

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

**IMPACTO AMBIENTAL DO USO DE ÓXIDO DE ZINCO EM
FORMULAÇÕES DE BORRACHA: Estudo crítico e possíveis
soluções**

JOÃO OCTÁVIO CAMILLO DE MARTINI

SÃO CARLOS -SP
2024

IMPACTO AMBIENTAL DO USO DE ÓXIDO DE ZINCO EM FORMULAÇÕES DE BORRACHA: Estudo crítico e possíveis soluções

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, como requisito para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio

São Carlos-SP
2024



ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO (TCC)

NOME: João Octávio Camillo de Martini

RA: 769248

TÍTULO: Impacto ambiental do uso de óxido de zinco em formulações de borracha: estudo crítico e possíveis soluções

ORIENTADOR(A): Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio

CO-ORIENTADOR(A):

DATA/HORÁRIO: 01/02/2024, 10h

BANCA – NOTAS:

	Monografia	Defesa
Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio	8,5	9,0
Prof. Dr. Rafael Barbosa	8,5	9,0
Média	8,5	9,0

BANCA – ASSINATURAS:

Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio

Documento assinado digitalmente
gov.br CARLOS HENRIQUE SCURACCHIO
Data: 05/02/2024 16:01:32-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Rafael Barbosa

Documento assinado digitalmente
gov.br RAFAEL BARBOSA
Data: 05/02/2024 17:04:57-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

AGRADECIMENTO

Não há gratidão maior do que aos meus pais, Marcos e Cleide, que foram professores dessa jornada dentro e fora da sala de aula, e sempre me proporcionaram tudo necessário para que pudesse estar aqui hoje. Agradeço também à minha irmã Maria Theresa por todos conselhos, experiências e festas de aniversário compartilhados.

Durante esses anos na UFSCar, não posso deixar de agradecer a todos os projetos que fiz parte, importantíssimos para o meu desenvolvimento pessoal e acadêmico. Lugares nos quais pude construir grandes amizades que me seguem até hoje. Obrigado Materiais Jr., SEMa, Operação Natal, ENACTUS e Handebol UFSCar.

Agradeço aos moradores da República Pingado pelo acolhimento nos últimos anos, por serem os motivos de tantas risadas e pelos ensinamentos sobre convivência e bom-senso.

Por fim, ao lugar no qual passei grande parte dos últimos anos, o DEMa. Seja nas salas de aulas, de seminários, laboratórios ou corredores, muitas de minhas lembranças são desse departamento que despertaram o brilho nos meus olhos em 2019. A todos os professores, técnicos e servidores, pela atenção e ensinamentos. Em especial, ao professor Carlos Scuracchio, que além de um excelente professor em diversas matérias da Polímeros, pode me orientar nesse trabalho com muita clareza e disponibilidade.

RESUMO

Elastômeros são uma classe de materiais poliméricos caracterizada por sua alta elasticidade e capacidade de resistir a deformações e retornar ao seu estado inicial. As borrachas possuem importante papel na indústria automobilística, aeronáutica, construção civil, médica e de bens de consumo, sendo produtos pneumáticos, câmeras de ar, anéis de vedação, solados e revestimentos algumas das suas principais aplicações. As propriedades dos elastômeros dependem fortemente do processo de vulcanização, responsável por criar uma rede de ligações cruzadas a partir da adição de enxofre e outros aditivos. Dentro de diversos aditivos utilizados para garantir uma vulcanização eficiente e um bom conjunto de propriedades, destaca-se o uso de óxido de zinco como ativador do processo. Embora utilizado em pequenas quantidades, o grande volume de produtos elastoméricos, principalmente pneus, faz com que a produção mundial de óxido de zinco chegue a 50 milhões de toneladas. Embora desempenhe um papel fundamental na produção de elastômeros, o óxido de zinco está associado a problemas ambientais, especialmente em meios aquáticos. Por conta disso, busca-se alternativas para reduzir ou eliminar seu uso. Nesse trabalho, foi realizada uma revisão bibliográfica a fim de comparar possíveis soluções para eliminar ou reduzir o uso do óxido de zinco. A redução total de óxido de zinco mostra-se improvável, logo soluções que utilizam demais óxidos metálicos como co-ativadores, nanopartículas de sílica ou carbono são opções promissoras para reduzir altamente o teor de óxido de zinco nas formulações de borracha.

Palavras-chave: Elastômeros. Óxido de zinco. Danos ambientais. Nanopartículas.

ABSTRACT

Elastomers are a class of polymeric materials characterized by their high elasticity and ability to resist deformation and return to their initial state. Rubbers play an important role in the automobile, aeronautics, civil construction, medical and consumer goods industries, with pneumatic products, inner tubes, sealing rings, soles and coatings being some of the main applications. The properties of elastomers depend heavily on the vulcanization process, responsible for creating a network of cross-links through the addition of sulfur. Among the various additives used to ensure efficient vulcanization and a good set of properties, the use of zinc oxide as a process activator stands out. Although used in small quantities, the large volume of elastomeric products, mainly tires, means that global production of zinc oxide reaches 50 million tons. Although it plays a fundamental role in the production of elastomers, zinc oxide is associated with environmental problems, especially in aquatic environments. Because of this, alternatives are being sought to reduce or eliminate its use. In this work, a literature review was carried out in order to compare possible solutions to eliminate or reduce the use of zinc oxide. The total reduction of zinc oxide is unlikely, so solutions that use additional metal oxides as co-activators, silica nanoparticles or carbon are promising options to highly reduce the zinc oxide content in rubber formulations.

Keywords: Elastomers. Zinc Oxide. Environmental damage. Nanoparticles.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Molécula de poli-isopreno (borracha natural).(MAURICE MORTON, 1999).....	3
Figura 2 - Vulcanização da borracha. (ERMAN; MICHAEL ROLAND, 2013a).....	3
Figura 3 - Comportamento de curvas de vulcanização. (MAURICE MORTON, 1999).....	4
Figura 4 - Mecanismo de vulcanização por radicais livres propostos por Farmer e Shipley. (ERMAN; MICHAEL ROLAND, 2013a).....	6
Figura 5 - Mecanismo iônico de vulcanização proposto por Bateman. (ERMAN; MICHAEL ROLAND, 2013a).....	6
Figura 6 - Melhoria na vulcanização com diferentes aceleradores.(ERMAN; MICHAEL ROLAND, 2013a).....	7
Figura 7 - Mecanismo de vulcanização com acelerador.(ERMAN; MICHAEL ROLAND, 2013a).....	8
Figura 8 - Etapas da reação de vulcanização com zinco. CBS foi utilizado como acelerador. Adaptado. (IKEDA et al., 2015).....	10
Figura 9 - Estrutura mais provável da ponte dinuclear do complex bidentado de zinco/estearato.(IKEDA et al., 2015).....	11
Figura 10 - Complexo ativo do acelerador (TBBS). (HEIDEMAN et al., 2004b).....	11
Figura 11 - Provável estrutura do complexo sulfurante. (HEIDEMAN et al., 2004b).....	11
Figura 12 - Precursor da ligação cruzada.(HEIDEMAN et al., 2004a).....	12
Figura 13 - Mecanismo da reação de ligação cruzada.(SUSANNA et al., 2017a).....	12
Figura 14 - Curvas reométricas a 140 °C. Adaptado. (GUZMÁN et al., 2012a).....	19
Figura 15 - Estrutura das ligações cruzadas nas diferentes formulações utilizando o método de Flory-Rehner. Em cinza, a quantidade de ligações polissulfídicas, em branco as ligações mono e dissulfídicas. (GUZMÁN et al., 2012a).....	20
Figura 16 - Mapeamento por fluorescência de raios-x de (a) partículas de ZnO convencionais e (b) nanopartículas de ZnO.....	24
Figura 17 - Comportamento no reômetro de torque a 150 °C. (WU et al., 2021).....	27
Figura 18 - Dependência da taxa de ligações cruzadas k com a temperatura. Energia de ativação calculada com base na equação de Arrhenius.(WU et al., 2021).....	28
Figura 19 - Comparação das propriedades mecânicas das cinco formulações em valores normalizados. EAB = Alongamento na ruptura; TS = Resistência à tração; TM = Módulo; CK = Densidade de ligações cruzadas.....	28
Figura 20 - Estrutura das cargas de LDH.(DAS et al., 2011).....	29
Figura 21 - Estrutura das nanopartículas de ZnO em sílica.(SUSANNA et al., 2015).....	31
Figura 22 - Espectroscopia por RMN após 10 minutos de cura a 120 °C.(SUSANNA et al., 2017).....	31

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Sistemas de vulcanização. Adaptado. (FARMER; SHIPLEY, 1946).....	5
Tabela 2 - Principais aceleradores utilizados. Adaptado de (AKIBA'; HASHIM', 1997), (HEIDEMAN et al., 2004a).....	9
Tabela 3 - - Formulação típica para elastômeros utilizados em pneus de caminhões. Adaptado. [1].....	13
Tabela 4 - Formulações ACS 1 e ACS 2 segundo a norma ASTM D3184. Adaptado.(ERMAN; MICHAEL ROLAND, 2013a)	16
Tabela 5 - Efeito do óxido metálico na formulação ACS 1 – Adaptado.(ERMAN; MICHAEL ROLAND, 2013a)	17
Tabela 6 - Efeito do óxido metálico na formulação ACS 2 – Adaptado. (ERMAN; MICHAEL ROLAND, 2013a).....	17
Tabela 7 - Formulações com diferentes concentrações de ZnO e MgO analisadas. Todas em phr. Adaptado.(GUZMÁN et al., 2012b).....	19
Tabela 8 - Formulações com combinações de ZnO, MgO e CaO. Todas em phr. Adaptado. (HEIDEMAN; NOORDERMEER, 2005).....	21
Tabela 9 - Propriedades mecânicas das formulações de EPDM. * Após envelhecimento por 168 h a 100 °C. Adaptado. (HEIDEMAN; NOORDERMEER, 2005).....	22
Tabela 10 - Formulações com combinações de ZnO, MgO e CaO em SBR. Todas em phr. Adaptado.(HEIDEMAN; NOORDERMEER, 2005).....	23
Tabela 11 - Propriedades mecânicas das formulações de SBR. * Após envelhecimento por 168 h a 100 °C. Adaptado. (HEIDEMAN; NOORDERMEER, 2005).....	23
Tabela 12 - Formulações de NR e NBR com nanopartículas de ZnO. Adaptado(SAHOO et al., 2007).....	25
Tabela 13 – Propriedades reológicas e mecânicas das formulações. Adaptado. (SAHOO et al., 2007).....	25
Tabela 14 - Formulações de SBR com adição de nanodots de carbono. Adaptado.(WU et al., 2021)	27
Tabela 15 – Formulações de NBR convencional e com LDH e propriedades mecânicas. Adaptado. (DAS et al., 2011).....	29

LISTA DE SIGLAS

NR – Borracha natural (poli(isopreno))

NBR – Borracha nitrílica

SBR – Borracha de copolímero aleatório de estireno e butadieno

BR – Borracha de polibutadieno

EPDM – Borracha etileno-propileno-dieno

PHR – *parts per hundred of rubber* (partes por centena de borracha)

CV – Sistema de vulcanização convencional

EV – Sistema de vulcanização eficiente

SEV – Sistema de vulcanização semi-eficiente

LISTA DE SÍMBOLOS

ZnO	Óxido de zinco
MgO	Óxido de magnésio
CaO	Óxido de cálcio
TiO ₂	Dióxido de titânio
FeO	Óxido de ferro
PbO	Óxido de chumbo
Ea	Energia de ativação

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	2
2.1 CONCEITOS BÁSICOS SOBRE ELASTÔMEROS	2
2.2 O PROCESSO DE VULCANIZAÇÃO DA BORRACHA.....	3
2.2.1 Vulcanização Sem Aceleradores	5
2.2.2 Vulcanização Com Aceleradores.....	7
2.2.3 O Papel Do Óxido De Zinco.....	9
2.3 FORMULAÇÕES DE ELASTÔMEROS	12
2.4 A PROBLEMÁTICA DO ÓXIDO DE ZINCO.....	13
3 MATERIAIS E MÉTODOS	15
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	16
4.1 DESEMPENHO DE DEMAIS ÓXIDOS METÁLICOS.....	16
4.2 FORMULAÇÕES COM SISTEMAS COM CO-ATIVADORES MgO/ZnO	18
4.3 NOVAS TECNOLOGIAS PARA FORMULAÇÕES	24
4.3.1 Nano Partículas De ZnO.....	24
4.3.2 <i>Nanodots</i> de carbono.....	26
4.3.3 Cargas De Hidróxidos Dupla Camada (LDH)	29
4.3.4 Nanopartículas de ZnO/Sílica	30
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	33

1 INTRODUÇÃO

Devido às suas propriedades únicas, a utilização de elastômeros tem desempenhado um papel crucial em diversas indústrias, desencadeando avanços significativos em campos como engenharia, automobilística, medicina e muitos outros. Estes polímeros flexíveis e resilientes, caracterizados por sua capacidade de retornar à forma original após deformação, têm contribuído de maneira notável para o desenvolvimento de materiais e produtos com propriedades mecânicas excepcionais. No cerne da eficácia dos elastômeros está o processo de vulcanização, uma técnica fundamental que confere maior resistência e durabilidade a esses materiais. (ERMAN; MICHAEL ROLAND, 2013)

A vulcanização, historicamente associada à transformação da borracha natural, é um processo complexo que envolve a formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, conferindo ao elastômero características desejáveis, como maior resistência térmica, mecânica e química. Neste contexto, a compreensão do papel dos aceleradores e ativadores na vulcanização se revela crucial, uma vez que esses componentes desempenham funções específicas no ajuste das propriedades finais do material elastomérico. Atualmente, o ativador mais utilizado é o óxido de zinco. (AKIBA'; HASHIM', 1997) (FELDSTEIN; ORLOVSKY; DOGADKIN, 1957)

Apesar de seu papel fundamental, o ZnO está associado com problemas ambientais, especialmente em ambientes aquáticos. A maior fonte desse metal vem da degradação de pneus durante seu uso. Portanto, faz-se necessário buscar soluções que reduzam o teor de óxido de zinco em elastômeros. (COUNCELL et al., 2004) (MOSTONI et al., 2019)

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 CONCEITOS BÁSICOS SOBRE ELASTÔMEROS

Os elastômeros, ou popularmente chamados de borrachas, são polímeros cuja sua característica mais marcante é a capacidade de resistir a grandes deformações elásticas e retornar ao seu estado original. Essa alta elasticidade é o que evidencia as borrachas frente a outros materiais e permite que ela desempenhe um importante papel em diversos setores da indústria, tais como automobilística, aeronáutica, bens de consumo, entre outros. (ERMAN; MICHAEL ROLAND, 2013)

Os elastômeros podem ser classificados em diferentes grupos, especialmente naturais e sintéticos. Outra classificação diz respeito à polaridade das moléculas de borracha. Outra classificação considera três categorias. (MORTON, 1999) (WHITE; DE, 2001)

Elastômeros de uso geral, tais como: Borracha Natural (NR); Copolímero aleatório de estireno e butadieno (SBR); Polibutadieno (BR); Copolímero aleatório de etileno-propileno (EPR); Elastômero Etileno-Propileno-Dieno (EPDM); Borrachas butílicas (IRR, CIIR, BIIR).

Elastômeros resistentes a solventes apolares, como: Borracha Nitrílica (NBR), Polisulfetos (T); Policloropreno (CR); Poliuretanas (AU).

Elastômeros resistentes a altas temperaturas, como: Silicone (MQ); Fluoradas (CFM); Poliacriladas (ACM); Polietileno-clorosulfonado (CSM).

Dentro desses grupos, a borracha natural é uma das mais empregadas para produção de pneus, juntamente com a SBR, BR e e borrachas butílicas. (ERMAN; MICHAEL ROLAND, 2013)

A borracha natural é produzida através do látex extraído das seringueiras. Por conta de sua alta disponibilidade e um grande leque de propriedades, é altamente empregadas em diversas indústrias, em itens como pneus, luvas, anéis de vedação, bens industriais e produtos à base de látex. A borracha natural possui alta resistência à tração por conta da cristalização em altas deformações, alta resiliência e alta resistência à abrasão e à fadiga. Entretanto, é caracterizada por sua baixa resistência ao calor, oxigênio, ozônio, a combustíveis apolares e à luz UV. (ERMAN; MICHAEL ROLAND, 2013)

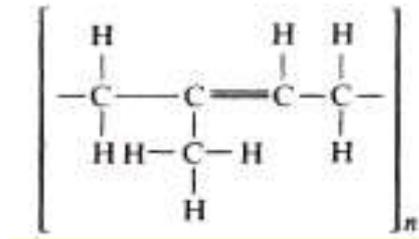


Figura 1 - Molécula de poli-isopreno (borracha natural).(MAURICE MORTON, 1999)

2.2 O PROCESSO DE VULCANIZAÇÃO DA BORRACHA

Para que as borrachas adquiram as propriedades de elasticidade e tenham um desempenho adequado, é necessário que elas sejam curadas (ou vulcanizadas, caso o agente de cura seja enxofre). Durante o processo de vulcanização, as longas cadeias do polímero se conectam através de ligações cruzadas em um formato tridimensional pela ação dos agentes de cura. Nesse processo, a borracha perde seu aspecto pegajoso, se transforma em um material fortemente elástico e se torna mais resistente a solventes, ao calor, à luz e demais processos de envelhecimento. De forma simplificada, o agente de cura é decomposto em uma dada temperatura liberando um ou dois átomos de enxofre que formam ligações carbono-enxofre entre as cadeias de borracha. (ERMAN; MICHAEL ROLAND, 2013)

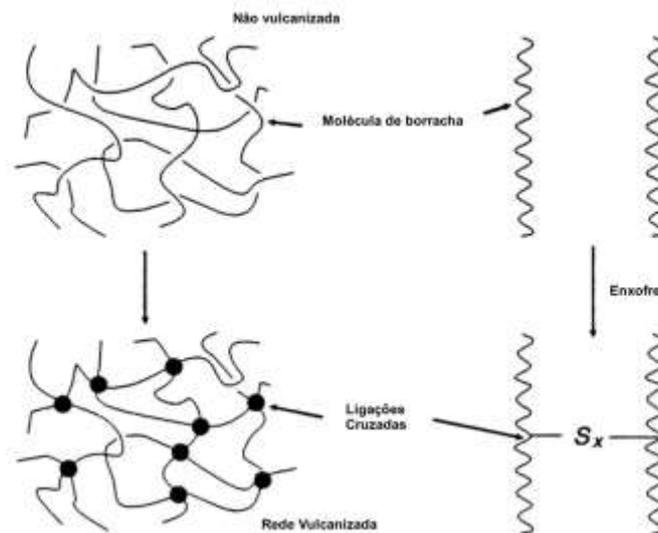


Figura 2 - Vulcanização da borracha. (ERMAN; MICHAEL ROLAND, 2013)

O processo de cura pode ser acompanhado com o auxílio de um reômetro de torque, no qual observa-se o aumento do torque causado pela variação da densidade de ligações cruzadas.

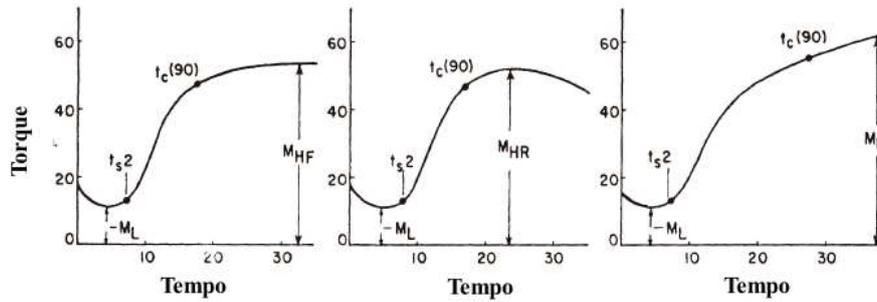


Figura 3 - Comportamento de curvas de vulcanização. (MAURICE MORTON, 1999)

Nas curvas, as siglas identificadas representam:

M_{HF} = Torque máximo;

M_L = Torque mínimo;

t_{s2} = Tempo de início da cura, sendo 2 unidades a cima de M_L – tempo de ‘scorch’;

t_{90} = Tempo no qual 90% da cura foi realizado, ou $0,9*(M_{HF} - M_L)$.

Existem três sistemas usuais de vulcanização, cada qual com diferentes razões entre enxofre e aceleradores. O sistema convencional (CV), eficiente (EV) e semi-eficiente (SEV). Suas principais diferenças estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1 - Sistemas de vulcanização. Adaptado. (FARMER; SHIPLEY, 1946)

Propriedades	CV	SEV	EV
Razão Acelerador/Enxofre	0,1-0,6	0,7-2,5	1,2-2,5
Ligações poli/dissulfídicas	95%	50%	20%
Ligações monossulfídicas	5%	50%	80%
Resistência ao calor	Baixa	Média	Alta
Resistência à reversão	Baixa	Média	Alta
Resistência à fadiga	Alta	Média	Baixa
Resistência ao rasgamento	Alta	Média	Baixa
Compression set (22h, 70 °C)	30%	20%	10%

2.2.1 Vulcanização Sem Aceleradores

Nos primeiros processos de vulcanização, fazia-se necessário grandes quantidades de enxofre, além de períodos de até 5h para a cura. O mecanismo de vulcanização sem aceleradores ainda é objeto de estudo.(ERMAN; MICHAEL ROLAND, 2013)

Uma das concepções envolve radicais livres, e foi proposta por Farmer e Shipley.(FARMER; SHIPLEY, 1946)

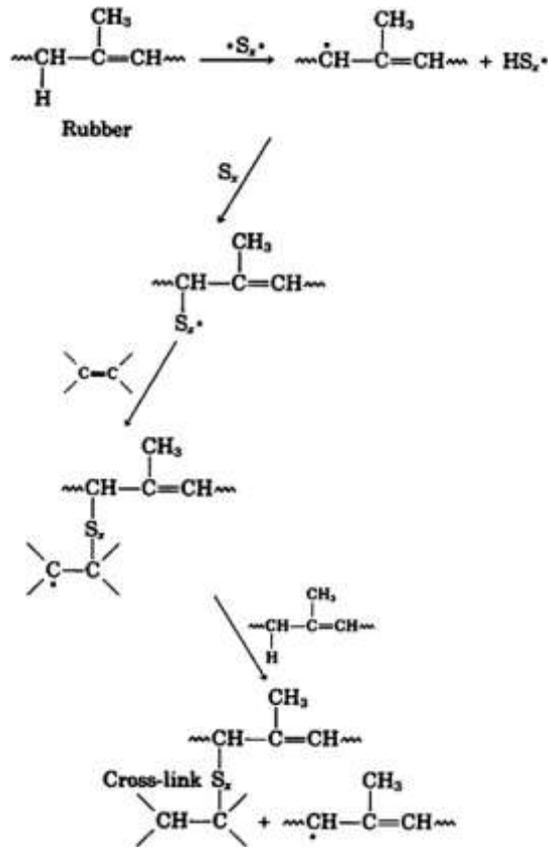


Figura 4 - Mecanismo de vulcanização por radicais livres propostos por Farmer e Shipley. (ERMAN; MICHAEL ROLAND, 2013)

Em contrapartida, Bateman propôs um mecanismo envolvendo intermediários iônicos. (BATEMAN, 1958)

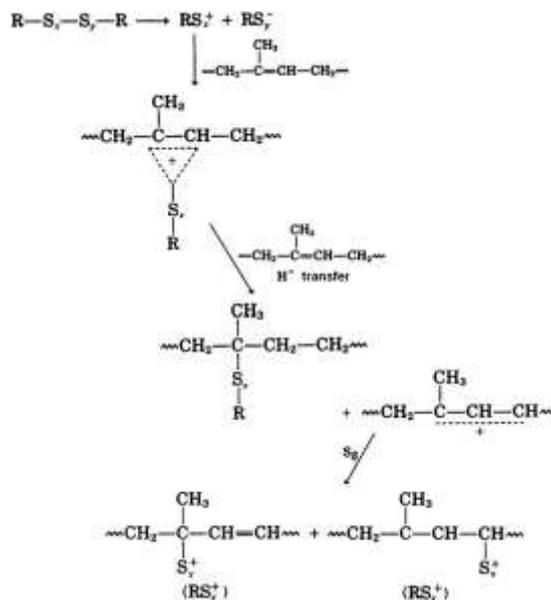


Figura 5 - Mecanismo iônico de vulcanização proposto por Bateman. (ERMAN; MICHAEL ROLAND, 2013)

2.2.2 Vulcanização Com Aceleradores

A partir de 1906, com a utilização de anilina, aceleradores orgânicos passaram a ser incorporados nas formulações de elastômeros, reduzindo o tempo de vulcanização para 1-3 minutos. Em sequência, foram descobertos a tiocarbanilida (1907), ditiocarbamatos (1919) e guanidina (1922), outros potenciais aceleradores. Entretanto, o tempo `scorch` era baixo, o que dificultava a manufatura. Os primeiros aceleradores com ação retardada foram os tiazóis, 2-Mercaptobenzotiazol (MBT) e 2,2'-ditiobenzotiazol (MBTS) em 1925. Esses aceleradores permitem que a cura seja realizada rapidamente, mas com tempo necessário para processar e conformar os elastômeros. (ERMAN; MICHAEL ROLAND, 2013)

A Figura 6 mostra diferentes aceleradores e seu impacto na formação de ligações cruzadas.

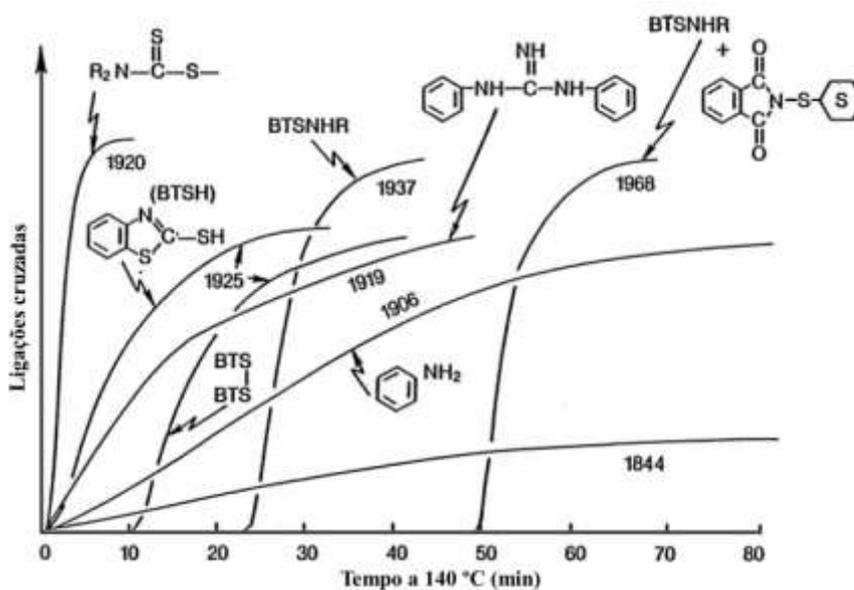


Figura 6 - Melhoria na vulcanização com diferentes aceleradores.(ERMAN; MICHAEL ROLAND, 2013)

O acelerador reage com o enxofre, formando polissulfetos na estrutura Ac-S_x-Ac, na qual Ac é um radical orgânico derivado de acelerador. Esses polissulfetos reagem com o elastômero para formar estruturas poliméricas. Posteriormente, a reação direta ou através de um intermediário forma as ligações cruzadas no formato Borracha – S_x – Borracha. (CAMPBELL; WISE, 1964)

A Figura 7 mostra um esquema desse mecanismo.

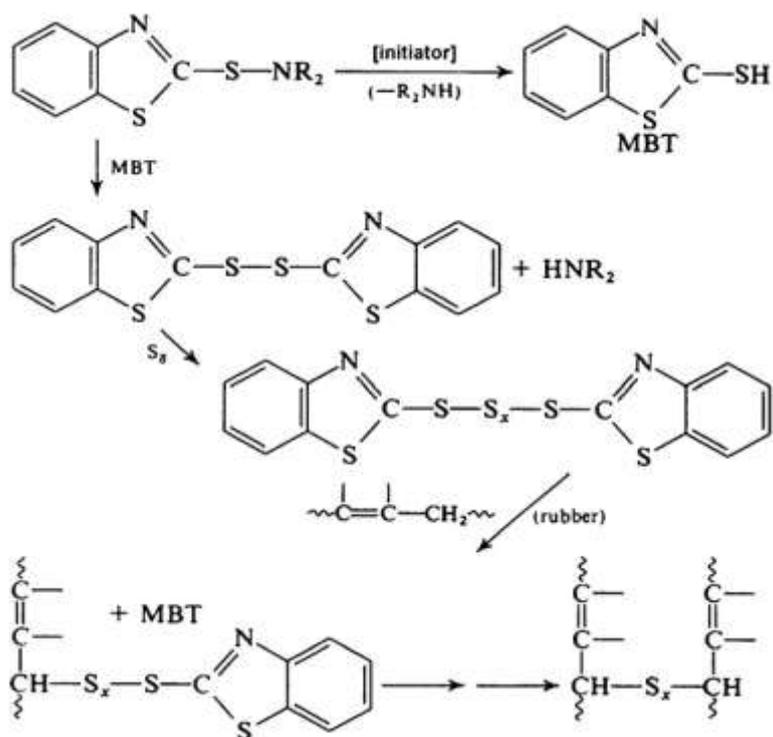
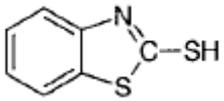
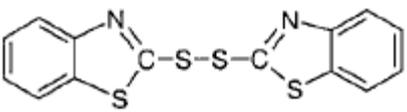
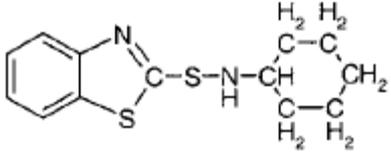
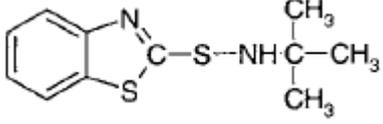
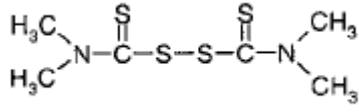
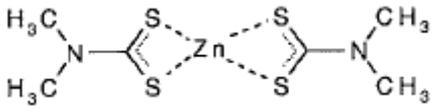


Figura 7 - Mecanismo de vulcanização com acelerador. (ERMAN; MICHAEL ROLAND, 2013)

Existem diversos aceleradores disponíveis no mercado, e sua ação depende do elastômero utilizado, especialmente dos grupamentos químicos e da quantidade de ligações duplas disponíveis. A Tabela 2 apresenta os principais aceleradores empregados na fabricação de compostos elastoméricos. (HEIDEMAN; NOORDERMEER, 2005)

Tabela 2 - Principais aceleradores utilizados. Adaptado de (AKIBA'; HASHIM', 1997), (HEIDEMAN et al., 2004).

Abreviação	Composto	Estrutura	Velocidade de cura
Tiazóis			
MBT	2-Mercaptobenzotiazol		Moderada
MBTS	2,2'-ditiobenzotiazol		
Sulfenamidas			
CBS	N-Ciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida		Rápida
TBBS	N-terc-butilbenzotiazol-2-sulfenamida		
Tiurans			
TMTD	Dissulfeto de Tetrametiltiuram		Muito rápida
Carbamatos			
ZDMC	Dimetilditiocarbamato de zinco		Muito rápida

2.2.3 O Papel Do Óxido De Zinco

Como comentado, o papel dos ativadores é essencial para a obtenção de uma

vulcanização eficiente. Em conjunto com ácido esteárico, um óxido metálico é utilizado, sendo o mais comum o óxido de zinco. (IKEDA et al., 2015)

Diversos mecanismos já foram apresentados para descrever qual é o papel do ativador na formação de ligações de enxofre em elastômeros. Segundo Morrison e Porter, a reação pode ser dividida em algumas etapas. i) A reação entre ZnO, o acelerador e o ácido esteárico (StH) formam um complexo acelerador ativo, ii) a reação desse complexo com o enxofre promove a formação de um agente sulfurante ativo, iii) esse agente interage como o polímero para formar ligações cruzadas intermediárias até iv) a formação de ligações polissulfídicas e v) a concepção do produto final após o encurtamento das ligações cruzadas. (IKEDA et al., 2015)

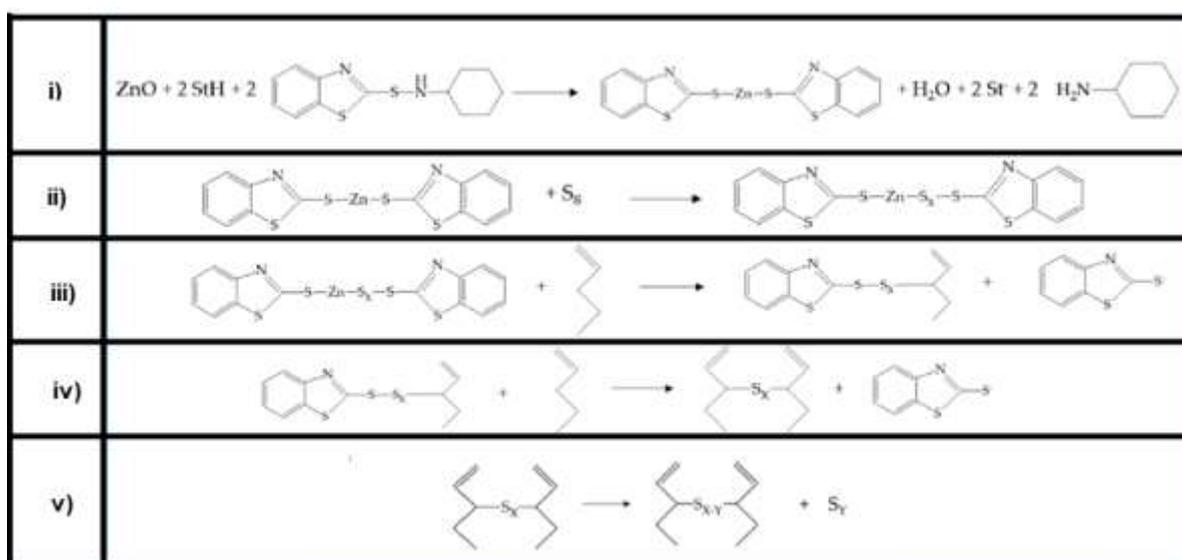


Figura 8 - Etapas da reação de vulcanização com zinco. CBS foi utilizado como acelerador. Adaptado. (IKEDA et al., 2015)

O ácido esteárico aumenta a solubilidade do óxido de zinco e favorece a geração de íons de Zn^{2+} que formam o estearato de zinco, composto que reage com o acelerador. (IKEDA et al., 2015)

O complexo formado pelos ativadores tem uma estrutura de $(Zn_2(u-O_2CC_{17}H_{35})_2)^{2+}(OH^-)_2.XY$, no qual X e Y podem ser segmentos de borracha ou moléculas de água, como na Figura 9. (IKEDA et al., 2015)

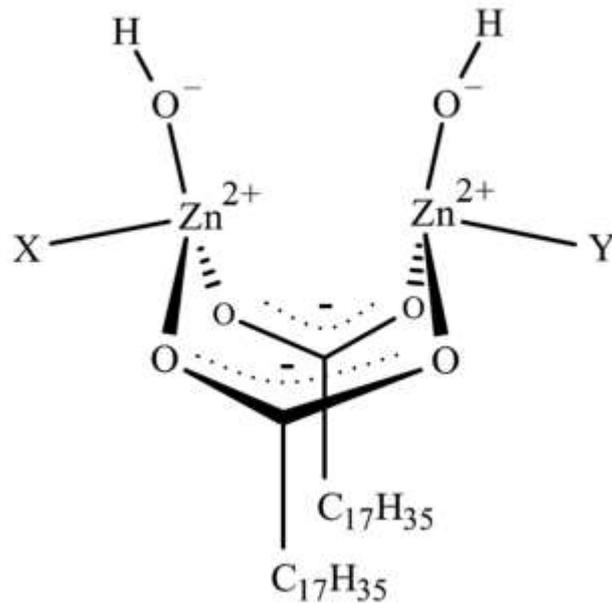


Figura 9 - Estrutura mais provável da ponte dinuclear do complexo bidentado de zinco/estearato.(IKEDA et al., 2015)

Os centros dos íons de zinco devem interagir com o acelerador e o enxofre para formar o complexo ativo do acelerador (Figura 10) e as espécies sulfurantes ativas (Figura 11).(HEIDEMAN et al., 2004)

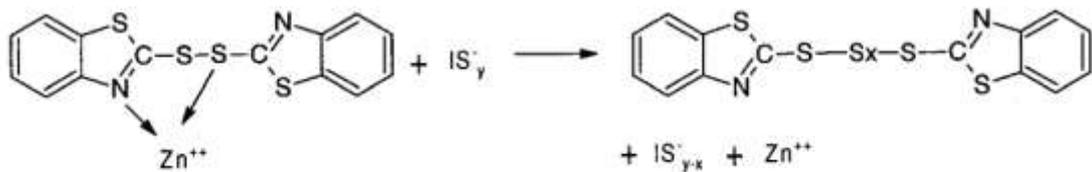


Figura 10 - Complexo ativo do acelerador (TBBS). (HEIDEMAN et al., 2004)

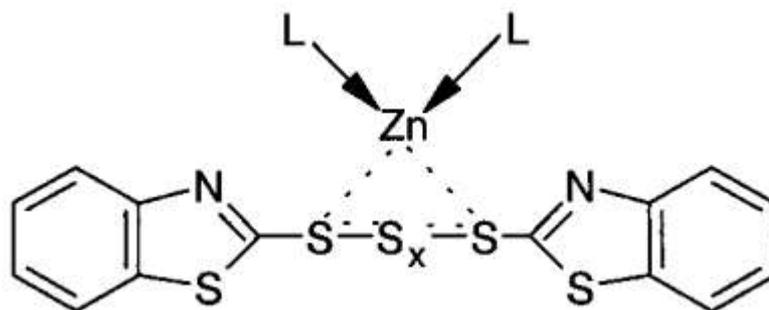


Figura 11 - Provável estrutura do complexo sulfurante. (HEIDEMAN et al., 2004)

O zinco se comporta como um ácido de Lewis, facilitando a abertura de anéis de

enxofre, aumentando a disponibilidade de enxofre.

O complexo sulfurante interage com a borracha nos sítios alílicos da insaturação do polímero, formando o precursor da ligação cruzada exibido na Figura 12. A ligação zinco-enxofre deve ser estável, mas não forte o suficiente para atrapalhar a reação subsequente da cadeia de enxofre com o polímero.(HEIDEMAN et al., 2004)

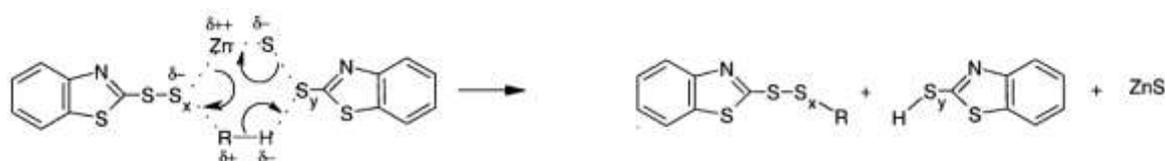


Figura 12 - Precursor da ligação cruzada.(HEIDEMAN et al., 2004)

Por fim, a reação entre o precursor da ligação cruzada com outras cadeias de borracha após a quebra de ligações enxofre-enxofre, cuja decomposição térmica é favorecida pela presença de íons de zinco.(CORAN, 1964)

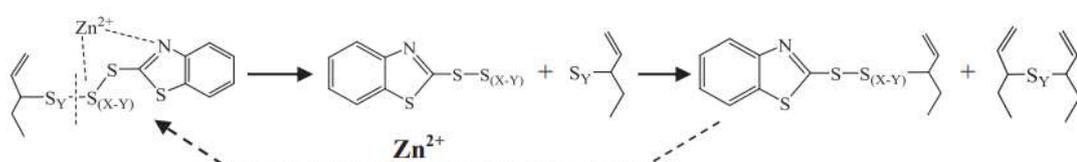


Figura 13 - Mecanismo da reação de ligação cruzada.(SUSANNA et al., 2017)

2.3 FORMULAÇÕES DE ELASTÔMEROS

Formulações de elastômeros contam com diversos aditivos que permitem que a borracha utilizada apresente um bom desempenho em suas propriedades, além de facilitar o processamento e a vulcanização. Existem inúmeros agentes possíveis para compor formulações de borracha. Alguns deles estão listados abaixo. (ERMAN; MICHAEL ROLAND, 2013)

Auxiliares de processamento: Materiais utilizados para melhorar o processamento da borracha, geralmente reduzindo sua viscosidade. Óleos minerais ou óleos sintéticos (ésteres) são empregados.

Agentes de cura: Majoritariamente compostos com enxofre, são responsáveis pelas ligações cruzadas no elastômero, o que garante suas propriedades características. Peróxidos também podem ser utilizados em algumas borrachas.

Aceleradores: Utilizados para controlar o estado de cura do elastômero, aumentando a taxa de vulcanização. Guanidinas, tiazóis, sulfenamidas, ditiolfosfatos, turans e ditiocarbamatos são os principais compostos utilizados para essa função.

Ativadores: Compostos inorgânicos (óxido de zinco, cádmio, magnésio, chumbo) e orgânicos (ácido esteárico) empregados para aumentar o desempenho dos aceleradores.

Antidegradantes: Compostos utilizados para reduzir a deterioração da borracha causada por agentes como oxigênio, ozônio, luz, calor e radiação.

Cargas e reforços: Materiais utilizados para reforçar ou modificar propriedades mecânicas e também reduzir custos. Carbonato de cálcio, dióxido de titânio e negro de fumo são alguns exemplos, sendo os dois últimos também responsáveis pela coloração do produto.

Tabela 3 - Formulação típica para elastômeros utilizados em pneus de caminhões. Adaptado.

[1]

Ingrediente	phr^a	Função
Borracha Natural	100	Elastômero
Negro de Fumo N-220	50	Carga
Agente peptizante	0,2	Auxiliares de processamento
Cera parafínica	1	Auxiliares de processamento
Óleo aromático	3	Auxiliares de processamento
Ácido esteárico	2	Ativador
Óxido de zinco	5	Ativador
Enxofre	1,2	Agente de cura
TBBS	0,95	Acelarador (sulfenamida)
DPG	0,35	Acelarador (guanidina)
Retardante	0,25	Aumentar tempo de indução

^a – Parts to hundred rubber, ou partes para cada 100 unidades de borracha.

2.4 A PROBLEMÁTICA DO ÓXIDO DE ZINCO

Apesar de seu desempenho, estudos têm voltado a atenção para buscar outros ativadores em borrachas, em decorrência da toxicidade do óxido de zinco, especialmente em ambientes aquáticos, nos quais algumas espécies apresentam sensibilidade a pequenos níveis de zinco. Councell et al estipulou que 10.000 a 11.000 toneladas de zinco foram emitidas na superfície por conta de desgaste de pneus nos Estados Unidos em 1999. (HEIDEMAN; NOORDERMEER, 2005) (COUNCELL et al., 2004)

Além do uso em elastômeros, o zinco é utilizado em baterias, cosméticos, filtros solares, retardantes de chama e na síntese do metanol. Cerca de 25 milhões de toneladas são utilizadas na produção de borracha, o que corresponde a 50% da produção anual. A liberação desse metal pode acontecer em toda a cadeia de produção, durante o uso e no descarte e na reciclagem de

elastômeros. A Agência de Proteção Ambiental Americana determinou que o limite de zinco na água para consumo é de 5 mg/L, enquanto o limite para o zinco dissolvido é de 120 ug/L. (MOSTONI et al., 2019)

A atenção para a presença de zinco em ambientes aquáticos se iniciou ainda no século passado. Skidmore destacou que o aumento da temperatura e a redução do nível de oxigênio na água elevam a toxicidade do zinco. Embora o mecanismo de ação do zinco seja incerto, acredita-se que o metal destrua os tecidos das guelras dos peixes. Brinkman e Johnston estudaram o efeito do zinco em diferentes espécies das Montanhas Rochosas na América do Norte, concluindo que peixes e anfíbios apresentam sensibilidades distintas para o zinco. (SKIDMORE, 1964) (BRINKMAN; JOHNSTON, 2012)

Em um estudo para avaliar a qualidade da água na Malásia, Shuhaimi-Othman et al. chegaram à conclusão que entre chumbo, ferro, níquel e zinco, o último é o menos tóxico, sendo a o limite de concentração máxima e o limite de concentração contínua para o zinco é de 82,5 e 36,7 ug/L, respectivamente. Já Matsuzaki, avaliando a qualidade de ecossistemas aquáticos no Japão concluiu que o limite aceitável é de 30 ug/L. (SHUHAIMI-OTHMAN et al., 2012) (MATSUZAKI, 2011)

Óxidos de cálcio, magnésio, cádmio, chumbo, mercúrio, cobre, cálcio e índio são outros metais que também podem ser utilizados como ativadores na vulcanização acelerada de borrachas, entretanto nenhum têm mostrado capacidade de superar a eficiência do óxido de zinco.(GUZMÁN et al., 2012)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O desenvolvimento desta monografia tem o intuito de destacar a importância da substituição ou redução do uso de óxido de zinco como ativador de elastômeros por conta da problemática ambiental causada pelo metal. Através de uma revisão bibliográfica, foi possível identificar possíveis soluções para o problema.

Como base de dados, foram utilizadas as plataformas *Web of Science* e *Science Direct* (*Elsevier*) acessadas através do Periódico CAPES. Os artigos obtidos se originam das mais renomadas editoras científicas do mundo, como *Wiley*, *Elsevier*, *Springer Nature* e *American Chemical Society*, com destaque para as revistas *Journal of Applied Polymer Science* e *Rubber Chemistry and Technology*.

Inicialmente, a busca se limitou a artigos que continham as palavras-chave ‘*zinc oxide*’, ‘*rubber*’ e ‘*activator*’ no título ou resumo. Foram encontrados 6.961 e 7.406 artigos disponíveis na *Web of Science* e *Science Direct*, respectivamente.

Para filtrar os resultados e melhor selecionar os artigos, optou-se por priorizar artigos publicados nas duas últimas décadas. Além disso, artigos de revisão como ‘*Zinc-based Curing Activators: New Trends for reducing Zinc Content in Rubber Vulcanization Process*’ (MOSTONI et al., 2019a), ‘*Reduced Zinc Oxide Levels in Sulphur Vulcanisation of Rubber Compounds: Mechanistic Aspects of the Role of Activators and Multifunctional Additives*’ (HEIDEMAN; PRINT PARTNERS IPSKAMP), 2004) e ‘*Various Ways to Reduce Zinc Oxide Levels in S-SSBR Rubber Compounds*’ (HEIDEMAN et al., 2006) foram utilizados para filtrar soluções mais estudadas e estruturadas, expandindo o uso de palavras-chave como ‘*nanozinc*’, ‘*co-activators*’, ‘*zinc nanoparticles*’ e ‘*magnesium oxide*’.

Destacando ainda mais a importância da discussão desse tema e o aumento do interesse em direcionar pesquisas para o assunto, tem-se que somente nos últimos 10 anos, a quantidade de artigos publicados chegou a 3.611, um aumento de 46% em relação ao período de 1994-2014, no qual 2.473 artigos foram publicados, segundo a *Web of Science*.

Após a seleção dos principais artigos, foi proposto uma análise das diferentes opções apresentadas, buscando exemplificar e comparar o desempenho das propostas com diferentes artigos, para que seja possível avaliar a viabilidade das soluções, considerando a manutenção das propriedades de cura e mecânicas das borrachas, bem como a manufatura e escalabilidade da produção de artigos elastoméricos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na busca para reduzir ou eliminar o óxido de zinco na formulação de elastômeros, diversos estudos têm sido conduzidos na busca de encontrar métodos igualmente eficientes na ativação dos aceleradores. (ALAM; KUMAR; PARK, 2022)

4.1 DESEMPENHO DE DEMAIS ÓXIDOS METÁLICOS

A eletronegatividade do elemento metálico do ativador influencia fortemente na vulcanização das borrachas. Constatou-se que elementos com eletronegatividade fora do intervalo de 1,6-1,8 não apresentam desempenho satisfatório como ativadores. As propriedades de duas formulações padrões foram avaliadas conforme mostrada na Tabela 4.(ERMAN; MICHAEL ROLAND, 2013)

Tabela 4 - Formulações ACS 1 e ACS 2 segundo a norma ASTM D3184.
Adaptado.(ERMAN; MICHAEL ROLAND, 2013)

ACS 1	ACS 2
Borracha Natural – 100 phr	Borracha Natural - 100 phr
Óxido metálico - 6 phr	Óxido metálico - 5 phr
Ácido esteárico – 0,5 phr	Ácido esteárico- 2 phr
Enxofre - 3,5 phr	Negro de fumo - 35 phr
MBT – 0,5 phr	Enxofre – 2,25 phr
	TBBS – 0,7 phr

Tabela 5 - Efeito do óxido metálico na formulação ACS 1 – Adaptado.(ERMAN; MICHAEL ROLAND, 2013)

Óxido	MgO	CaO	TiO₂	FeO	ZnO	PbO
Eletronegatividade do cátion	1,2	1,0	1,5	1,9	1,6	1,8
Enxofre livre (%)	2,69	2,51	2,60	2,74	1,43	1,03
M_H-M_L (dN.m)	14,0	17,0	19,0	24,0	29,0	43,0
Resistência à tração (MPa)	4,84	6,37	3,09	4,4	14,8	20,0
Elongação (%)	731	695	815	530	667	634
Módulo 300% (MPa)	0,90	1,14	0,58	1,85	2,96	2,20
Dureza Shore A	32	34	26	24	38	42

Tabela 6 - Efeito do óxido metálico na formulação ACS 2 – Adaptado. (ERMAN; MICHAEL ROLAND, 2013)

Óxido	MgO	CaO	TiO₂	FeO	ZnO	PbO
Eletronegatividade do cátion	1,2	1,0	1,5	1,9	1,6	1,8
Enxofre livre (%)	0,39	0,35	0,72	0,68	0,15	0,15
M_H-M_L (dN.m)	24,0	23,5	18,5	29,5	61,5	54,0
Resistência à tração (MPa)	14,21	20,28	12,03	15,41	25,63	26,38
Elongação (%)	631	592	595	565	492	502
Módulo 300% (MPa)	2,94	4,86	2,91	2,53	11,04	8,9
Dureza Shore A	39	46	40	39	57	57

Como observado, o ZnO apresenta o melhor desempenho entre os óxidos, embora os demais ativadores já forneçam propriedades boas o suficiente para algumas aplicações. Isso se deve ao preenchimento dos orbitais $4p$ pelos ligantes e a distribuição da carga positiva. Os íons Cd^{2+} e Pb^{2+} também apresentam orbitais p livres, entretanto, sua toxicidade proíbe a utilização desses óxidos. A maior eletronegatividade do ferro reduz a formação de ligantes carboxilato e amina, impactando negativamente a solubilidade do agente sulfurante. De forma contrária, os íons Mg^{2+} e Ca^{2+} apresentam dificuldade em formar compostos organometálicos estáveis. (ERMAN; MICHAEL ROLAND, 2013)

4.2 FORMULAÇÕES COM SISTEMAS COM CO-ATIVADORES MgO/ZnO

Como o papel do óxido de zinco como ativador é tido como insubstituível, diversos estudos têm buscado soluções que incluam a redução do teor de ZnO com a inclusão de outro óxido metálico, na expectativa de identificar um efeito sinérgico. O óxido de magnésio, por conta de sua abundância, não-toxicidade e baixo custo é uma das opções mais consideradas. (ALAM; KUMAR; PARK, 2022)

Alguns estudos propõem valores mínimos para a concentração de ZnO na formulação de elastômeros. Cerca de 2,5 phr de óxido de zinco foi proposto em um estudo em que se avaliou as propriedades de cura da borracha natural variando a concentração de enxofre e do acelerador TMTD. (DUCHÁČEK, 1976)

Guzmán et al. compararam diferentes composições utilizando óxido de zinco e óxido de magnésio em conjunto como ativadores. Pode-se observar que o desempenho do MgO foi inferior, mesmo promovendo uma maior formação inicial de ligações cruzadas. A estrutura das ligações sulfídicas também foi analisada. A Tabela 7 apresenta as composições estudadas. (GUZMÁN et al., 2012)

Tabela 7 - Formulações com diferentes concentrações de ZnO e MgO analisadas. Todas em phr. Adaptado.(GUZMÁN et al., 2012)

	A'	B'	C'	D'	E'
NR	100	100	100	100	100
CBS (sulfenamida)	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Enxofre	2	2	2	2	2
ZnO	5	3,5	2,5	1,5	-
MgO	-	1,5	2,5	3,5	5
Ácido esteárico	2	2	2	2	2

Para analisar o desempenho das diferentes formulações, observou-se o comportamento da vulcanização através da variação de torque em um reômetro, como mostra a Figura 14.

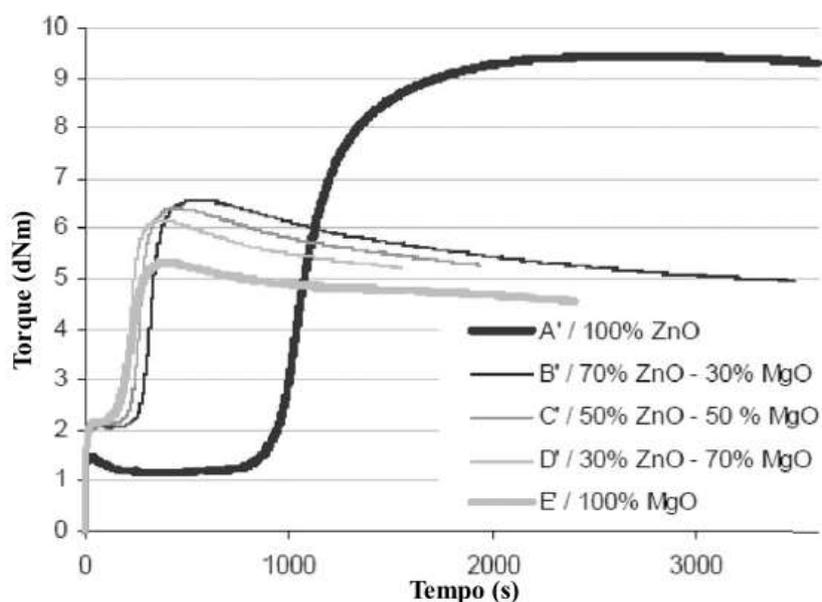


Figura 14 - Curvas reométricas a 140 °C. Adaptado. (GUZMÁN et al., 2012)

Como pode-se analisar, os valores de torque máximo e conseqüentemente da diferença de torque máximo e mínimo foram inferiores nas composições que utilizam MgO como co-ativador. Ao mesmo tempo, a formação de ligações cruzadas nos estágios iniciais é mais rápida. Isso se deve à instabilidade dos complexos de magnésio, que permite uma maior velocidade de reação. Entretanto, a mesma instabilidade faz com que o MgO tenha dificuldade em gerar agentes sulfurantes ativos capazes de formar a rede reticulada final, como observado em composições com ZnO. Além disso, o MgO acaba atrapalhando o desempenho do ZnO, uma

vez que tem maior afinidade com enxofre. No mesmo estudo, Guzmán et al. observou que a adição de mais enxofre não solucionou a competição dos dois ativadores para as formulações já analisadas. (GUZMÁN et al., 2012)

Por conta da menor densidade de ligações cruzadas, espera-se que a resistência à tração seja reduzida, enquanto o alongamento na ruptura é pouco influenciado pelo sistema de cura. Esse comportamento é causado pela estrutura de ligações cruzadas obtida. A adição de MgO reduz a quantidade de ligações mono e dissulfídicas e aumenta a proporção das ligações polissulfídicas, como é mostrado na Figura 15. Essa característica influencia tanto as propriedades mecânicas como a resistência ao envelhecimento. (GUZMÁN et al., 2012)

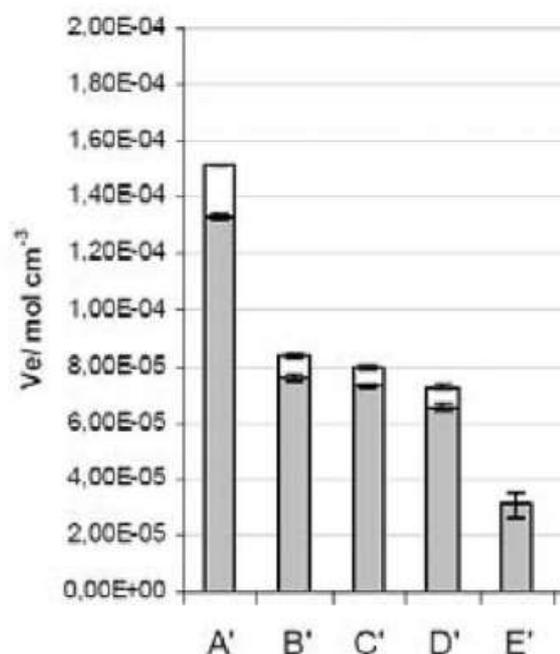


Figura 15 - Estrutura das ligações cruzadas nas diferentes formulações utilizando o método de Flory-Rehner. Em cinza, a quantidade de ligações polissulfídicas, em branco as ligações mono e dissulfídicas. (GUZMÁN et al., 2012)

Outro ponto importante a se destacar é o destino do enxofre nas formulações. No caso das formulações com MgO, uma possível explicação para o menor teor de ligações cruzadas é a formação de ligações cíclicas, laterais e vicinais, que são prejudiciais para o elastômero.

Kawahara e Manaf estudaram a substituição do ZnO por nanopartículas de MgO, na expectativa de que a maior área superficial fosse melhorar o desempenho do óxido de magnésio. Entretanto, mesmo com concentrações seis vezes maior de nano-MgO, a densidade de ligações cruzadas foi inferior a 50% do que alcançado com o ZnO. (KAWAHARA; MANAF, 2013)

Embora o desempenho do sistema de co-ativadores ZnO/MgO analisado por Guzmán et al não foi satisfatório, é importante mencionar que a classe dos aceleradores também pode influenciar na vulcanização. Heideman et al analisou cinco composições distintas utilizando ZnO, MgO e CaO como ativadores e TMTD (tiuram) e MBT (tiazol) como aceleradores em composições de EPDM. As formulações estão descritas na Tabela 8. (HEIDEMAN; NOORDERMEER, [s.d.])

Tabela 8 - Formulações com combinações de ZnO, MgO e CaO. Todas em phr. Adaptado. (HEIDEMAN; NOORDERMEER, 2005)

	1	2	3	4	5
EPDM	100	100	100	100	100
Negro de fumo	110	110	110	110	110
Óleo parafínico	70	70	70	70	70
Ácido esteárico	1	1	1	1	1
Enxofre	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
TMTD	1	1	1	1	1
MBT	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
ZnO	3	-	-	3	3
MgO	-	3	-	3	-
CaO	-	-	3	-	3

Para comparar o desempenho das formulações, foi realizado um conjunto de análises nas propriedades mecânicas, mostrado na Tabela 9.

Tabela 9 - Propriedades mecânicas das formulações de EPDM. * Após envelhecimento por 168 h a 100 °C. Adaptado. (HEIDEMAN; NOORDERMEER, 2005)

	1	2	3	4	5
Resistência à tração (MPa)	13,3	3,0	4,4	12,2	13,3
Alongamento na ruptura (%)	450	681	776	418	475
Compression set por 72 h a 100 °C (%)	37	99	95	64	61
Resistência à tração (MPa) *	11,6	11,9	13,2	11,9	12,1
Alongamento na ruptura (%) *	180	449	466	232	220

Como podemos observar, o desempenho das formulações utilizando somente MgO ou CaO (2 e 3) foi significativamente inferior aos demais. O desempenho das composições mistas (4 e 5) mostrou-se equilibrado em relação ao sistema com apenas ZnO (1), exceto no ensaio de compression set. Também podemos observar diferenças nos valores de alongação após envelhecimento, o que pode ser atribuído a configuração das ligações sulfídicas, favorecendo a formação de ligações polissulfídicas nas formulações sem ZnO. Entretanto, é importante destacar que foram utilizados 6 phr de ativadores combinados, o que pode fornecer uma impressão errônea do sistema de co-ativadores.

De forma semelhante, estudou-se o efeito dos três ativadores em uma formulação de SBR e TBBS (sulfenamida) como acelerador, cujas composições estão descritas na Tabela 10.

Tabela 10 - Formulações com combinações de ZnO, MgO e CaO em SBR. Todas em phr. Adaptado.(HEIDEMAN; NOORDERMEER, 2005)

	1	2	3
SBR	100	100	100
Negro de fumo	50	50	50
Óleo aromático	5	5	5
Ácido esteárico	2	2	2
Enxofre	1,75	1,75	1,75
TBBS	1,5	1,5	1,5
ZnO	3	-	-
MgO	-	3	-
CaO	-	-	3

De forma geral, como mostrado na Tabela 11, as propriedades mecânicas das três formulações de SBR com o uso de ZnO, MgO e CaO individualmente, os três ativadores obtiveram desempenho semelhante, inclusive após o envelhecimento.

Tabela 11 - Propriedades mecânicas das formulações de SBR. * Após envelhecimento por 168 h a 100 °C. Adaptado. (HEIDEMAN; NOORDERMEER, 2005)

	1	2	3
Resistência à tração (MPa)	21,3	19,4	16,8
Alongamento na ruptura (%)	345	329	296
Compression set por 72 h a 100 °C (%)	35	35	37
Resistência à tração (MPa) *	16,6	15,6	13,1
Alongamento na ruptura (%)	203	235	211
*			

Por fim, fica evidente que a substituição parcial do ZnO por outros óxidos metálicos

pode proporcionar propriedades de cura e mecânicas adequadas a depender dos elastômeros utilizados e dos aceleradores. A disponibilidade de insaturações na cadeia da borracha e a capacidade do acelerador de atuar como doador de enxofre e favorecer a formação dos agentes sulfurantes pode ser um fator tão crucial quanto os ativadores.

4.3 NOVAS TECNOLOGIAS PARA FORMULAÇÕES

Por conta da dificuldade de substituir inteira ou parcialmente o uso de óxido de zinco como ativador, demais tecnologias que vão além dos óxidos metálicos têm sido analisadas para reduzir o uso de ZnO.

4.3.1 Nanopartículas De ZnO

Micropartículas de óxido de zinco são convencionalmente usadas como ativadores. Por conta de sua baixa área superficial, a entrega dos íons de zinco é prejudicada, exigindo que maiores quantidades de ZnO sejam necessárias. Por conta disso, estudos utilizando nanopartículas de zinco têm mostrado que é possível obter uma vulcanização eficiente e reduzir o teor de ZnO empregado. (MOSTONI et al., 2019)

Partículas de ZnO convencionais possuem entre 0,1-0,4 μm e uma área superficial de 10 a 20 m^2/g . Sahoo et al. analisaram a vulcanização de compostos de NR e NBR utilizando nanopartículas de zinco sintetizadas por precipitação homogênea e calcinação, obtendo partículas de tamanho entre 30-70 nm. A figura 16 mostra o resultado da análise por fluorescência de raios-x, na qual pode-se observar uma melhor dispersão e distribuição das nanopartículas. (SAHOO et al., 2007)

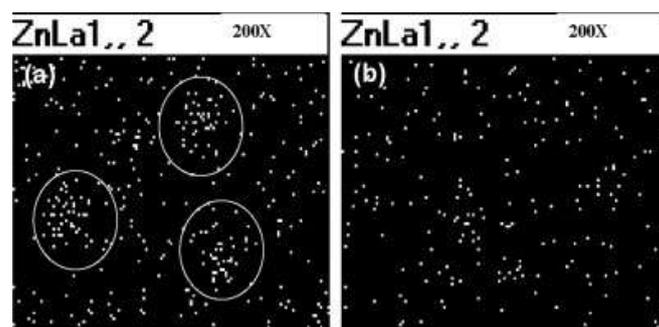


Figura 16 - Mapeamento por fluorescência de raios-x de (a) partículas de ZnO convencionais e (b) nanopartículas de ZnO. (SAHOO et al., 2007)

Analisando três composições semelhantes, sendo i) com 5 phr de ZnO convencional, ii) com 5 phr de nano-ZnO e iii) com 3 phr de nano-ZnO em formulações de NR e NBR, observou-se que em ambos elastômeros as composições com nano-ZnO obtiveram desempenho na cura igual ou superior ao modelo convencional, incluindo a com menor teor de

ZnO. As formulações analisadas estão descritas na Tabela 12.

Tabela 12 - Formulações de NR e NBR com nanopartículas de ZnO. Adaptado(SAHOO et al., 2007)

	NR-RG	NR-N5	NR-N3	NBR-RG	NBR-N5	NBR-N3
Borracha	100	100	100	100	100	100
ZnO	5	5	3	5	5	3
Ácido esteárico	2	2	2	1,5	1,5	1,5
Antioxidante	2	2	2	1,5	1,5	1,5
CBS	0,8	0,8	0,8	-	-	-
TMTD	0,2	0,2	0,2	-	-	-
MBTS				1,5	1,5	1,5
Enxofre	2,5	2,5	2,5	1,5	1,5	1,5

O torque máximo obtido nas composições com nano-ZnO foram entre 12-18% superiores. A resistência à tração aumentou entre 70-80%, o que ocorre devido à maior densidade de ligações cruzadas e maior interação interfacial. Os resultados estão demonstrados na Tabela 13.

Tabela 13 – Propriedades reológicas e mecânicas das formulações. Adaptado. (SAHOO et al., 2007)

	NR-RG	NR-N5	NR-N3	NBR-RG	NBR-N5	NBR-N3
Torque máximo (lb.in)	66,4	74,3	73,9	60,3	71,4	68,7
Resistência à tração (MPa)	6,7	12,7	7,6	2,5	4,3	2,8
Alongamento na ruptura (%)	1000	1050	900	930	1040	860
Módulo a 300% (MPa)	1,57	1,92	1,89	1,14	1,46	1,28

Wang e Chen também compararam o desempenho de nano-ZnO com o ativador

tradicional. As propriedades mecânicas foram superiores até mesmo em concentrações cinco vezes menores. Também foi proposto um processo de mistura do nano-ZnO com o elastômero por *masterbatch*, o que permitiria melhor dispersão das partículas de óxido. (WANG; CHEN, 2006)

Outra possibilidade de obtenção de nano-ZnO é através da sintetização por sol-gel. Resultados mostraram que 0,5 phr de nano-ZnO apresentam desempenho de cura e mecânico superior ao uso de 5 phr de micro-ZnO, com reduções de 60% no tempo ótimo de cura, causado pela maior área superficial e distribuição uniforme. (ROY et al., 2014)

Embora o uso de nano-ZnO mostre-se promissor e eficiente, a sua produção em larga escala ainda não é adequada e controlada como a sintetização em laboratório e em menor escala, o que se mostra uma barreira comercial. Além disso, Chen et al mostrou que nanopartículas de ZnO tendem a se cristalizar em uma fase hexagonal com características anisotrópicas. (CHEN et al., 2005)

4.3.2 Nanodots de carbono

Nanodots de carbono pertencem a um grupo crescente de materiais à base de nano-carbono. Sua habilidade como doador e receptor de elétrons, bem como alta inércia química, biocompatibilidade, baixa citotoxicidade e fontes de baixos custos abundantes chamam ainda mais atenção para essa classe de materiais. (WU et al., 2021)

Wu et al estudaram o comportamento de formulações de SBR com diferentes concentrações de ZnO e *nanodots* de carbono (CDs). Os CDs são obtidos através de pirólise assistida por micro-ondas. As composições analisadas estão descritas na Tabela 14.

Tabela 14 - Formulações de SBR com adição de nanodots de carbono. Adaptado.(WU et al., 2021)

	Z5-C0	Z4,5-C0,5	Z4-C1	Z3-C2	Z2-C3
SBR	100	100	100	100	100
Enxofre	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Ácido esteárico	2	2	2	2	2
CBS	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
MBTS	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
ZnO	5	4,5	4	3	2
CD	0	0,5	1	2	3

Ao analisar a figura 17, percebe-se que o torque máximo obtido nas cinco formulações foi semelhante, mas a taxa de cura progrediu significativamente com o aumento da concentração de CDs, chegando a 170% na comparação entre Z2-C3 e Z5-C0.

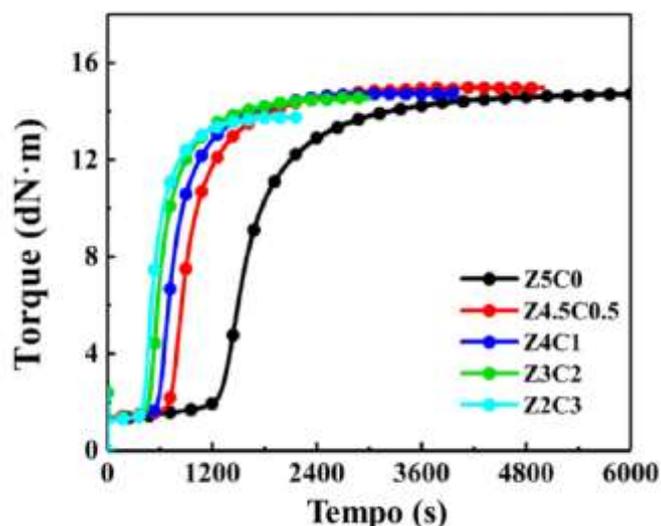


Figura 17 - Comportamento no reômetro de torque a 150 °C. (WU et al., 2021)

Esse comportamento indica que a coordenação entre os CDs e os centros ativos do zinco favorecem as reações nucleofílicas entre as cadeias de borracha e os precursores das ligações cruzadas para formar as redes de enxofre. Isso também é evidenciado na figura 18, na qual observa-se a redução da energia de ativação (E_a) com o aumento da concentração de CDs.

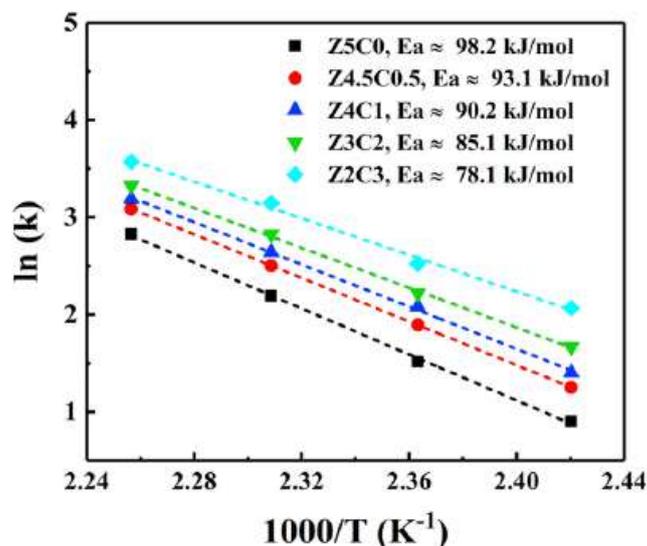


Figura 18 - Dependência da taxa de ligações cruzadas k com a temperatura. Energia de ativação calculada com base na equação de Arrhenius. (WU et al., 2021)

A figura 19 mostra a comparação normalizada do alongamento na ruptura, resistência à tração, módulo e densidade de ligações cruzadas, respectivamente, para as cinco formulações. Pode-se observar um aumento na densidade de ligações cruzadas nas composições Z4,5-C0,5 e Z3-C2, mas que não é proporcional nas demais formulações. Também pode-se observar o aumento da resistência à tração com pequenas adições de CDs.

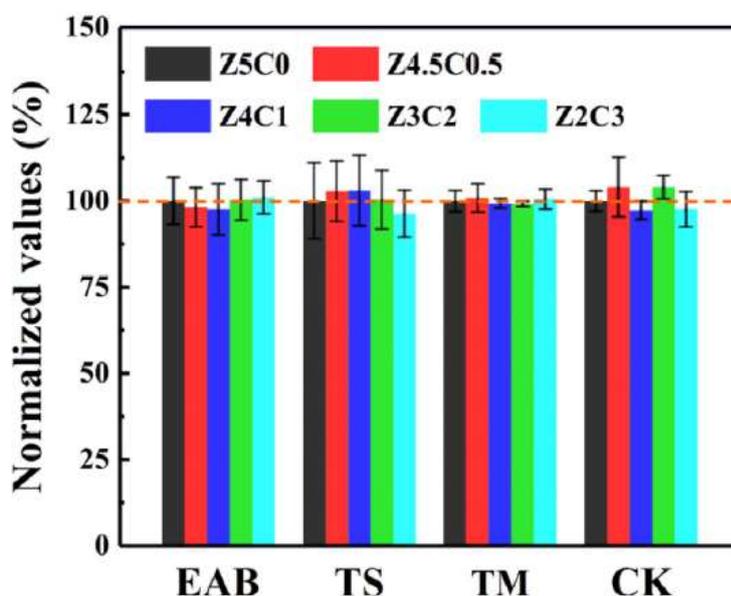


Figura 19 - Comparação das propriedades mecânicas das cinco formulações em valores normalizados. EAB = Alongamento na ruptura; TS = Resistência à tração; TM = Módulo; CK = Densidade de ligações cruzadas.

Embora não tenha sido possível observar uma relação linear entre as propriedades mecânicas e as proporções de CDs e ZnO, pode-se concluir que a redução do percentual de

óxido de zinco não desempenhou um papel altamente prejudicial no desempenho da SBR. Também é importante destacar que o preparo dos *nanodots* fora da escala laboratorial ainda é um desafio que impossibilita a incorporação dessa tecnologia.

4.3.3 Cargas De Hidróxidos Dupla Camada (LDH)

A utilização de cargas de hidróxidos com dupla camada (LDH) pode ser uma potencial solução para reduzir em até dez vezes o nível de zinco necessário para a ativação em elastômeros. Foi constatado que a carga tem a capacidade de entregar íons de zinco durante a vulcanização sem impactar demais propriedades mecânicas e físicas do elastômero. A Figura 20 representa a estrutura iônica dessas cargas. (DAS et al., 2011)

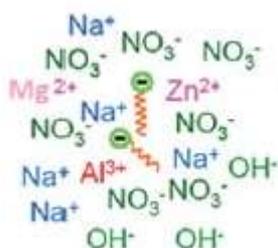


Figura 20 - Estrutura das cargas de LDH.(DAS et al., 2011)

Das et al. comparou duas composições de NBR, sendo uma a convencional e a outra com a utilização de LDH, como mostrado na Tabela 15, onde também pode-se comparar as propriedades mecânicas das composições.

Tabela 15 – Formulações de NBR convencional e com LDH e propriedades mecânicas. Adaptado. (DAS et al., 2011)

	NBR - LDH	NBR - Convencional
NBR	100	100
ZnO	0	5
LDH	4	0
Ácido esteárico	0	2
Torque (dNm)	5,96	6,18
Módulo a 200% (MPa)	1,23	1,18
Resistência a tração (MPa)	4,09	3,71
Alongamento na ruptura (%)	1165	1212

Como podemos observar, mesmo com um torque levemente inferior, a formulação com

LDH apresentou propriedades mecânicas iguais ou superiores a formulação convencional. O teor de zinco em 4 phr de LDH é aproximadamente 0,6 phr, ou seja, a redução do ativador chegou a 88% sem prejuízo nas propriedades analisadas. Vale destacar que o LDH sintetizado também contém íons esteáricos, zerando a necessidade de utilizar ácido esteárico como ativador.

De acordo com Das et al., o LDH além de facilitar a formação de ligações cruzadas através da formação de agentes sulfurantes ativos, também atua como reforço mecânico e transportador de outros compostos químicos, como o ácido esteárico, sem prejudicar as propriedades de transparência do produto final. (DAS et al., 2011)

Embora possa observar desempenhos satisfatórios com um teor inferior de ZnO, a produção de LDH também se limita à escala laboratorial.

4.3.4 Nanopartículas de ZnO/Sílica

A sílica é comumente utilizada em formulações de elastômeros com o intuito de aumentar a resistência ao rasgo e melhorar a adesão em produtos com multicomponentes. Assim como demais reforços, o tamanho da partícula influencia fortemente as propriedades, e no caso da sílica, o nível de hidratação da superfície (concentração de grupos silanol) também é importante. A redução do nível de silanol causada por absorção de água pode reduzir o tempo de cura e impactar negativamente a resistência à tração e à abrasão. (ERMAN; MICHAEL ROLAND, 2013) (WAGNER, 1976)

Nanopartículas de óxido de zinco ancoradas em nanopartículas esféricas de sílica (SiO_2), sintetizadas por hidrólise e condensação do acetato de zinco, demonstraram alta eficiência na vulcanização de borrachas. Foi observado a aceleração da formação de compostos sulfurantes durante a cura, assim como a rápida formação de ligações mono e dissulfídicas. (SUSANNA et al., 2017)

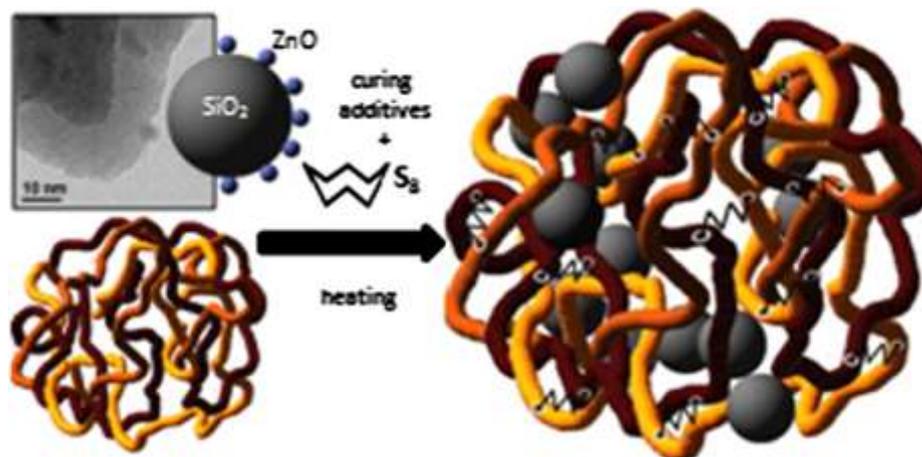


Figura 21 - Estrutura das nanopartículas de ZnO em sílica.(SUSANNA et al., 2015)

Susanna et al analisou a influência das partículas do ZnO em sílica formadas pela hidrólise e condensação na superfície da sílica. Formulações de borracha IR contendo as nanopartículas foram comparadas com o desempenho de micro-ZnO convencional.

Comparando concentrações iguais de 1,8 phr de ZnO, a densidade de ligações cruzadas foi o dobro nas composições com nano-ZnO ancorado em sílica em relação ao micro-ZnO. Esse desempenho foi atribuído a capacidade das nanopartículas de acelerar a formação dos agentes sulfurantes no início da cura. Além disso, observou-se uma maior concentração de ligações mono e dissulfídicas através da análise de espectroscopia por ressonância magnética nuclear, como identificado na Figura 22. (SUSANNA et al., 2017)

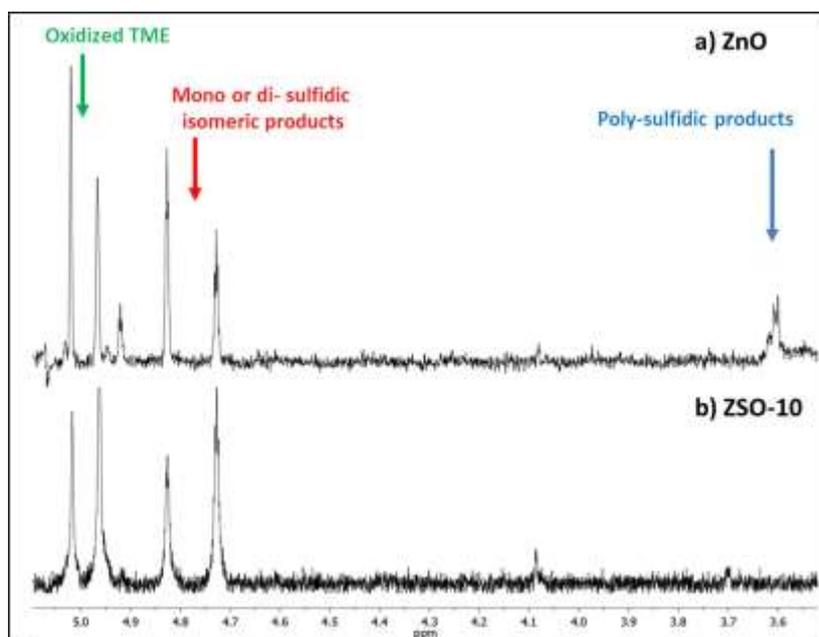


Figura 22 - Espectroscopia por RMN após 10 minutos de cura a 120 °C.(SUSANNA et al., 2017)

O uso de sílica para ‘abrigar’ nanopartículas de ZnO apresenta-se promissor, ainda mais considerando que a sílica por si só já é um reforço interessante para elastômeros. Entretanto o controle necessário para garantir a adesão adequada entre a sílica e o zinco, bem como a presença de grupos silanol na superfície das partículas, se limita a ambientes laboratoriais e depende de métodos de síntese complexos.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esse trabalho buscou expor diferentes soluções para reduzir o teor de óxido de zinco em formulações elastoméricas, principalmente destinadas para a produção de pneus.

Novas tecnologias como nanopartículas de sílica-ZnO, hidróxidos de dupla camada e *nanodots* de carbono mostraram-se promissoras, embora esbarrem na viabilidade comercial da síntese e controle desses agentes em escalas industriais. Como a produção de pneus é muito significativa, mesmo pequenos custos e incrementos de tempo de produção geram altos impactos econômicos.

O uso de co-ativadores, seja com óxido de magnésio ou cálcio é uma das opções mais viáveis e já trabalhada na indústria. Entretanto, o desempenho desses sistemas ainda precisa ser mais pesquisado, bem como compreender os mecanismos envolvidos e a influência do tipo de borracha e classe de aceleradores. Embora na formulação com borracha natural não tenha apresentado bons resultados, a possibilidade de obter desempenhos adequados com a utilização de SBR é interessante, uma vez que esse elastômero também é altamente utilizado na produção de pneus ao lado da NR. A utilização de tiurans como aceleradores também pode favorecer a cura, uma vez que atua como um doador de enxofre, ao contrário da sulfenamida.

Nanopartículas de zinco podem reduzir a concentração de ZnO em até dez vezes, mostrando serem uma potencial solução e com crescente interesse nas pesquisas acadêmicas. O desenvolvimento de melhorias para obtenção dessas partículas, bem como a redução da anisotropia deve ser incentivado.

Por fim, conclui-se que a busca por reduzir o teor de óxido de zinco tem levantado a preocupação de muitos pesquisadores, e o impacto desses avanços podem ser significativos para reduzir a disponibilidade de zinco no ambiente, especialmente no meio aquático.

REFERÊNCIAS

AKIBA', M.; HASHIM', A. S. **VULCANIZATION AND CROSSLINKING IN ELASTOMERS.** *Prog. Polym. Sci.* [s.l: s.n.].

ALAM, M. N.; KUMAR, V.; PARK, S. S. Advances in Rubber Compounds Using ZnO and MgO as Co-Cure Activators. *Polymers*, v. 14, n. 23, 1 dez. 2022.

BATEMAN, L. **The reaction of sulphur and sulphur compounds with olefinic substances. Part XI. The mechanism of interaction of sulphur with mono-olefins and 1 5-dienes.** 1958.

BRINKMAN, S. F.; JOHNSTON, W. D. Acute toxicity of zinc to several aquatic species native to the Rocky Mountains. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 62, n. 2, p. 272–281, fev. 2012.

CAMPBELL, R. H.; WISE, R. W. **Vulcanization. Part II. Fate of Curing System during Sulfur Curing of Nr Accelerated by MBT Derivatives and Activated by Zinc Stearate.** 1964.

CHEN, Y. et al. Side reactions in controlling the quality, yield, and stability of high quality colloidal nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, v. 127, n. 38, p. 13331–13337, 2005.

CORAN, A. Y. Vulcanization. Part V. The Formation of Crosslinks in the System: Natural Rubber-Sulfur-MBT-Zinc Ion. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 37, n. 3, p. 679–688, 1964.

COUNCELL, T. B. et al. Tire-wear particles as a source of zinc to the environment. *Environmental Science and Technology*, v. 38, n. 15, p. 4206–4214, 1 ago. 2004.

DAS, A. et al. Preparation of zinc oxide free, transparent rubber nanocomposites using a layered double hydroxide filler. *Journal of Materials Chemistry*, v. 21, n. 20, p. 7194–7200, 28 maio 2011.

DUCHÁČEK, V. Effect of zinc oxide concentration on the course of thiuram-accelerated sulfur vulcanization. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 20, n. 1, p. 71–78, 1976.

ERMAN, B.; MICHAEL ROLAND, C. **The Science and Technology of Rubber Fourth Edition.** [s.l: s.n.].

FARMER, E. H.; SHIPLEY, F. W. **Modern Views on the Chemistry of Vulcanization Changes. I. Nature of the Reaction between Sulfur and Olefins***. [s.l: s.n.].

FELDSTEIN, M.; ORLOVSKY, P.; DOGADKIN, B. The role of metal oxides as activators of vulcanization. 1957.

GUZMÁN, M. et al. Zinc oxide versus magnesium oxide revisited. Part 1. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 85, n. 1, p. 38–55, mar. 2012.

HEIDEMAN, G. et al. **Activators in accelerated sulfur vulcanization. Rubber Chemistry and Technology**, 2004.

HEIDEMAN, G. et al. **Various ways to reduce zinc oxide levels in S-SBR rubber compounds**. Macromolecular Symposia. **Anais...**2006.

HEIDEMAN, G.; NOORDERMEER, J. W. M. **Effect of Metal Oxides as Activator for Sulphur Vulcanisation in Various Rubbers**. [s.l: s.n.].

HEIDEMAN, G.; PRINT PARTNERS IPSKAMP). **Reduced zinc oxide levels in sulphur vulcanisation of rubber compounds: mechanistic aspects of the role of activators and multifunctional additives**. [s.l.] s.n.], 2004.

IKEDA, Y. et al. Dinuclear bridging bidentate zinc/stearate complex in sulfur cross-linking of rubber. **Macromolecules**, v. 48, n. 3, p. 462–475, 10 fev. 2015.

KAWAHARA, S.; MANAF, Q. **Effect of Mg Oxide Nanoparticles on Sulphur Vulcanisation of Natural Rubber Article in Journal of Rubber Research**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/312493932>>.

MATSUZAKI, K. Validation trial of Japan's zinc water quality standard for aquatic life using field data. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 74, n. 7, p. 1808–1823, out. 2011.

MAURICE MORTON. **Rubber Technology**. [s.l.] Springer Netherlands, 1999.

MORTON, M. **Rubber Technology**. [s.l.] Springer Netherlands, 1999.

MOSTONI, S. et al. **Zinc-based curing activators: New trends for reducing zinc content in rubber vulcanization process**. **CatalystsMDPI**, 2019.

ROY, K. et al. Sol-gel derived nano zinc oxide for the reduction of zinc oxide level in natural rubber compounds. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 70, n. 3, p. 378–384, 2014.

SAHOO, S. et al. Effect of zinc oxide nanoparticles as cure activator on the properties of natural rubber and nitrile rubber. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 105, n. 4, p. 2407–2415, 15 ago. 2007.

SHUHAIMI-OTHMAN, M. et al. Deriving freshwater quality criteria for iron, lead, nickel, and zinc for protection of aquatic life in malaysia. **The Scientific World Journal**, v. 2012, 2012.

SKIDMORE, J. F. **THE QUARTERLY REVIEW of BIOLOGY TOXICITY OF ZINC COMPOUNDS TO AQUATIC ANIMALS, WITH SPECIAL REFERENCE TO FISH.** [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://www.journals.uchicago.edu/t-and-c>>.

SUSANNA, A. et al. ZnO nanoparticles anchored to silica filler. A curing accelerator for isoprene rubber composites. **Chemical Engineering Journal**, v. 275, p. 245–252, 1 set. 2015.

SUSANNA, A. et al. Catalytic effect of ZnO anchored silica nanoparticles on rubber vulcanization and cross-link formation. **European Polymer Journal**, v. 93, p. 63–74, 1 ago. 2017.

WAGNER, M. P. Reinforcing silicas and silicates. 1976.

WANG, J.; CHEN, Y. Application of nano-zinc oxide master batch in polybutadiene styrene rubber system. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 101, n. 2, p. 922–930, 15 jul. 2006.

WHITE, J. R.; DE, S. K. **Rubber Technologist's Handbook.** [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://www.rapra.net>>.

WU, S. et al. Carbon nanodots as an eco-friendly activator of sulphur vulcanization in diene-rubber composites. **Composites Communications**, v. 25, 1 jun. 2021.