



UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS E TECNOLOGIAS

SISTEMAS ALTERNATIVOS DE ATIVADORES DE VULCANIZAÇÃO
EM COMPARAÇÃO AO SISTEMA TRADICIONALMENTE UTILIZADO
EM COMPOSTOS ELASTOMÉRICOS DE
BORRACHA NATURAL

Daiane Torani

Orientação: Dra. Rosmary Nichele Brandalise

Coorientação: Dra. Janaina da Silva Crespo

Caxias do Sul, 2017.

Daiane Torani

**SISTEMAS ALTERNATIVOS DE ATIVADORES DE VULCANIZAÇÃO
EM COMPARAÇÃO AO SISTEMA TRADICIONALMENTE UTILIZADO
EM COMPOSTOS ELASTOMÉRICOS
DE BORRACHA NATURAL**

Dissertação apresentada no Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias, sob a orientação da Profa. Dra Rosmary Nichele Brandalise e coorientação da Profa. Dra. Janaina da Silva Crespo.

Caxias do Sul, 2017.

T676s Torani, Daiane

Sistemas alternativos de ativadores de vulcanização em comparação ao sistema tradicionalmente utilizado em compostos elastoméricos / Daiane Torani. – 2017.

82 f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, 2017.

Orientação: Rosmary Brandalise Nichele.

Coorientação: Janaina Crespo da Silva.

1. Elastômeros. 2. Ativadores de Vulcanização. 3. Óxido de zinco. 4. Termo-oxidação. 5. Lixiviação. I. Brandalise Nichele, Rosmary, orient. II. Crespo da Silva, Janaina, coorient. III. Título.

“Sistemas alternativos de ativadores de vulcanização em comparação ao sistema tradicionalmente utilizado em compostos elastoméricos de borracha natural.”

Daiane Torani

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias, Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos e Produtos Industriais.

Caxias do Sul, 31 de agosto de 2017

Banca Examinadora:

Dra. Rosmary Nichele Brandalise
Orientadora
Universidade de Caxias do Sul

Dra. Janaina da Silva Crespo
Coorientadora
Universidade de Caxias do Sul

Dr. Diego Piazza
Universidade de Caxias do Sul

Dra. Marly Antonia Maldaner Jacobi
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dra. Mara Zeni Andrade
Universidade de Caxias do Sul

TRABALHO APRESENTADO EM CONGRESSO INTERNACIONAL

Congresso: XII Congresso Iberoamericano de Polímeros – SLAP 2016

Título: Assessment of zinc oxide content reduction on the rheometric and mechanical properties of elastomeric compounds.

Autores: Daiane Torani, Janaina da Silva Crespo, Rosmary Nichele Brandalise

TRABALHO APRESENTADO EM JORNADA

Jornada: XIV Jornadas Latinoamericanas de Tecnología del Caucho

Título: Avaliação da redução do óxido de zinco nas propriedades reométricas e mecânicas de compostos elastoméricos.

Autores: Daiane Torani, Janaina da Silva Crespo, Rosmary Nichele Brandalise

*“A menos que modifiquemos a
nossa maneira de pensar, não seremos
capazes de resolver os problemas causados
pela forma como nos acostumamos a ver o
mundo.” (Albert Einstein)*

*“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

A Deus e a Nossa Senhora de Fátima por terem me dando força e sabedoria para a conclusão deste trabalho.

Aos meus pais, Neusa Carmen Sbardelotto Torani e Valdir José Torani, por estarem sempre do meu lado, me auxiliando e me dando apoio em todos os momentos de minha vida. Obrigada por toda paciência, companheirismo e amor. Vocês são o que de mais valioso tenho.

Ao Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, da Universidade de Caxias do Sul e a Borracha Vipal S.A pela oportunidade de executar esse trabalho.

À minha orientadora profa. Dra. Rosmary Nichele Brandalise pela ajuda imensurável, por muitas vezes ter sido além de orientadora, uma amiga e psicóloga. Obrigada pelo conhecimento transferido, apoio e amizade, e acima de tudo por ter acreditado e confiado em mim.

À minha coorientadora profa. Dra. Janaina da Silva Crespo por toda ajuda e contribuições neste trabalho.

Ao professor Dr. Gláucio de Almeida Carvalho pela valiosa contribuição.

Aos meus colegas da Borrachas Vipal S.A que de alguma forma ajudaram na execução deste trabalho. Um agradecimento especial a Liamar dos Santos, a Lisandra Abatti, ao Leandro Rui e ao Samir Gayeski por toda a ajuda, amizade e companheirismo durante as diversas etapas deste trabalho.

Enfim, a todos que, de alguma forma, ajudaram para que esse sonho se tornasse realidade. Muito obrigada!

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	17
2 OBJETIVOS.....	20
2.1 Objetivo geral.....	20
2.2 Objetivos específicos	20
3 REFERENCIAL TEÓRICO.....	21
3.1 Composições elastoméricas	21
3.2 Borracha natural.....	23
3.3 Vulcanização de elastômeros	24
3.3.1 Ativadores de vulcanização.....	27
3.4 Degradação da borracha natural.....	31
3.5 Controle do Zn de compostos elastoméricos	33
4 MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1 Materiais	36
4.2 Métodos	36
4.2.1 Ensaio com as matérias-primas	38
4.2.1.1 Avaliação dos grupos funcionais	38
4.2.1.2 Ensaio das propriedades térmicas	39
4.2.2 Preparação, determinação dos parâmetros reológicos e de vulcanização dos compostos elastoméricos das Etapas 1, 2 e 3.....	39
4.2.3 Ensaio dos compostos elastoméricos das Etapas 1, 2 e 3.....	40
4.2.3.1 Análises térmicas	40
4.2.3.2 Ensaio das propriedades de reticulação	41
4.2.3.3 Ensaio das propriedades mecânicas	41
4.2.3.4 Ensaio das propriedades morfológicas	42
4.2.3.5 Ensaio das propriedades de envelhecimento termo-oxidativo	42
4.2.3.6 Ensaio dos teores de Zn no extrato lixiviado	42
4.2.3.7 Determinação do teor de Zn no extrato lixiviado	43
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1 Caracterização das matérias-primas	44
5.2 Caracterização das propriedades reológicas e reométricas dos compostos elastoméricos das Etapas 1, 2 e 3.....	47

5.3 Caracterização dos compostos elastoméricos das Etapas 1, 2 e 3.....	50
5.3.1 <i>Caracterização por termogravimetria.....</i>	<i>50</i>
5.3.2 <i>Calorimetria exploratória diferencial.....</i>	<i>51</i>
5.3.3 <i>Caracterização da densidade de ligações cruzadas.....</i>	<i>51</i>
5.3.4 <i>Caracterização por microscopia eletrônica de varredura.....</i>	<i>54</i>
5.3.5 <i>Caracterização das propriedades mecânicas.....</i>	<i>58</i>
5.3.6 <i>Estequiometria das reações dos sistemas de ativação dos compostos das Etapas 1, 2 e 3.....</i>	<i>63</i>
5.3.7 <i>Caracterização das propriedades mecânicas e densidade de ligações cruzadas dos compostos das Etapas 1, 2 e 3 após envelhecimento termo-oxidativo por 7 e 14 dias.....</i>	<i>66</i>
5.3.8 <i>Liberção de Zn</i>	<i>70</i>
6 CONCLUSÃO	73
REFERÊNCIAS	75

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química do mero da NR	23
Figura 2 – Formação de ligações cruzadas (a) antes e (b) depois da vulcanização.....	25
Figura 3 – Rota geral do processo de vulcanização	26
Figura 4 - Representação de uma curva reométrica: torque <i>versus</i> tempo.....	27
Figura 5 – Reação entre ácido esteárico e ZnO dando origem ao estearato de zinco	28
Figura 6 – Estrutura dos isômeros do ácido benzenodióico	31
Figura 7 – Reações de modificação da estrutura química do elastômero quando expostos a fenômenos de envelhecimento.....	32
Figura 8 – Ligações com enxofre durante vulcanização da NR.....	33
Figura 9 – Relação entre o pH do extrato lixiviante e a quantidade lixiviada ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) dos metais níquel, cobre, zinco, cádmio, chumbo, alumínio e ferro	34
Figura 10 – Sequência das operações das Etapas 1, 2 e 3	39
Figura 11 – Espectro no FTIR da (a) NR e (b) dos ácidos esteárico, tereftálico e ftálico.....	45
Figura 12 – Formação do agente sulfuroso ativo sem a presença do ZnO.....	48
Figura 13 – Formação das ligações cruzadas entre as cadeias do elastômero e o agente sulfuroso ativo	49
Figura 14 - Densidade de ligações cruzadas e a diferença entre os torques M_H e M_L dos compostos das Etapas 1, 2 e 3	52
Figura 15 – Mecanismo de formação do estearato de zinco e de vulcanização dos compostos da.....	54
Figura 16 – Micrografias no MEV dos compostos da Etapa 1 (a) FC1/AE/0, (b) F1/AE/1, (c) F1/AE/3 e (d) F1/AE/5.....	55
Figura 17 – Micrografias no MEV dos compostos da Etapa 2 (a) FC2/AF/0, (b) F2/AF/1, (c) F2/AF/3 e (d) F2/AF/5.....	56
Figura 18 – Micrografias no MEV dos compostos da Etapa 3 (a) FC3/AT/0, (b) F3/AT/1, (c) F3/AT/3 e (d) F3/AT/5.....	57
Figura 19 – Resistência ao rasgamento e dureza dos compostos elastoméricos das Etapas 1, 2 e 3	58
Figura 20 – Tensão na ruptura, alongamento na ruptura e módulo a 300 % dos compostos das Etapas 1, 2 e 3	61
Figura 21 – Reação química proposta entre o (a) ácido ftálico e o ZnO e (b) ácido tereftálico e o ZnO	63
Figura 22 – Retenção da tensão na ruptura após envelhecimento termo-oxidativo de 7 e 14 dias	67
Figura 23 – Retenção do alongamento na ruptura após envelhecimento termo-oxidativo de 7 e 14 dias	67
Figura 24 – Retenção da densidade de ligações cruzadas após envelhecimento termo-oxidativo de 7 e 14 dias	69
Figura 25 – Liberação de Zn, em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, dos compostos elastoméricos analisado por absorção atômica, antes e depois da vulcanização e após o envelhecimento de 14 dias dos compostos das Etapas 1, 2 e 3.....	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição das formulações elastoméricas das Etapas 1, 2 e 3.....	37
Tabela 2 – Transições térmicas das matérias-primas por TG.....	46
Tabela 3 – Transições térmicas das matérias-primas por DSC	46
Tabela 4 – Propriedades reológicas e reométricas dos compostos elastoméricos das Etapas 1, 2 e 3 ..	47
Tabela 5 – Temperaturas de decomposição dos compostos das Etapas 1, 2 e 3	50
Tabela 6 – Transição vítrea da NR e dos compostos elastoméricos das Etapas 1, 2 e 3	51
Tabela 7 – Quantidade, em massa, dos diferentes ácidos (Y) necessária para reagir com os teores de 1, 3 e 5 phr de ZnO (X) considerando a pureza de todos os reagentes	65

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Codificação e a composição dos compostos elastoméricos das Etapas 1, 2 e 3	38
Quadro 2 - Relação estequiométrica entre o ZnO e os ácidos	64

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	41
Equação 2	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas;
ASTM – *American Society for Testing and Materials Standards*;
CBS - n-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida;
CH₃ – metil;
COOH – carboxila;
CO₂ – dióxido de carbono;
DIN – German Institute for Standardization;
DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial;
ELTs - *End of Life Tyre* (pneus no final de vida);
EPDM – termopolímero de etileno-propileno-dieno - poli(eteno-co-propeno-co-dieno);
FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier;
GEB – granulado escuro brasileiro;
kN – quilonewton
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura;
M_H – torque máximo;
M_L – torque mínimo;
NBR – Norma Brasileira Regulamentadora;
NBR – borracha nitrílica - poli(buta-1,3-dieno-co-propenonitrila);
NR – borracha natural - (poli(2-metilbuta-1,3-dieno))
PET – poli(tereftalato de etileno);
phr – parte por cem de borracha;
TG – termogravimetria;
T_g – temperatura de transição vítrea;
T_{endset} – temperatura final extrapolado do evento térmico;
T_{max} – temperatura máxima;
T_{onset} – temperatura de início extrapolado do evento térmico;
t_{s1} – tempo de segurança do processo;
t₉₀ – tempo ótimo de vulcanização;
S – enxofre;
SBR – copolímero de butadieno-estireno - poli(buta-1,3-dieno-co-estireno);
v_r – fração volumétrica;
χ – interação elastômero-solvente
V° – volume molar;
ΔM – diferença entre torque máximo e o torque mínimo.

RESUMO

Esse trabalho teve como objetivo avaliar a ação de diferentes ativadores de vulcanização (ácido ftálico e ácido tereftálico) em comparação ao ácido esteárico na reação com o ZnO. Além disso, buscou-se verificar a possível redução do teor de phr de ZnO em compostos elastoméricos à base de NR uma vez que a liberação do Zn nas diferentes etapas do processo de produção e artefatos elastoméricos pode causar toxicidade ao ambiente aquático. Os compostos elastoméricos foram avaliados quanto às propriedades reométricas, térmicas, físico-químicas, químicas, além das propriedades mecânicas após o envelhecimento termo-oxidativo (7 e 14 dias). A liberação do Zn no extrato lixiviado foi verificada antes e depois da vulcanização e depois do envelhecimento de 14 dias. As formulações foram desenvolvidas variando os teores em phr de ZnO (0, 1, 3 e 5) mantendo demais componentes fixos. Os compostos elastoméricos com os diferentes ácidos e teores em phr de ZnO foram avaliados pelas propriedades reométricas, térmicas (TG e DSC), morfológicas, mecânicas, sendo essas avaliadas antes e após o envelhecimento termo-oxidativo. A análise do teor de Zn do extrato lixiviado foi realizada antes e após a vulcanização e depois do envelhecimento de 14 dias dos compostos. Como resultado destaca-se, nas propriedades reométricas os compostos com ácido tereftálico por apresentarem menores resultados de t_{90} e t_{51} . Os melhores resultados de propriedades mecânicas foram encontradas nos compostos com ácido esteárico e tereftálico com ZnO. Os ácidos ftálico e tereftálico são mais reativos que o ácido esteárico, necessitando menores quantidades de ácido para reagir com os teores de 1, 3 e 5 phr de ZnO adicionado nos compostos. O composto contendo teor de 3 phr de ZnO e ácido esteárico apresentou a melhor combinação de propriedades avaliadas entre os demais compostos utilizando esse ácido, além de apresentar um aumento na retenção de densidade de ligações cruzadas após o envelhecimento de 7 e 14 dias, indicando, com base neste estudo que é possível reduzir a quantidade utilizada desse na indústria de elastômeros. Por fim, considerando todos os ácidos avaliados, o sistema de ativação que apresentou os melhores resultados, considerando propriedades reométricas, mecânicas, térmicas e químicas, além de apresentar o melhor comportamento frente a envelhecimento termo-oxidativo, foi com o ácido tereftálico e ZnO.

Palavras-chave: ativadores de aceleração, óxido de zinco, termo-oxidação, lixiviação.

ABSTRACT

This work evaluated the action of different vulcanization activators (phthalic and terephthalic acid) in comparison to stearic acid in the reaction with ZnO. In addition, sought to verify the possible reduction of the phr content of ZnO in NR-based elastomeric compounds since the release of Zn at different stages of the production process and elastomeric artifacts may cause toxicity to the aquatic environment. Elastomeric compounds were evaluated for rheometric, thermal, physicochemical and chemical properties, as well as mechanical properties after thermo-oxidative aging (7 and 14 days). The release of Zn in the leached extract was verified before and after the vulcanization and after the aging of 14 days. The formulations were developed by varying the phr contents of ZnO (0, 1, 3 and 5) maintaining other fixed components. The elastomeric compounds with different acids and phr contents of ZnO were evaluated by the rheometric, thermal (TG and DSC), morphological and mechanical properties, being these evaluated before and after the thermo-oxidative aging. Analysis of the Zn content of the leached extract was carried out before and after vulcanization and after the aging of the compounds for 14 days. As a result, in the rheometric properties, the compounds with terephthalic acid are shown to have lower t_{90} and t_{s1} results. The best results of mechanical properties were found in the compounds with stearic and terephthalic acid with ZnO. Phthalic and terephthalic acids are more reactive than stearic acid, requiring smaller amounts of acids to react with the contents of 1, 3 and 5 phr of ZnO added in the compounds. The compound containing 3 phr of ZnO and stearic acid presented the best combination of properties evaluated among the other compounds using this acid, besides showing an increase in the retention of density of crosslinks after the aging of 7 and 14 days, indicating, based on this study that it is possible to reduce the amount of this used in the elastomer industry. Finally, considering all the evaluated acids, the activation system that presented the best results, considering rheometric, mechanical, thermal and chemical properties, besides presenting the best behavior against thermo-oxidative aging, was with terephthalic acid and ZnO.

Keywords: acceleration activators, zinc oxide, thermo-oxidation, leaching.

1 INTRODUÇÃO

Os elastômeros caracterizam-se por sua flexibilidade, elasticidade, resistência à abrasão e a corrosão, possibilitando que eles tenham uma ampla gama de aplicações, como por exemplo, na área pneumática, de autopeças e como biomateriais (CARLI *et al.*, 2009). Os elastômeros podem ser de origem natural ou sintética, e de forma geral, são utilizados com outros componentes (VISCONTE *et al.*, 2001).

A borracha natural (NR) é proveniente da coagulação do látex de determinadas espécies de seringueiras, sendo a principal a *Hevea Brasiliensis*. A NR proveniente do látex apresenta melhor qualidade, porém na busca de melhores propriedades no produto final se faz necessário à combinação com elastômeros sintéticos (DALL'ANTONIA *et al.*, 2006; COELHO JR *et al.*, 2009; BARRERA; CORNISH, 2016).

A combinação de elastômeros com outros componentes que integram a formulação elastomérica tem por objetivo melhorar as propriedades e o processamento deste, além de diminuir o custo do produto final. A formulação elastomérica engloba mais de 10 componentes, destes, os principais são: elastômeros, cargas, auxiliares de processo, agentes de proteção, pigmentos, odorantes, expansores, aceleradores e ativadores de vulcanização (COSTA *et al.*, 2003a; COELHO *et al.*, 2011; MUSTO *et al.*, 2013).

No processo de vulcanização tem-se a formação de ligações cruzadas a partir do emprego do enxofre. A vulcanização é um processo químico, iniciado quando adicionado energia ao sistema. As ligações cruzadas ocorrem entre os sítios reativos da cadeia polimérica, em que o enxofre reage com as insaturações da cadeia (JOSHI *et al.*, 2015). A rede tridimensional formada pelas ligações cruzadas faz com que o composto elastomérico apresente melhores propriedades mecânicas e resistência à degradação pelo calor, luz e intempéries. A utilização de aceleradores e ativadores promove aumento na velocidade de vulcanização tendo por consequência a redução do tempo de reticulação da mesma (COSTA *et al.*, 2003a; FORTE; BRITO; GHELLER JR., 2009).

Os ativadores de vulcanização se combinam com os aceleradores, fazendo com que o sistema de aceleração seja mais eficaz. Os ativadores geralmente são constituídos de um óxido metálico na proporção de até 5 partes por cem de borracha (phr) e um ácido graxo na proporção de 0,5 a 3 phr (GRISON; BECKER; SARTORI, 2010). O óxido de zinco (ZnO) e o ácido esteárico são os ativadores mais utilizados no processo de vulcanização. O ZnO e o ácido esteárico formam complexos de estearato de zinco que contribuem para a melhora da cinética da reação com o enxofre. O estearato de zinco pode ser utilizado como substituinte de

ZnO e o ácido esteárico, porém com maior custo (HENNING, 2007; SANTOS *et al.*, 2009; HELALY *et al.*, 2011).

A liberação do zinco (Zn) para o meio ambiente pode se dar durante a produção, descarte e reciclagem dos produtos elastoméricos (HEIDEMAN *et al.*, 2006). Portanto, avaliar a redução dos teores de ZnO em compostos elastoméricos é de interesse científico e tecnológico pelo efeito prejudicial do Zn nos organismos aquáticos, resultado do descarte inadequado de pneus e outros artefatos elastoméricos (PYSKLO *et al.*, 2006).

O Zn é um metal encontrado facilmente no meio ambiente, porém, quantidades que excedam o limite seguro que um organismo tem a capacidade de absorver e eliminar faz com que ocorra um desequilíbrio no meio ambiente. Segundo a Diretiva Europeia 2004/73/CE o Zn é classificado como perigoso e tóxico para organismos aquáticos com efeitos duradouros (KADLCAK *et al.*, 2011).

Considerando os aspectos destacados com relação ao meio ambiente e ao descarte de artefatos elastoméricos, alguns estudos propõem a redução dos teores de ZnO e os níveis de Zn nos compostos elastoméricos (HEIDEMAN, 2004; HENNING, 2007). Esses estudos utilizam carboxilatos de zinco alternativos, ativadores baseados em outros metais e novos ativadores que não utilizam metais pesados. Heideman (2004) estudou a redução nos níveis do ZnO pelo emprego de complexos de Zn em diferentes polímeros, onde os resultados foram similares ao sistema tradicional de cura e evidenciou que estes complexos de Zn auxiliaram a formação das ligações cruzadas. O autor também estudou o emprego do estearato de zinco, porém devido ao teor de Zn no estearato de zinco ser menor que no ZnO, a formação das ligações cruzadas não foi efetiva. Henning (2007) utilizou o emprego de monometacrilato de zinco como ativador de vulcanização em diferentes polímeros. Neste caso, quando em comparação aos compostos com ZnO, o monometacrilato de zinco favoreceu a formação das densidades de ligações cruzadas e com isso ocorreu uma melhora nas propriedades mecânicas dos compostos, além de diminuir a concentração molar de Zn entre 50 e 80 % (massa/massa).

No sistema de vulcanização, os ativadores exercem função importante e podem influenciar na reação com ZnO e por consequência, na liberação do Zn. O estudo de Moresco *et al* (2016), utilizando Zn orgânico, resultou em um composto com menor teor de Zn e ao mesmo tempo mais reativo. Essa reatividade efetivou uma redução de 75 % no teor de Zn nos compostos.

Diante do apresentado, este estudo se propôs avaliar a ação de diferentes ativadores de vulcanização, como ácidos ftálico e tereftálico, em comparação e substituição ao ácido esteárico na reação química com ZnO, bem como a redução do ZnO, em compostos à base de

NR, buscando determinar as propriedades reométricas, mecânicas e térmicas. Também será avaliada as propriedades mecânicas antes e após envelhecimento termo-oxidativo dos compostos. Determinar a liberação do Zn dos compostos antes da vulcanização e após vulcanização e após envelhecimento acelerado ao calor por 14 dias.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar sistemas alternativos de ativadores na vulcanização de compostos elastoméricos à base de NR, com relação à eficiência e redução dos teores de ZnO e substituição do ácido esteárico, em comparação aos sistemas de ativação tradicionalmente utilizados.

2.2 Objetivos específicos

Buscando atender ao objetivo geral, os objetivos específicos, a seguir listados, devem ser realizados.

- avaliar a influência de diferentes teores (0, 1, 3 e 5 phr) de ZnO em reação com ácido ftálico e tereftálico nas propriedades reométricas, mecânicas, químicas e térmicas dos compostos elastoméricos em comparação ao composto utilizando o método tradicional de ativação;
- determinar a atuação do sistema de ativação proposto em relação às propriedades dos compostos após envelhecimento termo-oxidativo de 7 e 14 dias, em contraposição ao composto utilizando o método de ativação tradicional;
- analisar a quantidade de Zn do extrato lixiviado (NBR10005-04) por absorção atômica dos compostos com os diferentes ativadores de vulcanização desde a pré-mistura não vulcanizada, o composto vulcanizado e o envelhecido.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Composições elastoméricas

Os elastômeros integram um grupo de materiais que juntamente com os metais, fibras, madeira, polímeros e vidros são conhecidos como materiais de engenharia (COSTA *et al.*, 2003a). A ampla utilização dos elastômeros se deve a suas propriedades de elasticidade, resistência à abrasão e resistência à corrosão (CARLI *et al.*, 2009).

De um modo geral, uma combinação de dois ou mais tipos de elastômeros é utilizada para desenvolver novos materiais que possam suprir a deficiência de propriedades do elastômero puro, bem como melhorar o processamento e/ou baixar o custo. Porém para se obter as propriedades deve-se levar em consideração o sistema de vulcanização e a compatibilidade dos elastômeros e seus componentes (VISCONTE *et al.*, 2001; ALCANTRA *et al.*, 2004; CASTRO, *et al.*, 2007, ABREU JR *et al.*, 2010).

Composições elastoméricas são constituídas de diferentes componentes que farão com que algumas propriedades específicas do elastômero sejam alteradas. A escolha desses componentes se baseia nas propriedades desejadas e exigidas para o produto final (VISCONTE *et al.*, 2001; SIQUEIRA *et al.*, 2001).

A formulação de um composto elastomérico pode conter mais de 10 componentes, e cada um, após a vulcanização, tem influência nas propriedades, processabilidade e custo do produto final. Os componentes que integram a formulação elastomérica podem ser: elastômeros, cargas, auxiliares de processo, agentes de proteção, pigmentos, odorantes, expansores, aceleradores e ativadores de vulcanização, entre outros (MUSTO *et al.*, 2013). Os componentes que integram uma formulação podem ser classificados como:

- elastômeros: escolhido pelas propriedades que serão exigidas no produto, entre elas resistência a solventes, ao ozônio e aos produtos químicos;
- agentes de vulcanização: promovem a formação das ligações cruzadas entre as macromoléculas dos elastômeros. São os responsáveis pela transformação do estado plástico para o elástico dos elastômeros e podem ser classificados em enxofre, doadores de enxofre e agentes não sulfurosos;
- peptizantes e plastificantes: tem a função de catalisar a quebra das macromoléculas do elastômero e tem como objetivo reduzir a viscosidade, auxiliando na incorporação dos demais componentes;

- aceleradores: são substâncias que quando adicionadas a composição elastomérica, controlam a reação de forma a obter um índice de reticulação, levando em consideração o tempo e temperatura necessária e conseqüentemente melhorando as propriedades físicas e mecânicas. Eles são classificados de acordo com a velocidade de vulcanização (ROCHA; LOVISON; PIEROZAN, 2003). Os aceleradores orgânicos foram descobertos em 1900. Essa descoberta trouxe vantagens para o processo de vulcanização, pois foi possível a utilização de menores tempos de reação e temperaturas mais baixas. Isso fez com que o elastômero não fosse submetido a condições drásticas, minimizando a possibilidade de degradação térmica e oxidativa (COSTA *et al.*, 2003a);

- ativadores: auxiliam a ação dos aceleradores, fazendo com que o sistema de aceleração seja mais efetivo (ROCHA; LOVISON; PIEROZAN, 2003). O ZnO foi descoberto no mesmo período que os aceleradores orgânicos (1900), ficando conhecido por potencializar a ação dos aceleradores. A utilização do ZnO em compostos elastoméricos é imprescindível, bem como o ácido esteárico que é chamado de coativador;

- retardantes: foram incorporados nos compostos elastoméricos em 1968 com a finalidade de inibir a vulcanização prematura, desta forma, houve o controle da pré-reticulação sem interferir na velocidade da mesma (COSTA *et al.*, 2003a);

- auxiliares de processo: favorecem o processamento dos elastômeros, facilitando a incorporação dos outros componentes na mistura, reduzindo o tempo de processo, economizando energia e melhorando a qualidade do composto sem modificar significativamente as propriedades físicas (ROCHA; LOVISON; PIEROZAN, 2003);

- cargas: as cargas são incorporadas em polímeros visando modificar as propriedades mecânicas ou para reduzir custo no produto final, elas são classificadas como cargas inertes ou de enchimento e cargas ativas ou reforçantes. O negro de fumo e a sílica são as cargas comumente utilizadas em compostos elastoméricos. Elas podem ter vários tamanhos de partículas e diferentes formas nos agregados. De forma geral, os compostos elastoméricos reforçados com sílica, apresentam propriedades mecânicas inferiores aos dos compostos reforçados com negro de fumo. Isso acontece porque o negro de fumo interage com o enxofre durante a vulcanização, formando ligações de enxofre que se ligarão as cadeias do elastômero e que, por fim proporcionará a interação entre o negro de fumo e o elastômero (RANNEY; PAGANO, 1971; WAGNER, 1974; ROCHA; LOVISON; PIEROZAN, 2003).

3.2 Borracha natural

A borracha natural (NR) é a matéria-prima proveniente da coagulação do látex, podendo ser originária de 2.500 espécies de seringueiras. Comercialmente a NR mais utilizada é a produzida a partir do látex proveniente da *Hevea Brasiliensis* por ser considerada de melhor qualidade (DALL'ANTONIA *et al.*, 2006; COELHO JR *et al.*, 2009; BARRERA; CORNISH, 2016).

A NR é utilizada na indústria pneumática, na produção de pneus de ônibus, caminhões e aviões, onde propriedades específicas são necessárias, e que os elastômeros sintéticos não oferecem, em autopeças e produtos bélicos e na produção de biomateriais (DALL'ANTONIA *et al.*, 2006; COELHO JR *et al.*, 2009; NOGUEIRA *et al.*, 2015).

O látex da NR apresenta atrativas propriedades como flexibilidade, elasticidade, proteção antivírus, além de ser biodegradável quando não vulcanizada (NORHAZARIAH *et al.*, 2016). Pode apresentar composição variável por ser um produto natural, porém sua composição típica pode apresentar aproximadamente 36 % de teor de sólidos, substâncias protéicas e resinosas dentre 1,0 e 1,5 %, menos de 1,0 % de cinzas, açúcares na quantidade de 1 % e aproximadamente 60% de água (BRYDSON, 1988).

A NR apresenta cadeias de hidrocarbonetos insaturados de forma regular, densidade de $0,92 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e temperatura de transição vítrea de $-72 \text{ }^\circ\text{C}$, baixa cristalinidade por apresentar cadeia ramificada, apresenta unidades isoméricas do tipo *cis*-1,4 e configuração do tipo cabeça-cauda (MANO; MENDES, 1999; CANEVAROLO JR., 2002; DALL'ANTONIA *et al.*, 2006; COELHO *et al.*, 2011). A Figura 1 representa o mero da NR.

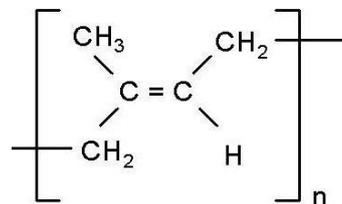


Figura 1 - Estrutura química do mero da NR.
Fonte: Mano e Mendes (1999)

A NR apresenta excelentes propriedades mecânicas tais como alta resistência à tração e ao rasgamento, e propriedades dinâmicas como, por exemplo, maleabilidade em baixas temperaturas quando comparada a outros elastômeros. É um dos elastômeros mais utilizados

no mundo por ser considerado menos prejudicial ao ambiente quando em comparação aos elastômeros sintéticos (ESCÓCIO *et al.*, 2003; BARRERA; CORNISH, 2016). Os elastômeros sintéticos competem com a NR pelo custo e sua disponibilidade, além de apresentarem algumas propriedades mais atrativas quando em comparação a NR (ESCÓCIO *et al.*, 2003). Por exemplo, o copolímero de butadieno e estireno (SBR) apresenta boa resistência ao envelhecimento e a água do mar, bem como, resistência à abrasão, baixo custo e é o mais utilizado em aplicações que não necessitam desempenho específico (VISCONTE, *et al.*, 2001; SILVA; ARAÚJO; MELO., 2012). A borracha nitrílica (NBR) apresenta excelente resistência ao óleo e à abrasão. Quando misturada com o termopolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), considerado um elastômero de baixo índice de insaturações, é uma forma mais atrativa para o desenvolvimento de materiais mais resistente a ação do calor, do ozônio e do oxigênio (OLIVEIRA; SOARES, 2002).

O consumo mundial de NR, no ano de 2014, passou dos 12 milhões de toneladas, isso representa um aumento de quase 7 % do consumo do ano anterior. Esse consumo tende a crescer principalmente em países com economia emergentes como Brasil, Índia e China (RAJAN *et al.*, 2006; BARRERA; CORNISH, 2016).

3.3 Vulcanização de elastômeros

A vulcanização, ou seja, a formação de ligações cruzadas a partir do enxofre é o processo mais antigo desenvolvido da indústria de elastômeros. Sua descoberta, em 1839, é atribuída a Charles Goodyear nos Estados Unidos e em 1943, a Thomas Hancock, na Inglaterra (MUSTO *et al.*, 2013; COSTA *et al.*, 2003a).

A vulcanização é um processo químico utilizado para melhorar as propriedades dos elastômeros. A vulcanização inicia com o fornecimento de calor para um composto, formado por elastômero(s) e outros componentes, como ativadores, enxofre e aceleradores. O enxofre promove as ligações cruzadas entre as cadeias restringindo seu movimento (Figura 2). A restrição do movimento das cadeias do elastômero, obtida após a vulcanização, faz com que o composto elastomérico tenha suas propriedades características (JOSHI *et al.*, 2015).

Os elastômeros mais utilizados são os que possuem um sítio dieno para a formação de ligações cruzadas, por exemplo, a NR, o SBR e o BR, entre outros.

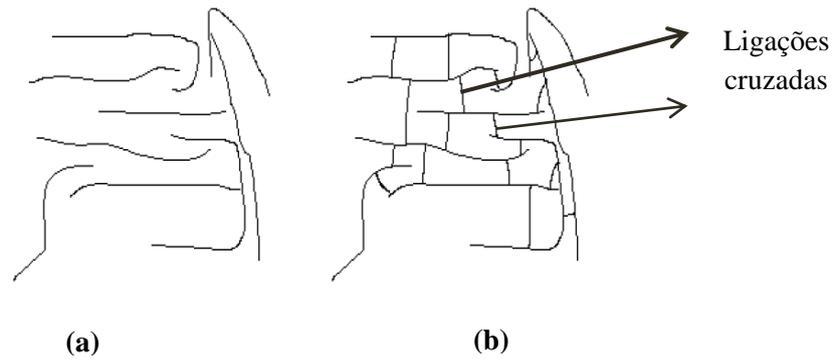


Figura 2 – Formação de ligações cruzadas (a) antes e (b) depois da vulcanização.
Fonte: Joshi *et al.* (2015)

Para os exemplos de elastômeros citados, geralmente utiliza-se enxofre como agente de formação das ligações cruzadas devido à insaturações na cadeia elastomérica, além disso, se faz necessário o uso de ZnO, um ácido graxo, como ativador e um acelerador orgânico (HERTZ JR, 1984).

No processo de vulcanização, se o número de ligações cruzadas for eficiente, o produto final adquire uma forma flexível e elástica. A rede tridimensional formada pela formação das ligações cruzadas fará com que o composto elastomérico tenha um acréscimo nas suas propriedades mecânicas, bem como a resistência à degradação que pode ser promovida pela ação de calor, de luz e intempéries. Quanto maior o número de ligações cruzadas, melhor a resistência à deformação do elastômero. A utilização de aceleradores e ativadores faz com que ocorra aumento na velocidade de vulcanização (COSTA *et al.*, 2003a; FORTE; BRITO; GHELLER JR., 2009).

A Figura 3 apresenta a rota geral do processo de vulcanização com aceleradores e enxofre (COSTA *et al.*, 2003a).

A interação entre o acelerador e o ativador, com a presença do Zn, faz com que o complexo ativo do acelerador seja formado. O complexo formado reage com o enxofre, por meio do anel S₈, formando um agente sulfurante. Esse agente sulfurante reage com as cadeias do elastômero a fim de formar um precursor de ligações cruzadas. O precursor é um polissulfeto que está ligado a um fragmento da molécula do acelerador. Ligações cruzadas polissulfídicas são formadas mediante a presença deste precursor. Quando a eficiência da formação de ligações cruzadas diminui devido a reações laterais, a formação de sulfetos cíclicos, dienos conjugados e grupos monossulfídicos são observados. A formação destas espécies não contribui para a formação das ligações cruzadas. Por fim, a rede de ligação

cruzada inicialmente formada sofre maturação, levando a diminuição no comprimento das ligações cruzadas (COSTA *et al.*, 2003a).

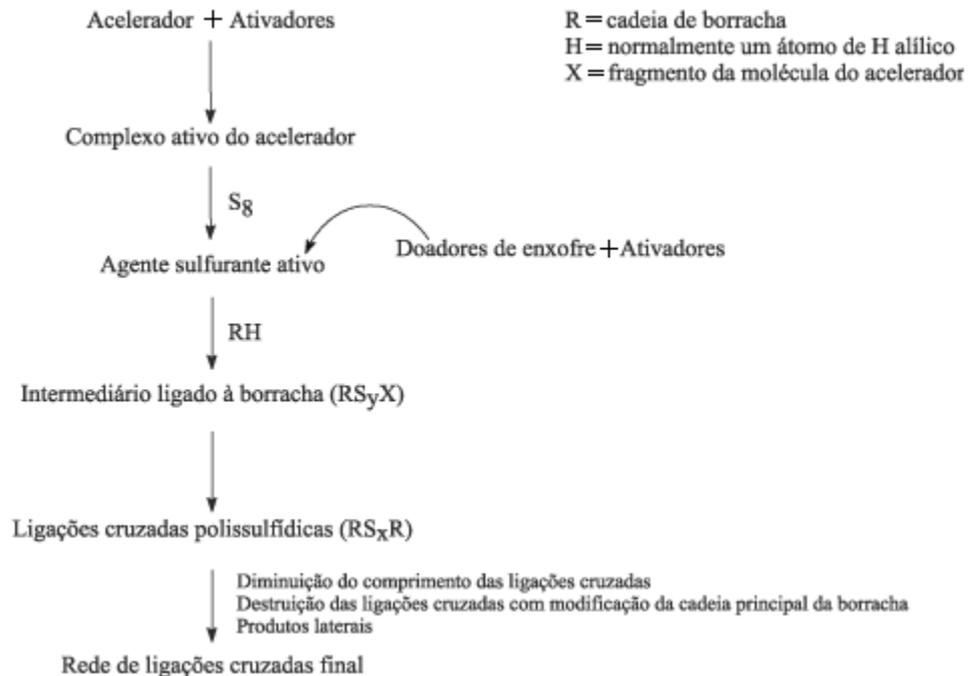


Figura 3 – Rota geral do processo de vulcanização.
 Fonte: Costa *et al.* (2003a)

O sistema de vulcanização com enxofre, sem a utilização de aceleradores, pode levar horas para a reticulação e isso pode inviabilizar os processos de vulcanização nas indústrias. A adição dos aceleradores reduz o tempo de vulcanização de horas para minutos (AKIBA; HASHIM, 1997).

O processo de vulcanização tem grande importância do ponto de vista tecnológico e econômico, pois é ele que afeta as propriedades mecânicas e a resistência ao envelhecimento dos elastômeros, e permite a produção de artefatos em tempos menores. Os parâmetros processuais da cinética das reações durante a vulcanização podem ser obtidos por ensaios reométricos (SIRQUEIRA; SOARES, 2006). A representação de uma típica curva reométrica encontra-se na Figura 4.

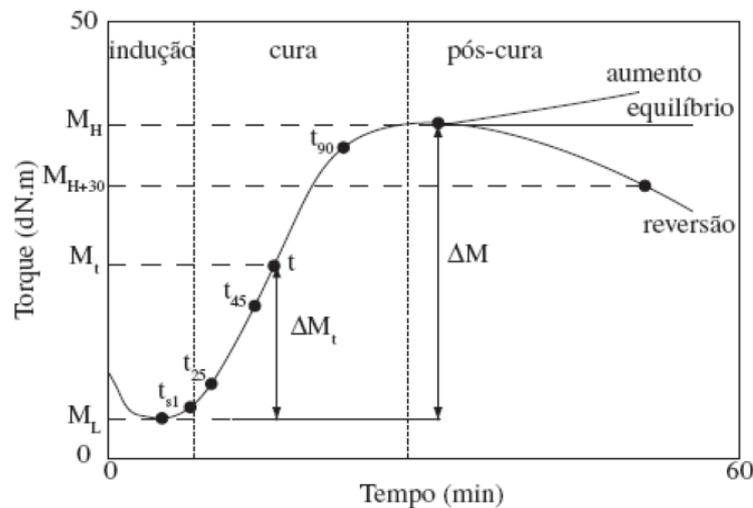


Figura 4 - Representação de uma curva reométrica: torque *versus* tempo.
Fonte: Sirqueira e Soares (2006)

Na primeira região (período de indução) ocorre a maioria das reações envolvendo os aceleradores, nesta região é possível obter o tempo de segurança do processo (t_{s1}) que é o tempo no qual se inicia o processo de vulcanização. Na segunda região há a formação da estrutura reticulada, nesta região ocorre o tempo ótimo de vulcanização (t_{90}), que é o tempo necessário para que se atinja 90 % do torque máximo na curva reométrica. E na terceira região acontece à maturação das reticulações, nesta etapa pode ocorrer o processo de degradação das ligações cruzadas (reversão), o equilíbrio ou uma segunda vulcanização, porém com menor velocidade. Com relação ao torque, o torque mínimo (M_L) está relacionado com a viscosidade do composto na temperatura de realização do ensaio. A dispersão da carga e a interação da mesma com o polímero podem ter influência nesta região. O torque máximo (M_H) está relacionado à formação de ligações cruzadas na temperatura de vulcanização e, o ΔM (diferença entre M_L e o M_H) relaciona a influência que a carga tem sobre a capacidade de reticulação do composto, indica indiretamente a densidade das ligações cruzadas (SIRQUEIRA; SOARES, 2006; ZANCHET *et al.*, 2007).

3.3.1 Ativadores de vulcanização

Os ativadores de vulcanização têm a função de efetivar o sistema de aceleração. Geralmente consistem de um óxido metálico na proporção de até 5 phr e um ácido graxo na proporção de 0,5 a 3 phr (GRISON; BECKER; SARTORI, 2010).

O ZnO e o ácido esteárico são os ativadores mais utilizados no processo de vulcanização. O ácido esteárico e o ZnO, na presença de calor, reagem entre si formando um sal, o estearato de zinco (Figura 5). O estearato de zinco pode formar complexos com os aceleradores orgânicos, promovendo, durante a vulcanização, uma satisfatória rede de ligações cruzadas, melhorando a cinética da reação com enxofre (HENNING, 2007; SANTOS *et al.*, 2009).

O estearato de zinco é um sal orgânico, insolúvel em água e em solventes pouco polares. É considerado, na indústria elastomérica e polimérica, como agente desmoldante e lubrificante (COSTA *et al.*, 2003a; HELALY *et al.*, 2011).

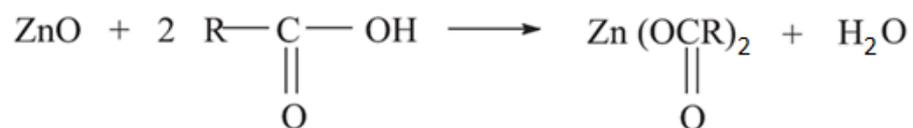


Figura 5 – Reação entre ácido esteárico e ZnO dando origem ao estearato de zinco.
Fonte: Costa *et al* (2003b)

A redução do ZnO em compostos elastoméricos tornou-se um assunto de interesse tecnológico devido ao efeito prejudicial do Zn aos organismos aquáticos (PYSKLO *et al.*, 2006). A liberação do Zn para o meio ambiente pode se dar durante a produção, a eliminação e reciclagem dos produtos elastoméricos, porém é importante reduzir os níveis baixos de ZnO nas formulações elastoméricas, não só para a proteção ambiental, mas também por razões econômicas (HEIDEMAN *et al.*, 2006).

O aumento do número de veículos nas estradas dos países em desenvolvimento e em fase de industrialização geram milhões de pneus usados a cada ano. Cerca de 1,4 bilhões de pneus são vendidos em todo o mundo por ano, e por consequência muitos chegam à categoria do final de vida (*End of Life Tyre*). Segundo resultados de uma pesquisa realizada em 2008 são gerados aproximadamente 900 milhões de pneus no final de vida em todo o mundo, estes muitas vezes são depositados em aterros que acabam contaminando o solo, as águas subterrâneas e superficiais. Esses pneus podem representar ameaças à saúde pública, bem como risco de incêndios com a liberação de gases tóxicos na atmosfera (PRESTI, 2013; MANDAL *et al.*, 2014; MANGILI *et al.*, 2015).

O Zn é um metal encontrado abundantemente no meio ambiente e é essencial aos organismos, porém, quantidades que excedam o limite seguro para os organismos aquáticos

ocasionam problemas ambientais graves. Para o limite aceitável é levado em consideração a capacidade que um organismo aquático tem de absorver e eliminar o Zn do organismo, mantendo um nível seguro. Por isso, concentrações baixas ou altas de Zn no ambiente, podem levar a efeitos indesejados, como por exemplo, retardo de crescimento de plantas aquáticas e em peixes problemas nas guelras que causam asfixia (KADLCAK *et al.*, 2011).

Apesar de o Zn ser um dos metais pesados menos prejudiciais, a Diretiva Europeia 2004/73/CE, prevê que a redução do Zn no meio ambiente é de extrema importância (KADLCAK *et al.*, 2011). Segundo a Diretiva Europeia 2004/73/C o Zn é classificado como: perigoso ao meio ambiente e tóxico para organismos aquáticos, podendo causar efeitos duradouros no ambiente aquático.

A preocupação com assuntos relacionados ao meio ambiente faz com que haja um aumento na procura por produtos que causem impactos mínimos ao mesmo (HEIDEMAN *et al.*, 2006).

Alguns estudos buscam a redução do teor de ZnO e os níveis de Zn nos compostos elastoméricos. Estudos para essa redução incluem a utilização de carboxilatos de zinco alternativos, nanopartículas de ZnO, complexos de ZnO, ativadores baseados em outros metais e novos ativadores que não utilizam metais pesados. De modo geral, esses estudos não tem surtido o efeito desejado sobre a substituição do ZnO (HENNING, 2007; GUJEL *et al.*, 2014a).

Heideman (2004) estudou a redução nos níveis do ZnO durante a vulcanização de compostos elastoméricos à base do termopolímero de etileno, propileno, dieno (EPDM) e SBR com enxofre. O autor estudou formas de desenvolver novos ativadores contendo apenas traços de Zn, mas que apresentasse a mesma eficiência durante a vulcanização. Os complexos de Zn estudados apresentaram resultados similares ao sistema de vulcanização tradicionalmente utilizado, sem prejudicar o processo de vulcanização e aumentando a densidade das ligações do composto elastomérico com metade da quantidade de Zn em sua composição. O autor ainda estudou a utilização do estearato de zinco em substituição ao ZnO e o ácido esteárico, porém, a formação das ligações cruzadas não foi efetiva, comprometendo a vulcanização. A utilização de 10 phr de estearato de zinco apresentou a mesma quantidade de Zn encontrada em 1 phr de ZnO, logo, 1 phr de ZnO não foi suficiente para a formação de ligações cruzadas eficazes para a vulcanização.

Como o ZnO, o ácido esteárico é um componente importante na vulcanização elastomérica, pois é ele que conjunto com ZnO promove uma eficiente rede de ligações cruzadas, e efetivam a ação dos aceleradores (SANTOS *et al.*, 2009; HENNING, 2007). A

substituição do ácido esteárico nas formulações elastoméricas não tem sido tema de muitos estudos uma vez que é um componente de origem animal de baixo custo, e juntamente com o ZnO forma um sal estável (HELAY *et al.*, 2011).

Moresco *et al.* (2016) avaliaram a utilização de um Zn orgânico em comparação ao ZnO tradicional em compostos elastoméricos à base de NR. O Zn orgânico apresentou em sua composição um teor de 33 % de Zn enquanto que o ZnO apresentou 80 % de Zn. Mesmo com menor teor de Zn na composição, os autores concluíram que o Zn orgânico é mais reativo, devido à ressonância da carga negativa do ânion carboxilato e as ligações π do anel aromático, essa ressonância torna o Zn mais ativo durante a vulcanização. Essa reatividade efetivou a utilização de 3 phr de Zn orgânico, obtendo resultados semelhantes quando comparados ao composto padrão contendo teor de 5 phr de ZnO, com uma redução de aproximadamente 75 % no teor de Zn empregado nas formulações.

A utilização de monometacrilato de zinco foi estudada por Henning (2007) como ativador de vulcanização com o emprego de enxofre. O monometacrilato de zinco (teor de 2, 5, 7,5 e 10 phr) foi utilizado em comparação ao ZnO em compostos elastoméricos. Para todas as variações de phr houve um aumento nas densidades de ligações cruzadas favorecendo a resistência à tração e os módulos a 100 % e a 300 %. Com a utilização do teor de 5 phr de monometacrilato de zinco a densidade de ligações cruzadas encontrada foi de $9,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, enquanto que para o mesmo phr de ZnO encontrou-se um resultado de $7,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$. Com a utilização do monometacrilato de zinco houve uma redução na concentração molar de Zn (mols de Zn por cada 100 g de polímero) entre 50 a 80 % nas formulações estudadas.

Helaly *et al.* (2011) utilizaram a síntese de obtenção do estearato de zinco em duas etapas para utilizar na formulação de NR com e sem a presença de cargas. Inicialmente o estearato de sódio foi precipitado a partir do ácido esteárico e o hidróxido de sódio por neutralização, enquanto que no segundo passo, o ácido esteárico foi precipitado utilizando o sulfato de zinco. O estearato de zinco resultante foi lavado com água quente para a remoção dos sais solúveis em água e na sequência foi centrifugado e seco. No estudo realizado pelos autores, o estearato de zinco obteve um aumento nas propriedades de módulo a 100 % e 200 % de alongamento, tensão de ruptura e alongamento na ruptura. Outro resultado importante foi o aumento do tempo de pré-vulcanização e o tempo de vulcanização com o acréscimo da concentração de estearato de zinco nas formulações. Desta forma, os autores, comprovaram que o estearato de zinco pode ser utilizado em substituição ao ZnO e o ácido esteárico com ou sem a presença de cargas na formulação em elastômeros.

O ácido benzenodióico apresenta três isômeros, o ácido ftálico, ácido isoftálico e o ácido tereftálico, e esses passam a ser uma alternativa na substituição do ácido esteárico conforme estudo realizado por Moresco *et al* (2016). O ácido ftálico (ácido benzeno-1,2-dióico) apresenta ponto de fusão de 231 °C é solúvel em álcool e pouco solúvel em água e éter. O ácido isoftálico (ácido benzeno-1,3-dióico) possui ponto de fusão de 347 °C, baixa solubilidade em água, ácido acético e álcool, contudo este ácido é utilizado na indústria de polímeros. O ácido tereftálico (ácido benzeno-1,4-dióico) apresenta ponto de fusão de 300 °C é utilizado na produção de resinas, produção de poli(tereftalato de etileno) (PET), indústria de corantes, perfumes, medicamentos, entre outros. Os três isômeros são obtidos pela oxidação catalítica dos xilenos correspondentes (SEYMOR; CARRAHER JR, 2002). A Figura 6 representa a estrutura química dos três isômeros do ácido benzenodióico.

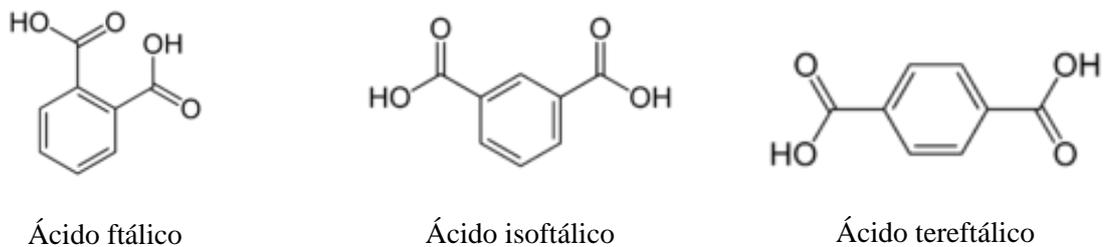


Figura 6 – Estrutura dos isômeros do ácido benzenodióico.
Fonte: Seymor e Carraher JR (2002)

3.4 Degradação da borracha natural

Os compostos elastoméricos à base de NR apresentam boa resistência à tração, boa flexibilidade e boa elasticidade, porém essas propriedades são diretamente afetadas quando o composto permanece em contato com oxigênio e principalmente em temperaturas elevadas (BELL *et al.*, 1966).

O envelhecimento em materiais elastoméricos está relacionado com reticulação que resulta em uma estrutura reticulada e com a cisão molecular que gera cadeias menores e maior quantidade de cadeia terminais (GARBARCZYK *et al.*, 2002). Expondo elastômeros diênicos a fenômenos que podem causar envelhecimentos, tais como calor, intempéries, radiações, entre outros, resultam em dois fenômenos principais: reticulação e cisão de cadeia. O mecanismo da Figura 7 exemplifica as duas reações básicas de modificação da estrutura química do elastômero (LUCAS *et al.*, 2002).

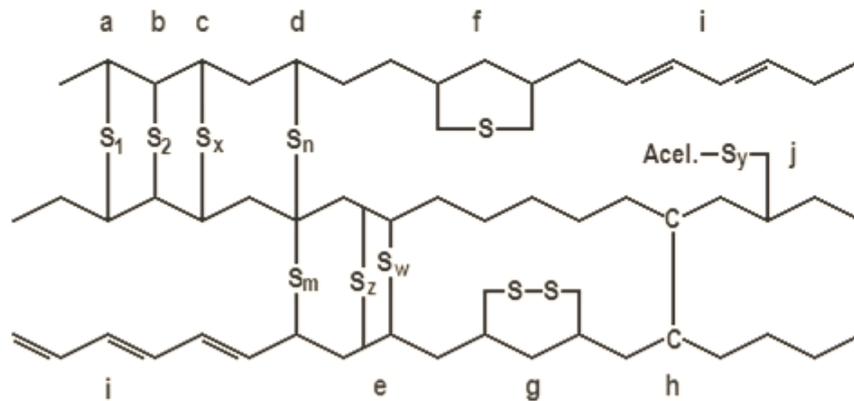


Figura 8 – Ligações com enxofre durante vulcanização da NR

(a) ligações monossulfídicas, (b) ligações dissulfídicas, (c) ligações polissulfídicas ($x \geq 3$), (d) ligações polissulfídicas, que ligam duas macromoléculas de borracha, (e) ligações polissulfídicas vizinhas, (f) e (g) ligações sulfídicas cíclicas, (h) ligações carbono-carbono, (i) fragmentos da macromolécula de borracha e (j) ligações polissulfídicas com fragmentos de acelerador de vulcanização.

Fonte: Adaptado de Blackman; McCall (1970)

3.5 Controle do Zn de compostos elastoméricos

Milhões de pneus são descartados anualmente em todo o mundo, e apesar de projetados para serem duráveis e quimicamente estáveis, a preocupação está no descarte desses artefatos em aterros. Quando esses pneus são triturados para servirem como componentes para a produção de asfaltos, acabam liberando substâncias tóxicas para águas superficiais e/ou subterrâneas durante os períodos de chuva. Outras formas de contaminações estão nos efluentes dos fabricantes dos artefatos, na utilização de barreiras, como diques, em mares e também como para-lamas de barcos (DAY *et al.*, 1993; GUALTIERI *et al.*, 2005).

A lixiviação consiste em tratar o material sólido com uma solução lixiviante adequada. Essa técnica permite obter uma solução contendo o metal a ser extraído, na forma iônica, separando-o do material sólido testado. Os metais do lixiviado podem ser separados, purificados e recuperados por técnicas como a extração com solventes, precipitação, entre outros. O grau de eficiência da lixiviação depende de vários fatores, entre eles, o mais importante é a sua capacidade de dissolver o metal desejado (PEDROSA, 2013).

Segundo Van der Sloot e Dijkstra (2004) o pH tem grande influência na liberação de contaminantes com solubilidade controlada, por isso, os resultados de metais como o Zn são diretamente ligados ao pH da solução. Na Figura 9 está apresentado o comportamento de alguns metais (níquel, cobre, zinco, cádmio, chumbo, alumínio e ferro) frente ao pH utilizado no processo de lixiviação.

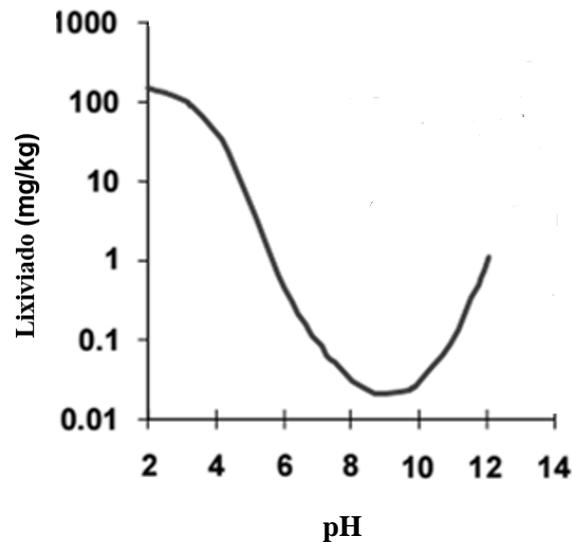


Figura 9 – Relação entre o pH do extrato lixiviante e a quantidade lixiviada ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) dos metais níquel, cobre, zinco, cádmio, chumbo, alumínio e ferro.
Fonte: Van der Sloot e Dijkstra (2004)

Outro fato que deve ser considerado é a lixiviação de forma natural que pode ocorrer por meio da rodagem dos pneus no asfalto (liberação de partículas com menor granulometria), uso de pneus para ancoradouros de navios (pneus em contato direto com a água salgada), a utilização de pó de borracha na produção do asfalto (partículas com menor granulometria), entre outros, facilitam a liberação do Zn para o meio ambiente. A água da chuva apresenta pH de 5,6, pH esse superior ao utilizado em alguns ensaios de lixiviação com emprego de ácidos (VERSCHOOR, 2007).

Gualtieri *et al.* (2005) utilizaram a lixiviação para mensurar a toxicidade de resíduos de pneus no meio ambiente. Os autores analisaram o eluato obtido em laboratório, em condições controladas (procedimento A), e o obtido em condições similares ao encontrado no meio ambiente (procedimento B). Estes lixiviados foram testados em *Raphidocelis subcapitata* (alga), *Daphnia magna* (alga) e embriões em desenvolvimento de *Xenopus laevis* (sapo) a fim de mensurar essa toxicidade nos seres aquáticos. Para o lixiviado do procedimento A, foi possível perceber que quanto menor o pH, maior a liberação de Zn no lixiviado. Para uma amostra de $50\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de resíduos foi obtido um lixiviado com $44,7\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Zn, quando em $\text{pH} = 3$. Quando as amostras contendo $50\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e $100\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ permaneceram por 10 dias em solução com $\text{pH} = 3$, foi obtido uma maior quantidade de Zn no lixiviado nas amostras de $50\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ do que nas amostras com $100\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, esse resultado foi explicado pelo aglomeramento das partículas na solução. A composição elastomérica estudada continha 2 %

em massa de ZnO. Com o procedimento B foi possível obter 1,5 % de Zn no lixiviado. Os resultados de ecotoxicidade com as algas e os embriões de sapo mostraram que 50 g·L⁻¹ de amostra eram mais tóxicas do que 100 g·L⁻¹ de amostra, levando a morte de grande parte das espécies testadas. Os autores concluíram que os lixiviados obtidos apresentaram resultados alarmantes para o meio ambiente, pois a lixiviação pode ocorrer de forma natural, por meio do vento e da chuva.

Considerando o referencial teórico apresentado, destaca-se que este estudo buscou avaliar diferentes ativadores de aceleração em comparação e substituição ao ácido esteárico na reação química com ZnO, bem como a redução do ZnO, em compostos com NR. Esta busca tem como princípio a redução e ou substituição dos ativadores de vulcanização considerando questões de caráter econômico, técnico e ambiental. Destaca-se também como diferencial deste estudo, o emprego de uma norma de caracterização de resíduos, a ABNT NBR 10005-04, para monitorar a liberação do Zn dos compostos antes e após a vulcanização, e após envelhecimento termo-oxidativo ao calor por 14 dias.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais e as técnicas utilizadas para a preparação e caracterização das formulações elastoméricas desenvolvidas neste estudo.

4.1 Materiais

As matérias-primas utilizadas no desenvolvimento deste trabalho estão descritas a seguir e foram cedidas pela Borrachas Vipal S.A, localizada em Nova Prata-RS:

- borracha natural do tipo GEB 10 com viscosidade Mooney de 87 ML 1+4 a 100 °C (Borrachas Quirino);
- ácido esteárico oriundo de ácido graxo animal com pureza de 62,0 % (Baerlocher do Brasil);
- óxido de zinco com pureza de 99,5 % e com área superficial entre 4 e 6 m²·g⁻¹ (Votorantin Metais);
- enxofre com teor de óleo entre 0,8 % e 1,2 % (Intercuf);
- acelerador n-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida (CBS) com 96,0 % de pureza (Lanxess);
- ácido ftálico com pureza de 98,0 % e ácido tereftálico com pureza de 98,5 % (Merck);
- tolueno (F. Maia).

4.2 Métodos

Para a melhor apresentação das atividades deste estudo, o mesmo foi dividido em quatro Etapas. As formulações elastoméricas foram desenvolvidas segundo a norma ASTM D3182-89.

Na **Etapa 1**, foram desenvolvidos compostos elastoméricos com teor de 2 phr de ácido esteárico e variações de teor de ZnO (0, 1, 3 e 5 phr) , fixando os teores dos demais componentes.

Na **Etapa 2**, foram desenvolvidos compostos elastoméricos substituindo o ácido esteárico pelo ácido ftálico, utilizando os mesmos teores de ZnO da Etapa 1.

Na **Etapa 3**, foram desenvolvidos compostos elastoméricos substituindo o ácido esteárico pelo ácido tereftálico utilizando os mesmos teores de ZnO da Etapa 1.

Na **Etapa 4**, os compostos não vulcanizados, vulcanizados e envelhecidos após 14 dias, das Etapas 1, 2 e 3 foram submetidos ao ensaio de lixiviação segundo norma ABNT NBR10005-04, buscando determinar os teores de Zn lixiviados.

Na Tabela 1 encontra-se a composição das formulações elastoméricas com a utilização dos diferentes teores de phr de ZnO.

Tabela 1 – Composição das formulações elastoméricas das Etapas 1, 2 e 3

Composto	Matérias-primas (teor em phr ^a)				
	NR ^b	ZnO ^c	ácido	enxofre	CBS ^d
F/CBS/S ^e	100	0	0	2	0,6
FC1/AE/0	100	0	2	2	0,6
F1/AE ^f /1	100	1	2	2	0,6
F1/AE/3	100	3	2	2	0,6
F1/AE/5	100	5	2	2	0,6
FC2/AF ^g /0	100	0	2	2	0,6
F2/AF/1	100	1	2	2	0,6
F2/AF/3	100	3	2	2	0,6
F2/AF/5	100	5	2	2	0,6
FC3/AT ^h /0	100	0	2	2	0,6
F3/AT/1	100	1	2	2	0,6
F3/AT/3	100	3	2	2	0,6
F3/AT/5	100	5	2	2	0,6

^aphr – partes por cem de borracha, ^bNR – borracha natural, ^cZnO – óxido de zinco, ^dCBS – acelerador n-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida, ^eS – enxofre, ^fAE – ácido esteárico, ^gAF – ácido ftálico, ^hAT – ácido tereftálico.

O Quadro 1 apresenta a codificação e a composição dos compostos elastoméricos deste estudo.

Quadro 1 – Codificação e a composição dos compostos elastoméricos das Etapas 1, 2 e 3

Codificação	Composição e descrição das formulações elastoméricas
F/CBS/S	Formulação (F) com acelerador (CBS) e enxofre (S) sem ativadores de aceleração
FC1/AE/0	Formulação controle da Etapa 1 (FC1) com ácido esteárico (AE) e ausência de ZnO
F1/AE/1	Formulação da Etapa 1 (F1) com ácido esteárico (AE) e 1 phr de ZnO
F1/AE/3	Formulação da Etapa 1 (F1) com ácido esteárico (AE) e 3 phr de ZnO
F1/AE/5	Formulação da Etapa 1 (F1) com ácido esteárico (AE) e 5 phr de ZnO
FC2/AF/0	Formulação controle da Etapa 2 (FC2) com ácido ftálico (AF) e ausência de ZnO
F2/AF/1	Formulação da Etapa 2 (F2) com ácido ftálico (AF) e 1 phr de ZnO
F2/AF/3	Formulação da Etapa 2 (F2) com ácido ftálico (AF) e 3 phr de ZnO
F2/AF/5	Formulação da Etapa 2 (F2) com ácido ftálico (AF) e 5 phr de ZnO
FC3/AT/0	Formulação controle da Etapa 3 (FC3) com ácido tereftálico (AT) e ausência de ZnO
F3/AT/1	Formulação da Etapa 3 (F3) com ácido tereftálico (AT) e 1 phr de ZnO
F3/AT/3	Formulação da Etapa 3 (F3) com ácido tereftálico (AT) e 3 phr de ZnO
F3/AT/5	Formulação da Etapa 3 (F3) com ácido tereftálico (AT) e 5 phr de ZnO

4.2.1 Ensaios com as matérias-primas

A NR, o ZnO, o ácido esteárico, o ácido ftálico e o ácido tereftálico foram caracterizados por análise térmica e química. os ensaios foram realizados na empresa Borrachas Vipal S.A.

4.2.1.1 Avaliação dos grupos funcionais

A análise das estruturas químicas foi realizada por meio de espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), via *Attenuated Total Reflectance* (ATR), em um espectrofotômetro Spectrum 100 FTIR, da Marca Perkin Elmer (EUA), com 9 scans na faixa de varredura de 667 a 4000 cm^{-1} .

4.2.1.2 Ensaio das propriedades térmicas

A termogravimetria (TG) foi realizada em um equipamento TGA, modelo Q5000 da marca TA *Instruments* (EUA) na taxa de aquecimento foi de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, na faixa de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, sob fluxo de $25\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de nitrogênio, em cadinho de platina conforme descrito por Carli *et al.* (2011).

A análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi realizada em um equipamento DSC, modelo Q200 da marca TA *Instruments* (EUA) na taxa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sob fluxo de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de nitrogênio, em cadinho de alumínio, conforme descrito por Moresco *et al.* (2016).

4.2.2 Preparação, determinação dos parâmetros reológicos e de vulcanização dos compostos elastoméricos das Etapas 1, 2 e 3

A Figura 10 apresenta, na forma de fluxograma, as operações propostas e realizadas das Etapas 1, 2 e 3.

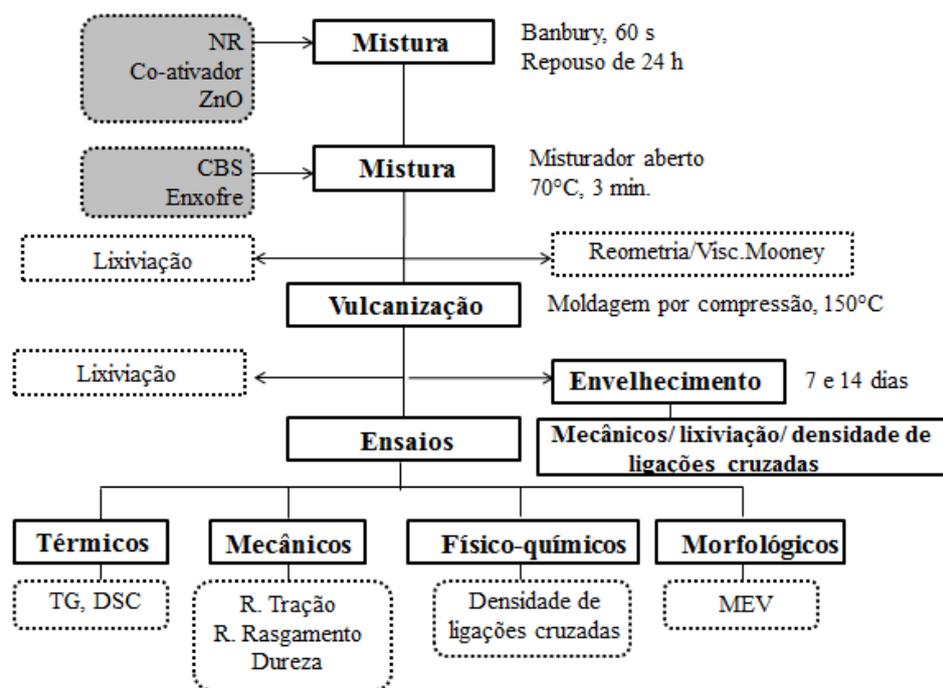


Figura 10 – Sequência das operações das Etapas 1, 2 e 3

O processo de mistura das formulações elastoméricas das Etapas 1, 2 e 3, bem como a obtenção dos parâmetros de vulcanização e a confecção dos corpos de prova forma realizados na empresa Borrachas Vipal S.A.

O desenvolvimento das formulações ocorreu em um misturador interno do tipo *Banbury*, da marca Copé (Brasil), com capacidade de 1,15 kg, velocidade dos rotores de 50 rpm e temperatura de descarga de 125 °C. Inicialmente foi introduzida a NR, ficando no misturador por aproximadamente 60 s, na sequência foram adicionados os ativadores de aceleração (ZnO e ácido) e a mistura foi finalizada com aproximadamente 146 s. Essa etapa foi denominada pré-mistura, ficou em repouso por 24 horas. A formulação F/CBS/S, não teve a adição dos ativadores. A mistura foi realizada no laboratório da empresa Borrachas Vipal/RS/Brasil.

A pré-mistura, após as 24 horas de repouso, foi transferida para um misturador aberto da marca Copé, modelo Lab Mill 350 (Brasil), para a incorporação do sistema de aceleração (enxofre e acelerador). O processo de incorporação do sistema de aceleração foi realizado a uma temperatura aproximada de 70 °C, por 3 minutos com a razão de fricção entre os cilindros de 1:1,25 segundo norma ASTM D3182-89.

Os parâmetros de vulcanização das formulações desenvolvidas nas Etapas 1, 2 e 3 foram avaliados utilizando um reômetro de disco oscilatório Rheometer, modelo MDR 2000 da marca Alpha Technologies (EUA), a temperatura de 150 °C, amplitude de deformação de 1 °C e frequência de 1 Hz, baseado na norma ASTM D5289-12, utilizando uma amostra de 5 a 6 gramas de cada composto.

A viscosidade *Mooney* das formulações das Etapas 1, 2 e 3 foram obtidas a partir do equipamento *Mooney* MV 2000 da marca Alpha Technologies (EUA) a temperatura de 100 °C por 4 minutos, segundo a norma ASTM D1646-07.

Para a confecção dos corpos de prova das Etapas 1, 2 e 3 foi utilizado o t_{90} obtido no ensaio de reometria e os compostos foram moldados por moldagem por compressão adaptada da norma ASTM D3182-89 na forma de placas (150 x150 x 2 mm), em uma prensa hidráulica da marca Copé, modelo Lab Press 215 (Brasil), na temperatura de 150 °C e a pressão de 3,5 MPa.

4.2.3 Ensaios dos compostos elastoméricos das Etapas 1, 2 e 3

4.2.3.1 Análises térmicas

As análises térmicas (TG e DSC) dos compostos elastoméricos das Etapas 1, 2 e 3 seguiram o mesmo procedimento descrito no item 4.2.1.2.

4.2.3.2 Ensaio das propriedades de reticulação

A densidade das ligações cruzadas dos compostos foi determinada a partir do inchamento no equilíbrio com base na Equação 1 de Flory-Rehner (FLORY, 1953).

$$[X] = \frac{-\left[\ln(1 - \nu_r) + \nu_r + \chi \nu_r^2\right]}{V_0 \left(\nu_r^{1/3} - \nu_r / 2\right)} \quad \text{Equação 1}$$

Sendo ν_r é a fração volumétrica da borracha inchada (cm^3), χ é a interação elastômero-solvente (0,39) (HAMED; ZHAO, 1999) e V_0 é o volume molar ($105,91 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) (WEBER *et al.*, 2011).

A densidade de ligações cruzadas foi obtida pela adaptação do experimento utilizado por Khalaf *et al* (2012). Amostras com dimensões de 20 x 20 x 0,2 mm foram submersas em tolueno, ao abrigo da luz e a temperatura de 23 ± 2 °C. A massa das amostras foi registrada antes e após a imersão no solvente, com registros de massa diários, durante 7 a 10 dias, até a estabilização da massa. Imediatamente após a última verificação da massa, as amostras foram colocadas em capela para a evaporação do solvente e retorno das dimensões iniciais. Após, as amostras foram colocadas em estufa a vácuo na temperatura de 60 °C durante aproximadamente 4 horas. As amostras foram avaliadas em triplicata.

4.2.3.3 Ensaio das propriedades mecânicas

O ensaio de dureza dos compostos vulcanizados foi realizado em um durômetro do tipo Shore A da marca Bareiss (Alemanha), segundo norma ASTM 2240-05.

A resistência à tração, o módulo a 300 % e o alongamento na ruptura foram determinados utilizando o equipamento universal de ensaios EMIC, modelo DL-300 (Brasil) segundo a norma ASTM D412-06. Utilizaram-se corpos de prova em forma de halteres, tipo C, célula de carga de 5 kN, com velocidade de separação das garras de $500 \pm 50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Os resultados são referentes à média de 5 corpos de prova com o respectivo desvio padrão.

A resistência ao rasgamento das formulações foi determinada por meio da norma ASTM D624-00 utilizando a célula de carga, velocidade de deformação e o mesmo equipamento do ensaio da resistência à tração. Os corpos de prova utilizados foram do tipo C e os resultados são referentes à média de 5 corpos de prova com o respectivo desvio padrão.

4.2.3.4 Ensaio das propriedades morfológicas

Os compostos elastoméricos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em superfícies de fratura resultantes da fratura criogênica das amostras, após a imersão em nitrogênio líquido. As superfícies de fraturas foram recobertas com uma fina camada de ouro em um *sputtering*. Após as amostras foram analisadas em um microscópio de varredura modelo SSX-550 da marca Shimadzu (Japão).

4.2.3.5 Ensaio das propriedades de envelhecimento termo-oxidativo

Os corpos de prova das Etapas 1, 2 e 3 foram submetidos ao envelhecimento termo-oxidativo em estufa com circulação forçada de ar e os resultados obtidos foram comparados aos das amostras não envelhecidas. O envelhecimento foi realizado em uma estufa da marca Marconi de modelo MA 035 (Brasil). Os corpos de prova foram colocados na estufa à temperatura de 70 °C, conforme descrito na norma ASTM D573-04, durante 7 dias e 14 dias. Após o envelhecimento foram verificadas as propriedades das formulações pelos ensaios de resistência à tração e ao rasgamento, e de densidade de ligações cruzadas.

4.2.3.6 Ensaio dos teores de Zn no extrato lixiviado

Os compostos elastoméricos da Etapa 1, 2 e 3 foram submetidos ao teste de lixiviação, antes e depois da vulcanização e após o envelhecimento termo-oxidativo de 14 dias.

O procedimento foi realizado segundo ABNT NBR10005-04. Amostras com tamanho de partícula ≤ 9 mm foram obtidas com o auxílio de uma tesoura. Em um bequer, as 5 g da amostra foram adicionadas 96,5 mL de água deionizada, após 5 minutos de agitação magnética o pH da solução foi medido. No caso de pH da solução medido ser ≤ 5 , utiliza-se a solução de extração 1, caso o pH > 5 deve-se adicionar a solução 3,5 mL de ácido clorídrico (HCl), aquecer a 50 °C por 10 minutos, aguardar o resfriamento e medir o pH novamente. Se

o pH medido for ≤ 5 , utilizar a solução de extração 1, porém se o pH da solução for > 5 utilizar a solução de extração 2. As soluções de extração 1 e 2 são a seguir descritas:

- para a solução de extração 1 \rightarrow adicionou-se 5,7 mL de ácido etanóico a água deionizada e 64,3 mL de hidróxido de sódio (NaOH) e completou-se o volume de 1 L. O pH desta solução deve ser de $4,93 \pm 0,05$;
- para a solução de extração 2 \rightarrow adicionou-se 5,7 mL de ácido acético glacial a água deionizada e completou-se o volume de 1 L. O pH desta solução deve ser de $2,88 \pm 0,05$.

O extrato lixiviado foi utilizado para a avaliação do teor de Zn dos compostos elastoméricos. Todos os compostos desse estudo foram avaliados utilizando a solução de extração 1.

4.2.3.7 Determinação do teor de Zn no extrato lixiviado

A determinação do teor de Zn no extrato lixiviado foi realizada por espectrometria de absorção atômica em um espectrômetro Perkin Elmer Analyst 200 (EUA), após uma digestão ácida do Zn em ácido nítrico (10 % v/v) a uma temperatura de 90 °C e um tempo aproximado de 3 a 4 horas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta etapa do trabalho são apresentados os resultados com relação à caracterização das matérias-primas e os resultados obtidos com a execução das Etapas 1, 2, 3 e 4 deste estudo.

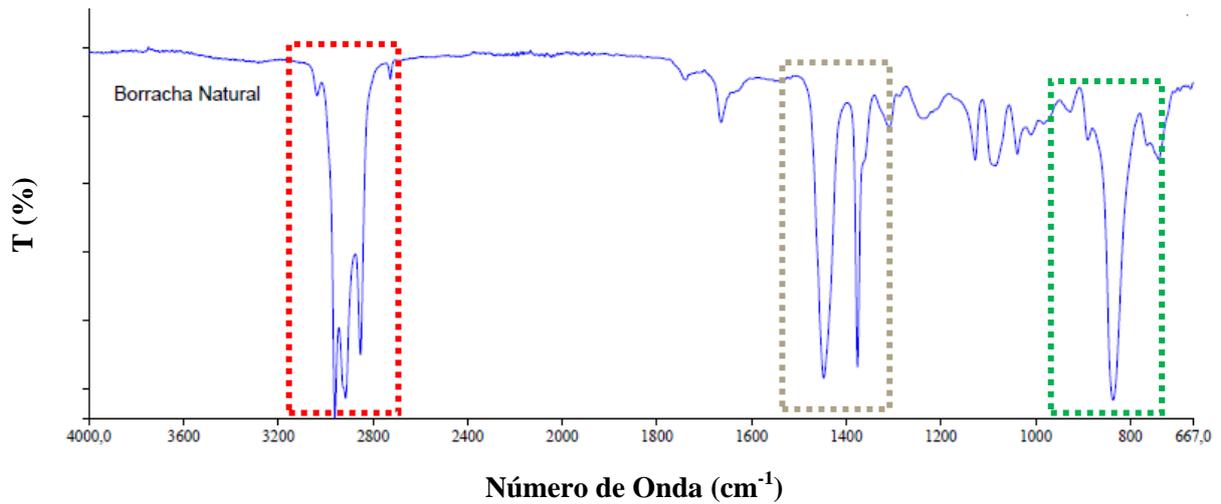
5.1 Caracterização das matérias-primas

A Figura 11(a) apresenta o espectro no FTIR da NR e Figura 11(b) dos ácidos esteárico, ftálico e tereftálico.

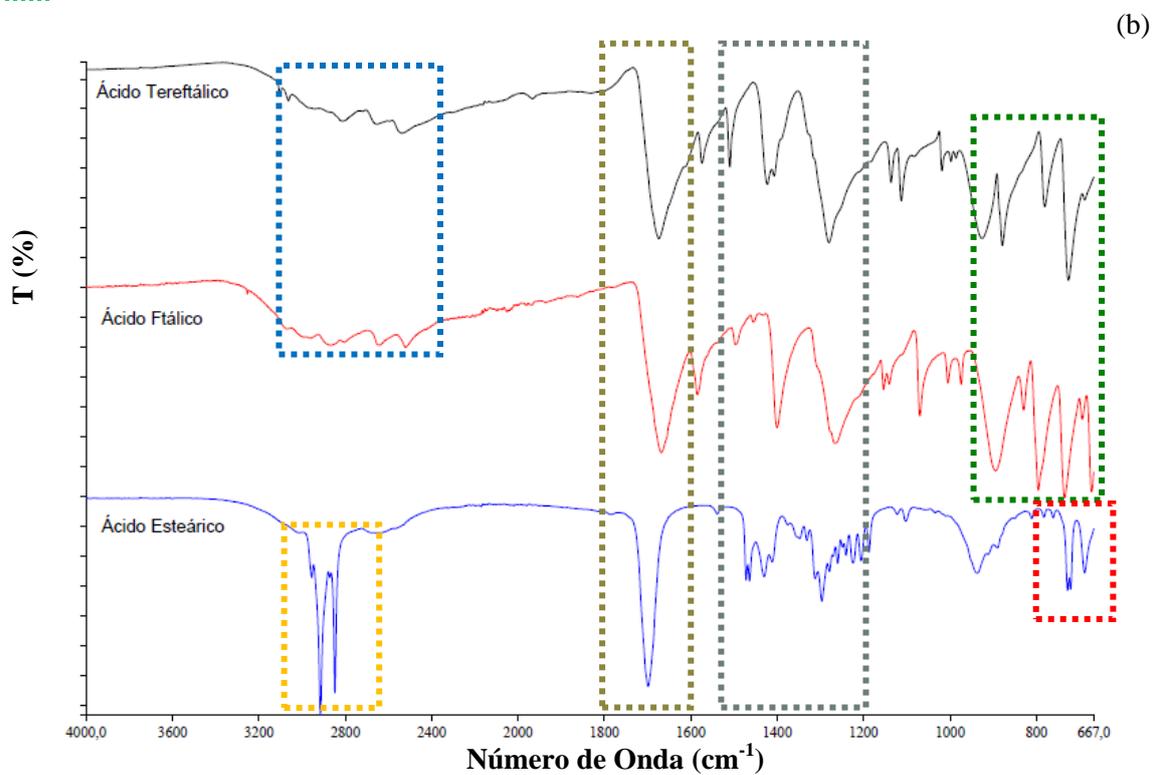
O espectro no FTIR da NR apresentou bandas que caracterizam este elastômero. Evidenciaram-se na região de 3000-2800 cm^{-1} vibrações axiais dos grupos CH_2 e CH_3 , também foi possível ver a deformação angular do grupo CH_2 em 1446 cm^{-1} e 1375 cm^{-1} do grupo CH_3 . A vibração axial $\text{C}=\text{C}$ foi encontrado em 1680 cm^{-1} e 1663 cm^{-1} , enquanto que grupos $\text{C}=\text{O}$, na região de 1500 cm^{-1} e 1766 cm^{-1} , nesta região também foi possível encontrar grupos éster em 1740 cm^{-1} , provenientes das impurezas presente no elastômero. A banda em 841 cm^{-1} é característica de grupos $\text{C}-\text{H}$, neste caso, podendo ser $\text{RR}'\text{C}=\text{CHR}''$ (LINNING; STEWART, 1958; PARKER, 1983; HAIDER, 2012; AIELO *et al.*, 2014).

Os ácidos ftálico e tereftálico apresentam vibrações similares entre eles. Evidenciou-se em 3300-2500 cm^{-1} referente à vibrações axiais do grupo OH , também foi possível verificar a vibração axial dos grupos $\text{C}=\text{O}$ e $\text{C}-\text{O}$ em 1710-1760 cm^{-1} e 1420-1200 cm^{-1} , respectivamente. Essas duas vibrações foram observadas nos 3 ácidos estudados. O anel aromático presente nos ácidos tereftálico e ftálico foi evidenciado na região de 810 e 690 cm^{-1} (COSTA, 2005; CARVALHO *et al.*, 2010).

(a)



- (3000-2800) vibração axial dos grupos CH_2 e CH_3
- (1446) vibração angular do grupo CH_2 e (1375) deformação axial do grupo CH_3
- (841) vibração angular do grupo C-H



- (3300-2500) vibração axial OH do ácido carboxílico
- (1710-1760) vibração axial do C=O do ácido carboxílico
- (1420-1200) vibração axial do C-O do ácido carboxílico
- (920 e 810-690) vibração angular do O-H e anel aromático
- (2960-2850) vibração axial das ligações CH_2 e CH_3
- (~727) vibração angular assimétrica da ligação C-H

Figura 11 – Espectro no FTIR da (a) NR e (b) dos ácidos esteárico, tereftálico e ftálico.

A Tabela 2 apresenta a caracterização térmica por TG das matérias-primas até 900 °C.

Tabela 2 – Transições térmicas das matérias-primas por TG

Matéria-prima	T _{onset} (°C)	T _{endset} (°C)	T _{max} (°C)	Perda de massa (%)
NR	365,2	421,0	388,3	99,8
ZnO	425,1	508,0	468,6	0,3
Ácido esteárico	226,1	297,0	275,2	99,9
Ácido ftálico	224,0	250,0	243,3	100,0
Ácido tereftálico	324,5	390,0	372,6	100,0

Por TG, a NR apresentou apenas um evento térmico com perda de massa de 99,8 %. O ZnO apresentou um único evento de perda de massa. A curva TG do ácido esteárico mostrou um evento de perda de massa atribuído à sua decomposição com temperatura de início extrapolado do evento térmico (T_{onset}) em 226,1 °C e temperatura final extrapolado do evento térmico (T_{endset}) em 297,0 °C. O ácido ftálico apresentou T_{onset} em 224,0 °C, enquanto que o ácido tereftálico T_{onset} em 324,5 °C, para os dois ácidos houve apenas um evento de perda de massa, totalizando 100,0 % de perda. O ácido tereftálico tem uma estabilidade térmica superior aos demais ácidos, atribuída a maior simetria espacial de sua estrutura química. A Tabela 3 apresenta transições térmicas das matérias-primas por DSC.

Tabela 3 – Transições térmicas das matérias-primas por DSC

Matéria-prima	T _g (°C)	T _m (°C)	T _m (°C) literatura
NR	- 63,3	-	-
Ácido esteárico	-	57,6	70,0 ^a
Ácido ftálico	-	214,6	231,0 ^b
Ácido tereftálico	-	405,3	300,0 ^b

a - Riberio *et al* (2007), b - Seymour; Carraher JR, 2002.

A NR apresentou T_g de - 63,3 °C, o que se aproxima dos valores da literatura que indicam que a NR não vulcanizada apresenta uma T_g entre - 70,0 e - 72,0 °C (BRANDRUP; IMMERGUT, 1989; WHITE, 1995). O ácido esteárico apresentou T_m de 57,6 °C. Segundo a literatura, o ponto de fusão do ácido esteárico é de 70,0 °C (RIBERIO *et al.*, 2007). O ácido ftálico apresentou uma T_m de 214,6 °C e o ácido tereftálico apresentou uma T_m de 405,3 °C, o

ponto de fusão dos ácidos, segundo a literatura, é de 231,0 °C e 300,0 °C, respectivamente (SEYMOUR; CARRAHER JR, 2002).

5.2 Caracterização das propriedades reológicas e reométricas dos compostos elatoméricos das Etapas 1, 2 e 3

As propriedades reológicas e os parâmetros reométricos dos compostos elastoméricos das Etapas 1, 2 e 3 estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Propriedades reológicas e reométricas dos compostos elastoméricos das Etapas 1, 2 e 3

Composto	Visc. Mooney ^a [ML 1+ 4 (100 °C)]	M _L ^b (dN.m)	M _H ^c (dN.m)	t _{s1} ^d (min)	t ₉₀ ^e (min)	ΔM ^f (dN.m)
F/CBS/S	61,25	1,67	4,54	5,18	6,24	3,24
FC1/AE/0	49,7	1,32	4,04	6,06	7,18	1,84
F1/AE/1	38,0	1,26	6,99	5,31	9,21	5,73
F1/AE/3	42,0	1,21	7,84	6,03	11,1	6,63
F1/AE/5	37,8	1,09	7,86	5,18	10,2	6,77
FC2/AF/0	88,9	1,20	6,06	0,30	5,30	5,49
F2/AF/1	56,8	1,30	3,48	10,3	17,0	2,18
F2/AF/3	54,3	1,30	5,21	10,3	17,3	3,91
F2/AF/5	52,0	1,30	6,32	9,14	17,2	5,02
FC3/AT/0	64,3	1,55	3,52	2,25	3,18	1,97
F3/AT/1	51,6	1,30	6,79	2,31	5,33	5,49
F3/AT/3	51,5	1,30	6,93	2,29	6,09	5,67
F3/AT/5	49,4	1,25	7,32	2,32	6,11	6,07

^aVisc. Mooney – viscosidade Mooney; ^bM_L – torque mínimo; ^cM_H - torque máximo; ^dt_{s1} – tempo de segurança do processo; ^et₉₀ – tempo ótimo de vulcanização; ^fΔM – diferença entre M_L e o M_H.

Para o sistema tradicional, ZnO e ácido esteárico, observou-se os maiores M_H para os teores de 3 e 5 phr de ZnO comparado ao teor de 1 phr. Com relação ao M_L, indicativo de processabilidade, o maior valor foi obtido com a amostra FC1/AE/0, sem ZnO, coerente com as viscosidades obtidas por Mooney. Os teores de phr de ZnO não apresentaram diferenças no t₉₀ e no t_{s1}, contudo era esperado que a ausência do ZnO promovesse elevados valores de t₉₀ para o composto FC1/AE/0, o que não ocorreu. Buscando confirmar o resultado obtido para t₉₀ e t_{s1} foi realizada a vulcanização de um composto (F/CBS/S) contendo apenas NR, acelerador e enxofre, sem a presença de ZnO e o ácido esteárico. Essa formulação foi

ensaiada com o propósito verificar a formação de ligações cruzadas sem a presença dos ativadores de aceleração. O t_{90} obtido foi de 6,24 minutos e o t_{s1} de 5,18 minutos, similar ao resultado do FC1/AE/0 e o F1/AE/1, possibilitando determinar o efeito CBS e enxofre na vulcanização.

No processo de vulcanização (Figura 12), sem a presença do ZnO, inicialmente o acelerador reage com o enxofre originando uma estrutura polissulfídica $XS-S_x-SX$ (onde X é um grupo derivado do acelerador), desta reação ocorre a formação de um agente sulfuroso ativo. Em seguida ocorre o rompimento da ligação S-N do acelerador, formando um par de radicais livres. Um desses radicais reage com a molécula de enxofre dando origem a um novo átomo de enxofre. Com a presença do ZnO durante a vulcanização a estrutura polissulfídica formada é do tipo $XS-S_x-Zn-SX$ (GOSHI *et al.*, 2003; CORAN, 2013; JOSEPH *et al.*, 2015).

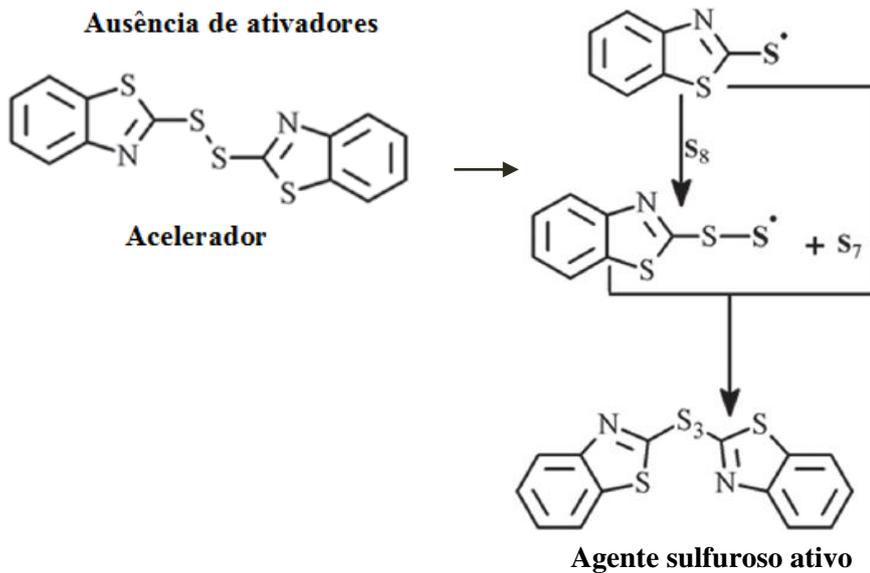


Figura 12 – Formação do agente sulfuroso ativo sem a presença do ZnO.
Fonte: Adaptado de Joseph *et al.* (2015)

Após o consumo de todo o acelerador ocorre a formação do precursor de ligações cruzadas que reage com as cadeias dos elastômeros (Figura 13).

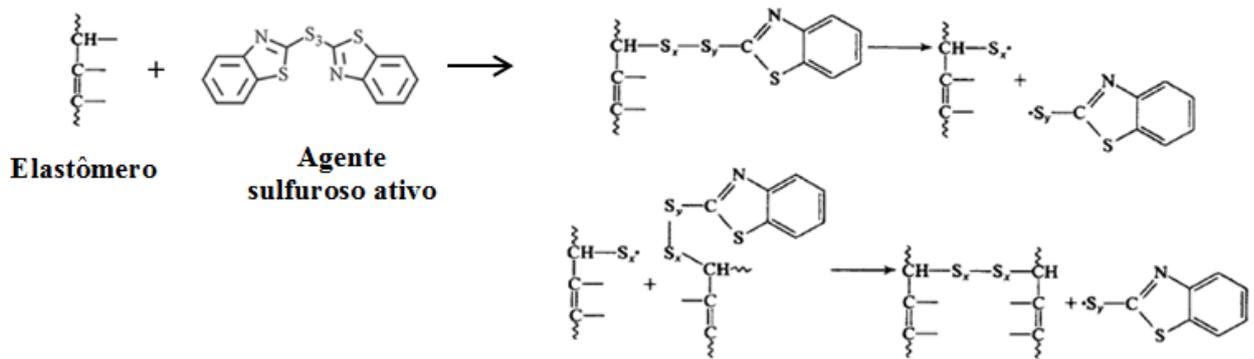


Figura 13 – Formação das ligações cruzadas entre as cadeias do elastômero e o agente sulfuroso ativo.
Fonte: Coran (2013)

Confrontando os resultados dos compostos com diferentes ácidos em relação ao ácido esteárico, constatou-se que os maiores valores de M_H foram obtidos com o ácido esteárico, neste caso, independente do teor de ZnO. Os valores de M_L mostraram-se semelhantes entre os ácidos ftálico e tereftálico, estando coerentes com a viscosidade Mooney obtida. Os compostos da Etapa 1 apresentaram menores resultados de viscosidade Mooney em comparação aos compostos da Etapa 2 e 3. Quanto menor a viscosidade, maior será a plasticidade do composto (ROCHA; LOVISON; PIEROZAN, 2003), desta forma, a reação entre o ácido esteárico e o ZnO nos compostos da Etapa 1 apresentaram maior ação plastificante que os ácidos ftálico e tereftálico com o ZnO nas Etapas 2 e 3, respectivamente.

Quanto mais elevada for a viscosidade Mooney, maiores os tempos de plastificação (mastigação) ou a incorporação de aditivos aumentando-se o custo para processar o elastômero (DALL'ANTONIA *et al.*, 2006).

Os compostos contendo ácido ftálico e os diferentes teores de ZnO apresentaram maiores t_{90} e t_{s1} em comparação aos compostos com ácido tereftálico e esteárico. Já os compostos com ácido tereftálico apresentaram os menores t_{90} e t_{s1} em comparação às demais etapas. Menores resultados de t_{90} e t_{s1} garantem menores tempos de vulcanização.

O composto da Etapa 2, sem ZnO (FC2/AF/0) não vulcanizou nos tempos (30 min) e temperatura (150 °C) testados. O composto foi refeito e vulcanizado novamente, porém, apesar do mesmo ter vulcanizado, ele não apresentou resultados coerentes com os demais compostos deste estudo. Isso pode ser atribuído hipoteticamente ao impedimento estérico que ocorre na molécula do ácido. Os ácidos ftálicos e tereftálico são diferenciados pelas posições dos grupos funcionais. No ácido ftálico, a carboxila ($-\text{COOH}$) está na posição orto (1,2) enquanto que no ácido tereftálico na posição (1,4). A localização do grupo $-\text{COOH}$ no ácido

ftálico provoca o impedimento estérico, fazendo com que a reatividade diminua quando comparado ao ácido tereftálico (CARVALHO *et al.*, 2010).

5.3 Caracterização dos compostos elastoméricos das Etapas 1, 2 e 3

5.3.1 Caracterização por termogravimetria

Os compostos das Etapas 1, 2 e 3 foram analisados por TG e os resultados estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Temperaturas de decomposição dos compostos das Etapas 1, 2 e 3

Composto	T_{onset} (°C)	T_{endset} (°C)	T_{max} (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo (%)
F/CBS/S	356,9	411,1	386,8	99,6	0,4
FC1/AE/0	358,8	411,9	385,7	99,8	0,2
F1/AE/1	359,2	416,0	386,2	98,8	1,2
F1/AE/3	360,2	416,7	386,5	97,2	2,8
F1/AE/5	361,8	417,5	388,2	95,4	4,6
FC2/AF/0	355,9	412,2	382,8	99,6	0,4
F2/AF/1	356,7	411,5	382,2	99,8	1,2
F2/AF/3	357,7	413,4	384,4	97,1	2,9
F2/AF/5	358,6	414,0	385,0	95,8	4,2
FC3/AT/0	355,4	411,0	381,6	99,2	0,8
F3/AT/1	355,7	415,3	382,1	98,8	1,2
F3/AT/3	354,9	417,7	382,8	97,0	3,0
F3/AT/5	354,9	417,4	383,3	95,3	4,7

Nas curvas de TG para os compostos da Etapa 1, 2 e 3 foram observados dois pontos de perda de massa. O primeiro refere-se à degradação de cada ácido, sendo o ácido esteárico (T_{max} de 275,2 °C), o ácido ftálico (T_{max} de 372,6 °C) e o ácido tereftálico (T_{max} de 243,3 °C), e a segunda perda de massa foi atribuída à degradação da NR (T_{max} de 388,3 °C).

Os diferentes teores de ZnO utilizados não promoveram diferenças significativas nas curvas TG, exceto pela percentagem de resíduos cujos valores obtidos foram atribuídos aos diferentes teores de ZnO incorporados nos compostos.

5.3.2 Calorimetria exploratória diferencial

Os compostos das Etapas 1, 2 e 3 foram analisados por DSC, e os resultados estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Transição vítrea da NR e dos compostos elastoméricos das Etapas 1, 2 e 3

Composto	T _g (°C)
NR	- 63,3
F/CBS/S	- 60,6
FC1/AE/0	- 58,9
F1/AE/1	- 58,6
F1/AE/3	- 57,6
F1/AE/5	- 58,5
FC2/AF/0	- 59,3
F2/AF/1	- 58,9
F2/AF/3	- 58,3
F2/AF/5	- 58,9
FC3/AT/0	- 60,2
F3/AT/1	- 57,6
F3/AT/3	- 58,5
F3/AT/5	- 57,5

Nos compostos das Etapas 1, 2 e 3 constatou-se um aumento entre 5,0 e 9,0 % na T_g em comparação a NR pura, que pode ser atribuído a formação das ligações cruzadas, independente do teor de ZnO incorporado. As ligações cruzadas formadas pelo enxofre originam a uma estrutura reticulada que liga uma cadeia a outra e impede seu movimento, desta forma, elastômeros vulcanizados apresentam um aumento da T_g em relação à T_g do elastômero puro (DALL'ANTONIA *et al.*, 2009).

5.3.3 Caracterização da densidade de ligações cruzadas

A utilização de solventes orgânicos para determinar o inchamento no equilíbrio é a forma mais simples de caracterizar a estrutura reticulada do elastômero (COELHO *et al.*, 2011). Na Figura 14 encontram-se os resultados da densidade de ligações cruzadas e a diferença entre os torques M_H e M_L (ΔM) dos compostos elastoméricos estudados.

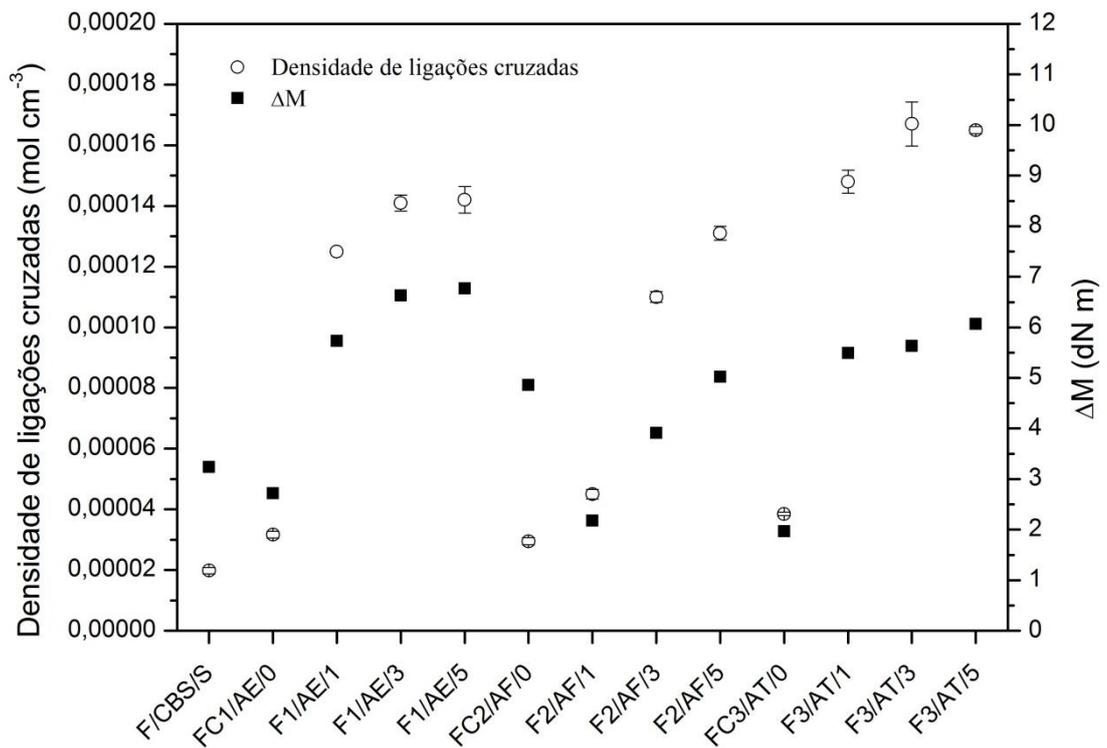


Figura 14 - Densidade de ligações cruzadas e a diferença entre os torques M_H e M_L dos compostos das Etapas 1, 2 e 3.

Na análise dos resultados da Figura 14 foi possível verificar que o comportamento das duas variáveis avaliadas foi o mesmo, uma vez que há uma relação entre ΔM e as densidades de ligações cruzadas (COELHO *et al.*, 2011; MOVAHED; ANSARIFAR; MIRZAIE, 2015).

Para a Etapa 1 foi possível observar que quanto maior o teor de ZnO na formulação dos compostos, maior a densidade das ligações cruzadas formadas. Os compostos contendo o teor de 5 phr (F1/AE/5) e 3 phr (F1/AE/3) de ZnO apresentaram a densidade de ligações cruzadas similares, porém superiores ao composto contendo teor de 1 phr de ZnO e ao composto sem ZnO. Isso foi atribuído ao fato de sua formulação apresentar menor ou nenhum teor de ZnO o que dificultou a ação da ativação no processo de vulcanização e a não formação do estearato de zinco. O estearato de zinco forma complexos com os aceleradores e promovem durante a vulcanização uma satisfatória rede de ligações cruzadas, melhorando a cinética da reação com enxofre (MARK; ERMAN; EIRICH, 1994; HENNING, 2007).

Para os compostos da Etapa 2 com ácido ftálico, as formulações com teores de 3 e 5 phr de ZnO apresentaram maiores densidade de ligações cruzadas. Os compostos contendo teor de 1 phr de ZnO, devido a menor quantidade de ZnO incorporada, a densidade de ligações cruzadas foi inferior aos demais compostos. O ácido ftálico apresentou os menores

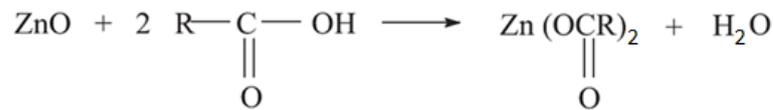
resultados de densidade de ligação cruzadas, isso pode estar relacionado com a localização do grupo carboxila na estrutura química do ácido que causa impedimento estérico, influenciando na reatividade do mesmo em comparação ao ácido tereftálico.

Os compostos da Etapa 3, contendo teores de 3 e 5 phr de ZnO, apresentaram maiores resultados de densidade de ligações cruzadas em comparação aos compostos contendo o teor de 1 phr de ZnO ou a ausência do mesmo. A incorporação do ácido tereftálico nos compostos elastoméricos da Etapa 3 fez com que os mesmos apresentassem maiores resultados de densidade de ligações cruzadas em comparação aos compostos das Etapas 1 e 2.

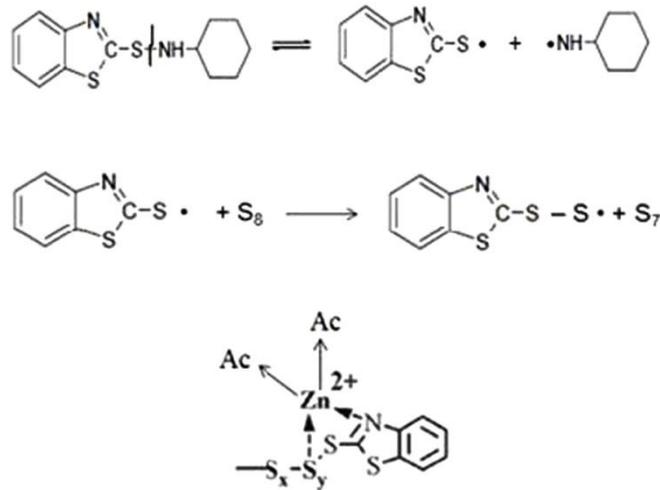
Para os compostos sem a presença de ZnO, F/CBS/S, FC1/AE/0, FC2/AF/0 e FC3/AT/0, o valor obtido de densidade de ligações cruzadas, 0,00002, 0,00003, 0,00002 e 0,00003, respectivamente, foi inferior aos demais compostos, porém, mesmo com a ausência do ZnO, o processo de vulcanização ocorreu, conforme observado nas Figuras 12 e 13.

A densidade de ligações cruzadas precisa ser suficiente para manter a integridade mecânica do elastômero, de maneira que após o esforço ela recupere sua forma (SOMERS *et al.*, 2000; KADER; BHOWMICK, 2003; ESCÓCIO *et al.*, 2004).

A Figura 15 ilustra o mecanismo proposto neste estudo para a reação entre (a) ácido esteárico e ZnO com formação do estearato de zinco e a ação deste na formação das ligações cruzadas do composto com (b) enxofre e CBS.



(a) Reação entre o ácido esteárico e o ZnO formando o estearato de zinco



(b) Reação entre enxofre, CBS e o estearato de zinco

Figura 15 – Mecanismo de formação do estearato de zinco e de vulcanização dos compostos da Etapa 1.

Fonte: Adaptado de Joseph *et al* (2015) e Coran (2013)

5.3.4 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura

Na Figura 16 encontram-se as micrografias no MEV dos compostos da Etapa 1, com aumento de 500x.

Analisando as micrografias dos compostos da Etapa 1 foi possível observar na [Figura 16(a)] do composto sem ZnO, algumas partículas que podem ser de ácido esteárico. Nas micrografias dos compostos contendo teor de 1 phr de ZnO [Figura 16(b)], teor de 3 phr de ZnO [Figura 16(c)] e teor de 5 phr de ZnO [Figura 16(d)] verificou-se a ausência de fissuras na matriz elastomérica, além de apresentar partículas de ZnO na superfície da matriz. Estudos de Pradhan *et al.* (2008) relatam a presença de óxidos metálicos utilizados no processo de vulcanização, sendo elas, partículas de ZnO.

Constatou-se um aumento progressivo da presença de partículas de ZnO nas micrografias nos compostos, com uma distribuição homogênea na matriz, contudo com partículas com maiores dimensões nas Figuras 16(c e d).

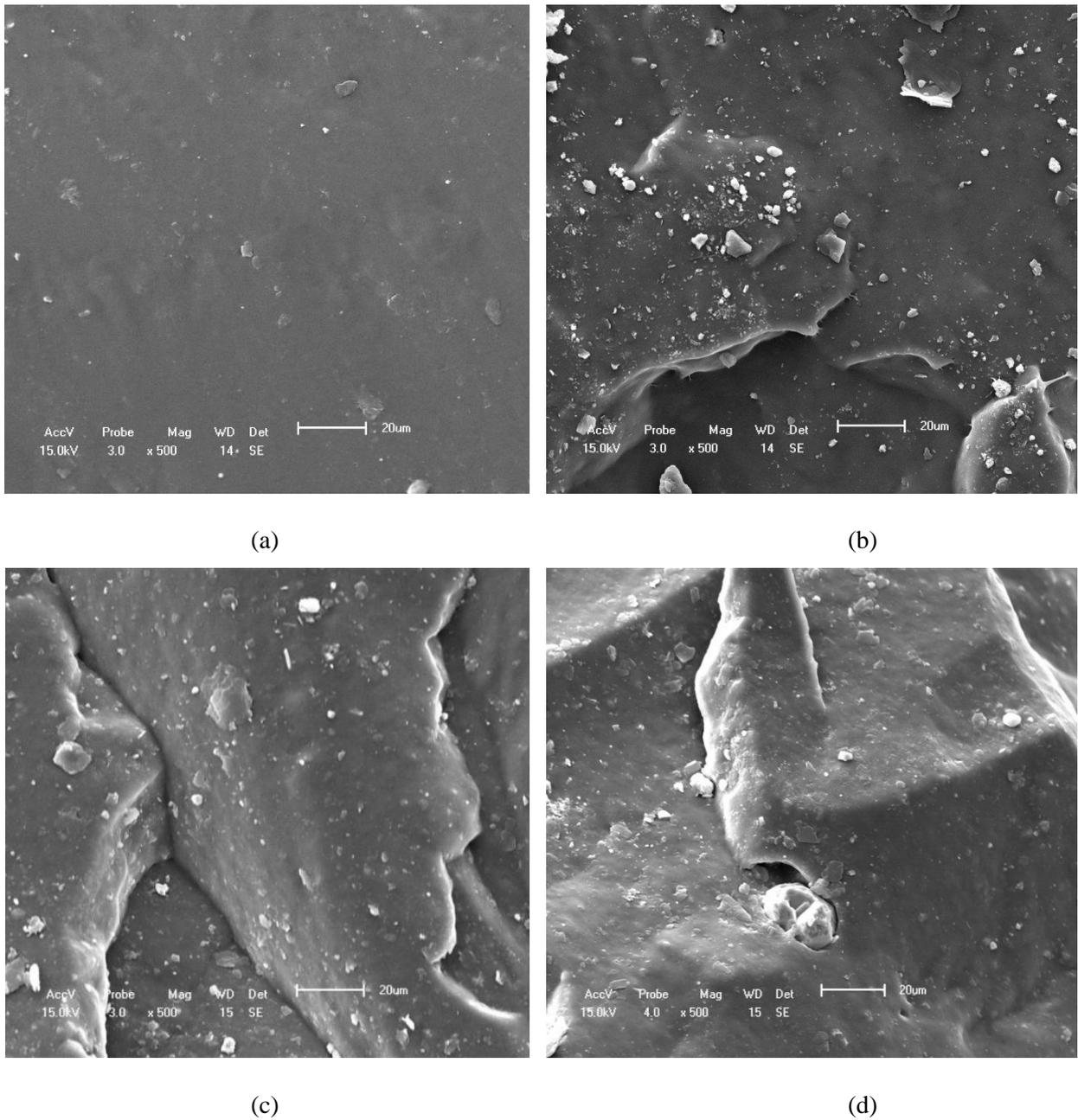


Figura 16 – Micrografias no MEV dos compostos da Etapa 1 (a) FC1/AE/0, (b) F1/AE/1, (c) F1/AE/3 e (d) F1/AE/5.

Na Figura 17 encontram-se as micrografias no MEV dos compostos da Etapa 2, com aumento de 500x.

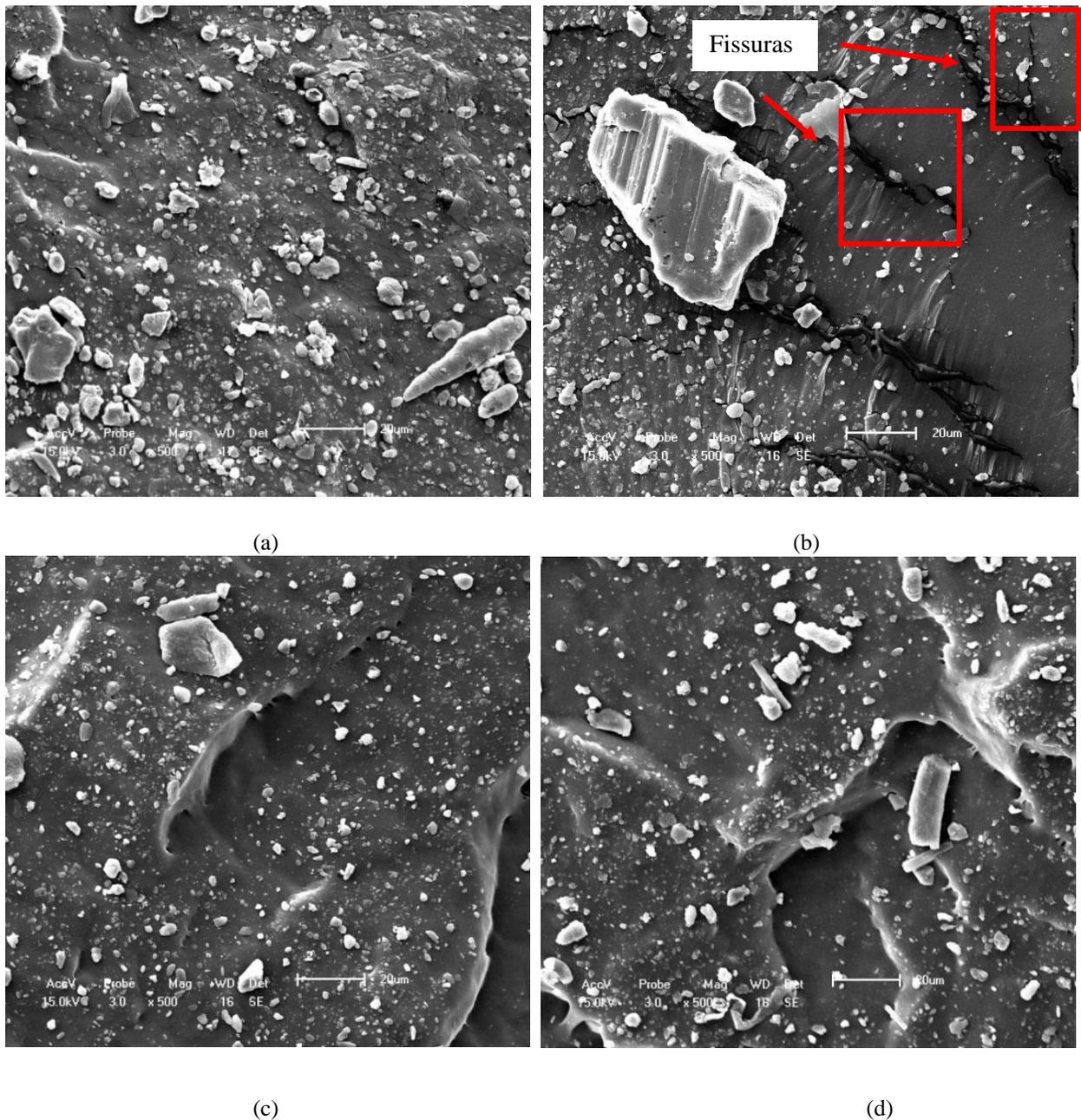


Figura 17 – Micrografias no MEV dos compostos da Etapa 2 (a) FC2/AF/0, (b) F2/AF/1, (c) F2/AF/3 e (d) F2/AF/5.

Nas micrografias dos compostos da Etapa 2 foi possível observar que o ácido ftálico apresentou partículas de formato irregular e de tamanhos variados. Visualmente foi possível perceber que a fratura criogênica causou irregularidades superficiais nos compostos. Em todos os compostos da Etapa 2 foi possível verificar agregados de ácido ftálico e também de ZnO, isso pode ser explicado pela baixa interação do ácido ftálico com a matriz elastomérica, ou também pela má distribuição dos aditivos. Segundo Visconte *et al.* (2001) as concentrações de aditivos podem ser resultados de má dispersão e homogeneização durante a operação de

mistura, o que pode ocasionar em pontos concentradores de tensões, reduzindo a resistência mecânica e a plasticidade do composto. O composto contendo teor de 1 phr de ZnO apresentou fissuras (destacado na imagem) na matriz elastomérica, isso pode ser resultado da fratura criogênica.

Na Figura 18 encontram-se as micrografias no MEV dos compostos da Etapa 3, com aumento de 500x.

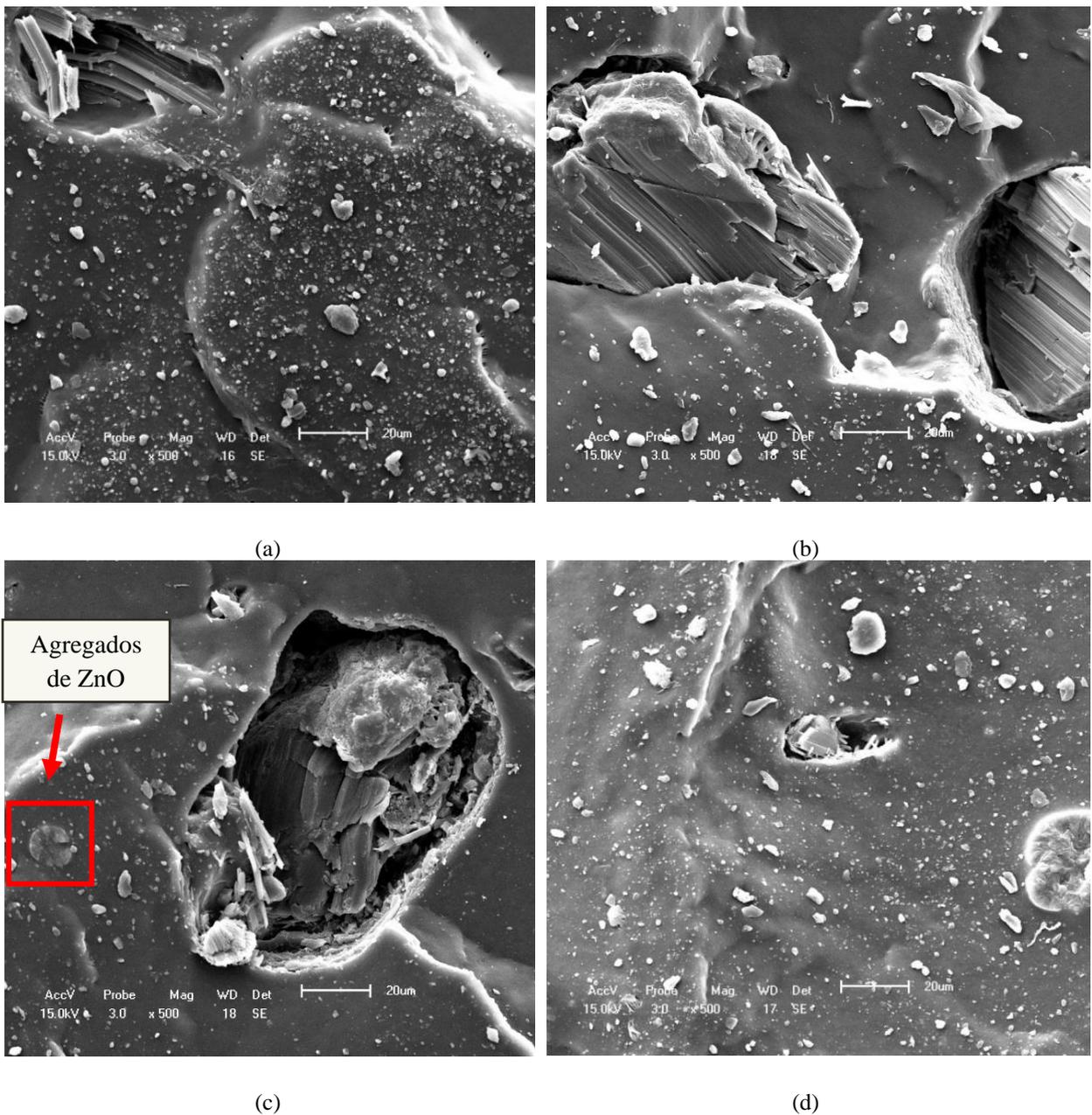


Figura 18 – Micrografias no MEV dos compostos da Etapa 3 (a) FC3/AT/0, (b) F3/AT/1, (c) F3/AT/3 e (d) F3/AT/5.

Nas microscopias dos compostos elastoméricos da Etapa 3 foi possível verificar que as partículas do ácido tereftálico apresentaram tamanhos variados. Todos os compostos apresentaram despreendimento de partículas da matriz elastomérica. Isso pode estar relacionado com a fratura criogênica ou a baixa interação entre a matriz elastomérica e os ativadores (ácido tereftálico e ZnO). Nos compostos contendo teor de 3 e 5 phr de ZnO foi possível observar agregados de ZnO na matriz.

5.3.5 Caracterização das propriedades mecânicas

A Figura 19 apresenta os resultados de resistência ao rasgamento e dureza para os compostos elastoméricos desenvolvidos nas Etapas 1, 2 e 3

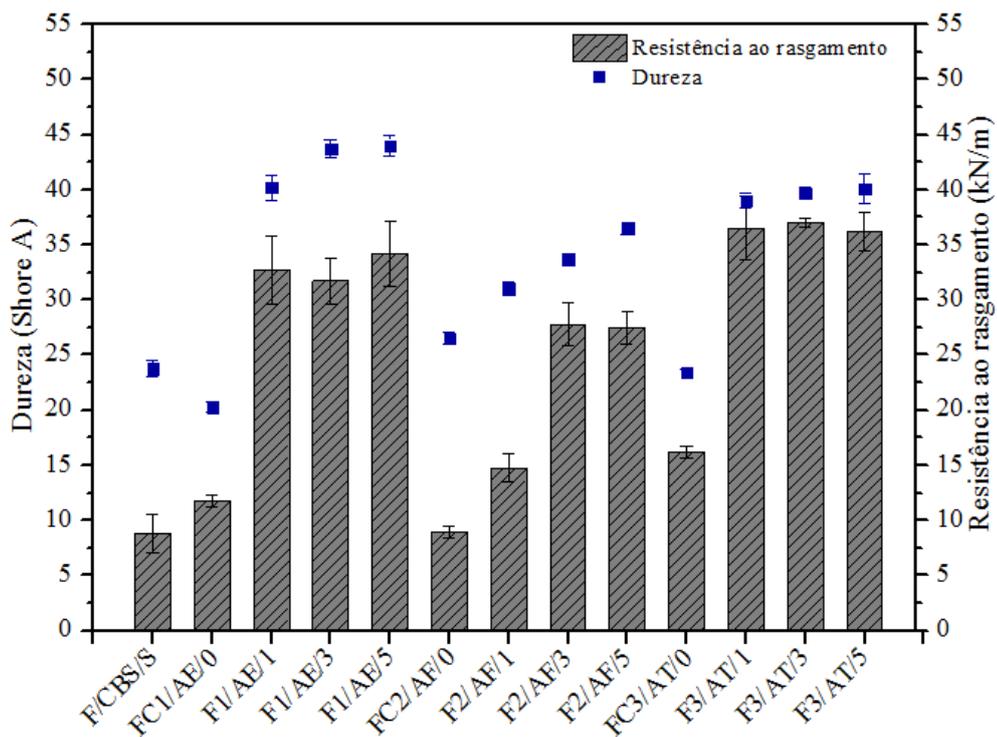


Figura 19 – Resistência ao rasgamento e dureza dos compostos elastoméricos das Etapas 1, 2 e 3.

Com relação à resistência ao rasgamento dos compostos elastoméricos da Etapa 1 foi possível verificar que o composto FC1/AE/0 apresentou resultados inferiores aos outros compostos estudados, isso pode estar relacionado com a menor densidade de ligações cruzadas deste composto já que com a ausência do ZnO na composição, a formação das ligações cruzadas fica comprometida. Para os compostos F1/AE/1, F1/AE/3 e F1/AE/5,

considerando os desvios padrões, os resultados da resistência ao rasgamento foram similares entre si, não havendo influência significativa com a variação dos teores de ZnO dos compostos. A boa interação dos ativadores com a matriz elastomérica e a ausência de trincas ou fissuras observados nos MEVs da Etapa 1 (Figura 16) comprovam os bons resultados desta propriedade para os compostos contendo ZnO desta Etapa.

Os compostos da Etapa 2 com ácido ftálico (F2/AF/3 e F2/AF/5) apresentaram maiores resultados de resistência ao rasgamento em comparação aos compostos contendo teor de 1 phr de ZnO e o composto sem a incorporação de ZnO, podendo ser devido aos menores teores de ZnO que comprometem a formação das ligações cruzadas. Os compostos da Etapa 2 apresentaram menores resultados de resistência ao rasgamento em comparação aos compostos das Etapas 1 e 3, isso pode estar relacionado com a menor reatividade do ácido ftálico em relação aos outros ácidos avaliados. O ácido ftálico apresenta um impedimento estérico maior que os demais ácidos estudados devido ao posicionamento do grupo carboxila, o que faz com que o anel aromático apresente uma rigidez maior (GUIMARÃES *et al.*, 2007). Além disso, a grande quantidade de partículas presentes na superfície fraturada com nitrogênio líquido nos MEVs (Figura 17) dos compostos desta Etapa faz com que ocorra um decréscimo nesta propriedade.

Os resultados de resistência ao rasgamento dos compostos da Etapa 3, F3/AT/1, F3/AT/3 e F3/AT/5 foram superiores ao composto com a ausência do ZnO. Os compostos da Etapa 3 apresentaram maiores resultados quando em comparação aos compostos das Etapas 1 e 2, o que está de acordo com os resultados de densidade de ligações cruzadas encontrados para esses compostos. O ácido tereftálico, em função da posição do grupo carboxila, apresenta um menor impedimento estérico em relação ao ácido ftálico. A posição do grupo carboxila forma um ângulo de 180° e isso faz com que o ácido tereftálico apresente elevada estabilidade térmica e química (DAIGUEBONNE *et al.*, 2006; GUO *et al.*, 2006), essa estabilidade foi observada na TG do ácido (Tabela 5). Além disso, a posição da carboxila no ácido tereftálico favorece a reatividade do mesmo que implica nos melhores resultados de resistência ao rasgamento dos compostos da Etapa 3.

A dureza é uma medida da resistência que o material oferece à penetração de um corpo duro (WHITE, 1995) sendo, desta forma, uma medida indireta do afastamento ou proximidade das cadeias, no caso de polímeros, e, portanto, uma maior densidade de ligações cruzadas aproxima e interliga cadeias conferindo maiores valores de a dureza aos compostos. Referente à propriedade de dureza dos compostos com maiores teores de ZnO da Etapa 1, F1/AE/3 e F1/AE/5, estes, apresentaram resultados superiores ao composto F1/AE/1 com teor

de 1 phr. O menor valor de dureza do composto FC1/AE/0 se justifica pela restritiva formação de ligações cruzadas devido a ausência do ZnO na formulação. Os resultados de dureza obtidos corroboram o comportamento observado de densidade de ligações cruzadas desses compostos.

Para os compostos da Etapa 2, os resultados da propriedade de dureza aumentaram a medida que os teores de phr de ZnO incorporados foram aumentando. Os menores resultados de dureza dos compostos estudados foram observados na Etapa 2, o que está de acordo com os valores de densidade de ligações cruzadas encontrados, podem estar relacionados com o impedimento estérico devido a posição da carboxila, característico desse ácido.

Os compostos da Etapa 3, com ácido tereftálico, com teores de ZnO de 1, 3 e 5 phr, apresentaram resultados similares de dureza entre si, e superiores ao composto sem ZnO. Esse resultado está coerente com os valores obtidos no ensaio de densidade de ligações cruzadas deste estudo ($1,48 \cdot 10^{-4}$, $1,67 \cdot 10^{-4}$ e $1,65 \cdot 10^{-4}$ mol-cm⁻³ para F3/AT/1, F3/AT/3 e F3/AT/5, respectivamente).

Os compostos da Etapa 3 apresentaram os maiores resultados de dureza quando em comparação aos compostos das Etapas 1 e 2.

O ácido tereftálico apresenta estrutura mais simétrica, em comparação aos demais ácidos estudados. Esse fato possibilita a formação de ligações cruzadas com o menor impedimento estérico comparado aos ácidos ftálico e esteárico. Considerando que a propriedade de dureza seja uma indicação do espaçamento entre as cadeias, pode-se inferir que este ácido, pelas colocações apresentadas, possa definir o espaçamento entre as cadeias e que os diferentes teores utilizados de ZnO não influenciaram na propriedade avaliada.

A Figura 20 apresenta os resultados de tensão na ruptura, alongamento na ruptura e módulo a 300 % dos compostos das Etapas 1, 2 e 3.

O composto F/CBS/S, sem o sistema de ativação, apresentou menor resultado de tensão na ruptura e módulo a 300 %. A ausência dos ativadores compromete a formação efetiva das ligações cruzadas prejudicando essas propriedades. O alongamento na ruptura do composto F/CBS/S foi superior aos demais compostos das Etapas 1, 2 e 3 e mostrou-se similar ao composto FC2/AF/0 da Etapa 2 sem ZnO.

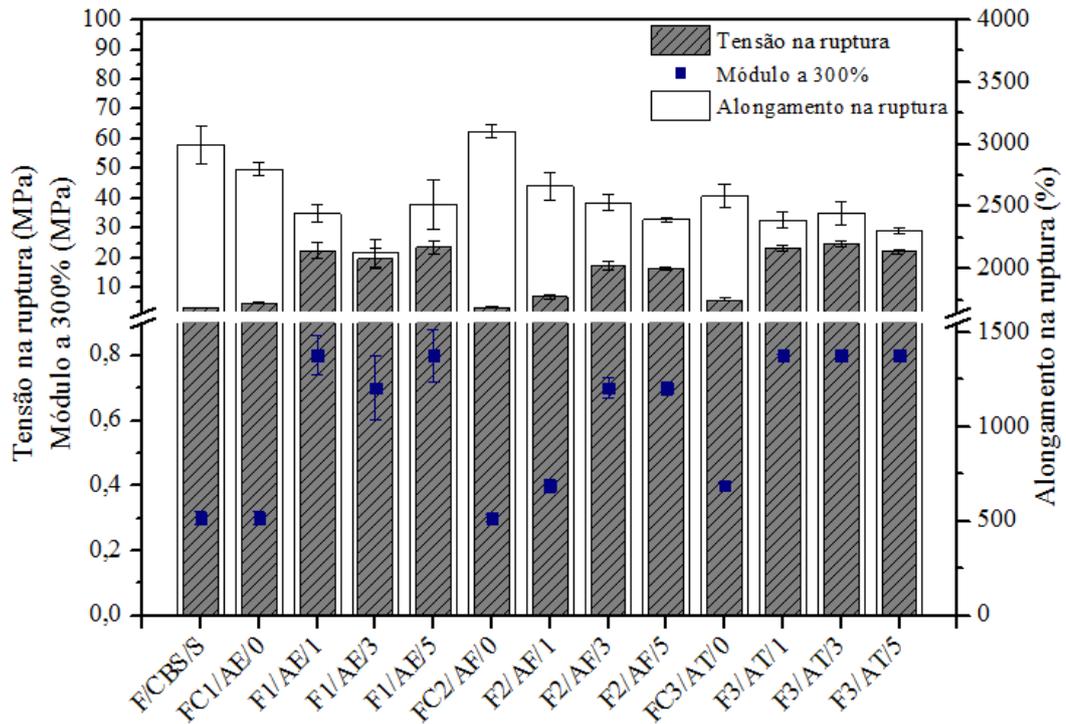


Figura 20 – Tensão na ruptura, alongamento na ruptura e módulo a 300 % dos compostos das Etapas 1, 2 e 3.

Para os compostos da Etapa 1, a tensão na ruptura dos compostos F1/AE/1, F1/AE/3 e F1/AE/5 apresentaram, considerando os desvios padrões, resultados similares entre si, porém superiores à fórmula padrão FC1/AE/0 e comportamento semelhante à resistência ao rasgamento. Essas propriedades dependem das ligações cruzadas e do reforço proporcionado pelas cargas.

A Etapa 2 apresentou os menores resultados de tensão na ruptura em comparação ao compostos das Etapas 1 e 3. Os compostos F2/AF/3 e F2/AF/5 apresentaram resultados similares entre si e superiores aos compostos com teor de 1 phr de ZnO e sem a presença do ZnO.

Avaliando a tensão na ruptura dos compostos da Etapa 3 foi possível verificar que os compostos contendo ZnO na formulação apresentaram resultados superiores aos do composto sem ZnO (FC3/AT/0) e também foram superiores aos compostos das demais Etapas.

A tensão na ruptura está diretamente ligada à formação de ligações cruzadas, logo, os resultados corroboram com os resultados de densidade de ligações cruzadas encontrados para os compostos das três Etapas.

O módulo a 300 % dos compostos F1/AE/1, F1/AE/3 e F1/AE/5, considerando os desvios padrões, apresentaram resultados similares, porém, superior ao composto FC1/AE/0.

O baixo resultado do módulo a 300 % do composto FC1/AE/0 remete a vulcanização incompleta devido a falta do ZnO na formulação.

Para os compostos das Etapas 2 e 3, o módulo a 300 % foi crescendo, conforme o aumento do teor de ZnO adicionado aos compostos. Os compostos que não continham ZnO na sua composição apresentaram resultados inferiores aos compostos contendo ZnO.

Os compostos da Etapa 2 apresentaram resultados de módulo a 300 % menores quando em comparação aos compostos da Etapa 1 e da Etapa 3. O módulo e a dureza são indicativos da formação de ligações cruzadas (NABIL; ISMAIL; AZURA, 2014), o que confirmam os resultados de densidade de ligações cruzadas encontrados para os compostos estudados.

Em relação ao alongamento na ruptura dos compostos das Etapas 1, 2 e 3, contendo teores de 1, 3 e 5 phr de ZnO, considerando os desvios padrões, apresentaram similaridades entre si e foram inferiores aos compostos sem ZnO e sem os ativadores F/CBS/S. A presença do ZnO na formulação faz com que ocorram ligações cruzadas que limita a capacidade de deformação dos compostos. Quando o ZnO é retirado da formulação a reticulação não ocorre de maneira efetiva, prejudicando essa propriedade. O alongamento na ruptura está relacionado com a elasticidade ou flexibilidade do composto (NABIL; ISMAIL; AZURA, 2014).

Considerando a propriedades apresentadas na Figura 20, destaca-se o composto F3/AT/3 (com teor de 3 phr de ZnO e ácido tereftálico) que apresentou tensão na ruptura superior aos demais compostos avaliados, e alongamento e módulo a 300 % compatíveis com os valores do ácido esteárico (teor de 5 phr de ZnO), comumente empregado na indústria de elastômeros. Outro destaque foi o composto contendo teor de 1 phr de ZnO e ácido tereftálico (F3/AT/1) que apresentou resultados similares aos compostos com ácido esteárico e ZnO, desta forma, seria possível reduzir a quantidade de ZnO utilizado nos compostos elastoméricos sem prejudicar as propriedades mecânicas avaliadas.

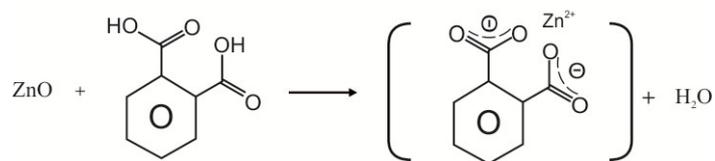
As micrografias da Etapa 2 apresentaram fissuras e maior número de partículas na superfície da fratura. As partículas podem formar pontos de tensão que causam o enfraquecimento da matriz elastomérica comprometendo o desempenho mecânico dos compostos. Essas características observadas comprovam os resultados inferiores encontrados nas propriedades mecânicas.

As micrografias das Etapas 1 e 3 não apresentam fissuras e um número tão grande de partículas aglomeradas, como as micrografias da Etapa 2, além disso, os melhores resultados das propriedades mecânicas destes compostos possam estar ligados a melhor interação entre os ativadores e a matriz elastomérica.

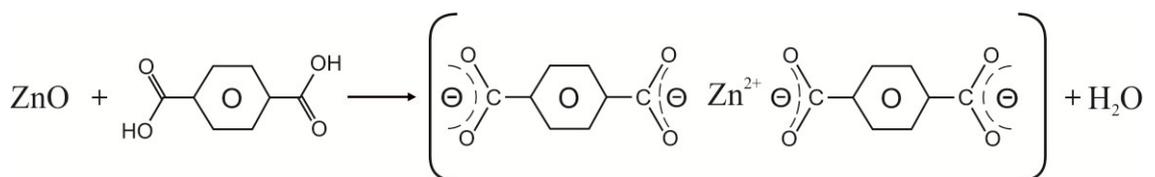
Os resultados das propriedades mecânicas encontrados nesse estudo são inferiores aos usualmente encontrados para compostos elastoméricos com a utilização de cargas como negro de fumo e sílica. A função das cargas é melhorar as propriedades mecânicas, além de reduzir o custo de produção (ROCHA; LOVISON; PIEROZAN, 2003). Avaliando estudos de Barrera e Cornish (2016) e Norhazariah (2016) com compostos elastoméricos à base de NR, com a ausência de cargas, os resultados de tensão e alongamento na ruptura e módulo a 300 % encontrados pelos autores foram similares aos obtidos neste estudo.

5.3.6 Estequiometria das reações dos sistemas de ativação dos compostos das Etapas 1, 2 e 3

Na Figura 15(a) foi apresentada a reação química entre o ácido esteárico e o ZnO. A Figura 21 apresenta uma proposta de reação entre (a) o ácido ftálico e o ZnO e (b) entre o ácido tereftálico e o ZnO, considerando os hidrogênios ácidos e sítios ativos de cada ácido.



(a) Reação entre o ZnO e o ácido ftálico



(b) Reação entre o ZnO e o ácido tereftálico

Figura 21 – Reação química proposta entre o (a) ácido ftálico e o ZnO e (b) ácido tereftálico e o ZnO.

Em comparação ao ácido esteárico, os ácidos ftálico e tereftálico são mais reativos, devido à presença do anel benzênico. A natureza dos ligantes e a posição dos mesmos no anel de benzeno também influenciam na reatividade. A posição *para* é considerada a mais reativa, por não ser afetada pelo impedimento estérico que ocorre na posição *orto* (CARVALHO *et al.*, 2010). Desta forma, o ácido tereftálico é considerado o ácido mais reativo em comparação aos demais ácidos deste estudo.

O ácido ftálico utiliza uma única molécula na reação com o ZnO para a formação do sal, devido a proximidade dos sítios reativos no anel, enquanto que são necessárias duas

moléculas de ácido esteárico. O ácido tereftálico, por sua vez, necessita uma molécula para a reação com o ZnO, devido a posição dos sítios reativos no anel.

Para o cálculo estequiométrico das reações, em comparação a quantidade, em massa, de ZnO utilizada nos compostos elastoméricos, foi necessário identificar a massa molar (MM) e as quantidades (em gramas) dos componentes utilizados nas mesmas. A MM do ZnO é $81,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, do ácido esteárico é $284,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e dos ácidos ftálico e tereftálico $166,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Para o desenvolvimento das formulações (com base de cálculo em phr) e considerando a capacidade máxima do *Banbury* de 1,15 kg, foram utilizadas as seguintes massas dos diferentes ácidos e dos diferentes teores de phr de ZnO.

Para os cálculos foram consideradas as purezas do ZnO (99,5 %), do ácido esteárico (62,0 %), ácido ftálico (98,0 %) e do ácido tereftálico (98,5 %).

- 13,1 g (teor de 2 phr) para o ácido esteárico;
- 20,7 g (teor de 2 phr) para o ácido ftálico;
- 20,8 g (teor de 2 phr) para o ácido tereftálico;
- 10,7 g (teor de 1 phr), para o ZnO;
- 31,5 g (teor de 3 phr), para o ZnO;
- 51,5 g (teor de 5 phr), para o ZnO.

Considerando-se que o ZnO reage com o ácido esteárico (AE) formando o estearato de zinco (EZ), com o ácido ftálico (AF) formando o ftalato de zinco (FZ) e com o ácido tereftálico (AT) formando o tereftalato de zinco (TZ). A relação estequiométrica entre o ZnO e os ácidos está apresentada no esquema do Quadro 2.

Quadro 2 - Relação estequiométrica entre o ZnO e os ácidos

ZnO 81,4 X	+	2 AE 2 x 284,5 Y	→	EZ 632,4	+	H₂O 18
ZnO 81,4	+	AF 1 x 166,1	→	FZ 229,5	+	H₂O 18
ZnO 81,4	+	AT 1 x 166,1	→	TZ 229,5	+	H₂O 18

A relação estequiométrica do Quadro 2 foi calculada utilizando a Equação 2.

$$Y = \frac{X \cdot MM_{Ac}}{MM_{ZnO}} \quad \text{Equação 2}$$

Sendo Y a quantidade (em gramas) de ácido necessária para reagir pela condição estequiométrica com o ZnO, sem excesso de reagentes, X as diferentes quantidade de ZnO adicionadas nas formulações, MM_{Ac} é a massa molar do ácido esteárico, MM_{ZnO} massa molar do ZnO.

Substituindo X da Equação 2 pelos diferentes teores de ZnO (1, 3 e 5 phr), em gramas, utilizados, tem-se os valores em Y necessários para reagir na condição estequiométrica das reações (Tabela 7).

Tabela 7 – Quantidade, em massa, dos diferentes ácidos (Y) necessária para reagir com os teores de 1, 3 e 5 phr de ZnO (X) considerando a pureza de todos os reagentes

Composto	X ^a (g)	Y ^b (g)	Quantidade de ácido na formulação considerando a pureza (g)
F1/AE/1	10,7	74,7	13,1
F1/AE/3	31,5	219,9	13,1
F1/AE/5	51,5	360,1	13,1
F2/AF/1	10,7	21,8	20,7
F2/AF/3	31,5	64,2	20,7
F2/AF/5	51,5	105,1	20,7
F3/AT/1	10,7	21,8	20,8
F3/AT/3	31,5	64,2	20,8
F3/AT/5	51,5	105,1	20,8

^aX – quantidade de ZnO utilizada na formulação considerando a pureza de 99,5 % , ^bY – quantidade calculada necessária para reagir com a quantidade de ZnO empregada considerando a relação estequiométrica.

Com os resultados da Tabela 7 dos compostos contendo ZnO da Etapa 1, foi possível verificar que a quantidade de ácido esteárico utilizado na formulação dos compostos (13,1 g) foi inferior a quantidade estequiométrica necessária para a reação completa do ZnO adicionado (10,7 g, 31,5 g e 51,5 g). Conclui-se, pelos valores calculados, que o ácido esteárico foi o reagente limitante, restando no sistema ZnO sem reagir.

Para as Etapas 2 e 3, as quantidades dos ácidos ftálico e tereftálico necessárias para reagir com os diferentes teores em phr de ZnO foram menores que as quantidades necessárias de ácido esteárico. Por serem mais reativos que o ácido esteárico, os ácidos ftálico e

tereftálico, podem ser utilizados em quantidades menores que o ácido esteárico para reagir com os diferentes teores em phr de ZnO, porém, o sal formado entre esses ácidos e o ZnO não tem a mesma estabilidade química que o sal formado entre o ácido esteárico e o ZnO. Acredita-se que a reatividade e a estabilidade dos ácidos devem ser consideradas na discussão, contudo, em todas as situações, os agentes limitantes da reação foram os ácidos, tendo o ZnO em excesso, mais evidente para o ácido esteárico, seguido dos ácidos ftálico e tereftálico.

5.3.7 Caracterização das propriedades mecânicas e densidade de ligações cruzadas dos compostos das Etapas 1, 2 e 3 após envelhecimento termo-oxidativo por 7 e 14 dias

A Figura 22 apresenta os resultados de retenção da tensão na ruptura após 7 e 14 dias de envelhecimento termo-oxidativo dos compostos das Etapas 1, 2 e 3. Avaliando a retenção da tensão na ruptura dos compostos das Etapas 1, 2 e 3, todos os compostos apresentaram uma redução nesta propriedade após o envelhecimento.

Para a Etapa 1, o destaque foi do composto contendo teor de 3 phr de ZnO, que após o envelhecimento apresentou as menores perdas.

Para os compostos da Etapa 2, o composto F2/AF/5 apresentou melhora dessa propriedade após os 7 dias de envelhecimento. O composto sem ZnO (FC2/AF/0) apresentou resultado de retenção inferior aos demais compostos desta Etapa, isso pode estar relacionando com o impedimento estérico e a menor estabilidade química que o ácido ftálico apresenta em comparação ao ácido tereftálico.

O composto contendo teor de 1 phr (F3/AT/1) da Etapa 3 recuperou os valores iniciais para esta propriedade após o envelhecimento de 14 dias. A maior estabilidade térmica do ácido tereftálico não influenciou na manutenção das propriedades.

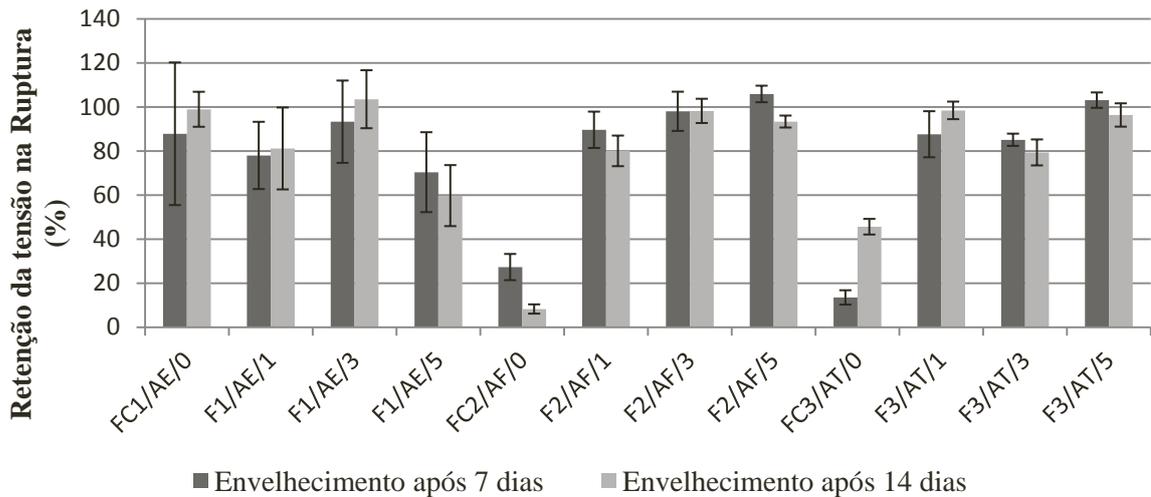


Figura 22 – Retenção da tensão na ruptura após envelhecimento termo-oxidativo de 7 e 14 dias.

Quando se inicia um processo de envelhecimento em compostos elastoméricos podem ocorrer a formação de ligações cruzadas adicionais que resultam da reticulação residual, o rearranjo do enxofre reticulado com as moléculas de acelerador residual e do acoplamento oxidativo (HAMED; ZHAO, 1999; SOUTH; CASE; REIFSNIDER, 2003). Este rearranjo do enxofre em um período menor de exposição, aliado as reações de pós-cura e de reticulação oxidativa, podem justificar o aumento observado na retenção da tensão de ruptura dos compostos.

Figura 23 apresenta os resultados de retenção do alongamento na ruptura dos compostos, após 7 e 14 dias de envelhecimento termo-oxidativo dos compostos das Etapas 1, 2 e 3.

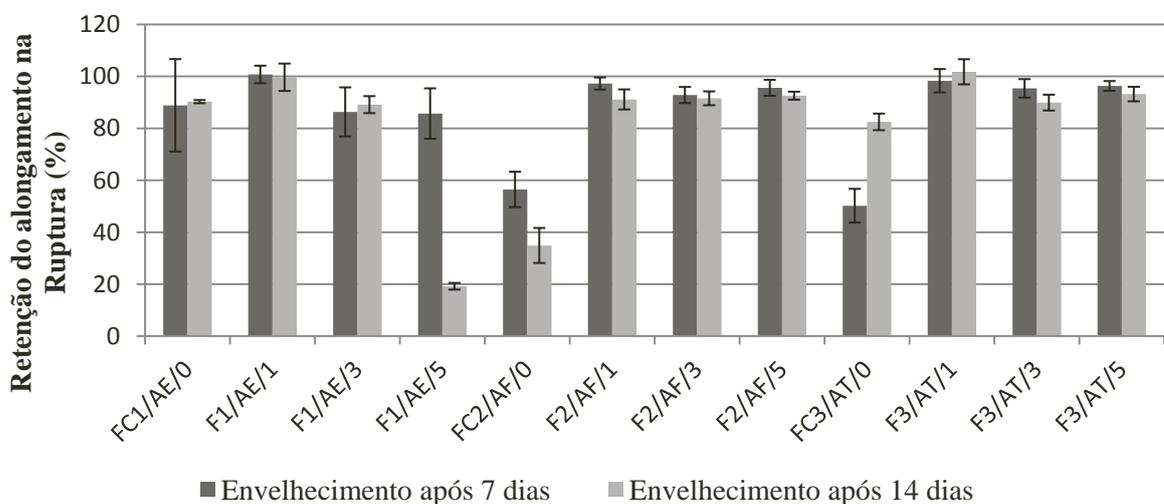


Figura 23 – Retenção do alongamento na ruptura após envelhecimento termo-oxidativo de 7 e 14 dias.

Analisando a Figura 23 da retenção do alongamento na ruptura dos compostos das Etapas 1, 2 e 3, foi possível verificar que todos os compostos apresentaram redução nesta propriedade. A degradação do composto elastomérico devido ao envelhecimento termo-oxidativo acarreta na redução do alongamento na ruptura (ESCÓCIO *et al.*, 2004; NABIL; ISMAIL; AZURA, 2014). Considerando o menor tempo de exposição, 7 dias apresentou menores perdas de alongamento na ruptura que com 14 dias. Uma das possíveis justificativas para o observado reside no fato de o envelhecimento promover enfraquecimento da matriz elastomérica devido à cisão da cadeia principal do elastômero e também a formação de novas ligações cruzadas e isso contribui para a diminuição do alongamento na ruptura (ESCÓCIO *et al.*, 2004; OLIANI; PARRA; LUGÃO, 2010). Outro aspecto a ser considerado é que as novas ligações cruzadas promovem a imobilização da cadeia polimérica, levando ao aumento da rigidez do composto (ESCÓCIO *et al.*, 2004).

O composto contendo teor de 1 phr de ZnO da Etapa 1, após o envelhecimento de 7 e 14 dias, apresentou resultados similares ao composto antes do envelhecimento. Para os compostos da Etapa 2, a maior perda de propriedades foi do composto sem ZnO (FC2/AF/0), tanto após o envelhecimento de 7 dias, quanto após o envelhecimento de 14 dias. Os compostos contendo ZnO apresentaram redução da propriedade, porém não tão significativa quanto ao composto FC2/AF/0, isso pode ser explicado pela dificuldade de vulcanização ou vulcanização incompleta do composto, conforme comentado anteriormente.

Os compostos da Etapa 3 apresentaram redução dessa propriedade, porém a maior redução foi observada para o composto sem o ZnO (FC3/AT/0). O composto F3/AT/1 contendo teor de 1 phr de ZnO apresentou recuperação do alongamento na ruptura após o envelhecimento de 14 dias.

Com o maior tempo de exposição ao envelhecimento é esperado que o rearranjo do enxofre diminua as reticulações polissulfídicas e aumente as monossulfídicas que costumam diminuir as propriedades mecânicas dos compostos. A reticulação induzida por oxidação resulta na cisão da cadeia principal e a interrupção da formação de ligações cruzadas (HAMED; ZHAO, 1999; SOUTH; CASE; REIFSNIDER, 2003).

Na Figura 24 encontram-se os resultados de retenção da densidade de ligações cruzadas, após 7 e 14 dias de envelhecimento termo-oxidativo dos compostos das Etapas 1, 2 e 3.

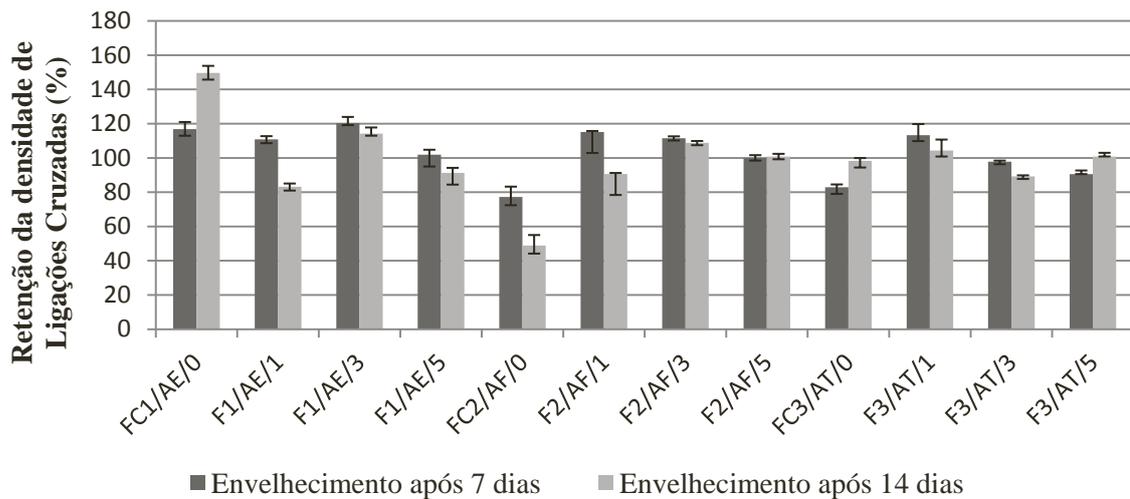


Figura 24 – Retenção da densidade de ligações cruzadas após envelhecimento termo-oxidativo de 7 e 14 dias.

Analisando a retenção da densidade de ligações cruzadas dos compostos da Etapa 1 foi possível verificar que a ausência de ZnO permitiu, após envelhecimento, um aumento da densidade de ligações cruzadas atribuído a presença de acelerador e enxofre no sistema. Sem a presença do ZnO, inicialmente o acelerador reage com o enxofre dando origem a uma estrutura polissulfídica, desta reação ocorre a formação de um agente sulfuroso ativo. Em seguida ocorre o rompimento da ligação S–N do acelerador, formando um par de radicais livres. Um desses radicais reage com a molécula de enxofre dando origem a um novo átomo de enxofre (Figuras 12 e 13) (GHOSH *et al.*, 2003; CORAN, 2013; JOSEPH *et al.*, 2015).

Com relação aos compostos da Etapa 1 com ZnO, o melhor resultado foi observado para o composto F1/AE/3, pois o mesmo apresentou um aumento na retenção de densidade de ligações cruzadas após o período de 7 e 14 dias de envelhecimento.

Durante o envelhecimento de compostos vulcanizados utilizando enxofre e aceleradores, ocorre um aumento na formação de ligações cruzadas no composto. Isso ocorre devido à reticulações extras que são resultados do processo de oxidação do composto (CUNNEEN, 1968). A oxidação está relacionada com a reação de radicais livres com o oxigênio. A formação dos radicais livres pode se dar pela decomposição de hidroperóxidos que estão presentes no elastômero em pequenas quantidades depois do processamento. Essas reações levam a uma cisão de cadeia e/ou ao aumento da reticulação do elastômero (SOMERS *et al.*, 2000).

Analisando os compostos da Etapa 2 com ZnO, os compostos contendo teores de 1 e 3 phr de ZnO apresentaram um aumento na propriedade avaliada após 7 dias de

envelhecimento. O composto contendo teor de 5 phr de ZnO permaneceu com os resultados de densidade de ligações similar ao composto não envelhecido.

Os compostos da Etapa 3, exceto o composto contendo 1 phr de ZnO, apresentaram resultado de retenção de densidade de ligações cruzadas inferiores ao composto não envelhecido, além de apresentarem a menor retenção de propriedades em comparação as demais Etapas.

Quando a exposição ao envelhecimento ocorre em temperaturas elevadas, ocorre a diminuição da densidade de ligações cruzadas, enquanto que quando o envelhecimento ocorre em baixas temperaturas a densidade de ligações cruzadas aumenta (HUANG *et al.*, 2001).

5.3.8 Liberação de Zn

Na Figura 25 estão apresentados os resultados do ensaio de absorção atômica dos compostos após processo de lixiviação segundo NBR10005-04, das Etapas 1, 2 e 3, para antes e depois da vulcanização e após o envelhecimento de 14 dias.

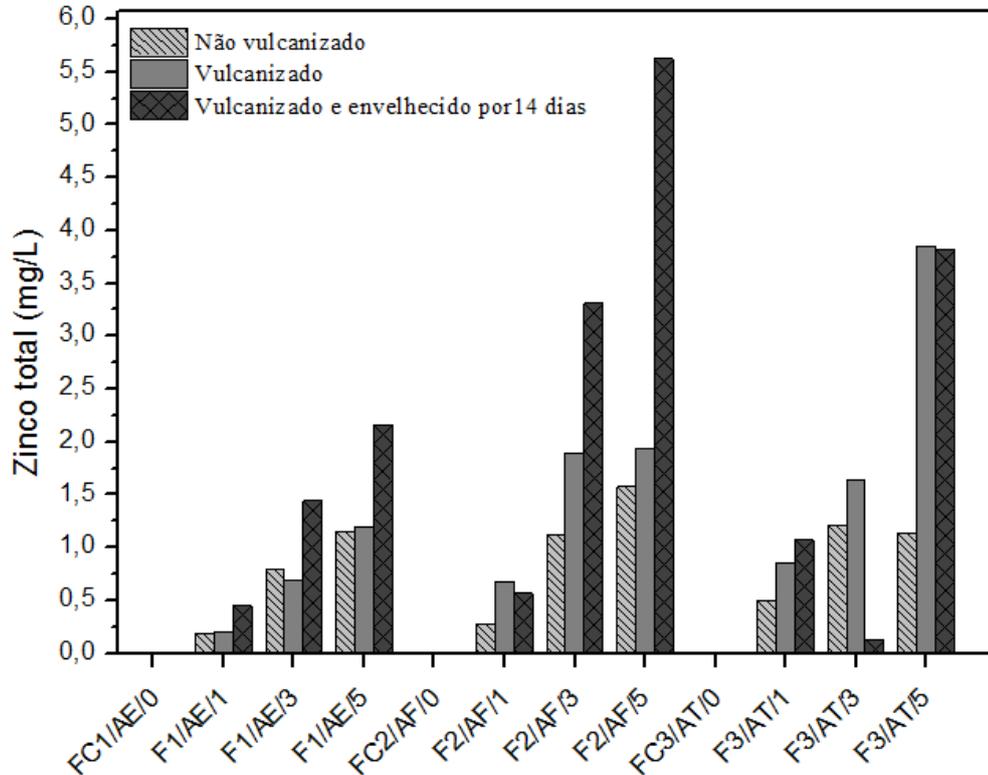


Figura 25 – Liberação de Zn, em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, dos compostos elastoméricos analisado por absorção atômica, antes e depois da vulcanização e após o envelhecimento de 14 dias dos compostos das Etapas 1, 2 e 3.

Analisando os compostos das Etapas 1, 2 e 3 foi possível verificar que a liberação de Zn cresceu de forma gradual no decorrer das Etapas testadas, apenas para o composto F2/AF/1 com teor de 1 phr de ZnO e ácido ftálico e o composto F3/AT/3 com teor de 3 phr de ZnO e ácido tereftálico que apresentaram um decréscimo na liberação do Zn após o envelhecimento de 14 dias.

Os compostos da Etapa 1 apresentaram menor liberação de Zn quando em comparação as demais Etapas desse estudo. Relacionando os resultados de Zn liberado durante a lixiviação com a quantidade necessária de ácido esteárico para reagir com o ZnO (Tabela 7), foi possível perceber que os montantes liberados de Zn na lixiviação são inferiores ao esperado, isso pode ser explicado pela estabilidade do sal formado entre o ácido esteárico e o ZnO. Por ser um sal estável, ele consegue reter o Zn na matriz elastomérica, dificultando a liberação.

Os compostos da Etapa 2 contendo os teores de 3 e 5 phr de ZnO apresentaram maiores liberações de Zn no extrato lixiviado. Isso pode ser resultado da menor reatividade do ácido ftálico, devido ao impedimento estérico provocado pela posição dos ligantes e a ação do calor. O rompimento das ligações polissulfídicas decorrente do calor favorece a remoção do Zn com a lixiviação. Por serem mais reativos, os ácidos ftálico e tereftálico, podem ser utilizados em quantidades menores que o ácido esteárico para reagir com os diferentes teores de phr de ZnO, porém, os sais formados entre os ácidos e o ZnO não tem a mesma estabilidade que o formado entre o ácido esteárico e o ZnO, desta forma, a liberação de Zn é facilitada pela lixiviação.

Os compostos da Etapa 3 apresentaram percentagem de teores de Zn liberado intermediários as demais Etapas. A explicação pode estar relacionado com o sal formado entre o ácido tereftálico e o ZnO não apresentar a estabilidade que o sal formado entre o ácido esteárico e o ZnO. Outra explicação pode estar associada à configuração espacial do ácido tereftálico de menor impedimento estérico e maior simetria da molécula, promovendo uma maior aproximação das cadeias elastoméricas e desta forma, dificultando a liberação do Zn durante a lixiviação.

Os compostos das Etapas 1, 2 e 3, de forma geral, apresentaram um aumento de liberação de Zn no extrato lixiviado após o envelhecimento, isso pode ser resultado das alterações químicas e físicas que ocorrem durante o processo de envelhecimento que influenciam nos mecanismos de liberação do Zn (VAN DER SLOOT; DIJKSTRA, 2004). Durante o envelhecimento, o Zn é liberado do composto e pode estar na forma de Zn dissolvido ou sulfeto de zinco (ZnS) precipitado (VERSCHOOR, 2007).

Algumas variáveis do ensaio de lixiviação devem ser consideradas por influenciarem de forma direta, nos resultados observados. Entre estas variáveis citam-se a granulometria, o tempo de ensaio, o meio lixiviante e o equipamento utilizado (CAUDURO; ROBERTO, 2002).

A liberação do Zn no extrato lixiviado do presente estudo mostrou valores inferiores aos relatados nos estudos de Gualtieri *et al.* (2005) ($44,7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e similares ao encontrado por Pysklo *et al.* (2006) (0,04 até $1,69 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) porém, o tamanho de partículas utilizado pelos autores foi menor (0.5 e 5 mm) ao deste estudo (de 9 mm). Desta forma, o tamanho de partícula pode ter influenciado na liberação do Zn, além do fato de que não se tem a informação do Zn efetivamente reagido nos estudos citados. Partículas com menores dimensões têm maiores áreas de contato, liberando quantidades maiores de Zn para o eluato.

Conforme a norma alemã DIN 18035-7 (2002), há dois níveis de liberação de Zn: $0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ após a lixiviação com água deionizada e $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ após lixiviação com água saturada com CO_2 .

O Regulamento Europeu 793/93/EC apresenta alguns testes (para a indústria) a fim de determinar a liberação do Zn em detritos de pneus. Nos testes, partículas de pneus na quantidade de 10 a $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e com granulometria menor que $100 \mu\text{m}$ foram adicionados a um meio com crustáceos do tipo *Daphnia magna Straus* na quantidade de 10 a $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e após 7 dias os níveis de Zn liberados foram avaliados. O resultado encontrado foi de $276 \mu\text{m}\cdot\text{L}^{-1}$ de Zn liberado em $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de amostra de borracha. Essa quantidade de Zn liberada corresponde a 35 % do Zn presente na amostra e foram liberados dentro de 7 dias após a exposição da borracha no meio (VERSCHOOR, 2007).

A liberação do Zn nos compostos elastoméricos pode estar relacionada com os mecanismos de dissolução, dessorção, difusão e o processo de limpeza de superfícies com a água da chuva, porém esses mecanismos estão diretamente ligados as condições químicas (como o pH) e condições físicas (como tamanho de partícula, porosidade, entre outros) (VAN DER SLOOT; DIJKSTRA, 2004).

A liberação do Zn para o meio ambiente por pequenas partículas geradas pela rodagem dos pneus em estradas é potencializada devido ao grande número de veículos existentes, o que pode facilitar a toxicidade do ambiente aquático devido ao efeito lixiviante que ocorre de forma natural.

6 CONCLUSÃO

Este estudo tinha como objetivo avaliar a influência dos diferentes teores de ZnO quando reagido com os ácidos ftálico e tereftálico, nas propriedades dos compostos elastoméricos em comparação ao método convencional de ativação com ácido esteárico, antes e após o envelhecimento termo-oxidativo de 7 e 14 dias, bem como, verificar a liberação de Zn nos compostos (em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) antes e após os processos do presente estudo. As principais conclusões estão apresentadas a seguir.

Com relação à influência nas propriedades dos compostos elastoméricos dos diferentes teores de ZnO com ácido ftálico e tereftálico em comparação ao ácido esteárico, constatou-se que os maiores valores de M_H foram obtidos com o ácido esteárico, neste caso, independente do teor de ZnO. Os compostos com ácido tereftálico apresentaram menores t_{90} e t_{s1} quando comparados aos demais compostos. Os resultados de densidade de ligações cruzadas, ΔM e M_H obtidos apresentaram comportamento compatível com o aumento do teor de ZnO para os compostos sendo que o composto com teor de 3 phr de ZnO e ácido esteárico (F1/AE/3) apresentou valores similares ao com teor de 5 phr de ZnO.

Diferentes teores de ZnO promoveram tensão na ruptura, alongamento e módulo a 300 % similares entre os compostos com ácido esteárico e tereftálico. Os melhores resultados de rasgamento para os compostos foram obtidos com ácido tereftálico.

Considerando a quantidade, em gramas, de ácido necessária para reagir com todo o ZnO adicionado (1, 3 e 5 phr) nos compostos, verificou-se que os ácidos ftálico e tereftálico são mais reativos que o ácido esteárico, sendo necessária apenas uma molécula para reagir com o ZnO, desta forma, a quantidade ideal dos ácidos para reagir com o ZnO foi menor em comparação ao ácido esteárico.

Referente à atuação dos sistemas de ativação estudados em relação às propriedades dos compostos após envelhecimento de 7 e 14 dias, a retenção da tensão e do alongamento na ruptura todos os compostos apresentaram uma redução nesta propriedade após o envelhecimento. O composto com teor de 3 phr de ZnO e ácido esteárico apresentou aumento da retenção da densidade de ligações cruzadas após o período de 7 e 14 dias de envelhecimento.

Com relação ao Zn liberado no extrato lixiviado dos compostos com os diferentes ativadores de vulcanização na pré-mistura não vulcanizada, no composto vulcanizado e envelhecido os resultados mostraram que a liberação de Zn cresceu de forma gradual no decorrer das etapas processuais testadas. Os compostos com ácido esteárico apresentaram

menor liberação de Zn no extrato lixiviado em comparação aos compostos com ácido ftálico e ácido tereftálico. Os compostos com ácido ftálico liberaram maiores quantidades de Zn em comparação aos demais sistemas de ativação.

Por fim, destaca-se como melhor combinação de propriedades reométricas, mecânicas, térmicas e químicas o sistema de ativação contendo ácido tereftálico e ZnO, além de apresentar o melhor comportamento frente a envelhecimento termo-oxidativo, e para o sistema de ZnO e ácido esteárico (Etapa 1) contendo o teor de 3 phr de ZnO, constatou-se a melhor combinação de propriedades avaliadas entre os teores 1 e 5 phr de ZnO desta Etapa, podendo, desta forma ser utilizado em menor quantidade na indústria de elastômeros.

Estas conclusões respondem as hipóteses formuladas como objetivos específicos deste estudo e, por consequência, atendem ao objetivo geral proposto.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **ABNT NBR 10005**: Lixiviação de Resíduos – Procedimento, Rio de Janeiro, 2004.

ABREU JR, H. M. B. A. *et al.* Misturas NR/SBR: Influência da composição e do modo de preparação sobre propriedades mecânicas e reométricas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 20, p. 1-5, 2010.

AIELO, P. B. *et al.* Evaluation of sodium diclofenac release using natural rubber latex as carrier. **Material Research**, vol. 17, p. 146-152, 2014.

AKIBA, M.; HASHIM, A. S. Vulcanization and crosslinking in elastomers. **Polymer Science**, Vol. 22, p. 475-521, 1997.

ALCANTRA, A. F. *et al.* Misturas BR/SBR: Propriedades mecânicas em função do modo de preparo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 14, n° 4, p. 279-282, 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS STANDARDS (ASTM). **ASTM D3182**: Standard Practice for Rubber - Materials, Equipment and Procedures for Mixing Standard Compounds and Preparing Standard Vulcanized Sheets, EUA, 1989.

_____. **ASTM D5289**: Standard test method for rubber property-vulcanization using rotorless cure meters, EUA, 2012.

_____. **ASTM D1646**: Standard test method for rubber-viscosity, stress relaxation, and pre-vulcanization characteristics (Mooney viscometer), EUA, 2007.

_____. **ASTM D2240**: Standard test method for rubber property-durometer hardness, EUA, 2005.

_____. **ASTM D412**: Standard test method for vulcanized rubber and thermoplastic elastomers-tension, EUA, 2006.

_____. **ASTM D624**: Standard test method for tear strength of conventional vulcanized rubber and thermoplastic elastomers, EUA, 2000.

_____. **ASTM D573**: Standard test method for rubber-deterioration in an air oven EUA, 2004.

BARRERA, C. S.; CORNISH, K. High performance waste-derived filler/carbon black reinforced guayule natural rubber composites. **Industrial Crops and Products**, vol. 86, p. 132-142, 2016.

BELL, C. L. M. *et al.* Recent studies in the aging of natural rubber. **Rubber Chemistry and Technology**, Vol. 39, nº 5, p. 1565-1576, 1966.

BLACKMAN, E. J.; McCALL, E. B. Relationships between the structures of natural rubber vulcanizates and their thermal and oxidative aging. **Rubber Chemistry and Technology**: Vol. 43, nº 3, p. 651-663, 1970.

BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H. (Ed.). Polymer handbook. 3.ed. New York, US: J. Wiley, 1989. xii, 1780 p.

BRYDSON, J. A. **Rubbery materials and their compounds**. London: Elsevier, c1988. xxii, 469 p.

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artliber, 2002. 183 p.

CARLI, L. N. *et al.* Development and characterization of composites with ground elastomeric vulcanized scraps as filler. **Materials Science and Engineering**, v. 29, p. 383-386, 2009.

CARLI, L. N. *et al.* Crosslinking kinetics of SBR composites containing vulcanized ground scraps as filler. **Polym. Bull**, 67:1621–1631, 2011.

CARVALHO, A. L. S *et al.* Produção de poliésteres a partir da mistura de ácido ftálico, tereftálico e glicerol. **19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat** - Campos do Jordão, SP - Novembro de 2010.

CASTRO, D. F. *et al.* Propriedades de misturas NR/BR. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 17, nº 1, p. 51-55, 2007.

CAUDURO, F; ROBERTO, S. Avaliação comparativa de testes de lixiviação de resíduos sólidos. **25º Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental – AIDIS** – Cancún, México – Outubro de 2002.

CHOI, S. S. Influence os termal aging on change of crosslink density and deformation of natural rubber vulcanizates. **Korean Chemical Society**, v. 21, nº 6, p. 628-634, 2000.

COELHO JUNIOR, L. M. *et al.* Análise temporal da borracha natural brasileira. **Cerne, Lavras**, v. 15, nº 1, p. 19-26, 2009.

COELHO, D. B. *et al.* Misturas NR/SBR: influência da ordem de adição dos aditivos da mistura e do tipo de carga sobre propriedades mecânicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 21, nº 3, p. 204-209, 2011.

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.

COSTA, H. M. *et al.* Aspectos históricos da vulcanização. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, nº 2, p. 125-129, 2003a.

COSTA, H. M. *et al.* Cinética de vulcanização de composições de borracha natural com incorporação de cinzas de casca de arroz. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.13, nº 2, p. 102-106, 2003b.

COSTA, I. M. **Estudo de pré-formulação com o composto polifenólico quercetina**. 2005. 192f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

CUNNEEN, J. I. Oxidative Aging of Natural Rubber. **Rubber Chemistry and Technology**: vol. 41, nº 1, p. 182-208, 1968.

DAIGUEBONNE, C. *et al.* Synthesis, Crystal structure, and porosity estimation of hydrated erbium terephthalate coordination polymers. **Inorganic Chemistry**, vol. 45, nº 14, p. 5399-5406, 2006.

DALL'ANTONIA, A. C. *et al.* Avaliação de clones de borracha natural crua por ensaios padrão e análise dinâmico-mecânica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 16, nº 3, p. 239-245, 2006.

DALL'ANTONIA, A. C. *et al.* Borracha natural formulada e vulcanizada dos clones: GT 1, IAN 873, PB 235 e RRIM 600. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 19, nº 1, p. 63-71, 2009.

DAY, K. E. *et al.* Toxicity of leachate from automobile tires to aquatic biota. **Chemosphere**, vol. 27, nº 4, p. 665-675, 1993.

ESCÓCIO, V. A. *et al.* Influência da mica nas propriedades de composições de borracha natural. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 13, nº 2, p. 130-134, 2003.

FORTE, M. M. C, BRITO, K. J. S, GHELLER JR, J. Avaliação do efeito de nanoargila modificada na vulcanização de SBR através da curva reométrica E DSC. **Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros** – Foz do Iguaçu, PR – Outubro/2009.

FLORY, P. J. **Principles of polymer chemistry**. Cornel University, New York, 1953.

GARBARCZYK, M. *et al.* Characterization of aged nitrile rubber elastomers by NMR spectroscopy and microimaging. **Polymer**, vol. 43, nº 11, p. 3169-3172, 2002.

GERMAN STANDARDS (DIN). **DIN 18035-7: Sports Grounds, Part 7; Synthetic Turf Areas**, Alemanha, 2002.

GOSHI, P. *et al.* Sulfur vulcanization of natural rubber for benzothiazole accelerated formulations: from reaction mechanisms to a rational kinetic model. **Rubber Chemistry and Technology**, vol. 76, nº 3, p. 592-693, 2003.

GUALTIERI, M. *et al.* Toxicity of tire debris leachates. **Environment International**, vol. 31, 723-730, 2005.

GUIMARÃES, D. H. *et al.* Synthesis and characterization of polyesters derived from glycerol and phthalic acid. **Materials Research**, Vol. 10, nº 3, p. 257-260, 2007.

GUO, X. *et al.* Synthesis, structure, and luminescent properties of microporous lanthanide metal-organic frameworks with inorganic rod-shaped building units. **Inorganic Chemistry**, vol. 45, nº 6, p. 2581-2587, 2006.

GRISON, E. C, BECKER, E, SARTORI, A. **Borrachas e seus aditivos. Componentes, Influência e Segredos**. 1 ed. Porto Alegre. Letra e Vida, 2010.

GUJEL, A. A. *et al.* Development of bus body rubber profiles with additives from renewable sources: Part I – Additives characterization and processing and cure properties of elastomeric compositions. **Materials and Design**, vol. 53, p. 1112–1118, 2014a.

HAIDER, K. F. Rubber Soul - **The investigation of rubber by vibrational spectroscopy**. 105f. Thesis (Master of Science) – Freire Universität Berlin, Germany, 2012.

HAMED, G. R.; ZHAO, J. Tensile behavior after oxidative aging of gum and black-filled vulcanizates of SBR and NR. **Rubber Chemistry and Technology**: vol. 72, n° 4, p. 721-730, 1999.

HEIDEMAN, G. **Reduced Zinc Oxide Levels in sulphur vulcanization of rubber compounds**. Ph.D. Thesis, University of Twente, Enschede, the Netherlands, 2004.

HEIDEMAN, G *et al.* Various Ways to Reduce Zinc Oxide Levels in S-SBR Rubber Compounds. **Macromolecular Symposia**, vol. 245-246, Issue1, p. 657-667, 2006.

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 and Design**, vol. 32, p. 2835-2843, 2011.

HERTZ JR, D. L. Theory & Practice of Vulcanization. **Twentieth Anniversary Meeting Mexico City Rubber Group**. Mexico City- Mexico, 1984.

HENNING, S. K. Reduced zinc loading: using zinc monomethacrylate to activate accelerated sulfur vulcanization. **Fall 172nd Technical Meeting of the Rubber Division**, American Chemical Society. Cleveland-OH, 2007.

HUANG, D. *et al.* Development of a service-simulating, accelerated aging test method for exterior tire rubber compounds I. Cyclic aging. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 74, p. 353-362, 2001.

JOSEPH, A. M. *et al.* Current status of sulphur vulcanization and devulcanization chemistry: process of vulcanization. **Rubber Science**, vol. 28, n° 1, p. 82-121, 2015.

JOSHI, R. *et al.* To study the effect of various additives on vulcanized rubber – A Review. **International Conference of Advance Research and Innovation (ICARI) – 2015**.

KADER, M. A; BHOWMICK, A. K. Thermal ageing, degradation and swelling of acrylate rubber, fluororubber and their blends containing polyfunctional acrylates. **Polymer Degradation and Stability**, v. 79, p. 283–295, 2003.

KADLCAK, J. *et al.* The effect os ZnO modification on rubber compound properties. **Proceedings of the 4th WSEAS international conference on Energy and development - environment – biomedicine - Wisconsin, USA - 2011**.

KHALAF, A. I. et al. High Performance Oil Resistant Rubber. **Open Journal of Organic Polymer Materials**, 2, p. 88-93, 2012.

LINNING, F. J.; STEWART, J. E. Infrared study of some structural changes in natural rubber during vulcanization. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 60, nº 1, p. 9-21, 1958.

LUCAS, P. *et al.* Crosslinking of dienic elastomers resulting from ageing: X-ray diffraction and refractometry measurements. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 76, p. 449-453, 2002.

MANDAL, S. K. *et al.* Reclaiming of ground rubber tire by safe multifunctional rubber additives: II virgin natural rubber/reclaimed ground rubber tire vulcanizates. **Rubber Chemistry and Technology**, vol. 87, nº 1, p. 152-167, 2014.

MANGILI, I. *et al.* Mechanical and rheological properties of natural rubber compounds containing devulcanized ground tire rubber from several methods. **Polymer Degradation and Stability**, v. 121, p. 369-377, 2015.

MANO, E. B, MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2.ed. rev.e ampl. São Paulo: E. Blücher, 1999.

MARK, J. E.; ERMAN, B.; EIRICH, F. R. **Science and Tecnology of Rubber**. 2nd. ed. San Diego: Ed Academic Press, 1994.

MORESCO, S. *et al.* Development of passenger tire treads: reduction in zinc content and utilization of a bio-based lubricant. **Journal of Cleaner Production**, vol. 117, p.199-206, 2016

MOVAHED, S. O.; ANSARIFAR, A.; MIRZAIE, F. Effect of Various Efficient Vulcanization Cure Systems on the Compression Set of a Nitrile Rubber Filled with Different Fillers. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 132, p. 1-10, 2015.

MUSTO, P. *et al.* Confocal Raman imaging, FTIR spectroscopy and kinetic modelling of the zinc oxide/stearic acid reaction in a vulcanizing rubber. **Polymer**, v. 54, p. 685-693, 2013.

NABIL, H; ISMAIL, H; AZURA, A. R. Optimisation of accelerators and vulcanising systems on thermal stability of natural rubber/recycled ethylene–propylene–dienemonomer blends. **Materials and Design**, v. 53, 651-661, 2014.

NOGUEIRA, R. F. *et al.* Mercado de borracha natural e viabilidade econômica do cultivo da seringueira no Brasil. **Nativa, Sinop**, v. 03, n° 2, p. 143-149, 2015.

NORHAZARIAH, S. *et al.* Effect of different preparation methods on crosslink density and mechanical properties of carrageenan filled natural rubber (NR) latex films. **Procedia Chemistry**, v. 19, p. 986-992, 2016.

OLIANI, W. L.; PARRA, D. F; LUGÃO, A. B. UV stability of HMS-PP (high melt strength polypropylene) obtained by radiation process. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 79, n° 3, p. 383-387, 2010.

OLIVEIRA, M. G; SOARES, B. G. Influência dos sistema de vulcanização nas propriedades da mistura NBR/EPDM. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 12, n° 1, p. 11-19, 2002.

PARKER, F.S. **Applications of Infrared, Raman, and Resonance Raman Spectroscopy in Biochemistry**. 1.ed. Nova York: Ed Plenum Press, 1983.

PEDROSA, F. M. L. **A hidrometalurgia na recuperação de metais contidos em resíduos ricos em zinco**. 2013. 323f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2013. Disponível em: <repositorio.Ineg.pt/bitstream/10400.9/.../TeseDoutoramento_FPedrosa.pdf>. Acesso em: 24 jun. 2015.

PRADHAN, S. *et al.* Elastomer/LDH nanocomposites: Synthesis and studies on nanoparticle dispersion, mechanical properties and interfacial adhesion. **European Polymer Journal**, v. 44 p. 3122-3132, 2008.

PRESTI, D. L. Recycled Tyre Rubber Modified Bitumens for road asphalt mixtures: A literature review. **Construction and Building Materials**, v. 49, p. 863-881, 2013.

PYSKLO, L. *et al.* Influence of the zinc oxide level in rubber compounds on the amount of zinc leaching. **KGK-Kautschuk Gummi Kunststoffe**, vol. 59, n° 6, p. 328-331, 2006.

RAJAN, V. V. *et al.* Science and technology of rubber reclamation with special attention to NR-based waste latex products. **Progress in Polymer Science**, vol. 31, p. 811-834, 2006.

RANNEY, M. W.; PAGANO, C. A. Silane coupling agent effects in ethylene propylene diene terpolymers. **Rubber Chemistry and Technology**: vol. 44, n° 4, p.1080-1092, 1971.

RIBEIRO, A. P. B. *et al.* Interesterificação química: alternativa para obtenção de gorduras zero *trans*. **Química Nova**, vol. 30, nº 5, p. 1295-1300, 2007.

ROCHA, E. C, LOVISON, V. M. H, PIEROZAN, N. J. **Tecnologias de Transformação dos Elastômeros**. 2. ed. rev. e ampl. São Leopoldo, Centro Tecnológico de Polímeros SENAI, 2003.

SANTOS, A. C. S. *et al.* Vulcanização da borracha natural (NR). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 19, nº 3, p. 255-261, 2009.

SEYMOUR, R. B, CARRAHER JR, C. E. **Introducción a la Química de los Polímeros**. 2.ed. Barcelona: Ed Reverté, 2002.

SIRQUEIRA, A. S.; SOARES, B. G. Cinética de vulcanização de misturas NR/EPDM. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 16, nº 4, p. 299-304, 2006.

SILVA, D. F.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. Desenvolvimento de blendas de poliamida 6/composto de borracha reciclada (SBRr). **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.7, nº 2, p.104-110, 2012.

SIQUEIRA, B. G. *et al.* Composição SBR/Negro de Fumo/Hidróxido de Alumínio. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 11, nº 2, p. 89-93, 2001.

SOMERS, A. E. *et al.* Quantifying rubber degradation using NMR. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 70, nº 1, p. 31-37, 2000.

SOUTH, J. T.; CASE, S. Q.; REIFSNIDER, K, L. Effects of Thermal Aging on The Mechanical Properties of Natural Rubber. **Rubber Chemistry and Technology**, vol. 76, nº 4, p. 785-802, 2003.

VAN DER SLOOT, H. A.; DIJKSTRA, J. J. **Development of horizontally Standardized leaching tests for construction materials: A material based or release based approach? Identical leaching mechanisms for different materials**. Report ECN-C--04-060, Ministry of Housing, Spatial planning and the Environment Hollande, The Netherlands, 2004.

VERSCHOOR, A. J. **Leaching of zinc from rubber infill on artificial turf (football pitches)** - RIVM report 601774001/2007. Ministry of Housing, Spatial planning and the Environment Hollande, The Netherlands, 2007.

VISCONTE, L. L. Y. *et al.* Misturas NR/SBR: Modos de preparação e propriedades. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 11, nº 2, p. 76-81, 2001.

WAGNER, M. P. Heat generation and rubber-filler coupling bonds. **Rubber Chemistry and Technology**: vol. 47, nº. 4, p. 697-716, 1974.

WEBER, T. *et al.* Caracterização de artefatos elastoméricos obtidos por revulcanização de resíduo industrial de SBR (copolímero de butadieno e estireno). **Polímeros**, vol. 21, nº 5, p. 429-435, 2011.

WHITE, J. L. **Rubber processing: technology, materials, and principles**. Cincinnati: Hanser/Gardner Publications, 1995 XIX, 586 p.

ZANCHET, A. *et al.* Compósitos com resíduos elastoméricos vulcanizados. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 17, nº 1, p. 23-27, 2007.