



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**  
Centro de Tecnologia e Ciências  
Instituto de Química

Arianne Aparecida da Silva

**Síntese de composto de magnésio por rota verde para uso em  
vulcanização de elastômeros**

Rio de Janeiro  
2020

Arianne Aparecida da Silva

**Síntese de composto de magnésio por rota verde para uso em vulcanização de elastômeros**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Orientadoras:

Prof<sup>a</sup>. Dra. Ana Maria Furtado de Sousa

Prof<sup>a</sup>. Dra. Cristina Russi Guimarães Furtado

Prof<sup>a</sup>. Dra. Nakédia Maysa Freitas Carvalho

Rio de Janeiro

2020

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/Q

S586 Silva, Arianne Aparecida da.  
Síntese de composto de magnésio por rota verde para uso em  
vulcanização de elastômeros. – 2020.  
118 f.

Orientadora: Ana Maria Furtado de Sousa.  
Orientadora: Cristina Russi Guimarães Furtado  
Orientadora: Nakédia Maysa Freitas Carvalho

Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro.  
Instituto de Química.

1. Magnésio – Teses. 2 Camellia Sinensis – Teses. 3. Borracha  
Nítrica – Teses. 4. Vulcanização – Teses. I. Sousa, Ana Maria Furtado  
de. II. Furtado, Cristina Russi Guimarães. III. Carvalho, Nakédia Maysa  
Freitas. IV. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de  
Química. V. Título.

CDU 546.46

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou  
parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

*Arianne Aparecida da Silva*

Assinatura

04/11/2020

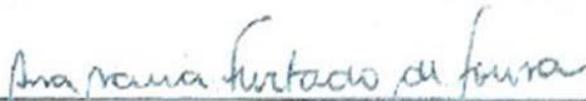
Data

Ariane Aparecida da Silva

**Síntese de composto de magnésio por rota verde para uso em  
vulcanização de elastômeros**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Aprovada em 14 de fevereiro de 2020  
Banca examinadora:



Prof.<sup>a</sup> Dra. Ana Maria Furtado de Sousa (Orientadora)  
Instituto de Química - Universidade do Estado do Rio de Janeiro (IQ/UERJ)



Prof.<sup>a</sup> Dra. Cristina Russi Guimarães Furtado (Orientadora)  
Instituto de Química - Universidade do Estado do Rio de Janeiro (IQ/UERJ)



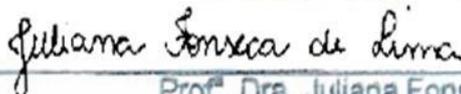
Prof.<sup>a</sup> Dra. Nakédia Maysa Freitas Carvalho (Orientadora)  
Instituto de Química - Universidade do Estado do Rio de Janeiro (IQ/UERJ)



Prof.<sup>a</sup> Dra. Lilian Ferreira de Senna  
Instituto de Química - Universidade do Estado do Rio de Janeiro (IQ/UERJ)



Prof.<sup>a</sup> Dra. Regina Célia Reis Nunes  
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - Universidade Federal do Rio de Janeiro (IMA/UFRJ)



Prof.<sup>a</sup> Dra. Juliana Fonseca de Lima  
Instituto de Química - Universidade do Estado do Rio de Janeiro (IQ/UERJ)

Rio de Janeiro  
2020

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, José Geraldo da Silva e Maria de Fátima Silva que nunca mediram esforços para que eu pudesse ter todas as oportunidades necessárias de crescimento intelectual e pessoal. E aos meus amigos e familiares que sempre torceram por mim.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pois sem ele eu não teria chegado até aqui. Ele sempre ao meu lado me guiando e dando forças para completar essa caminhada em absolutamente todos os momentos. Gostaria de agradecer também a minha mãezinha do céu, Nossa Senhora Aparecida, por sempre interceder junto a mim perante à Deus.

Aos meus pais, Maria de Fátima e José Geraldo, seus esforços foram cruciais para eu conseguir chegar até aqui. Ao meu querido avô José Gualberto, por estar sempre acreditar em mim e ser um exemplo de determinação.

Aos meus irmãos, Ana Gabriela e Anderson Augustus, pelos incentivos em especial minha irmã pelos conselhos e apoio incondicional. E os meus sobrinhos, Gustavo e Beatriz, pelo carinho e por deixarem os meus dias mais leves e agradáveis.

À minha prima Marianna Souza e a minha tia Marlene Aparecida pela torcida constante. E aos meus familiares e amigos pelas orações, apoio e compreensão por conta das minhas ausências.

À professora Ana Maria Furtado de Sousa pela orientação, incentivo, confiança, dedicação e paciência. Seus conhecimentos e experiências foram essenciais para o bom andamento do trabalho.

Às professoras Cristina Russi Guimarães e Nakédia Maysa Carvalho pela coorientação, disponibilidade, apoio e conhecimentos passados.

Aos meus amigos da pós e do Laboratório de Processamento de Polímeros (Ellison Brum, Thiago Correia, Jéssica Machado, Erickson Pereira, Ítalo Souza, Daniele Rosendo e Amanda Gerhardt) pelo apoio e pela toda ajuda com análises conhecimentos compartilhados.

Aos meus amigos do Laboratório de Bioinorgânica e Compostos de Coordenação (Ana Paula Nazar, Ana Carolina Cunha, Samira Carvalho, Ana Luísa, Raissa Franco, Gabriel Salvador, Guilherme Rocha, Pedro Henrique e Renan Tostes) que me acolheram e partilharam seus conhecimentos.

À Nitriflex por ceder o laboratório para realização de parte das análises.

À CAPES pelo apoio financeiro e a todos que ajudaram na execução deste trabalho.

Eu estou entre aqueles que acreditam que a ciência tem grande beleza. Um cientista em seu laboratório não é apenas um técnico: é também uma criança colocada frente a um fenômeno natural que a impressiona tanto quanto um conto de fadas.

Marie Curie

## RESUMO

Silva, Arianne A. *Síntese de composto de magnésio por rota verde para uso em vulcanização de elastômeros*. 2020. 118f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

Esse trabalho visa estudar a viabilidade técnica do uso do MgO nanométrico obtido por rota verde, como ativador em composições de borracha NBR, em substituição ao ZnO usado industrialmente. O MgO verde (MgO-V) foi sintetizado a partir do extrato aquoso de chá verde (*Camellia sinensis*) e caracterizado por difração de raios-X (DRX), Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), análise termogravimétrica (TG e DTG), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (SEM-FEG) e determinação da distribuição de tamanho de partículas por espalhamento dinâmico de luz (DSL). Foram observadas bandas características de MgO no espectro de FT-IR, composição de Mg e O pelo EDS, diâmetro médio do cristalito na faixa de 15 – 23 nm no DRX e análise por DLS mostrou parcelas de partículas nanométricas. Foi realizado um estudo para entender como o MgO se comporta na vulcanização da NBR onde se avaliou como as quantidades do MgO comercial (MgO-C) e de ácido esteárico (AE) afetam os parâmetros reométricos, cinéticos, densidade de ligações cruzadas (DLC) e propriedades térmicas, em comparação com a composição contendo ZnO como ativador da vulcanização. Observou-se que MgO iniciou mais cedo o processo de vulcanização, apresentando uma cinética de reação mais rápida, porém necessita de mais tempo para atingir altas conversões. Além disso, não apresentou significativa mudança na DLC e apresentou maior estabilidade térmica em relação ao ZnO, justificando seu uso como ativador na NBR. Também foi observado que o teor de MgO teve efeito nas propriedades cinéticas e reométricas. Para estudar a viabilidade técnica do uso do MgO verde como ativador ele foi comparado com o MgO e ZnO comerciais. Foi escolhida a composição 3:1 MgO-V/AE comparada com composições 3:1 e 7:1 do MgO-C/AE e uma composição ZnO/AE 3:1. As comparações foram feitas com relação aos parâmetros reométricos, DLC, cinética de vulcanização, comportamento reológico, propriedades mecânicas e estabilidade térmica. O MgO-V sintetizado apresentou maiores densidades de ligações cruzadas e melhor estabilidade térmica que o ZnO e o MgO-C, embora às propriedades mecânicas tenham sido similares, o MgO-V apresentou maior retenção de torque e maior capacidade ativadora quando comparado com o MgO-C, já que seus resultados com 3 phr (partes por cem de borracha) se assemelharam aos resultados com 7 phr do MgO-C, tornando possível o uso do MgO sintetizado por rota verde como promissor ativador da vulcanização.

Palavras-chave: Óxido de magnésio. Extrato de chá verde. *Camellia sinensis*. Ativador. Borracha Nitrílica. Vulcanização.

## ABSTRACT

Silva, Arianne A. *Síntese de composto de magnésio por rota verde para uso em vulcanização de elastômeros*. 2020. 118f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

This work aims to study the technical feasibility of using nanometric MgO obtained by the green route, as an activator in NBR rubber compositions, replacing industrially used ZnO. Green MgO (MgO-V) was synthesized from the aqueous extract of green tea (*Camellia sinensis*) and characterized by X-ray diffraction (XRD), Infrared Spectroscopy with Fourier Transform (FT-IR), thermogravimetric analysis (TG and DTG), dispersive energy spectroscopy (EDS), high resolution scanning electron microscopy (SEM-FEG) and determination of the particle size distribution by dynamic light scattering (DSL). Characteristic MgO bands were observed in the FT-IR spectrum, Mg and O in the composition of the materials by EDS, average diameter of the crystallite in the range of 15 – 23 nm in the DRX and analysis by DLS confirmed a fraction of nanometric particles. A study was carried out to understand how MgO behaves in the vulcanization of NBR, where it was evaluated the effect of commercial MgO (MgO-C) and stearic acid (AE) in the rheometric, kinetic parameters, cross-link density (DLC) and thermal properties, compared to the composition containing ZnO as activator of vulcanization. It was observed that MgO started the vulcanization process earlier, presenting a faster reaction kinetics, but it needs more time to achieve high conversions. Furthermore, it did not show significant changes in DLC and presented better thermal stability in relation to ZnO, justifying its use as an activator in NBR. The MgO content had an effect on the kinetic and rheometric properties. To study the technical feasibility of using green MgO as an activator, it was compared with commercial MgO and ZnO. The 3: 1 MgO-V / AE composition was chosen for comparison to 3: 1 and 7: 1 MgO-C / AE compositions and 3: 1 ZnO / AE composition. Comparisons were made with respect to rheometric parameters, DLC, vulcanization kinetics, rheological behavior, mechanical properties and thermal stability. The synthesized MgO-V showed higher cross-link densities and better thermal stability than ZnO and MgO-C, although the mechanical properties were similar, MgO-V showed higher torque retention and higher activating capacity when compared to MgO -C, since its results with 3 phr (parts per hundred of rubber) were similar to the results with 7 phr of MgO-C, making possible the use of MgO synthesized by green route as a promising vulcanization activator.

Keywords: Magnesium Oxide. Green tea extract. *Camellia sinensis*. Activator. Nitrile Rubber. Vulcanization.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Formação de ligações cruzadas.....	22
Figura 2 -	Esquema de reação para a vulcanização de borrachas.....	23
Figura 3 -	Esquema da vulcanização contendo sulfenamidas como Acelerado.....	24
Figura 4 -	Mecanismos de ativação contendo CBS e ZnO para formação da espécie sulfurante ativa.....	26
Figura 5 -	Mecanismos de ativação contendo TTBS e ZnO para formação da espécie sulfurante ativa.....	26
Figura 6 -	Mecanismos de formação de ligação cruzada para sistema contendo sulfenamida e ZnO.....	27
Figura 7 -	Quantidade relativa dos principais componentes em função do tempo de reação do sistema escaleno, enxofre e CBS à 140°C: (a) aceleradores ZnO e (b) Zn(1-x)Mg <sub>x</sub> O.....	31
Figura 8 -	Quantidade relativa de CBS, MBT e enxofre em função do tempo de vulcanização das misturas A (ZnO) e B (MgO).....	33
Figura 9 -	Quantidade relativa do CBS, MBT, enxofre e MBTS em função do tempo de vulcanização das misturas B (esqualeno) e C(esqualano).....	34
Figura 10 -	Quantidade relativa do CBS e MBT em função do tempo de vulcanização das misturas B e C (com enxofre) e D e E (sem enxofre).....	34
Figura 11 -	Diagrama de blocos do planejamento da parte experimental.....	44
Figura 12 -	Aparelhagem utilizada na síntese do MgO verde.....	46
Figura 13 -	Curva padrão de ácido gálico nas concentrações de 0 à 30 mg.L <sup>-1</sup> versus absorvância a 760 nm.....	49
Figura 14 -	(A) Extrato de Chá Verde; (B) Solução aquosa de acetato de magnésio; (C) Mistura Reaciona.....	62
Figura 15 -	Aparência do pó de MgO V formado em cada síntese.....	63
Figura 16 -	Difratogramas das sínteses A1/A2/A3/A4 e todas as sínteses (T1).....	65
Figura 17 -	Difratogramas das sínteses calcinadas nas temperaturas de 400, 500 e 600 °C.....	65
Figura 18 -	Difratogramas com a comparação da T1 com P1.....	66
Figura 19 -	Comparação dos picos do DRX do MgO C usando o software Crystallographica Search Match.....	68
Figura 20 -	Imagens do SEM do óxido obtido pela síntese A1, magnificação: 2.500X (10µm) e de 10.000X (1µm), respectivamente.....	71
Figura 21 -	Imagens do SEM do óxido obtido pela síntese A2, magnificação: 3.700X (1µm) e de 12.000X (1µm) , respectivamente.....	71
Figura 22 -	Imagens do SEM do óxido obtido pela síntese A3, magnificação: 2.500X (10 µm) e de 9.500X (1µm), respectivamente.....	72
Figura 23 -	Imagens do SEM do óxido obtido pela síntese A4, magnificação: 3.700X (1µm) e de 10.000X (1µm), respectivamente.....	72
Figura 24 -	Imagens do SEM do óxido obtido pela síntese B1, magnificação: 11.000X (1µm) e de 30.000X (100 nm), respectivamente.....	73
Figura 25 -	Imagens do SEM do óxido obtido pela síntese B2, magnificação:	

	12.000X (1 $\mu$ m) e de 30.000X (100 nm), respectivamente.....	73
Figura 26 -	Imagens do SEM dos óxidos da mistura das sínteses, T1, magnificação: 25.000X (1 $\mu$ m) e de 50.000X (100nm) , respectivamente.....	74
Figura 27 -	Imagens do SEM do óxido da amostra padrão, P1, magnificação: 20.000X (1 $\mu$ m) e de 45.000X (100nm) respectivamente.....	74
Figura 28 -	Imagens do SEM dos óxidos obtidos nas sínteses com diferentes quantidades de solventes (A1 200 mL; A2 600 mL; A3 1050 mL) magnificação: 20.000X (1 $\mu$ m).....	75
Figura 29 -	Imagens do SEM dos óxidos obtidos nas sínteses com diferentes temperaturas de calcinação (400, 500 e 600°C) magnificação: 40.000X (100nm).....	76
Figura 30 -	Espectro EDS e tabela em percentagem de peso e em percentagem atômica de nanopartículas de MgO sintetizados pela síntese A1.....	77
Figura 31 -	Espectro EDS e tabela em percentagem de peso e em percentagem atômica de nanopartículas de MgO sintetizados pela síntese A2.....	78
Figura 32 -	Espectro EDS e tabela em percentagem de peso e em percentagem atômica de nanopartículas de MgO sintetizados pela síntese A3.....	78
Figura 33 -	Espectro EDS e tabela em percentagem de peso e em percentagem atômica de nanopartículas de MgO sintetizados pela síntese A4.....	79
Figura 34 -	Espectro EDS e tabela em percentagem de peso e em percentagem atômica de nanopartículas de MgO de todas as sínteses, T1.....	79
Figura 35 -	Espectro EDS e tabela em percentagem de peso e em percentagem atômica de MgO comercial, P1.....	80
Figura 36 -	Espectros de FTIR para as amostras A1/A2/A3/A4 e T1.....	81
Figura 37 -	Espectros de FTIR para as amostras T1 (Todas) e P1 (Comercial).....	81
Figura 38 -	Curvas TG das MgO sintetizados por Rota Verde.....	83
Figura 39 -	Curvas DTG das MgO sintetizados por Rota Verde.....	84
Figura 40 -	TG do MgO verde (T1) e do comercial (P1).....	84
Figura 41 -	Curvas DTG do MgO verde (T1) e do comercial (P1).....	85
Figura 42 -	Distribuição de tamanho de partículas de MgO da mistura das sínteses, T1, por intensidade(A), número (B) e volume (C).....	87
Figura 43 -	Curvas Reométricas (a) ZnO:AE 3:1; (b) MgO:AE 3:1; (c) MgO:AE 3:3 ; (d) MgO:AE 5:2(1); (e) MgO:AE 5:2(2); (f) MgO:AE 5:2(3); (g) MgO:AE 7:1; (h) MgO:AE 7:3.....	90
Figura 44 -	Projeção da média de $\Delta M$ em função do MgO.....	91
Figura 45 -	Projeção da superfície resposta para $\Delta M$ em função do MgO e AE...	92
Figura 46 -	Tempo de indução: (a) Gráfico de Pareto e (b) Superfície de Resposta.....	93
Figura 47 -	t <sub>90</sub> : (a) Gráfico de Pareto e (b) Superfície de Resposta.....	94
Figura 48 -	Projeção da superfície de resposta para k.....	96
Figura 49 -	Projeção da superfície de resposta para E <sub>a</sub> .....	97
Figura 50 -	Perfil de degradação das composições: TGA (a,b) e DTG (c,d).....	100
Figura 51 -	Torque elástico versus tempo da composição MgO V:AE 3:1 nas temperatura 150,155, 160, 165 e 170 °C .....	103
Figura 52 -	Comparação das curvas reométricas na temperatura de 160°C das composições de NBR contendo MgO V, MgO C e ZnO como ativador.....	103

Figura 53 -	Curvas tensão versus deformação (corpo de prova referente a mediana).....	107
Figura 54 -	Fotomicrografias das fraturas dos corpos de prova usados no ensaio tensão versus deformação, onde: (a) ZnO:AE 3:1; (b) MgO C:AE 3:1; (c) MgO C:AE 7:1; (d) MgO V:AE .....	108
Figura 55 -	Curvas de Relaxação de tensão por tração das composições de NBR ativadas por MgO V, MgO C e ZnO.....	109

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Formulações das composições estudadas por Guzmán et al (2012b) – quantidades em phr (partes por cem de borracha).....	32
Tabela 2 -	Influência das condições reacionais da síntese de MgO Verde na coloração do produto final colocar a massa.....	47
Tabela 3 -	Identificação dos Óxidos de Magnésio.....	48
Tabela 4 -	Diluições realizadas para o preparo da curva de calibração com as absorvâncias medidas no espectrofotômetro.....	49
Tabela 5 -	Planejamento Fatorial Simples 2 <sup>2</sup> com replica no ponto central.....	53
Tabela 6 -	Formulação ASTM D3187.....	54
Tabela 7 -	Formulação do estudo comparativo – Quantidade em phr.....	55
Tabela 8 -	Planos cristalográficos da estrutura cúbica de A1/A2/A3/A4 e B1, B2..	67
Tabela 9 -	Picos e planos característicos das estruturas do MgO –C.....	68
Tabela 10 -	Diâmetro médio dos cristalitos.....	70
Tabela 11 -	Principais absorções observadas no espectro de Infravermelho das amostras sintetizadas por Rota Verde.....	82
Tabela 12 -	Percentual de perda de massa obtida pelo TG das nanopartículas de MgO sintetizadas com chá verde.....	86
Tabela 13 -	Propriedades Reométricas das composições a 160 °C.....	89
Tabela 14 -	Dados Cinéticos para cada formulação.....	94
Tabela 15 -	Densidade de ligações cruzadas – método do inchamento no Equilíbrio.....	98
Tabela 16 -	Temperatura de início de degradação (T <sub>5%</sub> ) e Temperatura onde velocidade de degradação é máxima (T <sub>máx</sub> ).....	99
Tabela 17 -	Propriedades reométricas e parâmetros cinéticos das composições de NBR contendo MgO-V, MgO-C e ZnO como ativador.....	104
Tabela 18 -	Densidade de ligações cruzadas das composições de NBR contendo MgO-V, MgO-C e ZnO como ativador.....	105
Tabela 19 -	Comparação das propriedades mecânicas (média ± desvio médio).....	106
Tabela 20 -	Parâmetros do modelo de relaxação de tensão.....	109
Tabela 21 -	Temperatura de início de degradação (T <sub>5%</sub> ) e Temperatura onde velocidade de degradação é máxima (T <sub>máx</sub> ).....	110

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AE	Ácido Esteárico
AR	Alongamento na Ruptura
CBS	N-ciclo-hexil-2-benzotiazol-sulfenamida
DLC	Densidade de ligações cruzadas
DLS	Espalhamento de Luz Dinâmico
DRX	Difração de Raios-X
DTG	Análise Termogravimétrica Derivada
ECHA	European Chemical Agency
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
FT-IR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier
FTO	Óxido de estanho fluorado
M100%	Tensão á 100% de deformação
M300%	Tensão á 300% de deformação
MBT	2-mercaptobenzotiazol
MgO	Óxido de Magnésio
MgO -V	Óxido de Magnésio sintetizado por rota verde
NBR	Borrachas Nitrílicas
NF	Negro de Fumo
NR	Borracha Natural
phr	Partes Por Cem da Borracha
RR	Resistência ao Rasgamento
RT	Resistência a Tração
SEI	Imagem de Elétrons secundários
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura
SEM-FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução
TBBS	N-terc-butil-2-benzotiol-sulfenamida
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
TG	Análises Termogravimétricas
TGA/DTG	Análise Termogravimétrica
UV-VIS	Espectroscopia Eletrônica na Região Ultravioleta-Visível
ZnO	Óxido de Zinco

## SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	17
1	<b>OBJETIVOS.....</b>	19
1.1	<b>Objetivos Gerais.....</b>	19
1.2	<b>Objetivos Específicos.....</b>	19
2	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	20
2.1	<b>Elastômeros.....</b>	20
2.1.1	<u>Definição.....</u>	20
2.1.2	<u>Borracha Nitrílica.....</u>	21
2.2	<b>Processo de Vulcanização.....</b>	21
2.2.1	<u>Definição.....</u>	21
2.2.2	<u>O papel do Óxido de Zinco na vulcanização.....</u>	25
2.3	<b>Impacto do óxido de zinco ao meio ambiente.....</b>	27
2.4	<b>Redução da quantidade e/ou substituição do óxido de zinco em composições elastoméricas.....</b>	29
2.5.	<b>Produção de óxido de magnésio por rota verde.....</b>	35
2.5.1	<u>Materiais Nanométricos.....</u>	35
2.5.2	<u>Síntese de Nanopartículas.....</u>	36
2.5.3.	<u>Síntese de nanopartículas de óxidos metálicos em presença de extratos de plantas ricas em compostos fenólicos.....</u>	36
2.5.4	<u>Extrato da planta Camellia sinensis (chá verde).....</u>	38
2.5.5	<u>Produção de nanopartículas óxido de magnésio utilizando extratos de plantas.....</u>	39
3	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	41
3.1	<b>Materiais.....</b>	41
3.2	<b>Equipamentos.....</b>	42
3.3	<b>Planejamento da parte experimental.....</b>	43
3.4	<b>Parte 1: Rota verde.....</b>	45
3.4.1	<u>Síntese verde de óxido de Magnésio.....</u>	45
3.4.1.1	Preparo do extrato aquoso do Chá Verde.....	45
3.4.1.2	Síntese do MgO verde.....	46
3.4.1.3	Separação e Calcinação.....	46
3.4.1.4	Parâmetros das sínteses.....	47
3.4.2	<u>Caracterização do Extrato de Chá Verde.....</u>	48
3.4.2.1	Análise de Polifenóis Totais.....	48
3.4.3.	<u>Caracterização do Óxido de Magnésio.....</u>	50
3.4.3.1	Difração de raios-X.....	50
3.4.3.2	Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada por Fourier (FT-IR).....	51
3.4.3.3	Análises Termogravimétricas (TGA/DTG).....	51
3.4.3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	51
3.4.3.5	Microscopia de Varredura de Alta Resolução (usando canhão de	

	emissão de campo) (SEM-FEG).....	52
3.4.3.6	Determinação do tamanho médio de partícula.....	52
3.5	<b>Partes 2 e 3: Preparo das composições de borracha nitrílica.....</b>	<b>53</b>
3.5.1.	Parte 2: Estudo preliminar do uso do MgO comercial em formulações de NBR.....	53
3.5.2.	Parte 3: Comparação do MgO verde, MgO comercial e ZnO como ativador da vulcanização da NBR.....	54
3.5.3.	Caracterização das composições de NBR com os diferentes sistemas de ativação (Partes 2 e 3).....	55
3.5.3.1	Propriedades reométricas e estudo cinético da vulcanização.....	55
3.5.3.2	Densidade de Ligações Cruzadas pelo método do inchamento no equilíbrio.....	57
3.5.3.3	Análise termogravimétrica.....	58
3.5.3.4	Tensão <i>versus</i> deformação .....	58
3.5.3.5	Resistência ao rasgamento .....	59
3.5.3.6	Dureza Shore A .....	59
3.5.3.7	Relaxação de tensão por tração .....	59
3.5.3.8	Avaliação da morfologia por microscopia eletrônica de varredura (SEM) .....	60
3.6	<b>Análise dos Dados .....</b>	<b>60</b>
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE 1: ROTA VERDE.....</b>	<b>61</b>
4.1	<b>Caracterização do Extrato de Chá Verde.....</b>	<b>61</b>
4.2	<b>Síntese do MgO-V.....</b>	<b>61</b>
4.3	<b>Caracterização do MgO –V.....</b>	<b>64</b>
4.3.1	<u>Difração de raios-X .....</u>	<u>64</u>
4.3.2	<u>Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (SEM-FEG) .....</u>	<u>70</u>
4.3.3	<u>Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) .....</u>	<u>77</u>
4.3.4	<u>Espectroscopia na região do Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) .....</u>	<u>80</u>
4.3.5	<u>Análises Termogravimétricas (TG/DTG) .....</u>	<u>83</u>
4.3.6	<u>Determinação da distribuição de tamanho de partículas.....</u>	<u>86</u>
4.4	<b>Conclusões parciais.....</b>	<b>88</b>
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE 2: ESTUDO PRELIMINAR DO USO DO MgO COMERCIAL EM FORMULAÇÕES DE NBR.....</b>	<b>89</b>
5.1	<b>Propriedades reométricas.....</b>	<b>89</b>
5.2	<b>Estudo da cinética de vulcanização.....</b>	<b>94</b>
5.3	<b>Densidade de Ligações Cruzadas.....</b>	<b>98</b>
5.4	<b>Análise termogravimétrica.....</b>	<b>99</b>
5.5	<b>Conclusões Parciais.....</b>	<b>101</b>
6	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE 3: COMPARAÇÃO DO MgO-V, MgO E ZnO COMERCIAIS COMO ATIVADORES DA VULCANIZAÇÃO DA NBR.....</b>	<b>102</b>
6.1	<b>Propriedades reométricas e estudo cinético.....</b>	<b>102</b>
6.2	<b>Densidade de Ligações Cruzadas.....</b>	<b>105</b>

6.3	<b>Propriedades mecânicas.....</b>	106
6.4	<b>Análise termogravimétrica.....</b>	110
6.5	<b>Conclusões Parciais.....</b>	111
	<b>CONCLUSÕES .....</b>	112
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	113

## INTRODUÇÃO

Os elastômeros ou borrachas são materiais de grande importância para a tecnologia moderna. Há aplicações de elastômeros em diferentes áreas, tais como nas indústrias automotivas (pneus, tambor de freio, palhetas), de mineração (correias transportadoras), química e petroquímica (vedações, transporte e armazenamento). São materiais diferenciados pelo fato de que podem se alongar sobre tensão, seguido de uma instantânea retração quando a tensão é retirada, podendo ser naturais ou sintéticos (RODGERS, 2004).

Dentre os elastômeros sintéticos encontra-se a borracha nitrílica (NBR), muito utilizada na indústria química e petroquímica como materiais de vedação e mangueiras de combustíveis, por ter excelente resistência a óleo e solventes, baixa permeabilidade a gases e elevada estabilidade térmica (SHINNY et al., 2006). No entanto, para que a borracha possa ser usada nessas aplicações úteis esta deve ser vulcanizada. O processo de vulcanização envolve o elastômero e vários aditivos, tais como: agentes de vulcanização, aceleradores e ativadores. Esse processo reticula a cadeia da borracha contribuindo para que as propriedades elastoméricas desejadas sejam alcançadas.

As borrachas nitrílicas (NBR) são reticuladas essencialmente com enxofre. O processo de reticulação por enxofre, também chamado de vulcanização, foi descoberto em 1839 e tem sido objeto de intensas pesquisas destinadas a controlar sua cinética, bem como as propriedades das composições de borrachas curadas (BARLOW et al., 2007).

No processo da vulcanização por enxofre, os ingredientes principais são o elastômero, enxofre, óxido de zinco (ZnO), ácido esteárico e os aceleradores. O ZnO é usado como um ativador no processo de vulcanização da borracha, aumentando a eficiência do sistema de vulcanização ou reticulação, e reduzindo o tempo de vulcanização. O ácido esteárico aumenta a atividade do ZnO, o que contribui para melhorar a ação do acelerador e do enxofre no processo de vulcanização. O óxido de zinco e o ácido esteárico formam o sistema ativador da vulcanização (MARK, ERMAN e EIRICH, 2013).

O zinco é o 25º metal mais abundante da terra. Sua ocorrência é moderada e o zinco é um elemento essencial no metabolismo humano. A sua deficiência causa

efeitos adversos no crescimento, imunidade e reprodução. No entanto, a contaminação desse e de outros metais na água e no solo, torna-se um grave problema ambiental (PAPAUTSKY et al., 2003). Existem algumas espécies aquáticas que parecem ser muito sensíveis aos íons de zinco, por isso alguns compostos solúveis de zinco são classificados como ecotóxicos. No uso do ZnO em composições de borracha, a sua liberação ao meio ambiente pode ocorrer durante a fabricação, descarte e reciclagem dos artefatos de borracha, por exemplo, através de lixiviação de produtos de borracha dispostos em aterros, como também devido aos desgastes dos pneus, cujos resíduos deixados no asfalto são arrastados pela chuva. Essa preocupação sobre os problemas causados pelo ZnO pode ser evidenciada na União Europeia, que tem legislado desde 2004 sobre a redução na dosagem de ZnO (ZHANG et al., 2019).

Essa preocupação do impacto do ZnO no meio ambiente tem atraído o interesse de pesquisadores da área de elastômeros, como exemplos, podem ser citados os trabalhos realizados por Heideman et al., (2004; 2006), Sahoo et al. (2007); Przybyszewska et al. (2009); Kim et al. (2010); Helaly et al. (2011), que estudaram a viabilidade de reduzir o teor de ZnO em composições elastoméricas, sendo que alguns o fizeram pela utilização de ZnO sob forma nanométrica.

Também foi investigado o uso do óxido de magnésio (MgO), sozinho ou combinado com ZnO como tentativa de substituir ou reduzir o ZnO em composições de borracha natural (GUZMÁN et al., 2011; GUZMÁN et al., 2012(a e b); ROY et al., 2015). Efeitos positivos e negativos foram apontados, concluindo que o MgO é um promissor substituto, tendo como vantagem não ser prejudicial ao meio ambiente.

Além desses trabalhos, na busca por aditivos mais amigáveis ao meio ambiente e mais sustentáveis, alguns estudos mais recentes têm utilizado ativadores verdes, ou seja, produzidos a partir de fontes renováveis. Estes ativadores vêm apresentando resultados promissores em novas aplicações na indústria da borracha (MORESCO et al., 2016; ZANCHET et al., 2018; ZANCHET et al. 2019).

Motivada pelo tema, esta Dissertação foi desenvolvida de modo a verificar a viabilidade da substituição do ZnO por MgO no processo de vulcanização da borracha nitrílica NBR, borracha essa ainda não abordada em trabalhos anteriores. Acreditando na importância e necessidade de desenvolvimento de tecnologias sustentáveis, o óxido de magnésio (MgO) com dimensões nanométricas foi

sintetizado por rota verde, sendo seu comportamento na vulcanização comparado ao MgO e ZnO comerciais.

## 1 OBJETIVOS

### 1.1 Objetivo geral

Estudar a viabilidade técnica do uso do MgO nanométrico obtido por rota verde como ativador em composições de borracha NBR. Para isto os seguintes objetivos específicos foram traçados:

### 1.2 Objetivos específicos

- Produzir por rota verde partículas de MgO na forma nanométrica (MgO-V) a partir do extrato aquoso de chá verde (*Camellia sinensis*).
- Entender a atuação do MgO na vulcanização da NBR através da comparação com o ZnO. Para isto foi investigada a relação ideal entre MgO (comercial) e ácido esteárico (AE) por meio da cinética de vulcanização, da determinação da densidade de ligações cruzadas e o do comportamento térmico, usando a formulação ASTM D3187 como referência.
- Verificar a viabilidade técnica do uso MgO-V como ativador de composições de NBR através da comparação com o MgO e ZnO comerciais. Para isto foram estudadas a cinética de vulcanização, densidade de ligações cruzadas, propriedades reológicas, térmicas e mecânicas da borracha NBR.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Elastômeros

#### 2.1.1 Definição

Elastômero, também denominado de borracha, é definido pela norma ASTM D1566 como “*um material macromolecular que retorna rapidamente às dimensões e forma inicial, após substancial deformação produzida por uma fraca tensão e relaxamento da mesma*”.

Segundo Mark, Erman e Eirich (2013) a propriedade mais importante dos elastômeros, da qual deriva seu nome, é sua capacidade de sofrer grandes deformações elásticas, para isso é necessário que exista uma rede molecular tridimensional que restrinja o fluxo das moléculas. Este requisito é atendido pela incorporação de um pequeno número de ligações químicas intermoleculares (reticulações).

Um elastômero para Fakirov et al. (2017) deve consistir em macromoléculas altamente flexíveis que se enrolam na condição sem tensão, reduzindo assim drasticamente a extensão dos contatos intermoleculares. Quando alongadas, essas cadeias se estendem parcialmente e ficam alinhadas mais ou menos paralelas à direção do alongamento. Isso resulta em um aumento no número de contatos intermoleculares e na soma de atrações intermoleculares.

Os elastômeros raramente são utilizados na sua forma pura. As propriedades finais da composição de borracha dependem do tipo de borracha, do grau de vulcanização e da quantidade de carga (BARLOW et al., 2007). Segundo Mano e Mendes (1985), de maneira geral, existem dois tipos de borrachas: a natural e a sintética. O elastômero de origem natural mais conhecido é a borracha natural (NR) e os de origem sintética, incluem, entre outras, o copolímero de butadieno-estireno (SBR), polibutadieno (BR), terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), borracha clorobutil (CIIR), borrachas silicone (MQ) e as borrachas nitrílica (NBR).

### 2.1.2 Borracha Nitrílica

As NBR são preparadas a partir da copolimerização dos monômeros de butadieno e acrilonitrila. Ela, assim como a borracha de estireno-butadieno e outros elastômeros sintéticos (polímeros elásticos), foi um produto de pesquisa realizada durante e entre as duas guerras mundiais. (SMITH e HASHEMI, 2012)

Segundo Rodgers, Waddell e Klingensmith (2004) a proporção de acrilonitrila (ACN) para butadieno tem um efeito direto nas propriedades e na natureza do polímero, sendo estes classificados em baixo (<30%), médio (30 a 45%) e alto (>45%) teor de ACN. À medida que o teor de ACN aumenta a resistência ao óleo aumenta, mas o desempenho em baixas temperaturas é comprometido. A NBR é amplamente utilizada na indústria em geral, principalmente devido à boa propriedade mecânica e à resistência química e térmica. A NBR é tipicamente usada na produção de elementos de vedação, membranas, tubos e mangueiras (SHINNY et al., 2006).

## 2.2 **Processo de Vulcanização**

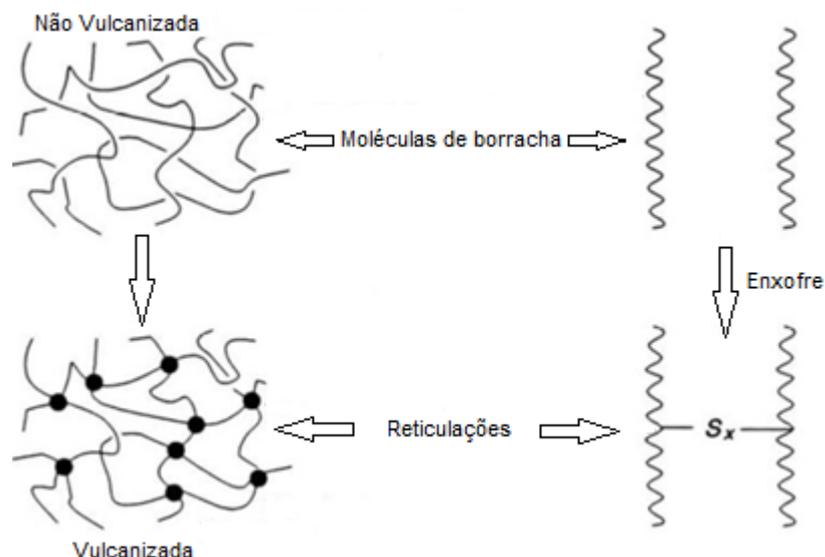
### 2.2.1 Definição

Por definição, o processo de reticulação da borracha é chamado de vulcanização quando envolve a utilização de enxofre ou compostos contendo enxofre, e de cura, quando envolve outros compostos (CORAN, 2005). A Figura 1 ilustra a formação de ligações cruzadas no processo de vulcanização.

Em borrachas diênicas, como é o caso da NBR, o sistema de vulcanização é formado pelo agente de vulcanização, aceleradores, ativadores, podendo ainda ter retardantes. O agente de vulcanização é o enxofre ou os compostos doadores de enxofre. As classes mais importantes de aceleradores são as sulfenamidas, benzotiazóis, guanidinas e ditiocarbamatos. Os ativadores são tipicamente ZnO e

ácido esteárico, que têm como função aumentar a taxa da vulcanização (HEIDEMAN et al., 2004; CORAN, 2003).

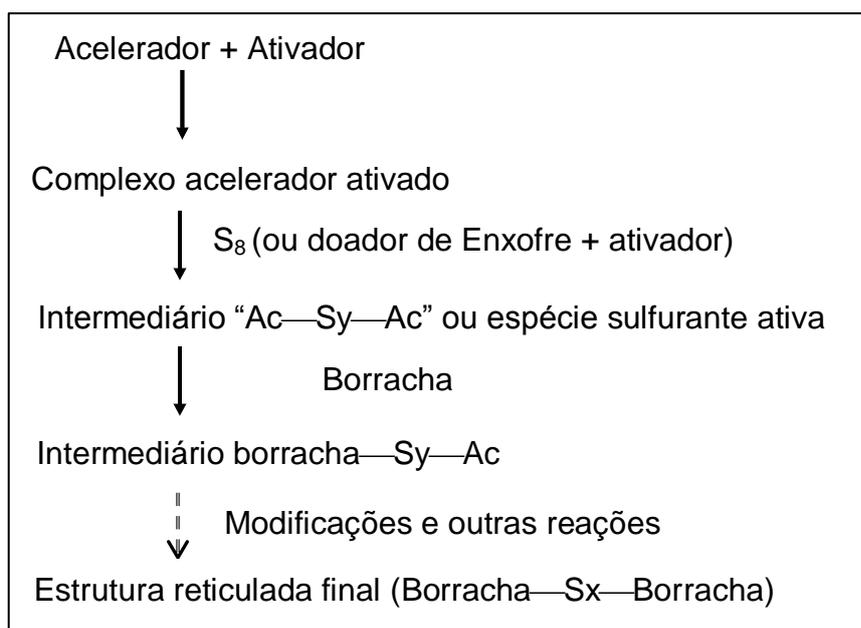
Figura 1 – Formação de ligações cruzadas



Fonte: Adaptado de Coran, 2005.

Embora a descoberta da vulcanização com enxofre tenha ocorrido há muitos anos, o mecanismo ainda é objeto de estudo, devido à alta complexidade gerada pelo grande número de componentes utilizados nas formulações. Na literatura encontra-se que o processo de vulcanização pode ocorrer via mecanismo iônico, radical livre ou ambos. Contudo, é aceito que o mecanismo geral (Figura 2) siga a seguinte sequência: (a) primeiro os aceleradores e ativadores reagem formando um “complexo acelerador ativado”, (b) o complexo formado reage com o enxofre (ou com o doador de enxofre e ativador), produzindo o intermediário “Ac—S<sub>y</sub>—Ac”, onde Ac é o radical derivado do acelerador, (c) em seguida o intermediário reage com a borracha para formar o novo intermediário “borracha—S<sub>y</sub>—Ac” que finalmente reage ou com outro intermediário ou com outra cadeia da borracha, formando uma ligação cruzada (HEIDEMAN et al., 2004; CORAN, 2003).

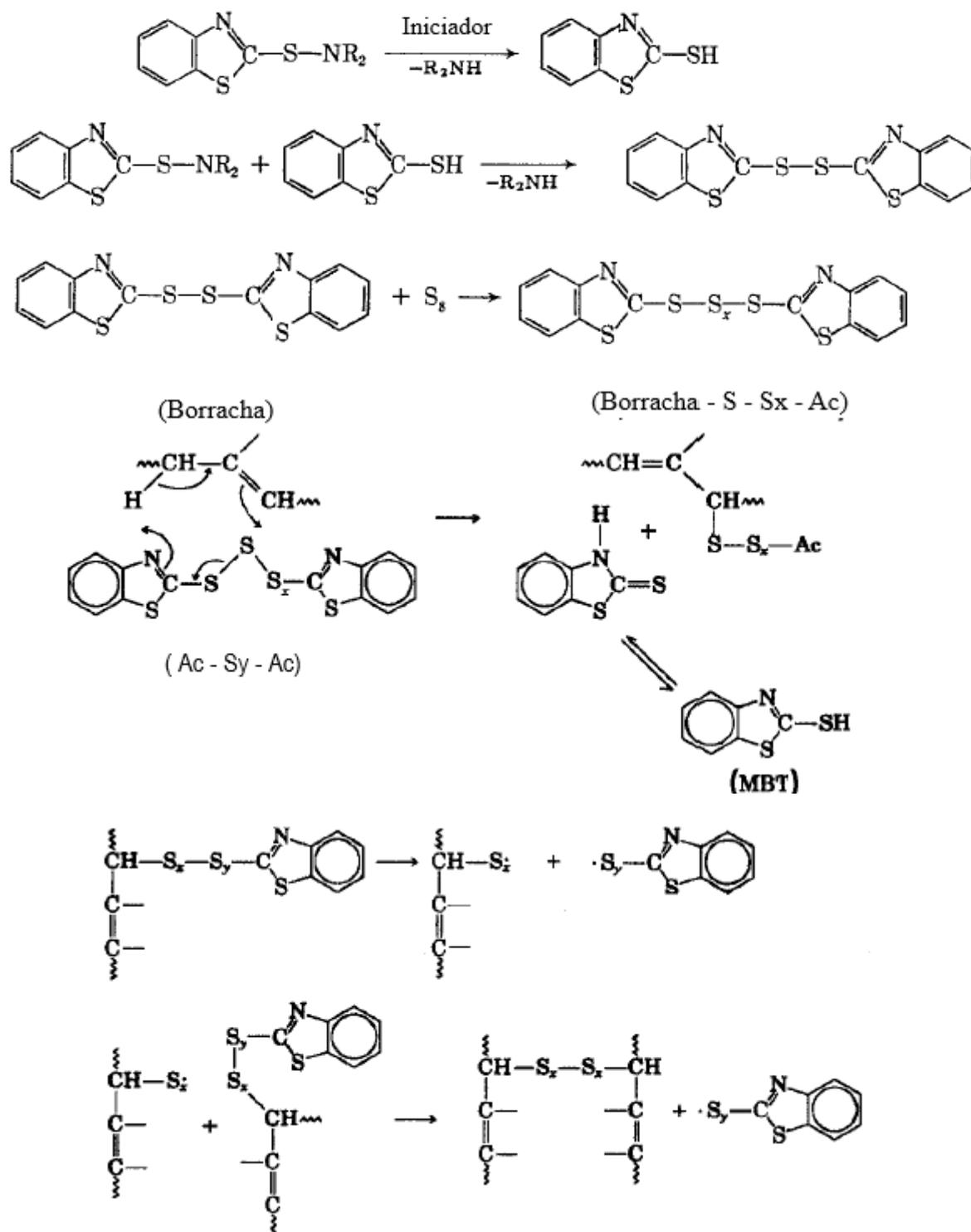
Figura 2 – Esquema de reação para a vulcanização de borrachas



Fonte: Adaptado de Heidaman et al., 2004 e Mostoni et al. 2019.

A Figura 3 ilustra os mecanismos das reações de vulcanização da borracha natural utilizando as sulfenamidas como acelerador (CORAN, 2003), a mesma família usada nesta dissertação. Neste esquema, o acelerador reage com o enxofre para produzir o intermediário "Ac—Sy—Ac" (espécie sulfurante ativa), onde Ac representa o radical derivado do acelerador. Em seguida este reage com a borracha, formando o intermediário "borracha—Sy—Ac". Durante esta reação é formado o acelerador 2- mercapto-benzothiazol (MBT). Por fim, o intermediário "borracha—Sy—Ac" reage diretamente, ou por meio de outro intermediário, para produzir as ligações cruzadas (Borracha—Sx—Borracha) (CORAN, 2003).

Figura 3 – Esquema da vulcanização contendo sulfenamidas como acelerador



Fonte: Adaptado de Coran, 2003.

### 2.2.2 O papel do Óxido de Zinco na vulcanização

É reconhecido que o ZnO é o melhor ativador da vulcanização de elastômeros. Além da ação de ativador, o ZnO também contribui na melhora da resistência à abrasão e na dissipação de calor, entre outros efeitos (MOSTONI et al. 2019, HEIDEMAN et al., 2004; CORAN, 2005). Neste contexto, pode-se verificar que é um grande desafio substituir o ZnO em composições elastoméricas. Portanto, torna-se primordial entender o papel deste óxido no processo de vulcanização.

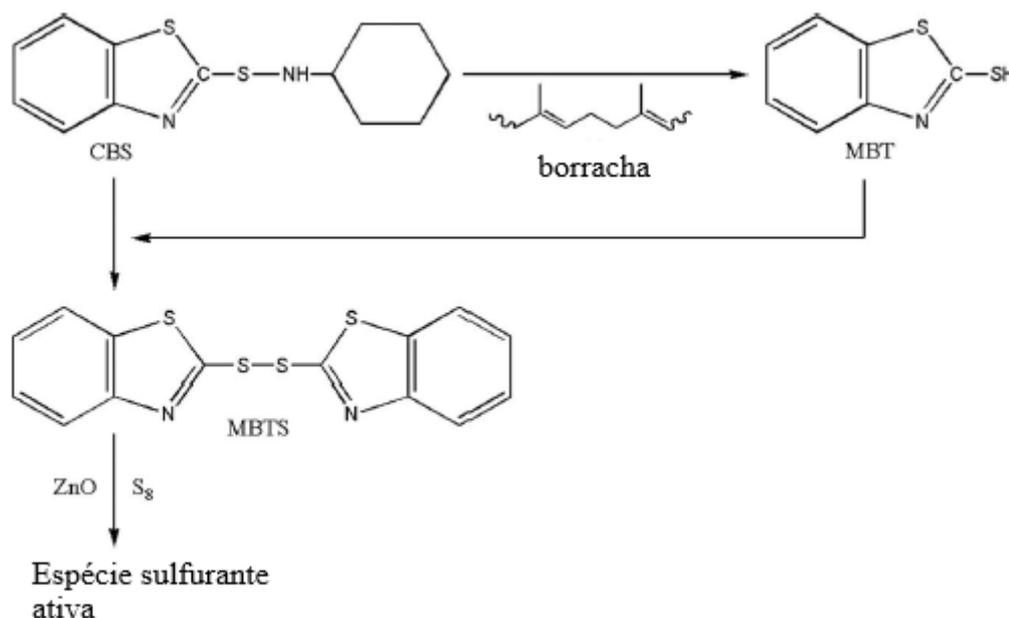
Um sistema ativador eficiente além do ZnO também deve conter ácidos graxos como co-ativadores, sendo o esteárico o mais usado. O ácido esteárico reage com o zinco formando estearato de zinco, que reage com os aceleradores para formar o complexo acelerador ativado. (SANTHOSH, KURUVILLA e SABU, 2005; MOSTONI, 2019).

Segundo Coran (2003), de um modo em geral, o estearato de zinco contribui para aumentar a taxa da reação porque auxilia a formação do intermediário “borracha—Sy—Ac”, através da formação de um complexo.

Como reportado anteriormente, há um consenso de que aceleradores e ativadores reagem para gerar complexos aceleradores ativos. Foi sugerido que os íons  $Zn^{2+}$  formam esses complexos ativos com aceleradores, e que estes são mais reativos que o acelerador livre. No entanto, segundo Heideman et al (2004), a atuação do ZnO é dependente do tipo de acelerador adicionado à formulação. Deste modo, será abordado nesta presente revisão, sistemas contendo a sulfenamida como único acelerador.

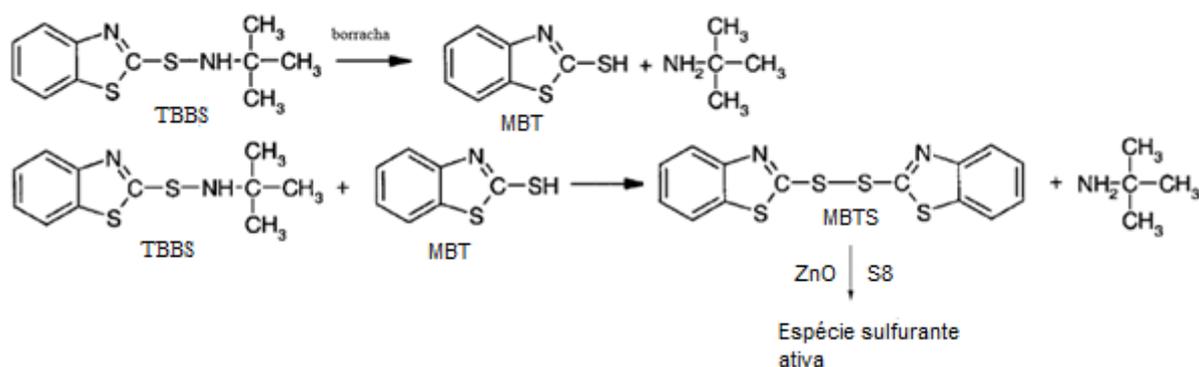
Segundo Heideman et al. (2004) e Guzmán et al. (2012), o ZnO não reage com aceleradores da família das sulfenâmidas, tais como CBS (N-ciclo-hexil-2-benzotiazol-sulfenamida) e TBBS (N-terc-butil-2-benzotiazol-sulfenamida). Neste caso, o acelerador sulfenamida reage com a borracha, decompondo-se e produzindo o acelerador MBT (2-mercaptobenzotiazol). Este reage novamente com o sulfenamida formando o MBTS, que em seguida reage com o enxofre e ZnO formando a espécie sulfurante ativa. O esquema de formação do MBTS a partir do CBS e TBBS estão apresentados nas Figuras 4 e 5.

Figura 4 – Mecanismos de ativação contendo CBS e ZnO para formação da espécie sulfurante ativa



Fonte: Adaptado de Guzmán et al., 2012.

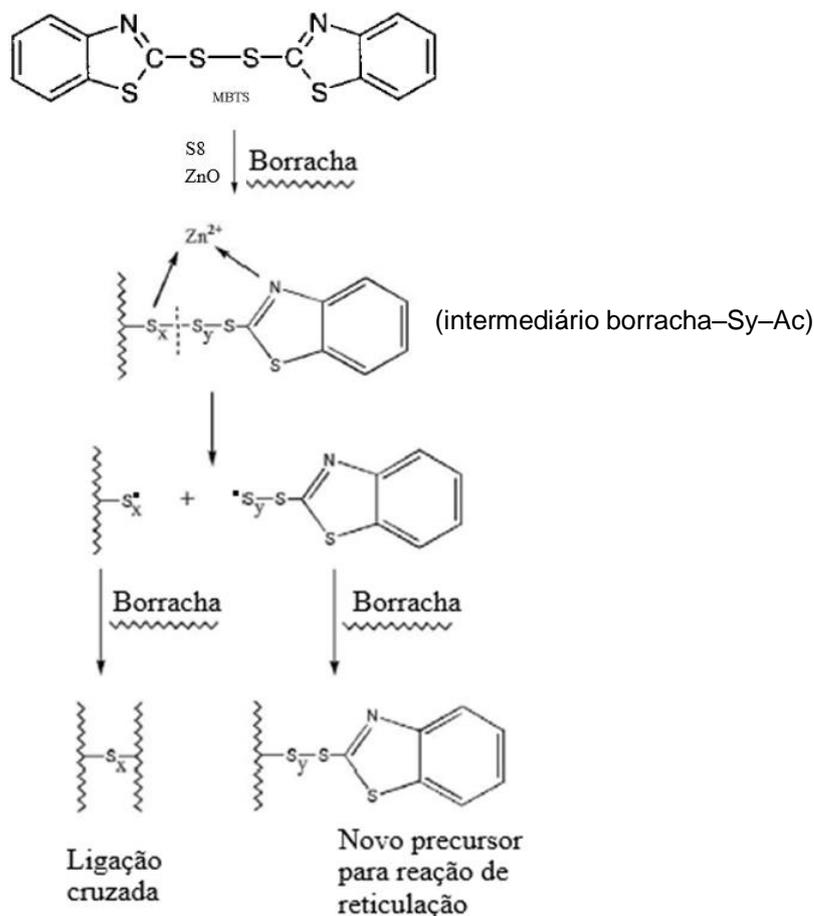
Figura 5 – Mecanismos de ativação contendo TBBS e ZnO para formação da espécie sulfurante ativa



Fonte: Adaptado de Guzmán et al., 2012.

Em seguida, o agente sulfurante ativo reage nos sítios alílicos das insaturações da borracha, formando o intermediário “borracha—S<sub>y</sub>—Ac”, no qual o Zn<sup>2+</sup> gera um sítio ativo precursor da formação de ligação (Figura 6).

Figura 6 – Mecanismos de formação de ligação cruzada para sistema contendo sulfenamida e ZnO



Fonte: Adaptado de Guzmán et al., 2012.

### 2.3 Impacto do óxido de zinco ao meio ambiente

O ZnO é usado na fabricação de diversos produtos, tais como tintas, materiais cerâmicos, baterias, cosméticos, catalisadores, protetores solares entre outros usos. Na área de materiais poliméricos, uma importante aplicação é a produção de artefatos de borracha. Um dado interessante é que mais que 50% da produção anual mundial de ZnO é destinada para composições elastoméricas, sendo pneus o maior consumidor (MOSTONI et al., 2019).

O ZnO empregado na indústria de borracha tem altíssima pureza e forma micronizada. Entretanto, a sua baixa dispersão na matriz faz com que alta

concentração tenha que ser usada nas composições (3 a 5 partes por cem de borracha (phr)) para se obter uma eficaz dispersão. Além disso, por causa da baixa área superficial específica apenas parte do ZnO está acessível para a reação (MOSTONI et al. 2019).

A emissão do ZnO ao meio ambiente pode ocorrer durante a produção, uso e descarte dos produtos de borracha. Por exemplo, os pneus sofrem desgastes durante o rolamento, deixando resíduos no asfalto que são arrastados pela chuva. No descarte, a contaminação ocorre por lixiviação. Há relato que a quantidade de ZnO liberada ao meio ambiente oriunda dos pneus chegou a 150 toneladas por ano na Suécia e Grã-Bretanha no final dos anos de 1990 (MOSTONI et al., 2019).

Comparativamente o ZnO não é nocivo como os outros metais pesados. No entanto, ele pode se tornar tóxico quando em excesso, particularmente para ambientes aquáticos. Por exemplo, o zinco e o ZnO são reconhecidos por ter efeito bactericida, sendo este intensificado pela luz (MOSTONI et al., 2019).

Bodar et al (2005) realizaram um trabalho com o intuito de investigar o risco do zinco e dos seus compostos sobre a saúde humana e impacto ambiental no âmbito do Regulamento 793/93/ECC (Council of the European Union). Esse trabalho durou quase uma década e envolveu as contribuições de todos os estados membros da União Europeia, com a participação das indústrias locais, que discutiram a avaliação de riscos durante as reuniões técnicas. Para melhor avaliar o impacto ambiental, os pesquisadores tiveram que inclusive desenvolver novas metodologias para avaliar a essencialidade, especiação e sensibilidade sobre as espécies. Os autores reportaram como principais conclusões que o zinco e seus compostos podem causar: (i) riscos ambientais, principalmente em águas superficiais, sedimentos e solo; (ii) que não existe risco a saúde dos consumidores e de pessoas expostas indiretamente ao meio ambiente, e (iii) que há potencial de risco a saúde para os trabalhadores expostos apenas o ZnO e ZnCl<sub>2</sub>. Deste modo, a European Chemical Agency (ECHA) classificou o ZnO como danoso se for encontrado acima de uma dada concentração crítica, que varia em função da exposição, e vem sugerindo que sua quantidade seja diminuída ou a sua completa substituição (MOSTONI et al., 2019).

## 2.4 Redução da quantidade e/ou substituição do óxido de zinco em composições elastoméricas

Alguns estudos propuseram reduzir o teor de óxido de zinco em compostos elastoméricos devido à sua toxicidade para algumas espécies aquáticas (HEIDEMAN et al., 2004; SAHOO et al., 2007; PRZYBYSZEWSKA et al., 2009; KIM et al., 2010; HELALY et al., 2011, MORESCO et al., 2016; ZANCHET et al., 2018, MOSTONI et al., 2019).

Heideman et al. (2004) usou argila do tipo montmorilonita, saturada com íons de zinco como ativador para a vulcanização com enxofre, mostrando que com apenas 5 phr do complexo, Zn-argila, a cura e as propriedades físicas dos compostos são aproximadamente comparáveis àquelas obtidas com a quantidade padrão de 3 phr ZnO. Comparando quantidades molares equivalentes de ZnO, a Zn-Argila produz uma maior densidade de ligações cruzadas. Em outro trabalho Heideman et al. (2006) usou complexos alternativos de zinco e óxidos metálicos como ativadores de vulcanização na presença de nanopartículas de enxofre e ZnO. O estudo demonstrou que o m-glicerato de zinco é um potencial substituto do ZnO, não alterando o comportamento de vulcanização e aumentando a densidade de ligações cruzadas.

Sahoo et al. (2007) usaram ZnO nanométrico em composições de NBR e NR. Os autores relataram que o uso de nanopartículas de ZnO produziu um aumento no torque máximo para as duas borrachas. Além disso, as nanopartículas de ZnO estavam mais uniformemente dispersas na matriz, em comparação com o ZnO comercial. Com relação às propriedades mecânicas, os autores reportaram um aumento de 80 e 70% para as composições de NR e NBR, respectivamente.

Przybyszewska et al. (2009) testaram diversos complexos de zinco como ativadores da vulcanização da NBR. De um modo em geral, os autores relataram que foi possível reduzir em 40% a quantidade de íons de zinco, quando comparado ao sistema convencional com ZnO, sem o comprometimento da cinética de vulcanização e das propriedades finais do compósito.

Motivado pela questão ambiental, Kim et al. (2010) estudaram a possibilidade de reduzir o ZnO através do uso de nanopartículas ZnO, com tamanhos de partículas de 30 a 40 nm e áreas de superfície específicas variando de 25,0 a 50,0

m<sup>2</sup>/g em composições de NR e polibutadieno, com e sem sílica como carga. Para a composição sem carga, foi possível o uso de somente 20% em peso da quantidade original de ZnO, sem alteração no processo de vulcanização e nas propriedades finais. Já para a composição contendo sílica, os autores reportaram que o uso de 1,0 phr de nanopartículas de ZnO e 0,1 phr de ácido esteárico apresentaram melhores propriedades mecânicas que o sistema contendo 5 phr de ZnO comercial.

Helaly et al. (2011) verificaram um aumento nas propriedades físico-mecânicas das composições de NR através da substituição e ou redução dos teores de ZnO e ácido esteárico por estearato de zinco. Os autores atribuíram à redução do torque máximo e da taxa de cura observados ao efeito plastificante do estearato de zinco. Apesar disso, as propriedades mecânicas, como a resistência a tração, módulos a 100 e 200%, resistência à fadiga, como também o inchamento no equilíbrio foram superiores em relação à formulação com ZnO comercial.

Moresco et al. (2016) reportaram o uso de um ativador orgânico contendo zinco em formulações de pneus, com estrutura que, identificado por FTIR, mostrou a presença de anel aromático e carbonila. Segundo os autores, 3 phr deste composto substitui 5phr de ZnO, sem o comprometimento das propriedades.

Zanchet et al. (2018) estudaram o uso um ativador de zinco oriundo do bagaço de cana-de-açúcar em NR. Segundo os autores, este ativador é composto por: água - 6,1%, complexos de carboxilato de zinco - 10%, ácido esteárico - 20,3%, lignina - 29,4% e resíduo -34%. Segundo os autores foi possível reduzir a quantidade de ZnO em 74% (2018) com o uso deste ativador sem prejuízo das propriedades.

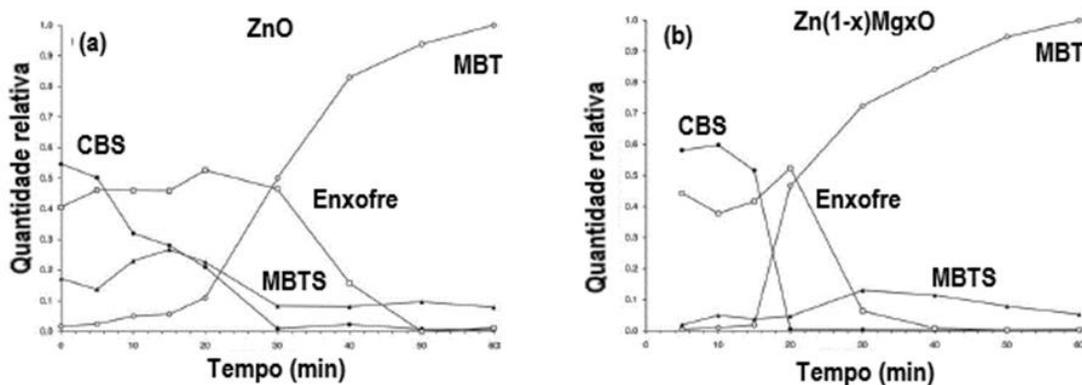
Mostoni et al. (2019) publicaram um artigo de revisão mostrando que um meio de reduzir a quantidade de ZnO em artefatos de borracha seria através do projeto de materiais inovadores de alto desempenho baseados em zinco, com a introdução de centros ativos, com alta disponibilidade e mais reativos. Os autores destacam as nanopartículas de ZnO, os complexos de zinco(II), os ativadores à base de zinco inserido em materiais porosos (por exemplo Zn-argila) ou suportado em um substrato, sendo este último na dimensão nanométrica podendo o substrato ser sílica ou nanotubo de carbono. Como vantagem, esse material teria dupla função, como carga de reforço e ativador de vulcanização.

Objetivando substituir o ZnO por outro óxido metálico não prejudicial ao meio ambiente, foram realizados alguns estudos com o óxido de magnésio (MgO), usado

sozinho ou combinado com ZnO (GUZMÁN et al., 2011; GUZMÁN et al., 2012 (a e b); ROY et al., 2015).

Para reduzir os níveis de ZnO em compostos de borracha, nanopartículas de óxidos metálicos mistos de zinco e magnésio ( $Zn(1-x)MgxO$ ) foram sintetizadas e usadas como ativadores na vulcanização do composto modelo de esqualeno visando simular a borracha natural (GUZMÁN et al., 2011). A formulação consistiu em esqualeno (100phr), enxofre (2 phr), ácido esteárico (2phr) e N-ciclo-hexil-2-benzotiazol-sulfenamida (CBS: 1,2 phr) como acelerador. As quantidades de ZnO e do nano-óxido  $Zn(1-x)MgxO$  foram de 5 phr. A Figura 7, adaptada do trabalho de GUZMÁN et al. (2011), compara o desaparecimento do CBS e do enxofre e a formação de dissulfeto de benzotiazol (MBTS) e 2-mercaptobenzotiazol (MBT) frente ao uso do ZnO e  $Zn(1-x)MgxO$ .

Figura 7 - Quantidade relativa dos principais componentes em função do tempo de reação do sistema esqualeno, enxofre e CBS à 140°C: (a) aceleradores ZnO e (b)  $Zn(1-x)MgxO$ .



Fonte: Adaptado de GUZMÁN et al., 2011

Segundo Guzmán et al. (2011), para este sistema, o consumo do CBS é um importante parâmetro porque está associado ao tempo indução. No caso da vulcanização com sulfenamidas, estas sofrem reação autocatalítica formando MBT. Este MBT formado reage com o CBS para produzir o agente sulfurante ativo, sendo a taxa de consumo do CBS proporcional a quantidade de MBT presente. Os autores reportaram que praticamente todo CBS foi consumido em 20 e 30 minutos de reação na presença do  $Zn(1-x)MgxO$  e ZnO, respectivamente. Os autores reportaram que a

quebra do CBS e o consumo de enxofre foi mais rápido quando o óxido misto foi usado.

Em 2012, Guzmán et al. publicaram um segundo trabalho com o objetivo de verificar desta vez a viabilidade técnica do uso do MgO em substituição (parcial ou total) do ZnO em uma formulação de borracha natural (100phr) contendo: CBS (1,2 phr), enxofre (2,0phr) e ácido esteárico (2,0 phr). Como conclusão, os autores reportaram que o MgO não teve a mesma capacidade de ativação que o ZnO. Foi verificado que o MgO promoveu uma maior taxa de vulcanização, porém uma menor formação de ligações cruzadas, sendo estas polissulfídricas, enquanto o ZnO levou à produção de 12% de ligações monossulfídricas e dissulfídricas. Segundo os autores, essas diferenças na formação das ligações cruzadas fizeram com que as composições contendo MgO apresentasse uma resistência à tração inferior à da composição contendo ZnO (Guzmán et al., 2012a).

Visando melhor entender a atuação do MgO como ativador da vulcanização da NR, Guzmán et al. (2012b) estudaram o efeito ativador do MgO, comparando com o ZnO, nos compostos modelos esqualeno e esqualano (Tabela 1).

Tabela 1- Formulações das composições estudadas por Guzmán et al. (2012b) – quantidades em phr (partes por cem de borracha)

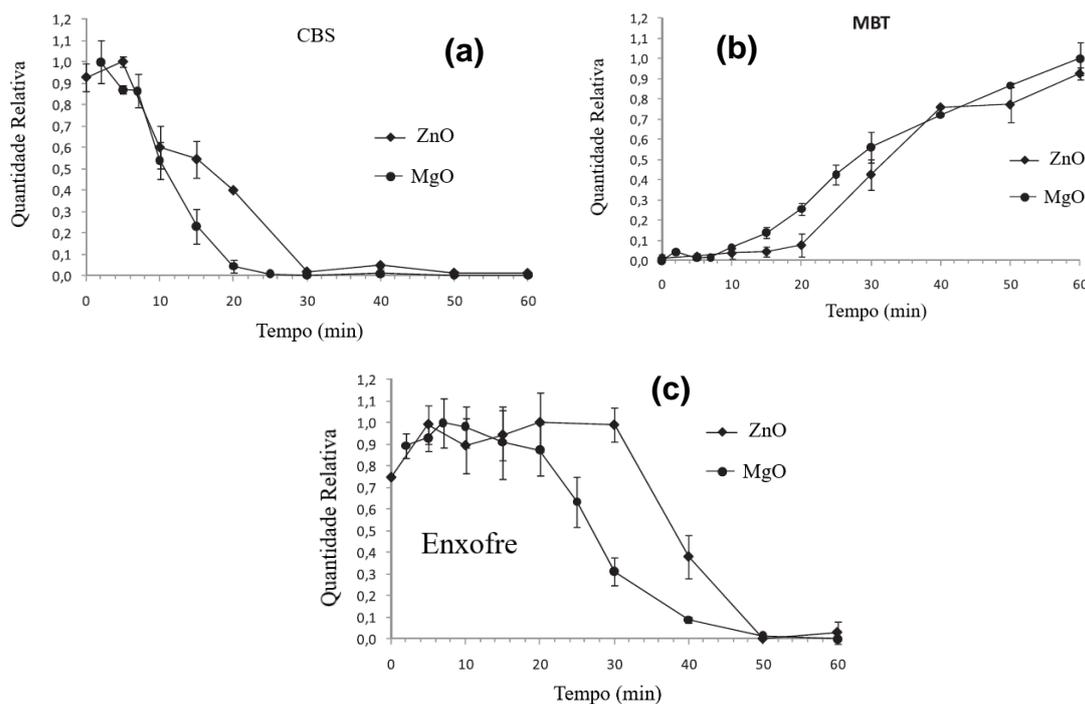
Componente	Mistura A	Mistura B	Mistura C	Mistura D	Mistura E
Esqualeno	100	100	–	100	–
Esqualano	–	–	100	–	100
CBS	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Enxofre	2	2	2	–	–
ZnO	5	–	–	–	–
MgO	–	5	5	5	5
Ácido Esteárico	2	2	2	2	2

Fonte: Adaptado de GUZMÁN et al., 2012b.

Comparando as misturas contendo o ZnO (A) e MgO (B), Guzmán et al. (2012b) mostraram que o MgO apresentou maior afinidade com o enxofre do que o ZnO, ou seja, as espécies sulfurantes ativas são formadas mais rapidamente com a presença do MgO. Segundo os autores, este comportamento foi evidenciado pelo

rápido consumo do CBS e do enxofre e o aparecimento mais cedo do MBT (Figura 8.a-c).

Figura 8 - Quantidade relativa de CBS, MBT e enxofre em função do tempo de vulcanização das misturas A (ZnO) e B (MgO).



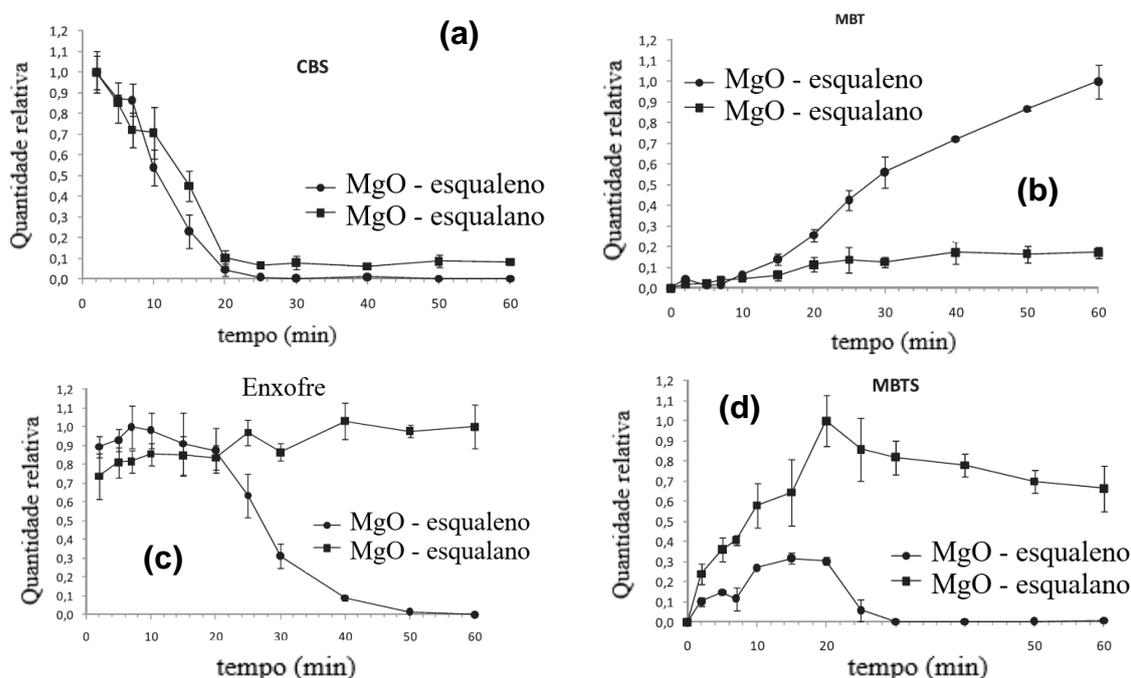
Fonte: Adaptado de GUZMÁN et al., 2012b

Visando verificar se o MgO seguia o mesmo mecanismo que o ZnO, Guzmán et al. (2012b) fizeram a mistura C que contém esqualano ao invés do esqualeno, ou seja, não é possível ocorrer a reticulação por falta da dupla ligação. Os autores reportaram que o desaparecimento do CBS com o esqualano foi praticamente igual à do esqualeno (Figura 9.a) e que, como esperado, não houve consumo de enxofre já que o esqualano não sofre reticulação (Figura 9.c). Foi relatado como resultado uma menor produção de MBT e maior de MBTS (Figura 9.b e 9.d). Deste modo, segundo os autores, o consumo do CBS na presença do esqualano foi um resultado interessante, indicando que não é a reação do acelerador com a dupla ligação da borracha que forma o MBT e em sequência o MBTS, conforme apresentado na seção 3.2.2, (ver a Figura 4). Deste modo, os autores

concluíram que a rota do MgO na vulcanização da NR não segue o mesmo mecanismo que o ZnO.

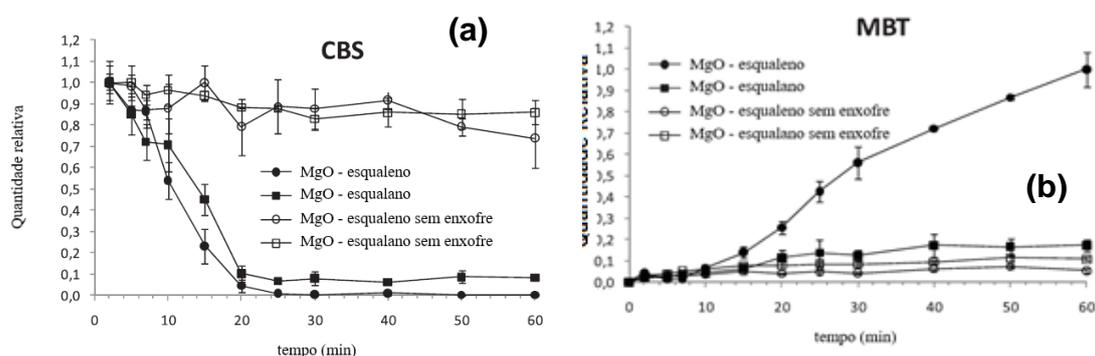
Ainda neste trabalho, Guzmán et al. (2012b) mostraram que é o MgO só tem atuação como ativador na presença de enxofre, como evidenciado através da comparação do consumo de CBS e aparecimento de MBT das misturas B, C, D e E (Figura 10.a-b).

Figura 9 - Quantidade relativa do CBS, MBT, enxofre e MBTS em função do tempo de vulcanização das misturas B (esqualeno) e C (esqualano).



Fonte: Adaptado de GUZMÁN et al., 2012b.

Figura 10 - Quantidade relativa do CBS e MBT em função do tempo de vulcanização das misturas B e C (com enxofre) e D e E (sem enxofre).



Fonte: Adaptado de GUZMÁN et al., 2012b.

Roy et al. (2015) publicaram um trabalho sobre o uso de MgO nanométrico, com cristal de 9,2nm (medido por DRX) e área superficial específica de 182.56 m<sup>2</sup>/g, na vulcanização de NR. Diferente do trabalho de Guzmán et al. (2011, 2012), os resultados do trabalho de Roy et al. (2015) mostraram que 1 phr de MgO nanométrico foi suficiente para obter vulcanizados de NR com superior taxa de vulcanização e melhores propriedades térmica e mecânicas do que a composição com ZnO.

Esta revisão do estado da arte mostra que ainda há muito trabalho a ser feito nesta área, o que motivou o desenvolvimento deste projeto de dissertação.

## 2.5 **Produção de óxido de magnésio por rota verde**

### 2.5.1 Materiais Nanométricos

A nanociência e a nanotecnologia são áreas de estudo de materiais nanométricos. Elas são baseadas na manipulação de átomos e moléculas para produzir materiais a partir deles, para aplicações bem abaixo do nível sub-microscópico (ADAMS e BARBANTE, 2013). Segundo Logothetidis (2012) a nanotecnologia ou a tecnologia em nanoescala normalmente considera tamanhos abaixo de 100 nm e a nanociência estuda os fenômenos, propriedades e respostas dos materiais nas escalas atômicas, moleculares e macromoleculares, geralmente em tamanhos entre 1 e 100 nm.

Nesta faixa de tamanho, os materiais exibem propriedades notáveis e estão ganhando importância nas áreas de mecânica, física, indústria química, ciências biomédicas, eletrônica, tecnologia energética, catálise. Portanto, a produção de nanopartículas com aplicações inovadoras nessas áreas pode ser alcançada pelo fato da razão superfície/volume ser alta, e da possibilidade de confinamento de portadores de carga nas dimensões reduzidas (BASUIK, 2013). Ao associar o nanomaterial com sua aplicação, Zarbin et al.(2007) só definiu um material como

nanométrico se o seu tamanho for para influenciar em alguma propriedade do material, consequentemente influenciando na sua aplicação.

### 2.5.2 Síntese de Nanopartículas

Existem diversas rotas para sintetizar as nanopartículas. Elas podem ser divididas em dois métodos: “top-down” (de cima para baixo) e “bottom-up” (de baixo para cima). O método *top-down* parte do material macromolecular para o material nanométrico. Este acontece através da quebra do material macro por técnicas como processos explosivos ou por moagem de alta energia, até a obtenção do produto final de estrutura nanométrica. Esse tipo de método é usado em produção em escala, mas apresenta dificuldades em produzir produtos homogêneos. O outro método, *bottom-up*, segue um caminho diferente, ele parte de interações entre átomos e/ou moléculas individuais para a formação das nanoestruturas. Neste caso, o processo sol-gel é o exemplo mais utilizado para produção de nanopartículas, e a síntese verde pode ser enquadrada nesta segunda categoria (SILVA et al., 2017).

As diversas rotas químicas fazem uso de solventes tóxicos, e geram resíduos prejudiciais para a saúde e/ou meio ambiente, além de possuir um alto consumo energético com rotas geralmente complexas e com muitas etapas. Alternativamente podemos destacar a rota verde, que explora a vasta gama de recursos biológicos disponíveis na natureza podendo utilizar materiais vegetais, microrganismos e algas. A utilização de plantas é considerada uma rota verde e um método viável para uma síntese sustentável e ambientalmente amigável de nanopartículas de metais e óxidos metálicos devido à sua natureza renovável além de não gerar subprodutos tóxicos na síntese (BASUIK, 2013).

### 2.5.3 Síntese de nanopartículas de óxidos metálicos em presença de extratos de plantas ricas em compostos fenólicos

Nos últimos anos, o desenvolvimento de nanopartículas metálicas e de óxidos metálicos de uma forma ambientalmente sustentável, utilizando materiais vegetais,

tem atraído uma atenção considerável principalmente em áreas biomédicas e ecológicas.

A síntese de nanopartículas por rota verde envolve a redução química de íons metálicos de soluções salinas por agentes redutores encontrados nas plantas. Estes agentes redutores são os metabólitos primários e secundários das plantas que são utilizados para vários aspectos relacionados às suas estratégias de sobrevivência (por exemplo, mudanças de sazonalidade e comportamento reprodutivo) e respostas fisiológicas a agentes estressores (por exemplo, herbívoros, patógenos e mudanças climáticas) (DWIVEDI e GOPA, 2010). Segundo Basuik (2013) os compostos primários responsáveis pela redução de íons metálicos pelas plantas são: os aminoácidos, o ácido cítrico, os flavanóides, os compostos fenólicos, os terpenóides, os compostos heterocíclicos, enzimas, peptídeos, polissacarídeos, saponinas, taninos, entre outros. A natureza do extrato da planta, a concentração do extrato, a concentração do sal do metal, o pH, a temperatura e o tempo de contato são conhecidos por afetarem a velocidade de produção das nanopartículas, a sua quantidade e outras características. Na síntese verde de nanopartículas metálicas utilizando extratos de plantas é possível ter um controle maior do tamanho das nanopartículas produzidas.

Senthilkumar e Sivakumar (2014) sintetizaram nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) utilizando o extrato aquoso de folhas de chá verde (*Camellia sinensis*) e avaliaram a sua eficiência antimicrobiana contra algumas bactérias e fungos patogênicos. Através do espectro de absorção no ultravioleta-visível (UV-VIS) conseguiram monitorar as nanopartículas durante a sua formação. Os espectros vibracionais no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) foram registrados tanto para o extrato de chá verde quanto para as nanopartículas de ZnO para identificar os fitoquímicos envolvidos no processo de síntese. O perfil dos compostos apresentou maior porcentagem de compostos fenólicos com potencial redutor para a formação dos óxidos metálicos e também apresentou aminoácidos, proteínas e lipídios significativamente presentes, que podem auxiliar na estabilidade e crescimento das nanopartículas. O padrão de difração de Raios-X (DRX) revelou a estrutura hexagonal de wurtzita comum das nanopartículas de ZnO e também o tamanho médio da estrutura cristalina das nanopartículas de 16 nm. Os ensaios antibacterianos revelaram que as nanopartículas de ZnO sintetizadas por rota verde

apresentaram atividades antimicrobianas melhores e comparáveis em relação às atividades de drogas sintéticas, podendo ser utilizada para essa finalidade.

Manikandan et al. (2017) estudaram o uso de nanopartículas de óxido de prata ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) sintetizadas usando o extrato de raiz de *Ficus benghalensis* (planta típica da Índia) e solução de nitrato de prata, avaliando-se a sua atividade antibacteriana contra cepas bacterianas dentárias. O FT-IR indicou existência de fitoquímicos no extrato responsáveis pela formação das nanopartículas de  $\text{Ag}_2\text{O}$ . A análise de difração de Raios-X e a microscopia eletrônica de varredura confirmaram a morfologia (esférica) do óxido de prata e sua natureza cristalina com tamanhos de diâmetros de cristalito de 42,7 nm. O estudo sugeriu seu uso na pasta de dente como germicida.

Kumar et al. (2018) utilizou nanopartículas de óxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ) sintetizadas em presença de extrato de folhas de goiaba para estudar a atividade fotocatalítica das nanopartículas na fotodegradação do corante amarelo reativo 186 sob luz solar. Pela microscopia eletrônica de transmissão foi comprovada a síntese de nanopartículas na faixa de tamanho de 8-10 nm. O FT-IR identificou estruturas de  $\text{SnO}_2$ . As nanopartículas foram capazes de degradar cerca de 90% do corante em 180 minutos com uma taxa constante de  $0,00476 \text{ min}^{-1}$ . Sendo eficiente na degradação do corante.

Por ser uma técnica simples e juntamente com a natureza favorável ao meio ambiente, as nanopartículas de óxidos metálicos sintetizadas por rota verde podem ser usadas para o desenvolvimento sustentável de diversas aplicações industriais.

#### 2.5.4 Extrato da planta *Camellia sinensis* (chá verde)

As folhas da *Camellia sinensis* frescas são ricas em polifenóis conhecidos como catequinas estando presente em aproximadamente 30% em massa de folhas secas. Há outros polifenóis presentes como os flavonoides, ácido clorogênico, ácido gálico, ácido cumarilquínico e teogalina. O chá verde é geralmente preparado sem fermentação, de modo a impedir a oxidação dos polifenóis das folhas verdes. A composição química do chá verde é muito semelhante à das folhas frescas, exceto por algumas alterações enzimáticas que ocorrem após o processo da colheita.

Algumas novas substâncias voláteis são produzidas durante a secagem, sendo a composição aproximada da folha do chá verde em massa: a) compostos fenólicos (30%), b) proteínas (15%), c) aminoácidos (4%), d) carboidratos (7%), e) lipídios (7%) e f) vitaminas C e E (CABRERA et al., 2006; LIN et al., 2003).

Os compostos fenólicos apresentam o maior potencial antioxidante e estes são bons redutores de íons metálicos, favorecendo a síntese verde de nanopartículas. E os teores mais elevados de proteínas, lipídios e aminoácidos ajudam a estabilizar o crescimento de nanopartículas e inibir a aglomeração de partículas (SENTHILKUMAR e SIVAKUMAR, 2014).

Segundo o fornecedor (MIDORI) o chá utilizado no estudo foi preparado sem fermentação e por isso contém muitos flavonoides amarelos facilmente solúveis em água. Dentre eles, o kaempferol está presente, de 100 a 180 mg%, e a quercetina, de 20 a 60 mg%.

#### 2.5.5 Produção de nanopartículas de óxido de magnésio utilizando extratos de plantas

Muitos estudos foram realizados com o intuito de sintetizar nanopartículas de óxido de magnésio utilizando extratos de diferentes plantas. Grande parte dos estudos foi realizado para aplicações na indústria farmacêutica, médica e biomédica. Porém nanopartículas de MgO sintetizadas por rota verde tem características funcionais que validam seu uso em qualquer outro setor como indústria química em geral.

Dobrucka, 2016 sintetizou nanopartículas de MgO usando o extrato de *Artemisia abrotanum Herba* e estudou suas propriedades antioxidantes e fotocatalíticas. Estudos de difração de Raios- X (DRX) confirmaram a formação de estruturas cristalinas de nanopartículas de MgO na forma cúbica. O tamanho médio das nanopartículas de MgO determinado pela microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foi de 10 nm. O perfil EDS confirmou a característica do sinal de magnésio e oxigênio. A análise de FTIR confirmou a presença de compostos ativos responsáveis pela estabilização de nanopartículas de MgO. As nanopartículas sintetizadas

apresentaram boa atividade catalítica na redução do alaranjado de metila (MO). As nanopartículas também apresentaram propriedades antioxidantes muito boas.

No estudo de Jeevanandam, Chan e Danquah (2017,) as nanopartículas de MgO foram sintetizadas usando três extratos de folhas diferentes, sendo investigado o efeito de parâmetros do processo como carga do extrato, concentração do precursor, temperatura e tempo de reação, nas características biofísicas e químicas das nanopartículas. Os autores desenvolveram uma síntese com parâmetros ajustáveis para aplicações específicas. A absorvância a 320 nm no UV-VIS indicou a formação de óxido de metal na amostra. Os resultados de FT-IR mostraram a presença do pico entre 660-540  $\text{cm}^{-1}$ , confirmando a presença de óxido de magnésio. Os resultados do TEM mostraram que todas as amostras obtiveram o tamanho médio das partículas na faixa de 18 - 80 nm.

Nanopartículas de MgO foram sintetizadas utilizando o extrato de folhas de *Costus pictus* e testadas quanto à propriedade antimicrobiana e quanto ao comportamento anticancerígeno. O espectro de FT-IR mostrou picos em 654 a 825  $\text{cm}^{-1}$  característicos da estrutura de óxido de magnésio. As imagens de TEM revelaram que o tamanho médio das nanopartículas era de 50 nm. As nanopartículas de MgO exibiram alta atividade antimicrobiana e anticâncer. Portanto, este tipo de método de síntese denota-se simples, ecológico e não-tóxico, e será útil para diversas aplicações nas indústrias farmacêuticas (SURESH et al., 2018)

Já Das et al. (2018) estudaram a síntese de nanopartículas de MgO usando o extrato de folhas de *Baunilha purpúrea* (planta característica do sudeste da Ásia) e caracterizaram as nanopartículas e o extrato. O tamanho médio das nanopartículas foi determinado por TEM, cerca de 10 - 11 nm. SEM foi utilizado para investigar a morfologia de nanoflocos das nanopartículas de MgO. As análises de FT-IR e DRX foram usadas caracterizando a estrutura de MgO. Além disso, a determinação do teor fenólico total e do teor total de flavonoides confirmaram a presença de antioxidantes, fenólicos e flavonoides no extrato da folha de *B. purpúrea*, sugerindo a eficácia do extrato de folhas como potencial agente redutor na síntese de nanopartículas de MgO. A atividade antibacteriana das nanopartículas foi investigada sugerindo alta eficácia.

Abdallah et al. (2019) utilizou extrato de folhas de alecrim para produzir nanopartículas de MgO, que foi caracterizado por DRX, SEM, TEM e FT-IR, apresentando diâmetro de partícula de 20 nm e características estruturais de MgO.

Além disso, testes bacteriológicos indicaram que as nanopartículas de MgO inibiram significativamente o crescimento bacteriano, podendo ser amplamente utilizadas em campos agrícolas para suprimir infecções bacterianas.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

Os principais materiais empregados no desenvolvimento desta Dissertação de Mestrado estão descritos abaixo:

- Acetato de Magnésio tetra-hidratado, P.A., PM: 214,45 procedência: NEON Comercial LTDA;
- Chá verde desidratado, planta *Camellia Sinensis*, procedência: MIDORI INDÚSTRIA DE CHÁ LTDA;
- Borracha de poli(butadieno-acrilonitrila) (NBR) N-615, procedência Nitriflex S.A. Indústria e Comércio, teor de acrilonitrila: 33%, usada como recebida;
- Negro de fumo (N330), doado pela Nitriflex S.A. Indústria e Comércio, usado como recebido;
- Agente de vulcanização: Enxofre, doado pela Nitriflex S.A. Indústria e Comércio, usado como recebido;
- Ativadores: Óxido de Zinco (ZnO), Ácido Esteárico (AE), doados pela Nitriflex S.A. Indústria e Comércio, usados como recebidos. Óxido de Magnésio (MgO), P.A – Reagente Analítico, PM: 40,30; procedência: Proquímicos Comércio e Indústria LTDA;
- Acelerador: *N*-terc-butil-2-benzotiazol-sulfenamida (TBBS), doado pela Nitriflex S.A. Indústria e Comércio, usado como recebido;
- Solventes : Acetona PA, ACS, PM: 58,08, procedência: Sigma-Aldrich Brasil LTDA, Álcool Isopropílico, PM:60,10 procedência: TEDIA COMPANY, INC;
- Reagente de Folin Ciocalteu (RFC), 2N, procedência Sigma Aldrich Brasil LTDA.
- Carbonato de sódio, procedência; LIEX-RIO Indústria e Comércio LTDA

- Ácido Gálico monohidratado, ACS reagente, 98%, procedência Sigma Aldrich Brasil LTDA

### 3.2 Equipamentos

Além da vidraria normalmente utilizada na rotina de laboratório, foram empregados no desenvolvimento desta Dissertação de Mestrado os seguintes equipamentos:

- Analisadores termogravimétricos – TA Instruments modelos: TGA Q50<sup>(a)</sup> e TGA Q500<sup>(c)</sup>
- Bomba a vácuo – Primatec, modelo: 131 <sup>(a)</sup>
- Dinamômetro – EMIC, modelo DL2000. <sup>(a)</sup>
- Estufa com circulação de ar – Quimis, modelo: 317 B242 <sup>(a)</sup>
- Espectrômetro de absorção no infravermelho com transformada de Fourier – Perkin Elmer modelo: Frontier <sup>(a)</sup>
- Agitador magnético com aquecimento- IKA, modelo: C-MAG HS 7 <sup>(a)</sup>
- Durômetro Shore A – Parabor, modelo: SDT<sup>(a)</sup>
- Espectrofotômetro Ultravioleta - Visível (UV-VIS) - Agilent, modelo: 8453 Equipado com lâmpadas de deutério e tungstênio, como fonte de luz UV e visível respectivamente <sup>(a)</sup>
- Forno mufla – EDG Equipamentos , modelo: 3000 10P <sup>(a)</sup>
- Medidor de Espessura – Parabor, modelo T620<sup>(a)</sup>
- Medidor de tamanho médio de partículas - Malvern modelo: Zetasizer Nano ZS. <sup>(a)</sup>
- Microscópio Eletrônico de Varredura – JEOL, modelo: JSM 6510. <sup>(a)</sup>
- Misturador de câmara fechada Haake RHEOMIX OS <sup>(a)</sup>
- Reômetro de cavidade oscilante – TechPro, modelo: MDPt <sup>(a)</sup>
- Misturador de cilindros – Luxor, modelo BML 150. Aquecimento a vapor e resfriamento a água, 150mm de diâmetro e 300mm de comprimento. <sup>(b)</sup>
- Prensa hidráulica – Luxor, modelo: Placas aquecidas eletricamente, capacidade 37 toneladas <sup>(b)</sup>
- Prensa hidráulica – Bovenau, modelo: P15500. Capacidade 15 toneladas <sup>(c)</sup>

- Difratorômetro de Raio-X Rigaku, modelo: Ultima IV<sup>(d)</sup>
- Microscópio Eletrônico de Varredura Field Emission Gun (MEV- FEG) - JEOL , modelo JSM -7100TF<sup>(e)</sup>

Onde:

- a) Instituto de Química - Universidade do Estado do Rio de Janeiro (IQ-UERJ);
- b) Nitriflex S.A. Indústria e Comércio;
- c) Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA-UFRJ);
- d) Laboratório de Catálise e Energia Sustentável LACES, (IQ – UFRJ);
- e) Laboratório Multiusuário de Nanofabricação e Caracterização de Nanomateriais, (NANOFAB – UERJ);

### 3.3 Planejamento da parte experimental

Visando atender o objetivo geral e os específicos estabelecidos, o plano de trabalho desta dissertação foi dividido em três partes:

Parte 1: Rota Verde: Desenvolver um processo de laboratório para síntese de MgO nanométrico por rota verde. Caracterizar o MgO obtido e produzir cerca de 30 gramas para preparo das composições de NBR.

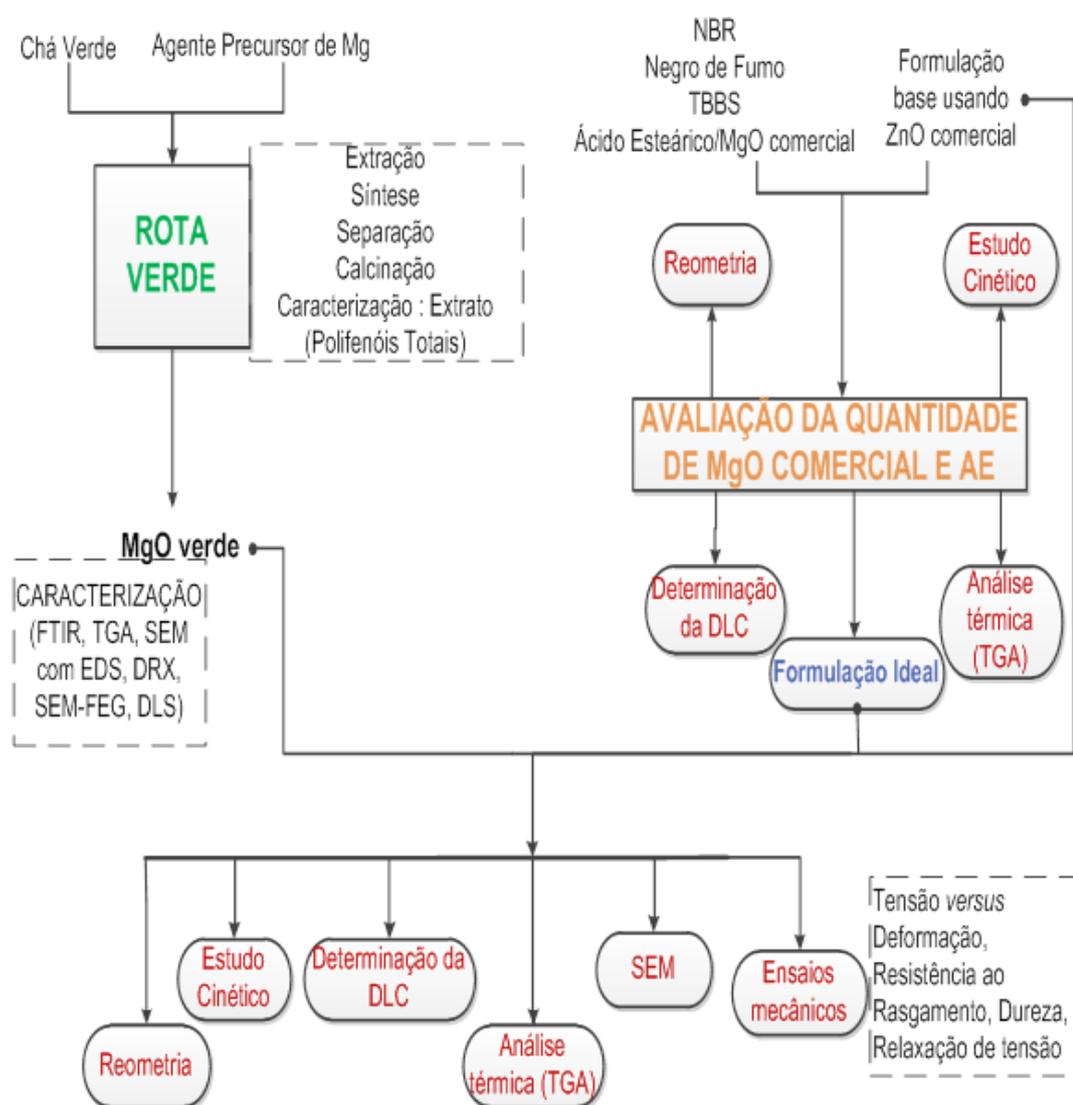
Parte 2: Estudo preliminar do uso do MgO comercial em formulações de NBR. Para isso as formulações foram definidas com o auxílio de planejamento de experimento visando estudar os efeitos dos teores de MgO comercial e do co-ativador ácido esteárico (AE) nos parâmetros reométricos, na cinética de vulcanização, densidade de ligações cruzadas e no comportamento térmico, comparando com uma formulação de referência da norma ASTM D3187 contendo ZnO. A partir dos resultados, estabelecer a composição de ativadores para ser aplicada no estudo comparativo do MgO obtido por rota verde com o MgO e o ZnO comerciais.

Parte 3: Comparação do MgO-V verde, MgO e ZnO comerciais como ativadores da vulcanização da NBR. Preparar composições de NBR com a

composição ótima definida na Parte 2 para MgO-V e comparar os resultados com o MgO e ZnO comerciais sendo abordado no estudo comparativo os parâmetros reométricos, a cinética de vulcanização, densidade de ligações cruzadas (DLC) e as propriedades reológicas, térmicas e mecânicas.

A Figura 11 apresenta um diagrama de blocos que ilustra o planejamento da parte experimental adotado nesta Dissertação.

Figura 11 – Diagrama de blocos do planejamento da parte experimental



Fonte: Autor, 2020.

**Legenda:** DLS (Determinação do tamanho médio de partícula, utilizando a técnica de espalhamento de luz dinâmico); SEM-FEG (Microscopia de Varredura de Alta Resolução (usando canhão de emissão de campo)).

### 3.4 **Parte 1: Rota verde**

#### 3.4.1 Síntese verde de óxido de Magnésio

As condições da rota verde tiveram como ponto de partida as condições do trabalho já realizado pelo grupo de pesquisa para o preparo de nanopartículas de ferro a partir de chá preto e branco (CARVALHO, S. S. F.; CARVALHO, N. M. F., 2017). Porém modificações e adequações nas etapas da síntese foram necessárias para produzir o MgO.

##### 3.4.1.1 Preparo do extrato aquoso do Chá Verde

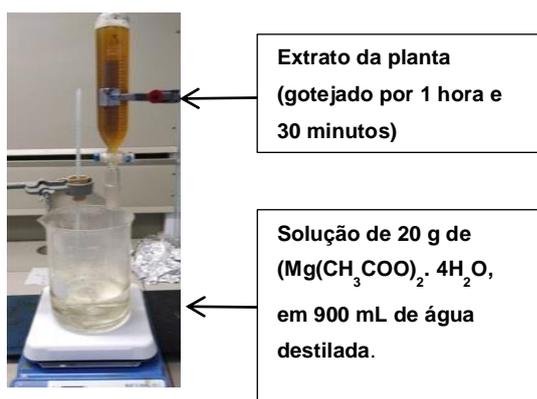
As folhas do chá verde usadas no preparo do extrato encontravam-se secas. Ele é chamado de chá não fermentado, pois suas folhas são submetidas ao vapor ou ao calor da chama, para deixar inativa a enzima existente na folha do chá, evitando dessa forma a sua oxidação e com isso conservando a cor verde peculiar do chá.

Para a preparação do extrato foram aquecidos 1800 mL de água destilada, com controle de temperatura para que o aquecimento não ultrapassasse a temperatura de 80 °C. Após o aquecimento, 90 gramas do chá foram pesados e então misturados à água aquecida, sob agitação, por 40 minutos. Em seguida o extrato aquoso do chá verde foi esfriado por cerca de 20 minutos. Após o preparo do extrato aquoso, as folhas foram removidas e o extrato aquoso foi filtrado a vácuo, sendo o material retido no papel de filtro lavado com água destilada até completar o volume de extrato de 1800 mL.

### 3.4.1.2 Síntese do MgO verde

Foi preparada uma solução do precursor de magnésio dissolvendo 20,00 g de acetato de magnésio tetra-hidratado ( $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MM} = 214,45$ ) em 900 mL de água destilada. Em seguida a solução foi aquecida com controle de temperatura para não ultrapassar  $60^\circ\text{C}$ , sob agitação. O extrato aquoso do chá verde foi gotejado na solução por 1 hora e 30 minutos. A reação ficou sob agitação magnética constante a  $60^\circ\text{C}$ , por 5 horas. Foi observada o turvamento da solução. O aparato experimental da reação está apresentado na Figura 12.

Figura 12 - Aparelhagem utilizada na síntese do MgO verde



Fonte: Autor, 2020

### 3.4.1.3 Separação e Calcinação

Após resfriada a reação, um volume de 600 mL de álcool isopropílico foi adicionado à solução para diminuir a solubilidade do MgO e favorecer a precipitação. A mistura reacional foi acondicionada em geladeira a  $3^\circ\text{C}$  por 2 dias. A solução aquosa foi separada do decantado obtido. A lama foi seca em estufa a  $80^\circ\text{C}$  e foi obtido um sólido de aparência escura. O sólido obtido foi macerado em almofariz para obtenção do pó fino, que em seguida foi calcinado em uma mufla por 4 horas a

600 °C a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min onde foi obtido o MgO verde em pó de coloração branca.

#### 3.4.1.4 Parâmetros das sínteses

Foram necessárias vinte e uma sínteses para que fosse obtida a quantidade suficiente do óxido de magnésio verde para sua utilização nos testes de vulcanização. A síntese verde do óxido de magnésio ainda é um estudo novo, de rendimento pouco conhecido e que precisa de aperfeiçoamento. Com objetivo de compreender melhor o processo da síntese para otimização do rendimento, algumas condições da síntese foram variadas como a quantidade de solvente e tempo de reação, e foi verificado que a coloração do produto final também era afetada. Quatro sínteses representativas foram selecionadas para apresentação e caracterização, conforme pode ser observado na Tabela 2.

Tabela 2 - Influência das condições reacionais da síntese de MgO Verde na coloração do produto final

<b>Código</b>	<b>Síntese</b>	<b>Tempo de reação (horas)</b>	<b>Quantidade de solvente (mL)</b>	<b>Massa Produto final (g)</b>	<b>Cor Final</b>
<b>A1</b>	Síntese 2	4	200	0,384	Rósea
<b>A2</b>	Síntese 9 –P1	5	600	1,298	Cinza claro
<b>A3</b>	Síntese 9 –P2	5	1080	0,918	Cinza claro
<b>A4</b>	Síntese 13	5	600	1,585	Cinza escuro

Fonte: Autor, 2020

Para compreender o efeito da temperatura de calcinação no tamanho da partícula de MgO, amostras de duas sínteses que tinham as mesmas condições reacionais foram reservadas, calcinadas a 400 °C e 500 °C, e caracterizadas. Todas as amostras obtidas das sínteses e calcinadas a 600 °C foram misturadas fisicamente, homogeneizadas, caracterizadas, e usadas nos testes de vulcanização. O óxido de magnésio comercial utilizado na vulcanização também foi caracterizado

para fins de comparação com o óxido de magnésio verde. A Tabela 3 apresenta os códigos dos óxidos calcinados nas diferentes temperaturas, do óxido comercial e da mistura dos óxidos produzidos por rota verde.

Tabela 3 - Identificação dos Óxidos de Magnésio

<b>Código</b>	<b>Tipo de Óxido</b>	<b>Síntese</b>	<b>Temperatura de Calcinação (°C)</b>
<b>B1</b>	Verde	Síntese 15 <sup>(a)</sup>	400
<b>B2</b>	Verde	Síntese 16 <sup>(a)</sup>	500
<b>T1</b>	Verde	TODAS	600
<b>P1</b>	Comercial	-	-

Fonte: Autor, 2020.

Legenda: (a) condições da síntese de código A4.

### 3.4.2 Caracterização do Extrato de Chá Verde

#### 3.4.2.1 Análise de Polifenóis Totais

A metodologia de ensaio para a determinação do conteúdo de polifenóis totais foi baseada no método de Folin-Ciocalteu (FC). Para a realização do ensaio, foi escolhida a metodologia publicada por Singleton e Rossi, 1965.

Em tubo de ensaio de 50 mL foram adicionado 10,0 mL do reagente de Folin Ciocalteu (RFC), 2N, diluído dez vezes e 2,0 mL de extrato de chá verde. Essa mistura foi homogeneizada e reposou por oito minutos. E em seguida, foram adicionados 8,0 mL de carbonato de sódio a 20% (v/v). A mistura resultante foi homogeneizada e aquecida por 2 h, a 50 °C em banho maria. E para medir a absorvância a 760 nm foi usado um Espectrofotômetro na região Ultravioleta- Visível (UV-VIS). A análise foi realizada em duplicata.

O ensaio foi acompanhado por um branco (água destilada) e por um padrão de controle analítico (PCA) de ácido gálico (um padrão primário de concentração conhecida) para garantir a confiabilidade do ensaio. Esse controle consiste de uma solução de 150 mg/L de ácido gálico, que, ao final da análise, deve possuir

concentração de aproximadamente 15 mg/L. O critério de aceitação desse padrão foi de 20%, valor menor do que a previsto na ABNT NBR ISO/IEC 17025.

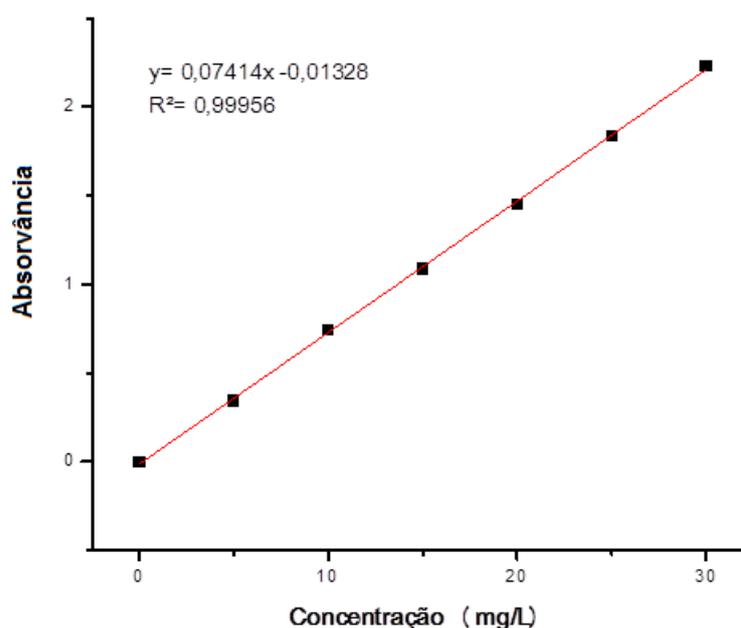
A curva de calibração, apresentada na Figura 13, foi preparada a partir de uma solução padrão de ácido gálico de 200 mg/L com diversas diluições diferentes, de acordo com a Tabela 4.

Tabela 4 - Diluições realizadas para o preparo da curva de calibração com as absorvâncias medidas no espectrofotômetro

Conc. Final (mg/L)	Vol. da sol concentrada (mL)	Volume do RFC (mL)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (mL)	H <sub>2</sub> O (mL)	Vol. final (mL)	Abs.
<b>0</b>	0	10,00	8,00	2,00	20,00	<b>0</b>
<b>5</b>	0,5	10,00	8,00	1,50	20,00	<b>0,34</b>
<b>10</b>	1,00	10,00	8,00	1,00	20,00	<b>0,74</b>
<b>15</b>	1,50	10,00	8,00	0,50	20,00	<b>1,09</b>
<b>20</b>	2,00	10,00	8,00	0,00	20,00	<b>1,45</b>
<b>25</b>	2,50	10,00	7,50	0,00	20,00	<b>1,83</b>
<b>30</b>	3,00	10,00	7,00	0,00	20,00	<b>2,23</b>

Fonte: Autor, 2020.

Figura 13 - Curva padrão de ácido gálico nas concentrações de 0 a 30 mg.L<sup>-1</sup> versus absorvância a 760 nm



Fonte: Autor 2020.

Foi preparado o extrato de chá com 2,126 g do chá verde em 100 mL de água destilada. A absorvância da solução foi lida no espectrofotômetro.

De acordo com a curva de calibração, o resultado de concentração em mg/L de ácido gálico,  $y = 0,07414x - 0,01328$ , onde  $y$  é a absorvância e  $x$  a concentração, é obtido.

A partir disso, são feitas as relações de proporcionalidade para se encontrar o valor em mg ácido gálico/g de chá verde, Equações 1 e 2:

$$\text{massa}_{\text{ác gálico na solução}} = \frac{\text{mg de ácido}}{1000\text{ml de solução}} \cdot \text{Volume de solução (mL)} \quad (1)$$

$$\text{Teor de Polifenóis Totais} = \frac{\text{massa}_{\text{ác gálico na solução}}}{\text{massa de chá verde}} \quad (2)$$

### 3.4.3 Caracterização do Óxido de Magnésio

As amostras de óxido de magnésio verde sintetizadas, assim como o óxido de magnésio comercial, foram caracterizados conforme descrito a seguir.

#### 3.4.3.1 Difração de Raios-X

A fim de determinar a estrutura cristalina dos óxidos de magnésio, as análises de Difração de raios-X (DRX) foram realizadas em um difratômetro utilizando tubo de raios X de cobre, foco normal (2 kW), filtro  $K\beta$  de níquel, goniômetro universal e geometria  $\theta - 2\theta$  raio de 185 mm, voltagem de 40 kV e corrente de 20 mA. Os difratogramas foram registrados em ângulos de Bragg ( $2\theta$ ) de  $10^\circ$  até  $80^\circ$  com passos de  $0,02^\circ$ .

### 3.4.3.2 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

As análises de espectroscopia de Infravermelho foram realizadas em pastilhas de KBr, no equipamento espectrofotômetro de absorção no infravermelho com transformada de Fourier. O acessório possui um cristal de diamante/ZnSe, no qual foram realizadas as leituras na faixa de radiação infravermelha entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.4.3.3 Análises Termogravimétricas (TGA/DTG)

Foram realizadas análises termogravimétricas e diferencial térmica (TGA/DTG) através do analisador termogravimétrico nas seguintes condições: 10,00 mg das amostras foram aquecidas desde 25 °C a 900 °C, a uma taxa de 20 °C  $\text{min}^{-1}$ .

### 3.4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A análise da morfologia dos óxidos de magnésio foi realizada por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura. Para isso as amostras foram colocadas em suportes contendo fita de carbono e em seguida metalizadas com ouro em um metalizador à vácuo. Foi usado detector SEI (imagem de elétrons secundários) e com voltagem de aceleração do feixe de 20 kV e a Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi usada para identificar elementos na superfície da amostra.

#### 3.4.3.5 Microscopia de Varredura de Alta Resolução (usando canhão de emissão de campo) (SEM-FEG)

A análise da morfologia dos óxidos de magnésio foi realizada por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura utilizando o microscópio de alta resolução. Para isso as amostras foram preparadas como filme sobre lâmina de vidro cobertas com FTO (óxido de estanho fluorado). A suspensão do óxido foi preparada com 2 mg da amostra em 200  $\mu\text{L}$  de isopropanol e sonicadas por 20 min, depois foi gotejada na superfície condutora (verificada anteriormente com um condutivímetro) do FTO 20  $\mu\text{L}$  da suspensão e após secagem foi levada para a medida no microscópio.

#### 3.4.3.6 Determinação do tamanho médio de partícula

A determinação do tamanho médio de partícula dos óxidos foi realizada com auxílio do medidor de tamanho médio de partículas, que utiliza a técnica de espalhamento de luz dinâmico (DLS) também chamada de técnica de espectroscopia de correlação de fóton, através de uma relação com movimento Browniano e o tamanho médio de partícula. Usa-se medidas das flutuações da intensidade da luz espalhada quando as partículas são iluminadas com um laser e através de um programa específico do equipamento o tamanho médio de partícula e de sua distribuição são obtidos (TIELEMANS; ROOSE, 2008).

Para este ensaio, 0,001 g de amostra foi previamente diluída em 10 mL de água destilada e a água destilada foi gotejada área mínima determinada no equipamento na cubeta e foi gotejada até a colocada 2 gotas da solução em uma cubeta de poliestireno. A cubeta foi inserida no equipamento.

### 3.5 Partes 2 e 3: Preparo das composições de borracha nitrílica

#### 3.5.1 Parte 2: Estudo preliminar do uso do MgO comercial em formulações de NBR

Utilizando o Planejamento Fatorial  $2^2$ , com replica no ponto central, foram definidas cinco formulações (Tabela 5) variando as quantidades (em phr) do MgO ( 3 a 7phr) comercial e ácido esteárico (1 a 3phr). Os demais componentes da composição (borracha N615: 100phr, enxofre: 1,5phr, TBBS: 0,7phr e negro de fumo N330: 40phr) foram mantidos fixos. O código utilizado na identificação dos experimentos foi X:Y, onde X e Y são, respectivamente, as quantidades, em phr (parte por cem de borracha), de MgO e ácido esteárico. Para fins de comparação foi incluída a formulação da norma ASTM D3187 com ZnO (Tabela 6), que foi comparada com os experimentos do ponto central, codificada como ZnO 3:1.

Tabela 5 - Planejamento Fatorial Simples  $2^2$  com replica no ponto central

Experimento (MgO:AE)	Valor codificado		Valor phr	
	MgO	AE	MgO	AE
<b>3:1</b>	-1	-1	3	1
<b>3:3</b>	-1	1	3	3
<b>7:1</b>	1	-1	7	1
<b>7:3</b>	1	1	7	3
<b>5:2 (repetir 3x)</b>	0	0	5	2

Fonte: Autor 2020.

Tabela 6 – Formulação ASTM D3187

<b>Componente</b>	<b>Quantidade phr</b>
<b>Borracha N615</b>	100
<b>ZnO</b>	<b>3</b>
<b>AE</b>	<b>1</b>
<b>NF330</b>	40
<b>ENXOFRE</b>	1,5
<b>TBBS</b>	0,7

Fonte: Autor 2020.

As variáveis de respostas para esta parte do estudo foram:

- parâmetros reométricos: torque mínimo ( $M_L$ ), o tempo de pré-cura ( $t_{s1}$ ), tempo ótimo de vulcanização ( $t_{90}$ ) e o delta torque ( $\Delta M$ ),
- Parâmetros cinéticos: energia de ativação inicial da vulcanização ( $E_i$ ), energia de ativação ( $E_a$ ), constante de velocidade da vulcanização ( $k$ ) e ordem da reação ( $n$ ) obtidas no modelo empírico de *Isayev*
  - Densidade de ligações cruzadas (DLC)
  - Comportamento térmico

A análise do planejamento foi conduzida por meio do software Statistica v.10., com fator de confiança de 95%.

As formulações foram preparadas em misturador de câmara fechada, de acordo com os procedimentos descritos na norma ASTM D3187.

### 3.5.2 Parte 3: Comparação do MgO verde, MgO comercial e ZnO como ativador da vulcanização da NBR

A Tabela 7 apresenta as formulações utilizadas no estudo comparativo entre os óxidos: MgO-V, MgO e ZnO. A codificação adotada para os experimentos foi

“XXX Y:Z”, onde XXX é o tipo de óxido, Y é a quantidade do óxido em phr e Z é a quantidade de ácido esteárico em phr (1phr).

Tabela 7 – Formulação do estudo comparativo – Quantidade em phr

<b>Componente</b>	<b>ZnO 3:1</b>	<b>MgO-V 3:1</b>	<b>MgO 3:1</b>	<b>MgO 7:1</b>
<b>Borracha N615</b>	100	100	100	100
<b>ZnO</b>	<b>3</b>	–	–	–
<b>MgO-Verde</b>	–	<b>3</b>	–	–
<b>MgO</b>	–	–	<b>3</b>	<b>7</b>
<b>AE</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>
<b>NF330</b>	40	40	40	40
<b>ENXOFRE</b>	1,5	1,5	1,5	1,5
<b>TBBS</b>	0,7	0,7	0,7	0,7

Fonte: Autor 2020.

As composições foram preparadas em misturador aberto de rolos, à temperatura de  $50 \pm 5$  °C, com razão de fricção de 1:1,4, seguindo a ordem de adição e procedimento de corte conforme descrito na norma ASTM D-3187. Ao final do processo de mistura, as composições foram armazenadas por 24 horas em sala com temperatura controlada de  $23 \pm 2$  °C. Em seguida as misturas foram vulcanizadas no formato de um quadrado de 150 x 150 mm por moldagem por compressão em prensa hidráulica aplicando 180 MPa de pressão, temperatura de 160°C e tempos de vulcanização  $t_{90}$  obtidos por reometria.

Adicionalmente, para a realização do estudo reométrico e cinético, uma mistura da composição contendo MgO-V foi preparada usando o mesmo protocolo de mistura da Parte 2.

### 3.5.3 Caracterização das composições de NBR com os diferentes sistemas de ativação (Partes 2 e 3)

#### 3.5.3.1 Propriedades reométricas e estudo cinético da vulcanização

Amostras de aproximadamente 5 gramas das composições foram analisadas em um reômetro de cavidade oscilante nas temperaturas de 150, 155, 160, 165 e 170°C, por 30 min de acordo com a norma ASTM D3182.

A partir da curva reométrica feita na temperatura de 160°C foram determinados os seguintes parâmetros: torque máximo ( $M_H$ ), torque mínimo ( $M_L$ ), tempo de pré-cura ( $t_{s1}$ ) e tempo ótimo de vulcanização ( $t_{90}$ ). Já para o estudo cinético foram usados os dados de torque *versus* tempo de todas as temperaturas, sendo determinados os seguintes parâmetros:

(a) Energia de ativação para início da reação de vulcanização,  $E_i$ , foi determinada com base na expressão (Equação 3) adaptada da equação de *Arrhenius* (Leroy et al, 2013) que usa como parâmetro o tempo de indução ( $t_{s1}$ ), ou seja, o tempo no qual se inicia o processo de vulcanização.

$$t_i = t_0 \exp\left(\frac{E_i}{RT}\right) \quad (3)$$

Onde:  $t_i$  é o tempo de indução ( $t_{s1}$ ), determinado a partir dos dados da curva de torque *versus* tempo conforme a norma ASTM D3182, T é respectiva temperatura e R é a constante dos gases (R: 8,31447 Jmol<sup>-1</sup>k<sup>-1</sup>).

(b) A constante de velocidade da vulcanização,  $k$ , e ordem da reação,  $n$ , determinadas pelo modelo empírico proposto por Isayev (Equação 4) (LEROY et al., 2013; GHOREISHY, 2016).

$$\alpha(t) = \frac{k(t - t_i)^n}{1 + k(t - t_i)^n} \quad (4)$$

Onde:  $\alpha(t)$  é a conversão no tempo t, determinada pela Equação 5.

$$\alpha(t) = \frac{S(t) - M_L}{M_H - M_L} \quad (5)$$

Onde: S(t) é o torque no tempo t,  $M_H$  e  $M_L$  são os torques máximo e mínimo.

(c) A Energia de ativação  $E_a$  determinada pela equação de *Arrhenius* (Equação 6) que foi usada para verificar a dependência da constante de velocidade da vulcanização,  $k$ , com a temperatura (T).

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (6)$$

Onde A é a constante de *Arrhenius* e R é a constante dos gases (R: 8,31447 Jmol<sup>-1</sup>k<sup>1</sup>).

### 3.5.3.2 Densidade de Ligações Cruzadas pelo método do inchamento no equilíbrio

A densidade de ligações cruzadas foi determinada com base no inchamento dos materiais em equilíbrio utilizando acetona como solvente. Para tal, três corpos de prova (20 mm x 20 mm x 2 mm) de cada formulação foram pesados no ar e na acetona para calcular suas massas e densidades iniciais e depois foram imersos em acetona em recipientes vedados e ao abrigo da luz até que o equilíbrio com o meio fosse atingido. Este princípio baseia-se na Equação desenvolvida por Flory-Rehner, sendo aplicado nos cálculos as Equações 7 e 8. (HWANG et al., 2004)

$$V_r = \frac{\left(\frac{M_1}{\rho_2} - \frac{M_c}{\rho_c}\right)}{\left\{\left(\frac{M_1}{\rho_2} - \frac{M_c}{\rho_c}\right) + \left[\frac{(M_2 - M_3)}{\rho_1}\right]\right\}} \quad (7)$$

Onde:  $V_r$  = Volume de borracha inchada;  $M_1$  = Massa da amostra antes do inchamento;  $M_2$  = Massa da amostra inchada;  $M_3$  = Massa da amostra seca após o inchamento;  $M_c$  = Massa da carga na amostra;  $\rho_1$  = Densidade do solvente;  $\rho_2$  = Densidade da amostra;  $\rho_c$  = Densidade da carga.

$$[X] = \frac{-\ln(1 - Vr) + Vr + \chi \cdot Vr^2}{\left[V_0 \left(V_r^{\frac{1}{3}} - \frac{V_r}{2}\right)\right]} \quad (8)$$

Onde:  $[X]$  = densidade de ligações cruzadas,  $V_r$  é a fração de volume da borracha no equilíbrio,  $V_0$  é o volume molar do solvente (73,40 mL.mol<sup>-1</sup>), e  $\chi$  é o parâmetro

de interação entre o elastômero e o solvente (0,345 para acetona/NBR). (OLIVEIRA, et al., 2010)

### 3.5.3.3 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada pelo analisador termogravimétrico com amostras de aproximadamente 10 mg, submetidas à varredura de temperatura de 50 até 600 °C, em atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 20 °C/min.

### 3.5.3.4 Tensão versus deformação

O ensaio de tensão *versus* deformação foi realizado segundo a ASTM D-412 na Máquina Universal de Ensaios EMIC DL2000 com célula de carga de 500 N e velocidade de separação das garras de 500 mm/min. Os corpos de prova do tipo C foram cortados no sentido longitudinal, sendo a largura da seção transversal medida com paquímetro e a espessura com micrometro, sendo reportado a média das medidas feitas em 3 pontos na seção transversal. A partir da curva tensão *versus* deformação obtida foram determinadas as seguintes propriedades: resistência à tração na ruptura, alongamento na ruptura e a tensão na deformação de 100% e 300%. O resultado final de cada propriedade foi a média de cinco determinações.

### 3.5.3.5 Resistência ao rasgamento

O ensaio de resistência ao rasgamento foi realizado segundo a norma ASTM D-624 na máquina universal de ensaios EMIC DL2000, com célula de carga de 500 N e velocidade de separação das garras de 500 mm/min. Os corpos de prova foram cortados no modelo C no sentido longitudinal, sendo a espessura medida com micrometro em três pontos, sendo reportado o valor médio

### 3.5.3.6 Dureza Shore A

A dureza foi determinada conforme a norma ASTM D2240 utilizando o durômetro Shore A. Foram realizadas seis medições em corpos de prova empilhados com espessura aproximadamente de 6 mm e o resultado foi a média dessas medições.

### 3.5.3.7 Relaxação de tensão por tração

Os testes de relaxação de tensão por tração foram realizados em duplicata na Máquina Universal de Ensaio EMIC DL2000. Durante o teste os corpos de prova foram submetidos a uma deformação específica de 100% durante uma hora para monitoramento da tensão. A velocidade de afastamento das garras para atingir a deformação de 100% foi de 500 mm/min; o corpo de prova foi o da norma ASTM D412 Tipo C. Os dados das curvas de tensão versus tempos foram ajustados ao modelo de decaimento exponencial de terceira ordem (Equação 9) (ROCHA et al., 2018).

$$\frac{\sigma(t)}{\sigma_0} = \frac{\sigma_\infty}{\sigma_0} + A_1 \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right) + A_3 \exp\left(\frac{-t}{\tau_3}\right) \quad (9)$$

Onde:  $\sigma(t)$  é o valor de tensão no tempo  $t$ ,  $\sigma_0$  é a tensão inicial,  $\sigma_\infty$  é o valor de tensão quando o tempo tende ao infinito, ou seja, as constantes  $A_1$ ,  $A_2$ , e  $A_3$  representam as parcelas das perdas de tensão (ou relaxação de tensão) que ocorrem, respectivamente, associadas aos tempos de relaxação  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  e  $\tau_3$ .

### 3.5.3.8 Avaliação da morfologia por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

A caracterização da morfologia das superfícies de fratura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de tensão *versus* deformação foi feita através do microscópio

eletrônico. As amostras foram presas a suportes metálicos por meio de uma fita de carbono e em seguida metalizadas com ouro no metalizador à vácuo, Denton Vacuum V modelo DESKV. Foi usado detector SEI (imagem de elétrons secundários) com voltagem de aceleração do feixe de 20 kV.

### **3.6 Análise dos Dados**

O tratamento e a análise dos dados apresentados nesta Dissertação foram feitos com o auxílio dos Softwares Excell, Statistica 10 e Origin 8.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE 1: ROTA VERDE

### 4.1 Caracterização do Extrato de Chá Verde

O teor de polifenóis totais encontrado para a erva comercial utilizada neste trabalho foi de 80,20 mg ácido gálico/g de chá verde.

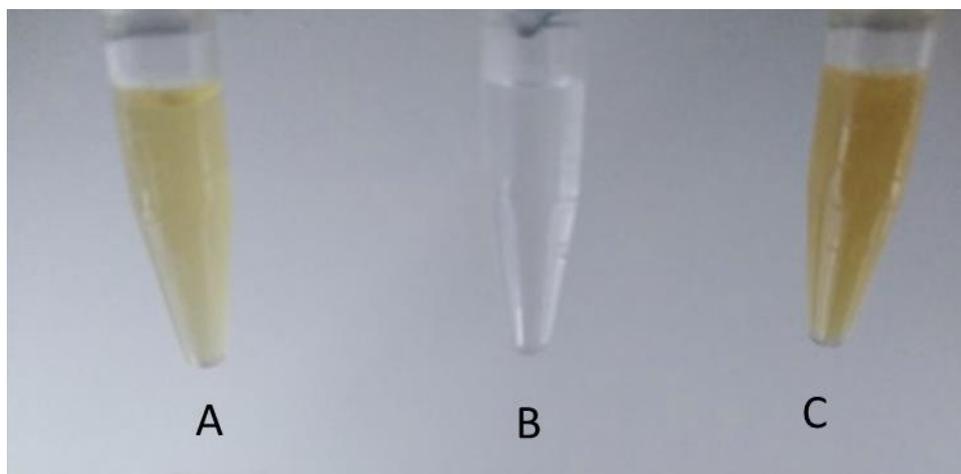
Nakamura et al. (2013) realizou a determinação de polifenóis totais por Folin-Ciocalteu com a curva de calibração de ácido gálico para 10 ervas conhecidas, entre elas o chá-verde que apresentou  $48,0 \pm 28,3$  mg ácido gálico/g de material seco. O chá que apresentou maior teor de polifenóis foi o chá branco,  $91,7 \pm 21,4$  mg ácido gálico/g de material seco. Apesar dos chás branco e verde serem produzidos a partir das folhas da mesma espécie vegetal (*Camelia sinensis L.*), o teor de polifenóis totais não é o mesmo para os dois chás. Isso pode ser atribuído ao grau de fermentação ao qual as folhas são submetidas, o que afeta o perfil dos componentes polifenólicos do chá. No chá branco, usam-se folhas jovens e que ainda não sofreram processo de fermentação; no chá verde, as folhas secas sofrem leve fermentação, com pouca oxidação durante o processamento.

Como o chá usado no presente estudo foi um chá verde não fermentado, seguindo o método japonês de fabricação, ele apresentou um teor de polifenóis alto comparado à literatura.

### 4.2 Síntese do MgO-V

A síntese verde como descrita no item 3.4.1.2 foi preparada a partir do extrato de chá verde e uma solução aquosa de acetato de magnésio sendo possível observar a formação de precipitado pelo turvamento da solução de reação. A Figura 14 mostrou essa identificação visual.

Figura 14 – (A) Extrato de Chá Verde; (B) Solução aquosa de acetado de magnésio  
(C) Mistura Reacional



Fonte: Autor 2020.

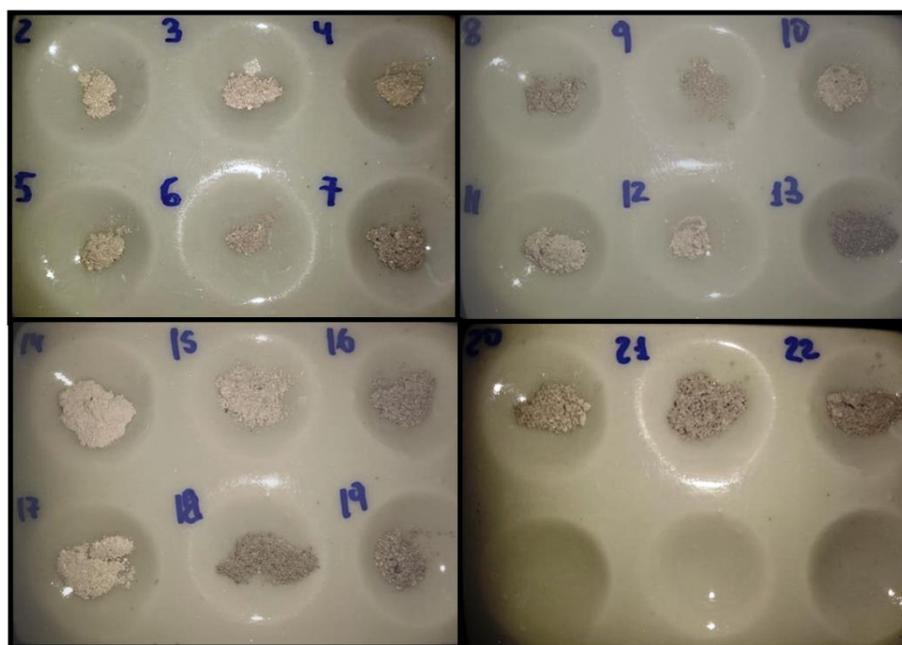
Como descrito anteriormente foram preparadas 22 sínteses. Inicialmente avaliou-se de forma preliminar o efeito qualitativo de algumas variáveis do processo na formação de precipitado, tais como: pH e temperatura de síntese, bem como a adição de solvente orgânico para induzir a formação de precipitado. Como a literatura relata muitas sínteses em pH alcalino para formação de  $Mg(OH)_2$  e posterior calcinação para formação do  $MgO$ , decidiu-se testar a síntese em pH básico, mas este não favoreceu a formação de precipitado na síntese com chá verde. A síntese na temperatura de  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  favoreceu a formação de precipitado em comparação à temperatura ambiente de  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . No entanto, a variável que mais contribuiu para a formação de precipitado foi a adição de solvente, foram testados etanol, éter etílico, álcool isopropílico, acetado de etila e acetona. Por conta de diferença de solubilidade, o álcool isopropílico se mostrou o mais eficiente na precipitação. Com isso definiram-se as seguintes condições para as sínteses posteriores: temperatura de síntese de  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , nenhuma adição de base, e adição de álcool isopropílico ao final da síntese.

Em seguida, o efeito de outras variáveis na precipitação do  $MgO$  foram investigadas, tais como: tempo de síntese, tempo de resfriamento da solução após a reação em refrigerador a  $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ , quantidade de solvente adicionado. O rendimento mássico foi usado como critério para avaliar o efeito das variáveis. Em relação ao tempo de síntese, foi observado que quanto maior o tempo maior a formação de precipitado, e conseqüentemente maior o rendimento de síntese, por exemplo, em 4

horas o rendimento foi de 14,6% e em 5 horas o rendimento aumentou para 42,3%. A síntese 9 foi a que forneceu a maior quantidade de precipitado , 2,22 g com 59,35% de rendimento, sendo também a que utilizou a maior quantidade de solvente (Tabela 2). Em relação ao tempo de resfriamento da solução ao final da reação, foi observado que em 48 horas a formação de precipitado era maximizada, não havendo melhorias significativas após 72 horas.

A aparência do pó gerado em cada síntese é mostrado na Figura 15. Foi observado que a quantidade de solvente também influenciou neste fator, já que a síntese 2 foi a que usou menos solvente (Tabela 2) e apresentou a coloração mais clara. Esse efeito ocorreu por conta do solvente usado, isopropanol, favorecer a aglutinação de compostos fenólicos junto com MgO, aumentando o rendimento. Porém houve escurecimento do material pela presença de resíduos orgânicos após a calcinação. A otimização destas variáveis de síntese levaram à um aumento no rendimento de 14,6% para 59,3%, sendo produzida uma quantidade total de aproximadamente 24 gramas de MgO para todas as 22 sínteses realizadas.

Figura 15 - Aparência do pó de MgO-V formado em cada síntese



Fonte: Autor, 2020.

### 4.3 Caracterização do MgO –V

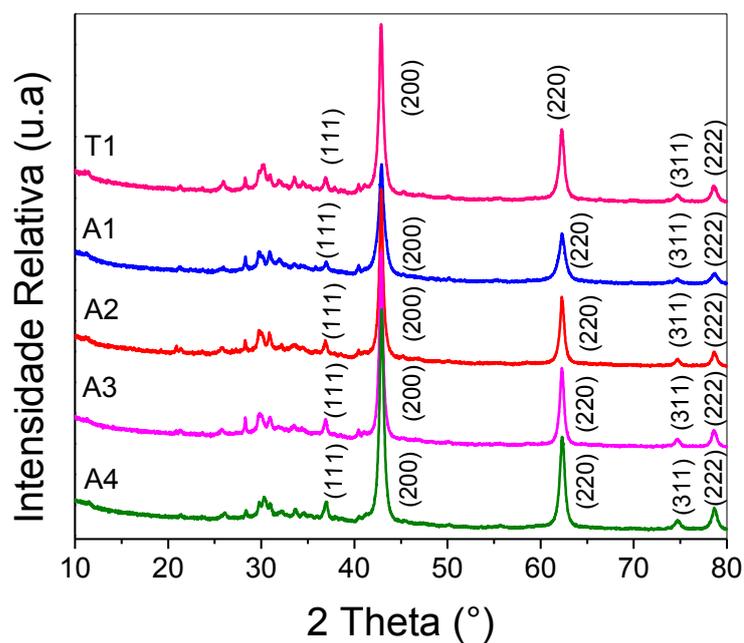
As amostras em pó do óxido de magnésio verde foram caracterizadas pelas seguintes técnicas:

- DRX - as amostras com as condições da Tabela 1 (A1,A2, A3 e A4), as amostras calcinadas a 400 e 500 °C (B1 e B2, respectivamente), na junção de todas as amostras (T1), e na amostra comercial de MgO (P1);
- SEM-FEG - as amostras (A1, A2, A3 e A4, B1, B2, T1, P1);
- SEM e EDS – as amostras (A1, A2, A3 e A4, T1, P1);
- FT-IR - as amostras (A1, A2, A3 e A4, T1, P1);
- TGA - as amostras (A1, A2, A3 e A4, T1, P1);
- DLS – somente a amostra T1;

#### 4.3.1 Difração de raios-X

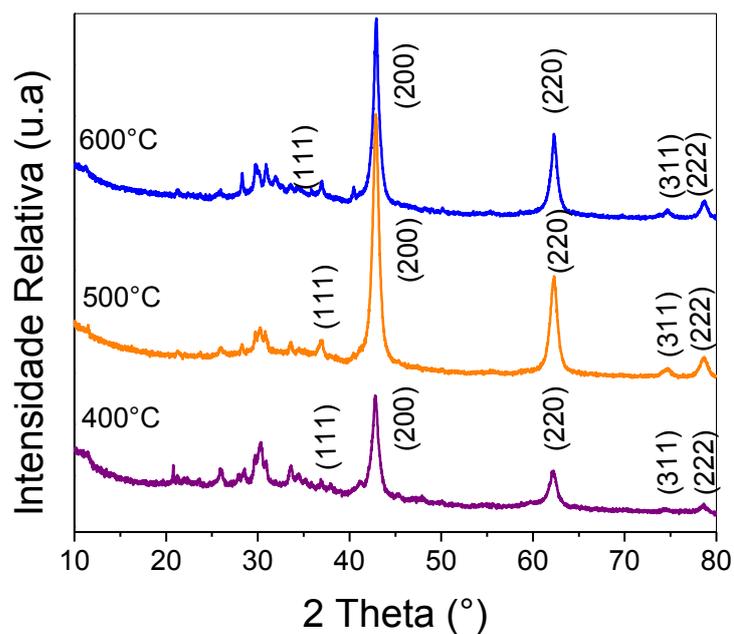
Foram realizadas análises de DRX das nanopartículas de MgO obtidas na síntese verde nas amostras (A1, A2, A3 e A4), nas amostras calcinadas a 400 e 500 °C (B1 e B2, respectivamente), na junção de todas as amostras (T1), e na amostra comercial de MgO (P1). Os difratogramas estão apresentados nas Figuras 16, 17 e 18, respectivamente.

Figura 16 - Difratoformas das sínteses A1/A2/A3/A4 e todas as sínteses (T1)



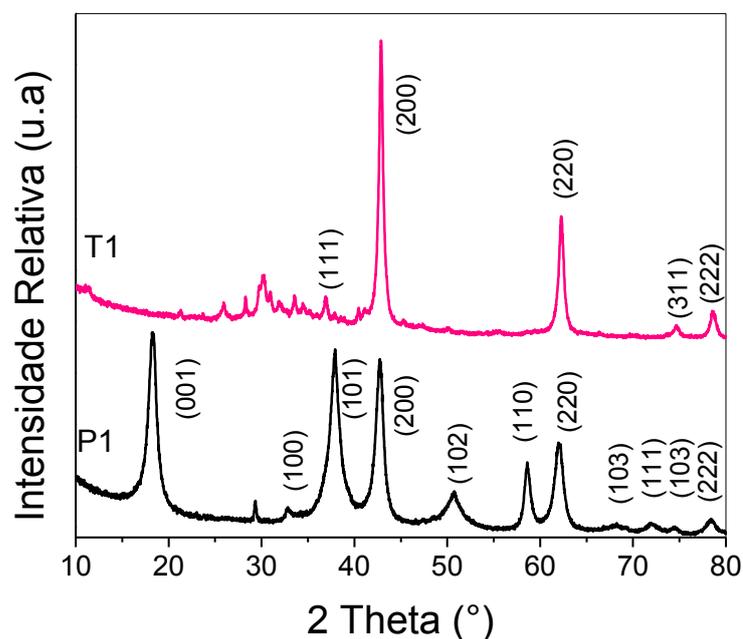
Fonte: Autor, 2020.

Figura 17 - Difratoformas das sínteses calcinadas nas temperaturas de 400, 500 e 600 °C



Fonte: Autor, 2020.

Figura 18 - Difratomogramas com a comparação da T1 com P1.



Fonte: Autor, 2020.

Como é mostrado na Figura 16, os difratogramas das sínteses A1, A2, A3, A4 e T1 são muito parecidos, indicando que o mesmo produto foi obtido independente das condições utilizadas. A Figura 17 mostrou que a temperatura de calcinação na faixa de 400 - 600 °C não modificou a fase cristalina formada, em concordância com trabalhos publicados na literatura (FREUND e SPERLING, 1976).

O padrão de difração das amostras é característico do óxido de magnésio no sistema cúbico (FICHA CRISTALOGRAFICA PDF 01-075-1525). Na Tabela 8 estão apresentados os picos referentes aos planos cristalinos das amostras e da ficha de referência.

Tabela 8 - Planos cristalográficos da estrutura cúbica de A1/A2/A3/A4 e B1 e B2

2 Theta (°)								
Plano	A1	A2	A3	A4	T1	B1	B2	FICHA
(111)	36,92	36,86	36,92	36,96	36,90	36,88	36,92	37,06
(200)	42,92	42,88	42,90	42,94	42,88	42,80	42,88	43,06
(220)	62,28	62,28	62,28	62,3	62,26	62,20	62,32	62,53
(311)	74,64	74,74	74,74	74,64	74,68	74,16	74,76	74,97
(222)	78,74	78,6	78,64	78,64	78,58	78,64	78,62	78,93

Fonte: Autor, 2020.

É possível concluir que a síntese verde de nanopartículas de MgO usando chá verde apresenta uma estrutura exclusivamente cúbica, de acordo com outros trabalhos na literatura que utilizam extrato de plantas. DOBRUCKA,2016 realizou a síntese de MgO nano utilizando extrato de *Artemisia abrotanum* e encontrou picos correspondentes à fase cristalina cúbica. SURESH,2018 utilizou extrato de *Costus pictus Don* na síntese verde de MgO e encontrou as reflexões de Bragg referentes à fase cúbica.

A Figura 18 compara o DRX do óxido de magnésio comercial com o óxido de magnésio verde, onde é possível observar a diferença entre eles. O MgO comercial apresentou picos referentes à duas estruturas cristalinas distintas, a hexagonal podendo ser referente ao hidróxido de magnésio (Mg(OH)<sub>2</sub> e a cúbica pertencente ao óxido de magnésio. A Tabela 9 apresenta os picos referentes à estrutura cristalina encontrada, segundo a FICHA CRISTALOGRÁFICA PDF 01-075-1525 referente ao óxido de magnésio e a FICHA CRISTALOGRÁFICA PDF #44-1814 referente ao hidróxido de magnésio.

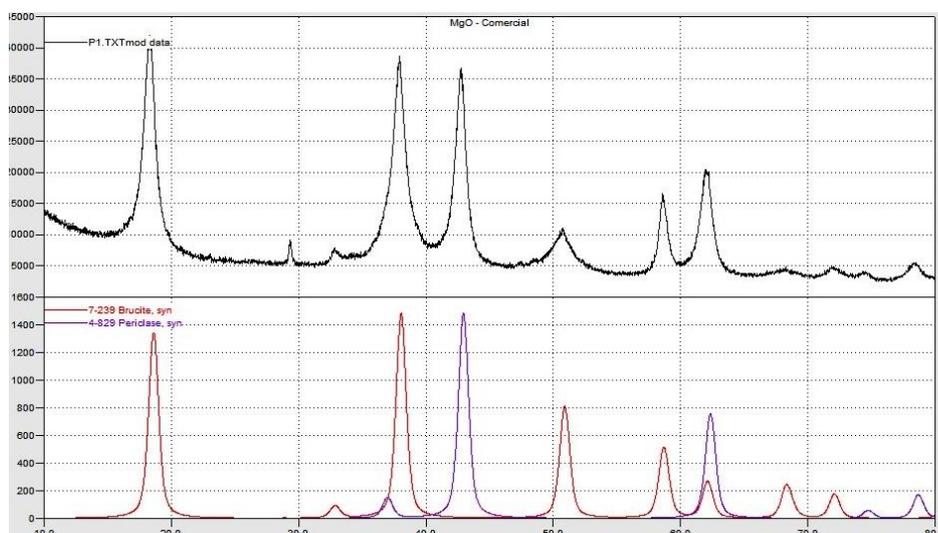
Tabela 9 - Picos e planos característicos das estruturas do MgO-C

Plano	2 Theta (°)	Estrutura Cristalina
001	18,28	HEXAGONAL
100	32,86	HEXAGONAL
101	37,92	HEXAGONAL
200	42,74	CÚBICA
102	50,78	HEXAGONAL
110	58,60	HEXAGONAL
220	61,96	CÚBICA
103	68,38	HEXAGONAL
111	72,10	HEXAGONAL
311	74,52	CÚBICA
222	78,25	CÚBICA

Fonte: Autor, 2020.

Com auxílio do software *Crystallographica Search-Match* ao comparar os picos do MgO comercial com picos referentes ao  $Mg(OH)_2$ , brucita, e aos picos referentes ao MgO, periclase, foi confirmado que há uma mistura de duas estruturas como mostra a Figura 19.

Figura 19 - Comparação dos picos do DRX do MgO-C usando o software *Crystallographica Search-Match*.



Fonte: Autor, 2020.

A existência da estrutura hexagonal pode ser devido à alta higroscopia do MgO, fazendo com que este adsorva água e que seja formado o hidróxido de magnésio na superfície do material, ou à baixa temperatura de calcinação. No estudo de Meenaksh e Rezae (2009) eles sintetizaram nanopartículas de MgO por método sol-gel em meio básico, calcinaram a 350 °C e o difratograma do produto mostrou picos característicos de Mg(OH)<sub>2</sub>, e através de análises de morfologia os autores visualizaram que as nanopartículas de MgO sintetizadas preservaram perfeitamente a morfologia do precursor de Mg(OH)<sub>2</sub>. Em outro estudo, Freund e Sperling (1976) revelaram que quando a brucita, Mg(OH)<sub>2</sub>, é cuidadosamente aquecida a vácuo além da temperatura de desidratação (250 - 270 °C), a intensidade do plano (001) diminui rapidamente, mas não desaparece. A reflexão (100) persiste até 480 °C, observando uma estrutura retida de brucita, ou seja, uma estrutura intermediária, MgO hexagonal. Essa estrutura intermediária com aumento da temperatura de calcinação colapsa progressivamente para o MgO cúbico.

Como a síntese do MgO comercial utilizado é desconhecida, não se tem informações suficientes para que se acredite que a fase hexagonal seja referente ao MgO intermediário entre as estruturas Mg(OH)<sub>2</sub> hexagonal e MgO cúbico.

Com DRX foi possível calcular o tamanho médio de cristalito a partir do valor da largura à meia altura (FWHM) medido a partir do pico mais intenso do DRX e da equação de Debye-Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (10)$$

Onde  $K$  é a constante dependendo da geometria particular do objeto de dispersão, 0,94 típico de partículas esféricas,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação de raios X,  $\beta$  é a largura à meia altura (FWHM) do pico principal em radiano e  $\theta$  é o ângulo de Bragg. Na Tabela 10 estão apresentados os diâmetros médios dos cristalitos das amostras sintetizadas por rota verde.

Tabela 10 - Diâmetro médio dos cristalitos

<b>Sínteses</b>	<b>A1</b>	<b>A2</b>	<b>A3</b>	<b>A4</b>	<b>B1</b>	<b>B2</b>
<b>D (nm)</b>	14,15	15,96	23,46	15,92	11,73	11,75

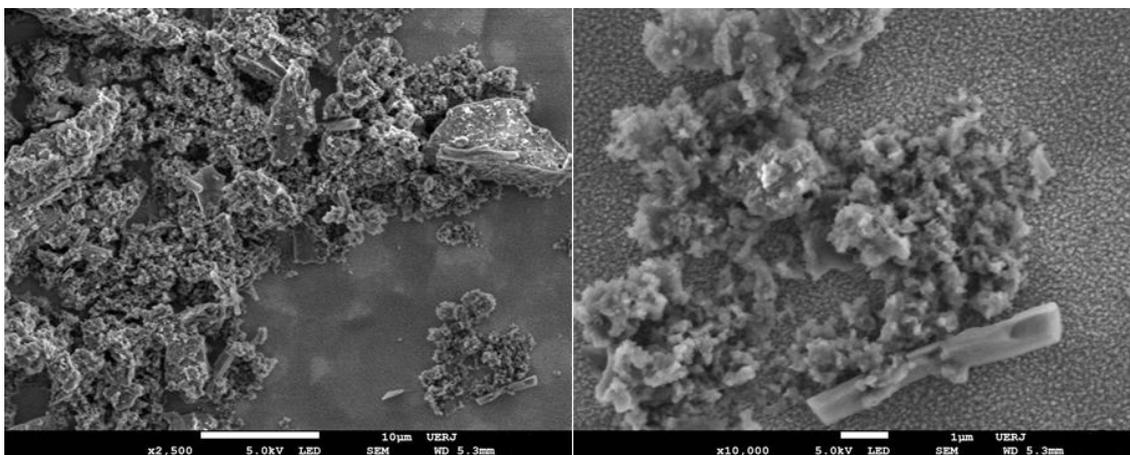
Fonte: Autor, 2020.

Foi observado que das sínteses calcinadas a 600 °C, a A3 foi a que utilizou a maior quantidade de solvente e apresentou um tamanho de cristalito maior, a A1 que usou menor quantidade de solvente apresentou o menor tamanho, enquanto A2 e A4 que tinham a mesma quantidade de solvente apresentaram tamanhos similares. O efeito do solvente era facilitar a precipitação, mas ele também favoreceu a aglomeração das partículas levando à um maior tamanho do cristalito formado. Já as amostras calcinadas em diferentes temperaturas e mesma quantidade de solvente, A4 (600 °C), B1 (400 °C) e B2 (500 °C), apresentaram diferentes tamanhos de cristalito, sendo que em temperaturas menores de calcinação formaram-se diâmetros médios menores. O aumento da temperatura favoreceu a aglomeração das partículas. A influência da temperatura nesse crescimento também foi observada por MESHKANI et al., 2009 que trabalharam com o mesmo óxido.

#### 4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (SEM-FEG)

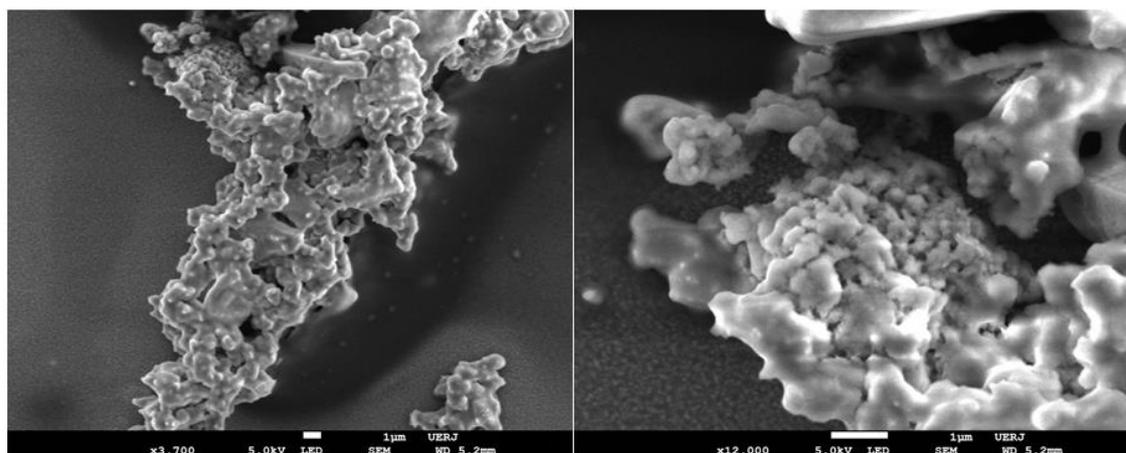
Para a análise da morfologia dos óxidos utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura, a técnica caracterizou as amostras: A1, A2, A3, A4, B1, B2, T1 e P1, (Figuras 20-27). Também foi visto o efeito na morfologia das quantidades diferentes de solvente nas sínteses, (Figura 28), e o efeito da temperatura de calcinação na morfologia do material, (Figura 29).

Figura 20 - Imagens do SEM do óxido obtido pela síntese A1, magnificação: 2.500X (10 $\mu$ m) e de 10.000X (1 $\mu$ m), respectivamente.



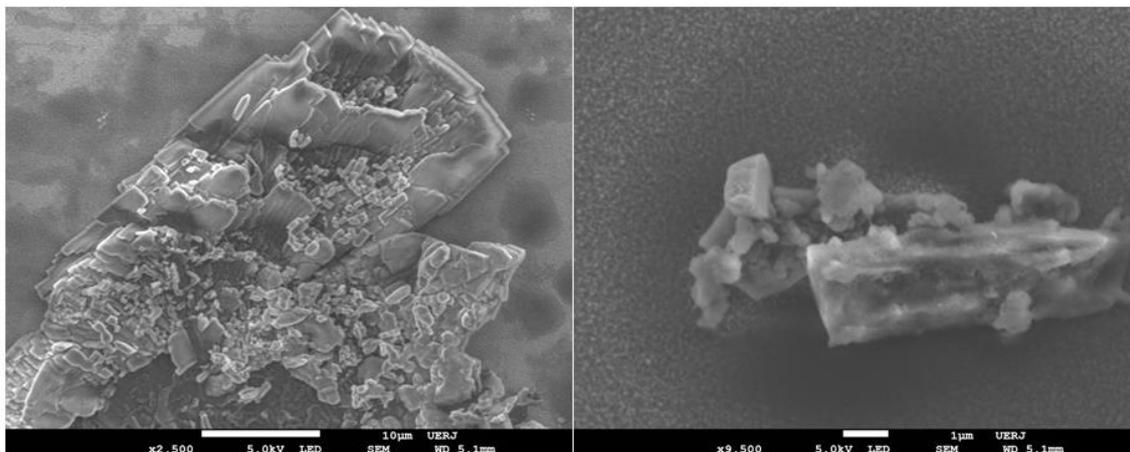
Fonte: Autor, 2020.

Figura 21 - Imagens do SEM do óxido obtido pela síntese A2, magnificação: 3.700X (1 $\mu$ m) e de 12.000X (1 $\mu$ m) , respectivamente



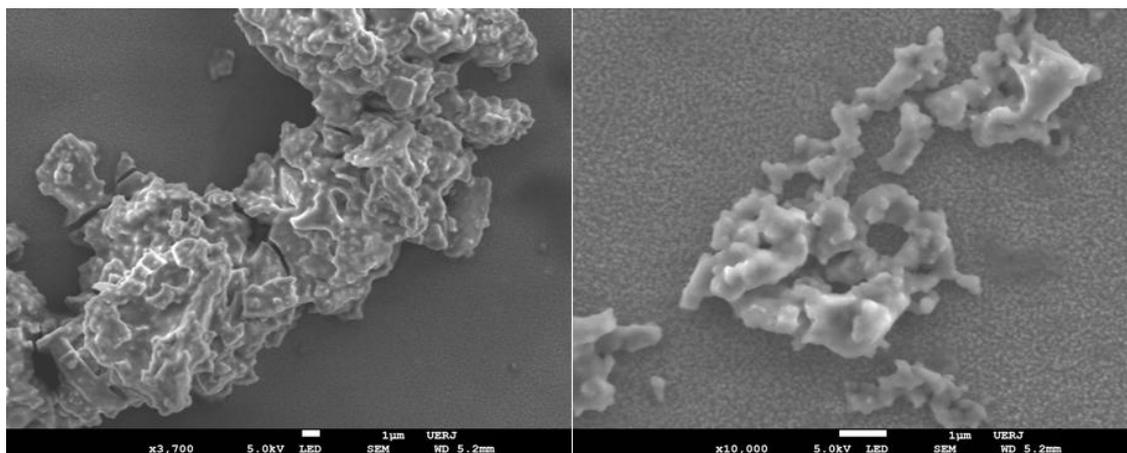
Fonte: Autor, 2020.

Figura 22 - Imagens do SEM do óxido obtido pela síntese A3, magnificação: 2.500X (10  $\mu\text{m}$ ) e de 9.500X (1 $\mu\text{m}$ ), respectivamente.



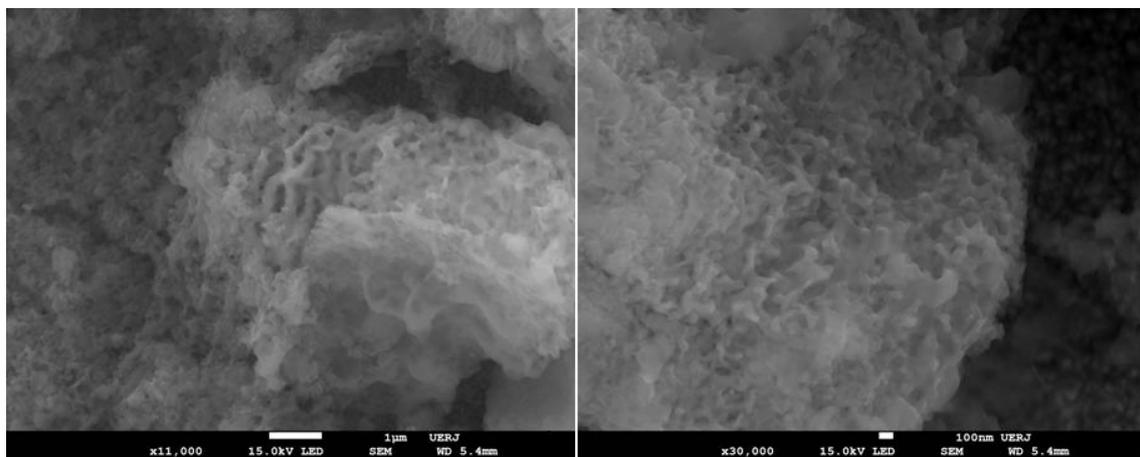
Fonte: Autor, 2020.

Figura 23 - Imagens do SEM do óxido obtido pela síntese A4, magnificação: 3.700X (1 $\mu\text{m}$ ) e de 10.000X (1 $\mu\text{m}$ ), respectivamente.



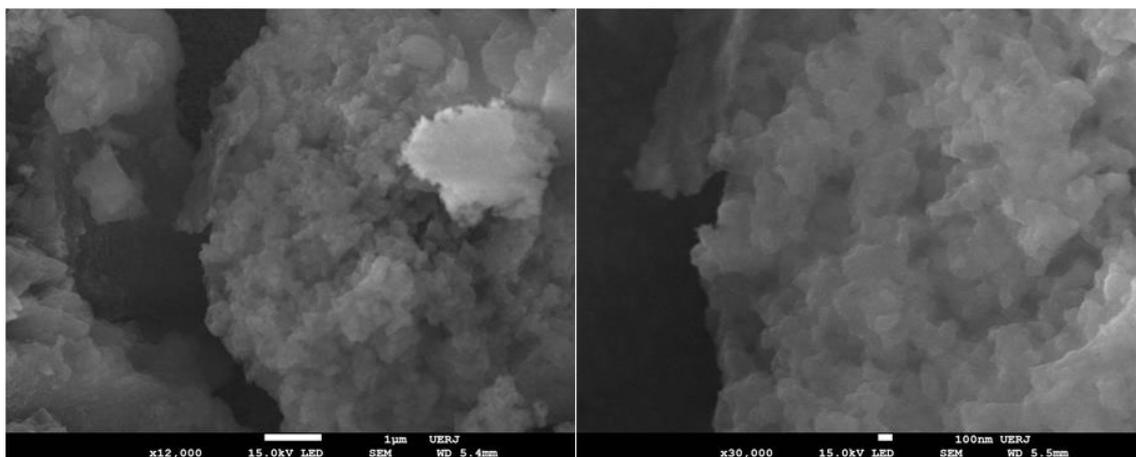
Fonte: Autor, 2020.

Figura 24 - Imagens do SEM do óxido obtido pela síntese B1, magnificação: 11.000X (1 $\mu$ m) e de 30.000X (100 nm), respectivamente.



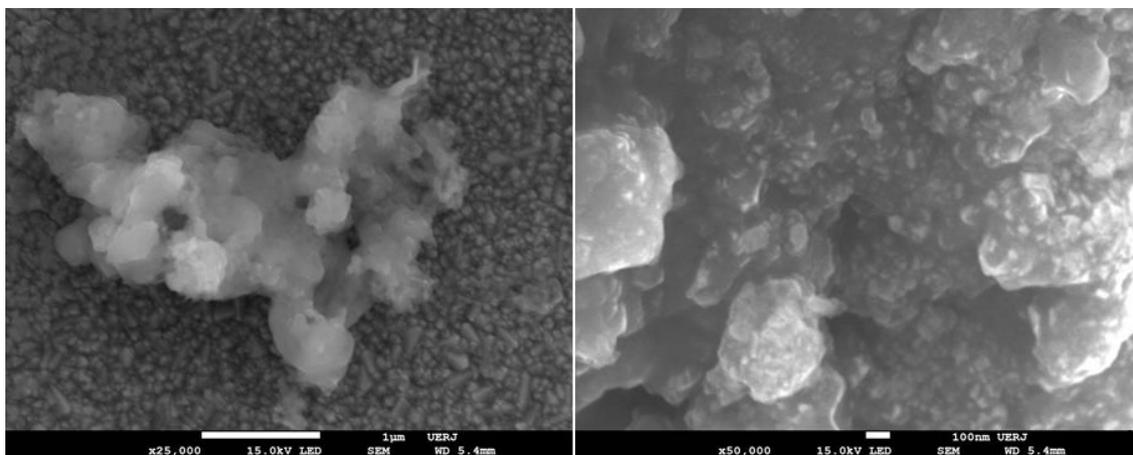
Fonte: Autor, 2020.

Figura 25 - Imagens do SEM do óxido obtido pela síntese B2, magnificação: 12.000X (1 $\mu$ m) e de 30.000X (100 nm), respectivamente.



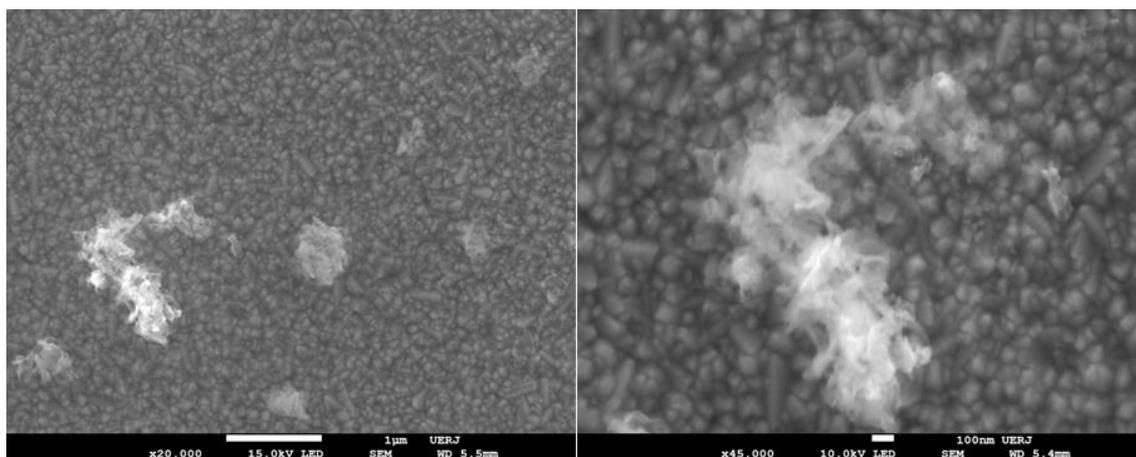
Fonte: Autor, 2020.

Figura 26 - Imagens do SEM dos óxidos da mistura das sínteses, T1, magnificação: 25.000X (1 $\mu$ m) e de 50.000X (100nm) , respectivamente.



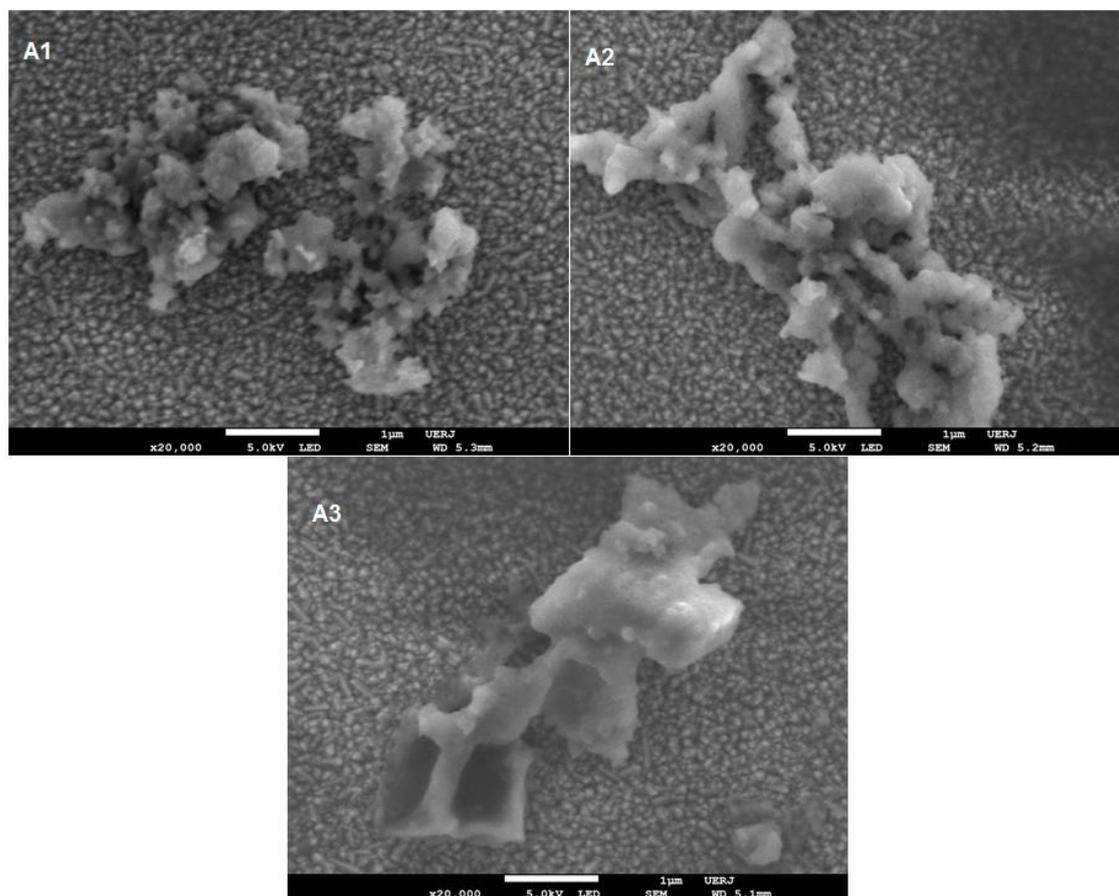
Fonte: Autor, 2020.

Figura 27 - Imagens do SEM do óxido da amostra padrão, P1, magnificação: 20.000X (1 $\mu$ m) e de 45.000X (100nm) respectivamente.



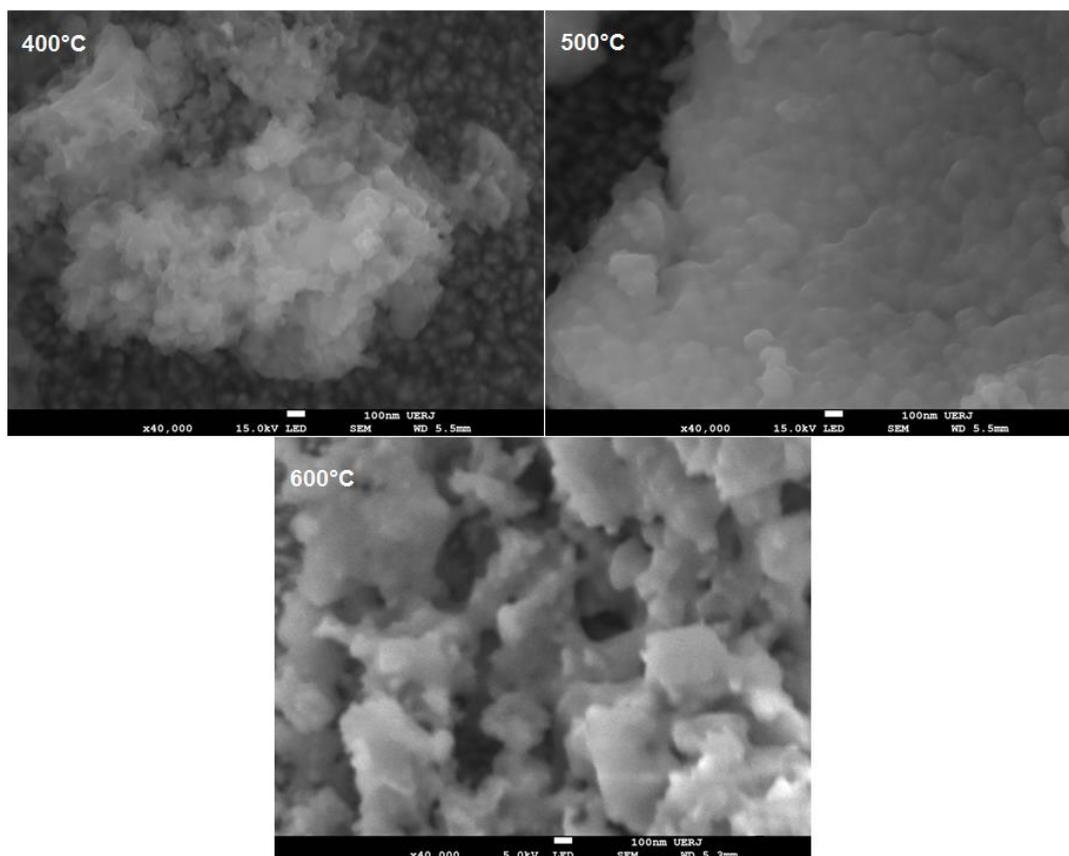
Fonte: Autor, 2020.

Figura 28 - Imagens do SEM dos óxidos obtidos nas sínteses com diferentes quantidades de solventes (A1-200 mL; A2-600 mL; A3-1050 mL) magnificação: 20.000X (1 $\mu$ m).



Fonte: Autor, 2020.

Figura 29- Imagens do SEM dos óxidos obtidos nas sínteses com diferentes temperaturas de calcinação (400, 500 e 600°C) magnificação: 40.000X (100nm).



Fonte: Autor, 2020.

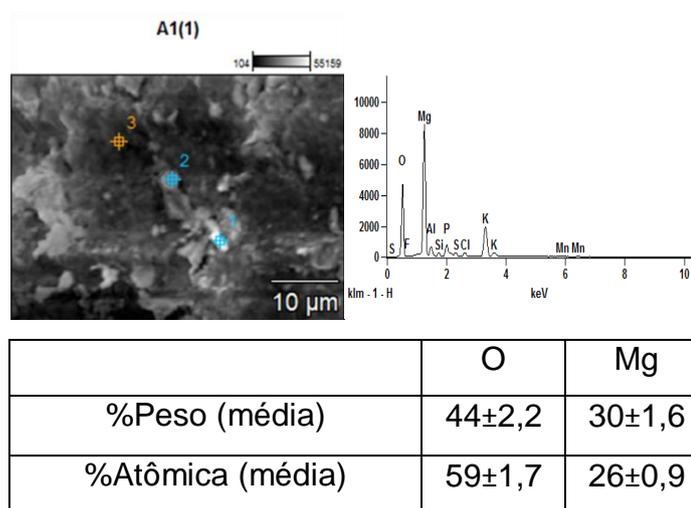
A morfologia das nanopartículas de MgO sintetizadas por rota verde apresentou partículas aglomeradas de forma indefinida, com uma distribuição heterogênea, (Figuras 20-23). A morfologia do MgO comercial também apresentou partículas aglomeradas de formas indefinidas com uma distribuição heterogênea e formação de aglomerados menores em relação ao MgO sintetizado por rota verde, Figuras 26 e 27. A quantidade de solvente aumentou o tamanho das partículas, (Figura 28), em concordância com a análise de Raios-X. Foi observado que o aumento da temperatura de calcinação levou a uma maior aglomeração das partículas (Figura 29), a amostra calcinada a 400 °C apresenta uma morfologia porosa enquanto em temperaturas maiores os poros colapsaram. Segundo Eubank, 1951, foi observada morfologia semelhante em temperaturas de calcinações mais baixas, pois houve uma perda de gases durante a calcinação que deixa um espaço considerável (porosidade) entre as partículas de MgO (Figuras 24 e 25), criando

cavidades que provavelmente são capazes de absorver umidade e gases . Com o aumento da temperatura de calcinação para 600 °C (Figura 29) observa-se a sinterização e o material vai se tornando denso, perdendo sua porosidade.

#### 4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

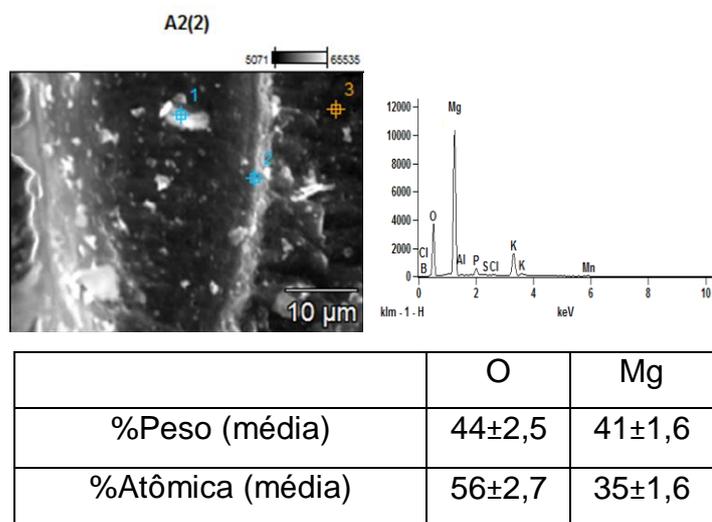
Para caracterizar a superfície dos óxidos em relação à sua composição foi realizado SEM com EDS com análise pontual, três por amostras. As Figuras de 32 - 35 mostram o espectro EDS e a tabela em percentagem de peso e em percentagem atômica de nanopartículas de MgO sintetizados pela síntese A1/A2/A3/A4; a mistura delas T1; e o MgO comercial, P1.

Figura 30 - Espectro EDS e tabela em percentagem de peso e em percentagem atômica de nanopartículas de MgO sintetizados pela síntese A1



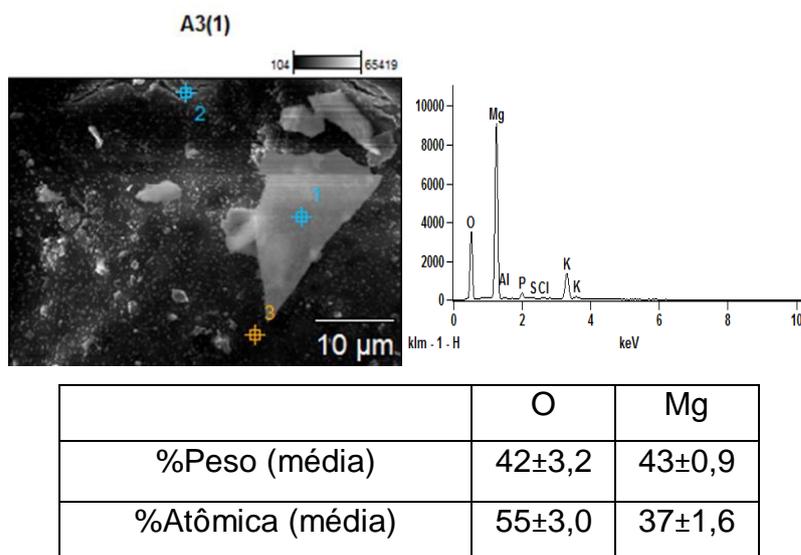
Fonte: Autor,2020.

Figura 31 - Espectro EDS e tabela em percentagem de peso e em percentagem atômica de nanopartículas de MgO sintetizados pela síntese A2



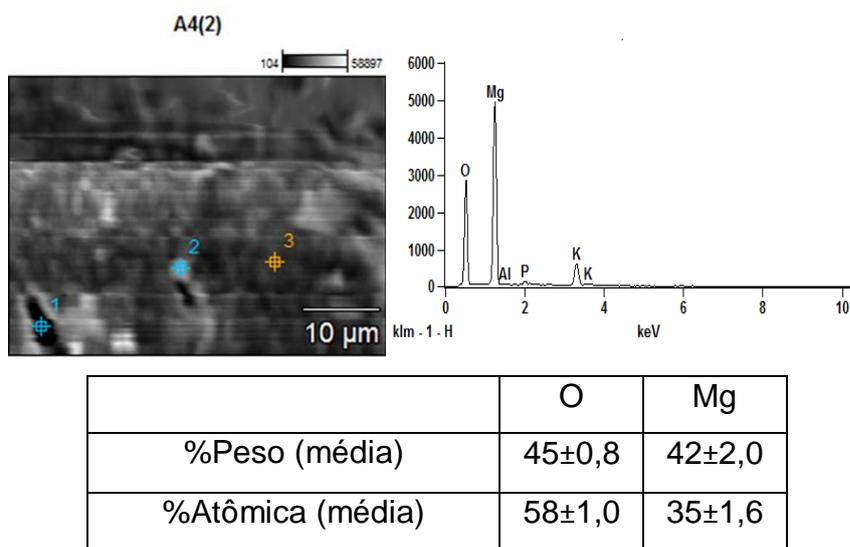
Fonte: Autor,2020.

Figura 32 - Espectro EDS e tabela em percentagem de peso e em percentagem atômica de nanopartículas de MgO sintetizados pela síntese A3



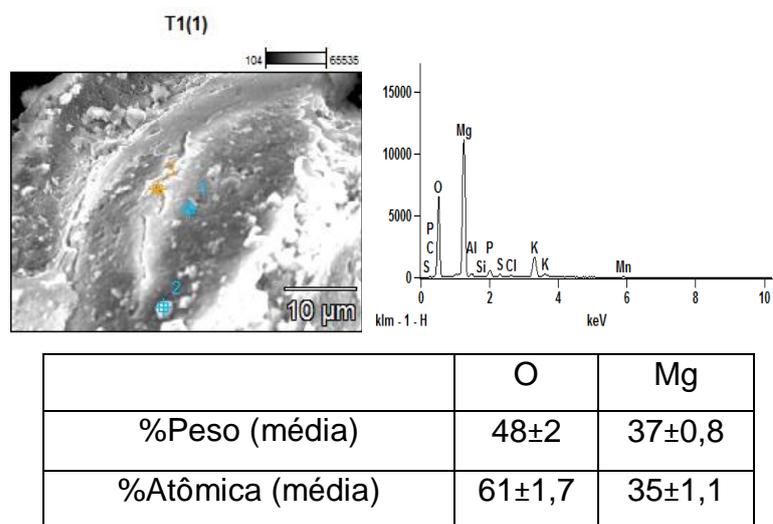
Fonte: Autor,2020.

Figura 33 - Espectro EDS e tabela em percentagem de peso e em percentagem atômica de nanopartículas de MgO sintetizados pela síntese A4



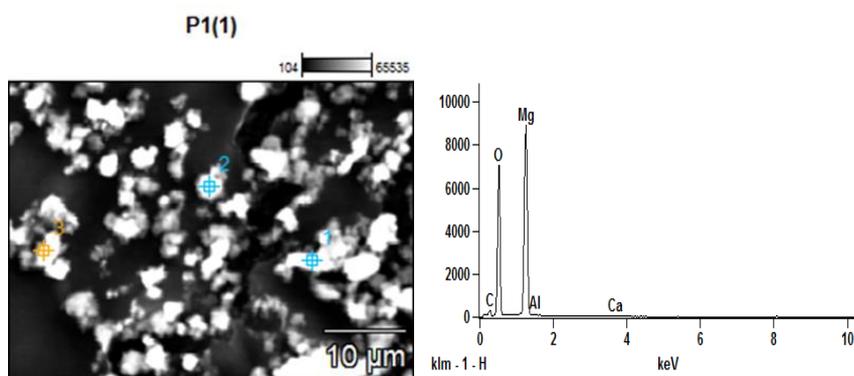
Fonte: Autor,2020.

Figura 34 - Espectro EDS e tabela em percentagem de peso e em percentagem atômica de nanopartículas de MgO de todas as sínteses, T1



Fonte: Autor,2020.

Figura 35 - Espectro EDS e tabela em porcentagem de peso e em porcentagem atômica de MgO comercial, P1



	O	Mg
%Peso (média)	54±0,8	37±5,2
%Atômica (média)	61±2,4	28±4,7

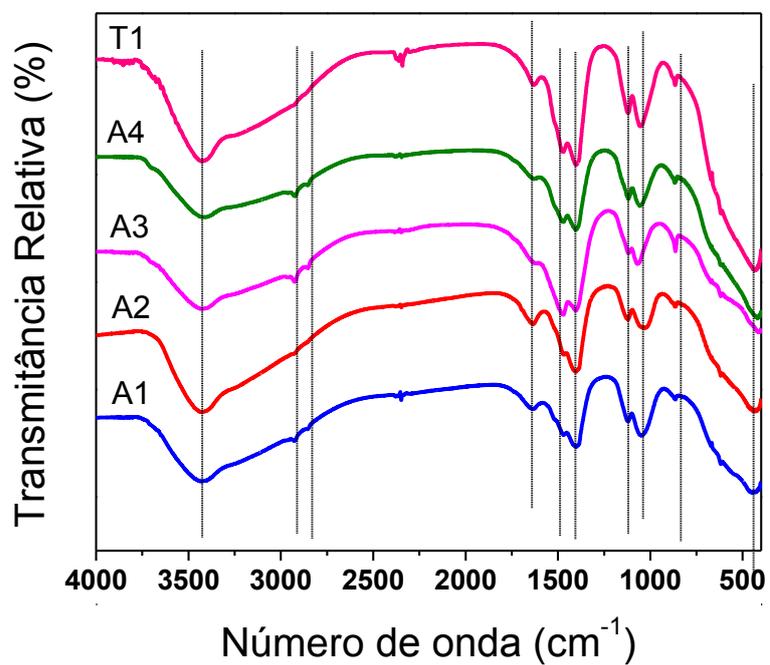
Fonte: Autor,2020.

Os espectros de EDS confirmam a presença de Mg e O em todas as amostras. O pico de potássio K em EDS das amostras sintetizadas pode ter surgido devido à composição do resíduo do extrato do chá-verde (UMARALIKHAN e JAFFAR, 2018). Os outros compostos são comuns da análise podendo ser considerados contaminantes comuns. Observou-se uma maior porcentagem de oxigênio na superfície do MgO, por ser um óxido básico sugere-se que o  $O^{2-}$  fica voltado para superfície das amostras fazendo que na análise seja possível observar maiores quantidades do oxigênio em relação ao magnésio.

#### 4.3.4 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

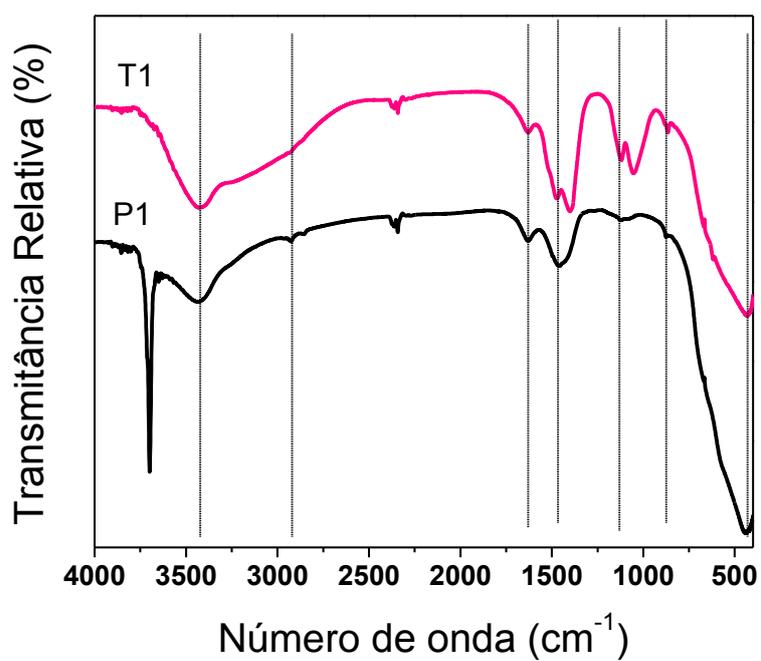
As Figuras 36 e 37 apresentam os espectros referentes às amostras estudadas.

Figura 36 - Espectros de FT-IR para as amostras A1/A2/A3/A4 e T1



Fonte: Autor, 2020.

Figura 37- Espectros de FT-IR para as amostras T1 (Todas) e P1 (Comercial)



Fonte: Autor, 2020.

Nas nanopartículas sintetizadas por rota verde, as vibrações referentes ao alongamento O–H devido às moléculas de água são representadas pelos picos a 3430 - 3340  $\text{cm}^{-1}$ . Pequenas bandas em 2921 - 2926 e 2850 - 2856  $\text{cm}^{-1}$  são referentes aos grupos C-H dos compostos orgânicos do chá verde. As bandas fracas em 1631 - 1634  $\text{cm}^{-1}$  (ZHOU et al., 2001) são devido às moléculas de água. A banda em 1400 - 1440  $\text{cm}^{-1}$  indica a presença de  $\text{CH}_2$  e a banda em 1470 - 1474  $\text{cm}^{-1}$  é da deformação angular desse grupo. As bandas 1118 - 1123 e 1029 - 1056  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento da ligação C-O dos fenóis dos resíduos da calcinação. Os picos em 860 - 868 e 412 - 447  $\text{cm}^{-1}$  são característicos do composto MgO, onde o pico em 860 - 868  $\text{cm}^{-1}$  mostra a presença de MgO juntamente com  $\delta$  (OC = O) proveniente do agente precursor de Mg usado (JEEVANANDAM, 2017). A banda em 447  $\text{cm}^{-1}$  é a da oscilação tangencial dos átomos de oxigênio nos planos octaédricos do cristal de MgO (RAMAN,1961). A Tabela 11 apresenta as principais absorções para cada síntese.

Tabela 11 - Principais absorções observadas no espectro de Infravermelho das amostras sintetizadas por Rota Verde

<b>Atribuição</b>	<b>A1 (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>A2 (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>A3 (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>A4 (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>T1 (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>
<b>v OH<sup>a</sup></b>	3431; 1634;	3430; 1634	3435; 1629	3412; 1634	3430; 1631
<b>v C-H<sup>b</sup></b>	2921; 2856	-	2921; 2851	2926; 2856	-
<b>v CH<sub>2</sub><sup>c</sup></b>	1469; 1401	1401	1470; 1404	1469; 1400	1474; 1400;
<b>v C-O</b>	1118; 1048	1120; 1029	1123; 1069	1118; 1057	1120; 1053
<b>v Mg-O</b>	860; 447	863; 435	864; 412	868; 419	865; 431

Fonte: Autor, 2020.

(a) devido às moléculas de água. (b) compostos orgânicos (c) grupos fenóis

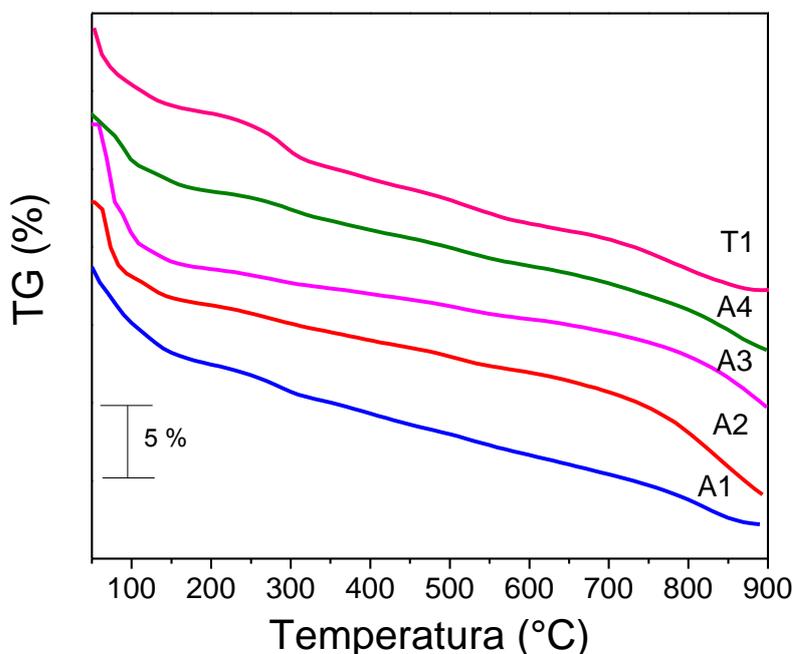
No espectro do óxido de magnésio comercial a banda em 3436  $\text{cm}^{-1}$  se refere ao estiramento vibracional da ligação O-H presente nas moléculas de água. A deformação angular da mesma ligação pode estar associada à pequena banda na faixa de 1631  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas em 2936, 2858, 1465 e 1128  $\text{cm}^{-1}$  também aparecem

em todas as amostras e podem estar relacionados aos resíduos da própria síntese do composto comercial. Os picos em  $873$  e  $435\text{ cm}^{-1}$  são característicos de moléculas de MgO. Para a amostra comercial a banda em  $3699\text{ cm}^{-1}$ ; que não aparece nos compostos sintetizados por rota verde, é atribuída à vibração da espécie O-H presente no  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (MESHKANI, et al., 2009; ZHOU, et al., 2001), confirmando a presença de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  como proposto no DRX.

#### 4.3.5 Análises Termogravimétricas (TG/DTG)

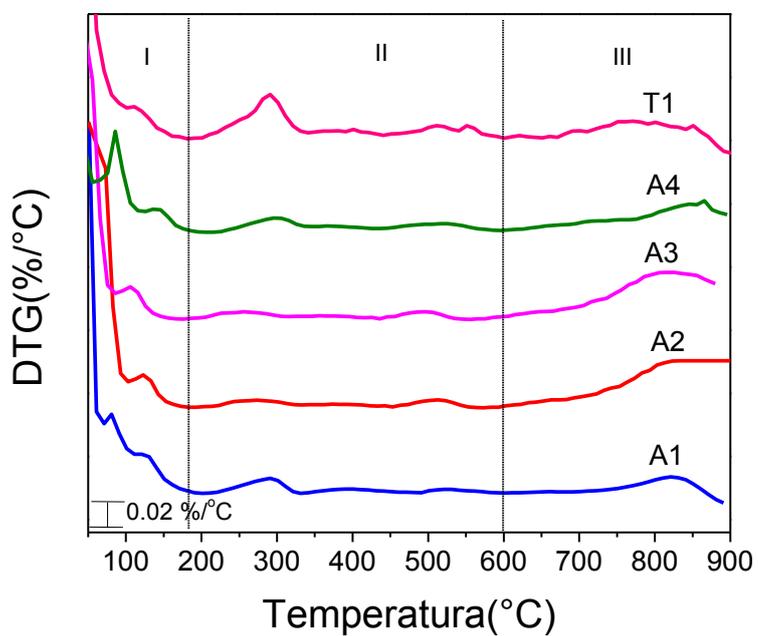
No estudo do comportamento térmico das nanopartículas de óxido de magnésio foram usadas as técnicas de Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Termogravimétrica Derivativa (DTG) (Figuras 38 - 41). Estas técnicas foram utilizadas com o intuito de acompanhar o percentual de perda de massa e assim identificar o teor de compostos orgânicos presente em cada óxido.

Figura 38- Curvas TG das MgO sintetizados por Rota Verde



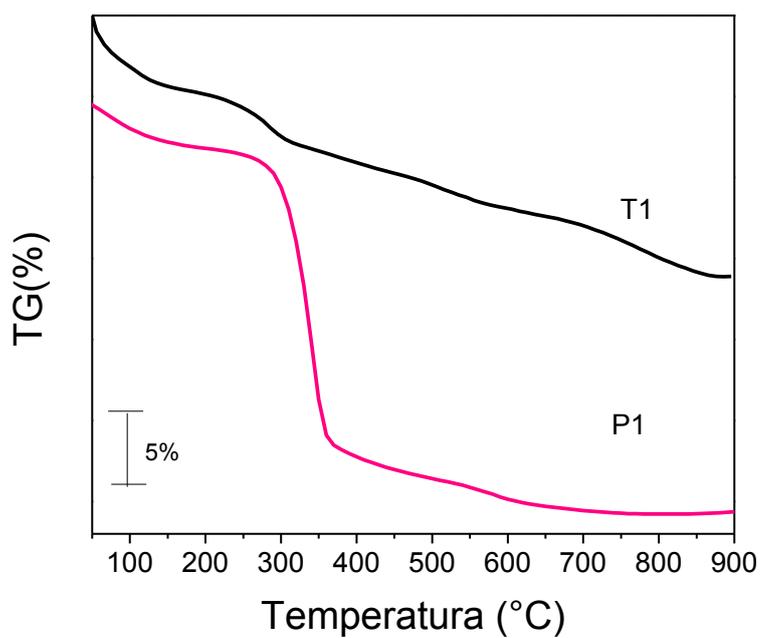
Fonte: Autor, 2020.

Figura 39 - Curvas DTG das MgO sintetizados por Rota Verde



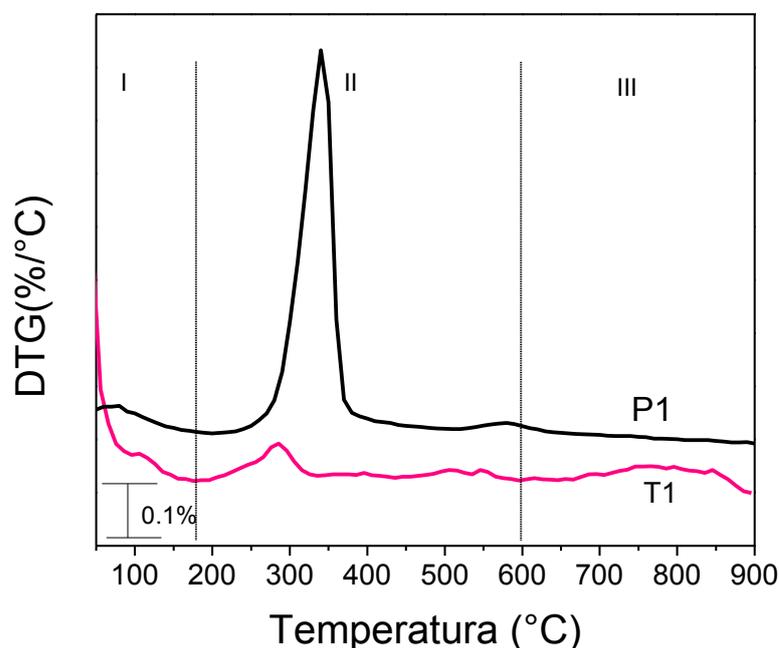
Fonte: Autor, 2020.

Figura 40 - TG do MgO verde (T1) e do comercial (P1)



Fonte: Autor, 2020.

Figura 41- Curvas DTG do MgO verde (T1) e do comercial (P1)



Fonte: Autor,2020.

A curva termogravimétrica dos óxidos sintetizados, apresentada na Figura 26, revela a perda de massa entre 5 – 7,5% (50 a 180 °C) em função da liberação das moléculas de água que foram adsorvidas na superfície do óxido por ligação hidrogênio. Em seguida, outras três perdas de massa nas regiões II (180 – 600 °C), região IV (600 – 900 °C). A região II pode ser devido a perdas de hidroxilas presentes na superfície do óxido, que geralmente acontecem em temperaturas mais altas que a água adsorvida. A região III sugere a possível perda de resíduos de compostos orgânicos que se decompõe acima de 600 °C, temperatura de calcinação usada. (HAO et. al., 2015)

Na Tabela 12 foram resumidas as respectivas perdas referentes as regiões de faixa de temperatura para as amostras A1, A2, A3, A4, T1 e P1, e o resíduo obtido ao final da análise. Para o MgO verde, um resíduo acima de 80% foi obtido, indicando a boa estabilidade térmica do material, sendo que a maior perda de massa só ocorreu acima de 600 °C, favorecendo a aplicação industrial deste material até a temperatura de calcinação.

Tabela 12 - Percentual de perda de massa obtida pelo TG das nanopartículas de MgO sintetizadas com chá verde

Síntese	Região I (50-180°C) (%)	Região II (180-600°C) (%)	Região III (600-900°C) (%)	Resíduo (%)
A1	5,2	6,0	4,3	80,3
A2	6,0	4,5	7,8	81,2
A3	7,4	3,3	5,6	81,8
A4	4,1	4,9	5,3	83,3
T1	5,4	7,2	4,2	82,4
P1	2,6	21,8	0,7	74,4

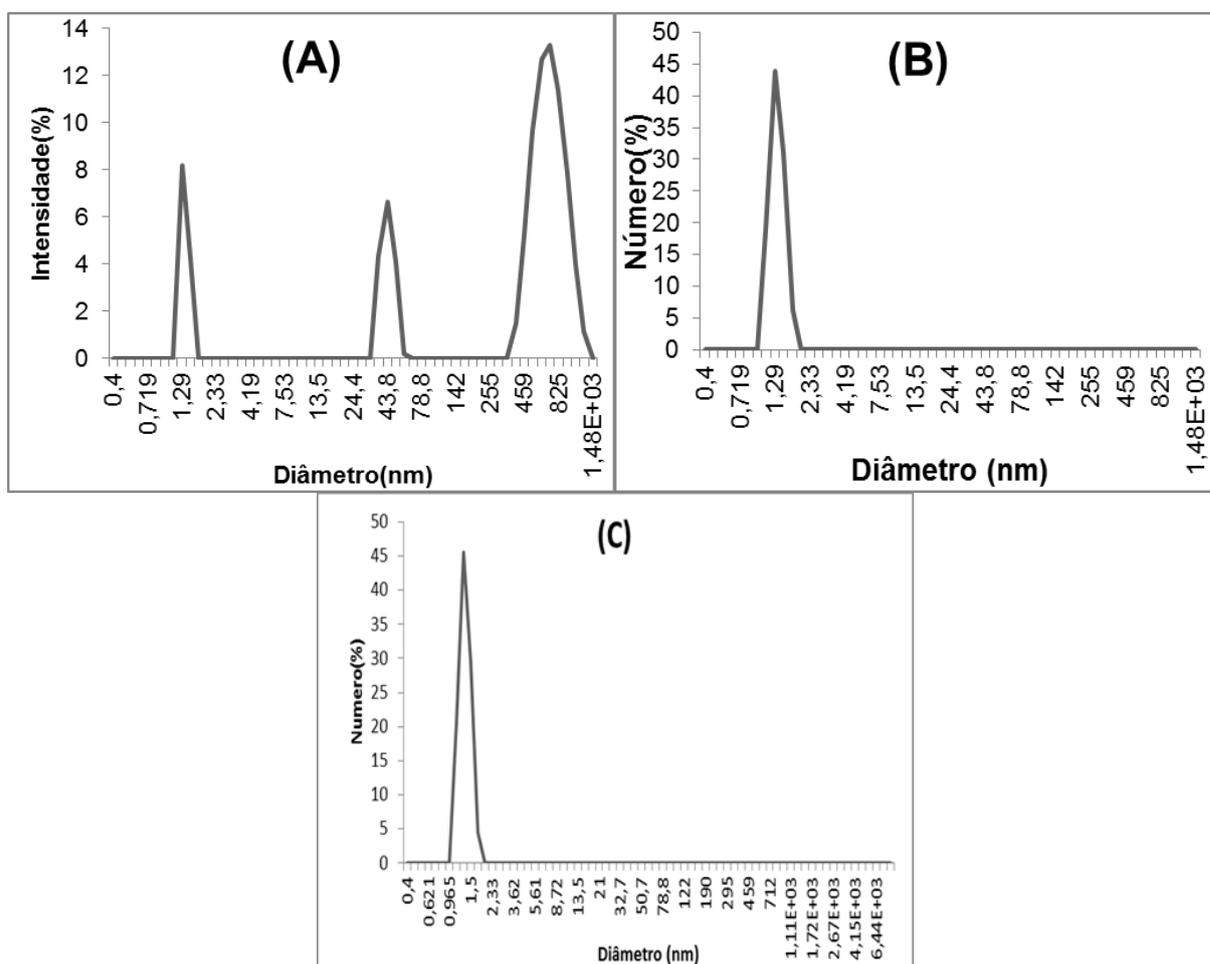
Fonte: Autor,2020.

A amostra do óxido comercial na região II teve ainda outra perda equivalente a 15,6% da massa total, com um máximo em aproximadamente 342 °C, isso pode se referir à decomposição da espécie  $Mg(OH)_2$  e cristalização do óxido de magnésio. (MESHKANI e, REZAE, 2009). O óxido comercial apresenta uma perda total de massa maior que os sintetizados, com resíduo de 74,4%, sugerindo que o óxido comercial não estava totalmente puro, ou seja, ainda havia uma pequena parcela de hidróxido não convertido, como visualizado no estudo do DRX e FT-IR.

#### 4.3.6 Determinação da distribuição de tamanho de partículas

A distribuição de tamanho de partículas de MgO, amostra T1, por intensidade, número e volume são apresentadas na Figura 42.

Figura 42- Distribuição de tamanho de partículas de MgO da mistura das sínteses, T1, por intensidade(A), número (B) e volume (C)



Fonte: Autor, 2020.

A distribuição de tamanho de partículas por intensidade mostra uma população de partículas polidispersa, com tamanhos médios de 1,36 nm, 44 nm e 721 nm, que desviaram, respectivamente, 67, 15 e 12% da luz. Já as dispersões em volume e número são monodispersas com tamanho de partícula médio de 1,35 e 1,29 nm. Este resultado indica que as partículas de MgO-V são predominantemente nanométrica, quando dispersas em solução.

#### 4.4 Conclusões parciais

O MgO verde foi sintetizado por rota verde, dentre as sínteses realizadas a que apresentou o melhor rendimento mássico foi a síntese A4, em apresentava as seguintes condições: 5 horas de reação; temperatura de reação de 60°C; 600 mL de álcool isopropílico usado no processo de precipitação e temperatura de calcinação de 600 °C.

A caracterização do chá verde mostrou um teor de compostos fenólicos de 80,20 mg ácido gálico/g de chá verde. O alto teor de compostos fenólicos favoreceu a síntese do óxido de magnésio verde.

A caracterização do MgO-V mostrou que este é majoritariamente óxido de magnésio, com estrutura predominantemente cristalina cúbica com tamanho na faixa de 23 – 15 nm de diâmetro de cristalito. As partículas do óxido ficaram aglomeradas e, quando dispersas em solução, apresentam uma polidispersão de tamanho predominantemente nanométrico.

Com relação ao processo, verificou-se que a temperatura de calcinação é um importante parâmetro que afeta a morfologia e tamanho de partícula do óxido formado.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE 2: ESTUDO PRELIMINAR DO USO DO MgO COMERCIAL EM FORMULAÇÕES DE NBR

Esta parte teve como objetivo avaliar se as quantidades do MgO comercial (MgO-C) e de ácido esteárico (AE) afetam as propriedades reométricas ( $t_{s1}$ ,  $t_{90}$ ,  $M_L$  e  $\Delta M$ ), os parâmetros cinéticos ( $k$ ,  $n$ ,  $E_i$ ,  $E_a$ ), densidade de ligações cruzadas e propriedades térmicas analisadas por termogravimetria ( $T_{5\%}$ ). Para isto foi utilizado o planejamento Fatorial  $2^2$  com ponto central.

### 5.1 Propriedades reométricas

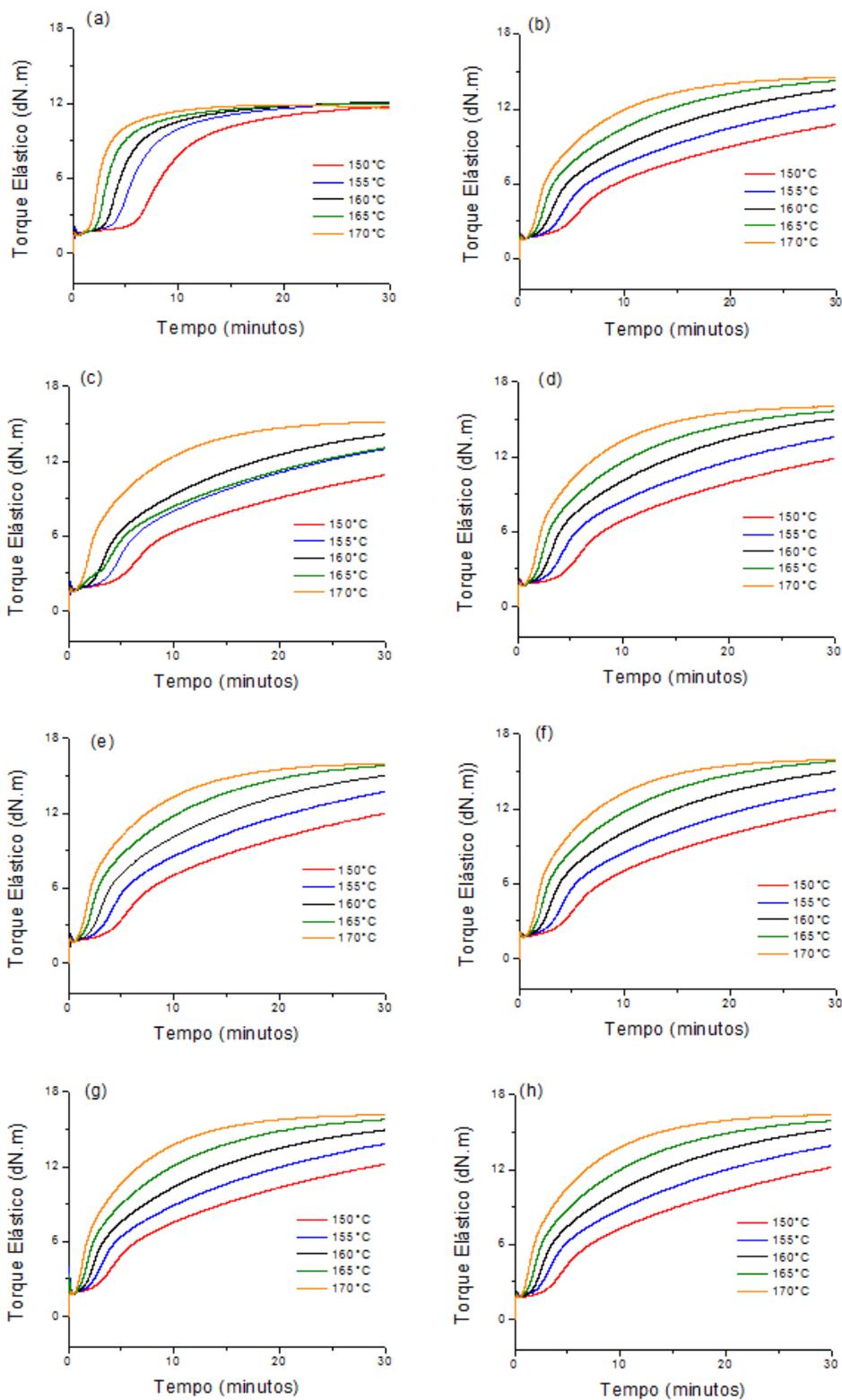
A Figura 43 apresenta as curvas reométrica (torque elástico vs tempo) nas temperaturas de 150, 155, 160, 165 e 170 °C de cada uma das composições, onde se observa claramente um aumento  $M_H$  com o aumento da temperatura para as composições com MgO. As propriedades reométricas das formulações na temperatura de 160 °C estão apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13 - Propriedades Reométricas das composições a 160 °C

<b>Composição</b>	<b>ML (dN.m)</b>	<b><math>\Delta M</math> (dN.m)</b>	<b><math>t_{s1}</math> (min)</b>	<b><math>t_{90}</math> (min)</b>
ZnO:AE 3:1	1,6	10,6	3,2	12,4
MgO:AE 3:1	1,6	12,0	2,4	21,8
MgO:AE 3:3	1,6	12,5	2,5	21,9
MgO:AE 5:2 (3 replicas)	1,7±0,1	13,3±0,1	2,3±0,1	21,4±0,1
MgO:AE 7:1	1,8	13,2	1,8	20,8
MgO:AE 7:3	1,8	13,4	1,9	21,2

Fonte: Autor, 2020

Figura 43 - Curvas Reométricas (a) ZnO: AE 3:1; (b) MgO:AE 3:1; (c) MgO:AE 3:3 ; (d) MgO:AE 5:2(1); (e) MgO:AE 5:2(2); (f) MgO:AE 5:2(3); (g) MgO:AE 7:1; (h) MgO:AE 7:3

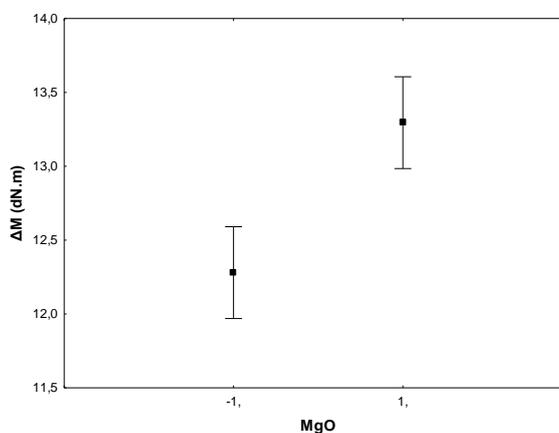


O torque mínimo,  $M_L$ , é uma propriedade reométrica normalmente relacionado a viscosidade do composto de borracha no estado não curado. A análise do planejamento mostrou que as alterações nos teores de MgO e AE não tiveram efeito sobre  $M_L$  ( $p$ -values > 0,05). Além disso, nota-se pela Tabela 13 que praticamente não existe diferença entre os valores dos  $M_L$  das composições de referência ZnO:AE 3:1 e a MgO:AE 3:1, mostrando que a substituição do ZnO por MgO não afetou este parâmetro.

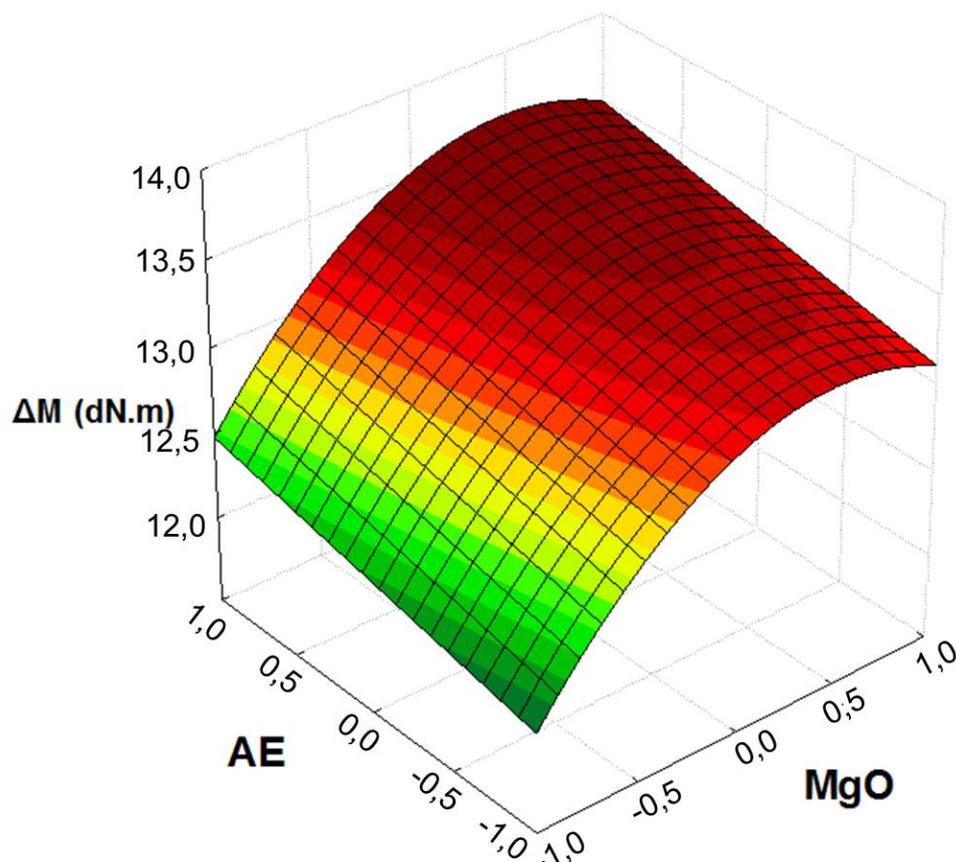
Como neste estudo todas as composições têm o mesmo tipo e teor de negro fumo, o  $\Delta M$  ( $M_H - M_L$ ) pode ser associado ao aumento da rigidez da composição causado pela formação das ligações cruzadas. Observa-se na Tabela 13 que a composição ZnO 3:1 produziu um  $\Delta M$  menor do que o da composição 3:1. Este resultado é interessante já que o oposto foi reportado por Guzmán et al. (2012a) para a borracha natural. Deste modo, pode-se estimar que a densidade de ligações cruzadas da NBR não seja afetada negativamente pela substituição do ZnO por MgO como ocorreu no trabalho de Guzmán et al. (2012a).

A análise do planejamento de experimento feita para o  $\Delta M$  mostrou que o aumento no teor de MgO ( $p$ -value: 0,01) levou ao aumento do  $\Delta M$  (Figura 44). Também foi verificado que existe uma tendência de curvatura na superfície resposta ( $p$ -value: 0,02, ver a Figura 45), localizada na região entre o ponto central até o nível +1 (Figura 44). Deste modo, considerando que o aumento no  $\Delta M$  indica uma maior densidade de ligações cruzadas, o teor máximo de MgO para este sistema deve estar entre 5 a 7phr (ver também a Tabela 13).

Figura 44 – Projeção da média de  $\Delta M$  em função do MgO



Fonte: Autor, 2020.

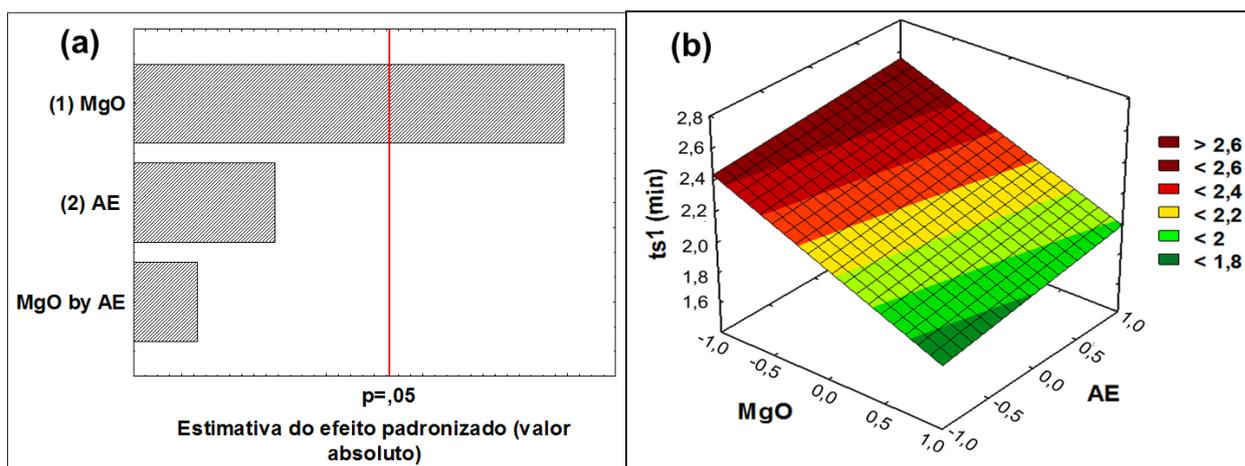
Figura 45 – Projeção da superfície resposta para  $\Delta M$  em função do MgO e AE

Fonte: Autor, 2020

O tempo de indução ( $t_{s1}$ ) é uma propriedade reométrica que é correlacionado com a possibilidade de processamento da composição de borracha sem que haja o início do processo de vulcanização, ou seja, é um tempo de segurança. Conforme pode ser visto na Tabela 13, as composições contendo o sistema MgO:AE apresentaram menores valores de  $t_{s1}$  do que o do sistema contendo o ZnO:AE. Além disso, a análise do planejamento mostrou que somente o MgO teve efeito significativo (p-value: 0,016, Figura 46), e que o aumento do teor de MgO leva a redução do  $t_{s1}$  (Figura 46). Este comportamento observado está em acordo com o reportado para a NR por Guzmán et al. (2011 e 2012a) e Roy et al. (2015). De modo geral, sabe-se que a primeira etapa do processo de vulcanização consiste na reação do acelerador com o ativador e enxofre (Ver Figura 2) para formar as espécies sulfurantes ativas. Segundo Guzmán et al. (2012a, 2012b), que estudou a borracha natural vulcanizada com sulfenamida, o MgO apresenta grande afinidade pelo enxofre, provocando a quebra mais rápida do acelerador, logo as espécies

sulfurantes ativas são formadas mais rapidamente. Deste modo, pode-se supor com base no comportamento observado que o mecanismo de formação das espécies sulfurantes ativa em presença da borracha NBR seja similar ao reportado para a borracha natural contendo MgO.

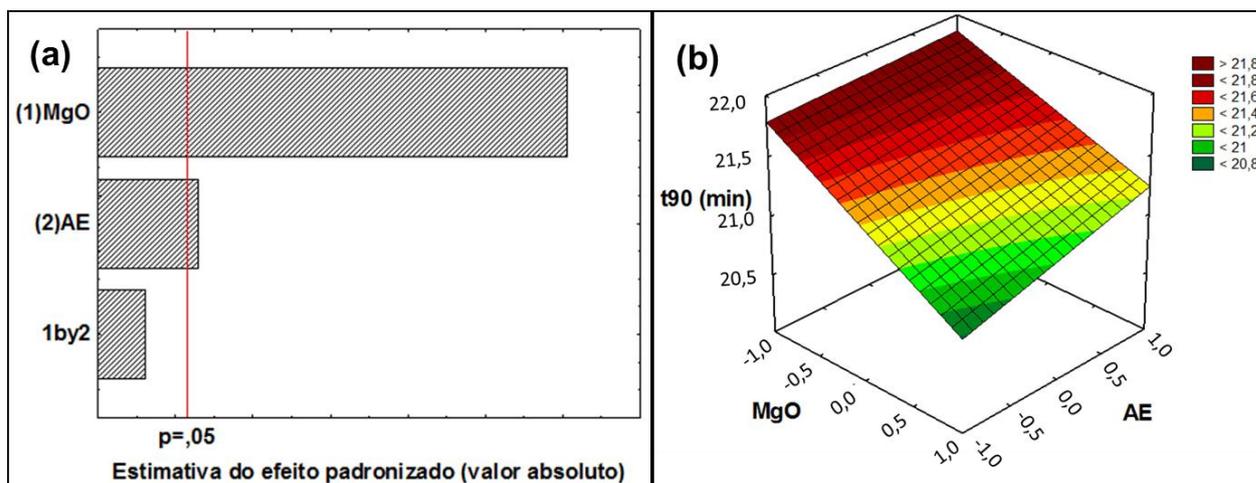
Figura 46 – Tempo de indução: (a) Gráfico de Pareto e (b) Superfície de Resposta



Fonte: Autor, 2020

O  $t_{90}$  é o tempo adotado como referência nos processos industriais para a vulcanização do artefato de borracha. Logo é desejado que este não seja muito longo, para minimizar o consumo de energia. Observa-se, na Tabela 13, que a substituição do ZnO por MgO levou a um aumento no  $t_{90}$ , o que não é atraente do ponto de vista de consumo energético. Este comportamento observado para o  $t_{90}$  foi o oposto do reportado por Guzmán et al. (2012a) e Roy et al. (2015) para a vulcanização da borracha natural com os aceleradores CBS e MBTS, respectivamente.

A análise do planejamento de experimento mostrou que os teores de MgO ( $p$ -value: 0,005) e de ácido esteárico ( $p$ -value: 0,04) afetam o  $t_{90}$  estatisticamente. Mais precisamente, menores  $t_{90}$  podem ser obtidos com o aumento da quantidade de MgO e de ácido esteárico (Figura 47).

Figura 47 –  $t_{90}$ : (a) Gráfico de Pareto e (b) Superfície de Resposta.

Fonte: Autor,2020.

## 5.2 Estudo da cinética de vulcanização

A Tabela 14 apresenta para cada composição a energia de ativação aparente para iniciar a reação de vulcanização,  $E_i$ , determinada a partir dos tempos de indução ( $t_{s1}$ , usando a Equação 3), a constante de velocidade da vulcanização,  $k$ , e ordem da reação,  $n$ , na temperatura de  $160^\circ\text{C}$ , ambas oriundas do modelo cinético proposto por Isayev (Equação 4), e a energia aparente da vulcanização,  $E_a$  (Equação 6), determinada a partir das constante de velocidade de vulcanização do modelo de Isayev usando a equação de Arrhenius.

Tabela 14 - Dados Cinéticos para cada formulação

Composição	$E_i(\text{kJ/mol})$	$k_{160^\circ\text{C}} (\text{s}^{-1})$	$n_{160^\circ\text{C}}$	$E_a(\text{kJ/mol})$
ZnO:AE 3:1	95	1,6E-07	2,8	851
MgO:AE 3:1	95	5,7E-04	1,2	302
MgO: AE3:3	101	4,5E-04	1,2	355
MgO: AE 5:2 (3 replicas)	$98 \pm 1$	$6,8\text{E-}04 \pm 0,6\text{E-}04$	$1,2 \pm 0,01$	$289 \pm 10$
MgO:AE 7:1	95	1,6E-03	1,0	150
MgO:AE 7:3	98	1,4E-03	1,1	186

Fonte: Autor, 2020

Não foi verificada qualquer dependência da  $E_i$  com os teores de MgO e AE já que os valores de  $p$ -value foram todos maiores do que 0,05. Logo, pode-se dizer que a diferença entre os valores de  $E_i$  reportados na Tabela 14 ( de 95 a 101) é fruto da variação experimental. Deste modo, para o sistema contendo MgO, o valor médio da  $E_i$  é de  $98 \pm 2$  kJ/mol, valor este similar ao encontrado para a composição ZnO 3:1. Este resultado é interessante já que mostra que a dependência do  $t_{s1}$  com a temperatura foi a mesma observada para o sistema contendo ZnO (similar  $E_i$ ), apesar do sistema contendo MgO iniciar primeiro a reação de vulcanização. Este fato sugere que o mecanismo de iniciação de vulcanização contendo MgO aplicado na borracha NBR demanda da mesma energia que o sistema com ZnO, embora inicia primeiro (menor  $t_{s1}$ ) devido à afinidade do MgO com o enxofre (Guzmán et al., 2012a, 2012 b, Roy et al., 2015).

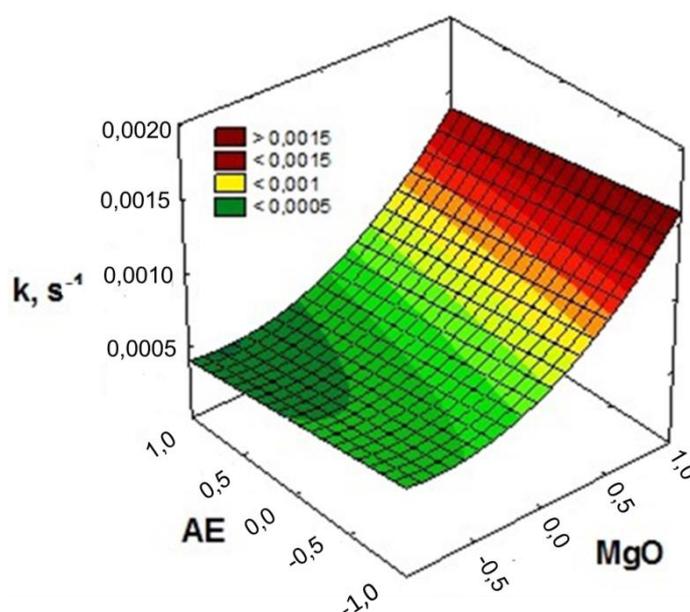
Para o estudo dos parâmetros cinéticos optou-se por usar o modelo empírico proposto por *Isayev* já que este vem sendo usado com sucesso na predição da cura de vários compostos (Leroy et al., 2013, Ghoreishy, 2016). O modelo de *Isayev* gera dois parâmetros cinéticos: a constante de velocidade,  $k$ , e ordem da reação,  $n$ . Segundo Hoisseine et al. (2018), maiores valores de  $k$  e de  $n$  significam, respectivamente, uma cinética de reação mais rápida e uma maior conversão a dado tempo. Seguindo esse raciocínio, pode-se dizer com base nos valores da Tabela 14 que as composições contendo MgO têm uma cinética de reação mais rápida que a do ZnO:AE 3:1, o que seria um excelente resultado se não fosse o menor valor observado para  $n$ , aproximadamente 30% do valor do ZnO. Ou seja, as composições com MgO necessitam de mais tempo para atingir altas conversões. Essa diferença significativa entre os valores de  $n$  corrobora a diferença observada nos valores de  $t_{90}$ .

Segundo Roy et al. (2015) e Guzmán et al. (2012a), para a vulcanização da NR, sistemas contendo MgO apresentaram maior índice de taxa de vulcanização ( $CRI = 100/(t_{90}-t_{s1})$ ) do que os contendo ZnO. No entanto, essa comparação deve ser feita com cuidado já que a técnica de avaliação da vulcanização usada pelos citados autores é diferente da aplicada neste trabalho. Roy et al. (2015) reportam que na presença do MgO, as espécies sulfurantes ativas são formadas mais rapidamente devido a inserção do enxofre no complexo acelerador ativado, fazendo com que o consumo do enxofre seja mais rápido do que nos sistemas contendo ZnO. Segundo

Guzmán et al. (2012a, 2012b), quando o MgO é usado como ativador, ele apresenta com uma boa constante de velocidade devido a sua capacidade de ativar o enxofre, no entanto a estabilidade do complexo formado pelo magnésio com o acelerador é menor do que a do zinco. Deste modo, pode-se supor que para as composições contendo MgO:AE,  $k$  e  $n$  podem estar relacionados, respectivamente, a maior afinidade do MgO pelo enxofre e a menor estabilidade dos complexos formados, quando comparado ao sistema com ZnO:AE.

Conforme análise do planejamento, o teor de MgO afetou o parâmetro cinético  $k$  ( $p$ -value: 0,003) e existe uma tendência de curvatura na superfície resposta ( $p$ -value: 0,018), conforme pode ser visto na Figura 48. Portanto, pode se inferir que o aumento do teor de MgO leva a uma maior constante de velocidade, já que mais MgO está disponível para reagir com o enxofre. Os melhores resultados foram obtidos com 7phr, independentemente da quantidade de ácido esteárico. Com relação a  $n$ , nenhum dos fatores teve influência ( $p$ -values:  $>0,05$ ), indicando que a natureza da cinética da reação é a mesma e independe da quantidade de MgO e AE e da proporção entre eles, o que reforça a hipótese de que  $n$  pode ser correlacionado com a estabilidade dos complexos, que independem de quantidade.

Figura 48 – Projeção da superfície de resposta para  $k$

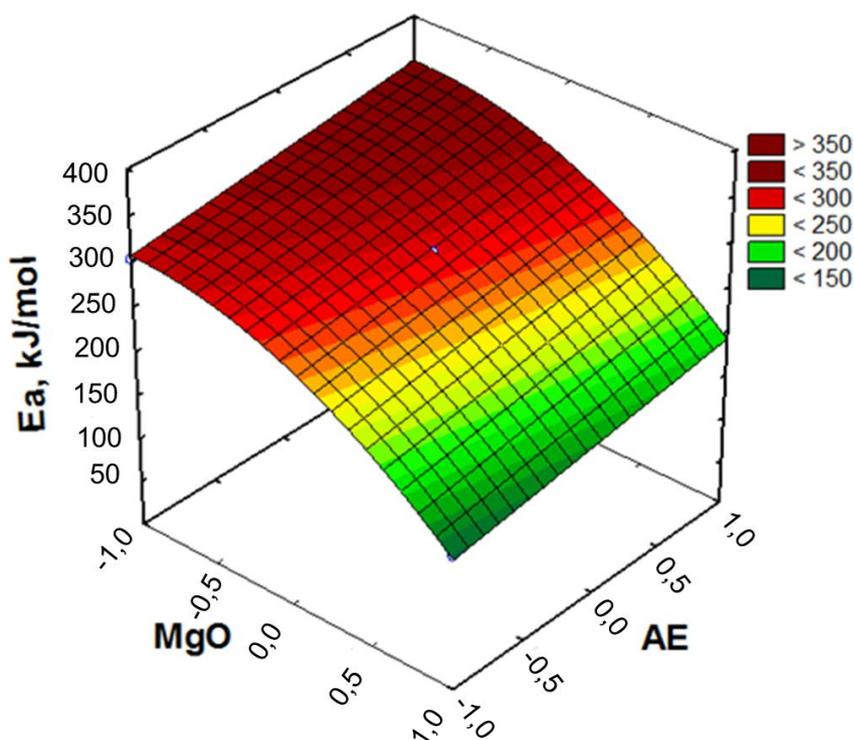


Fonte: Autor, 2020

A energia aparente de vulcanização ( $E_a$ ) fornece informações úteis sobre a dependência do parâmetro cinético  $k$  com a temperatura. Conforme pode ser visto na Tabela 14, é expressiva a diferença entre os valores de  $E_a$  das composições com MgO:AE e ZnO:AE. Isto significa que, comparativamente, o recurso de aumentar a temperatura para conseguir um aumento de  $k$  não é tão eficiente no sistema com MgO quanto é no ZnO. Segundo Guzmán et al. (2012a), é esperado uma menor  $E_a$  para sistemas com MgO em comparação com sistemas ativados com ZnO já que os complexos formados pelo magnésio são menos estáveis que os do zinco. Entretanto, os autores relatam que outros fatores também podem contribuir.

Com relação ao efeito dos teores de MgO e ácido esteárico sobre  $E_a$ , foi verificado que o MgO (p-value: 0.004) afeta a energia aparente de vulcanização e que também existe a tendência da superfície resposta ser curva (p-value: 0,04). Nota-se pela análise da Figura 49 que o aumento do teor de MgO acima de 5phr leva a uma redução no valor de  $E_a$ , logo  $k$  se torna menos sensível a variação da temperatura (Figura 49).

Figura 49 – Projeção da superfície de resposta para  $E_a$



### 5.3 Densidade de Ligações Cruzadas

A Tabela 15 apresenta os valores de densidade de ligações cruzadas determinadas pelo método do inchamento no equilíbrio. Observa-se que as quantidades de MgO (3 – 7 phr) e ácido esteárico (1 – 3 phr) não afetaram a densidade de ligações cruzadas ( $p$ -values > 0,05), significando que a diferença entre os valores da densidade de ligações cruzadas das composições é oriunda da variação experimental. Além disso, não existe diferença entre as composições contendo ZnO e MgO. Este resultado é interessante pelos seguintes motivos: (i) não apresentou a dependência com  $\Delta M$  (ver item 5.1), tanto em relação à diferença entre as composições ZnO:AE 3:1 e MgO:AE 3:1, quanto a não correlação com o teor de MgO, que indicava que o ótimo da densidade de ligações cruzadas estaria entre 5 e 7phr, e (ii) difere do comportamento observado por Guzmán et al. (2012a) para a borracha natural.

Tabela 15 – Densidade de ligações cruzadas – método do inchamento no equilíbrio

Composição	[X] mol/cm <sup>3</sup>
ZnO:AE 3:1	5,66E-04
MgO:AE 3:1	5,64E-04
MgO:AE 3:3	6,29E-04
MgO:AE 5:2 (3 replicas)	6,18E-04 ± 0,24E-04
MgO:AE 7:1	6,07E-04
MgO:AE7:3	6,16E-04

Fonte: Autor, 2020

Em seu trabalho, Guzmán et al.(2012a) observaram que as composições de NR vulcanizadas com o sistema MgO:AE apresentaram significativa redução da densidade de ligações cruzadas com a substituição do ZnO por MgO, de aproximadamente 1,5E-04 para 0,3E-04 mol/cm<sup>3</sup>. Os autores atribuíram a menor densidade de ligações cruzadas por eles observada não é causada somente pela diferença de estabilidades dos complexos de zinco e magnésio, mas também ao fato de que esses complexos formados com magnésio – “intermediários “borracha–Sy–Ac” (ver Figura 6)” –, formados após a espécie sulfurante ativa reagir com a cadeia

da borracha, não serem capazes de dar continuidade a formação de ligações cruzadas do mesmo modo que o zinco, produzindo centros inativos. Além disso, Guzmán et al. (2012a e 2012b) reportaram que as ligações cruzadas formadas na presença do MgO foram predominantemente do tipo polissulfídicas, enquanto o ZnO produziu cerca de 12% de ligações mono- e dissulfídicas. É importante ressaltar que os autores usaram para a NR um sistema com acelerador sulfenamida, com razão enxofre/acelerador de 0,6 (tipo convencional), similar ao presente trabalho que utilizou para a NBR o acelerador sulfenamida e razão enxofre/acelerador de 0,5.

Deste modo, com base no trabalho de Guzmán et al. (2012a e 2012b) pode-se supor que a diferença observada para  $\Delta M$  não foi devida a quantidade mas ao tipo de ligações cruzadas formadas na presença do ZnO e MgO e que, diferente da NR, a borracha NBR “*contribui ou não atrapalha*” com a propagação das reações vulcanização dos complexos de magnésio (“*intermediários “borracha–Sy–Ac*”).

#### 5.4 Análise termogravimétrica

A Tabela 16 e a Figura 50 apresentam, respectivamente, a comparação das curvas termogravimétricas e os valores das temperaturas de início de degradação ( $T_{5\%}$ ) e onde velocidade de degradação é máxima ( $T_{\max}$ ).

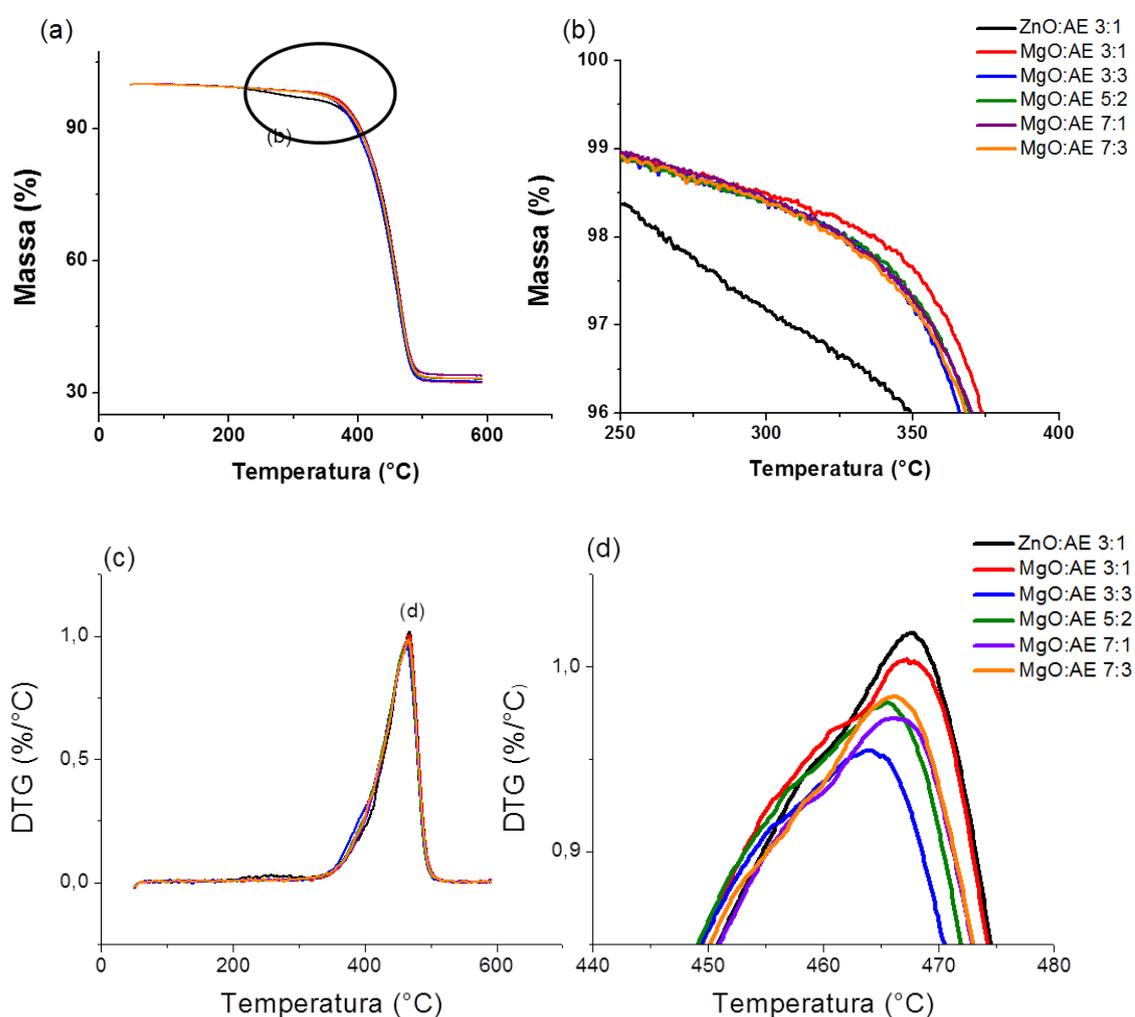
Tabela 16 – Temperatura de início de degradação ( $T_{5\%}$ ) e Temperatura onde velocidade de degradação é máxima ( $T_{\max}$ )

<b>Composição</b>	<b><math>T_{5\%}</math> (°C)</b>	<b><math>T_{\max}</math> (°C)</b>
ZnO:AE 3:1	367	468
MgO:AE 3:1	382	467
MgO:AE 3:3	374	464
MgO:AE 5:2 (3 replicas)	378 ± 1	465 ± 1,0
MgO:AE 7:1	379	466
MgO:AE 7:3	377	466

Fonte: Autor, 2020.

Observa-se que o início da degradação térmica das composições com MgO começa em temperaturas ( $T_{5\%}$ ) maiores do que a da composição ZnO:AE 3:1, ou seja, as composições vulcanizadas na presença de MgO são térmicamente mais estáveis. Similar comportamento foi reportado por Roy et al. (2015). Não foi observada diferença significativa entre os valores de  $T_{m\acute{a}x}$  das composições ZnO:AE 3:1 e MgO:AE 3:1.

Figura 50 – Perfil de degradação das composições: TGA (a,b) e DTG (c,d)



Fonte: Autor, 2020.

A análise do planejamento de experimento mostrou que somente o aumento no teor de AE levou na redução do valor de  $T_{5\%}$ . Contudo, é importante ressaltar que o valor de p-value obtido para AE foi de 0,045, ou seja, muito próximo ao valor de

rejeição da hipótese ( $p$ -value: 0,05). Deste modo, pode-se supor, para a condição experimental adotada neste estudo, que apesar do AE afetar a  $T_{5\%}$ , esse efeito não é tão significativo. Não foi verificado o efeito do MgO e AE sobre a  $T_{máx}$ .

## 5.5 Conclusões Parciais

Verificou-se que o uso do MgO como ativador da NBR não alterou a viscosidade do composto de borracha no estado não curado, iniciou mais cedo o processo de vulcanização, apresentou uma cinética de reação mais rápida porém necessitou de mais tempo para atingir altas conversões. Não foram observadas diferenças significativas entre as densidades de ligações cruzadas, embora as composições vulcanizadas na presença do MgO apresentaram maior estabilidade térmica.

Observou-se que o aumento do teor de MgO influenciou grande parte das propriedades estudadas. Entretanto o mesmo não foi verificado para o ácido esteárico. Deste modo, para o estudo da Parte 3 foram selecionadas as composições MgO:AE 3:1 e MgO:AE 7:1, além da ZnO:AE 3:1, para comparação com o MgO-V, cujo o sistema de ativação será composto por 3 phr de MgO e 1 phr de ácido esteárico (MgO-V:AE 3:1).

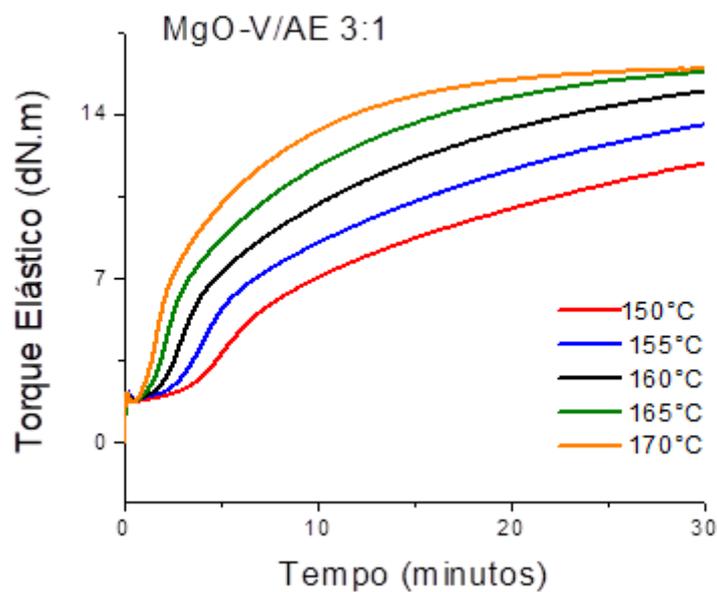
## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE 3: COMPARAÇÃO DO MgO-V, MgO E ZnO COMERCIAIS COMO ATIVADORES DA VULCANIZAÇÃO DA NBR

Esta parte teve como objetivo avaliar a viabilidade técnica do uso do MgO-V (composição MgO-V:AE 3:1) como ativador da NBR através da comparação com as composições contendo os óxidos de magnésio (MgO-C:AE 3:1; MgO-C:AE 7:1) e de zinco (ZnO:AE 3:1) comerciais. As comparações foram feitas com relação aos parâmetros reométricos, densidade de ligações cruzadas, cinética de vulcanização, comportamento reológico, propriedades mecânica e estabilidade térmica.

### 6.1 Propriedades reométricas e estudo cinético

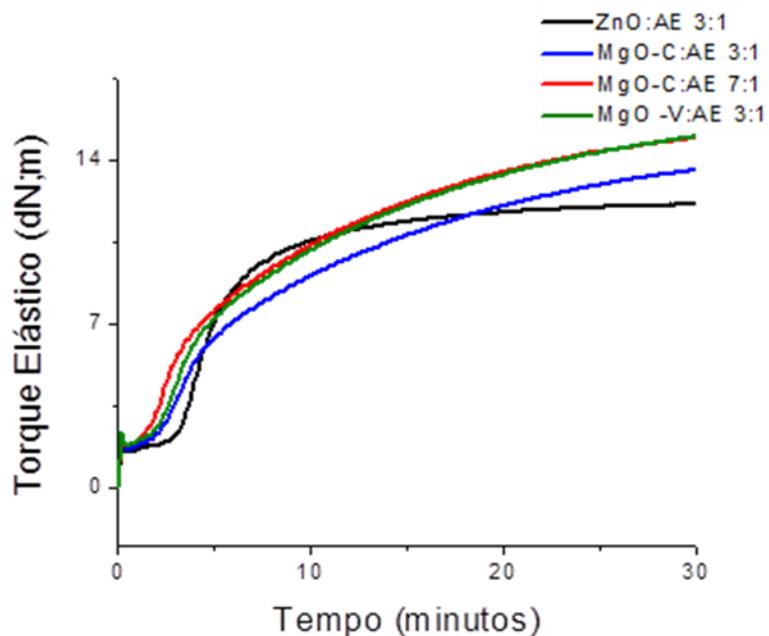
As Figuras 51 e 52 apresentam, respectivamente, as curvas reométricas (torque elástico vs tempo) da composição MgO-V:AE 3:1 nas temperaturas 150, 155, 160, 165 e 170°C e a comparação das curvas reométricas das composições contendo MgO-V, MgO e ZnO na temperatura de 160°C. Como esperado, a composição de NBR vulcanizada como o MgO-V como ativador apresentou o mesmo comportamento que as demais composições estudadas, ou seja, o aumento na temperatura produz um aumento no torque elástico e desloca a curva para menores tempos de reação (Figura 51, ver também a Figura 52). Observa-se também que o comportamento reométrico da composição MgO-V:AE 3:1 foi similar o da composição MgO-C:AE 7:1, o que pode indicar que o MgO sintetizado por rota verde possa ser mais reativo que o comercial. Os parâmetros reométricos na temperatura de 160°C estão apresentados na Tabela 17.

Figura 51 – Torque elástico versus tempo da composição MgO-V:AE:3:1 nas temperatura 150,155, 160, 165 e 170°C .



Fonte: Autor, 2020.

Figura 52 – Comparação das curvas reométricas na temperatura de 160°C das composições de NBR contendo MgO-V, MgO e ZnO como ativador.



Fonte: Autor, 2020.

Tabela 17 – Propriedades reométricas e parâmetros cinéticos das composições de NBR contendo MgO-V, MgO e ZnO como ativador.

<b>Composição</b>	<b>M<sub>L</sub></b> (dN.m) ±0,1	<b>ΔM</b> (dN.m) ±0,1	<b>t<sub>s1</sub></b> (min) ±0,1	<b>t<sub>90</sub></b> (min) ±0,1	<b>E<sub>i</sub></b> (kJ/mol) ± 2	<b>k<sub>160°C</sub></b> (s <sup>-1</sup> ) ±0,6E-04	<b>n<sub>160°C</sub></b> ±0,01	<b>E<sub>a</sub></b> (kJ/mol) ±10
MgO-V:AE 3:1	1,8	13,2	2,2	21,4	97	7,3E-04	1,2	234
ZnO:AE 3:1	1,6	10,6	3,2	12,4	95	1,6E-07	2,8	851
MgO-C:AE 3:1	1,6	12,0	2,4	21,8	95	5,7E-04	1,2	302
MgO-C:AE 7:1	1,8	13,2	1,8	20,8	95	1,6E-03	1,0	150

Fonte: Autor, 2020.

Observa-se que a composição MgO-V:AE 3:1 apresentou M<sub>L</sub>, ΔM, t<sub>s1</sub> e t<sub>90</sub> similares que as composições contendo MgO comercial, inclusive sua curva reométrica na temperatura de 160°C (Figura 52) praticamente ficou sobreposta a da composição MgO-C:AE 7:1. De modo mais preciso, o valor de ΔM da composição MgO-V:AE 3:1 foi praticamente igual ao da formulação com 7phr de MgO (MgO-C:AE 7:1), enquanto os valores t<sub>s1</sub> e t<sub>90</sub> foram mais próximos aos valores da composição com 3 phr de MgO (MgO-C:AE 3:1). Conforme reportado na seção 5.1, a análise de planejamento mostrou que o aumento no teor de MgO produz aumento do ΔM e redução no t<sub>s1</sub> e t<sub>90</sub>, deste modo pode-se inferir que MgO-V seja mais reativo como ativador do que o MgO comercial. Com relação ao ZnO, devido à similaridade de comportamento observado entre o MgO-V e o MgO comercial, as diferenças reportadas na seção 5.1 podem ser aplicadas para a composição contendo MgO-V.

Com relação a cinética de vulcanização, o uso do MgO-V como ativador da NBR não alterou a energia de ativação aparente para iniciar a reação de vulcanização, E<sub>i</sub>. Este resultado já era esperado, visto que também não foi verificada qualquer dependência deste parâmetro com o teor de MgO, comportamento similar obtido com o ZnO. Contudo, os parâmetros cinéticos do modelo de Isayev (*k* e *n*) da composição MgO-V:AE :3:1 mostram que o óxido sintetizado por rota verde é mais eficiente com relação a cinética de vulcanização já que com 3phr apresentou resultados de “*k* e *n*” mais próximos ao valor da composição contendo 7phr de MgO

comercial, ainda com a vantagem de “*k*” apresentar maior dependência com temperatura, ou seja, maior energia aparente da vulcanização,  $E_a$ .

As diferenças de comportamento reportadas nos parágrafos anteriores em relação aos parâmetros reométricos e cinéticos entre as composições contendo o MgO-V e o MgO comercial pode estar relacionada a fração de partículas com dimensões nanométricas presente no MgO-V (ver Figura 42). Contudo, é importante reforçar que a explicação apresentada é apenas uma hipótese que foi elaborada através da comparação dos resultados dos trabalhos feito por Roy et al. (2015), que usaram nanopartículas de MgO, com o de Guzmán et al. (2012a, 2012b), que usaram micropartículas de MgO, ambos aplicados na vulcanização da borracha natural.

## 6.2 Densidade de Ligações Cruzadas

A Tabela 18 apresenta os valores de densidade de ligações cruzadas (DLC) das composições de NBR contendo MgO-V, MgO-C e ZnO como ativador. Para fins de comparação também foram incluídos os valores de DLC referente à Parte 2 deste trabalho.

Tabela 18 – Densidade de ligações cruzadas das composições de NBR contendo MgO-V, MgO-C e ZnO como ativador.

<b>Composição</b>	<b>[X] mol/cm<sup>3</sup> (Parte 3)</b>	<b>[X] mol/cm<sup>3</sup> (Parte 2)</b>
MgO-V: AE 3:1	5,89E-04 ± 0,13E-4	-
ZnO:AE 3:1	3,75E-04 ± 0,13E-4	5.66E-04 ± 0,15E-04
MgO-C:AE 3:1	2,70E-04 ± 0,13E-4	5.64E-04 ± 0,15E-04
MgO-C:AE 7:1	5,35E-04 ± 0,13E-4	6,07E-04 ± 0,15E-04

Fonte: Autor, 2020

Como reportado anteriormente, os valores de DLC da Parte 2 foram praticamente iguais e independentes da quantidade de MgO, o que não ocorreu na Parte 3, onde a composição com 3 phr de MgO apresentou leve redução da DLC em relação a 7phr. Observa-se também que a composição com maior DLC foi a MgO-

V:AE 3:1 e que os valores da Parte 3 foram menores que os da Parte 2. Contudo, é importante ressaltar que as composições da Parte 2 foram preparadas em misturador interno e vulcanizadas no reômetro, enquanto as da Parte 3 foram preparadas em misturador aberto de rolos e vulcanizadas em prensa hidráulica. Os equipamentos utilizados na Parte 2 (misturador interno e reômetro) possuem dispositivos que permitem controlar as variáveis de processo (temperatura, pressão e tempo) com melhor precisão do que os utilizados na Parte 3 (misturador aberto e prensa hidráulica), que são de maior escala (planta piloto), de maior complexidade de operação. Portanto, já era esperado que os resultados da Parte 3 tivessem maior variação. Deste modo, como a composição MgO-V:AE 3:1 apresentou o maior valor de DLC, sendo este inclusive bem próximo aos obtidos na Parte 2, pode-se supor que o MgO-V tem melhor capacidade de dispersão que o comercial.

### 6.3 Propriedades mecânicas

A Tabela 19 apresenta a comparação das seguintes propriedades mecânicas: Dureza Shore A, resistência ao rasgamento (RR), tensão necessária para produzir uma deformação de 100 e 300% (M100% e M300%), resistência à tração (RT) e o alongamento na ruptura (AR).

Tabela 19 – Comparação das propriedades mecânicas (média  $\pm$  desvio médio)

<b>Composição</b>	<b>Shore A</b>	<b>RR, kN/m</b>	<b>M100%, MPa</b>	<b>M300%, MPa</b>	<b>RT, MPa</b>	<b>AR, %</b>
MgO-V:AE 3:1	65 $\pm$ 1	66,3 $\pm$ 8,0	2,4 $\pm$ 0,1	10,5 $\pm$ 0,4	25,1 $\pm$ 1,3	536 $\pm$ 75
ZnO:AE 3:1	62 $\pm$ 1	65,7 $\pm$ 4,9	2,1 $\pm$ 0,1	7,0 $\pm$ 0,4	25,7 $\pm$ 1,3	849 $\pm$ 75
MgO-C:AE 3:1	64 $\pm$ 1	64,2 $\pm$ 6,7	2,4 $\pm$ 0,1	10,3 $\pm$ 0,4	25,1 $\pm$ 1,3	555 $\pm$ 75
MgO-C:AE 7:1	64 $\pm$ 1	65,8 $\pm$ 5,7	2,5 $\pm$ 0,1	10,5 $\pm$ 0,4	23,2 $\pm$ 1,3	523 $\pm$ 75

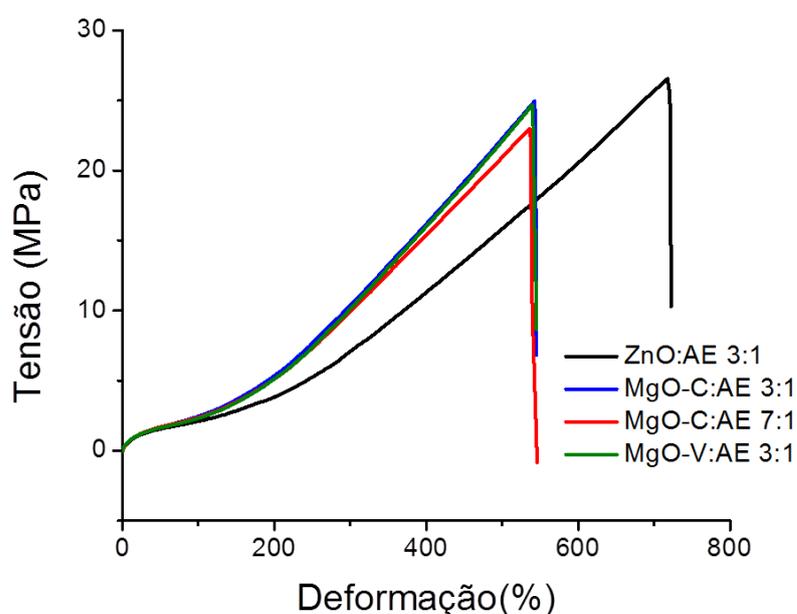
Fonte: Autor, 2020

As composições de NBR apresentam similar comportamento mecânico com relação a dureza, mostrando que a diferença observada entre os valores de DLC da Parte 3 (Tabela 18) não foi suficiente para produzir na mudanças nos valores de dureza. É importante ressaltar que as especificações de dureza dos artefatos de borracha apresentam um range de 10.

Observa-se também que o tipo de ativador usado não afetou a resistência ao rasgamento. Durante o processo de rasgo, o mecanismo de propagação das trincas é afetado pelas ligações cruzadas, mas principalmente pelas cargas (LAWANDY e HALIM, 2005). Como todas as composições têm o mesmo tipo e teor de carga, pode-se estimar mais uma vez que a diferença observada entre os valores de DLC não foi significativa para alterar esta propriedade.

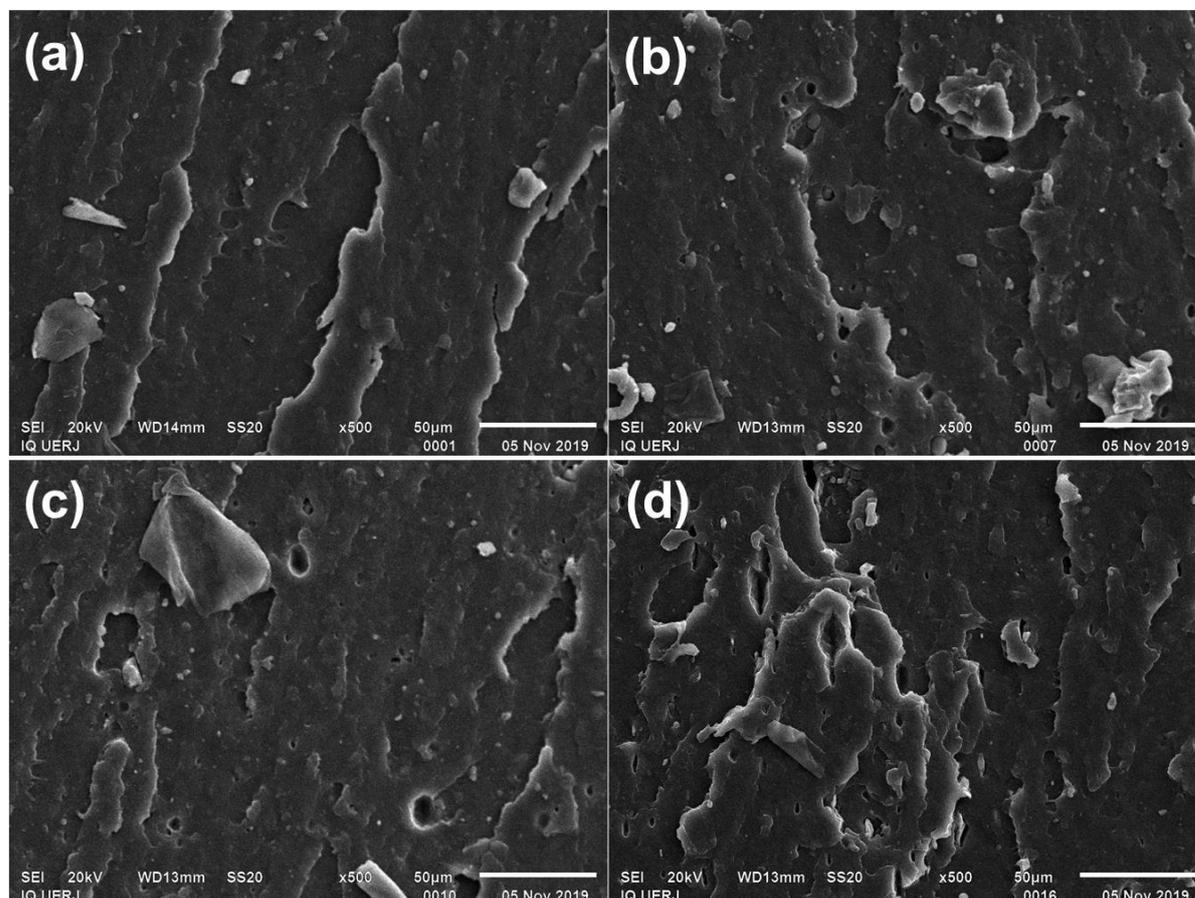
Com relação às propriedades obtidas no ensaio de tensão *versus* deformação, observa-se que as composições com MgO apresentam similar resistência à tração na ruptura, no entanto demandam de maior tensão para ser deformadas e alongam menos do que a composição contendo ZnO (Tabela 19 e Figura 53). Com relação a morfologia da fratura, nenhuma diferença significativa foi observada (Figura 54).

Figura 53 – Curvas tensão *versus* deformação (corpo de prova referente a mediana)



Fonte: Autor, 2020.

Figura 54 – Fotomicrografias das fraturas dos corpos de prova usados no ensaio tensão *versus* deformação, onde: (a) ZnO-C:AE 3:1; (b) MgO-C:AE 3:1; (c) MgO-C:AE 7:1; (d) MgO-V:AE 3:1

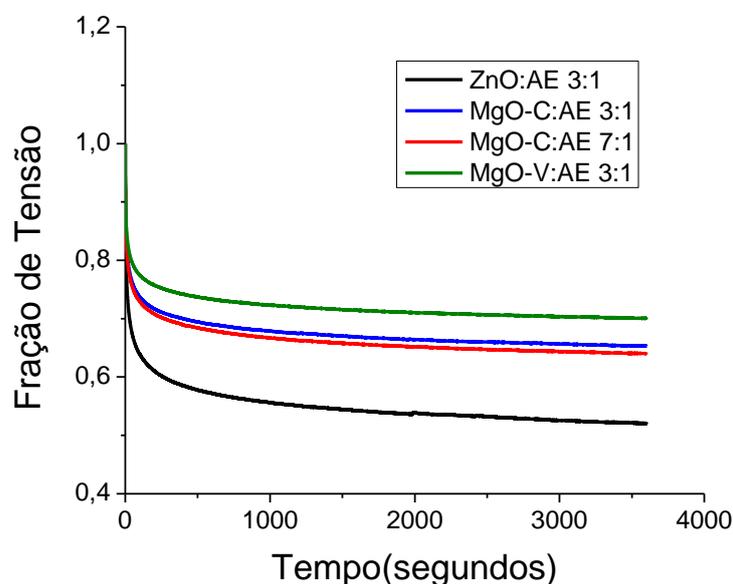


Fonte: Autor, 2020.

O comportamento observado no ensaio de tração neste trabalho é interessante porque mostra resultados promissores do uso do MgO como ativador em relação aos reportado por Guzmán et al., (2012a) e Roy et al. (2015) para a NR. No primeiro trabalho, os autores (Guzmán et al., 2012a) reportaram uma redução nas propriedades mecânicas e atribuíram os resultados a menor DLC, já no segundo trabalho (Roy et al., 2015), utilizando nanopartículas de MgO, os autores obtiveram propriedades mecânicas similares.

A Figura 55 apresenta as curvas do ensaio de relaxação de tensão por tração e a Tabela 20 apresenta os coeficientes dos modelos de relaxação ( $\sigma_\infty/\sigma_0$ ,  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $\tau_3$ ) e o respectivo coeficiente de correlação de ajuste de curva ( $R^2$ ) para as composições de NBR ativadas com MgO-V, MgO-C e ZnO.

Figura 55– Curvas de Relaxação de tensão por tração das composições de NBR ativadas por MgO-V, MgO-C e ZnO.



Fonte: Autor, 2020.

Tabela 20 - Parâmetros do modelo de relaxação de tensão

Composição	$\sigma_{\infty}/\sigma_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_3$	$R^2$
					segundos			
MgO-V:AE 3:1	0,6991 $\pm 0,00005$	0,1431 $\pm 0,0005$	0,0751 $\pm 0,0002$	0,0579 $\pm 0,0001$	4,9 $\pm 0,0$	88 $\pm 0,4$	1187 $\pm 4$	0,997
ZnO:AE 3:1	0,5182 $\pm 0,0003$	0,2388 $\pm 0,0019$	0,1268 $\pm 0,0012$	0,0881 $\pm 0,0004$	4,9 $\pm 0,1$	92 $\pm 2$	1248 $\pm 18$	0,964
MgO-C:AE 3:1	0,6517 $\pm 0,0002$	0,1662 $\pm 0,0015$	0,0923 $\pm 0,0009$	0,0662 $\pm 0,0003$	4,5 $\pm 0,1$	80 $\pm 1$	1158 $\pm 14$	0,944
MgO-C:AE 7:1	0,6387 $\pm 0,00008$	0,1702 $\pm 0,0006$	0,0927 $\pm 0,0004$	0,0704 $\pm 0,0001$	4,5 $\pm 0,0$	83 $\pm 0,6$	1144 $\pm 6$	0,993

Fonte: Autor, 2020

Comparando os valores da Tabela 20 observa-se que a composição MgO-V:AE 3:1 apresentou a menor relaxação de tensão (maior  $\sigma_{\infty}/\sigma_0$ ), enquanto as outras composições apresentaram resultados similares. Com relação ao mecanismo da relaxação (par " $A_i$  e  $\tau_i$ "), observa-se também similaridade no comportamento entre

todas as composições, mais precisamente, 50% da tensão perdida ocorre instantaneamente ( $A_1$  e  $\tau_1$ ), sendo esta perda associada a quebra da interação carga-carga (negro de fumo) e ao rompimento de ligações cruzadas e/ou cadeias de borracha devido ao alongamento aplicado de 100%; aproximadamente 30% ocorre no tempo  $\tau_2$  e 20% no tempo  $\tau_3$ , sendo esses processos associados ao desentrelaçamento e movimento das cadeias poliméricas. Deste modo, pode-se inferir que o mecanismo de relaxação foi o mesmo para as composições, diferenciando-se somente pela intensidade.

#### 6.4 Análise termogravimétrica

A Tabela 21 apresenta as temperaturas de início de degradação ( $T_{5\%}$ ) e onde a velocidade de degradação é máxima ( $T_{max}$ ) das composições de NBR contendo MgO-V, MgO-C e ZnO como ativador. Observa-se novamente que as composições de NBR vulcanizadas tendo o MgO-C ativador apresentam maior estabilidade térmica que a composição com ZnO, e que a composição feita com MgO-V apresentou o mesmo comportamento da composição feita com o óxido comercial.

Tabela 21 – Temperatura de início de degradação ( $T_{5\%}$ ) e Temperatura onde velocidade de degradação é máxima ( $T_{max}$ )

<b>Composição</b>	<b><math>T_{5\%}</math> (°C)</b>	<b><math>T_{max}</math> (°C)</b>
MgO-V:AE 3:1	384	467
ZnO:AE 3:1	372	468
MgO-C:AE 3:1	385	470
MgO-C:AE 7:1	381	467

Fonte: Autor, 2020.

## 6.5 Conclusões Parciais

Foi possível verificar que é viável a substituição do ZnO por MgO, comercial e sintetizado por rota verde. As composições apresentaram propriedades mecânicas similares com algumas vantagens para o uso do MgO, em especial o MgO-V que apresentou maior retenção de torque. Novamente, foi verificado maior estabilidade térmica para as composições de NBR vulcanizadas na presença do MgO.

De um modo em geral, o MgO-V mostrou maior capacidade ativadora que o comercial, já que os seus resultaram se assemelharam mais a composição com 7phr do que a 3 phr, o que foi atribuído ao menor tamanho de partícula.

## CONCLUSÕES

Os resultados apresentados na presente dissertação mostram que:

- É viável o uso do MgO-V como ativador no processo de vulcanização da borracha NBR em substituição ao ZnO.
- Foi possível produzir MgO-V a partir do extrato de chá verde, no entanto, nem todas partículas apresentaram tamanho nanométrico. O extrato de chá verde apresentou alto teor de polifenóis, sendo eficiente no processo de síntese do óxido. Alguns parâmetros da síntese foram estudados com a finalidade de aperfeiçoar o processo, e foi visto que a quantidade de solvente na precipitação e a temperatura de calcinação podem afetar o rendimento e o tamanho das partículas. As melhores condições de sínteses foram referentes a síntese 4: 5 horas de reação; 600mL de álcool isopropílico, temperatura de calcinação de 600°C. Além disso, os resultados obtidos na caracterização do óxido confirmaram a obtenção do óxido de magnésio na fase cristalina cúbica.
- O estudo realizado com o MgO comercial no processo de vulcanização da borracha NBR mostrou que provavelmente este óxido não segue o mesmo mecanismo que o ZnO comercial, já que houveram diferenças nas propriedades reométricas e nos parâmetros cinéticos. No entanto essas diferenças não afetaram a rede tridimensional formada, já que as composições apresentaram a mesma tendência de ligações cruzadas, além de melhor estabilidade térmica. Além disso, os resultados obtidos foram, de certo modo, mais promissores que os apresentados na literatura para a borracha natural. Estatisticamente o teor de MgO pode afetar as algumas propriedades reométricas e os parâmetros cinéticos.
- A composição de NBR vulcanizada na presença de MgO-V apresentou resultados promissores quando comparada as composições vulcanizadas com MgO comercial, inclusive apresentando vantagens no que tange a redução da quantidade e maior retenção de torque, além de ter apresentado menor relaxação de tensão.

## REFERÊNCIAS

ABDALLAH, Y.; OLAITAN, S.; ABDELAZEZ, A.; ZHANG, M.; HONG, X.; IBRAHIM, E.; HOSSAIN, A.; FOUAD, H; BIN L. B.; CHEN J., The Green Synthesis of MgO Nano-Flowers Using *Rosmarinus officinalis* L. (Rosemary) and the Antibacterial Activities against *Xanthomonas oryzae* pv. *Oryzae*, *BioMed Research International* v.8, p 1-8, 2019.

ADAMS, C.F.; BARBANTE, C., Nanoscience, nanotechnology and spectrometry, *Spectrochimica Acta*, Part B, v.86, p. 3–13, 2013.

ALLAHBAKHSH, A.; MAZINANI, S.; KALAEI R.M.; SHARIF F., Cure kinetics and chemorheology of EPDM/graphene oxide nanocomposites, *Thermochimica Acta*, v. 563, p. 22– 32, 2013.

BARLOW, F.W. *Rubber Compounding: Principles, Methods and Technics*. n.20. Universidade de Michigan: M. Dekker. 2007.

BASUIK, V. A.; BASUIK E.V. *Green Processes for Nanotechnology - From Inorganic to Bioinspired Nanomaterials*. [S.I.]. Springer, 2015.

BODAR, C. W., PRONK, M. E., & SIJM, D. T. The European Union risk assessment on zinc and zinc compounds: the process and the facts. *Integrated Environmental Assessment and Management: An International Journal*, v.1, n.(4), p.301-319, 2005.

CABRERA C.; ARTACHO R.; GIMÉNEZ R. Beneficial effects of green tea--a review, *Journal of the American College of Nutrition*, v. 25(2), p. 79-99, 2006.

CARVALHO, S. S. F.; CARVALHO, N. M. F. Dye degradation by green heterogeneous Fenton catalysts prepared in presence of *Camellia sinensis*., *Journal of Environmental Management*, v. 187, p. 82-88, 2017.

CHAPMAN A, JOHNSON T. The Role of Zinc in the Vulcanization of Styrene-Butadiene Rubbers. *Kautschuk und Gummi Kunststoffe*, v. 58(7-8), p. 358-361, 2005.

CHAPMAN, A.V. *Safe Rubber Chemicals: Reduction of Zinc Levels in Rubber Compounds*. [S.I.]: TARRC/MRPRA, 1997

CORAN, A. Y. Chemistry of the vulcanization and protection of elastomers: A review of the achievements. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 87, n. 1, p. 24-30, 2003.

CORAN, A.Y. Vulcanization. Part VI. A model and treatment for scorch delay kinetics. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 37 p. 689, 1964.

CORAN, A.Y. *Vulcanization*. In: MARK, James E.; ERMAN, Burak; EIRICH, F. R. *Science and technology of rubber*. 3.ed. San Diego: Academic Press, 2005. p 321-366.

DAS B.; MOUMITA S.; GHOSH S.; KHAN M. I.; P., DASH JAYABALAN I.R.; TRIPATHY S.K.; MISHRA A.; BALASUBRAMANIANA. Biosynthesis of magnesium oxide (MgO) nanoflakes by using leaf extract of *Bauhinia purpurea* and evaluation of its antibacterial property against *Staphylococcus aureus*. *Materials Science & Engineering C*, v. 9, p. 436–444, 2018.

DOBRUCKA R., Synthesis of MgO Nanoparticles Using *Artemisia abrotanum* Herba Extract and Their Antioxidant and Photocatalytic Properties. *Iranian Journal of Science and Technology, Transactions A: Science*, v. 42( 2), p. 547–555, 2016.

DWIVEDI, A.D.; GOPAL, K. Biosynthesis of silver and gold nanoparticles using *Chenopodium album* leaf extract. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.369, p.27–33, 2010.

ESSIEN, E.R.; ATASIE, V.N.; OYEBANJI, T.O.; NWUDE D.O. Biomimetic synthesis of magnesium oxide nanoparticles using *Chromolaena odorata* (L.) leaf extract, *Chemical Papers*, v 74, n.1, p.1-9, 2020.

EUBANK R. W. Calcination Studies of Magnesium Oxides. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 34, n. 8, 1951.

FLORY, P. J.. Principles of polymer chemistry. Ithaca: Cornell University, 1953.

FREUND F; SPERLING V., Magnesium oxide defect structure of hexagonal symmetry. *Materials Research Bulletin*, v. 11, n. 6, pp. 621-630, 1976.

GHOREISHY, M.H.R. A state-of-the-art review on the mathematical modeling and computer simulation of rubber vulcanization process. *Iranian Polymer Journal*, v. 25, p. 89–109, 2016.

GUZMÁN, M.; REYES, G.; AGULLÓ, N.; BORRÓS, S. Synthesis of Zn/Mg Oxide Nanoparticles and Its Influence on Sulfur Vulcanization. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 119, p, 2048–2057, 2011.

GUZMÁN, M.; VEGA, B.; AGULLÓ, N.; GIESE, U.; BORRÓS, S. Zinc oxide versus magnesium oxide revisited. Part 1. *Rubber Chemistry And Technology*, v. 85, n. 1, pp. 38–55, 2012a

GUZMÁN, M.; VEGA, B.; AGULLÓ; borrós, s. Zinc oxide versus magnesium oxide revisited. Part 2. *Rubber Chemistry And Technology*, v. 85, n. 1, pp. 56–67, 2012b

HAO, Y.; SHAO X.; LIU T.; LI B.; NIE, S. Porous MgO material with ultrahigh surface area as the matrix for phase change composite, *Thermochimica Acta*, v. 604, p. 45–51, 2015.

HEIDEMAN,G.; NOORDERMEER, J. W.M .; DATTA, R. N. Zinc Loaded Clay as Activator in Sulfur Vulcanization: A New Route for Zinc Oxide Reduction in Rubber Compounds. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 77, n. 2, p. 336-355, 2004.

HEIDEMAN,G.; NOORDERMEER, J. W.M .; DATTA, R. N.; BAARLE, B. V Various Ways to Reduce Zinc Oxide Levels in S-SBR Rubber Compounds. *Macromolecular Symposia*, v. 245–246, p. 657–667, 2006.

HELALY, F.M.; SABBAGH, S.H. El.; KINAWY, O.S. El.; SAWY, S.M. El. Effect of synthesized zinc stearate on the properties of natural rubber vulcanizates in the absence and presence of some fillers, *Materials and Design*, v. 32, p. 2835–2843, 2011.

HOFMANN, W., *Rubber Technology Handbook*, Hanser, New York, 1989.

HOSSEINI, S. M.; KASHANI M.R. Catalytic and networking effects of carbon black on the kinetics and conversion of sulfur vulcanization in styrene butadiene rubber ,*Soft Matter*, v. 14, p. 9194—9208, 2018.

HWANG, W. G.; WEI, K. H.; WU, C. M. Mechanical, thermal, and barrier properties of NBR/organosilicate nanocomposites, *Polymer Engineering and Science*, n. 44, n.11, p. 2117–212, 2004.

ISAYEV, A.I., *Injection Moulding of Rubber Compounds in 'Injection and Compression Moulding Fundamentals*, Marcel Dekker, New York, 1987.

JEEVANANDAM J.; CHAN Y. S.; DANQUAH M.K., Biosynthesis and characterization of MgO nanoparticles from plant extracts via induced molecular nucleation, *New J. Chem.*, v. 41, p. 2800—2814, 2017.

JHANSI K.; JAYARAMBABU N.; REDDY K. P.; REDDY N.R.;SUVARNA R.P.; KVENKATESWARA R. K.; KUMAR R. V.;RAJENDAR V., Biosynthesis of MgO nanoparticles using mushroom extract: effect on peanut (*Arachis hypogaea* L.) seed germination, *3 Biotech*, V. 7:p. 263, 2017.

KARRABI, M.; MOGAMMDIAN-GEZAZ, S. The effects of carbon-based interactions on the linear and non-linear viscoelasticity of uncured and cured SBR compounds. *Iranian Polymer Journal*, v. 20(1), p. 15-27, 2011.

KAUR ,S.; SINGH, J.; RAWAT, R; KUMAR, S.; KAUR H.; RAO K.V. A smart LPG sensor based on chemo-bio synthesized MgO nanostructure, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v.29, n.14, p. 11679-11687, 2018.

KIM, IJ.; KIM, WS.; LEE, DH.; Kim, W.; BAE, JW. Effect of Nano Zinc Oxide on the Cure Characteristics and Mechanical Properties of the Silica-Filled Natural Rubber/Butadiene Rubber Compounds, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 117, p. 1535–1543, 2010.

KUMAR M.; MEHTA A.; MISHRA A.; SINGH J.; RAWAT M.; BASU S. Biosynthesis of Tin Oxide Nanoparticles using Psidium Guajava Leave Extract for Photocatalytic Dye Degradation under Sunlight, *Materials Letters*, v. 215, p. 121-124, 2018.

LAWANDY, S. N.; HALIM, S. F. Effect of vulcanizing system on the crosslink density of nitrile rubber compounds, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 96, n. 6, p. 2440-2445, 2005.

LEE, S.; PAWLOWSKI, H.; CORAN, A. Y. Method for estimating the chemical crosslink densities of cured natural rubber and styrene-butadiene rubber. *Rubber Chemistry Technology*, v.67, p.854-864, 1994.

LEROY, E.; SOUID, A.; SARDA, A.; DETERRE R. . Knowledge based approach for elastomer cure kinetic parameters estimation. *Polymer Testing*, v. 31, p. 9-14, 2013.

LIN Y-S.; TSAI Y-J.; TSAY J-S.; LIN J-K. Factors affecting the levels of tea polyphenols and caffeine in tea leaves, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.51(7), p.1864-73,2003.

LOGOTHETIDIS S. (ed) *Nanostructured materials and their applications. NanoScience and Technology*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2012.

MANIKANDAN V.; VELMURUGAN P.; PARK J.; CHANG W.; Park Y.; JAYANTHI P.; CHO M.; OH B. Green synthesis of silver oxide nanoparticles and its antibacterial activity against dental pathogens, *3 Biotech* v. 72, p. 1-9, 2017.

MARK, James E.; ERMAN, Burak; EIRICH, F. R. Science and technology of rubber. 4.ed. San Diego: Academic Press, Elsevier, 2013.

MESHKANI F. REZAE M. Facile synthesis of nanocrystalline magnesium oxide with high surface area, *Powder Technology*, v. 196, p 85–88, 2009.

MORESCO, S.; GIOVANELA, M.; CARLI, L.N.; CRESPO, J.S. Development of passenger tire treads: reduction in zinc content and utilization of a bio-based lubricant, *Journal of Cleaner Production*, v. 117, p. 199-206, 2016.

MORREL, P.R.; PATEL, M.; SKINNER, A.R., Accelerated thermal ageing studies on nitrile rubber O-rings, *Polymer Testing*, v. 22, p.651–656, 2003.

MOSTONI, S.; MILANA, P.; DI CREDICO, B.; D'ARIENZO, M.; SCOTTI, R. Zinc-Based Curing Activators: New Trends for Reducing Zinc Content in Rubber Vulcanization Process. *Catalysts*, v. 9 n. (8), p. 664, 2019.

NAKAMURA T.; SILVA, F.; SILVA, D.; SOYZA M.; MOYA H. Determinação da atividade antioxidante e do teor total de polifenol em amostras de chá de ervas comercializadas em sachets., *ABCS Health Sciences*. 2013; v. 38, n. 1, p.8-16, 2013.

OLIVEIRA, I. T. D., PACHECO; E. B. A. V., VISCONTE, L. L. Y.; OLIVEIRA, M. R. L.; RUBINGER, M. M. M.. Efeito de um novo acelerador de vulcanização nas propriedades reométricas de composições de borracha nitrílica com diferentes teores de NA, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 20(Especial), p. 366-370, 2010

PAPAUTSKY, D. Borracha: recuperação e regeneração. *Borracha Atual*, São Paulo, n. 46, p. 43-50, 2003.

PECHURAI, W.; SAHAKARO, K.; NAKASON, C. Influence of phenolic curative on crosslink density and other related properties of dynamically cured NR/HDPE blends, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 113, p. 1232-1240, 2009.

PRZYBYSZEWSKA, M.; ZABORSKI, M.; JAKUBOWSKI, B.; ZAWADIAK, J. Zinc Chelates as New Activators for Sulphur Vulcanization of Acrylonitrile-Butadiene Elastomer, *Polymer Letters*, v.3, n.4, p. 256–266, 2009

RAM.AN C.V., The vibrations of the MgO crystal structure and its infra-red absorption spectrum-Part IV Evaluation of its specific heat, *Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Section A*, v.54. n. 5, p.244-253, 1961.

ROCHA E. B. D.; LINHARES F. N.; GABRIEL C. F. S.; DE SOUSA A. M. F.; FURTADO C. R. G. Stress relaxation of nitrile rubber composites filled with a hybrid metakaolin/carbon black filler under tensile and compressive forces, *Applied Clay Science.*, v.151, p. 181-188, 2018.

RODGERS, B., Rubber. *Compounding: Chemistry and Applications*. New York: Marcel Dekker, 2004.

ROY, K.; ALAM, MN.; MANDAL, SK.; DEBNATH, SC. Preparation of zinc-oxide-free natural rubber nanocomposites using nanostructured magnesium oxide as cure activator, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 42705, p.1 -7, 2015.

SAHOO, S.; MAITI, M.; GANGULY, A.; GEORGE J.J.; BHOWMICK, A. K. 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, 2007.

SENTHILKUMAR S.R.; SIVAKUMAR, T. Green tea (camellia sinensis) mediated synthesis of zinc oxide (zno) nanoparticles and studies on their antimicrobial activities, *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, v. 6, p. 461-465, 2014.

SHINY, P.; RANI, J. Low Temperature Curing of NBR for Property Improvement, *Journal of Elastomers & Plastics*, v. 38, n. 3, p.199, 2006.

SILVA, L. P; BONATTO, C. C; PEREIRA, Flávio D.; SILVA, L.D.; ALBERNAZ, V.L; POLEZ, V.L. Nanotecnologia verde para síntese de nanopartículas metálicas. In: SOCOLL, C. R.; RESENDE, R. R.; FRANÇA, R. L. *Biotecnologia Aplicada à Agro & Indústria*. Vol. 4. São Paulo: Blucher, 2017. p. 967 -1012.

SINGLETON, V.L.; ROSSI JR, J.A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents, *American Journal of Enology and Viticulture*, v. 16, n. 1, p. 144-158, 1965.

SIRQUEIRA, A. S.; SOARES, B. G. O efeito do EPDM modificado com grupos mercapto ou tioacetato na cinética de vulcanização de misturas NR/EPDM. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 16, p. 299-304, 2006.

SMITH, W.F.; HASHEMI, J. *Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais*. 5. Ed. Porto Alegre: AMGH, 2012.

SURESH J.; PRADHEESH G.; ALEXRAMANI V.; SUNDRARAJAN M.; HONG S. I., Green synthesis and characterization of hexagonal shaped MgO nanoparticles using insulin plant (*Costus pictus* D. Don) leave extract and its antimicrobial as well as anticancer activity, *Advanced Powder Technology*, v. 29, n. 7, p. 1685-1694, Jul. 2018

TIELEMANS, M.; ROOSE, P. Study of the rheology of aqueous radiation curable polyurethane dispersions modified with associative thickeners, *Progress in Organic Coatings*, v. 63, n. 2, p. 182-188, 2008.

UMARALIKHAN, L.; JAFFAR M.J.M.; Green Synthesis of MgO Nanoparticles and it Antibacterial Activity, *Iranian Journal of Science and Technology Transaction A :Sciences*, v. 42, p. 477–485, 2018.

Y. FUKAHORI, Carbon black reinforcement of rubber (1): General rules of reinforcement - Polymer Engineering Design (2-9-7 Sanda-machi, Hachioji, 193-0832, Japan) , *Nippon Gomu Kyokaishi*, v. 76 n.12, p.460-465, 2003.

ZANCHET, A.; DEMORI, R.; SOUSA, F.D.B. de.; ORNAGHI JR, H.L.; SCHIAVO, L.S.A.; SCURACCHIO, C.H. Sugar cane as an alternative green activator to conventional vulcanization additives in natural rubber compounds: Thermal degradation study, *Journal of Cleaner Production*, v. 207, p. 248-260, 2019.

ZANCHET, A.; SOUSA, F.D.B. de; CRESPO, J.S.; SCURACCHIO, C.H. Activator from sugar cane as a green alternative to conventional vulcanization additives, *Journal of Cleaner Production*, v. 174, p. 437- 446, 2018.

ZHOU, J.; YANG, S.; YU, J. Facile fabrication of mesoporous MgO microspheres and their enhanced adsorption performance for phosphate from aqueous solutions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.379, n. 1–3, p. 102-108, 2011 .