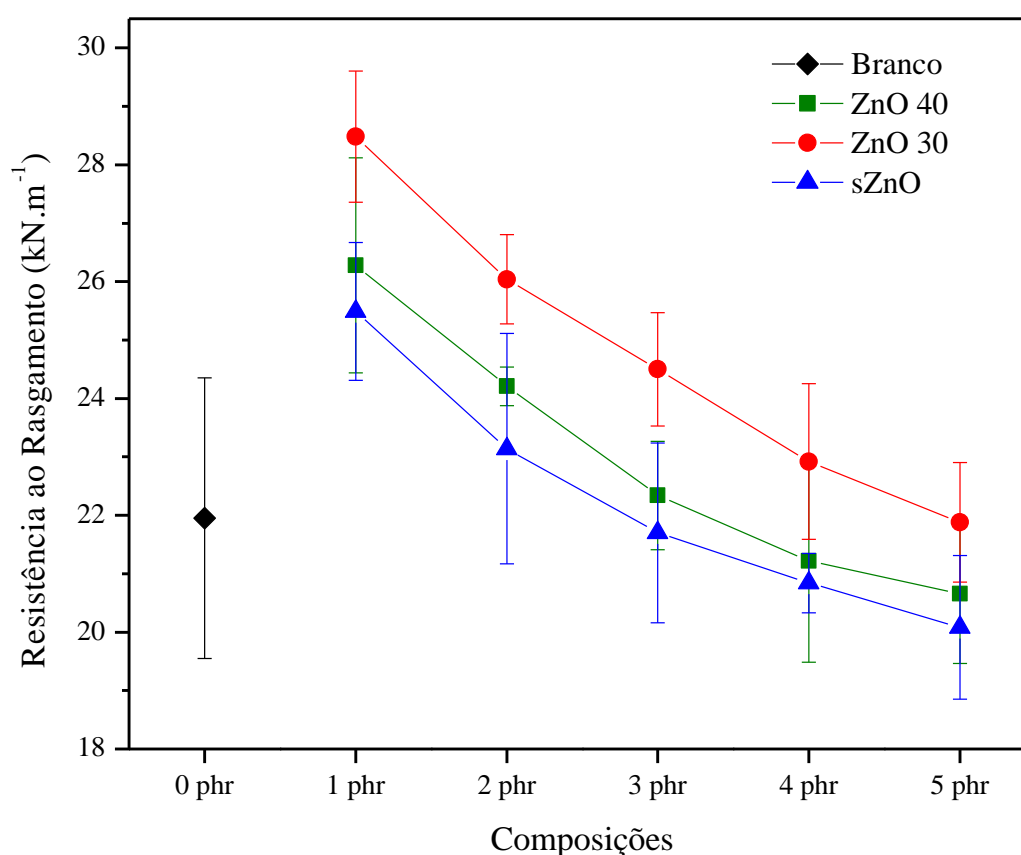
Analisando a Figura 48, é evidente que as propriedades mecânicas de tensão na ruptura e módulo a 100% para as composições com ZnO 30 e ZnO 40 são superiores quando comparadas com sZnO, havendo um aumento de 24,1% e 23,1% na tensão na ruptura e um aumento de 39,8% e 43,7% no módulo a 100% com o uso de ZnO 30 e ZnO 40, respectivamente. Já o alongamento na ruptura das amostras com sZnO é superior ao observado para os nano ZnO (o alongamento diminuiu 11% e 27,6% para ZnO 30 e ZnO 40, respectivamente). Conseqüentemente estes resultados indicam que ZnO 30 e ZnO 40 não atuam somente como um ativador de vulcanização eficiente, mas também como uma nano carga que melhora o desempenho final do artefato de EPDM [97].

Além disto, visto a maior área superficial do ZnO 30 e ZnO 40 em comparação ao sZnO, a eficiência destes nano ZnO durante a vulcanização pode ser bastante reforçada pelo máximo contato entre estes ativadores e os aceleradores utilizados na formulação. Tendo em

vista este fato, o ZnO 30 e ZnO 40 podem ser considerados novamente como ativadores de alta eficiência para a formação da rede de ligações cruzadas na cadeia do elastômero [112].

#### 4.3.5 Resistência ao rasgamento

A Figura 49 apresenta os resultados de resistência ao rasgamento para as composições desenvolvidas com sZnO, ZnO 30, ZnO 40 e Branco.



**Figura 49:** Resistência ao rasgamento para as composições desenvolvidas com sZnO, ZnO 30, ZnO 40 e Branco.

A partir da Figura 49, observa-se que para as composições com sZnO, ZnO 40 e ZnO 30 os resultados apresentaram um mesmo comportamento; entretanto, com a redução do ZnO na formulação, esta propriedade apresentou resultados superiores, principalmente as com 1 phr. Isto pode ser justificado pela diminuição da densidade de ligações cruzadas nos compostos, na qual esta propriedade está diretamente relacionada.

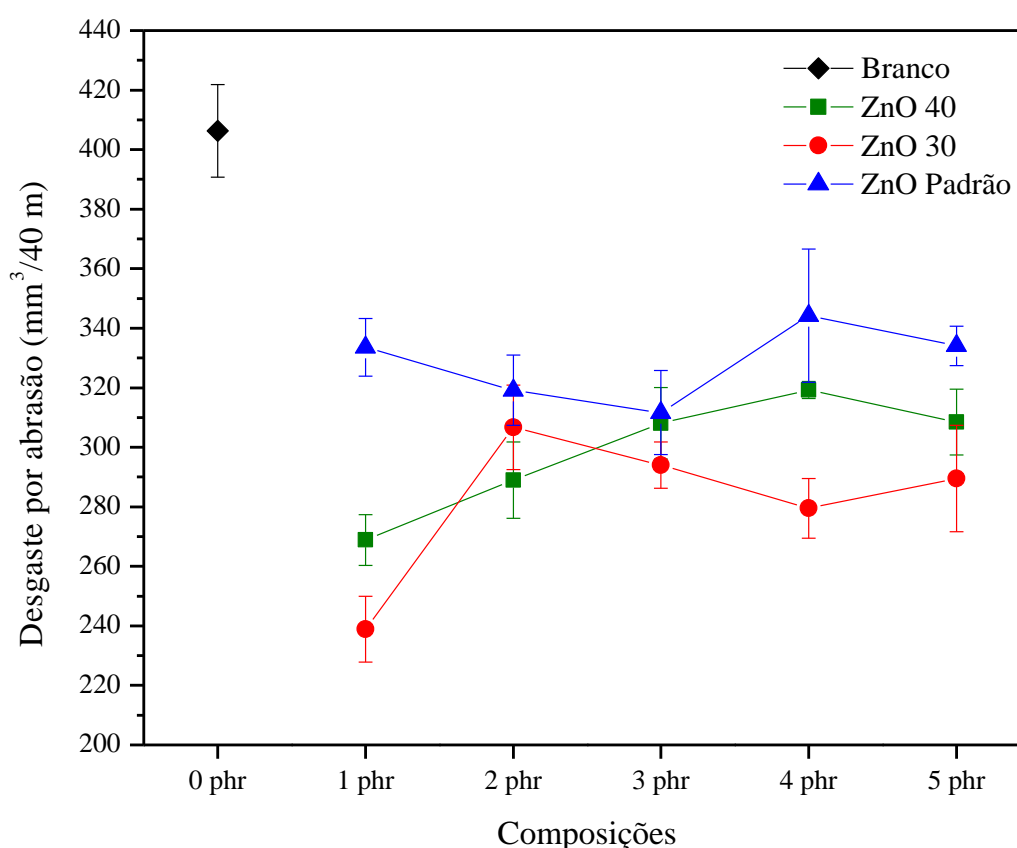
Os valores desta propriedade para as composições com ZnO 30 e ZnO 40 apresentaram resultados superiores quando comparados com as amostras de sZnO. Isto pode



ser justificado a partir da análise da Figura 25, que mostra que a resistência ao rasgamento aumenta com pequenos aumentos na densidade de ligações cruzadas até um limite, a partir do qual esta propriedade é reduzida devido à formação de ligações cruzadas adicionais [33,35].

#### 4.3.6 Resistência à abrasão

A Figura 50 apresenta os resultados do ensaio de desgaste por abrasão para as composições desenvolvidas com sZnO, ZnO 30, ZnO 40 e Branco.



**Figura 50:** Desgaste por abrasão para as composições desenvolvidas com sZnO, ZnO 30, ZnO 40 e Branco.

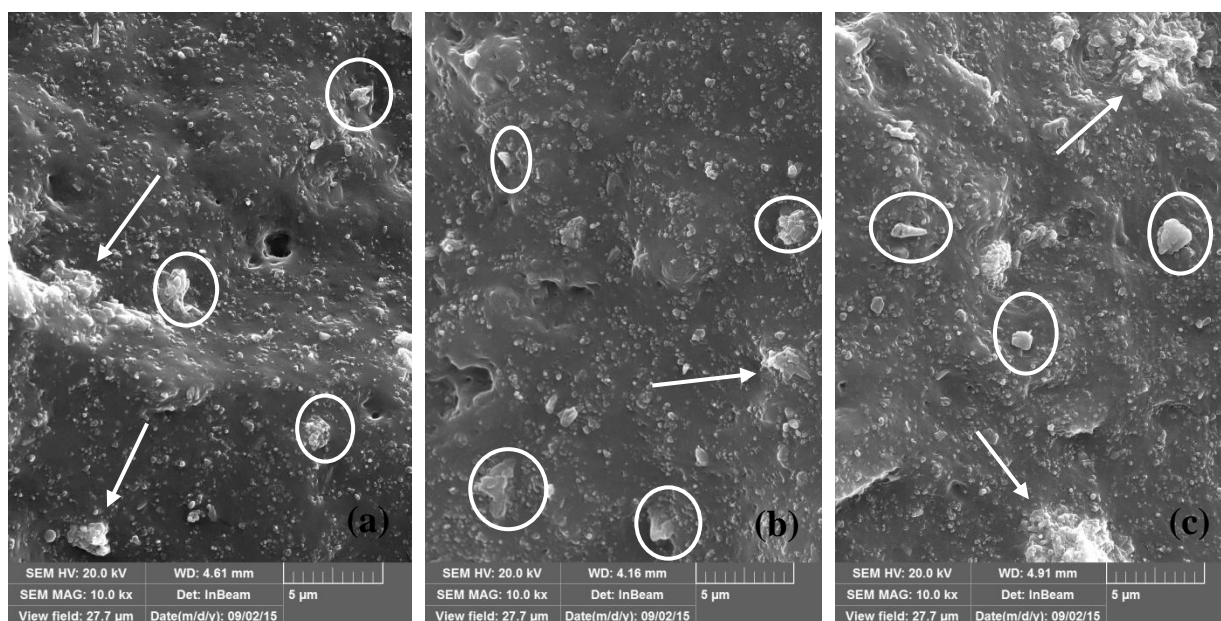
Há estudos que mostram que a densidade de ligações cruzadas, a dureza Shore A e o módulo de compostos vulcanizados são fatores importantes no controle a resistência à abrasão. O aumento da densidade da ligação cruzada e, conseqüentemente, da dureza e do módulo resultam numa melhora na resistência à abrasão [113]. A partir da Figura 50, verifica-se que o desgaste por abrasão para as composições com ZnO 30 e ZnO 40 foi menor quando comparado com as composições com sZnO. Assim, os nano ZnO melhoram o desempenho

desta propriedade, visto que estas composições também apresentaram melhora nos valores de densidades de ligações cruzadas e propriedades mecânicas, conforme visto anteriormente.

Também se observa na Figura 50, que o desgaste por abrasão das composições com sZnO, ZnO 30 e ZnO 40 foram inferiores ao da composição Branco (sem ZnO), confirmando que os compostos elastoméricos com adição de ZnO melhoram a sua resistência a abrasão [25].

#### 4.3.7 Microscopia eletrônica de varredura

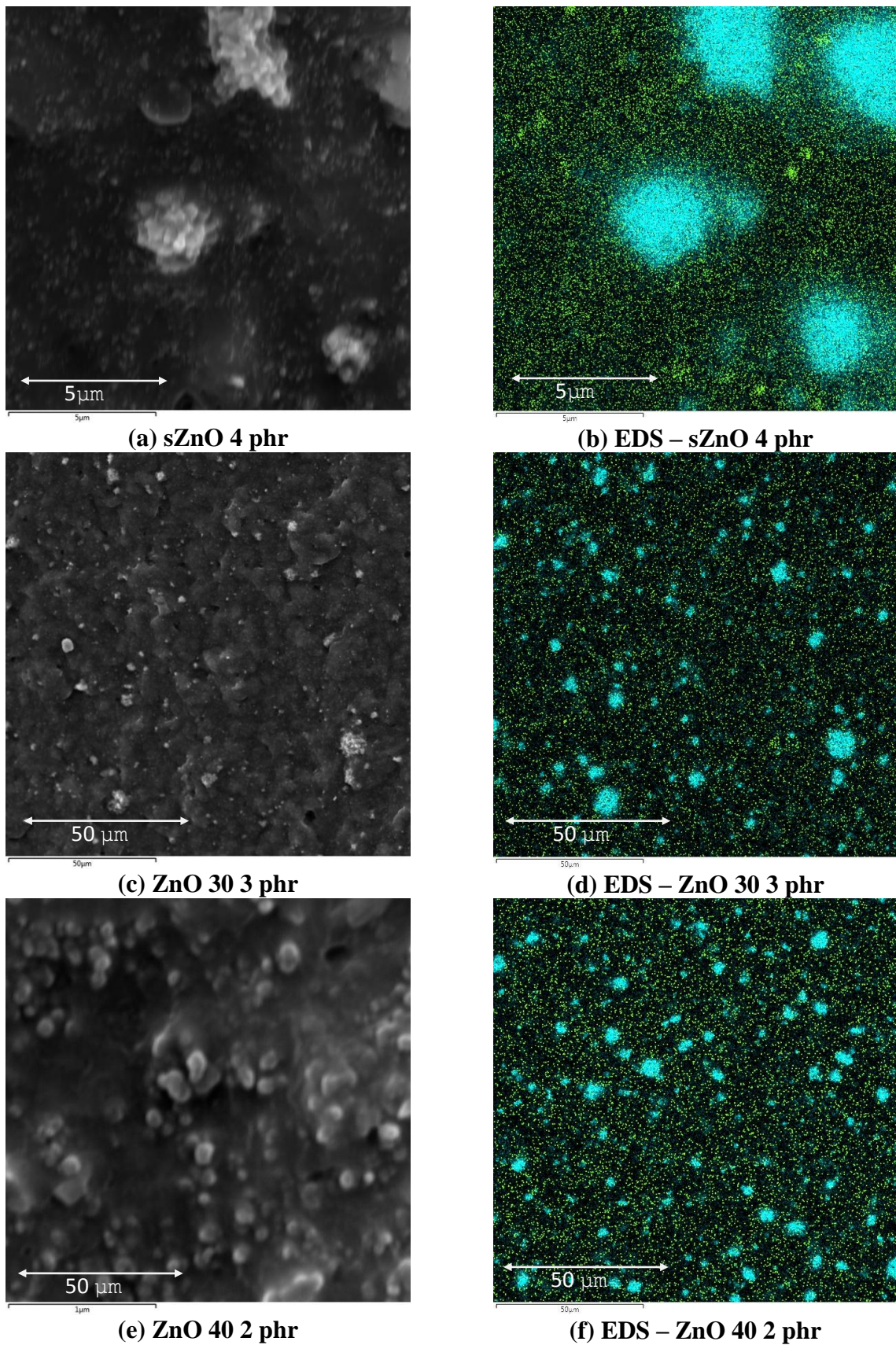
A morfologia das composições de EPDM desenvolvidas com o mesmo teor de Zn em massa (sZnO 4 phr, ZnO 30 3 phr e ZnO 40 2 phr) foram investigadas a partir de análises de MEV-FESEM. Um espectrômetro de energia dispersiva (EDS) acoplado ao FESEM foi utilizado para a identificação dos elementos presentes na superfície das amostras. A Figura 51 apresenta imagens das superfícies fraturadas das composições analisadas.



**Figura 51:** Micrografia de MEV-FEG para as composições de sZnO 4 phr (a), ZnO 30 3 phr (b) e ZnO 40 2 phr (c).

As micrografias (Figura 51) não mostraram a presença de formas cristalinas. Em geral, as imagens possuem uma característica mais densa e com a presença de cargas de enchimento as amostras apresentaram fratura mais áspera e rugosa. Nas três composições constata-se também a presença de domínios esféricos de ZnO bem distribuídos. Há presença de aglomerados, podendo se tratar de  $\text{CaCO}_3$  ou ZnO.

A Figura 52 apresenta imagens de FESEM e EDS com a identificação de Zn (verde) e Ca (azul) nas composições.



**Figura 52:** Imagens de MEV-FEG (a,c,e) e EDS (b,d,f) para as composições desenvolvidas.

A partir da Figura 52, principalmente das imagens de EDS, constata-se que o tamanho e a quantidade de aglomerados foram significativamente menores no caso de sistemas que contêm nano ZnO (ZnO 30 3 phr e ZnO 40 2 phr) . Em complemento, as partículas dos nano ZnO foram dispersas mais homogêneas na matriz de EPDM em comparação com partículas de sZnO. Portanto, espera-se que as nanopartículas de ZnO 30 e ZnO 40 formem complexos mais ativos com os aceleradores, enxofre e as insaturações da borracha, além de serem mais facilmente dispersas dentro da matriz elastomérica, em vez de formar aglomerados na superfície. No entanto, segundo estudos de Akhlaghi *et. al* [97], a capacidade de dispersão das nanopartículas foi diminuída mediante o aumento da quantidade utilizada dos nano ZnO.

Assim, verificou-se que o ZnO 30 e ZnO 40 ficaram bem distribuídos na matriz de EPDM, enquanto que o sZnO apresentou alguns pontos de aglomeração. Quanto à presença de cálcio nas imagens de EDS, se dá pela existência de CaCO<sub>3</sub> como carga de enchimento em todas as formulações, além do ZnO 30 também estar disperso em CaCO<sub>3</sub>. Observou-se que as partículas de CaCO<sub>3</sub> formaram aglomerados maiores, indicando uma má dispersão, muito provavelmente causada pela grande quantidade (30 phr) utilizada nas formulações.

#### **4.4 Envelhecimento acelerado em estufa**

Na maioria das vezes, os materiais poliméricos são submetidos ao processo de oxidação. A taxa (velocidade) de oxidação depende do tipo de polímero, do método de processamento e das condições de uso final. A oxidação em um artefato elastomérico pode resultar na perda de propriedades físicas, tais como: tensão na ruptura, alongamento e flexibilidade. Assim, a vida útil é determinada pela estabilidade à oxidação [114].

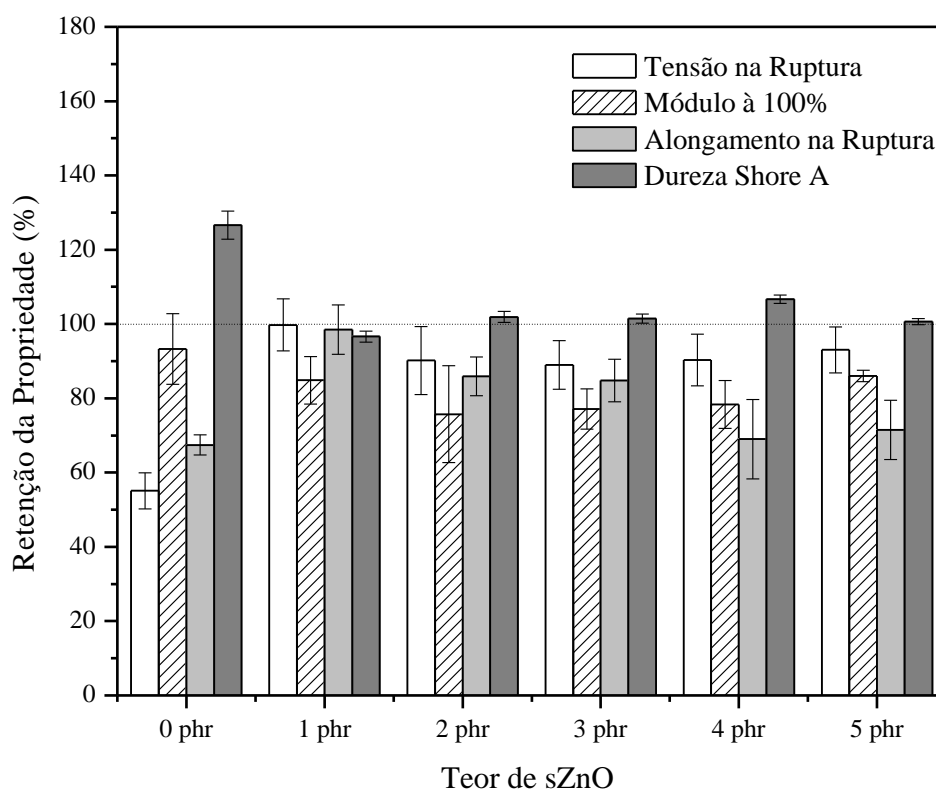
A porcentagem de retenção das propriedades após envelhecimento acelerado em estufa é um método para avaliar a estabilidade térmica dos polímeros. Quanto maior for a porcentagem de retenção das propriedades obtidas, maior será a estabilidade térmica do material [114].

A Figura 53 apresenta a porcentagem de retenção das propriedades mecânicas de tensão e alongamento na ruptura, módulo a 100% e dureza para as composições com sZnO após o envelhecimento acelerado em estufa.

Observa-se que os resultados de tensão na ruptura após envelhecimento diminuíram com o aumento do teor de sZnO, podendo ser atribuído a oxidação do polímero, indicando que dois mecanismos de envelhecimento podem estar atuando isto é, o enfraquecimento da

matriz elastomérica devido à cisão da cadeia principal da borracha e/ou a formação de excesso de ligações cruzadas [114,115]. Esta cisão das cadeias moleculares maiores aumenta o número de cadeias mais curtas do respectivo polímero, o que leva a ter menos emaranhados (“*entanglements*”) e, assim diminuir a tensão, bem como o alongamento na ruptura [114].

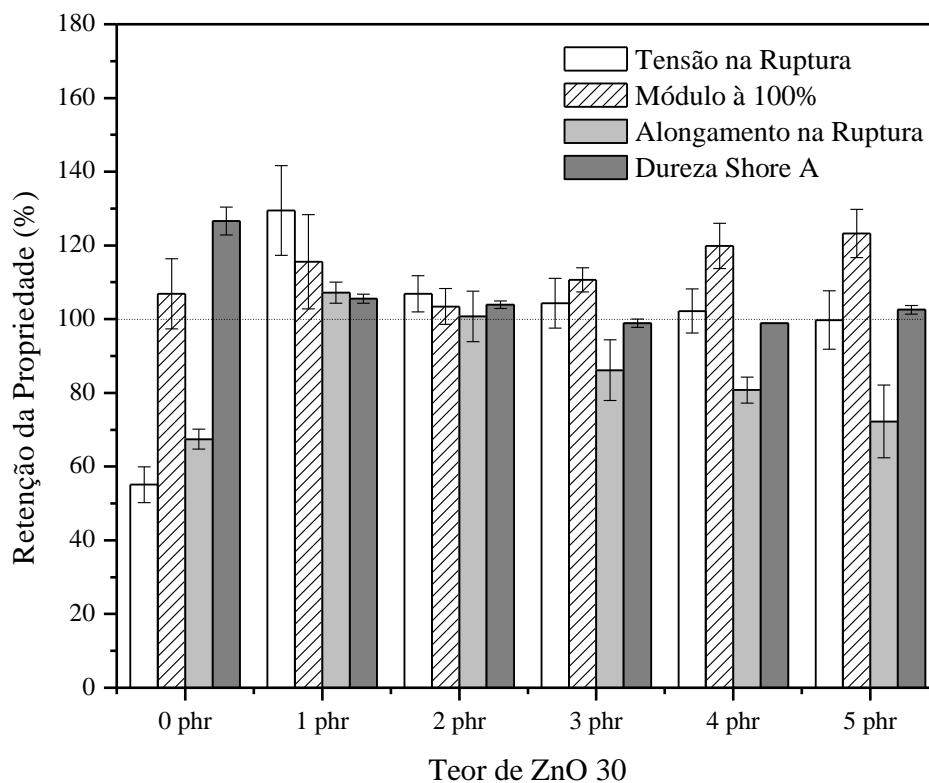
Para os resultados de alongamento na ruptura, também se pode afirmar que a diminuição é também resultado da reduzida elasticidade da matriz elastomérica, causada pelo excesso de ligações cruzadas formadas devido ao envelhecimento [116]. Quando a densidade de ligações cruzadas é elevada, a massa molar média das cadeias de elastômero aumenta e a mobilidade do segmento da cadeia torna-se limitado, provocando um aumento da rigidez dos compostos elastoméricos e, portanto, uma redução nos valores de alongamento na ruptura [116]. Não houve variação significativa para os resultados de Dureza Shore A em todas as composições com sZnO e os valores de módulo a 100% aumentam conforme é aumentado o teor de ZnO, corroborando com os resultados do alongamento.



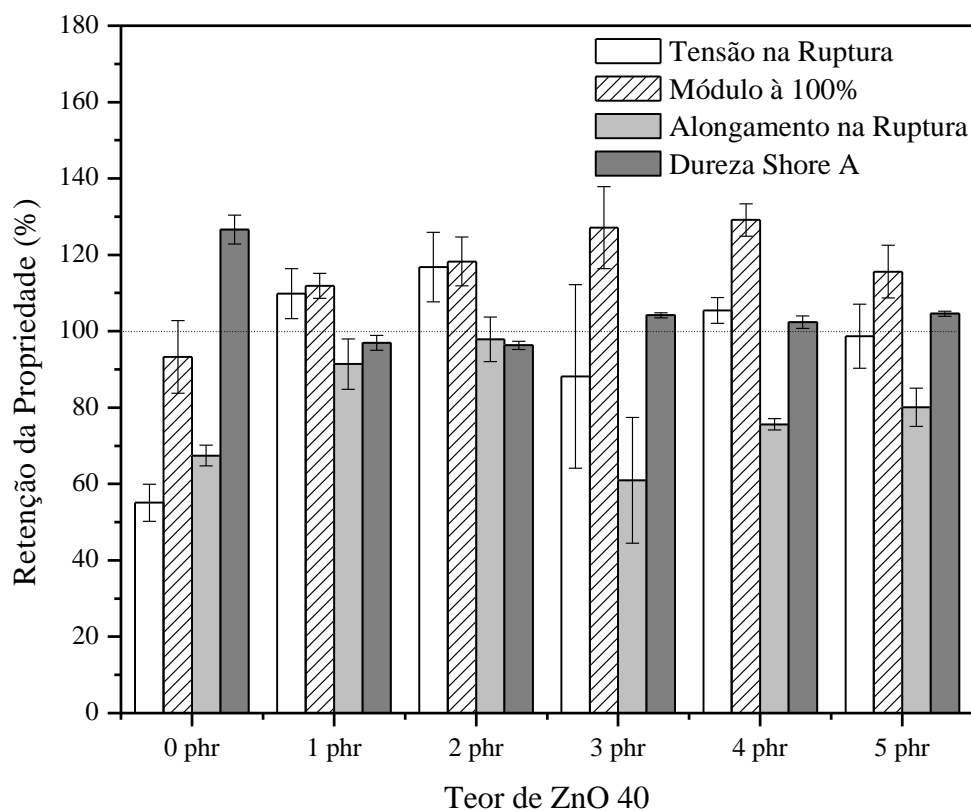
**Figura 53:** Retenção percentual das propriedades mecânicas das composições desenvolvidas com sZnO após envelhecimento acelerado em estufa.

As Figuras 54 e 55 apresentam a porcentagem de retenção das propriedades mecânicas de tensão e alongamento na ruptura, módulo a 100% e dureza para as composições com ZnO 30 e ZnO 40 após o envelhecimento acelerado em estufa, respectivamente.





**Figura 54:** Retenção percentual das propriedades mecânicas das composições desenvolvidas com ZnO 30 após envelhecimento acelerado em estufa.

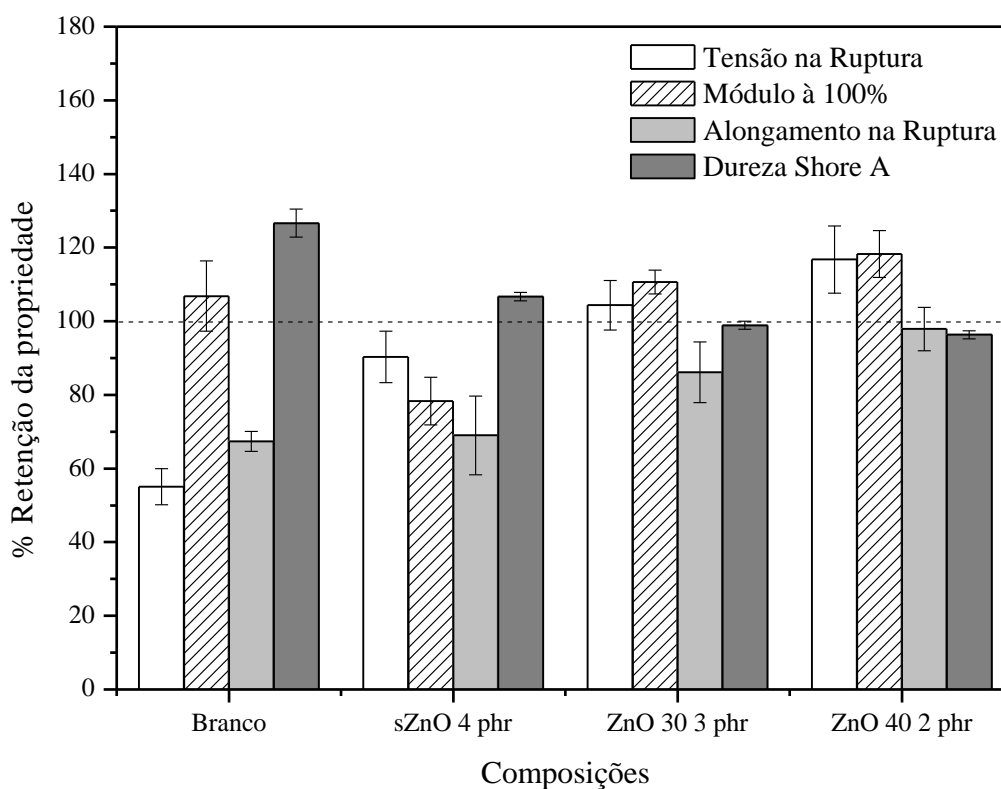


**Figura 55:** Retenção percentual das propriedades mecânicas das composições desenvolvidas com ZnO 40 após envelhecimento acelerado em estufa.

As Figuras 54 e 55 indicam que os valores de tensão na ruptura e dureza Shore A se mantiveram constantes (considerando os desvios padrão) após envelhecimento acelerado nas composições com ZnO 30 e ZnO 40.

Os valores de módulo a 100% aumentaram com o aumento do teor de ZnO 30 e ZnO 40, bem como os valores de alongamento na ruptura diminuíram. Esta característica também está relacionada com a reduzida elasticidade da matriz elastomérica, causada pelo possível excesso de ligações cruzadas formadas após envelhecimento [117].

A Figura 56 apresenta um comparativo da porcentagem de retenção das propriedades mecânicas de tensão e alongamento na ruptura, módulo a 100% e dureza Shore A para as composições com mesmo teor em massa de Zn (sZnO 4 phr, ZnO 30 3 phr e ZnO 40 2 phr) após o envelhecimento acelerado em estufa.



**Figura 56:** Comparativo do % de retenção das propriedades físicas para composições com o mesmo teor em massa de Zn.

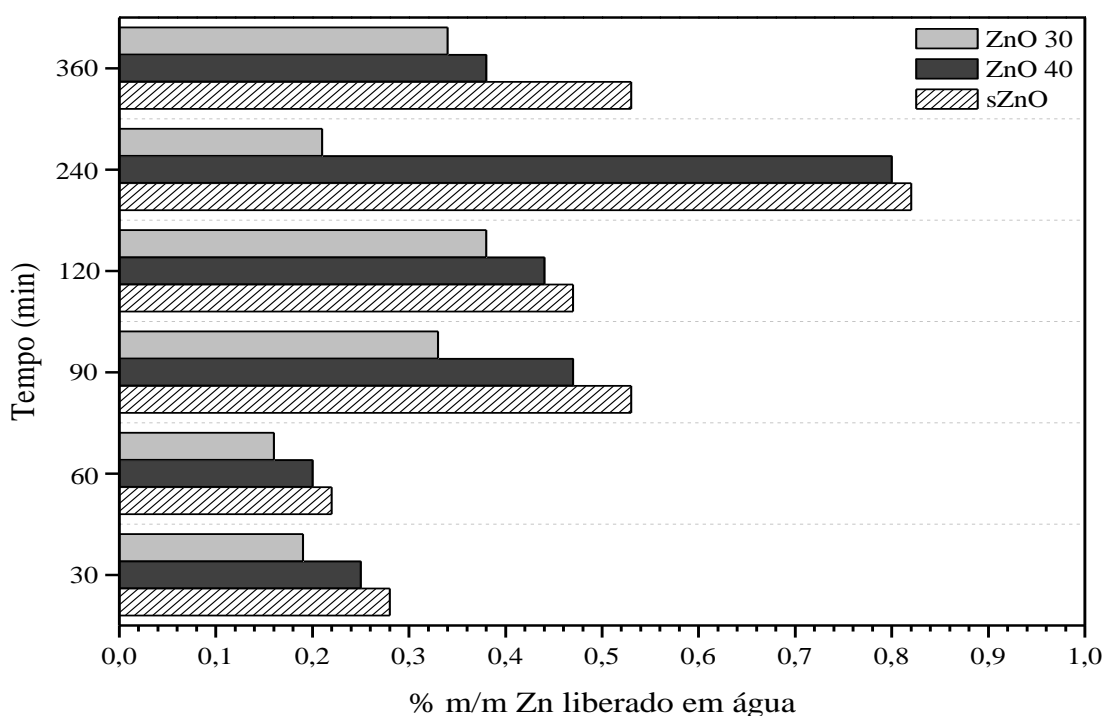
O comportamento do envelhecimento para as composições ZnO 30 3 phr e ZnO 40 2 phr são semelhantes, mas a composição com ZnO 40 2 phr apresenta porcentagem de retenção das propriedades de tensão, alongamento na ruptura e módulo à 100% superior, quando comparada com os resultados de ZnO 30 3 phr (Figura 56). Este fato pode ser explicado

através da diferença entre esses nano ZnO utilizados nas formulações. No caso do ZnO 30, sabe-se que se trata de um ativador disperso em  $\text{CaCO}_3$ , sua área superficial e tamanho de partícula são menores quando comparado ao ZnO 40, fazendo com que suas propriedades sejam afetadas, havendo esta diferença nas propriedades após envelhecimento.

Em se tratando da composição com sZnO 4 phr, percebe-se que os valores dos percentuais de retenção das propriedades analisadas foram inferiores aos compostos com ZnO 30 e ZnO 40, comprovando assim que os nano ZnO utilizados apresentaram maior estabilidade térmica ao material, conseguindo manter melhor as propriedades finais após envelhecimento.

#### 4.5 Análise de liberação de Zn em água

A porcentagem de zinco liberada em água está apresentada na Figura 57.



**Figura 57:** % de Zn liberado em água para composições com sZnO, ZnO 30 e ZnO 40.

O zinco tem um efeito tóxico sobre os micro-organismos, especialmente sobre as algas. Assim a liberação de zinco para o meio ambiente deve ser controlada e o teor de óxido



de zinco em pneus e artefatos de borracha deve ser mantido o mais baixo possível por razões econômicas e principalmente pelo meio ambiente [23]

Sabe-se que os íons  $Zn^{+2}$  reagem com aceleradores orgânicos da formulação elastomérica formando complexos de zinco - acelerador, sendo esta uma das etapas da vulcanização. O ácido graxo adicionado ao ZnO (co - ativadores de vulcanização) reagem entre si e formam o estearato de zinco, deixando o  $Zn^{+2}$  livre para formar complexos com os aceleradores e também reagir com o enxofre presente na composição [98]. Assim, durante a vulcanização ocorre a formação de uma rede de ligações cruzadas na cadeia do elastômero, sob determinadas condições de temperatura, pressão e tempo de processo [19].

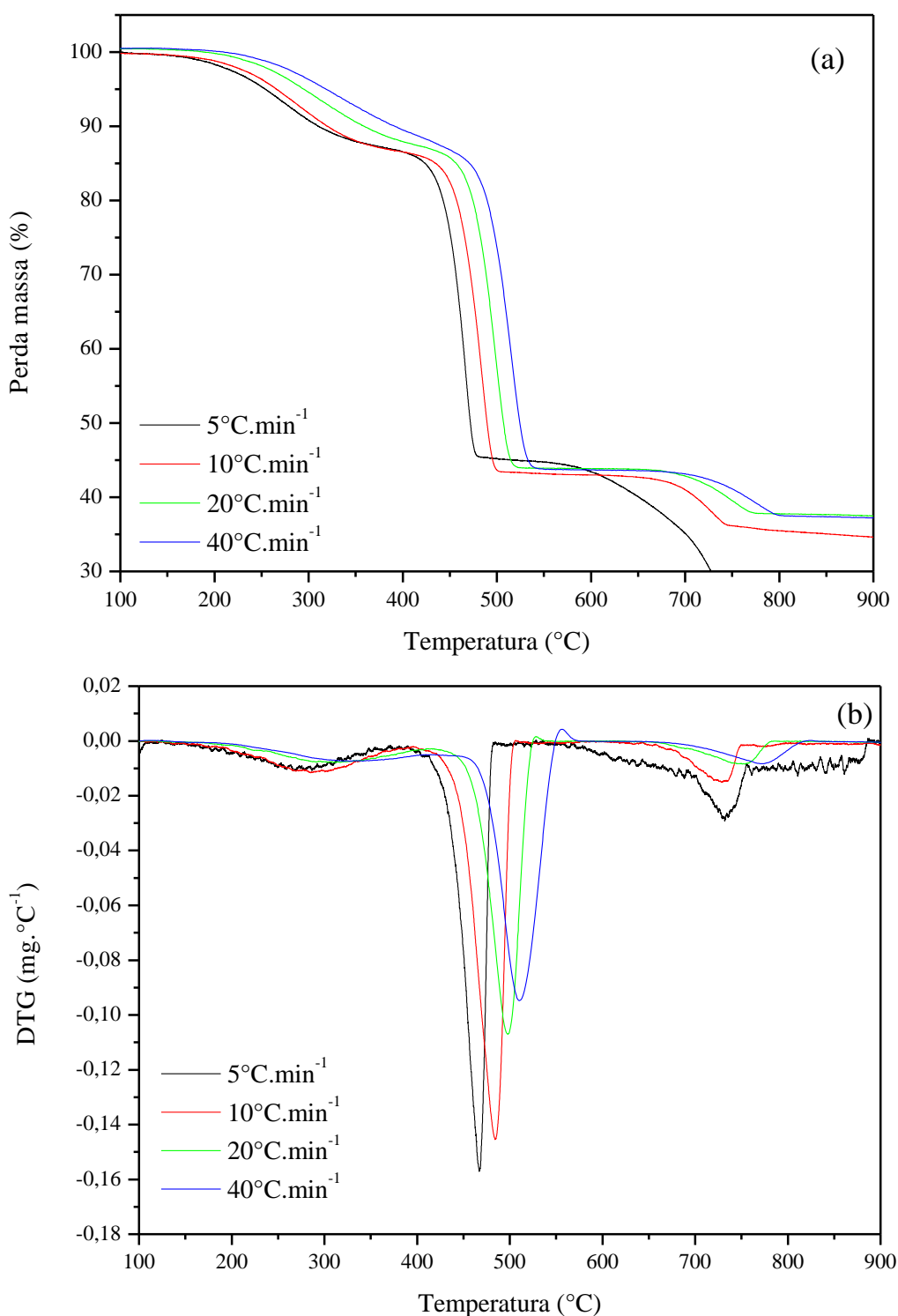
A área superficial do ZnO é um parâmetro que afeta a reatividade do ativador na reação de vulcanização. Nano ZnO e ZnO ativos possuem uma melhor dispersão e alta reatividade, resultando em um menor consumo de ZnO. Assim, a partir da Figura 57, as composições com ZnO 30 e ZnO 40 liberaram menos Zn para o meio aquoso, pois trata-se de nano ZnO, com área superficial maior que o sZnO, ao passo que a maior parte do  $Zn^{+2}$  livre forma complexos com os aceleradores orgânicos, tornando o processo de vulcanização mais eficiente, com o conseqüente aumento da formação de ligações cruzadas, mesmo com um baixo teor de ZnO utilizado nestas formulações.

Como pode ser visto também na Figura 57, ocorreu uma liberação de Zn em água menor que 1,0% para todas as composições. Para as amostras com ZnO 30 a liberação de zinco foi a menor, se mostrando ser um produto menos nocivo ao meio ambiente.

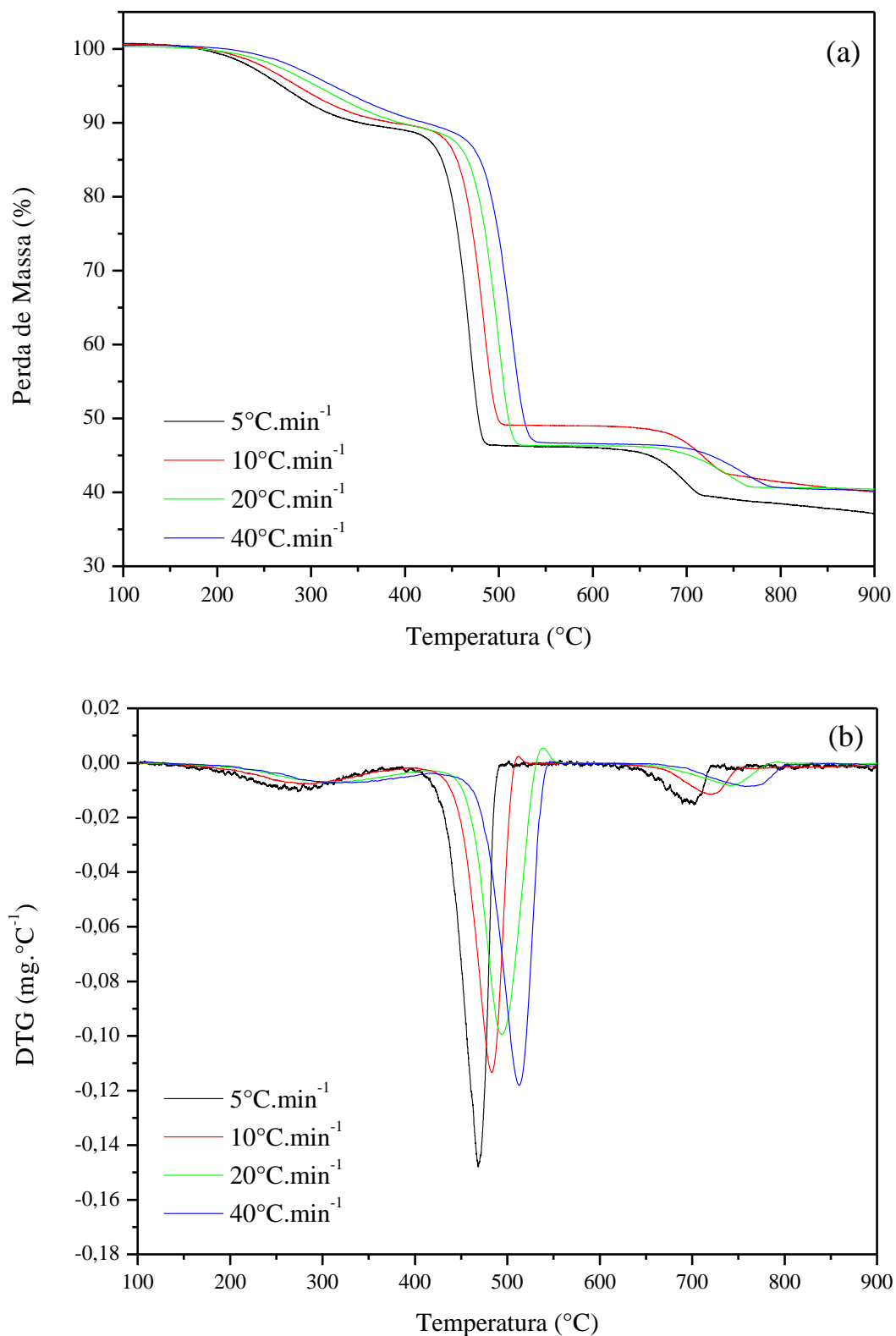
#### **4.6 Determinação dos parâmetros cinéticos de degradação**

O comportamento cinético do processo de degradação para as composições sZnO 4 phr, ZnO 30 3 phr, ZnO 40 2 phr e amostra Branco foram avaliados considerando os resultados das análises termogravimétricas não isotérmicas em quatro diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 20 e 40 °C.min<sup>-1</sup>). As curvas de TGA e DTG para as diferentes composições são apresentadas nas Figuras 58, 59, 60 e 61. Todas as curvas são deslocadas para uma temperatura mais elevada com o aumento da taxa de aquecimento, verificando que ocorre um processo de ativação térmica durante a degradação e ao acomodamento das moléculas [118]. A DTG permite identificar três regiões distintas, correspondentes as quatro taxas de reação máximas. A partir disso, foram definidas as regiões de trabalho (três estágios de perda de massa): primeira região – R1 (até 400°C), segunda região – R2 (400 – 560°C) e

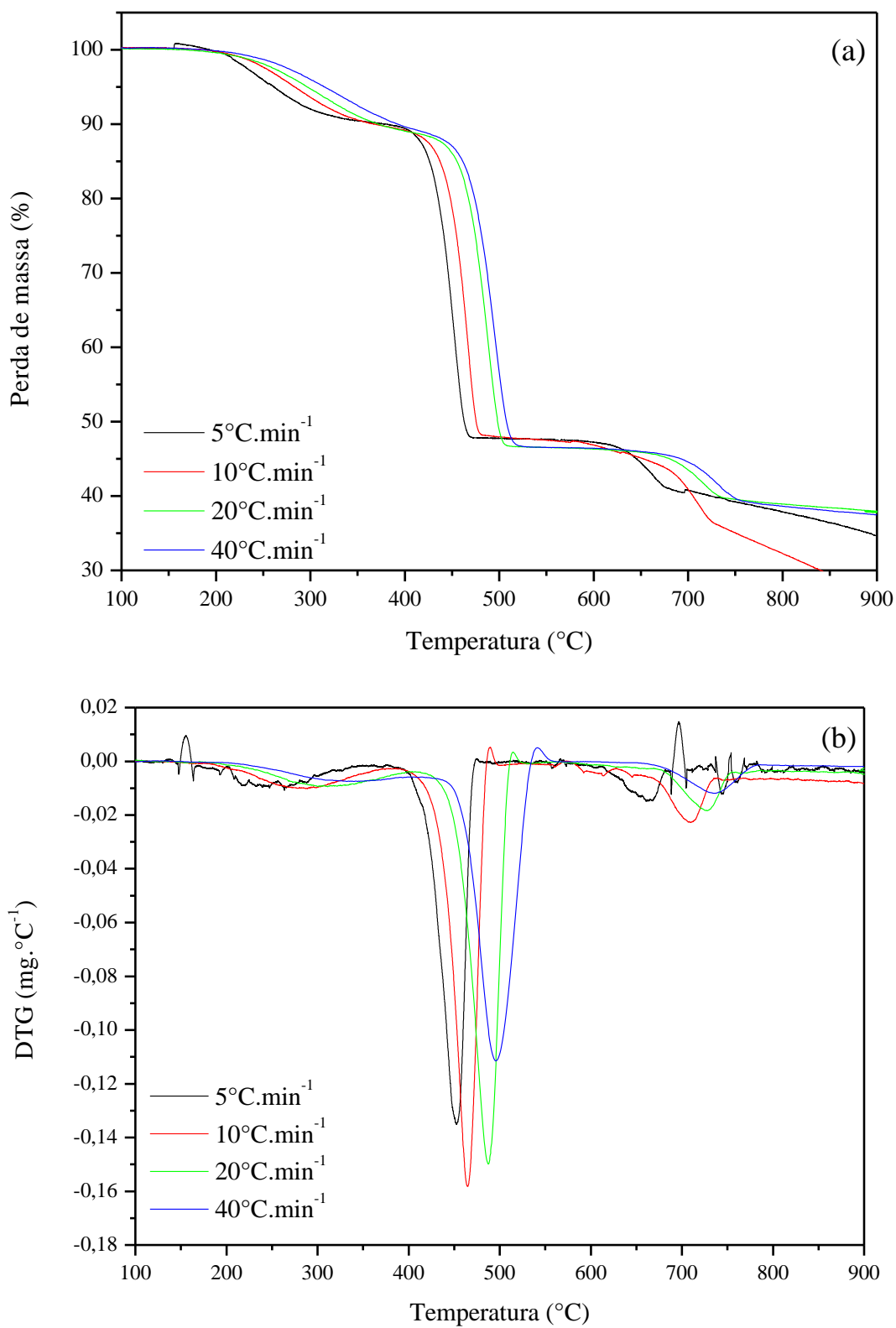
terceira região – R3 (560°C – 900°C). A primeira região de perda de massa refere-se à degradação de componentes da formulação menos estáveis, tais como os aditivos de vulcanização e o óleo naftênico. A segunda região, portanto mais estável, está associada à degradação da matriz polimérica de EPDM e a terceira região está relacionada com a degradação das cargas inorgânicas presentes nas formulações.



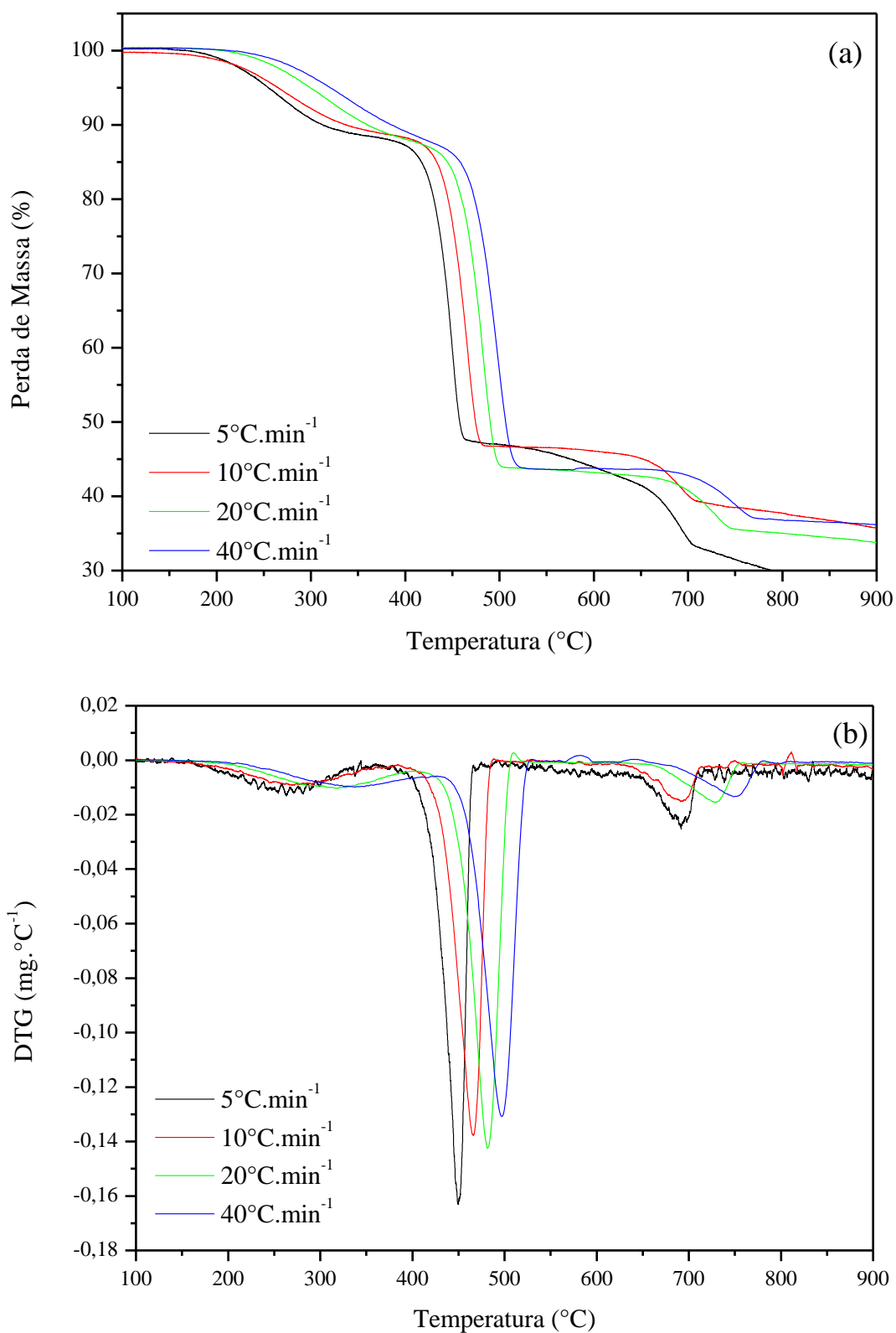
**Figura 58:** Curvas de (a) TGA e (b) DTG para a composição com sZnO 4 phr.



**Figura 59:** Curvas de (a) TGA e (b) DTG para a composição com ZnO 30 3 phr.



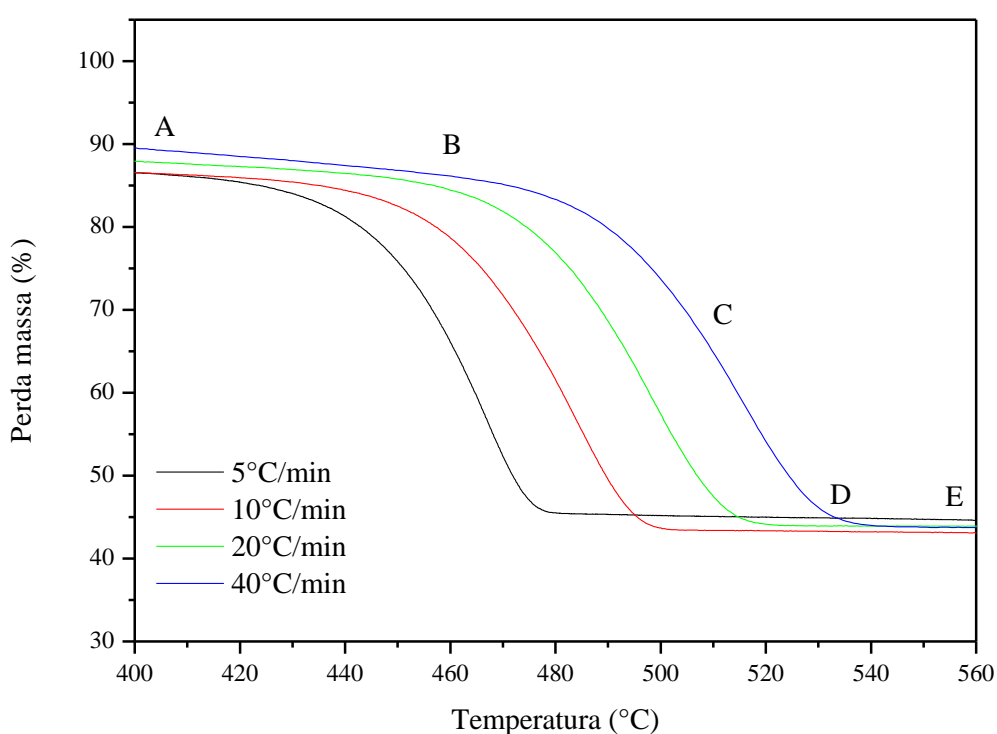
**Figura 60:** Curvas de (a) TGA e (b) DTG para a composição com ZnO 40 2 phr.



**Figura 61:** Curvas de (a) TGA e (b) DTG para a composição sem ZnO (Branco).

Baseado nas análises dos comportamentos das curvas de TGA e DTG das composições, em diferentes taxas de aquecimento, pode-se concluir que o processo de degradação da matriz de EPDM não pode ser expresso através de um mecanismo cinético simples. Os métodos cinéticos isoconversionais são muitas vezes aplicados a polímeros com mecanismos de degradação complexos, onde se assume uma variação da energia de ativação ( $E_a$ ) a partir do grau de conversão ( $\alpha$ ) [119].

A Figura 62 apresenta o progresso da degradação do polímero EPDM da amostra sZnO 4 phr que ocorre entre 400 – 560°C, as demais composições apresentaram comportamento semelhante.



**Figura 62:** Degradação térmica do EPDM em diferentes taxas de aquecimento.

Observa-se na Figura 62 que a etapa A corresponde ao início da reação onde o polímero não está degradando. A etapa B corresponde ao período de aceleração do processo de degradação. Já o ponto C está ligado com a inflexão da velocidade máxima. Neste ponto as variações da velocidade máxima em cada taxa de aquecimento, resultam no aparecimento de comportamentos cinéticos. Em tais variações, o valor máximo da velocidade determina os valores de conversão ( $\alpha$ ) e, se caracteriza como a etapa de liberação de gases e voláteis [120].

A etapa D corresponde à desaceleração da reação de degradação. Observa-se que a pequena inclinação na etapa final é consequência do processo de liberação de gases

provocado pela decomposição da cadeia polimérica. A etapa E corresponde ao final da degradação da cadeia de EPDM.

Para os cálculos dos parâmetros cinéticos de degradação, tal como o da Energia de Ativação ( $E_a$ ) para cada composição, foi utilizado os métodos de Kissinger (Eq. 19), Friedman (Eq. 20) e FWO (Eq. 21). A análise cinética apenas foi realizada para a segunda região de trabalho – R2 (400 – 560°C), pois é aonde ocorre a degradação da matriz de EPDM e onde os ativadores de vulcanização (sZnO, ZnO 30 e ZnO 40) deverão ocupar a função de aumentar a resistência ao envelhecimento dos vulcanizados [25].

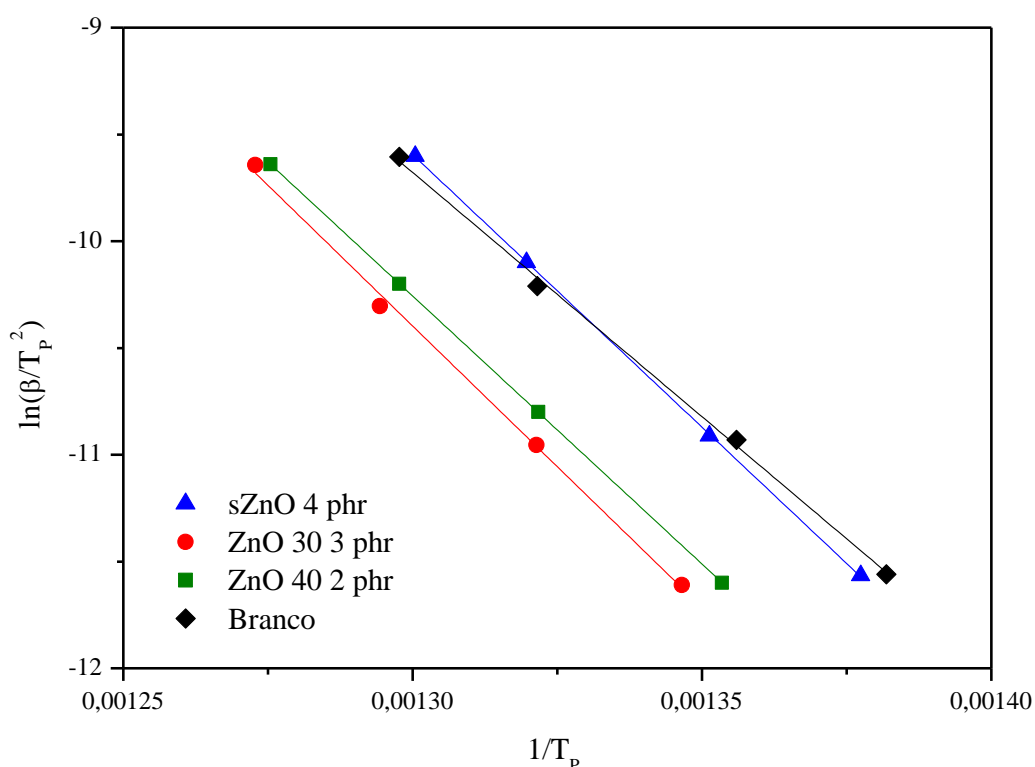
O método de Kissinger (KR), conforme comentado anteriormente, está baseado nas temperaturas de pico ( $T_p$ ) das curvas de DTG, temperatura essa onde a taxa de reação é máxima. A Tabela 16 apresenta as  $T_p$  nas respectivas taxas de aquecimento para cada composição considerada.

**Tabela 16:** Temperaturas de pico ( $T_p$ ) para as composições desenvolvidas.

Taxa de aquecimento ( $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )	Temperatura de Pico ( $T_p$ ) ( $^{\circ}\text{C}$ )			
	sZnO 4 phr	ZnO 30 3 phr	ZnO 40 2 phr	Branco
5	453,0	469,6	465,8	450,6
10	467,0	483,8	483,6	463,9
20	485,7	499,6	497,6	483,9
40	495,9	512,6	511,0	497,6

Usando o método de Kissinger (KR), a  $E_a$  é calculada a partir da inclinação de reta do gráfico de  $\ln(\beta/T_p^2)$  versus  $1/T_p$ , onde o coeficiente angular é igual a  $(-E_a/RT)$ , conforme apresentado na Figura 63. Os valores de  $E_a$  calculados estão dispostos na Tabela 17.

A partir da literatura [121], o método de Kissinger fornece valores de energia de ativação altamente confiáveis com um erro menor que 5%, independente do mecanismo de reação envolvido. Assim, os valores obtidos para as composições com sZnO 4 phr, ZnO 30 3 phr, ZnO 40 2 phr e Branco foram bastante diferentes, observando que quanto maior a  $E_a$ , menor será a velocidade de degradação. As composições com os nano ZnO 30 e ZnO 40 apresentaram maior valor de  $E_a$ , quando comparadas as amostras sZnO 4 phr e Branco.



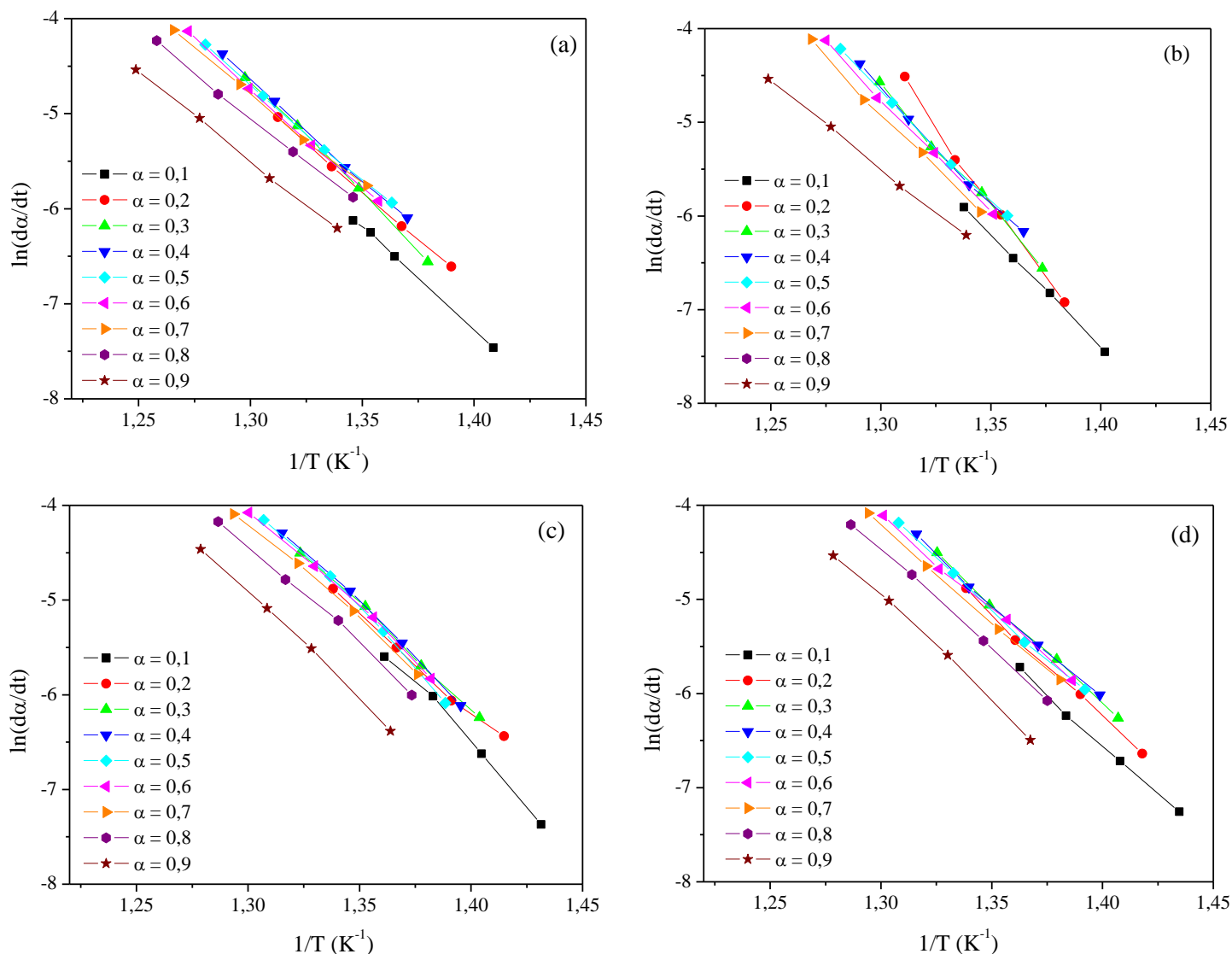
**Figura 63:** Gráficos  $\ln(\beta/T_P^2)$  versus  $1/T_P$  para diferentes taxas de aquecimento de acordo com o método de Kissinger.

**Tabela 17:** Energias de ativação ( $E_a$ ) obtidas pelo método de Kissinger.

sZnO 4 phr		ZnO 30 3 phr		ZnO 40 2 phr		Branco	
$E_a$	$R^2$	$E_a$	$R^2$	$E_a$	$R^2$	$E_a$	$R^2$
(kJ/mol)		(kJ/mol)		(kJ/mol)		(kJ/mol)	
208,70	0,9995	219,11	0,9967	212,24	0,9994	190,19	0,9980

A  $E_a$  das composições sZnO 4 phr, ZnO 30 3 phr, ZnO 40 2 phr e Branco puderam ser determinadas pelo método de Friedman a partir da linearização da curva  $\ln(d\alpha/dt)$  versus  $1/T$ , em diferentes valores de conversão –  $\alpha$  (0,1 a 0,9). Os gráficos estão apresentados na Figura 64 (a-d).





**Figura 64:** Gráficos de  $\ln(da/dt)$  vs.  $1/T$  de acordo com o método de Friedman para as composições (a) sZnO 4 phr, (b) ZnO 30 3 phr, (c) ZnO 40 2 phr e (d) Branco.

Na Tabela 18 são apresentados os valores de energia de ativação para as diferentes composições estudadas, bem como sua média e desvio padrão. Os coeficientes de correlação linear ( $R^2$ ) ficaram próximos da unidade (mínimo = 0,9943 e máximo = 0,9995).

A partir da Tabela 18 pode-se observar que todas as composições estudadas mostraram uma leve diminuição nos valores de  $E_a$ , principalmente para a faixa de conversão entre 0,3 – 0,9, porém os valores de  $E_a$  para as composições com os nano ZnO 30 e ZnO 40 apresentaram valores superiores, indicando uma maior estabilidade térmica.

A variação observada na energia de ativação pode ser atribuída à cinética de degradação governada por um processo diferente nas fases inicial e final e o valor inferior de  $E_a$  pode estar associado ao processo inicial que ocorre em ligações fracas do polímero. Assim,

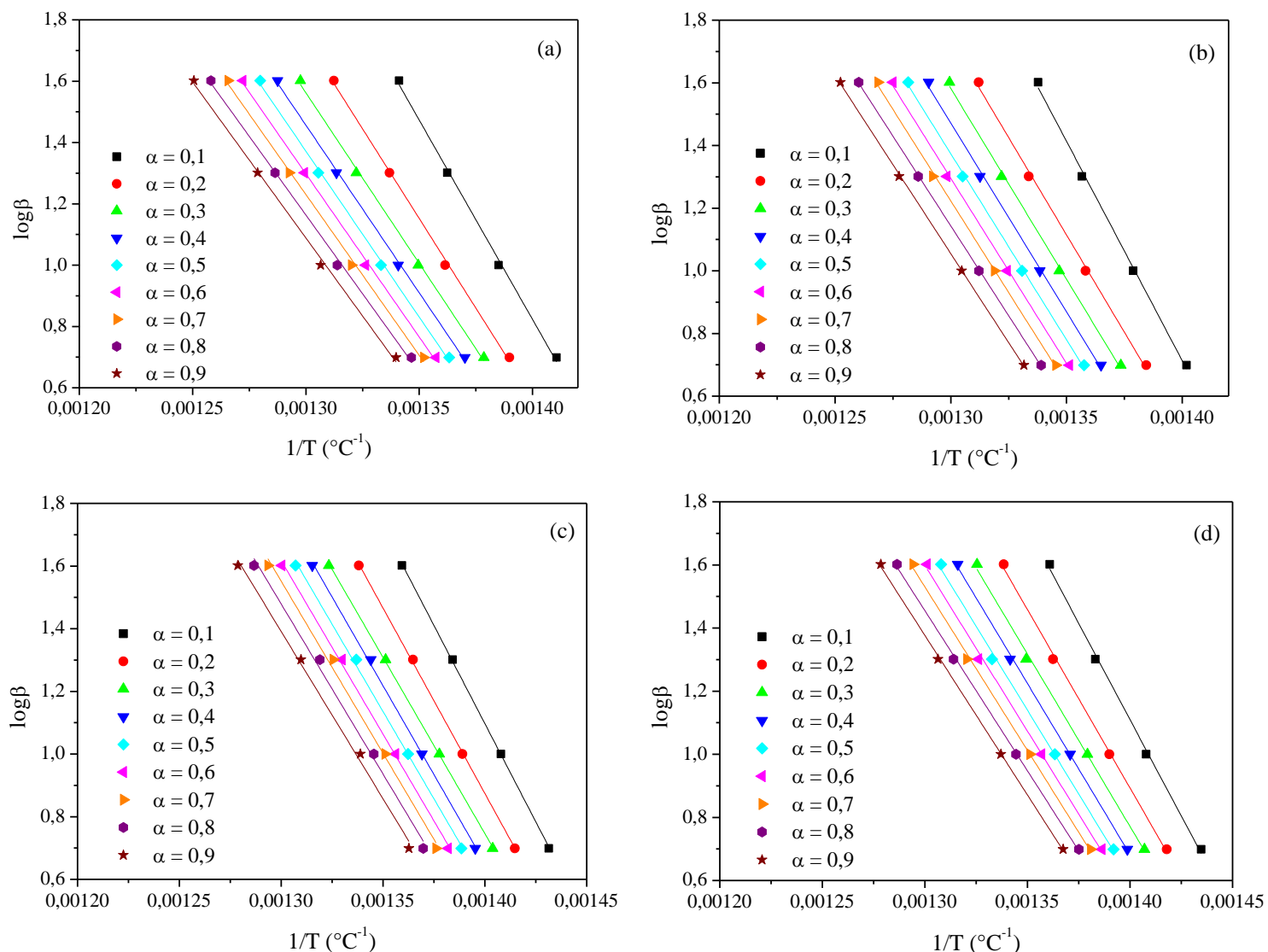
as unidades de polietileno podem atuar como as ligações fracas do EPDM. Quando estas ligações são consumidas, o próximo passo da degradação é levar à uma cisão de cadeia e/ou aumento das ligações cruzadas, requerendo uma energia de ativação maior. Portanto, a variação na magnitude da  $E_a$  é controlada pelas ligações de etileno e por suas mudanças micro estrutural [119].

**Tabela 18:** Energias de ativação obtidas utilizando método de Friedman.

$\alpha$	sZnO 4 phr		ZnO 30 3 phr		ZnO 40 2 phr		Branco	
	$E_a$ (kJ/mol)	$R^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$R^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$R^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$R^2$
0,1	179,57	0,9991	199,28	0,9995	212,40	0,9934	173,26	0,9974
0,2	168,43	0,9993	226,99	0,9961	172,23	0,9950	180,91	0,9984
0,3	197,51	0,9990	219,46	0,9965	181,95	0,9976	176,31	0,9985
0,4	174,86	0,9989	202,08	0,9964	189,23	0,9971	170,79	0,9975
0,5	166,15	0,9988	195,77	0,9987	196,91	0,9943	169,43	0,9983
0,6	174,51	0,9984	200,65	0,9992	177,19	0,9961	168,10	0,9976
0,7	178,93	0,9986	196,63	0,9977	179,47	0,9962	170,27	0,9995
0,8	175,34	0,9989	187,81	0,9974	178,81	0,9967	175,08	0,9991
0,9	176,17	0,9991	183,64	0,9966	182,07	0,9981	172,40	0,9973
<b>Média</b>	176,83 $\pm$ 9,91		200,25 $\pm$ 15,41		185,58 $\pm$ 12,34		172,95 $\pm$ 3,98	

A energia de ativação ( $E_a$ ) das composições com sZnO 4 phr, ZnO 30 3 phr, ZnO 40 2 phr e Branco foi determinada através do método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO), plotando o gráfico  $\log\beta$  vs.  $1000/T$ , obtendo-se retas paralelas para diferentes valores de conversão ( $\alpha = 0,1$  a  $0,9$ ). A  $E_a$  é obtida pela inclinação das retas utilizando a equação  $-0,4567E_a/RT$ .

O método de FWO foi utilizado também para cálculo de  $E_a$  a fim de corroborar e/ou comparar com os resultados obtidos pelo método de Friedman. Os gráficos correspondentes ao método de FWO estão apresentados na Figura 65 (a-d).



**Figura 65:** Gráficos de  $\log \beta$  vs.  $1/T$  de acordo com o método de FWO para as composições (a) sZnO 4 phr, (b) ZnO 30 3 phr, (c) ZnO 40 2 phr e (d) Branco.

Na Tabela 19 são apresentados os valores de energia de ativação para as diferentes composições estudadas, bem como sua média e desvio padrão. Os coeficientes de correlação linear ( $R^2$ ) ficaram próximos da unidade (mínimo = 0,9955 e máximo = 0,9999), tornando método de FWO adequado para o cálculo de  $E_a$  aparente.

A partir da Tabela 19 pode-se observar que todas as composições estudadas mostraram uma diminuição nos valores de  $E_a$ , para a faixa de conversão entre 0,1 – 0,9, porém, novamente, os valores de  $E_a$  para as composições com os nano ZnO 30 e ZnO 40 apresentaram valores superiores, indicando que altos valores de energia de ativação garantem uma maior estabilidade térmica, principalmente em amostras que contenham alta densidade

de ligações cruzadas [114] e corroborando também com os resultados obtidos pelo método de Friedman.

**Tabela 19:** Energias de ativação obtidas utilizando método de FWO.

$\alpha$	sZnO 4 phr		ZnO 30 3 phr		ZnO 40 2 phr		Branco	
	$E_a$ (kJ/mol)	$R^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$R^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$R^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$R^2$
0,1	228,14	0,9989	254,95	0,9979	235,58	0,9998	222,17	0,9983
0,2	210,66	0,9986	226,21	0,9982	215,47	0,9997	205,82	0,9989
0,3	202,56	0,9987	221,69	0,9986	204,67	0,9998	198,50	0,9982
0,4	199,03	0,9992	219,55	0,9984	206,33	0,9992	195,73	0,9993
0,5	197,03	0,9987	216,12	0,9992	202,87	0,9988	193,46	0,9982
0,6	193,73	0,9989	215,01	0,9989	201,63	0,9989	191,15	0,9983
0,7	190,98	0,9984	212,88	0,9992	200,03	0,9962	188,65	0,9989
0,8	186,85	0,9984	208,70	0,9999	197,61	0,9955	184,67	0,9994
0,9	185,23	0,9981	206,99	0,9998	194,37	0,9967	184,08	0,9995
<b>Média</b>	199,36 $\pm$ 13,37		220,23 $\pm$ 14,36		206,51 $\pm$ 12,42		196,03 $\pm$ 11,95	

Para o processo de degradação do EPDM, a energia de ativação diminui moderadamente para todas as composições de  $E_a = 235,21 \pm 13,51$  kJ/mol para  $E_a = 192,66 \pm 9,45$  na faixa de conversão entre 0,1 – 0,9 (para o método de FWO) e de  $E_a = 193,80 \pm 19,16$  para  $E_a = 178,57 \pm 4,98$  na faixa de conversão entre 0,3 – 0,9 (para o método de Friedman). Logo, para estas amostras que a  $E_{a \text{ FWO}} \neq E_{a \text{ Friedman}}$ . Estes valores altos de  $E_a$  (tanto para FWO como para Friedman) indicam à cisão randômica da cadeia polimérica, incluindo as borrachas.

A literatura [120] mostra valores de  $E_a$  para formulações com EPDM sem adição de cargas de 267,7 e 304,9 kJ/mol através do método de Kissinger e de Friedman, respectivamente. Para o método de FWO, Gamlin e colaboradores [122] calcularam valores de  $E_a$  para uma composição com EPDM com 40% de etileno próximos a 250 kJ/mol, numa faixa de conversão entre 0,2 a 0,9. Os maiores valores observados na literatura comparados com os desta tese, estão relacionados com possíveis diferenças no processo de vulcanização. Independente do método escolhido, os valores de energia de ativação ficaram próximos e para as composições com nano ZnO os resultados foram superiores, reafirmando sua característica de conferir maior estabilidade térmica as composições.

#### 4.6.1 Determinação dos mecanismos de degradação

Os mecanismos de degradação térmica para as composições contendo sZnO 4 phr, ZnO 30 3 phr, ZnO 40 2 phr e Branco (sem ZnO) foram estimadas a partir de dois métodos cinéticos: Coats Redfern (CR) e de Criado. Para esta análise foi considerada apenas a taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  dos ensaios de TGA. Com a aplicação do método de CR foi possível determinar a  $E_a$  para cada função  $g(\alpha)$  (Tabela 6) utilizando a Equação 22. Para o método de Criado foi construída curvas dos valores teóricos que serão comparadas com os valores experimentais, a partir da Equação 27.

Iniciando pelo método de CR, a  $E_a$  calculada foi comparada com a energia de ativação obtida pelo método de Kissinger. A definição do mecanismo de degradação se dá quando o valor da  $E_a$  for o mais próximo ao determinado por Kissinger, como também apresentar o melhor coeficiente de correlação linear ( $R^2$ ) ou ainda, somente considerando o  $R^2$ . As energias de ativação obtidas pelo método de Kissinger para as composições com sZnO 4 phr, ZnO 30 3 phr, ZnO 40 2 phr e Branco foram, respectivamente: 208,70; 219,11; 212,24 e 190,19 kJ/mol.

A Tabela 20 apresenta os resultados referentes ao método de CR ( $E_a$  e  $R^2$ ) para todas as composições estudadas.

**Tabela 20: Energias de ativação obtidas a partir do método de Coats Redfern.**

Mec.	sZnO 4 phr		ZnO 30 3 phr		ZnO 40 2 phr		Branco	
	$E_a$ (kJ/mol)	$R^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$R^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$R^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$R^2$
A2	158,42	0,9986	163,77	0,9982	171,47	0,9967	147,38	0,9976
A3	101,48	0,9985	105,05	0,9972	110,27	0,9965	100,55	0,9876
A4	101,48	0,9985	105,05	0,9972	79,68	0,9962	77,75	0,9964
R1	140,62	0,9914	148,65	0,9905	150,71	0,9950	131,27	0,9869
R2	<b>181,14</b>	<b>0,9991</b>	<b>190,46</b>	<b>0,9991</b>	203,89	0,9975	175,06	0,9975
R3	<b>196,30</b>	<b>0,9998</b>	<b>206,07</b>	<b>0,9998</b>	<b>220,03</b>	<b>0,9998</b>	<b>191,53</b>	<b>0,9992</b>
D1	311,62	0,9919	309,71	0,9910	303,52	0,9952	302,53	0,9875
D2	343,39	0,9972	361,10	0,9966	386,60	0,9986	338,25	0,9945
D3	<b>404,98</b>	<b>0,9997</b>	<b>424,54</b>	<b>0,9997</b>	<b>452,16</b>	<b>0,9998</b>	<b>395,18</b>	<b>0,9992</b>
D4	363,69	0,9986	382,02	0,9981	308,21	0,9978	290,31	0,9966
F1	<b>210,47</b>	<b>0,9991</b>	<b>220,94</b>	<b>0,9992</b>	<b>215,06</b>	<b>0,9997</b>	<b>200,39</b>	<b>0,9997</b>
F2	495,88	0,9896	362,60	0,9798	251,99	0,9705	242,77	0,9819

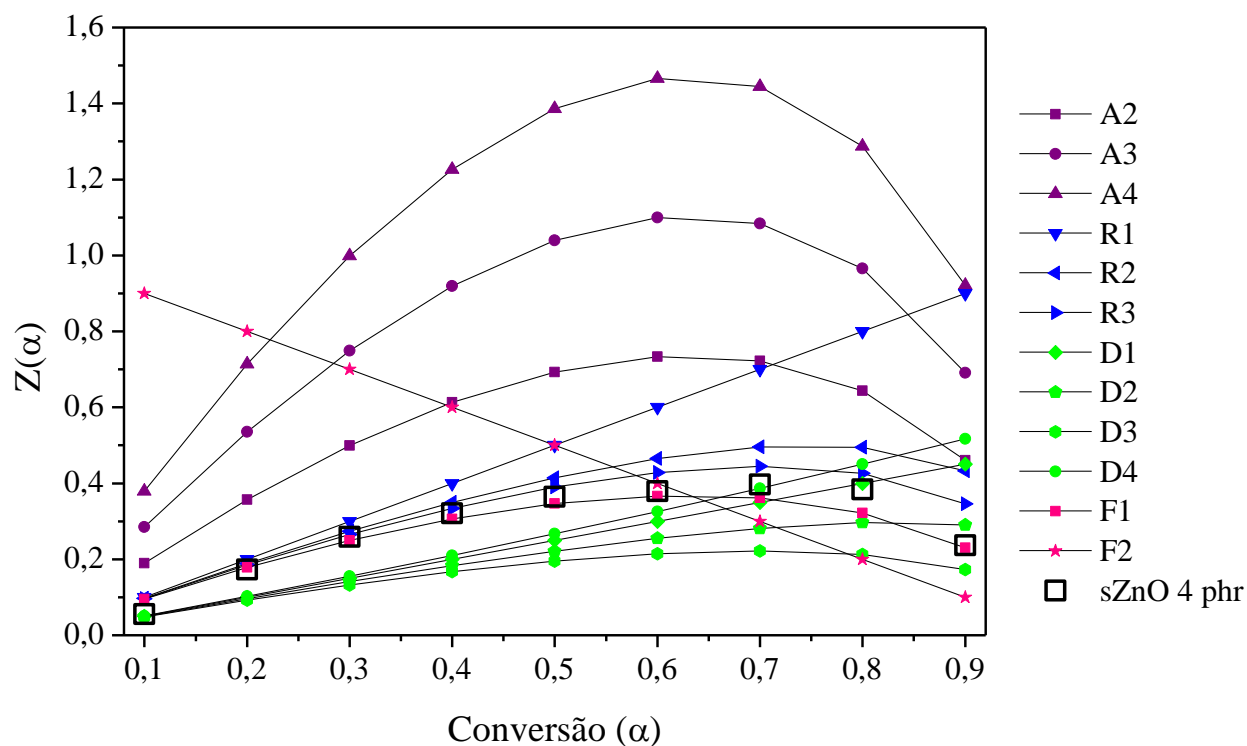
Observa-se a partir da Tabela 20 que todas as composições estudadas, na região de degradação da matriz polimérica do EPDM, os coeficientes de correlação linear ( $R^2$ ) que indicaram os melhores ajustes ( $R^2 \geq 0,9991$ ) foram os referentes aos mecanismos  $D_n$ ,  $R_n$  e  $F_n$ , onde  $n \geq 1$ . Utilizando o critério da  $E_a$  mais próxima do valor encontrado por Kissinger, os valores da Tabela 20 que mais se aproximaram foram os referentes ao modelo de mecanismo  $F_1$  (reação de nucleação randômica de primeira ordem). Estes resultados, através do método de CR, também foram observados na literatura [119,123,124].

Por outro lado, há outros modelos de mecanismos cinéticos de degradação, que os valores de  $E_a$  estão próximos dos valores encontrados pelos métodos isoconvencionais de Friedman e FWO. Assim, ainda não é possível determinar com certeza o modelo cinético, se fazendo necessário utilizar de outro método para obter o tipo de modelo exato. Com o objetivo de definir o melhor mecanismo de degradação, comparativamente ao método de CR, foi utilizado o método de Criado [74].

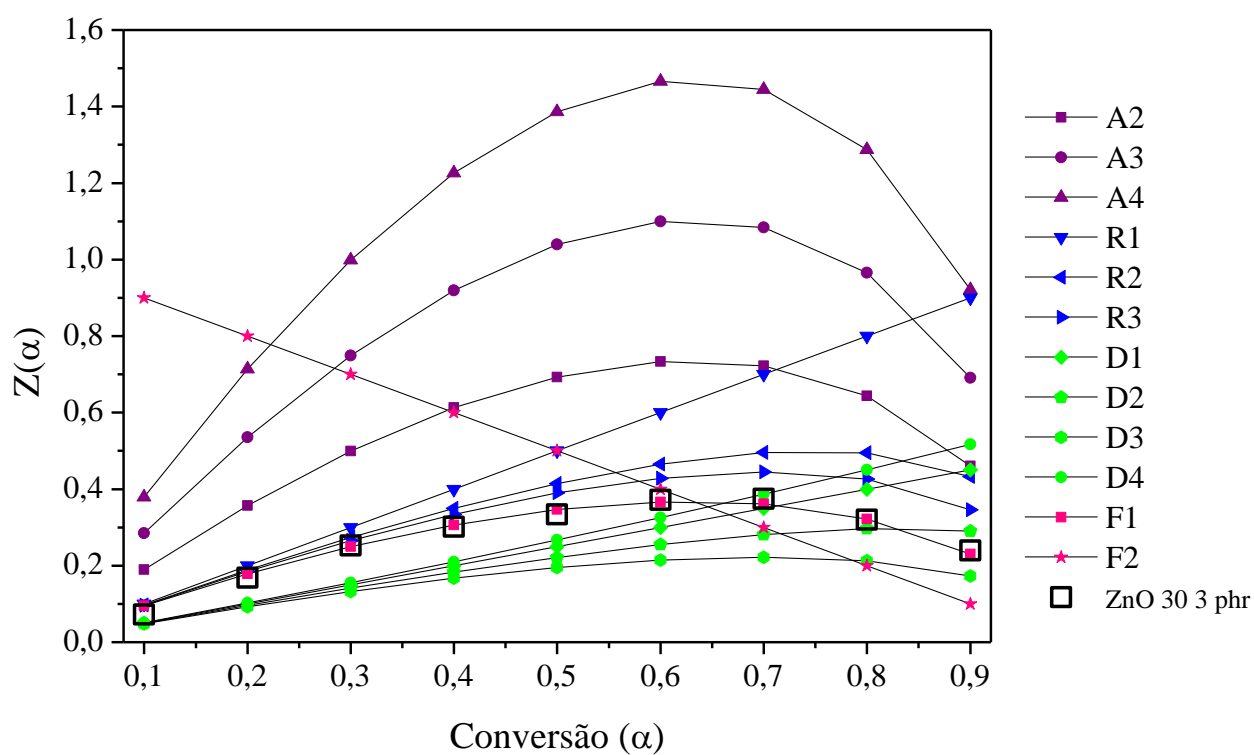
Os valores de  $E_a$  obtidos pelo método de FWO e a taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  foram utilizados para calcular o valor de  $Z(\alpha)$  a partir da Equação 27, para os dados experimentais. Além disso, esse método utiliza curvas teóricas obtidas pela Equação 26, chamadas de Curvas Mestras, que são comparadas com os dados experimentais para determinação do mecanismo [64]. As expressões algébricas que representam os mecanismos teóricos estão separadas em quatro grupos,  $A_n$ ,  $R_n$ ,  $D_n$  e  $F_n$ , como pode ser observado na Tabela 6.

As Figuras 66 a 69 apresentam os gráficos  $Z(\alpha)$  vs.  $\alpha$  (método de Criado) para as composições sZnO 4 phr, ZnO 30 3 phr, ZnO 40 2 phr e Branco, respectivamente. Os dados experimentais para todas as composições estudadas, na faixa de conversão entre 0,1 a 0,9, estão sobrepostos a curva mestra correspondente ao modelo  $F_1$ , que de acordo com a literatura, é um mecanismo de degradação que se dá a partir de uma cisão randômica, em termos de cinética de primeira ordem [123].

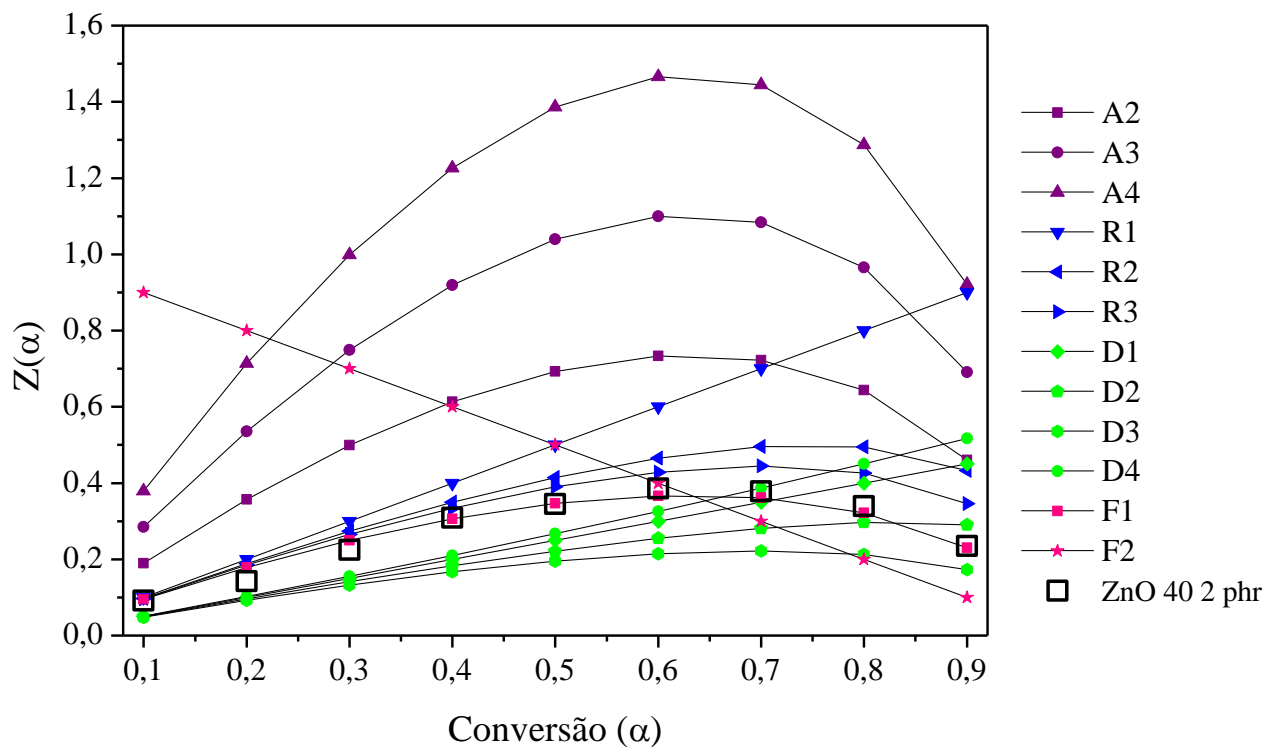
Analisando os resultados pelo método de Criado e CR, é evidente que todo o processo de degradação pode ser atribuído a um modelo de cisão randômica. Em outras palavras, a decomposição térmica de todo o conjunto de composições estudadas, tem lugar através de um mecanismo que implica a ruptura aleatória da cadeia de polímero e a subsequente evaporação dos fragmentos libertados [124,125]. Resultados similares foram descritos por Cincovic et. Al [119], Jankovic et. Al [123] e Perejón et. al, que mostraram que os mecanismos de degradação mais prováveis são  $F_1$  e  $A_2$  (modelo de nucleação de Avrami-Erofeev em duas dimensões).



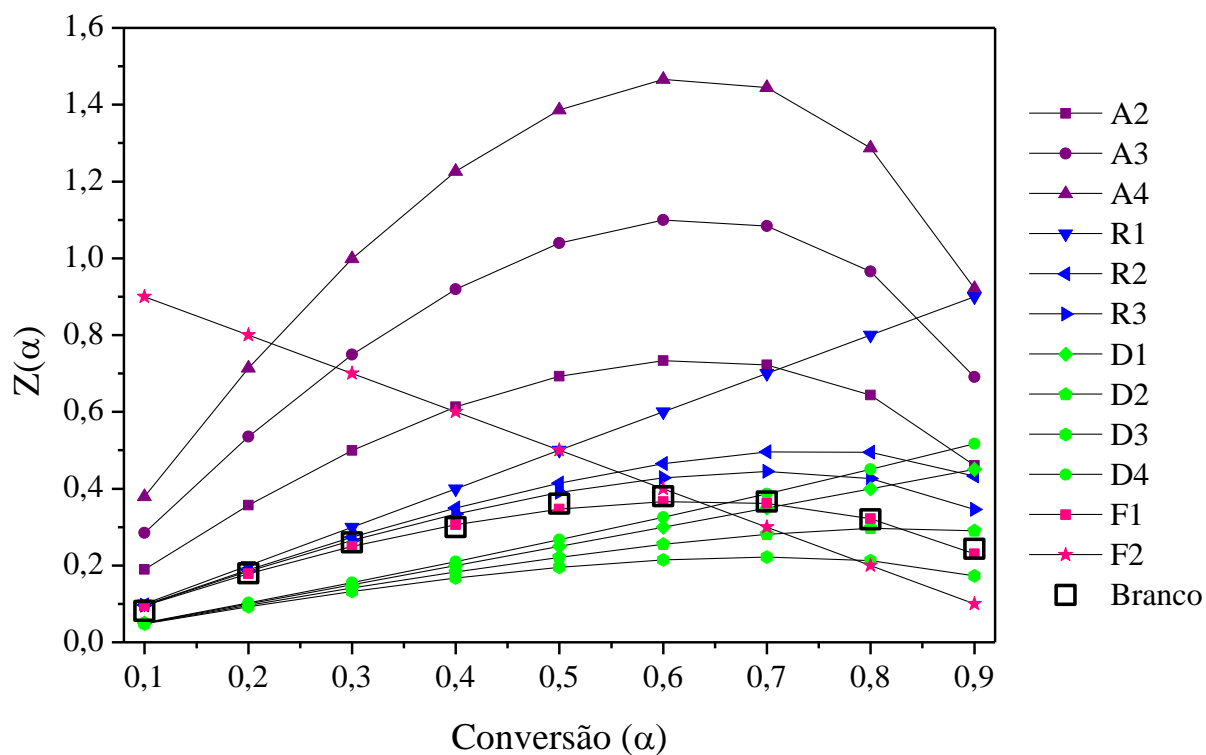
**Figura 66:** Curvas mestras e dados experimentais obtidas utilizando o método de Criado para sZnO 4 phr.



**Figura 67:** Curvas mestras e dados experimentais obtidas utilizando o método de Criado para ZnO 30 3 phr.



**Figura 68:** Curvas mestras e dados experimentais obtidas utilizando o método de Criado para ZnO 40 2 phr.



**Figura 69:** Curvas mestras e dados experimentais obtidas utilizando o método de Criado para amostra Branco.



## 5 CONCLUSÕES

O presente trabalho apresentou a utilização de três diferentes tipos de ZnO (sZnO, ZnO 30 e ZnO 40) em uma formulação elastomérica de EPDM para perfis automotivos, com o objetivo de diminuir a quantidade utilizada deste ativador de vulcanização, sem prejudicar as propriedades finais do artefato.

A partir dos resultados obtidos pelos diversos métodos e técnicas utilizadas para caracterização dos três diferentes tipos de ZnO, podemos concluir que o ZnO 30 e ZnO 40 apresentaram maior área superficial quando comparados com o sZnO. No caso do tamanho de partícula, o sZnO está classificado como convencional; enquanto que ZnO 30 e ZnO 40 são considerados nano ativadores de vulcanização.

As composições desenvolvidas com ZnO 30 e ZnO 40 apresentaram maior dificuldade de processamento em comparação as composições com sZnO. Entretanto, o processo de vulcanização foi facilitado e ocorreu uma maior formação de ligações cruzadas em um menor tempo de vulcanização.

Os ensaios de degradação térmica indicaram que as formulações desenvolvidas com os nano ativadores apresentaram uma maior estabilidade térmica e uma melhora a resistência ao calor e a oxidação dos vulcanizados.

Os ensaios de envelhecimento acelerado em estufa apresentaram um percentual maior de retenção das propriedades para as composições com os nano ZnO (ZnO 30 e ZnO 40), levando a uma maior estabilidade térmica do material, confirmando que a presença de ZnO melhora a resistência ao calor e/ou oxidação dos vulcanizados.

O conjunto de resultados obtidos com os diferentes tipos de óxidos de zinco (sZnO, ZnO 40 e ZnO 30) nas propriedades dos compostos desenvolvidos com EPDM foram satisfatórios. A utilização de nano ZnO foi interessante, pois resultados similares foram obtidos com teores inferiores de ativador de vulcanização, passando de 5 phr de sZnO para 2 phr de ZnO 30 (redução de 77% no teor de Zn) e ZnO 40 (redução de 62% no teor de Zn), sem prejuízo das propriedades mecânicas e estabilidade térmica do artefato final. Além disso, a composição desenvolvida com ZnO 30 foi a mais amiga do meio ambiente, visto que nos testes de liberação de Zn em água foi a composição com menor percentual de liberação desse aditivo.

## 6 REFERÊNCIAS

- [1] RIELLO, Nelson J. Neto. **A evolução dos polímeros na indústria automobilística**. Trabalho de conclusão de curso. Faculdade de Tecnologia de Sorocaba, 2012.
- [2] HARPER, C. A. **Handbook of Plastics, Elastomers and Composites**. 3ed. New York: McGRAW-HILL, 1996.
- [3] COSTA, H. M.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R.; FURTADO, C. R. G. Aspectos históricos da vulcanização. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 2, p. 125-129, 2003.
- [4] PAPAUTSKY, D. Borracha: recuperação e regeneração. **Borracha Atual**. São Paulo, n. 46, p. 43-50, 2003.
- [5] CARLI, L. N. ; BONIATI, R. ; TEIXEIRA, C. ; NUNES, R. C. R. ; CRESPO, J. S. Development and characterization of composites with ground elastomeric vulcanized scraps as filler. **Materials Science and Engineering**. v. 29, n. 15, p. 383-386, 2009.
- [6] ROCHA, E. C.; LOVISON, V. M. H.; PIEROZAN, N. J. **Tecnologia de transformação dos elastômeros**. 2. ed. São Leopoldo: SENAI-CETEPO, Centro Tecnológico de Polímeros, 2003.
- [7] SILVA, I. B. **Desenvolvimento de Formulação de Compostos Elastoméricos**. São Leopoldo: SENAI-CETEPO, Centro Tecnológico de Polímeros, 2005.
- [8] SIQUEIRA, B. G. *et al.* Propriedades mecânicas e resistência à chama de composições SBR/negro de fumo/hidróxido de alumínio. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, p. 89-93, 2001.
- [9] RABELLO, Marcelo. **Aditivação de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2000.
- [10] MILANI, R. **Avaliação do consumo energético do processo de mistura de perfis extrudados do copolímero de estireno e butadieno**. 2005. 90f. Trabalho de Conclusão de Curso (Estágio supervisionado) – Faculdade de Tecnologia em Polímeros, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2005.
- [11] ALLAHBAKHS, A.; MAZINANI, S.; KALAE, M. R.; SHARIF, F. Cure kinetics and chemorheology of EPDM/grapheme oxide nanocomposites. **Thermochimica Acta**, v. 563, p. 22-32, 2013.

[12] THOMPSON, A. **Estudo morfológico de uma blenda de I-PP e EPDM com argila**. 2010. 82f. Dissertação (Mestrado em Materiais) – Programa de Pós Graduação em Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2005.

[13] MORTON, M. **Rubber Technology**. Van Nostrand: New York, 1989.

[14] BALACHANDRAN, N.; KURIAN, P.; JOSEPH, R. Ethylene-propylene-diene terpolymer/hexa fluoropropylene-vinylidene fluoride dipolymer rubber blends: thermal and mechanical properties. **Material and Design**, v. 36, 2012, p. 767-778.

[15] GOMES, M. M. **Borracha Etileno-Propileno-Dieno (EPDM)**. Disponível em: <<http://www.rubberpedia.com/borrachas/borracha-epdm.php>>. Acesso em: ago. 2015.

[16] ROCHA, E. C. da. *et al.* **Tecnologia dos Elastômeros**. São Leopoldo: SENAI, Centro Tecnológico de Polímeros, 2000.

[17] RODGERS, B.; WADDELL, W. The science of rubber compounding. In: MARK, J. E.; ERMAN, B.; ROLAND, M. **The science of rubber compounding**. 4 ed. Boston: Elsevier, p. 402-454, 2013.

[8] HEIDEMAN, G.; NOORDERMEER, J. W. M.; DATTA, R. N.; BAARLE, B. V. Various ways to reduce zinc oxide levels in S-SBR rubber compounds. **Macromolecular Symposia**, p.657-667, 2006.

[19] SANTOS, A. C. S.; COSTA, H. M.; RAMOS, V. D. Efeito do resíduo do processo de galvanoplastia sobre a vulcanização da borracha natural (NR). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.19, n.3, p. 255-261, 2009.

[20] COSTA, H. M.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R. Cinética de vulcanização de composições de borracha natural com incorporação de cinzas de casca de arroz. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v.13, n.2, p. 102-106, 2003.

[21] SUSANNA, A.; ARMELAO, L.; CALLONE, E.; DIRÈ, S.; D'ARIENZO, M.; Di CREDICO, B.; GIANNINI, L.; HANEL, T.; MORAZZONI, F.; SCOTTI, R. ZnO nanoparticles anchored to silica filler. A curing accelerator for isoprene rubber composites. **Chemical Engineering Journal**, v. 275, p. 245-252, 2015.

[22] HEIDEMAN, G.; DATTA, R. N.; NOORDERMEER, W. M.; BAARLE, B. Influence of zinc oxide during different stages of sulfur vulcanization. Elucidated by Model Compound Studies. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 95, p. 1388-1404, 2005.

[23] VATANSEVER, N.; POLAT, S. Effect of zinc oxide type on ageing of styrene butadiene rubber compounds. **Materials and Design**, v. 31, p. 1533-1539, 2010.

[24] HEIDEMAN, G. Reduced zinc oxide levels in sulphur vulcanization of rubber compounds; mechanistic aspects of the role of activators and multifunctional additives. PhD. Thesis, University of Twente, Enschede, the Netherlands, 2004.

[25] MOEZZI, A.; MCDONAGH, A.M.; CORTIE, M. B. Zinc oxide particles: synthesis, properties and applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 185, p. 1-22, 2012.

[26] TROMMER, R. M. Obtenção de óxido de zinco nanoestruturado por asperção de solução em chama e caracterização de propriedades e atividade fotocatalítica. 2011. 129f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

[27] MORAES, C. A. **Indústria metalúrgica Santa Líbera Ltda.** 2010. 30f. Trabalho de Conclusão de Curso (Estágio supervisionado II) – Faculdade de Engenharia de Materiais, Universidade de Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

[28] CHAPMAN, A.V., Safe rubber chemicals: reduction of zinc levels in rubber compounds, TARRC/MRPRA, p. 20, 1997.

[29] PYSKLO, L.; PAWLOVSKI, P.; PARASIEWICZ, W. Study on reduction of zinc oxide level in rubber compounds part I. **KGK-Kautschuk Gummi Kunststoffe**, v. 60, n. 10, p. 548-553, 2007.

[30] BRANCO, S. M. Efeitos da poluição sobre a exploração de recursos naturais vivos. **Revista DAE**, v. 35, n. 101, p. 37-41, 1974.

[31] HENNING, S. K. Reduced zinc loading: using zinc monomethacrylate to activate accelerated sulfur vulcanization. Cleveland: Cray Valley USA; 2007.

[32] HELALY, F. M. *et al.* Effect of synthesized zinc stearate on the properties of natural rubber vulcanizates in the absence and presence of some fillers. **Materials & Design**, v.32, p. 2835 – 2843, 2011.

[33] CORAN, A. Y. Vulcanization. In: MARK, J. E.; ERMAN, B.; ROLAND, M. **The science of rubber compounding**. 4 ed. Boston: Elsevier, p. 321-365, 2013.

[34] AKIBA, M.; HASHIM, A. S. Vulcanization and crosslinking in elastomers. **Progress in Polymer Science**, v. 22, p. 475-521, 1997.

[35] KREJSA, M. R.; KOENIG, J. L. A review of sulfur crosslinking fundamentals for accelerated and unaccelerated vulcanization. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 66, p. 376-410, 1993.

[36] GEORGE, S.C.; KNORGEN, M.; THOMASA, S. Effect of nature and extent of crosslinking on swelling and mechanical behavior of styrene-butadiene rubber membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 163, p. 1-17, 1999.

[37] CAETANO, M. J. L. **Sistemas de vulcanização com enxofre**. Disponível em: <[http://ctborracha.com/?page\\_id=3451](http://ctborracha.com/?page_id=3451)>. Acesso em: set. 2015.

[38] HEIDEMAN, G.; DATTA, R. N.; NOORDERMEER, J. W. M.; BAARLE, B. V. Activators in accelerated sulfur vulcanization. **Rubber chemistry and technology**, v. 77, p. 512-541, 2004.

[39] HAUSER, E. A.; SZE, M. C. Chemical reactions during vulcanization III. **J. Phys. Chem.**, v. 46, p. 118-131, 1942.

[40] GRADWELL, M. H. S.; MERWE, M. J. Reaction of 2-t-butylbenzothiazole sulfenamide with sulfur and zinc oxide in the absence of rubber. **Rubber chemistry and technology**, v. 72, p. 55-64, 1999.

[41]\_\_\_\_\_.2-t-butylbenzothiazole sulfenamide accelerated sulfur vulcanization of polyisoprene. **Rubber chemistry and technology**, v. 72, p. 65-73, 1999.

[42] GHOSH, P.; KATARE, S.; PATKAR, P.; CARUTHERS, J.; VENKATASUBRAMANIAN, V.; WALKER, K. A. Sulfur vulcanization of natural rubber for benzothiazole accelerated formulations: from reaction mechanisms to a rational kinetic model. **Rubber chemistry and technology**, v. 76, p. 592-693, 2003.

[43] MUKHOPADHYAY, R.; BHOWMICK, A. K.; DE, S. K. Effect of vulcanization temperature and synergism of accelerators on the network and technical properties of efficiently vulcanized natural rubber mixes. **Polymer**, v. 19, p. 1176-1180, 1978.

[44] LOO, C. T. High temperature vulcanization of elastomer: 3. Network structure of efficiently vulcanized natural rubber mixes. **Polymer**, v. 15, p. 729-737, 1974.

[45] MUKHOPADHYAY, R.; DE, S. K. Effect of vulcanization temperature and vulcanization systems on the structure and properties of natural rubber vulcanizates. **Polymer**, v. 18, p. 1243–1249, 1977.

[46] SKOOG. *et al.* **Fundamentos de química analítica**. 8 ed. São Paulo: Thompson, 2006.

[47] YANG, R.T. **Adsorbents: fundamentals and applications**. New York: John Wiley & Sons, 2003.

[48] GEANKOPLIS, C.J. **Transport processes and separation process principles: (includes unit operations)**. 4. ed. New Jersey: Prentice Hall, 2003.

[49] RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

[50] SING, K.S.W.; EVERETT, D.H.; HAUL, R.A.W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENISEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure & Applied Chemistry**, v. 57, n.4. 1985, p. 603-619.

[51] MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 5 ed. Singapore: McGraw-Hill, Inc., 1993.

[52] TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n.6, p. 808-818, 2001.

[53] BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, n. 60, p. 309-319, 1938.

[53] LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 40, p. 1361-1403, 1918.

[54] ROUQUEROL, R.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W.; LLEWELLYN, P.; MAURIN, G. **Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications**. 2 ed. Oxford: Elsevier, 2014.

[55] LOWELL, S., SHIELDS, J.E. **Powder Surface Area and Porosity**. 2 ed. New York: Chapman and Hall, 1984. 232p.

[56] BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substance. I. Computations from nitrogen isotherms. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 73, p. 373-380, 1951.

[57] OLIVEIRA, V. M. Estudo da porosidade de pelotas de minério de ferro para altos fornos através de adsorção física. 2010. 86f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e Minas, Universidade Federal de Belo Horizonte, Belo Horizonte, 2010.

[58] MORAES, S. V. M. Síntese e caracterização de híbridos a base de sílica contendo amins alifáticas e aromáticas. 2006. 74f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

[59] DE PAOLI, M. A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. 2ª versão on line. ed. [S.l.]: Chemkeys, 2008.

[60] PIELICHOWSKI, K.; NJUGUNA, J. **Thermal Degradation of Polymeric Materials**. 1. ed. [S.l.]: Rapra Technology Limited, v. 1, 2005.

[62] HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. **Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science**. 1. ed. New York: John Wiley and Sons Ltd, 1994.

[63] TIPTIPAKORN, S.; DAMRONGSAKKUL, S.; ANDO, S.; HEMVICHIAN, K.; RIMDUSIT, S. Thermal degradation behaviors of polybenzoxazine and silicon-containing polyimide blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, p. 1265-1278, 2007.

[64] POLETTO, M.; PISTOR, V.; ZENI, M.; ZATTERA, A. J. Crystalline properties and decomposition kinetics of cellulose fibers in wood pulp obtained by two pulping process. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, p. 679-685, 2011.

[65] ORNAGHI Jr., H. L.; POLETTO, M.; ZATTERA, A. J.; AMICO, S. C. Correlation of thermal stability and the decomposition kinetics of six different vegetal fibers. **Cellulose**, v. 21, p. 177-188, 2014.

[66] ORNAGHI Jr., H. L. Comportamento térmico de fibras vegetais e propriedades dinâmico-mecânicas de compósitos poliméricos com fibra de sisal. 2014. 127f. Tese

(Doutorado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

[67] FRIEDMAN, H. L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetric – application to a phenolic resin. **Journal Polymer Science Part C: Polymer Symposia**, v. 6, p. 183-195, 1964.

[68] YAO, F.; WU, Q.; LEI, Y.; GUO, W.; XU, Y. Thermal decomposition kinetics of natural fibers: activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 90-98, 2008.

[69] FLYNN, J. H.; WALL, L. A. General treatment of the thermogravimetry of polymers. **Journal of Research of the national Bureau of standards – A. Physics and chemistry**, v. 70, n. 6, p. 487-523, 1966.

[70] OSAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. **Bulletin of the chemical society of Japan**, v. 38, p. 1881-1886, 1965.

[71] DOYLE, C. D. Kinetic analysis of thermogravimetric data. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 5, p. 285-292, 1961.

[72] POLETTI, M.; ZATTERA, A. J.; SANTANA, R. M. C. Thermal decomposition of wood: kinetics and degradation mechanisms. **Bioresource Technology**, v. 126, p. 7-12, 2012.

[73] COATS, A. W.; REDFERN, J. P. Kinetic parameters from thermogravimetric data. **Nature**, n. 201, p. 68-69, 1964.

[74] CRIADO, J. M.; MALEK, J.; ORTEGA, A. Applicability of the master plots in kinetics analysis of a non-isothermal rate. **Thermochemica Acta**, v. 147, p. 377-385, 1989.

[75] EBRAHIMI-KAHRIZSANGI, R.; ABBASI, M. H. Evaluation of reliability of Coats-Redfern method for kinetics analysis of non-isothermal TGA. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 18, p. 217-221, 2008.

[76] PATERSON, W. L. Computation of the experimental trap population integral of glow curve theory. **Journal of Computation Physics**, v. 7, p. 187-190, 1971.



[77] PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; CRIADO, J. M. The accuracy of Senum and Yang's approximations to the Arrhenius integral. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 60, p. 909-915, 2000.

[78] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS (ASTM). **ASTM D 3182**: Standard practice for rubber – materials, equipment, and procedures for mixing standard compounds and preparing standard vulcanized sheets, EUA, 2006.

[79] \_\_\_\_\_. **ASTM D 2084**: Standard test method for rubber property – vulcanization using oscillating disk meter, EUA, 2006.

[80] \_\_\_\_\_. **ASTM D 1646**: Standard Test Methods for Rubber – Viscosity Stress Relaxation, and Pre-vulcanization Characteristics (Mooney Viscometer), EUA, 2012.

[81] GUERRA, B. B.; FURTADO, C. R. G.; COUTINHO, F. M. B. Avaliação reológica de elastômeros e suas composições. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 4, p.289-294, 2004.

[82] DICK, J. S.; PAWLOWSKI, H. A. **Applications for the Rubber Process Analyser**, apresentado na Reunião da Divisão de Borracha ACS, Tennessee, Novembro, 1992.

[83] DICK, J. S.; PAWLOWSKI, H. A. & MOORE, J. **Viscous Heating and Reinforcement Effects using the Rubber Process Analyser**, apresentado na Reunião da Divisão de Borracha ACS, Chicago, Abril, 1999.

[84] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS (ASTM). **ASTM D 3182**: Standard practice for rubber – materials, equipment, and procedures for mixing standard compounds and preparing standard vulcanized sheets, EUA, 2006.

[85] \_\_\_\_\_. **ASTM D 297**: Standard test methods for rubber products – chemical analysis, EUA, 2006.

[86] FLORY, P. J. **Principles of polymer chemistry**. Cornel University: New York, 1953.

[87] BRANDUP, J.; IMMERGUT, E. H.; GRULKE, E. A. **Polymer handbook**. 4. ed., New York: Wiley-Interscience Publication, 1999.

[88] BILGILI, E.; ARASTOPOUR, H.; BERNSTEIN, B. Pulverization of rubber granulates using the solid state shear extrusion (SSSE) process: Part I. Process concepts and characteristics. **Powder Technology**, v. 115, p. 265-276, 2001.

[89] MARK, J. E. **Polymer data handbook**. 2 ed., Oxford University press: New York, 1999.

[90] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS (ASTM). **ASTM D 2240**: Standard test method for rubber property – durometer hardness, EUA, 2005.

[91] \_\_\_\_\_. **ASTM D 412**: Standard test methods for vulcanized rubber and thermoplastic elastomers–tension, EUA, 2006.

[92] \_\_\_\_\_. **ASTM D 624**: Standard test method for tear strength of conventional vulcanized rubber and thermoplastic elastomers, EUA, 2000.

[93] DEUTSCHES INSTITUT FUR NORMUNG (DIN). **DIN 53516**: Testing of rubber and elastomers; determination of abrasion resistance, Alemanha, 1987.

[94] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS (ASTM). **ASTM D 573**: Standard Test Method for Rubber – Deterioration in Air Oven, EUA, 2004.

[95] PUDUKUDY, M.; YAAKOB, Z. Facile solid states synthesis of ZnO hexagonal nanogranules with excellent photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 292, p. 520-530, 2014.

[96] GOMES, M. M. **Cargas brancas**. Disponível em: <<http://www.rubberpedia.com/cargas-brancas.php>>. Acesso em: Nov. 2015.

[97] AKHLAGHI, S.; KALAEI, M.; MAZINANI, S.; JOWDAR, E.; NOURI, A.; SHARIF, A.; SEDAGHAT, N. Effect of zinc oxide nanoparticles on isothermal cure kinetic, morphology and mechanical properties of EPDM rubber. **Thermochimica Acta**, v. 527, p. 91-98, 2012

[98] SOWA, H.; AHSBAHS, H. High-pressure X-ray investigation of zincite ZnO single crystals using diamonds anvils and improved shape. **Journal of applied crystallography**, v. 39, p. 169-175, 2006.

[99] PILATI, T.; DEMARTIN, F.; GRAMACCIOLI, C. M. Lattice-dynamical estimation of atomic displacement parameters in carbonates: calcite and aragonite CaCO<sub>3</sub>, dolomite

$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ . **Acta crystallographica, section B: Structural Science**, v. 54, p. 515-523, 1998.

[100] DRITS, V.A.; McCARTY, D.K.; SAKHAROV, B.; MILIKEN, K.L. New insight into structural and compositional variability in some ancient excess-Ca dolomite. **Canadian Mineralogist**, v. 43, p. 1255-1290, 2005.

[101] CHAO, G.Y.; GAULT, R.A. The occurrence of two rare polytypes of wurtzite, 4H and 8H, at Mont Saint Hilaire, Quebec. **Canadian Mineralogist**, v. 36, p. 775-778, 1998.

[102] BALASUBRAMANIAN M. Cure modeling and mechanical properties of counter rotating twin screw extruder devulcanized ground rubber tire-natural rubber blends. **Journal of Polymer Research**, v. 16, p. 133-141, 2009.

[103] JOVANOVIĆ, V.; JOVANOVIĆ, S. S.; SIMENDIĆ, J. B.; MARKOVIĆ, G. CINCOVIĆ, M. M. Composites based on carbon black reinforced NBR/EPDM rubber blends. **Composites: Part B**, v. 45, p. 333-340, 2013.

[104] ISMAIL, H; SHAARI, S.M. Curing characteristics, tensile properties and morphology of palm ash/halloysite nanotubes/ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) hybrid composites. **Polymer Testing**, v. 20, p. 872-878, 2010.

[105] PANAMPILLY, B.; THOMAS, S. Nano ZnO as cure activator and reinforcing filler in natural rubber. **Polymer engineering and science**, v. 53, p. 1337-1346, 2013.

[106] DUIN, M. V.; ORZA, R.; PETERS, R.; CHECHIK, V. Mechanism of peroxide cross-linking of EPDM rubber. **Macromol. Symp**, v. 291, p.66-74, 2010.

[107] ZANCHET, A.; DAL'ACQUA, N.; WEBER, T.; CRESPO, J. S.; BRANDALISE, R. N.; NUNES, R. C. R. Propriedades reométricas e mecânicas e morfologia de compósitos desenvolvidos com resíduos elastoméricos vulcanizados. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 1, p. 23-27, 2007.

[108] WANG, Z.; LU, Y.; LIU, J.; DANG, Z.; ZHANG, L.; WANG, W. Preparation of nano-zinc oxide / EPDM composites with both thermal conductivity and mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 119, p. 1144-1155, 2011.

[109] BEZERRA, F. de O.; NUNES, R. C. R.; GOMES, A. S.; OLIVEIRA, M. G.; ITO, E. N. Efeito Payne em nanocompósitos de NBR com montmorilonita organofílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 2, p. 223-228, 2013.

[110] BIN CHUNG, H. R. T.; MILLER, T. Cure system and carbon black effects on NR compounds performance in truck tires. In: Rubber Division meeting, October 16-19, 2001.

[111] ESCÓCIO, V. A.; MARTINS, A. F.; VISCONDE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R. Efeito do envelhecimento nas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas de composições de borracha natural com mica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 1, p. 13-16, 2004.

[112] LIN, Y.; CHEN, Y.; ZHIKAI, Z.; ZHU, J.; WEI, Y.; LI, F.; LIU, L. Effect of ZnO nanoparticles doped grapheme on static and dynamic mechanical properties of natural rubber composites. **Composites: Part A**, v. 70, p. 35-44, 2015.

[113] RATTANASOM, N.; POONSUK, A.; MAKMOON, T. Effect of curing system on the mechanical properties and heat aging resistance of natural rubber/tire tread reclaimed rubber blends. **Polymer Testing**, v. 24, p. 728-732, 2005.

[114] NABIL, H., ISMAIL, H. N.; AZURA, A. R. Optimization of accelerators and vulcanizing systems on thermal stability of natural rubber / recycled ethylene-propylene-diene-monomer blends. **Materials and Design**, v. 53, p. 651-661, 2014.

[115] HAMED, G. R.; ZHAO, J. Tensile behavior after oxidative aging of gum and black-filled vulcanizates of SBR and NR. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 72, p. 721-730, 1999.

[116] GUJEL, A. A.; BANDEIRA, M.; GIOVANELA, M.; BRANDALISE, R. N.; CARLI, L. N.; CRESPO, J. S. Development of bus body rubber profiles with additives from renewable sources: Part II – Chemical, physical-mechanical and aging characterization of elastomeric compositions. **Materials and Design**, v. 53, p. 1119-1123, 2014.

[117] NAIR, A. B.; KURIAN, P.; JOSEPH, R. Ethylene-propylene-diene terpolymer/hexa fluoropropylene-vinylidene fluoride dipolymer rubber blends: thermal and mechanical properties. **Materials and Design**, v. 36, p. 767-778, 2012.

[118] LUA, A. C.; SU, J. Isothermal and non-isothermal kinetics of Kapton® polyimide. **Polymer Degradation and Stability**, n. 91, p. 144-153, 2006.

[119] CINCOVIC, M. M.; JANKOVIC, B.; JAVANOVIC, S. S.; MARKOVIC, G. The kinetics and thermodynamic analysis of non-isothermal degradation process of acrylonitrile-butadiene and ethylene-propylene-diene rubbers. **Composites: Part B**, v. 45, p. 321-332, 2013.

[120] COSER, E. Caracterização da borracha silicone utilizada em isoladores para rede elétrica. 2009. 94f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

[121] TIPTIPAKORN, S.; DAMRONGSAKKUL, S.; ANDO, S.; HEMVICHIAN, K.; RIMSUSIT, S. Thermal degradation behaviors of polybenzoxazine and silicon containing polyimide blends. **Polymer degradation and stability**, v. 92, p. 1265-1278, 2007.

[122] GAMLIN, C.; DUTTA, N.; ROY-CHOUDHURY, N.; KEHOE, D.; MATISONS, J. Influence of ethylene-propylene ratio on the thermal degradation behavior of EPDM elastomers. **Thermochimica acta**, v. 367, p. 185-193, 2001.

[123] JANKOVIĆ, B.; CINCOVIC, M. M.; JAVANOVIĆ, V.; JOVANOVIĆ, S. S.; MARKOVIC, G. The comparative kinetics analysis of non-isothermal degradation process of acrylonitrile-butadiene and ethylene-propylene-diene rubber compounds. Part I. **Thermochimica Acta**, v. 543, p. 295-303, 2012.

[124] PEREJÓN, A.; JIMÉNEZ, P. E. S.; GONZÁLEZ, E. G.; MAQUEDA, L. A. P.; CRIADO, J. M. Pyrolysis kinetics of ethylene-propylene (EPM) and ethylene-propylene-diene (EPDM). **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, p. 1571-1577, 2013.

[125] GAMLIN, C. D.; DUTTA, N. K.; NAMITA, R. C. Mechanism and kinetics of the isothermal thermodegradation of ethylene-propylene-diene elastomers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 80, p. 525-531, 2003.