



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Arianne Aparecida da Silva

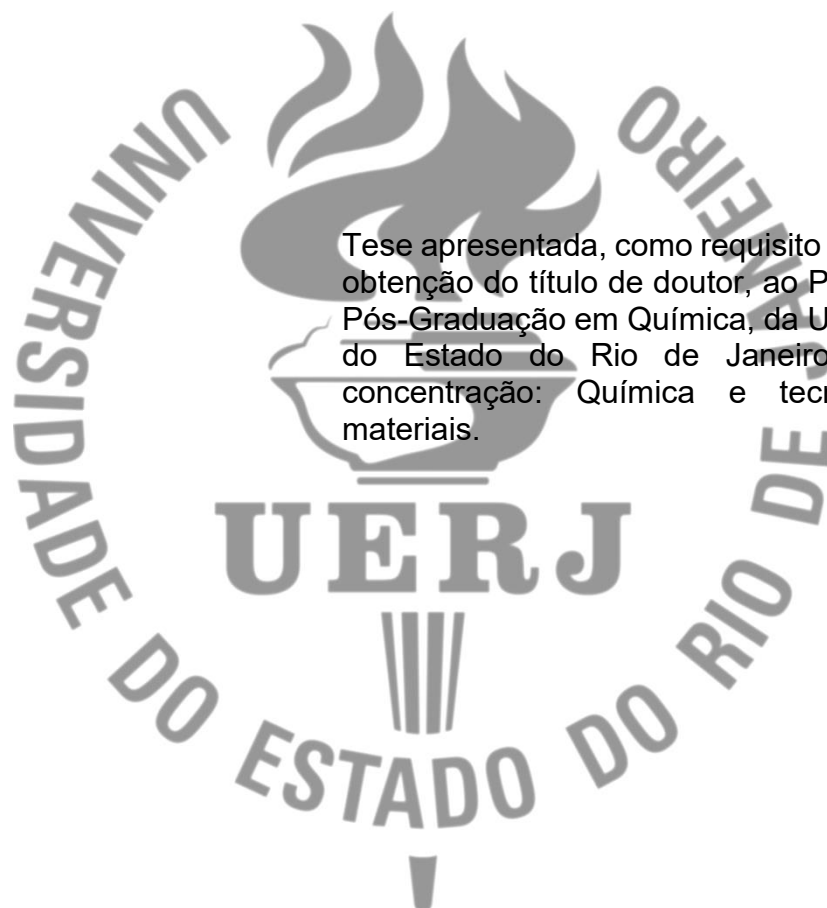
**Materiais à base de magnésio sintetizados em presença de extratos
de plantas para aplicação em vulcanização de borrachas nitrílicas**

Rio de Janeiro

2024

Arianne Aparecida da Silva

**Materiais à base de magnésio sintetizados em presença de extratos de plantas
para aplicação em vulcanização de borrachas nitrílicas**



Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Química e tecnologia de materiais.

Orientadoras: Prof^a. Dra. Cristina Russi Guimarães Furtado

Prof^a. Dra. Nakédia Maysa Freitas Carvalho

Prof^a. Dra. Ana Maria Furtado de Sousa

Rio de Janeiro

2024

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

S586 Silva, Arianne Aparecida da.

Materiais à base de magnésio sintetizados em presença de extratos de plantas para aplicação em vulcanização de borrachas nitrílicas. – 2024.
145 f.

Orientador (a): Cristina Russi Guimarães Furtado
Nakédia Maysa Freitas Carvalho
Ana Maria Furtado de Sousa

Tese (Doutorado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
Instituto de Química.

1. Óxido de magnésio – Teses. 2. Plantas – Teses. 3. Borracha nitrílica – Teses. 4. Vulcanização - Teses. I. Furtado, Cristina Russi Guimarães. II. Carvalho, Nakédia Maysa Freitas. III. Sousa, Ana Maria Furtado de. IV. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. V. Título.

CDU 678.7

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

Assinatura

25/03/2025

Data

Arianne Aparecida da Silva

Materiais à base de magnésio sintetizados em presença de extratos de plantas para aplicação em vulcanização de borrachas nitrílicas

Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Química e tecnologia de materiais.

Aprovada em 6 de dezembro de 2024.

Banca examinadora:

Documento assinado digitalmente
 **CRISTINA RUSSI GUIMARAES FURTADO**
Data: 10/02/2025 22:06:18-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a. Dr^a. Cristina Russi Guimarães Furtado (Orientadora)
Instituto de Química – UERJ

Documento assinado digitalmente
 **NAKEDIA MAYSA FREITAS CARVALHO**
Data: 11/02/2025 14:36:30-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a. Dr^a. Nakédia Maysa Freitas Carvalho (Orientadora)
Instituto de Química – UERJ

Documento assinado digitalmente
 **ANA MARIA FURTADO DE SOUSA**
Data: 11/02/2025 15:47:53-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a. Dr^a. Ana Maria Furtado de Sousa (Orientadora)
Instituto de Química – UERJ

Documento assinado digitalmente
 **ALEX DA SILVA SIRQUEIRA**
Data: 11/02/2025 20:31:59-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Alex da Silva Sirqueira
Faculdade de Ciências Exatas e Engenharias - UERJ

Documento assinado digitalmente
 **LUCIANA DA CUNHA COSTA**
Data: 13/02/2025 09:50:10-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a. Dr^a. Luciana da Cunha Costa
Faculdade de Ciências Biológicas e Saúde – UERJ

Documento assinado digitalmente
 **MARCELO MACIEL PEREIRA**
Data: 18/02/2025 07:52:13-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Marcelo Maciel Pereira
Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ

Documento assinado digitalmente
 **LUCIANA RIBEIRO HONORATO**
Data: 20/02/2025 08:28:54-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr^a. Luciana Ribeiro Honorato
Universidade Federal Fluminense (UFF)

Rio de Janeiro

2024

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Fátima e Geraldo pois nunca mediram esforços para que eu pudesse ter todas as oportunidades necessárias de crescimento intelectual e pessoal. E aos meus familiares e amigos que sempre me apoiaram.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente eu agradeço a Deus, pois sem ele nada eu seria. Com sua infinita graça me guiando e dando forças para completar por longo desse caminho. Gostaria de agradecer também a minha mãezinha do céu, Nossa Senhora Aparecida, por sempre interceder junto a mim perante a Deus.

Aos meus pais, Fátima e Geraldo, seus esforços foram cruciais para eu conseguir chegar até aqui. Aos meus irmãos, Gabriela e Anderson, pelos incentivos, e em especial minha irmã pelos conselhos e apoio incondicional. Aos meus sobrinhos, Gustavo e Beatriz, pelo carinho e por alegrar a minha vida. A minha prima Marianna e a tia Marlene Aparecida pela torcida constante. Aos meus familiares e amigos pelas orações, apoio e compreensão por conta das minhas ausências.

As professoras Cristina Russi Guimarães, Nakédia M. F. Carvalho e Ana Maria Furtado de Sousa pela orientação e coorientação, incentivo, confiança, dedicação e paciência. Seus conhecimentos e experiências foram essenciais para a execução desse trabalho.

Aos meus amigos da pós, Ana Paula Nazar, Thiago Correia e Kelly Fernandes pelo apoio, torcida e ajuda. Aos membros dos grupos MMATS (Materiais Multicomponentes com foco em Aplicações Técnicas e Sustentáveis) e GCAS (Grupo de Catálise Ambiental e Sustentabilidade Energética) pelo apoio e por toda ajuda com análises e conhecimentos compartilhados.

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

Nada na vida deve ser temido, somente compreendido. Agora é hora de compreender mais para temer menos." "Seja menos curioso sobre as pessoas e mais curioso sobre ideias.
Marie Curie

RESUMO

SILVA, Arianne A. *Materiais à base de magnésio sintetizados em presença de extratos de plantas para aplicação em vulcanização de borrachas nitrílicas*. 2024. 145 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

Esse trabalho visa avaliar comparativamente o potencial de ativadores a base de magnésio (G-MgO e Mg^{2+} -P) sintetizados na presença de extrato de folhas de colônia na vulcanização de borrachas nitrílicas, NBR, em substituição ao usual ativador ZnO. Os compostos G-MgO e Mg^{2+} -P foram sintetizados com a assistência do extrato hidroalcoólico de folhas de colônia (*Alpinia Zerumbet*). Os compostos foram caracterizados por Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), difração de raios-X (DRX), análise termogravimétrica (TG e DTG), microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS), microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (SEM-FEG) e determinação da distribuição de tamanho de partículas por espalhamento dinâmico de luz (DSL). O Mg-O verde (G-MgO) apresentou a estrutura cristalina cúbica com diâmetro médio do cristalito na faixa de 8 nm e partículas nanométricas em torno de 51 nm. O Mg^{2+} -P apresentou bandas características da formação do complexo de magnésio(II) com polifenóis, de estrutura amorfa e partículas aglomeradas sem forma definida. Para estudar a viabilidade técnica do uso dos compostos de magnésio verdes como ativadores na vulcanização da NBR, em substituição ao ZnO, foram preparadas as composições NBR-33%-GMgO, NBR-33% Mg^{2+} -P e NBR-33%-ZnO. A avaliação dos materiais foi estudada com relação às propriedades reométricas, densidade de ligações cruzadas (DLC), cinética de vulcanização, propriedades mecânicas, estabilidade térmica e envelhecimento termo-oxidativo. Foi observado que as composições contendo os compostos de Mg apresentaram o processo de vulcanização diferente das composições com ZnO. Esse comportamento foi mais evidenciado no estudo cinético com o “modelo livre”. As composições com G-MgO apresentaram maior densidade de ligações cruzadas e melhor estabilidade térmica, enquanto que as composições com Mg^{2+} -P apresentaram comportamento semelhante às com ZnO. Quanto às propriedades mecânicas, as composições com G-MgO e Mg^{2+} -P apresentaram resultados promissores, principalmente com menores valores de relaxação de tensão. Foi realizado um estudo para comparar o desempenho das composições com NBR com 45% e 33% de acrilonitrila (ACN) contendo G-MgO e ZnO como ativadores. As comparações foram feitas em relação às propriedades reométricas, DLC, cinética de vulcanização, propriedades mecânicas, estabilidade térmica e envelhecimento termo-oxidativo. Neste caso, foi observado que as composições com G-MgO não sofreram mudanças significativas com os diferentes teores de ACN, porém, nas composições contendo ZnO, as propriedades reométricas e a cinética de vulcanização apresentaram mudanças no sistema de vulcanização na composição NBR-45%-ZnO, tornando o G-MgO um ativador mais atraente para vulcanizar NBR contendo maior teor de acrilonitrila. Um outro estudo foi realizado utilizando FTIR para entender a diferença do mecanismo de vulcanização do MgO *versus* ZnO, onde foi possível observar que a interação do óxido de magnésio com os componentes do sistema de vulcanização é diferente da interação do óxido de zinco, principalmente na formação dos estearatos de magnésio e zinco, sugerindo que os mecanismos de vulcanização são influenciados pelos ativadores empregados.

Palavras-chave: óxido de magnésio; extrato de plantas; ativador; borracha nitrílica; vulcanização

ABSTRACT

SILVA, Arianne A. *Materiais à base de magnésio sintetizado sem presença de extratos de plantas para aplicação em vulcanização de borrachas nitrílicas*. 2024. 145 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

This work aims to comparatively evaluate the potential of magnesium-based activators (G-MgO and Mg^{2+} -P) synthesized in the assistance of colony leaf extract in the vulcanization of nitrile rubbers, NBR, as a substitute for the usual activator ZnO. The compounds, G-MgO and Mg^{2+} -P, were synthesized with the assistance of the hydroalcoholic extract of colony leaves (*Alpinia Zerumbet*). The compounds were characterized by Fourier Transform Infrared Absorption Spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TG and DTG), scanning electron microscopy with energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS), high resolution scanning electron microscopy (SEM-FEG) and determination of particle size distribution by dynamic light scattering (DSL). The green Mg-O (G-MgO) presented the cubic crystalline structure, average crystallite diameter in the range of 8 nm and nanometric particles around 51 nm. Mg^{2+} -P showed bands characteristic of the formation of the magnesium(II)-polyphenol complex, amorphous structure and agglomerated particles with no defined shape. In order to study the technical feasibility of using green magnesium compounds as activators in the vulcanization of NBR, replacing ZnO, compositions NBR-33%-GMgO, NBR-33% Mg^{2+} -P and NBR-33%-ZnO were prepared. Comparisons were made with regard to rheometric properties, density of cross-links (DLC), vulcanization kinetics, mechanical properties, thermal stability and thermo-oxidative aging. It was observed that the compositions containing Mg compounds showed a different vulcanization process to those containing ZnO. This behavior was more evident in the kinetic study with the “free model”. The compositions with G-MgO showed a higher density of cross-links and higher thermal stability, while the compositions with Mg^{2+} -P showed similar behavior to those with ZnO. As for mechanical properties, the compositions with G-MgO and Mg^{2+} -P showed promising results, especially with lower stress relaxation values. A study was carried out to compare the performance of NBR compositions with 45% and 33% acrylonitrile (ACN) containing G-MgO and ZnO as activators. Comparisons were made with regard to rheometric properties, DLC, vulcanization kinetics, mechanical properties, thermal stability and thermo-oxidative aging. In this case, it was observed that the compositions with G-MgO did not undergo significant changes with the different ACN contents, however, in the compositions containing ZnO, the rheometric properties and vulcanization kinetics showed changes in the vulcanization system in the NBR-45%-ZnO composition, making G-MgO a more attractive activator for vulcanizing NBR containing a higher acrylonitrile content. Another study was carried out using FTIR to understand the difference in the vulcanization mechanism of MgO versus ZnO, where it was possible to observe that the interaction of magnesium oxide with the components of the vulcanization system is different from that of zinc oxide, especially in the formation of magnesium and zinc stearates, suggesting that the vulcanization mechanisms are influenced by the activators used.

Keywords: magnesium oxide; plant extract; activator; nitrile rubber; vulcanization

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -Estrutura proposta para a NBR.....	21
Figura 2 -Formação de ligações cruzadas.....	25
Figura 3 -Esquema de reação para a vulcanização de borrachas.....	26
Figura 4 -Exemplo de proposta de mecanismo com ZnO como ativador e CBS como acelerador.....	27
Figura 5 -Mecanismos: a) Ativação com TBBS e ZnO para formação da espécie sulfurante ativa. b) Formação de ligação cruzada para sistema de ativação de sulfinamida e ZnO.....	28
Figura 6 -Representação da estrutura cristalina do MgO: (A) arranjo octaédrico do magnésio com seis grupos oxo; (B) estrutura cristalina de face centrada; (C) Retículo cristalino.....	31
Figura 7 -Estruturas dos compostos identificados nas folhas de colônia.....	35
Figura 8 -Etapas da síntese do MgONPs por extrato de plantas.....	36
Figura 9 -Esquema da formação das nanopartículas de MgO: i) complexação; ii) formação de precursores de nanopartículas; iii) tratamento térmico e formação de MgO.....	38
Figura 10 -Difratogramas das amostras G-MgO e Mg ²⁺ -P.....	60
Figura 11 -Imagens de SEM-FEG do G-MgO obtido na região 1 nas magnificações: A)15.000X (1µm); B)40.000X (100 nm).....	62
Figura 12 -Imagens de SEM-FEG do G-MgO obtido na região 2 nas magnificações: A) 15.000X (1µm); B) 40.000X (100 nm) C) Histograma com a distribuição do diâmetro das partículas.....	62
Figura 13 -Fotomicrografias de MEV do Mg ²⁺ -P nas magnificações: A)50X (500 µm); B)300X50 µm).....	63
Figura 14 -Espectro EDS pontual das nanopartículas de MgO calcinado, G-MgO.....	64
Figura 15 -Espectro EDS pontual das material não calcinado, Mg ²⁺ -P.....	65
Figura 16 -Espectros de FTIR das amostras G-MgO, Mg ²⁺ -P e Colônia.....	66
Figura 17 -Curvas TG e DTG do material não-calcinado, Mg ²⁺ -P.....	68

Figura 18 -Curvas TG e DTG da amostra calcinada, G-MgO.....	69
Figura 19 -Distribuição de tamanho de partículas de MgO por intensidade (A), volume (B) e número (C).....	70
Figura 20 -Curvas reométricas das composições de NBR contendo: (A) G- MgO; (B) Mg ²⁺ -P e (C) ZnO (D) comparação dos três ativadores a 160 °C	72
Figura 21 -Curvas conversão versus tempo das amostras a 160 °C.....	75
Figura 22 -"Modelo livre" de: (A) G-MgO; (B) Mg ²⁺ -P; (C) ZnO.....	76
Figura 23 -Energia de ativação aparente em função da conversão ($\alpha = 0,10$ a 0,90) com base no "modelo livre" para: (A) G MgO; (B) Mg ²⁺ -P; (C) ZnO.....	77
Figura 24 -Perfil de degradação, curva TGA da composição da NBR-33%: G- MgO, Mg ²⁺ -P, ZnO.....	79
Figura 25 -Perfil de degradação, curva DTG da composição da NBR-33%: G- MgO, Mg ²⁺ -P, ZnO.....	80
Figura 26 -Curvas tensão versus deformação (corpo de prova referente a mediana).....	81
Figura 27 -Curvas de relaxação de tensão por tração das composições de NBR ativadas por G-MgO, Mg ²⁺ -P e ZnO.....	82
Figura 28 -Comparação da projeção média para (A) Dureza Shore A; (B) Tensão a deformação de 100%; (C) Tensão a deformação de 300%; (D) Resistência à tração; e (E) Alongamento na Ruptura.....	85
Figura 29 -Curvas reométricas a 160°C das composições de NBR contendo G- MgO e ZnO como ativador, nas borrachas com diferentes teores de ACN: (A) 45%; (B) 33%.....	87

Figura 30 -Curvas reométricas (A) NBR-45%: G-MgO; (B) NBR-33%: G-MgO (C) NBR-45%: ZnO; (D) NBR-33%: ZnO.....	89
Figura 31 -Curvas conversão versus tempo das amostras a 160°C para NBR's com diferentes teores de ACN: (A) 33% e (B) 45%.....	90
Figura 32 -Cinética "modelo livre" de: (A) NBR 45 – G-MgO; (B) NBR 33– G- MgO; (C) NBR 45 – -ZnO; (D) NBR 33 – ZnO.....	91
Figura 33 -Energia de ativação aparente em função da conversão ($\alpha = 0,10$ a 0,90) com base no método do “modelo livre” para: (A) NBR 33%- G MgO; (B) NBR 45% - G- MgO; (C) NBR 33% -ZnO; (D) NBR 45% - ZnO.....	92
Figura 34 - Curva DTG das composições de NBR com 33% e 45% teor de ACN, contendo G-MgO, e ZnO como ativador.....	94
Figura 35 -Curva TGA das composições de NBR com 33% e 45% teor de ACN, contendo G-MgO, e ZnO como ativador.....	94
Figura 36 -Curvas tensão versus deformação (corpo de prova referente a mediana) para as formulações de NBR com diferentes teores de ACN: (A) 33% e (B) 45%.....	96
Figura 37 -Curvas de relaxação de tensão por tração das composições de NBR's ativadas por G-MgO e ZnO com diferentes teores de ACN: (A) 33% e (B) 45%.....	97
Figura 38 -Comparação da projeção média para propriedades mecânicas das amostras não envelhecidas (N) e envelhecidas (E) para: para (A) Dureza Shore A; (B) Tensão a deformação de 100%; (C) Tensão a deformação de 300%; (D) Resistência à tração; e (E) Alongamento na Ruptura.....	100
Figura 39 -Espectros de FTIR das amostras AE, ZnO e ZnO + AE.....	102
Figura 40 -Espectros de FTIR das amostras AE, MgO e MgO + AE.....	103

Figura 41 -Espectros de FTIR das amostras ZnO + AE e MgO + AE.....	103
Figura 42 -Possível estrutura do estearato de zinco.....	106
Figura 43 -Possível estrutura do estearato de magnésio.....	106
Figura 44 -Espectros de FTIR das amostras, AE, ZnO, ZnO + AE, ZnO + AE + TBBS, ZnO + AE + TBBS + S8, nas faixas: (A) 4000 a 400 cm ⁻¹ (B) de 2000 a 400 cm ⁻¹	107
Figura 45 -Espectros de FTIR das amostras, AE, MgO, MgO + AE, MgO + AE + TBBS, MgO + AE + TBBS + S8, nas faixas: (A) 4000 A 400 cm ⁻¹ (B) de 2000 a 400 cm ⁻¹	108
Figura 46 -Estrutura do TBBS.....	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Relação das propriedades com o teor de ACN.....	17
Tabela 2 -	Aplicações de MgO de acordo com suas propriedades.....	31
Tabela 3 -	Formulação com MgO ASTM D3187.....	49
Tabela 4 -	Formulação com Mg^{2+}	49
Tabela 5 -	Formulação com ZnO ASTM D3187.....	49
Tabela 6 -	Formulação do estudo comparativo – Quantidade em phr.....	50
Tabela 7 -	Massa dos componentes seguindo a proporção usada na mistura padrão para a borracha para ZnO.....	56
Tabela 8 -	Massa dos componentes seguindo a proporção usada na mistura padrão para a borracha para MgO.....	56
Tabela 9 -	Identificação de fitoquímicos presentes no extrato hidroalcolico de .folhas de colônia.....	58
Tabela 10 -	Percentagem em peso e percentagem atômica de MgO calcinado, G-MgO.....	64
Tabela 11 -	Principais absorções observadas no espectro de Infravermelho das amostras de G-MgO, Mg^{2+} -P e Colônia.....	67
Tabela 12 -	Percentual de perda de massa obtida pelo TG das amostras Mg^{2+} -P e G-MgO.....	60
Tabela 13 -	Propriedades reométricas das composições a 160 °C.....	72
Tabela 14 -	Parâmetros cinéticos das composições de NBR contendo G-MgO, Mg^{2+} -P e ZnO como ativador.....	74
Tabela 15 -	Densidade de ligações cruzadas das composições de NBR contendo G-MgO, Mg^{2+} -P e ZnO como ativador.....	78
Tabela 16 -	Temperatura de início de degradação ($T_{5\%}$) e Temperatura onde velocidade de degradação é máxima ($T_{máx}$) das composições.....	80
Tabela 17 -	Comparação das propriedades mecânicas (média $\pm$ desvio médio).....	81
Tabela 18 -	Parâmetros do modelo de relaxação de tensão.....	83

Tabela 19 - Comparação da DLC e propriedades mecânicas das amostras não envelhecidas e envelhecidas.....	84
Tabela 20 - Propriedades reométricas das composições de NBR a 160 °C.....	87
Tabela 21 - Parâmetros cinéticos das composições das NBR's contendo G-MgO, e ZnO como ativador.....	89
Tabela 22 - Densidade de ligações cruzadas das composições de NBR com 33% e 45% teor de ACN, contendo G-MgO, e ZnO como ativador.....	93
Tabela 23 – Temperatura de início de degradação ($T_{5\%}$) e Temperatura onde velocidade de degradação é máxima ($T_{máx}$) das composições de NBR's..... .	94
Tabela 24 - Comparação das propriedades mecânicas das amostras NBR's (média $\pm$ desvio médio).....	95
Tabela 25 - Parâmetros do modelo de relaxação de tensão das NBR's.....	97
Tabela 26 - Comparação DLC propriedades mecânicas das amostras de NBR's não envelhecidas e envelhecidas.....	99
Tabela 27 - Principais absorções observadas no espectro de infravermelho das amostras.....	105
Tabela 28 - Principais absorções observadas no espectro de Infravermelho das amostras (TTBS, C(Zn), D(Zn), C(Mg) e D(Mg)).....	109

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACN	Acrilonitrila
AE	Ácido esteárico
CBS	N-ciclo-hexil-2-benzotiazol-sulfenamida
DLC	Densidade de ligações cruzadas
DLS	Espalhamento de luz dinâmico
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DRX	Difração de raios-X
DTG	Análise termogravimétrica derivada
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
FC	Folin-Ciocalteau
FT-IR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier
FTO	Óxido de estanho fluorado
G-MgO	Óxido de magnésio sintetizado por rota verde
MBT	2-mercaptobenzothiazol
MBTS	Dissulfeto de 2,2'-dibenzotiazol
MgO	Óxido de magnésio
MgONPs	Nanopartículas de óxido de magnésio
Mg ²⁺ -P	Complexo magnésio(II) e polifenóis, Mg ²⁺ (OH) _x —Polifenóis
NBR	Borrachas Nitrílicas
NF	Negro de fumo
NR	Borracha natural
phr	Partes por cem da borracha
RMN	Ressonância magnética nuclear

SBR	Borracha butadieno estireno
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	Análise termogravimétrica
TGA/DTG	Análises termogravimétricas
TMTD	Dissulfeto de tetrametil tiuram
UV-VIS	Espectroscopia eletrônica na região ultravioleta-visível
XNBR	Borracha nitrílica carboxilada
ZnO	Óxido de zinco

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	16
1	OBJETIVOS	19
1.1	Objetivo Geral	19
1.2	Objetivos Específicos	19
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1	Elastômeros	20
2.1.1	<u>Borracha Nitrílica</u>	20
2.1.1.1	Teor de acrilonitrila nas borrachas nitrílicas.....	22
2.2	Processo de Vulcanização	25
2.3	Mecanismos de vulcanização em presença de óxido de zinco	27
2.4	Alternativas para o ZnO no sistema da vulcanização	29
2.5	Óxido de magnésio	30
2.6	Produção de óxido de magnésio por rota verde	33
2.6.1	<u>Síntese de nanopartículas de óxidos metálicos em presença de extratos de plantas ricas em compostos fenólicos</u>	33
2.6.2	<u>Extrato da planta <i>Alpinia zerumbet</i> (Colônia)</u>	34
2.6.3	<u>Produção de nanopartículas de óxido de magnésio utilizando extratos de plantas</u>	35
2.7	Síntese de complexo metálico de compostos fenólicos	37
2.8	Materiais verdes usados na vulcanização de borrachas	39
3	MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1	Materiais	41
3.2	Equipamentos	42
3.3	Preparo e caracterização do extrato de colônia	43
3.3.1	<u>Coleta e preparo das folhas de colônia (<i>Alpinia zerumbet</i>)</u>	43
3.3.2	<u>Preparo do extrato hidroalcolico das folhas de colônia</u>	43
3.3.3	<u>Caracterização do extrato de colônia</u>	44
3.3.3.1	Análise de compostos polifenóis totais.....	44
3.3.3.2	Testes qualitativos.....	44
3.4	Síntese de G-MgO e Mg²⁺-P assistida por extrato de colônia	45
3.5	Caracterização de G-MgO e Mg²⁺-P	46
3.5.1	<u>Difração de raios-X</u>	46
3.5.2	<u>Espectroscopia na região do infravermelho com transformada por Fourier (FTIR)</u>	46
3.5.3	<u>Análises termogravimétricas (TGA/DTG)</u>	47
3.5.4	<u>Microscopia de varredura de alta resolução (usando canhão de emissão de campo) (SEM-FEG)</u>	47
3.5.5	<u>Microscopia eletrônica de varredura (SEM) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)</u>	47
3.5.6	<u>Determinação do tamanho médio de partícula</u>	48
3.6	Preparo das composições de borracha nitrílica	48
3.6.1	<u>Preparo das formulações – Parte 1</u>	48
3.6.2	<u>Preparo das formulações – Parte 2</u>	50

3.6.3	<u>Propriedades reométricas e estudo cinético da vulcanização</u>	51
3.6.4	<u>Densidade de ligações cruzadas pelo método do inchamento no equilíbrio</u>	53
3.6.5	<u>Análise termogravimétrica</u>	54
3.6.6	<u>Tensão versus deformação</u>	54
3.6.7	<u>Dureza</u>	54
3.6.8	<u>Relaxação de tensão por tração</u>	55
3.6.9	<u>Envelhecimento térmico</u>	55
3.7	Estudo do mecanismo de vulcanização	56
3.8	Análise de dados	57
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.1	Síntese verde	58
4.1.1	<u>Caracterização do extrato de colônia</u>	58
4.1.2	<u>Caracterização do G-MgO E Mg²⁺-P</u>	59
4.1.2.1	Difração de raios-X	59
4.1.2.2	Microscopia eletrônica de varredura de Alta Resolução (SEM-FEG).....	61
4.1.2.3	Microscopia eletrônica de varredura (SEM) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	63
4.1.2.4	Espectroscopia na região do Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	65
4.1.2.5	Análises termogravimétricas (TG/DTG)	67
4.1.2.61	Determinação da distribuição de tamanho de partículas.....	70
4.2	Comparação ativadores (G-MgO e Mg²⁺-P) na vulcanização da NBR	71
4.2.1	<u>Propriedades reométricas e estudo cinético</u>	71
4.2.2	<u>Densidade de ligações cruzadas</u>	78
4.2.3	<u>Análise termogravimétrica</u>	79
4.2.4	<u>Propriedades Mecânicas</u>	80
4.2.5	<u>Envelhecimento térmico</u>	84
4.3	Comparação ativadores (G-MgO e ZnO) na vulcanização da NBR com diferentes teores de ACN	86
4.3.1	<u>Propriedades reométricas e estudo cinético</u>	86
4.3.2	<u>Densidade de ligações cruzadas</u>	93
4.3.3	<u>Análise termogravimétrica</u>	93
4.3.4	<u>Propriedades Mecânicas</u>	95
4.3.5	<u>Envelhecimento térmico</u>	98
4.4	Estudo da interação do MgO e ZnO com os componentes do processo de vulcanização	102
	CONCLUSÕES	111
	REFERÊNCIAS	115
	APÊNDICE A - Análise de compostos polifenóis totais.....	131
	APÊNDICE B - Testes Qualitativos no Extrato.....	133
	APÊNDICE C - FTIR'S referentes ao estudo do mecanismo de vulcanização ZnO vs MgO.....	134

INTRODUÇÃO

Os elastômeros ou borrachas são materiais de grande importância para a tecnologia moderna, quanto à sua origem eles podem ser naturais ou sintéticos. Das diversas borrachas sintética, a borracha nitrílica (NBR) é muito utilizada na indústria química e petroquímica como materiais de vedação, linhas e mangueiras de combustíveis, por apresentar excelente resistência a óleo e solventes, baixa permeabilidade a gases e elevada estabilidade térmica (Lou *et al.*,2018; Wei *et al.*,2018). A NBR é um copolímero de butadieno e acrilonitrila (ACN), e o teor de ACN influencia as propriedades da borracha, consequentemente afetando sua aplicação.

Para a produção de artefatos úteis, a borracha precisa passar pelo processo de vulcanização, o processo através do qual a borracha reage com enxofre e forma uma rede de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas. Rede essa que contribui para as características finais dos elastômeros.

Os artefatos de borracha são obtidos por formulações compostas de elastômero, carga, sistema de cura (ou vulcanização), sistema de proteção e auxiliares de processo. A vulcanização que utiliza enxofre como agente de vulcanização, usa o ZnO como um ativador, aumentando a eficiência do sistema de vulcanização ou reticulação, e reduzindo o tempo do processo (Coran,2003).

Uma desvantagem do uso da borracha vulcanizada com enxofre é a liberação do zinco no meio ambiente durante a produção, uso, descarte e reciclagem desses produtos. Por exemplo, durante o uso dos pneus há desgaste durante o rolamento, deixando no asfalto os resíduos que podem ser arrastados pela chuva. No descarte, a contaminação pode ocorrer por lixiviação em aterros sanitários, por exemplo. Há trabalhos do final dos anos 90 que relataram que a quantidade de ZnO liberada no meio ambiente oriunda dos pneus chegou a 150 toneladas por ano (Mostoni *et al* 2019).

Bodar *et al.* (2005) realizaram um trabalho bem detalhado que durou quase uma década, contando com a participação das indústrias locais dos países pertencentes à União Europeia. O intuito do trabalho foi investigar o risco do zinco e

dos seus compostos sobre a saúde humana e o impacto ambiental no âmbito do Regulamento 793/93/ECC (*European Certification Council*). A *European Chemical Agency* (ECHA) classificou o ZnO como danoso se encontrado acima de uma dada concentração crítica, que varia em função da exposição, e vem sugerindo que sua quantidade seja diminuída ou completamente substituída.

Embora o zinco seja considerado um dos elementos potencialmente tóxicos menos prejudiciais, ele pode se tornar tóxico acima de certa quantidade, particularmente em ambientes aquáticos. Essa preocupação do impacto do ZnO ao meio ambiente tem atraído o interesse de pesquisadores da área de elastômeros. Existem estudos que buscam a viabilidade de reduzir o teor de ZnO em composições elastoméricas, fazendo uso do ZnO sob forma nanométrica, complexos de zinco(II) e ativadores à base de zinco inserido em materiais porosos (Mostoni *et al.*, 2019).

Objetivando substituir o ZnO por outro óxido metálico não prejudicial ao meio ambiente, foram realizados alguns estudos com MgO (Guzmán *et al.*, 2011; Guzmán *et al.*, 2012; Roy *et al.*, 2015). Também ativadores verdes de obtenção de fontes renováveis vêm apresentando resultados promissores em novas aplicações na indústria da borracha (Moresco *et al.*, 2016; Zanchet *et al.*, 2018; 2019). Motivado por esses estudos nosso grupo de pesquisa sintetizou MgO por rota verde assistida por extrato de chá verde e o aplicou como ativador na vulcanização da borracha nitrílica com 33% de acrilonitrila (Silva A.A *et al.*, 2021 e 2022(b)). Porém, até o presente momento não foram encontrados estudos sobre o uso nanopartículas de óxido de magnésio (NPsMgO) como ativador em vulcanização de NBR com diferentes teores de ACN, esse estudo seria interessante pois avaliaria as diferenças que o sistema de ativação poderia causar em diferentes borrachas nitrílicas cujas propriedades poderiam influenciar sua aplicação nas indústrias química e petroquímica.

A produção de nanopartículas para aplicações inovadoras é um estudo de grande interesse para a tecnologia moderna (Basuik, 2015). Diversas rotas químicas são utilizadas para a síntese de nanopartículas a partir de sais metálicos. No entanto, a maioria desses métodos inclui a utilização de solventes tóxicos, a geração de resíduos nocivos para a saúde e o meio ambiente, além de resultar em um alto consumo de energia em rotas geralmente complexas e de múltiplas etapas. Uma rota

que vem chamando a atenção é a síntese verde de nanopartículas devido à sua natureza ecologicamente mais amigável e seu processo relativamente simples.

Ao escolher a rota verde assistida por extrato de planta para síntese de óxidos metálicos outro fator que pode influenciar na obtenção do material nanométrico é a planta escolhida. Para o estudo em questão foi escolhida a folha de colônia, uma planta abundante e que se adequa ao clima do território brasileiro. A planta *Alpinia zerumbet* (Colônia) foi a escolhida pela sua viabilidade de crescimento no sudeste do Brasil e pelo fato de não terem sido encontrados estudos de síntese verde de óxido de magnésio usando o extrato dessa planta.

Estudos anteriores do grupo foram realizados aplicando o MgO sintetizado por rota verde na borracha nitrílica com teor de 33% de ACN. Porém, como o teor de ACN é um fator decisivo na obtenção das propriedades da borracha, o grupo de pesquisa foi motivado a realizar estudos em NBR com diferentes teores de acrilonitrila, 33% e 45% de ACN. O nanomaterial MgO obtido foi então aplicado na vulcanização de borracha nitrílica com diferentes teores de acrilonitrila para avaliar em qual elastômero nitrílico as nanopartículas se comportam melhor como ativador. Os parâmetros cinéticos, as propriedades reométricas e mecânicas, e a densidade de ligações cruzadas serão investigados. Cada composição elastomérica obtida será comparada com uma formulação padrão com ZnO.

Nos trabalhos anteriores, o grupo também constatou que na síntese de MgO por rota verde na etapa antes da calcinação ocorre a formação de um composto precursor de magnésio, amorfo, formado por Mg^{2+} coordenado a íons hidroxila e a compostos polifenólicos do extrato de planta, $Mg^{2+}(OH)_x$ —Polifenóis (Mg^{2+} -P) (Hamimed *et al.*, 2020 e Silva *et al.*, 2022). O estudo desse composto usado como aditivo na vulcanização é interessante, pois abre a possibilidade de usar um composto ecologicamente viável que pode atuar no sistema de vulcanização e de proteção da borracha ao mesmo tempo. Além disso, não foram encontrados relatos na literatura sobre o uso desse tipo de precursor Mg^{2+} -P como aditivo da borracha.

1. OBJETIVOS

1.1 Objetivo geral

Esta Tese de Doutorado tem como objetivo principal avaliar o potencial da utilização de materiais à base de magnésio sintetizados por rota verde (MgONPs, Mg^{2+} -P) como ativadores de vulcanização de borrachas nitrílicas.

1.2 Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterizar o complexo precursor à base de Mg^{2+} e compostos polifenólicos (Mg^{2+} -P) por rota verde assistida por extrato de colônia;
- Sintetizar e caracterizar o MgO nanométrico por rota verde assistida por extrato de colônia;
- Estudar a atuação dos ativadores MgO e Mg^{2+} -P comparativamente com o ZnO comercial na vulcanização de diferentes composições de borracha nitrílica através da avaliação das propriedades reométricas, cinética de vulcanização e densidade de ligações cruzadas, propriedades mecânicas e térmicas, e no envelhecimento termo-oxidativo;
- Estudar comparativamente a ação do ativador MgO com o ZnO comercial, através do comportamento reométrico, cinético, mecânico e térmico, densidade de ligações cruzadas e envelhecimento termo-oxidativo, em composições de borrachas nitrílicas com diferentes teores de acrilonitrila, 33 e 45%;
- Estudar a interação do MgO e ZnO com os componentes do processo de vulcanização.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Elastômeros

Elastômeros, usualmente conhecidos como borrachas, são definidos pela norma ASTM D1566 como “um material macromolecular que retorna rapidamente à dimensão e quase à totalidade da dimensão inicial, após substancial deformação produzida por aplicação de uma tensão e retirada da mesma”.

Os materiais elastoméricos apresentam propriedades únicas fazendo com que tenham ampla aplicação. As borrachas têm potencial aplicação nas áreas de mineração, geração de energia, agricultura, transporte e indústrias de papel. Além disso, elas também se encontram na indústria de construção civil, maquinário, indústria de calçados e têxtil. Os usos mais comuns desses materiais são como luvas de látex que encontram vasta aplicação na área médica, artefatos de vedação na indústria petroquímica e pneumáticos na indústria automobilística (Shah *et al.*, 2013).

Os elastômeros podem ser de origem natural ou sintética. Um exemplo clássico de origem natural é a borracha natural (NR) extraída como uma seiva leitosa ou látex da árvore *Hevea brasiliensis* conhecida como seringueira (Bokobza, 2018). As borrachas sintéticas geralmente são misturas de compostos químicos derivados de petróleo, carvão, óleo, gás natural e acetileno, como a borracha de butadieno estireno (SBR), a borracha nitrílica (NBR) e a borracha nitrílica carboxilada (XNBR) (Grisson, 2010 e Shah *et al.*, 2013).

2.1.1 Borracha Nitrílica

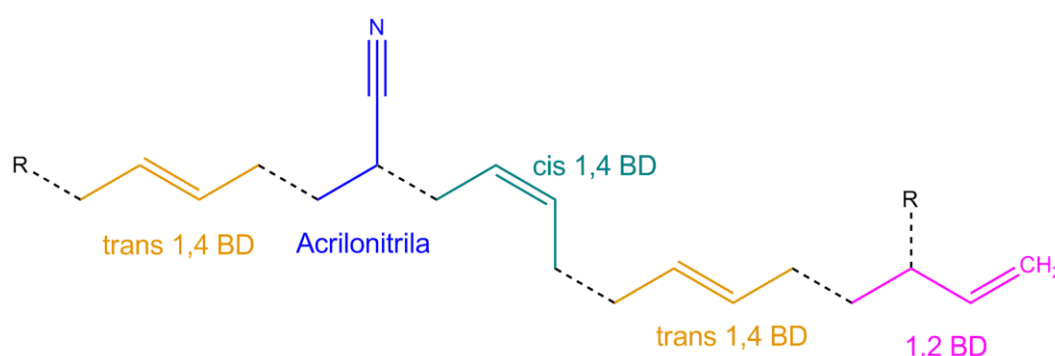
A borracha nitrílica (NBR) é um elastômero sintético do copolímero de butadieno-acrilonitrila e foi sintetizado pela primeira vez em 1930 pela I.G. Farbenindustrie na Alemanha. Uma borracha com alta resistência a óleos, graxas e combustíveis. Desde 1937, quando Buna N foi fabricada em nível industrial, a borracha nitrílica foi ganhando importância na indústria (Bertram, 1981). Devido à

presença da acrilonitrila em sua estrutura e resistência a solventes não polares (Linhares *et al.*, 2018), a NBR tem sido amplamente utilizada nas indústrias químicas e petroquímicas como anéis de vedação, membranas, tubos e mangueiras (Lou *et al.*, 2018). Outras propriedades da NBR de interesse para a indústria química e petroquímica são a baixa permeabilidade a gases e a elevada estabilidade térmica (Lou *et al.*, 2018 & Wei *et al.*, 2018).

A NBR também é empregada em cobertura de rolos para diversos fins, especialmente para as indústrias de tintas, têxtil, e em solas para calçados de segurança. A borracha NBR tem sido substituída por outras borrachas em algumas aplicações, nomeadamente na indústria automotiva, devido às maiores exigências impostas pelos fabricantes respeitando a temperatura de utilização e resistência aos óleos.

As borrachas nitrílicas podem ser diferenciadas pelo teor de acrilonitrila (ACN), teor de ramificações, massa molar e distribuição de massa molar. Essas características têm influência diretamente nas propriedades da borracha. Sendo assim, em função da aplicação final do produto o fabricante pode optar por uma borracha nitrílica específica. A Figura 1 apresenta a estrutura química proposta para a borracha nitrílica com possíveis estruturas de isomeria geométrica do monômero de butadieno (BD) (Kanny & Mohan, 2017).

Figura 1- Estrutura proposta para a NBR



Fonte: Adaptado, Kanny; Mohan, 2017.

2.1.1.1 Teor de acrilonitrila nas borrachas nitrílicas

O teor de acrilonitrila varia na NBR de 15% a 50%, porém a borracha nitrílica mais usada comercialmente possui 33% de acrilonitrila. Ele influencia diretamente as propriedades do elastômero dos principais critérios utilizados para seleção da borracha nitrílica. A Tabela 1 resume as principais propriedades das borrachas nitrílicas variando o teor de ACN entre 15-50%.

Tabela 1- Relação das propriedades com o teor de ACN

Propriedades	Teor de Acrilonitrila (Baixo → Alto)
Resistência à óleos e combustíveis	→
Processabilidade	→
Taxa de vulcanização por enxofre	→
Compatibilidade a polímeros polares	→
Resistência à tração	→
Dureza	→
Resistência à abrasão	→
Impermeabilidade a gases e ar	→
Envelhecimento térmico	→
Flexibilidade a baixas temperaturas	←
Resiliência	←
Taxa de cura com peróxido	←
Deformação residual	←
Compatibilidade a plastificantes	←

Fonte: Adaptado de Morton, 1989.

Além da resistência ao óleo, o teor de acrilonitrila pode afetar a resistência à tração, a resistência a baixas e altas temperaturas e a dureza porque o grupo polar da acrilonitrila influencia diretamente a temperatura de transição vítrea (T_g) e consequentemente o comportamento elástico do material (Linhares *et al.*, 2017).

Yasin *et al.* 2003 estudaram o efeito do teor de acrilonitrila (17,5%, 33% e 53%) sobre o comportamento mecânico e a densidade de ligações cruzadas por inchamento da borracha NBR com negro de fumo e curada por feixe de elétrons. Foi observado que o aumento do teor da ACN aumenta a interação carga-polímero, levando a um aumento na densidade de ligações cruzadas, o que faz com que a mobilidade das cadeias diminua, levando à diminuição do alongamento na ruptura. Já a resistência ao rasgamento e a dureza aumentaram com o teor de ACN.

O trabalho feito por Lee *et al.* 2015 relacionou o teor de ACN em formulações de borrachas nitrílicas com carga de reforço de negro de fumo com as características de vulcanização (cinética de vulcanização), densidade de ligações cruzadas por inchamento e propriedades mecânicas. Os teores de acrilonitrila estudados foram de 18, 28 e 34% e as formulações tinham viscosidade Mooney semelhantes. Foi realizada uma investigação da proporção das microestruturas do polímero de NBR ao controlar o teor de ACN pela técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), indicando a presença de duas unidades isoméricas de butadieno (1,4-trans e 1,2-vinil) e ACN.

A borracha com menor teor de ACN (18%) apresentou maior torque mínimo, o que foi relacionado com a viscosidade do polímero, tempo ótimo de cura e a taxa de cura, que foram maiores na formulação com menores teores de acrilonitrila. Já a cinética de vulcanização foi mais acelerada em teores menores de ACN na mesma temperatura, sugerindo que o grupo acrilonitrila diminui a eficiência de reticulação entre as moléculas de borracha. Outras propriedades que também corroboraram este comportamento foram a variação de entalpia dada pela análise de calorimetria de varredura diferencial (DSC) e a densidade de ligação cruzadas, sendo maiores os valores na formulação com menor teor de acrilonitrila (Lee *et al.*, 2016).

O estudo também mostrou que a interação carga-polímero foi afetada pela quantidade de ACN na cadeia da borracha, o aumento da polaridade da matriz polimérica com o aumento da acrilonitrila interferiu na interação da carga-polímero. Nas propriedades mecânicas foi observado que a dureza e a resistência à tração aumentaram com maior teor de ACN, atribuindo ao maior valor a rigidez aumentada

pelo aumento de teor de acrilonitrila em relação ao butadieno. Já o alongamento a 100% acompanhou a densidade de ligações cruzadas e foi maior nas formulações com menores teores de ACN (Lee *et al.* 2016).

O envelhecimento a óleo e o envelhecimento térmico também foram observados, a resistência ao óleo como esperado foi maior com alto teor de acrilonitrila devido ao aumento da polaridade da cadeia. Já a capacidade da borracha de reter suas propriedades elásticas após compressão foram dadas em função do envelhecimento térmico no qual observou-se um aumento acelerado inicial ao envelhecimento e logo depois um aumento gradual ao longo do envelhecimento, este comportamento está associado ao tipo de mudanças, nas ligações cruzadas para todos os teores de acrilonitrila. Esse estudo levou à conclusão de que o teor de ACN é importante nas propriedades da borracha NBR para aplicações de vedação, por exemplo (Lee *et al.*, 2016).

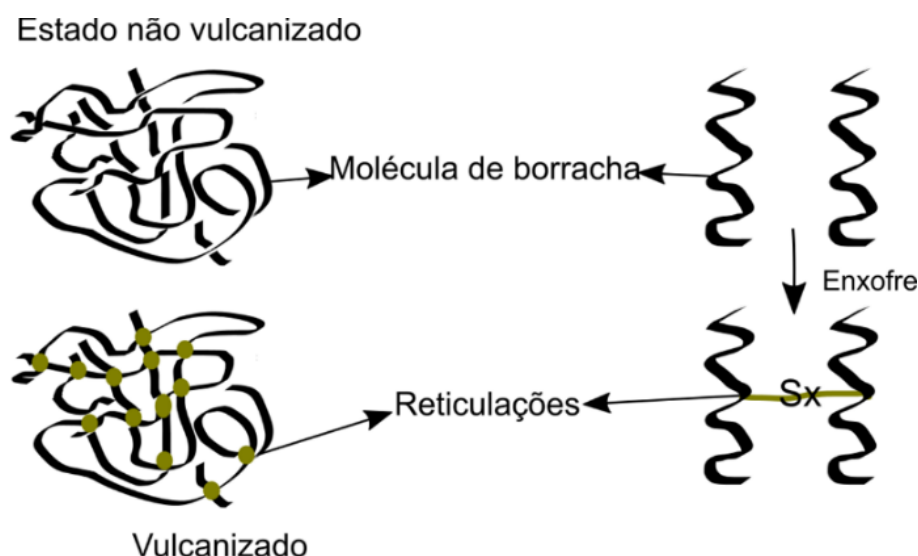
Kalugin *et al.* 2020 estudaram o efeito do teor de ACN em borrachas nitrílicas no processo de vulcanização e pós vulcanização a altas temperaturas para aplicações em que necessitam de alta resistência térmica. Os teores de estudo foram 18%, 33% e 40%. A vulcanização ocorreu com enxofre, ZnO, ácido esteárico e fez uso do MBT (2-mercaptobenzotiazol) e TMTD (dissulfeto de tetrametil tiuram) como aceleradores. A cura foi feita no molde a 150 °C e o tratamento térmico pós- cura ocorreu na mesma forma de molde a 200 °C e 250 °C por 6 horas com carga de 0,25 MPa . No DSC foram realizadas as análises do comportamento térmico. A dureza foi avaliada para entender o comportamento mecânico. A temperatura de decomposição inicial e temperatura máxima de decomposição foram mais elevadas nas borrachas com maiores teores de ACN. Segundo os autores, o grupo nitrila afeta a densidade eletrônica na ligação dupla do butadieno, trazendo uma redução na atividade de vulcanização, o que resulta no deslocamento para temperaturas mais altas. No processo de pós cura foram observadas mudanças, uma diminuição de 20 °C na estabilidade térmica da borracha com 40% de ACN. Esses comportamentos não foram evidenciados para a borracha com 18% de ACN, os valores foram comparados com suas respectivas borrachas puras (borrachas sem aditivos). Os autores também não observaram nenhum efeito considerável da reticulação em relação à dureza das borrachas.

2.2 Processo de Vulcanização

Vulcanização é o processo através do qual a borracha reage com enxofre e uma rede tridimensional de ligações cruzadas é formada entre suas cadeias poliméricas. A formação dessa rede é essencial para a obtenção das propriedades finais dos elastômeros.

Para Coran (2003) a rede molecular reticulada formada na vulcanização aumenta a força de retração e reduz a quantidade de deformação permanente residual após a remoção da força de deformação. A vulcanização, portanto, é um processo de produção química de junções de rede pela inserção de reticulações entre as cadeias poliméricas, sendo a mais comum a vulcanização por enxofre demonstrada na Figura 2. A reticulação pode ser induzida por um grupo de átomos de enxofre em uma cadeia curta, um único átomo de enxofre, uma ligação carbono-carbono, um radical orgânico polivalente, um cluster iônico ou um íon metálico polivalente. O processo geralmente é realizado aquecendo a borracha, misturada com agentes vulcanizantes, em um molde sob pressão.

Figura 2 – Formação de ligações cruzadas



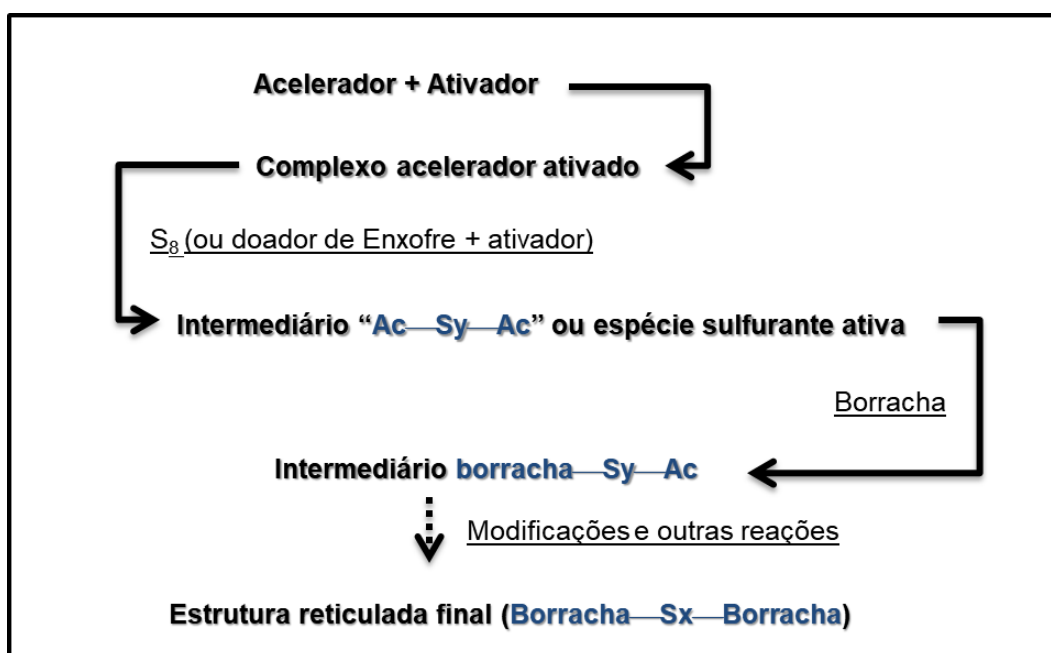
Fonte: Adaptado de Coran, 2003.

Além do enxofre ou doador de enxofre usados como agente de vulcanização, outros aditivos são incorporados à matriz da borracha para aumentar a eficiência do

processo, os aceleradores e ativadores. 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 de vulcanização (Heideman, 2004; Coran, 2003).

Segundo a literatura, o processo de vulcanização por enxofre pode ocorrer via mecanismo iônico, radical livre ou ambos. O mecanismo geral é mostrado na Figura 3 e apresenta as seguintes etapas: (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-Sy-Ac”, onde Ac é o radical derivado do acelerador, (c) em seguida o intermediário reage com a borracha para formar o novo intermediário “borracha-Sy-Ac” que finalmente reage com outro intermediário ou com outra cadeia da borracha, formando uma ligação cruzada (Heideman, 2004; Coran, 2003).

Figura 3– Esquema de reação para a vulcanização de borrachas



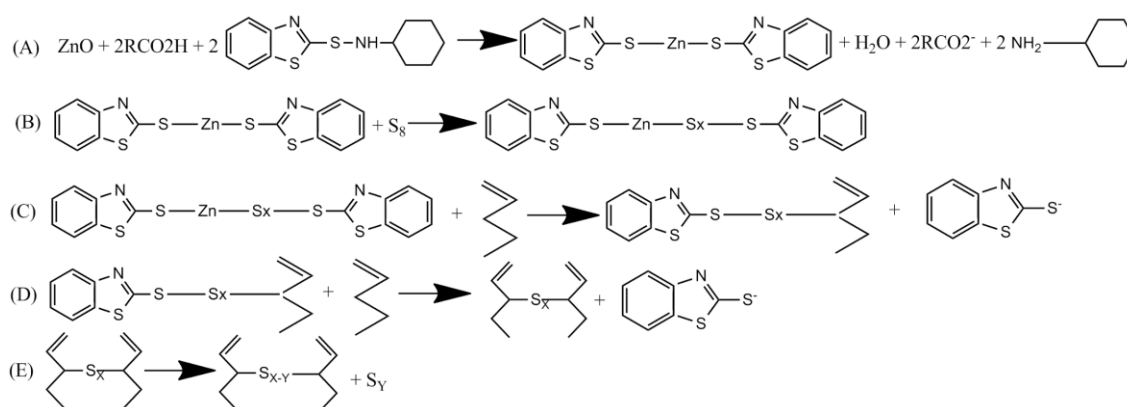
Fonte: Adaptado de Heideman ,2004 e Mostoni *et al* 2019.

2.3 Mecanismos de vulcanização em presença de óxido de zinco

Vários mecanismos de vulcanização têm sido propostos na literatura, mas a confirmação do mecanismo completo apresenta uma alta complexidade devido à dificuldade estrutural com a análise de vulcanizados. De forma geral nessas propostas, para que ocorra a formação da espécie sulfurante ativa, os centros de Zn(II) devem interagir com o acelerador e com o enxofre (Mostoni *et al* 2019).

Mostoni *et al.* 2019 sugeriram um exemplo de mecanismo baseado na literatura usando ZnO como ativador, CBS (N-ciclo-hexil-2-benzotiazol-sulfenamida) como acelerador e ácido esteárico como coativador. Nessa proposta, exemplificada na Figura 4, os autores propõem um mecanismo seguindo as etapas apresentadas na Figura 3: a) reação do ativador com coativador e acelerador, formando um complexo acelerador ativado; b) o complexo acelerador ativado reage com enxofre formando o agente sulfurante ativo; c) o agente sulfurante ativo interage com a borracha formando intermediários de reticulação e sucessivamente; d) finalmente a formação da estrutura reticulada de polissulfeto; e) Reticulação final após modificações.

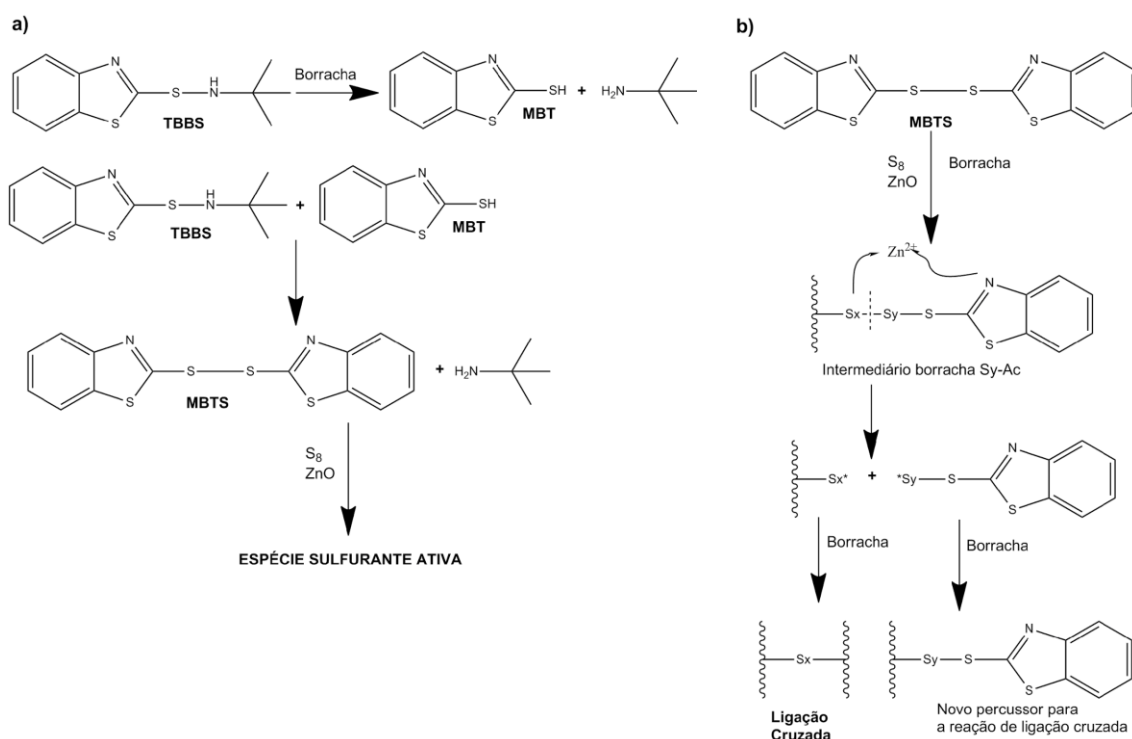
Figura 4 – Exemplo de proposta de mecanismo com ZnO como ativador e CBS como acelerador



Fonte: Adaptado Mostoni *et al.* 2019.

Segundo Guzmán *et al* (2012), o ZnO reage com aceleradores tipo sulfenamidas, exemplo, o CBS e TBBS (N-terc-butil-2-benzotiazol-sulfenamida). O acelerador se decompõe formando o acelerador MBT (2-mercaptobenzotiazol), que ao reagir com a sulfenamida forma o MBTS, este reage com o enxofre e ZnO formando a espécie sulfurante ativa, Figura 5 (a). O agente sulfurante ativo reage nos sítios alílicos das insaturações da borracha, formando o intermediário “borracha-Sy-Ac”, no qual o íon de Zn(II) gera um sítio ativo precursor da formação de ligação (Figura 5 (b)).

Figura 5 – Mecanismos: a) Ativação com TBBS e ZnO para formação da espécie sulfurante ativa. b) Formação de ligação cruzada para sistema de ativação de sulfenamida e ZnO



Fonte: Adaptada Guzman, 2012.

Como visto nos exemplos acima, a literatura destaca que o ZnO é o melhor ativador para a 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, 2004; CORAN, 2005). Desse modo, torna-se um grande desafio substituir o ZnO empregado nas composições elastoméricas.

Mais de 50% do ZnO produzido mundialmente é usado na fabricação de pneus. Um estudo demonstrou que a quantidade de zinco liberada por lixiviação pelos pneus na Europa é grande. Foi revelado nesse estudo que no final dos anos 90, a quantidade de zinco liberada dos pneus era estimada em cerca de 150 toneladas por ano apenas na Suécia e na Grã-Bretanha. Assim, a redução do nível de ZnO em formulações de borracha tornou-se uma questão emergencial. (Mostoni *et al* 2019).

2.4 Alternativas para o ZnO no sistema da vulcanização

Um levantamento realizado nos últimos anos por Mostoni *et al.* 2019, em trabalhos que tiveram por objetivo reduzir o teor de ZnO nas composições elastoméricas, relatam as seguintes alternativas: ZnO na forma nanométrica, complexos de zinco(II), ativadores à base de zinco inseridos em materiais porosos (por exemplo Zn-argila) ou suportados em um, sendo esta última alternativa na dimensão nanométrica podendo usar sílica ou nanotubo de carbono.

Estudos mais recentes também vêm explorando outras maneiras inovadoras de reduzir o teor de óxido de zinco nas composições, sem que os elastômeros percam seu desempenho.

Mostoni *et al.* 2021 sintetizaram um material onde os sítios de Zn(II) são ancorados em nanopartículas de SiO₂, um material com possível dupla função, ativadora e carga de reforço. O material foi sintetizado com a funcionalização das nanopartículas de SiO₂ por um amino silano, seguido da coordenação dos íons de Zn(II) através dos grupos amino. O teor de sílica foi mantido constante e houve variação no teor de zinco aplicado na vulcanização da borracha de poliisopreno (IR). Os autores relataram que a maior disponibilidade e reatividade dos centros de Zn(II) de sítio único em relação aos agentes de cura conferem uma cinética mais rápida e maior eficiência ao processo de vulcanização, além de melhorar as propriedades mecânicas.

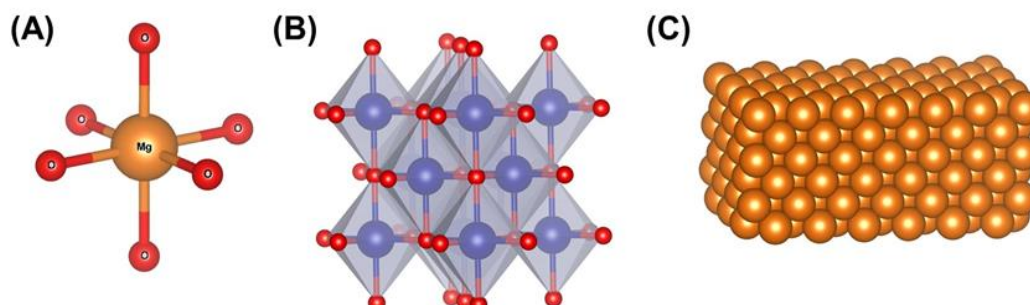
Kim *et al.* 2023 estudaram a vulcanização da borracha natural com várias nanopartículas de ZnO com diferentes áreas específicas, ácido esteárico, N-terc-butil-2-benzotiazol-sulfenamida (TBBS), N-1,3-dimetilbutil-N'-fenil-p-fenilenodiamina (6PPD) e enxofre. A densidade de ligações cruzadas, RMN e testes de tração foram usadas para analisar a borracha. Os autores observaram diferenças no mecanismo da vulcanização e nas propriedades mecânicas. Resultados de RMN mostraram que algumas nanopartículas de ZnO foram mais eficientes que outras, e que as propriedades mecânicas dependem das quantidades efetivas de ligações C-S.

Yang *et al.*, 2024 estudaram a viabilidade de reduzir o teor de zinco na composição elastomérica usando uma estrutura metalorgânica (MOF) a base de zinco na vulcanização da borracha natural. As composições obtidas foram analisadas por microscopia e por testes térmicos e reométricos para avaliar a abertura do anel de enxofre para formar o agente sulfurante ativo. Os autores observaram que o material obtido teve um efeito combinado da sua parte orgânica para ajudar na abertura do anel de enxofre com a parte inorgânica para ajudar na ativação da borracha.

2.5 Óxido de Magnésio

O óxido de magnésio (MgO) é um óxido metálico obtido pela calcinação do carbonato de magnésio ou magnesita. Apresenta estrutura cristalina cúbica de face centrada similar ao cloreto de sódio. A ligação química entre o Mg(II) e o ligante O^{2-} é de caráter predominantemente iônico, com alta energia potencial atrativa de Coulomb levando a propriedades físico-químicas interessantes. As forças eletrostáticas regem a ligação química no MgO, com distribuição de carga simétrica ao redor do íon Mg(II) que é circundado por seis ânions óxidos (Figura 6) (Pilarska *et al.*, 2017; Ercan *et al.*, 2018).

Figura 6 – Representação da estrutura cristalina do MgO: (A) arranjo octaédrico do magnésio com seis grupos oxo; (B) estrutura cristalina de face centrada; (C) Retículo cristalino.



Fonte: Autor, 2024.

O óxido de magnésio atrai muito interesse por causa de suas propriedades únicas, que o torna atraente para diversas aplicações. Na Tabela 2 encontra-se um resumo das suas propriedades e as aplicações associadas.

Tabela 2 – Aplicações de MgO de acordo com suas propriedades

PROPRIEDADES	APLICAÇÃO
Dielétrica	Eletrônicos, cerâmicas
Estabilidade térmica	Resistores, material de aquecimento
Resistência ao fogo e à corrosão	Tintas, vernizes, cimento
Resistência mecânica	Materiais refratários
Atividade eletroquímica	Sensores eletroquímicos
Não toxicidade	Indústria farmacêutica
Atividade antibacteriana	Medicina e biomedicina
Atividade antifúngica	Agricultura
Atividade catalítica	Indústria química
Adsorção	Tratamento de poluentes
Reatividade	Vulcanização de elastômeros

Fonte: Adaptado Silva, 2022^(a).

O MgO tem sido alvo de intensa pesquisa por conta de suas aplicações em biomedicina (Kandiah *et al.*, 2019 Tan *et al.*, 2020, Nigam *et al.*, 2020, Nisa *et al.*, 2023), catálise, semicondutor para degradação fotocatalítica (Ratnam *et al.*, 2020), tratamento de efluente e solo (Srivastava *et al.* 2015, Sathya S. 2019 &

Wang *et al.*, 2019 Muhaymin *et al.*, 2023), membranas (Ramachandran *et al.*, 2016), aditivos para tintas (Nijalingappa *et al.*, 2019), indústrias cerâmicas (XIA *et al.*, 2019) , Liang *et al.*, 2015), sensor eletroquímico (Chetankumar, *et al.*, 2021), aditivos para vulcanização de borracha (Roy *et al.*, 2015, Silva A.A. *et al.*, 2021 e 2022^(b)), etc.

Tanto na sua forma micro quanto nano o MgO é de grande interesse para a indústria química. O material na forma nanométrica tem alta razão área específica por volume, levando a melhoria das propriedades físicas e químicas (Khalaj *et al.*, 2020).

Em geral, os métodos de síntese de nanopartículas podem ser divididos em duas categorias, “top-down” e “bottom-up”. A categoria “top-down” consiste na desconstrução de material macroestruturado até a obtenção de material nanoestruturado, e no método “bottom-up” os átomos, moléculas ou aglomerados são agrupados para formar materiais nanoestruturados.

Nos métodos “top-down” o MgO pode ser sintetizado por ablação a laser (HUANG *et al.*, 2005) e moagem mecânica (Gutierrez-Bonilla *et al.*, 2017). E para os métodos “bottom-up” as sínteses mais comuns são por precipitação (VATSHA *et al.*, 2013), técnica sol-gel (Mohd Yusoff *et al.*, 2016), método de combustão (ERCAN *et al.*, 2018), decomposição do precursor (Kumar & Kumar, 2008), sonoquímica (Aghebat-Maleki *et al.* 2014), etc. No entanto, a maioria desses métodos inclui a utilização de solventes tóxicos, geração de resíduos nocivos para a saúde e o meio ambiente, além de resultar em um consumo de energia alto em rotas geralmente complexas, com múltiplos passos e com o uso de equipamentos robustos (Jeevanandam *et al.*, 2019 & Pilaska *et al.*, 2017).

Uma alternativa para a solução dos problemas associados às rotas químicas e físicas, é a chamada rota verde. A síntese verde do metal(0) ou nanopartículas de óxidos metálicos compreende o uso de produtos naturais para reduzir e/ou precipitar o íon precursor do metal. A síntese verde pode ser realizada por microrganismos, plantas e biomoléculas (Jeevanandam *et al.*, 2017).

Suas principais vantagens são simplicidade operacional, baixo custo operacional, baixo gasto de energia, não uso de produtos químicos e solventes perigosos, não produção de resíduos tóxicos, os nanomateriais produzidos são geralmente biodegradáveis (podem ser hidrolisados por vias biológicas) e biocompatíveis (podem ser usados diretamente para aplicações alvo sem etapas de purificação prévia), e a escala de síntese pode ser ampliada.

2.6 Produção de óxido de magnésio por rota verde

Diversos estudos têm sido relatados na literatura em que nanomateriais podem ser sintetizados por rota verde usando diferentes fontes de microorganismos como algas (Zaky *et al.*, 2019; Pugazhendh *et al.*, 2019, bactérias (Mohanasrinivasan *et al.*, 2017; Ogunyemi *et al.*, 2020; Ahmed *et al.*, 2021), fungo (Jhansi *et al.*, 2017; El-Sayyadeta *et al.*, 2018; Abdel-Aziz *et al.*, 2020; Fouda *et al.*, 2021), biomoléculas (Srivastava *et al.*, 2015), ou a partir de extratos de plantas ricas em compostos fenólicos (Marouzi *et al.* 2021 ; Jamkhande *et al.*, 2019, Nisa *et al.* 2023).

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

As plantas são os extratos mais utilizados na síntese de metais e óxidos metálicos, sendo relatadas há anos na literatura. As plantas têm uma ampla gama de fitoquímicos e compostos orgânicos de ocorrência natural que são agentes ativos para a produção de óxido metálico. O uso de extratos de plantas tem a vantagem de ser de baixo custo, ecologicamente amigável, ocorrerem no meio ambiente com alta abundância e várias partes da planta poderem ser usadas, como folha, raiz, látex, semente, flor, fruto, casca e caule (Yuliarto *et al.*, 2019).

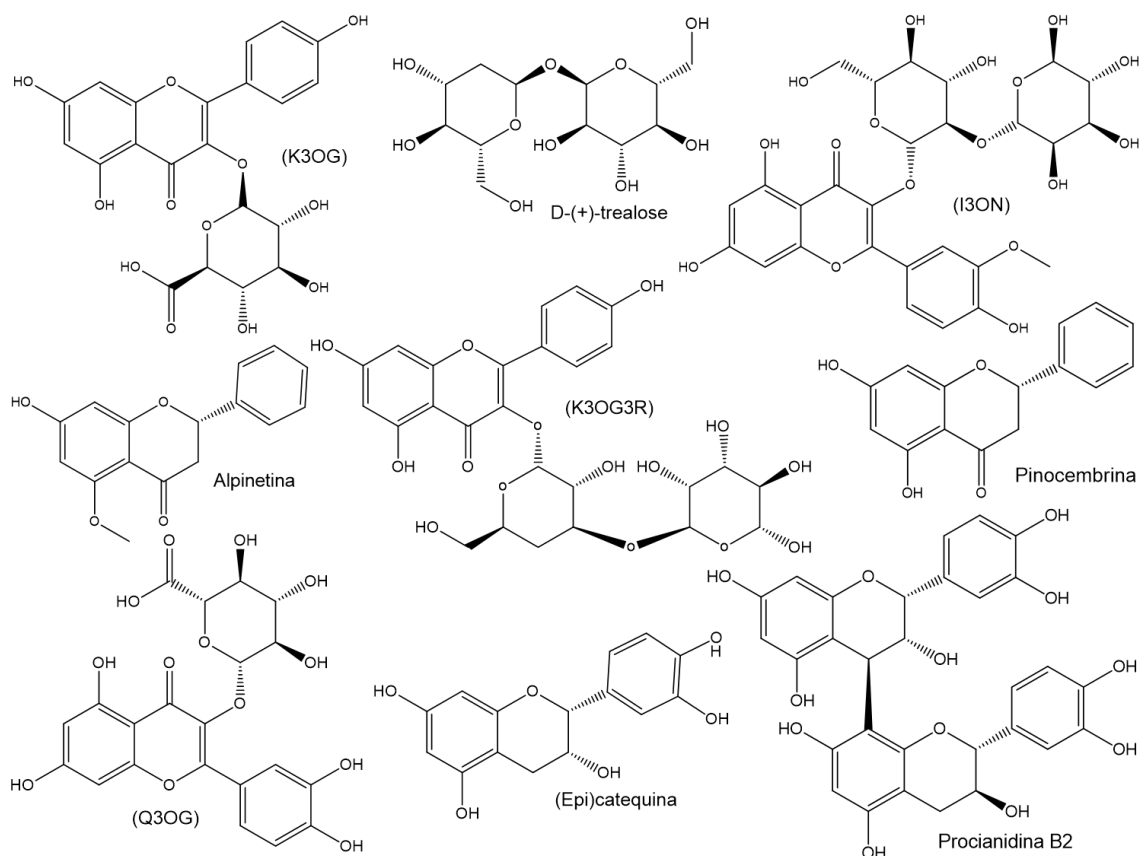
As plantas contêm polifenóis redutores, responsáveis pela síntese de óxidos metálicos nanoestruturados (Yuliarto *et al.*, 2019 Nguyen *et al.*, 2023). Os polifenóis são conhecidos por prevenir inúmeras doenças e disfunções causadas por estresse oxidativo em organismos vivos. Eles são uma classe geral de compostos orgânicos que contêm anéis aromáticos ligados a grupos hidroxila e são classificados em ácidos fenólicos, flavonóides e compostos não flavonóides (Silva A.A *et al.*, 2022^(a)).

2.6.2 Extrato da planta *Alpinia zerumbet* (Colônia)

A planta *Alpinia Zerumbet* (colônia) tem origem no sudeste da Ásia e encontra-se no nordeste e sudeste do Brasil onde é popularmente conhecida como colônia. O extrato de colônia é muito utilizado na medicina no Brasil por conta de propriedades anti-hipertensivas e diuréticas, nele pode-se achar metabólitos como kavalactonas e fitoesteróis, responsáveis por atuarem na redução metálica na síntese verde (Paulino *et al.*, 2019).

No estudo de Silva, M.A. *et al.* 2021 foi realizada a exploração da composição química e atividade vasodilatadora de diferentes extratos de folhas frescas de *Alpinia zerumbet*. A análise de cromatografia líquida de ultra alta performance combinada com espectrometria de massas de quadrupolo de ionização por eletro pulverização (UHPLC/ESI-QTOF-MS) foi usada para identificar os compostos químicos presentes nos extratos e os seguintes compostos foram identificados: D-(+)-trealose, (epi)catequina, procianidina B2, quercetina-3-O-glucuronide (Q3OG), kaempferol-3-O-glucoside-3"-ramnose (K3OG3R), kaempferol-3-O-glucuronide (K3OG), isorhamnetina-3-oneoesperidose (I3ON), alpinetina e pinocembrina. As estruturas dos compostos se encontram na Figura 7. O D-(+)-trealose é um polissacarídeo. A epicatequina, procianidina B2, Q3OG, K3OG3R, K3OG, I3ON e pinocembrina são compostos da classe flavonóides enquanto a alpinetina é um fitoquímico isolado de uma variedade de plantas, incluindo as do gênero *Alpinia*.

Figura 7 – Estruturas dos compostos identificados nas folhas de colônia



Fonte: Autor, 2024.

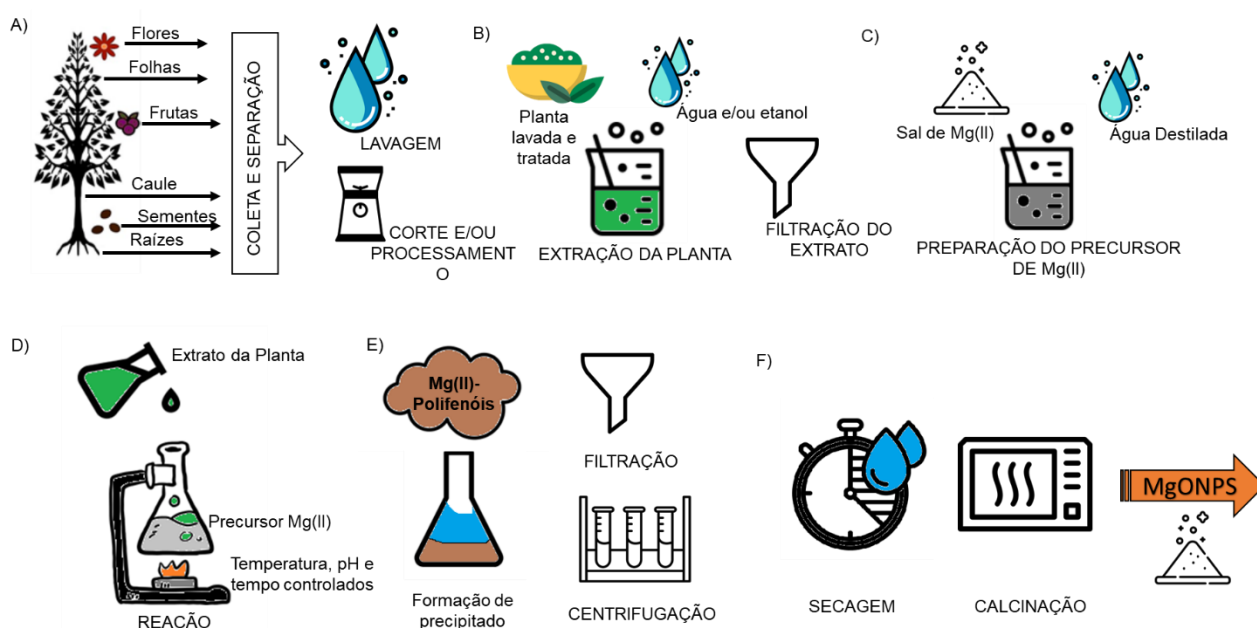
2.6.3 Produção de nanopartículas de óxido de magnésio utilizando extratos de plantas

No geral, a síntese verde do MgO nano (MgONPS) é realizada por uma série de etapas simples: preparo do extrato da planta; reação com a solução do sal precursor sob agitação constante, com temperatura e pH do meio reacional controlados. Em seguida o sólido produzido é separado e seco, e por último o sólido é calcinado para obtenção do MgO (Essien *et al.*, 2020).

De forma detalhada, a síntese verde do MgO nano com extrato de plantas se encontra na Figura 8 e segue as seguintes etapas:

- a) coleta e preparo da planta: lavagem com água corrente e água destilada, corte e/ou processamento da parte da planta ou a planta toda a ser usada na síntese;
- b) preparo do extrato da planta: geralmente em água e/ou etanol/água, sob aquecimento em torno de 60 – 80 °C, sob agitação, por 1 – 4 h. Após a extração, o extrato é filtrado a temperatura ambiente;
- c) preparo da solução salina de Mg^{2+} : usualmente utiliza nitrato, acetato ou cloreto de magnésio, em concentração fixa;
- d) síntese: o meio salino aquecido sob agitação a 60 – 80 °C, o pH do meio pode ser controlado, dependendo do tipo de planta utilizado, o pH básico é o mais indicado. Na solução salina é gotejado o extrato de planta. E o meio reacional é mantido por agitação por mais de 1 h. Nesta etapa a formação de precipitado ou mudanças de coloração podem ser visualizados;
- e) formação do complexo amorfo $Mg^{2+}(OH)_x$ —polifenóis (Mg^{2+} -P): nessa etapa há filtração ou centrifugação para separação do sólido precursor;
- f) secagem e calcinação do sólido: secagem a 80 – 100 °C, e calcinação a 400 – 600 °C para retirada dos compostos fenólicos e formação do MgO cristalino.

Figura 8 – Etapas da síntese do MgONPs por extrato de plantas



Fonte: Autor, 2024.

Os parâmetros relacionados à síntese verde de MgONPs são importantes para a otimização do processo, pois podem afetar as propriedades finais do nanomaterial (Shah *et al.*, 2015; Sood & Chopra, 2018; Salgado *et al.*, 2019). Deve-se controlar o pH, temperatura, tempo de reação ou incubação, precursor e concentração do íon metálico, concentração do extrato vegetal e proporção do volume em relação à solução do íon metálico, temperatura do tratamento térmico, pois estes fatores podem afetar o tamanho, a forma, as propriedades da superfície, e a dispersão das nanopartículas.

Quanto a sua aplicação, o MgO nano sintetizado por rota verde se encontra difundido principalmente nas áreas de biomedicina (Sharma *et al.* 2017; Das *et al.* 2018), catálise (Khalaj *et al.* 2020; Saman *et al.* 2021), materiais (Jain *et al.* 2019; JAIN *et al.* 2018), agricultura (Tamil Elakkiya *et al.* 2020; Abdallah *et al.* 2019), luminescência (Karthikeyan *et al.* 2021; Sushma *et al.* 2016; Kumar *et al.* 2015) e ambiental (Ruhaimi *et al.* 2021; Nguyen *et al.* 2021), sendo a grande maioria para aplicações em áreas biológicas.

2.7 Síntese de complexo metálico de compostos fenólicos

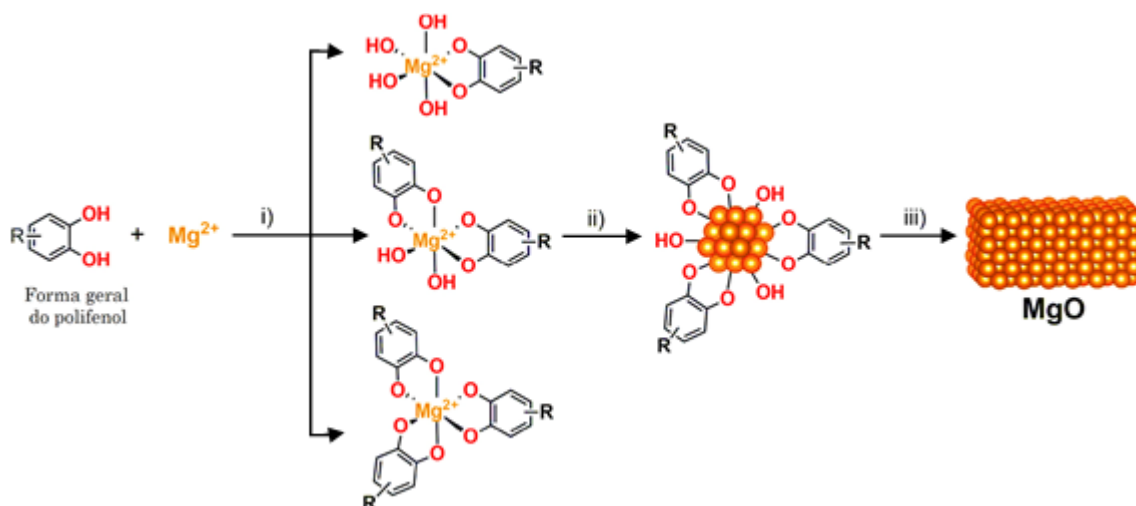
Polifenóis podem coordenar com íons metálicos livres e espécies metálicas em um meio aquoso para formar complexo de íon metálico/polifenóis. A coordenação metal-polifenol é afetada pelo valor do pH; a monocoordenação é favorecida em pH baixo enquanto que pH alto favorece a bi- ou tri-coordenação. O estado de oxidação dos íons metálicos e as razões molares polifenol/metal também são fatores que podem afetar a formação do complexo metal-polifenol. (Kim *et al.* 2021)

Hamimed *et al.* 2020, sintetizaram nanopartículas de MgO utilizando polifenóis da água residual do moinho de azeitonas da produção de azeite de oliva e estudaram a atividade antibacteriana das nanopartículas. Os autores propuseram um mecanismo de síntese e nele o grupo funcional hidroxí desempenha um papel duplo como agente estabilizador e redutor formando complexos polifenóis-magnésio(II), que após a calcinação a 500 °C, formam as nanopartículas de MgO.

D'Souza *et al.* 2021 também propuseram um mecanismo para a síntese das nanopartículas de magnésio pura e dopadas com zinco para aplicarem em biomedicina. Na proposta eles exemplificam com uma molécula de tanino possivelmente presente no extrato da fruta da *Vateria indica* (L.); o complexo Mg(II) tanino é formado na síntese e após a calcinação há a formação das nanopartículas de MgO.

A formação do complexo Mg(II)-polifenol começa com uma primeira etapa onde uma, duas ou três moléculas de um polifenol podem coordenar-se ao íon Mg(II) em um modo bidentado através dos íons oxigênio-negativos. A segunda etapa ocorre provavelmente através da coalescência juntamente com o capeamento/estabilização das nanopartículas pelos polifenóis. E a terceira etapa ocorre com o tratamento térmico e a formação das nanopartículas de MgO, assim como apresentado na Figura 9 (Silva *et al.* 2022^(a)).

Figura 9 – Esquema da formação das nanopartículas de MgO: i) complexação; ii) formação de precursores de nanopartículas; iii) tratamento térmico e formação de MgO



Fonte adaptada Silva *et al.* 2022^(a).

2.8 Materiais verdes usados na vulcanização de borrachas

Zhang *et al* 2022 estudaram a possibilidade de formar vitrímeros de borracha a partir de redes de coordenação heterogêneas em borracha nitrílicas (NBR) com grânulos de rede metal-fenólica (MPN), contendo ligações íons Zn(II) – polifenóis (chá verde) e uma matriz com poucas ligações do Zn(II)-ciano(CN do grupo acrilonitrila da borracha). A matriz metal-fenol foi sintetizada e caracterizada por FTIR e DRX, e misturada em misturador de rolo com a borracha e logo em seguida a NBR foi vulcanizada em uma prensa hidráulica. Os compostos de borracha obtidos foram analisados por um analisador mecânico dinâmico e ensaios de tração. As amostras sofreram dois ciclos, foram cortadas e vulcanizadas novamente, e foram submetidas a testes de tração. Propriedades de relaxamento da tensão, reciclabilidade e memória de forma dos compósitos foram estudados. Os autores verificaram que a complexação é reversível e, com isso, os compósitos produzidos apresentaram boa plasticidade, reciclabilidade e propriedades estáveis de memória de forma.

Peng *et al.* 2024, assim como Zhang *et al* 2022, produziram materiais a partir de redes de coordenação heterogêneas em borracha nitrílicas (NBR) com rede metal-fenólica, mas nesse estudo impuseram estímulos de oxidação para provocar variações da rede de reticulação de compósitos de borracha por meio de reação de auto-oxidação de polifenóis. Os autores avaliaram o desempenho da memória de forma em função do tempo de oxidação. As mudanças na rede foram sensíveis aos estímulos e demonstraram a importância do estudo para produzir compósitos de borracha com capacidade de mudar de forma perante seu uso para suas aplicações, como de impressão 3D, por exemplo.

Com intuito de reduzir o preço da borracha, Zhang *et al.* 2023 prepararam compósitos de borracha nitrílica com polifenóis de chá verde. As composições foram aditivadas com negros de fumo, carga de reforço muito usada na vulcanização pelo método de absorção a vácuo e então misturadas na NBR com cloreto de zinco (ZnCl_2). Os autores estudaram as propriedades de relaxamento da tensão, reprocessabilidade e memória de forma dos compósitos. Os compósitos apresentaram excelente plasticidade no estado sólido, e puderam ser reprocessados

ou reciclados sem perda significativa de propriedades mecânicas. As propriedades de memória de forma foram boas e estáveis com fixação de 93,5% e recuperação de 92,4%. O trabalho abriu a possibilidade de produzir esses compósitos de engenharia com outras cargas de reforço.

Para estudar a ação antioxidante de extratos de plantas liofilizados na vulcanização da borracha natural, Aleksieiev *et al.*, 2022 prepararam extratos das plantas, *Matricaria chamomilla* L. and *Achillea millefolium* L, três extratos de cada planta: um aquoso, um com água e metanol (1:1, %v) e outro com água e etanol (1:1, %v). Esses extratos foram liofilizados e caracterizados quanto ao teor de polifenóis, com FTIR e espectroscopia no infravermelho próximo (NIR), espectroscopia de refletância difusa e análise térmica com TGA. As amostras foram misturadas em misturador de rolo aberto (borracha, extratos, ZnO, ácido esteárico, MBT (2-Mercaptobenzotiazol) e enxofre) e vulcanizadas na prensa. As composições obtidas foram estudadas quanto às propriedades reométricas, densidade de ligações cruzadas e propriedades mecânicas. As caracterizações dos extratos mostraram a presença de metabólitos secundários, como ácidos fenólicos, flavonóides, flavanonas, carotenóides e terpenóides. As borrachas com *Matricaria chamomilla* L. apresentaram t90 menor do que as com *Achillea millefolium* L, a resistência ao envelhecimento foi melhorada assim como as propriedades mecânicas, sendo os principais indicadores de que a atividade antioxidante das borrachas foi melhorada com a adição dos extratos.

Pattanawanidchai *et al.* 2023 utilizaram como carga na borracha nitrílica um resíduo industrial, a cinza do bagaço de cana de açúcar, e como agente modificador de superfície para promover a interação carga-polímero, o ácido tânico (TA), um polifenol vegetal de ocorrência natural. O intuito era avaliar o efeito do TA como modificador de superfície da borracha, estudando as propriedades reométricas, a cinética de vulcanização, a densidade de ligações cruzadas e as propriedades mecânicas. As composições apresentaram maiores valores de t90 e leve decaimento da densidade de ligações cruzadas, mesmo assim os valores de dureza, módulo, resistência à tração e tração na ruptura foram superiores, o que pode ser consequência do aumento da interação carga-polímero ocasionado pela adição do TA.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Os principais materiais empregados nesta Tese estão descritos abaixo:

- Nitrato de magnésio(II) tetra-hidratado, P.A., P.M: 256,41; procedência: Vetec Química Fina;
- Hidróxido de sódio micropérola (NaOH) P.A., P.M. 40,00; procedência: Synth;
- Cloreto de ferro(III) hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), P.A., P.M: 270,33; procedência: Vetec Química Fina;
- Planta *Alpinia zerumbet*, procedência: foram coletadas na cidade do Rio de Janeiro, RJ, Brasil, local (22°54'24.65"S.43°10'22, 43"W);
- Borracha de poli(butadieno-acrilonitrila) (NBR) N-615, procedência: Nitriflex S.A. Indústria e Comércio, teor de acrilonitrila: 33%, usada como recebida;
- Borracha de poli(butadieno-acrilonitrila) (NBR) N-726, procedência: Nitriflex S.A. Indústria e Comércio, teor de acrilonitrila: 28%, usada como recebida;
- Borracha de poli(butadieno-acrilonitrila) (NBR) N-206, procedência: Nitriflex S.A. Indústria e Comércio, teor de acrilonitrila: 45%, usada como recebida;
- Negro de fumo (R300), 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; Clorofórmio PA, PM 119,38 procedência: TEDIA COMPANY;
- Reagente de Folin Ciocalteu (RFC), 2N, procedência: Sigma Aldrich Brasil LTDA.;
- Carbonato de sódio, procedência: LIEX-RIO Indústria e Comércio LTDA.;
- Ácido gálico monoidratado, ACS reagente, 98%, procedência: Sigma Aldrich Brasil LTDA.;
- Ácido hidrocloreídrico, ACS reagente, 37%, procedência: Tedia Brasil LTDA.;
- Ácido sulfúrico, ACS reagente, 95.0-98.0%, procedência Sigma Aldrich Brasil LTDA.

3.2 Equipamentos

Além da vidraria normalmente utilizada na rotina de laboratório, foram usados os seguintes equipamentos:

- Bomba a vácuo – Primatec, modelo: 131 ^(a)
- Estufa com circulação de ar – Quimis, modelo: 317 B242 ^(a)
- Estufa com circulação de ar – Ethik^(b)
- Agitador magnético com aquecimento - IKA, modelo: C-MAG HS 7 ^(a)
- Forno mufla – EDG Equipamentos, modelo: 3000 10P ^(a)
- Balança analítica com capacidade de 160 g e precisão de 0,0001g – Shimadzu, modelo: ATX224 ^(a)
- Balança analítica eletrônica com capacidade de 220 g e precisão de 0,001 g – BioPrecisa^(a)
- Banho ultrassônico ECO-SONICS, modelo: Q 1.8L ^(a)
- Misturador de câmara fechada Haake RHEOMIX OS ^(b)
- Reômetro de cavidade oscilante – TechPro, modelo: MDPt ^(c)
- Misturador aberto de rolos Lab Tech Engineering Company LTDA modelo LRMR-SC-150/0 ^(d)
- Prensa hidráulica Carver, modelo Inc. 3851-0, com aquecimento elétrico ^(d)

- Prensa hidráulica – Bovenau, modelo: P15500. Capacidade 15 toneladas^(d)
- Medidor de Espessura – Parabor, modelo T620^(b)
- Máquina Universal de Ensaio EMIC DL2000 ^(b)
- Durômetro Shore A – Parabor, modelo: SDT^(b)

Onde:

- a) Laboratório de Materiais Inorgânicos para Aplicações Ambientais e Energia Renovável (IQ-UERJ);
- b) Laboratório de Processamento de Polímeros II (IQ-UERJ);
- c) Laboratório de Reologia (IQ-UERJ);
- d) Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA-UFRJ)

3.3 Preparo e caracterização do extrato de colônia

3.3.1 Coleta e preparo das folhas de colônia (*Alpinia zerumbet*)

As folhas de colônia foram coletadas no Museu da República na cidade do Rio de Janeiro, RJ, Brasil local (22°54'24.65"S.43°10'22, 43"W). A autenticação e certificado foram depositados no herbário Prof. Jorge Pedro Pereira Carauta da Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro (UNIRIO), sob o número HUNI5015. As folhas de colônia foram lavadas em água corrente para total remoção de terra e impurezas e depois foram rinsadas com água destilada ao final do processo. Em seguida as folhas foram secas com papel absorvente e acondicionadas em recipiente de vidro para uso posterior imediato.

3.3.2 Preparo do extrato hidroalcolico das folhas de colônia

As folhas de colônia foram picadas e o talo central foi removido. Em seguida as folhas foram processadas com ajuda de um liquidificador para a obtenção de um pó. Para o preparo do extrato 200 g do pó foram submetidas a aquecimento a 90 °C, sob

agitação em 800 mL de água destilada durante 10 minutos. Após o resfriamento, 800 mL de etanol foram acrescentados a esta infusão, e a mistura foi homogeneizada por 30 minutos sob agitação mecânica. A suspensão de folhas foi armazenada a aproximadamente 8 °C por 10 dias, passando por 1 h de agitação diária em agitador mecânico. Por fim, o resíduo de folhas foi removido por filtração à pressão reduzida, sendo o material retido no papel de filtro lavado com água destilada até completar o volume de extrato de 1600 mL. O extrato foi acondicionado em geladeira para uso posterior.

3.3.3 Caracterização do extrato de colônia

3.3.3.1 Análise de compostos de polifenóis totais

A metodologia para a determinação da concentração 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. O método usado foi o espectrofotométrico no qual a absorbância a 760 nm foi medida em espectrofotômetro na região Ultravioleta- Visível (UV-VIS) da marca Agilent, modelo 8453 equipado com lâmpadas de deutério e tungstênio, como fonte de luz UV e visível, respectivamente, localizado no Laboratório de Materiais Inorgânicos para Aplicações Ambientais e Energia Renovável (IQ-UERJ). A análise foi realizada em duplicata e foi acompanhada por um teste controle (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. O método detalhado encontra-se no apêndice A.

3.3.3.2 Testes qualitativos

O extrato de colônia foi avaliado de maneira qualitativa quanto à análise fitoquímica usando os seguintes métodos padrão segundo MATOS *et al.* 1997. Foram

feitas análises para identificação de taninos, alcalóides, flavonóides, terpenóides, cumarinas e esteróides, a metodologia encontra-se no Apêndice B.

3.4 Síntese de G-MgO e Mg²⁺-P assistida por extrato de colônia

Foi preparada uma solução do precursor de magnésio dissolvendo-se 10,25 g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 400 ml de água destilada. Em seguida a solução foi aquecida com controle de temperatura para não ultrapassar 60 °C, sob agitação. 800 ml de extrato hidroalcolólico da colônia, ajustado a pH 10 com 50 – 60 ml de solução de NaOH 1 mol L⁻¹, foi gotejado na solução de sal por 45 min. Após adição de todo o extrato, o pH do meio reacional foi ajustado de 5 para 10, com 100 – 120 ml de volume de uma solução de NaOH 1 mol L⁻¹. A reação ficou sob agitação magnética constante a 60 °C, por 4 h. Foi observado o turvamento da solução após a adição de NaOH.

Após resfriada, a mistura reacional foi acondicionada em geladeira a 3 °C por 3 dias. O sólido foi separado por centrifugação a uma velocidade de 3000 rpm por 10 min. Em seguida, o sólido foi lavado e centrifugado a 3000 rpm por 10 min, por 5 vezes. A lama obtida foi seca em estufa a 80 °C formando um sólido de cor marrom escuro.

Para a formação do complexo, o sólido foi macerado em um almofariz para obtenção de um pó fino. Foram feitas 5 sínteses que foram misturadas e maceradas novamente. Cada síntese gerou em torno de 3,342 a 3,610 g, produzindo um total de 17,55 g de produto final.

Para a obtenção do MgO, o sólido de cor marrom escuro foi macerado em um almofariz para obtenção de um pó fino e em seguida foi calcinado em mufla por 4 h a 400 °C a uma taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹. O MgO verde foi obtido em forma de um pó de coloração cinza escura. Em seguida as bateladas foram misturadas e calcinadas por mais 4 h a 500 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ onde foi obtido o MgO verde em pó de coloração cinza clara.

Na batelada 1 cada síntese gerou de 1,603 a 2,010 g de MgO produzindo um total de 16,80 gramas de produto final. Na batelada 2 cada síntese gerou de 1,250 a 1,606 gramas de material, produzindo um total de 7,98 g de produto final. Sendo o produto final total de 24,78 g.

3.5 Caracterização de G-MgO e Mg²⁺-P

As amostras de G- MgO e Mg²⁺-P sintetizadas, foram caracterizadas conforme descrito a seguir.

3.5.1 Difração de raios-X

Com intuito de determinar a estrutura cristalinas das amostras, as análises de difração de raios-X (DRX) foram realizadas em um difratômetro modelo D8 Advance, da marca Bruker. Os difratogramas foram registrados em ângulos de Bragg (2θ) de 10° até 80° com passos de 0,02°, no Laboratório Multiusuário de Difração de raios X, LMDRX, (IQ-UERJ).

3.5.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho foram realizadas em pastilhas de KBr no Espectrômetro de absorção no infravermelho com transformada de Fourier da marca Thermo Scientific, modelo: Nicolet 6700. O acessório possui um cristal de diamante/ZnSe, no qual foram realizadas as leituras na faixa de radiação infravermelha entre 4000 e 400 cm⁻¹, localizado no Departamento de Química Inorgânica (IQ-UFRJ).

3.5.3 Análise termogravimétrica (TGA/DTG)

Foram realizadas análises termogravimétricas e diferencial térmica (TGA/DTG) através do analisador termogravimétrico da marca TA Instruments modelo, TG 209 F1 Íris, nas seguintes condições: 10,00 mg das amostras foram aquecidas de 25 °C a 900 °C, em atmosfera de ar sintético a uma taxa de 20 °C min⁻¹, no Laboratório de Catálise e Energia Sustentável - LACES (IQ-UFRJ)

3.5.4 Microscopia de varredura de alta resolução (usando canhão de emissão de campo) (SEM-FEG)

A análise da morfologia dos materiais foi realizada por meio da técnica de MEV. 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 mL de isopropanol e sonicadas por 20 min, depois 20 mL da suspensão foram gotejados na superfície condutora (verificada com um condutivímetro) do FTO e após secagem foi levada para a medida no microscópio modelo JSM-7100F da marca JEOL no Laboratório Multiusuário de Nanofabricação e Caracterização de Nanomateriais, NANO FAB, (PPG-EM/UERJ).

3.5.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

As amostras foram preparadas como filme sobre lâmina de vidro cobertas com FTO, conforme item acima, 3.5.4, usando o microscópio da marca JEOL modelo JSM 6510 com EDS acoplado. Foi usado detector SEI (imagem de elétrons secundários) com voltagem de aceleração do feixe de 20 Kv. A espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi usada para identificar os elementos na superfície da amostra. O

equipamento usado está localizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (IQ-UERJ).

3.5.6 Determinação do tamanho médio de partícula

Para este ensaio, 10 mg de amostra foram previamente diluídas em 10 mL de água destilada e colocadas em um banho ultrassônico por 60 minutos. O material diluído foi depositado na cubeta de poliestireno que foi inserida no equipamento para a leitura. O medidor de tamanho médio de partículas da marca Malvern modelo Zetasizer Nano ZS usado está localizado no Laboratório de Materiais Poliméricos Sustentáveis (IQ-UERJ).

3.6 Preparo das composições de borracha nitrílica

3.6.1 Preparo das formulações – Parte 1

As formulações com borracha nitrílica com diferentes teores de acrilonitrila (NBR-33, 33% de ACN e NBR-45, 45% de ACN) usando como sistema de ativação o óxido de magnésio sintetizado a partir do extrato de colônia (G-MgO) e o complexo metal-polifenol também sintetizado a partir do extrato de colônia (Mg^{2+} -P) foram preparadas em misturador de câmara fechada, de acordo com os procedimentos descritos na norma ASTM D3187. As formulações usadas são apresentadas nas Tabelas 3 e 4. Para fins de comparação foi incluída a formulação da norma ASTM D3187 com ZnO (Tabela 5).

Tabela 3 – Formulação com MgO ASTM D3187

Componente	Quantidade phr
Borracha	100
MgO	3,6*
AE	1
NF300	40
ENXOFRE	1,5
TBBS	0,7

* Valor corrigido com o resíduo das análises de TGA da amostra G-MgO

Fonte: Autor 2024.

Tabela 4 – Formulação com Mg²⁺-P ASTM D3187

Componente	Quantidade phr
Borracha	100
MgO	4,9*
AE	1
NF300	40
ENXOFRE	1,5
TBBS	0,7

* Valor corrigido com o resíduo das análises de TGA da amostra G-MgO

Fonte: Autor 2024.

Tabela 5 – Formulação com ZnO ASTM D3187

Componente	Quantidade phr
Borracha	100
ZnO	3
AE	1
NF300	40
ENXOFRE	1,5
TBBS	0,7

Fonte: Autor 2024.

As variáveis de respostas para esta parte do estudo foram:

- propriedades reométricas: torque mínimo (M_L), tempo de pré-cura ou tempo de indução (t_{s1}), tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) e o delta torque ($\Delta M = \text{torque máximo } (M_H) - M_L$)
- Parâmetros cinéticos: energia de ativação inicial da vulcanização (E_i), energia de ativação (E_a), obtidas no modelo empírico de *Isayev* e a energia de ativação aparente ($E_{a,\alpha}$), obtida pelo “modelo livre”
- Densidade de ligações cruzadas (DLC)
- Comportamento térmico

3.6.2 Preparo das formulações – Parte 2

A Tabela 6 apresenta as formulações utilizadas no estudo comparativo entre os ativadores: G-MgO, MgO e ZnO em borrachas com diferentes teores de acrilonitrila (ACN) (NBR-33%, 33% de ACN) e (NBR-45%, 45% de ACN). A codificação adotada para os experimentos foi “XXX Y:Z”, onde XXX é o tipo de ativador, Y é a quantidade de óxido em phr e Z é a teor de ACN.

Tabela 6 – Formulação do estudo comparativo – Quantidade em phr

Componente	G-MgO 3 33%	G-MgO 3 45%	Mg ²⁺ -P 3 33%	ZnO 3 33%	ZnO 3 45%
NBR-33%	100	–	100	100	–
NBR-45%	–	100	–	–	100
ZnO	–	–	–	3	3
G-MgO	3,5*	3,5*	–	–	–
Mg ²⁺ -P	–	–	4,9*	–	–
AE	1	1	1	1	1
NF330	40	40	40	40	40
ENXOFRE	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
TBBS	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7

* Valor corrigido com o resíduo das análises de TGA das amostras

Fonte: Autor 2024.

As composições foram preparadas em misturador aberto de rolos marca Lab Tech Engineering Company LTDA modelo LRMR-SC-150/0, a temperatura de 50 ± 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 24 ± 2 °C. Em seguida as misturas foram vulcanizadas em placa de 150 x 150 mm por moldagem por compressão em prensa hidráulica, temperatura de 160 °C e tempos de vulcanização t_{90} obtidos por reometria. Para obtenção dos corpos de prova para os ensaios mecânicos, os quadrados de borracha moldados foram submetidos ao corte com auxílio de uma prensa hidráulica sem aquecimento e com o respectivo cunho de corte referente ao teste de tração.

As variáveis de respostas para esta parte do estudo foram:

- Ensaio de tração: Tensão *versus* deformação, com as variáveis resistência à tração na ruptura, alongamento na ruptura e a tensão na deformação de 100% e 300%.
- Dureza Shore A
- Relaxação de tensão por tração
- Densidade de ligações cruzadas (DLC)
- Comportamento térmico
- Envelhecimento térmico

3.6.3 Propriedades reométricas e estudo cinético da vulcanização

Amostras de aproximadamente 4-5 gramas das composições foram analisadas em um reômetro de cavidade oscilante nas temperaturas de 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 determinadas as seguintes propriedades: 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 equação (1) 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.

$$t_i = t_0 \exp\left(\frac{E_i}{RT}\right) \quad (1)$$

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 ($R = 8,31447 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

Pelo modelo empírico proposto por Isayev (Equação 2), constante de velocidade da vulcanização, k , e ordem da reação, n , são (Leroy *et al.*, 2013; Ghoreishy, 2016).

$$\alpha(t) = \frac{k(t - t_i)^n}{1 + k(t - t_i)^n} \quad (2)$$

Onde: $\alpha(t)$ é a conversão no tempo t , determinada pela Equação 3.

$$\alpha(t) = \frac{M(t) - M_L}{M_H - M_L} \quad (3)$$

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

- A energia de ativação E_a da reação de vulcanização determinada pela equação de *Arrhenius* (Equação 4) que foi usada para verificar a dependência da constante de velocidade da vulcanização, k , com a temperatura (T).

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

Onde A é a constante de *Arrhenius* e R é a constante dos gases ($R: 8,31447 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

- Os parâmetros cinéticos de vulcanização também foram medidos usando um “modelo livre” (Leroy *et al.*, 2013). A energia de ativação aparente para vários graus de conversão de cura foi calculada usando a equação “modelo livre” (Equação 5).8

$$\ln(t_{\alpha_j,i}) = \ln \left[\frac{\int_0^{\alpha_j} \frac{d\alpha}{f(\alpha)}}{A_\alpha} \right] + \frac{E_\alpha}{RT_i} \quad (5)$$

Onde $t_{\alpha_j,i}$ é o tempo de reação para o grau de conversão de cura ($\alpha=\alpha_j$) na temperatura T_i ; A_α , é o fator de frequência aparente; E_α a energia de ativação aparente para o grau de cura; e R é a constante dos gases (8,31447 J K⁻¹ mol⁻¹) (Leroy *et al.*, 2013). O $\alpha(t_i)$ é a conversão de cura no tempo t_i , determinado pela Equação 3.

3.6.4 Densidade de Ligações Cruzadas pelo método do inchamento no equilíbrio

Para o cálculo da densidade de ligações cruzadas foi utilizado o método no inchamento dos materiais em equilíbrio utilizando acetona como solvente. Para tal, dois corpos de prova (20 mm x 20 mm x 2 mm) de cada formulação foram pesados no ar e no solvente para calcular suas massas e densidades iniciais e depois foram imersos em solvente 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 6 e 7 (Hwang *et al.*, 2004).

$$V_r = \frac{\left(\frac{M_1}{2} - \frac{M_c}{c} \right)}{\left\{ \left(\frac{M_1}{2} - \frac{M_c}{c} \right) + \left[\frac{(M_2 - M_3)}{1} \right] \right\}} \quad (6)$$

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; ρ_1 = densidade do solvente; ρ_2 = densidade da amostra; ρ_c = densidade da carga.

$$[X] = \frac{-\ln \ln (1 - V_r) + V_r + \chi \cdot V_r^2}{\left[V_0 \left(V_r^{\frac{1}{3}} - \frac{V_r}{2} \right) \right]} \quad (7)$$

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^{-1} , acetona; 106,30 ML mol^{-1} , tolueno), e χ é o parâmetro de interação entre o elastômero e o solvente.

3.6.5 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada pelo analisador termogravimétrico da marca TA Instruments modelo, Q500 TGA550 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 no Laboratório Núcleo de Excelência em Reciclagem e Desenvolvimento Sustentável (NERDES), IMA, UFRJ.

3.6.6 Tensão *versus* deformação

Segundo a norma ASTM D-412 foi realizado o ensaio de tensão *versus* deformação, com auxílio da máquina universal de ensaios EMIC DL2000 com célula de carga de 500 N e velocidade de separação das garras de 500 mm min^{-1} . Os corpos de prova utilizados foram do tipo C e foram cortados no sentido longitudinal, sendo reportada a média das medidas feitas em 3 pontos na seção transversal. A partir da curva de tensão *versus* deformação obtida foram determinadas as seguintes propriedades: resistência à tração na ruptura, alongamento na ruptura e a tensão na deformação a 100% e 300%. O resultado final de cada propriedade foi obtido através da média de quatro determinações.

3.6.7 Dureza

Utilizando o durômetro Shore A a dureza foi determinada segundo a norma ASTM D2240. Os corpos de prova empilhados com espessura aproximadamente de 6 mm foram realizados dez medições e o resultado foi a média dessas medições.

3.6.8 Relaxação de tensão por tração

Para os testes de relaxação de tensão por tração foi utilizado a máquina universal de ensaios EMIC DL2000, os testes foram realizados em duplicatas. Durante a realização do teste os corpos de prova foram submetidos a uma deformação específica de 100% durante uma hora para monitoramento da tensão. A velocidade foi de 500 mm min⁻¹; o corpo de prova foi o da norma ASTM D412 Tipo C. Os dados das curvas de tensão *versus* tempo foram ajustados ao modelo de decaimento exponencial de terceira ordem (Equação 8) (Rocha, *et al.*, 2018).

$$\frac{\sigma(t)}{\sigma_0} = \frac{\sigma_\infty}{\sigma_0} + \exp A_1 \exp \left(\frac{-t}{\tau_1} \right) + A_2 \exp \exp \left(\frac{-t}{\tau_2} \right) + A_3 \exp \exp \left(\frac{-t}{\tau_3} \right) \quad (8)$$

Onde: $\sigma(t)$ é o valor de tensão no tempo t , σ_0 é a tensão inicial, σ_∞ é o valor de tensão quando o tempo tende ao infinito, 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 τ_1 , τ_2 e τ_3 .

3.6.9 Envelhecimento térmico

As propriedades relativas da degradação dos compostos de borracha da seção 3.6.2 foram investigadas comparando as mudanças na densidade de ligações cruzadas (seção 3.6.4), dureza Shore A (seção 3.6.7) e propriedades de tração (seção 3.6.6) antes e depois do envelhecimento térmico na presença de ar. Os corpos de provas foram expostos em um forno de ar forçado a 100 °C por 72 h, de acordo com ASTM D573.

3.7 Estudo da interação do MgO e ZnO com os componentes do processo de vulcanização

Com o objetivo de entender a diferença no mecanismo de vulcanização usando como ativador o ZnO ou o MgO, foi proposta a seguinte análise:

Os componentes sólidos do sistema de vulcanização (ativador (ZnO ou MgO), ácido esteárico (AE), enxofre e TBBS) foram pesados em uma balança analítica e eletrônica, e as misturas foram preparadas segundo a composição apresentada na Tabelas 7 e 8, seguindo a proporção na mistura padrão. Foram preparadas as seguintes misturas dos componentes sólidos A(Zn) ou A(Mg) (somente o ativador, ZnO ou MgO), mistura B (ativador e coativador), mistura C (ativador, coativador e acelerador) e mistura D (ativador, coativador, acelerador e agente da vulcanização).

Tabela 7 – Massa dos componentes sólidos seguindo a proporção usada na composição padrão para a borracha com ZnO

Componente	A(Zn) (g)	B(Zn) (g)	C(Zn) (g)	D(Zn) (g)
ZnO	0,1550	0,1550	0,1550	0,1550
AE		0,0517	0,0517	0,0517
ENXOFRE		-	-	0,0775
TBBS		-	0,0362	0,0362

Fonte: Autor, 2024.

Tabela 8 – Massa dos componentes sólidos seguindo a proporção usada na composição padrão para a borracha com MgO

Componente	A(Mg) (g)	B(Mg) (g)	C(Mg) (g)	D(Mg) (g)
MgO	0,1546	0,1546	0,1546	0,1546
AE		0,0515	0,0515	0,0515
ENXOFRE		-	-	0,0773

TBBS		-	0,0361	0,0361
------	--	---	--------	--------

Fonte: Autor, 2024.

Além das amostras dos componentes puros, as misturas (A, B, C e D) foram homogeneizadas e maceradas em almofariz para obtenção de um pó fino e homogêneo. Em seguida foram prensadas em pastilha KBR, com força de $7 - 10 \cdot 10^4$ N e foi realizada a análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier no espectrofotômetro da marca Perkin Elmer modelo Frontier. As análises foram realizadas com as leituras na faixa de radiação infravermelho entre 4000 e 400 cm^{-1} . O equipamento usado está localizado no Laboratório de Caracterização Instrumental I (IQ-UERJ).

Depois de analisadas as pastilhas foram aquecidas na estufa com circulação de ar – Ethik a 160 °C por t10 (tempo com 10% de vulcanização) de cada formulação (ZnO (2,40 minutos), MgO (2,18 minutos)) e logo em seguida as pastilhas seguiram para as análises de FTIR novamente. Todas as medidas foram realizadas em triplicatas para uma melhor confiabilidade das misturas e dos resultados.

3.8 Análise de Dados

Para o tratamento e análise dos dados apresentados nesta Tese os seguintes softwares foram usados: Excel e Origin 8, Statistica 10 e IMAGE J.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese verde

4.1.1 Caracterização do extrato de colônia

O teor de polifenóis totais do extrato hidroalcólico das folhas frescas de colônia foi determinado pelo método de Folin-Ciocalteu sendo de 8,81 mg ácido gálico g⁻¹ de folha de colônia.

Silva M.A. *et al.* (2021) determinou o teor de polifenóis totais para extrato hidroalcólico liofilizado de folhas de colônia de mesma origem da utilizada nesta Tese e obteve o valor de 16,30 ± 0,44mg ácido gálico g⁻¹ de folhas frescas.

A Tabela 9 apresenta um resumo dos resultados dos testes qualitativos para identificação de fitoquímicos presentes no extrato hidroalcólico das folhas de colônia.

Tabela 9. Identificação de fitoquímicos presentes no extrato hidroalcólico de folhas de colônia.

Fitoquímicos	Resultado
Taninos	Positivo
Fenóis	Positivo
Cumarinas	Negativo
Quinonas	Negativo
Flavonóides	Positivo
Esteróides	Positivo
Alcalóides	Positivo

Fonte: Autor, 2024.

Os resultados encontrados no extrato de colônia estão de acordo com dados da literatura. Al- Enazi, 2018 investigou qualitativamente compostos presentes no extrato das folhas de *Alpinia zerumbet* e obteve resultados positivos para esteróides

e/ou terpenóides, carboidratos, flavonóides, taninos, antraquinonas, alcalóides e proteínas e resultados negativos para cardenolídeos e saponinas.

4.1.2 Caracterização do G-MgO E Mg^{2+} -P

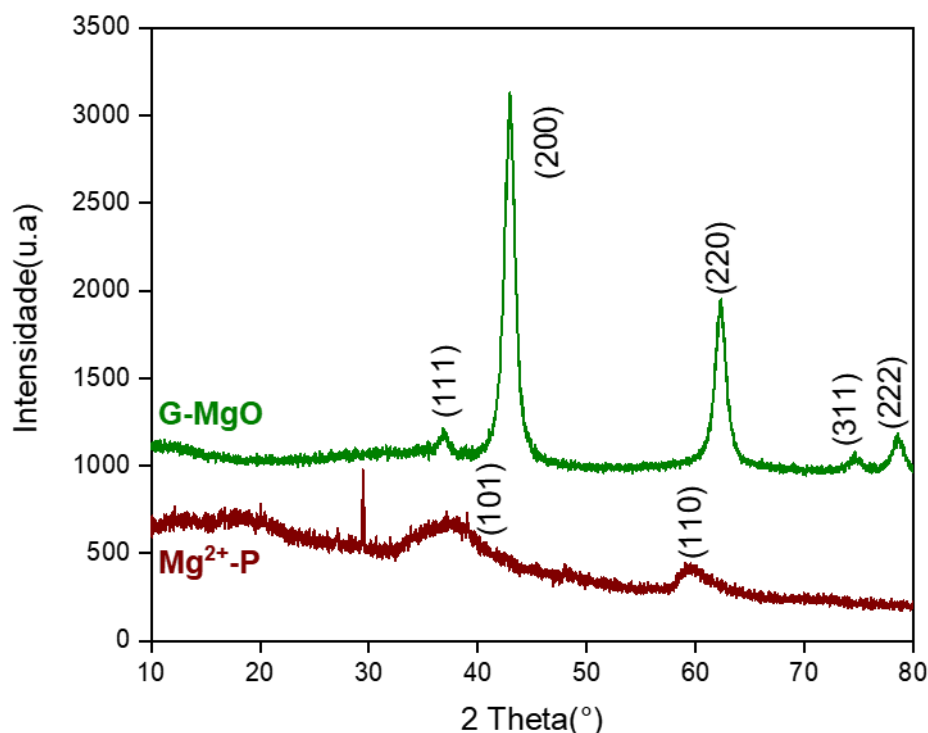
Foram obtidos aproximadamente 16,80 gramas do óxido de magnésio na batelada 1 com sínteses de rendimentos médios de 89,6%, e 7,98 gramas na batelada 2 com sínteses de rendimentos médios de 73,8% (esse rendimento foi calculado levando em consideração o resíduo da análise do TGA que será discutido no capítulo 5.2.5). Para o complexo de fenóis- Mg^{2+} , foram obtidos aproximadamente 17,55 gramas. As amostras em pó do MgO verde calcinado (G-MgO) e a amostra não calcinada do complexo de fenóis- Mg^{2+} (Mg^{2+} -P) foram caracterizadas pelas seguintes técnicas:

- DRX – amostras G-MgO e Mg^{2+} -P;
- SEM-FEG – somente a amostra G-MgO;
- SEM e EDS – amostras G-MgO e Mg^{2+} -P;
- FT-IR – amostras G-MgO, Mg^{2+} -P e Colônia (extrato de folhas de colônia liofilizada);
- TGA – amostras G-MgO e Mg^{2+} -P;
- DLS – somente a amostra G-MgO.

4.1.2.1 Difração de raios-X (DRX)

Foram realizadas análises de DRX das amostras de MgO calcinada (G-MgO) e sem calcinação (Mg^{2+} -P). Os difratogramas estão apresentados na Figura 10.

Figura 10 – Difratomogramas das amostras G-MgO e Mg²⁺-P



Fonte: Autor, 2024.

O padrão de difração da amostra G-MgO é característico do óxido de magnésio no sistema cúbico (FICHA CRISTALOGRÁFICA PDF 01-075-1525), apresentando os picos 36,9°, 42,9°, 62,2°, 74,4°, 78,5° referentes aos planos cristalográficos (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente. Segundo a ficha de referência os picos referentes a estes planos são 37,1°, 43,1°, 62,5°, 74,9°, 78,9°, respectivamente.

É possível concluir que a síntese verde de nanopartículas de MgO usando extrato de colônia apresenta uma estrutura exclusivamente cúbica, de acordo com outros trabalhos na literatura que utilizam extrato de plantas. KHAN *et al.* 2020 realizou a síntese de MgO nano utilizando extrato de *Dalbergia sissoo* e encontrou picos correspondentes à fase cristalina cúbica. SURESH, 2018 utilizou extrato de *Costus pictus* na síntese verde de MgO e encontrou as reflexões de Bragg referentes à fase cúbica.

A amostra Mg²⁺-P apresentou uma estrutura mais amorfa com alguns picos característicos da estrutura referente ao hidróxido de magnésio (Mg(OH)₂), de FICHA CRISTALOGRÁFICA PDF #44-1814. 37,9° e 58,9°. Os planos seriam o

(101) e (110), cuja amostra apresentou picos referentes respectivamente. E na ficha de referência os picos referentes a esses planos são 37,9° e 58,6°.

A estrutura amorfa do material é justificada pelo mesmo não ter passado pelo processo de calcinação. Esse material apresenta característica higroscópica fazendo com que este adsorva água e que seja formado o hidróxido de magnésio na superfície do material, por isso, o aparecimento de alguns picos referentes a $\text{Mg}(\text{OH})_2$, brucita, que com o processo de calcinação não são observados.

A partir do DRX foi possível calcular o tamanho médio do cristalito (D) 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:

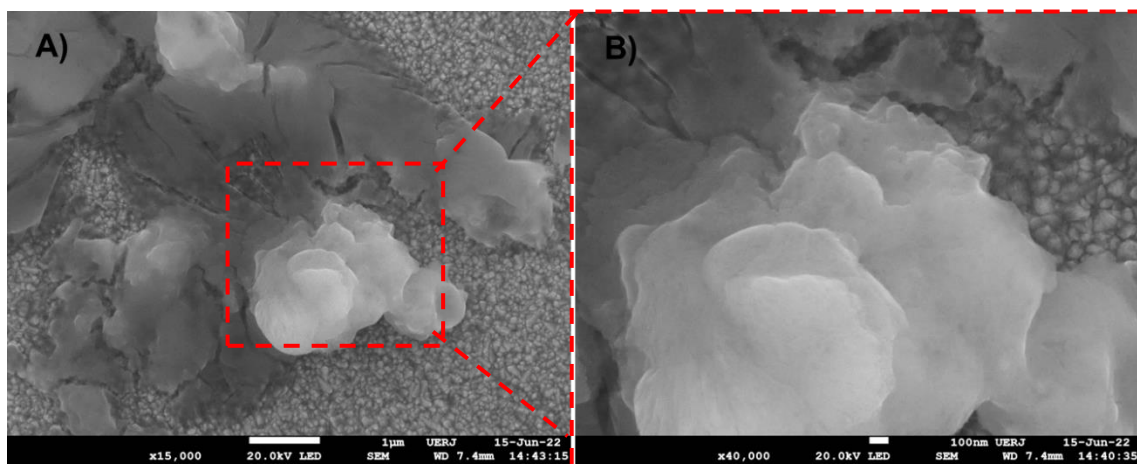
$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (9)$$

onde K é a constante dependente da geometria particular do objeto de dispersão, 0,94 é típico de partículas esféricas; λ é o comprimento de onda da radiação de raios-X da fonte de cobre, 0,15; β é a largura à meia altura (FWHM) do pico principal em radiano e θ é o ângulo de Bragg em radiano. O diâmetro médio do cristalito das amostras de G-MgO foi de 7,25 nm.

4.1.2.2 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (SEM-FEG)

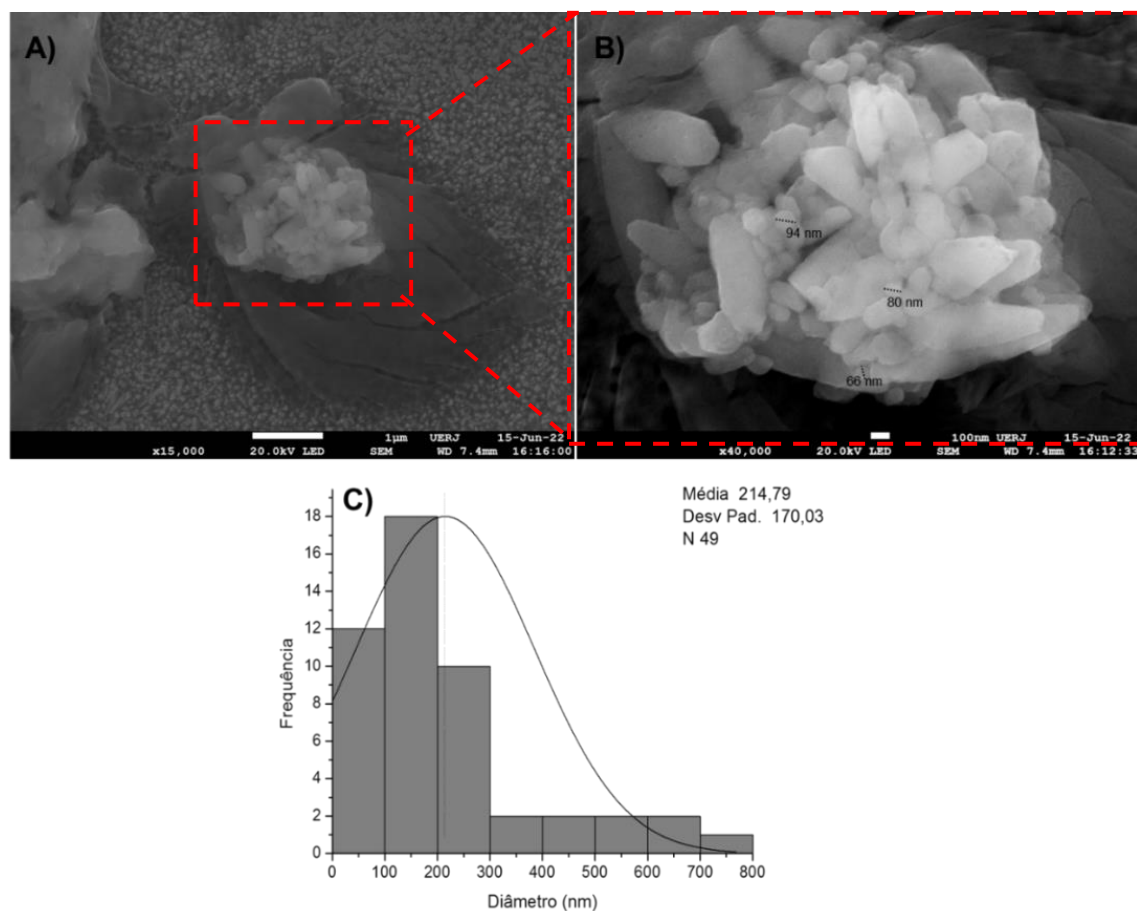
Para a análise da morfologia da amostra G-MgO foi utilizada a técnica de SEM-FEG em diferentes regiões (Figuras 11 e 12). O G-MgO apresentou partículas aglomeradas de morfologia indefinida, com uma distribuição heterogênea. A imagem com maior amplificação apresentou partículas de tamanhos variados entre 1 – 800 nm, e na grande maioria em formato de bastões, na região 2. Há partículas de tamanho abaixo de 100 nm (95 e 66 nm, por exemplo). A distribuição do diâmetro das partículas apresentou uma média de 214 nm (Figura 12.C). A Figura 13 mostra a fotomicrografia da amostra não calcinada (Mg^{2+} -P). As fotomicrografias da amostra de Mg^{2+} -P, na Figura 13 apresentam partículas aglomeradas em blocos com tamanho e formas indefinidas e irregulares.

Figura 11 – Imagens de SEM-FEG do G-MgO obtido na região 1 nas magnificações: A) 15.000X (1 μ m); B) 40.000X (100 nm);



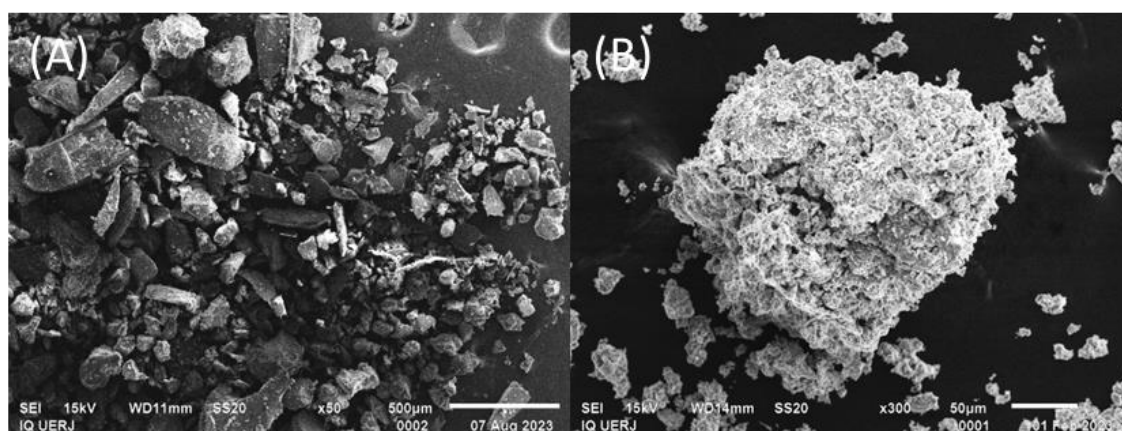
Fonte: Autor, 2024

Figura 12 – Imagens de SEM-FEG do G-MgO obtido na região 2 nas magnificações: A) 15.000X (1 μ m); B) 40.000X (100 nm) C) Histograma com a distribuição do diâmetro das partículas.



Fonte: Autor, 2024.

Figura 13 – Fotomicrografias de MEV do $\text{Mg}^{2+}\text{-P}$ nas magnificações: A) 50X (500 μm); B) 300X (50 μm)

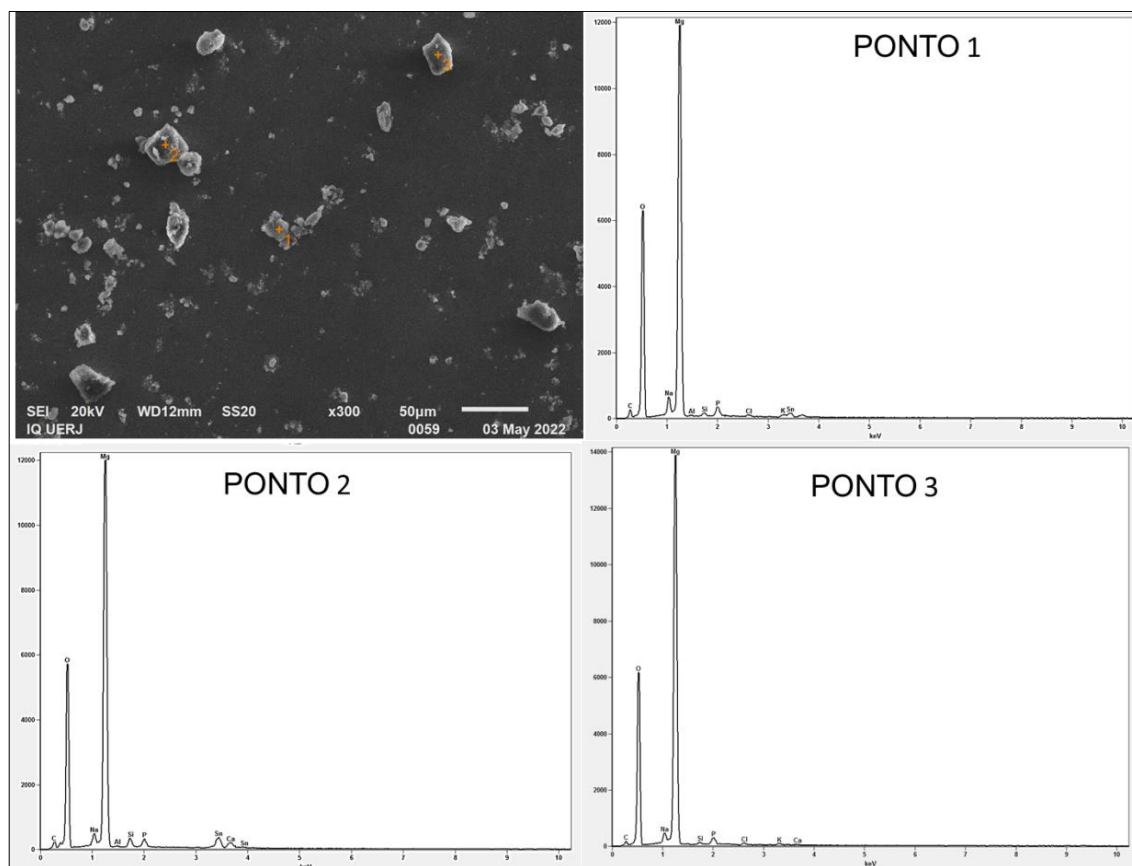


Fonte: Autor, 2024.

4.1.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Para caracterizar a composição elementar na superfície dos óxidos foi realizado MEV com EDS com análise pontual em três regiões. As Figuras 14 e 15 mostram os espectros de EDS das amostras de MgO calcinado (G- MgO) e de material não calcinado ($\text{Mg}^{2+}\text{-P}$), respectivamente. A Tabela 10 apresenta a porcentagem em peso e a porcentagem atômica de MgO calcinado.

Figura 14 – Espectro EDS pontual das nanopartículas de MgO calcinado, G-MgO.



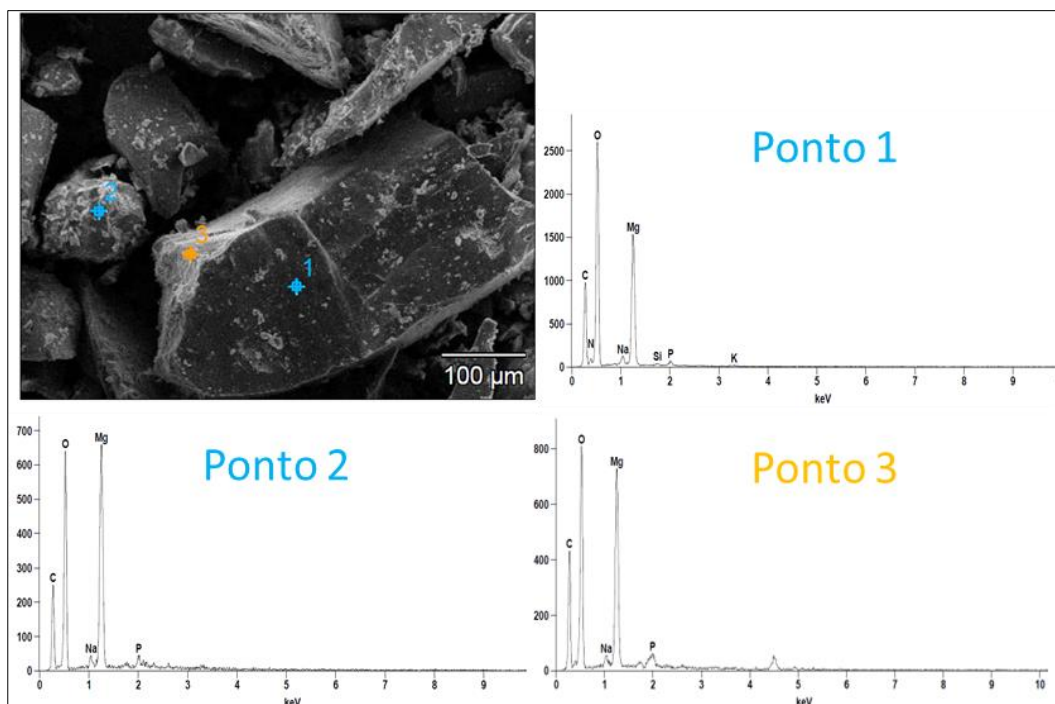
Fonte: Autor, 2024.

Tabela 10 – Percentagem em peso e porcentagem atômica de MgO calcinado, G-MgO.

	Ponto1		Ponto2		Ponto3		Média	
	O	Mg	O	Mg	O	Mg	O	Mg
%Peso	46	44	44	43	44	49	45±0,9	45±2,4
%Atômica	55	35	55	36	53	39	54±0,9	37±1,6

Fonte: Autor, 2024.

Figura 15 – Espectro EDS pontual das material não calcinado, Mg^{2+} -P.



Fonte: Autor, 2024.

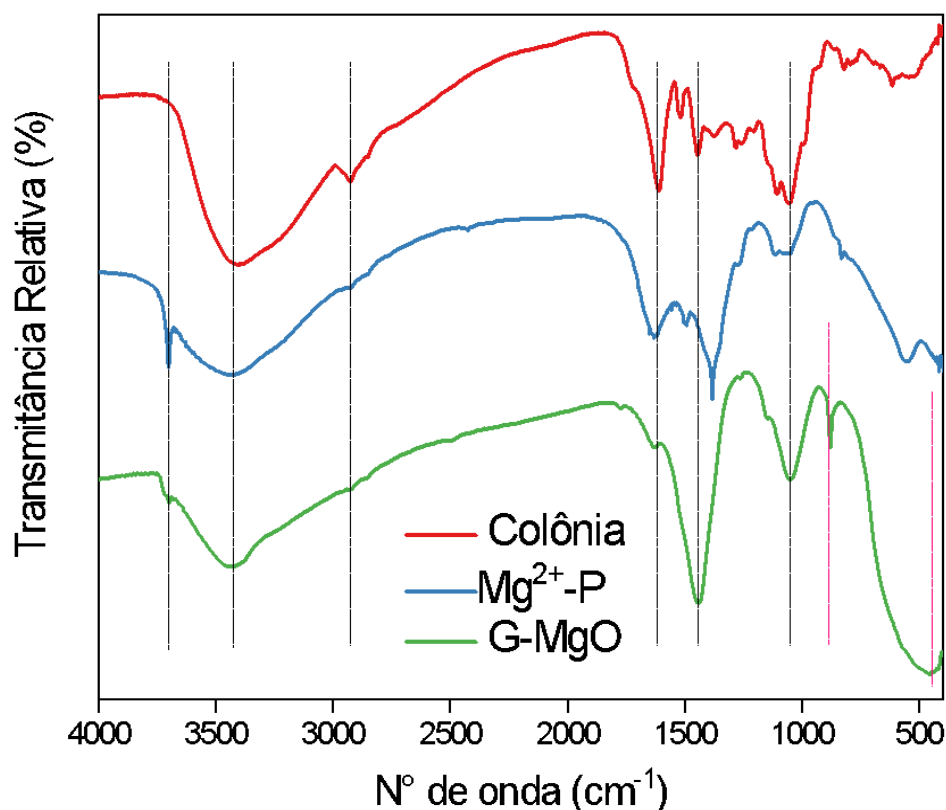
Os espectros de EDS na Figura 14 confirmam a presença de Mg e O em todas as amostras. O pico de sódio no EDS do MgO pode ter surgido devido à adição de NaOH na síntese. Os outros elementos são comuns na análise, podendo ser considerados contaminantes. Uma maior porcentagem de oxigênio foi observada na superfície do MgO, por este ser um óxido básico sugere-se que o O^{2-} fique concentrado na superfície das amostras.

Os espectros de EDS, apresentados na Figura 15 confirmam a presença majoritária de Mg, O e C em todas as amostras de Mg^{2+} -P. Essa composição é esperada já que a estrutura do composto é formada pela coordenação de íons magnésio com polifenóis (anéis aromáticos ligados a grupos hidroxila). Os outros elementos são comuns da análise podendo ser considerados contaminantes.

4.1.2.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 16 apresenta os espectros referentes às amostras de MgO calcinado (G-MgO), do precursor não calcinado (Mg^{2+} -P) e da amostra do extrato liofilizado hidroalcóolico das folhas de colônia.

Figura 16 – Espectros de FTIR das amostras G-MgO, Mg^{2+} -P e Colônia



Fonte: Autor 2024.

Nas amostras G-MgO e Mg^{2+} -P, as vibrações na faixa de 3430 – 3340 cm^{-1} são referentes ao alongamento O–H de moléculas de água ou grupos OH dos compostos fenólicos. A banda em torno de 3700 cm^{-1} é atribuída à vibração da espécie O-H presente no $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Meshkani, *et al.*, 2009; Zhou, *et al.*, 2001). Pequenas bandas em 2929 cm^{-1} são referentes aos grupos C-H dos compostos fitoquímicos presentes no extrato das folhas de colônia. As bandas fracas presentes em 1631 – 1634 cm^{-1} (Zhou *et al.*, 2001) são devido à presença de moléculas de água na rede inorgânica. As bandas em torno de 1490 e 1380 cm^{-1} são referentes ao carbonato de magnésio formado na amostra antes da calcinação. A banda em 1440 cm^{-1} indica a presença de grupos CH_2 . As bandas em torno de 1118 e 1050 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento da ligação C-O de compostos fenólicos. Os picos em 881 e 441 cm^{-1} são característicos do MgO, onde o pico em 880 cm^{-1} mostra a presença de MgO

juntamente com δ (OC = O) proveniente do agente precursor de Mg usado (Jeevanandam, 2017). A banda em 440 cm^{-1} é da oscilação tangencial dos átomos de oxigênio nos planos octaédricos do cristal de MgO (Raman, 1961). Os picos característicos da presença de MgO só foram encontrados na amostra G-MgO, demonstrando a eficiência na formação do óxido. Na amostra $\text{Mg}^{2+}\text{-P}$ a banda em torno de 564 cm^{-1} indica a presença de estiramento $\nu(\text{Mg} - \text{O})$ da formação de complexo metálico. (Ghosh *et al.*, 2015). A Tabela 11 apresenta as principais absorções para cada amostra.

Tabela 11 – Principais absorções observadas no espectro de Infravermelho das amostras de G-MgO, $\text{Mg}^{2+}\text{-P}$ e Colônia

Atribuição	G-MgO (cm^{-1})	$\text{Mg}^{2+}\text{-P}$ (cm^{-1})	Colônia (cm^{-1})
ν OH Livre ^a	3700	3700	-
ν OH ^b	3429; 1635	3442; 1632	3406; 1611
ν C-H ^c	-	-	2929,03
ν CH ₂ ^d	1443	-	1447
ν CO ₃ ^e	-	1496; 1384;	-
ν C-O ^f	1052;	1119; 1068	1108; 1060
ν Mg-O	881; 441	-	-
ν (M-O)	-	564	

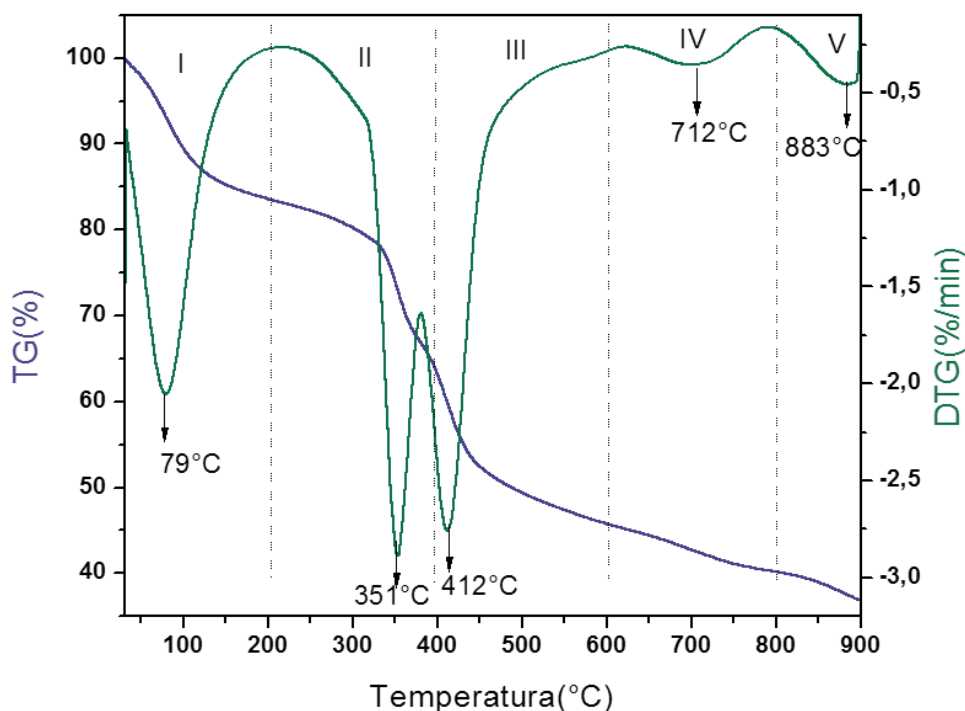
(a) vibração da espécie O-H presente no $\text{Mg}(\text{OH})_2$; (b) devido às moléculas de água da rede do óxido; (c) grupos funcionais $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$ de material orgânico; (d) Resíduos de material orgânico; (e) Do carbonato de magnésio formado; (f) Resíduos de compostos polifenólicos.

Fonte: Autor, 2024.

4.1.2.5 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

No estudo do comportamento térmico do MgO calcinado (G-MgO) e não-calcinado ($\text{Mg}^{2+}\text{-P}$) foram usadas as técnicas de análise termogravimétrica (TG) e análise termogravimétrica derivativa (DTG) (Figuras 17 e 18). Estas técnicas foram utilizadas com o intuito de determinar o percentual de perda de massa e assim identificar o teor de compostos orgânicos presente em cada amostra.

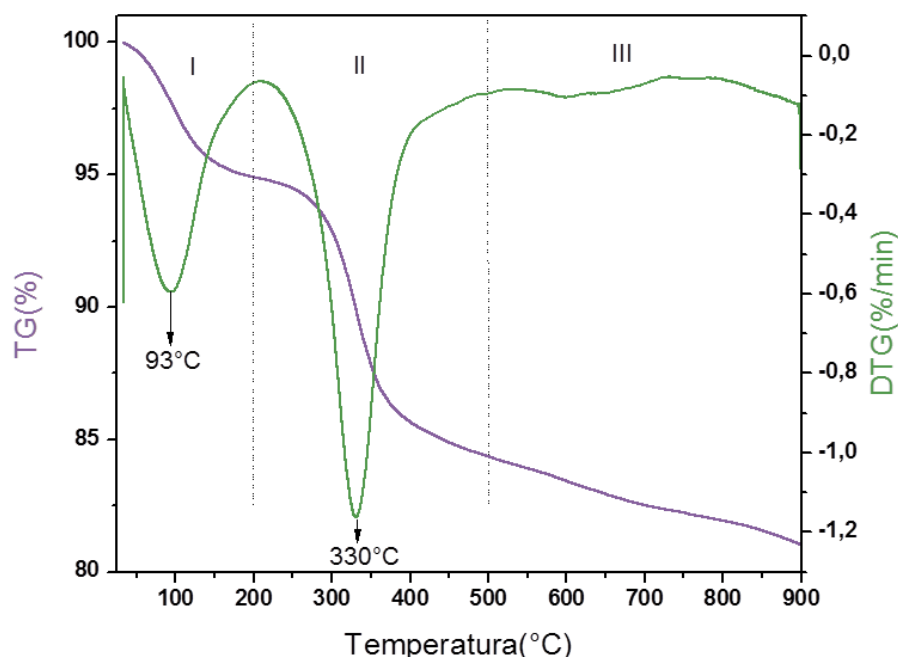
Figura 17 – Curvas TG e DTG do material não-calcinado, Mg^{2+} -P



Fonte: Autor, 2024.

A curva TG/DTG do material não-calcinado (Figura 17) revela a perda de massa de 16,6% entre 50 e 200 °C devido à perda de moléculas de água que estão adsorvidas na superfície da amostra por ligação hidrogênio. A região II (200 a 400 °C) apresenta uma perda de 16,3% correspondente a degradação de compostos orgânicos provenientes do extrato e a decomposição do hidróxido de magnésio ainda presente na amostra como evidenciado no FTIR, que se decompõe entre 300-400 °C. Em seguida, uma perda de 21,5% na região III (400 a 600 °C) decorrente da decomposição de material orgânico presente no material, junto com decomposição do carbonato de magnésio evidenciado no espectro do FTIR, que se decompõe acima de 400 °C. E as perdas de massa de 4,8% e 3,5% na região IV (600 – 800 °C) e a região V (800 – 900 °C), respectivamente, sugerem a possível perda de resíduos de compostos orgânicos que se decompõem em altas temperaturas (Proniewicz *et al.*, 2024; Meshkanl e, Rezae, 2009 e Mahon *et al.* 2021).

Figura 18 – Curvas TG e DTG da amostra calcinada, G-MgO



Fonte: Autor, 2024.

A curva termogravimétrica do MgO calcinado apresentada na Figura 18 , mostra a perda de massa de 6,9% (50 a 200 °C) em função da liberação das moléculas de água adsorvidas na superfície do óxido por ligação hidrogênio. Em seguida, outros três eventos de perdas de massa ocorrem nas regiões II (280 – 500 °C) e região III (500 – 900 °C). A perda da 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. Já na região III, as perdas sugerem uma possível perda de resíduos de compostos orgânicos que se decompõem acima de 500 °C, temperatura de calcinação usada (Hao et. Al., 2015).

Na Tabela 12 foram resumidas as respectivas perdas referentes às regiões de faixa de temperatura e as temperaturas de decomposição para as amostras G-MgO e Mg²⁺-P, e o resíduo obtido ao final da análise. Para o MgO calcinado, um resíduo acima de 81% foi obtido, indicando a boa estabilidade térmica do material.

Tabela 12 – Percentual de perda de massa obtida pelo TG das amostras Mg^{2+} -P e G-MgO

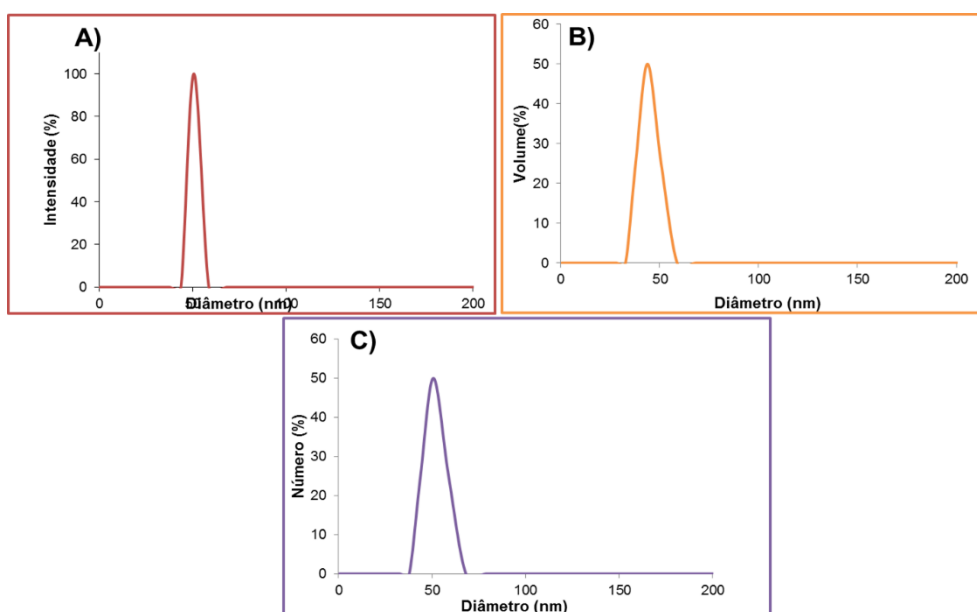
Regiões	Mg^{2+} -P (%)	G-MgO (%)
I (50-200°C)	16,6	6,9
II-Fig.17 (200-400°C)	16,3	-
II-Fig.18 (200-500°C)	-	10,3
III-Fig.17 (400-600°C)	21,5	-
III-Fig.18 (500-900°C)	-	3,5
IV (600-800°C)	4,8	-
V (800-900°C)	3,5	-
Resíduo	36,8	81,0

Fonte: Autor, 2024.

4.1.2.6 Determinação da distribuição de tamanho de partículas

A distribuição de tamanho de partículas de MgO calcinado por intensidade, número e volume são apresentadas na Figura 19.

Figura 19- Distribuição de tamanho de partículas de MgO por intensidade (A), volume (B) e número (C)



Fonte: Autor, 2024.

A distribuição de tamanho de partículas por intensidade mostra uma população de partículas monodispersa, com tamanhos médios de 51 nm, que desviaram 100% da luz. As dispersões em volume e número também são monodispersas com tamanho de partícula médio de 51nm. Este resultado indica que as partículas de MgO estão predominantemente na faixa nanométrica, quando dispersas em solução.

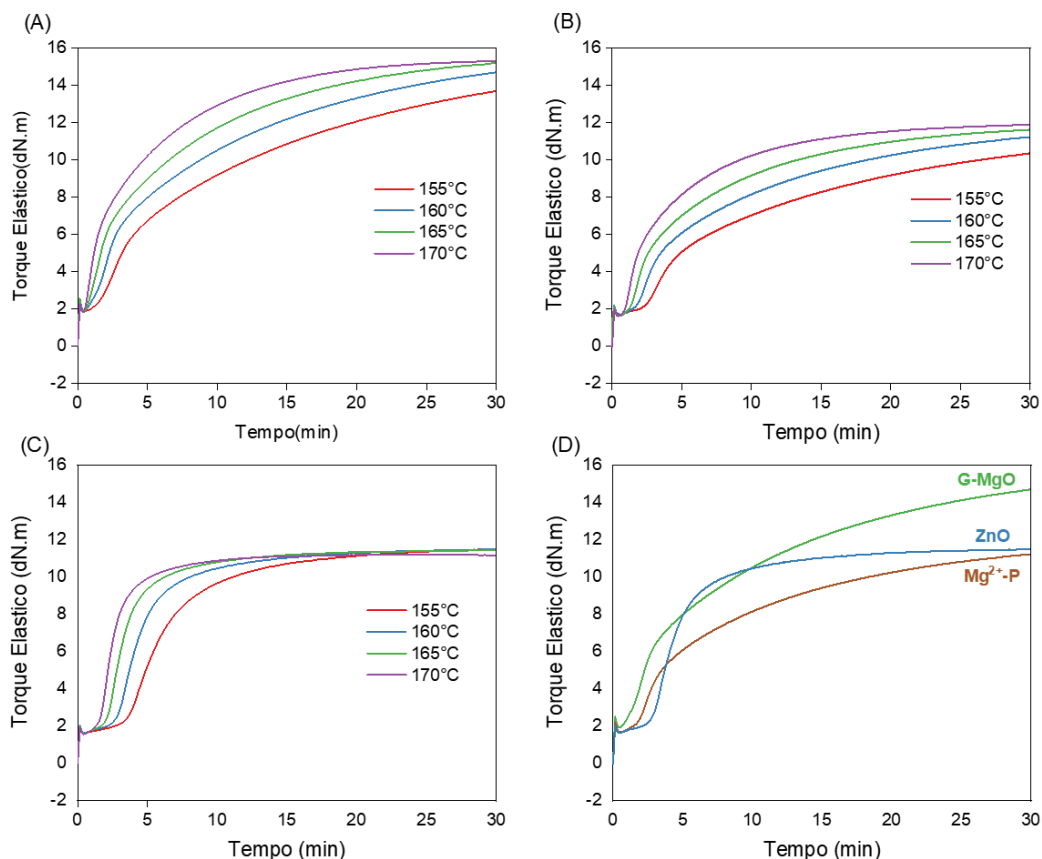
4.2 Vulcanização da NBR com os ativadores G-MgO e Mg^{2+} -P

Esta parte do trabalho teve como objetivo avaliar a viabilidade do uso dos compostos G-MgO (composição G-MgO:AE 3,5:1) e Mg^{2+} -P (composição Mg^{2+} -P:AE 4,9:1) como ativadores da NBR com teor de acrilonitrila de 33%, através da comparação com a composição com óxido de zinco (ZnO:AE 3:1) comercial. O estudo foi feito por meio da avaliação das propriedades reométricas, cinética de vulcanização, densidade de ligações cruzadas, estabilidade térmica e comportamento mecânico.

4.2.1 Propriedades reométricas e estudo cinético

A Figura 20 apresenta as curvas reométricas das composições contendo G-MgO, Mg^{2+} -P e ZnO nas temperaturas de 155, 160, 165 e 170 °C. Observa-se que as composições com G-MgO:AE 3:1 e Mg^{2+} -P:AE 4,9:1 tem comportamento reométrico similares e diferente da composição com ZnO: AE 3:1. A Tabela 13 apresenta as propriedades reométricas a 160 °C.

Figura 20 - Curvas reométricas das composições de NBR contendo: (A) G- MgO; (B) Mg^{2+} -P e (C) ZnO (D) comparação dos três ativadores a 160 °C



Fonte: Autor 2024.

Tabela 13- Propriedades reométricas das composições a 160 °C

Composição	M_L (dN.m)	ΔM (dN.m)	t_{s1} (min)	t_{90} (min)
	$\pm 0,1$	$\pm 0,1$	$\pm 0,1$	$\pm 0,1$
NBR-33%-G-MgO	1,9	12,8	1,4	20,7
NBR-33%- Mg^{2+} -P	1,7	9,5	2,1	20,3
NBR-33%-ZnO	1,6	9,6	2,9	10,2

Fonte: Autor, 2024.

O torque mínimo (M_L) é normalmente relacionado à viscosidade do composto de borracha em seu estado não curado. De acordo com a Tabela 13, as composições com Mg^{2+} -P e ZnO apresentaram valores similares de M_L , enquanto a composição com G-MgO apresentou uma tendência de aumento.

Como todas as composições têm o mesmo tipo e teor de negro fumo, o ΔM (M_H-M_L) pode ser diretamente associado ao aumento da rigidez devido a formação das ligações cruzadas. Assim, foi possível observar que as composições com MgO sintetizados por rota verde apresentaram maiores valores de ΔM em relação ao ZnO. Este resultado corrobora o trabalho anterior do grupo (Silva A.A. *et al.*, 2021),

O tempo de indução (t_{s1}) é uma propriedade reométrica que está relacionada ao processamento da composição de borracha sem que haja o início do processo de vulcanização, ou seja, é um tempo de segurança. A composição com G-MgO apresentou menor t_{s1} em comparação ao Mg^{2+} -P e ZnO. Em trabalhos anteriores, Guzmán *et al.* (2011 e 2012a) e Roy *et al.* (2015) observaram este comportamento quando compararam o MgO comercial com ZnO comercial na vulcanização da borracha natural. Segundo Guzmán *et al.* (2012a, 2012b), que estudaram 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. Partindo da semelhança do resultado deste estudo com o de Guzmán *et al.* (2012a, 2012b), é possível inferir que o menor t_{s1} observado para o G-MgO ocorra pela sua maior afinidade com enxofre, em relação ao Mg^{2+} -P, pois o G-MgO apresenta “mais íons de magnésio disponíveis” do que o Mg^{2+} -P que está disperso em compostos de polifenol.

O t_{90} é o tempo adotado como o tempo ótimo para vulcanização do artefato de borracha, logo, é desejado que este não seja muito longo para minimizar o consumo de energia e aumentar a produtividade. A Tabela 13 mostra que a substituição do ZnO por compostos à base de Mg levou a um aumento no t_{90} . Este comportamento foi observado no trabalho anterior de Silva *et al.* (2020) para a borracha com 33% de ACN com o ativador MgO sintetizado por extrato de plantas de *Camellia sinensis*. Pattanawanidchai *et al.* (2024) observaram diferentes tempos de vulcanização em função do teor de ácido tânico (TA, variando de 0; 0,40; 0,80; e 1,6 phr) para as composições de NBR contendo 30 phr de cinza do bagaço de cana-de-açúcar (PBA) como carga. O efeito do teor do polifenol aumenta o t_{s1} e t_{90} , retardando a vulcanização.

Observa-se na Figura 20 que as curvas reométricas das composições de NBR apresentaram o comportamento típico em função da temperatura, ou seja, o aumento na temperatura produz um aumento no torque elástico e desloca a curva para menores tempos de reação. A Tabela 14 apresenta 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 1 da seção 3.6.3), e a energia aparente da vulcanização, E_a (Equação 4, da seção 3.6.3)), determinada a partir da equação de Arrhenius usando as constantes de velocidade de vulcanização do modelo de Isayev.

Tabela 14 - Parâmetros cinéticos das composições de NBR contendo G-MgO, Mg^{2+} -P e ZnO como ativador

Composição	E_i (kJ/mol)	E_a (kJ/mol)
NBR-33%-G-MgO	107 $\pm$ 0	173 $\pm$ 1
NBR-33%- Mg^{2+} -P	96 $\pm$ 5	277 $\pm$ 25
NBR-33%-ZnO	85 $\pm$ 0	382 $\pm$ 13

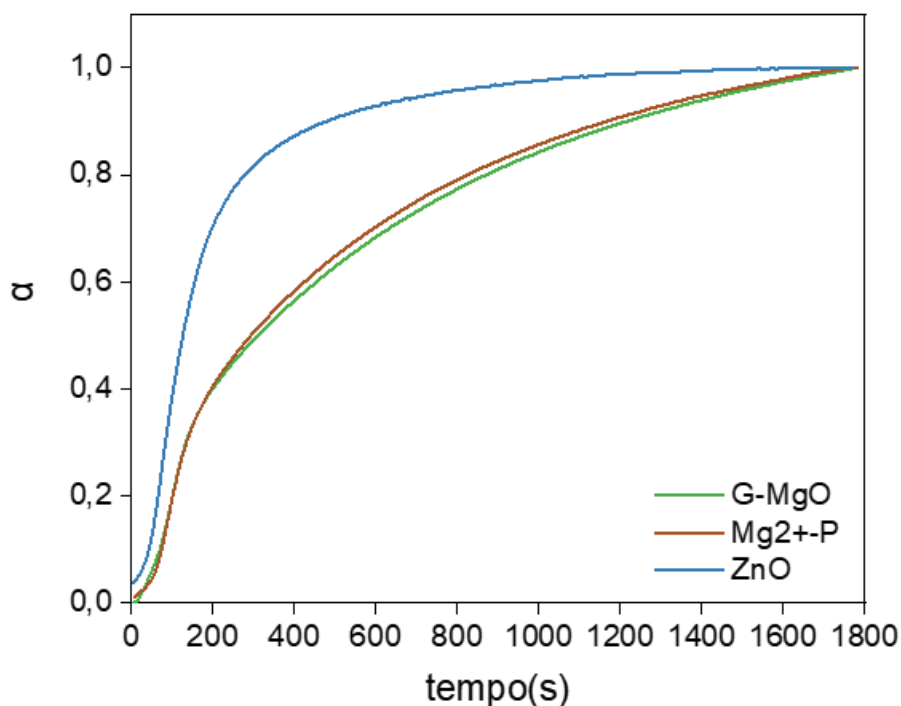
Fonte: Autor, 2024.

Com relação a E_i , observa-se que a composição com G-MgO apresentou um valor maior em relação às composições com ZnO e Mg^{2+} -P. Esse comportamento não foi observado no estudo anterior do grupo que comparou o MgO sintetizado com extrato de *Camellia sinensis* (E_i : 97 $\pm$ 2) com o ZnO comercial (E_i : 95 $\pm$ 2), que mostrou valores similares de E_i .

A energia aparente de vulcanização (E_a) fornece informações úteis sobre a dependência do parâmetro cinético k com a temperatura da reação. As composições com G-MgO e Mg^{2+} -P apresentam menores valores E_a , em relação a composição com ZnO, o que mostra que a reação de vulcanização com MgO é menos sensível à mudança de temperatura.

Visando aprofundar a comparação dos ativadores de G-MgO, Mg^{2+} -P e ZnO, a cinética de vulcanização também foi investigada pelo “modelo livre” (ou isoconversional, Equação 5, na seção 3.6.3)), cujo princípio afirma que a taxa de reação para uma dada conversão é apenas função da temperatura. Ressalta-se que apesar do “modelo livre” não requerer a identificação do modelo que rege a reação, ele assume que existe a dependência a algum modelo $f(\alpha)$ (Vyazovkin *et al.*, 2011, Leroy *et al.*, 2013). A Figura 21 mostra as curvas de conversão de vulcanização (α) *versus* tempo apenas para a temperatura de 160 °C.

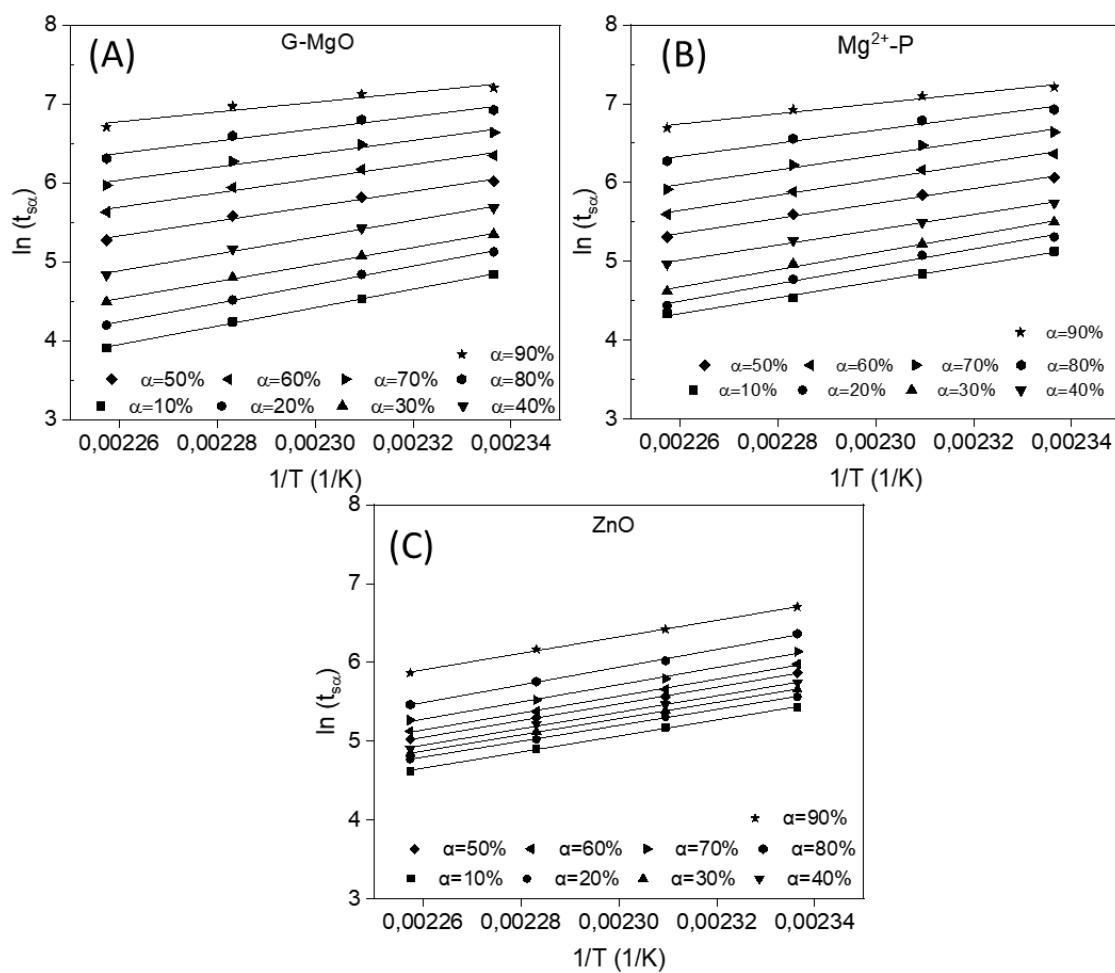
Figura 21 – Curvas conversão *versus* tempo das amostras a 160 °C



Fonte: Autor, 2024.

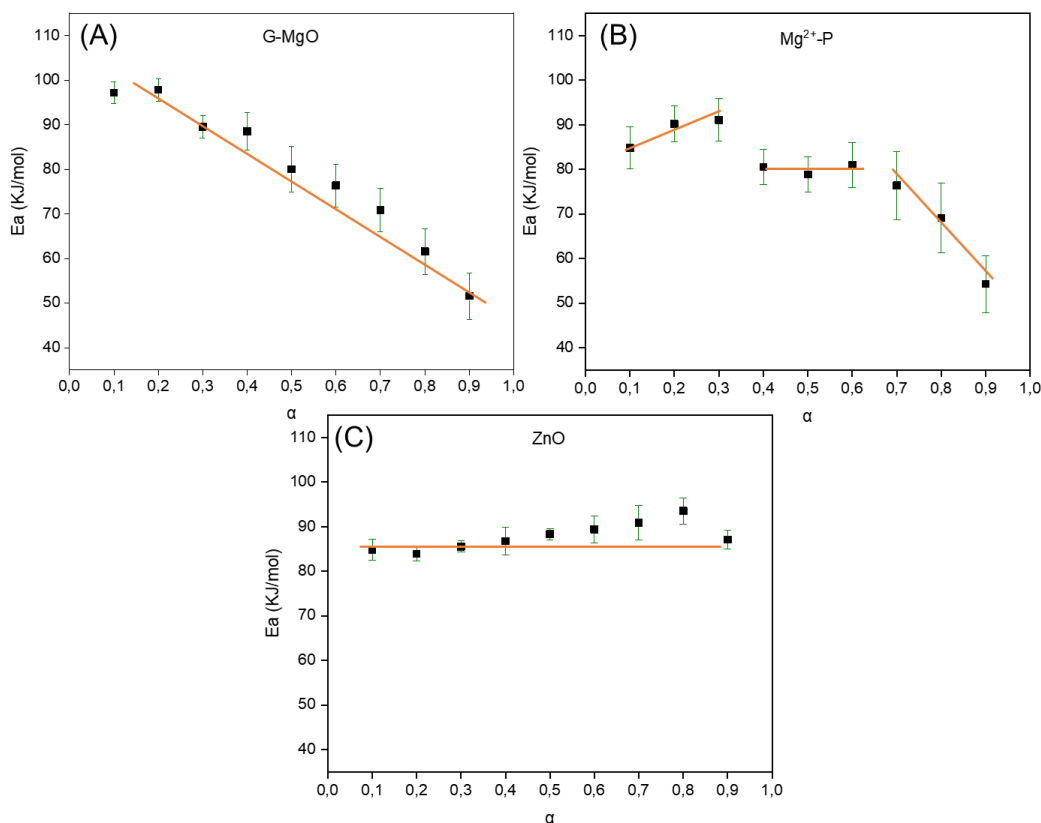
É possível observar que as formulações de NBR com os compostos de Mg apresentam um perfil de curva similar e diferente da formulação com ZnO. A linearidade da Equação (5), seção 3.6.3, é verificada na Figura 22 ($\ln(t_{s\alpha})$ vs $1/T_i$) usada para a determinação da energia de ativação aparente conforme “modelo livre”. A Figura 23 mostra os valores resultantes de E_a para diferentes valores de conversão da reação de vulcanização ($\alpha = 0,1$ a $0,9$).

Figura 22 – "Modelo livre" de: (A) G-MgO; (B) Mg^{2+} -P; (C) ZnO



Fonte: Autor, 2024.

Figura 23 – Energia de ativação aparente em função da conversão ($\alpha = 0,10$ a $0,90$) com base no “modelo livre” para: (A) G MgO; (B) Mg^{2+} -P; (C) ZnO



Fonte: Autor, 2024.

Observa-se para a formulação com G-MgO que E_a decai continuamente com o aumento da conversão. A formulação com Mg^{2+} -P tem um comportamento mais complexo, ou seja, há um aumento na E_a de 10 a 30 % de conversão, um valor constante entre 40 e 60%, e um decaimento entre 70 e 90% de conversão. Já a formulação com ZnO apresentou pouca variação entre as energias de ativação, sendo praticamente constante. Vyazovkin *et al.* (2011) afirmaram que é vantajoso analisar a tendência dos valores de E_a conforme a conversão aumenta, pois isso pode fornecer informações sobre o mecanismo ou dar sugestões iniciais para métodos de ajuste de modelo. Por exemplo, se um processo é dominado por uma única reação, o E_a será constante em todo o intervalo de conversão, como ocorreu para a formulação com ZnO. Por outro lado, processos complexos podem ser inferidos se o E_a variar significativamente com a conversão (Vyazovkin *et al.*, 2011, Vyazovkin e Sbirrazzuoli, 2006). Provavelmente o mecanismo de vulcanização das formulações com os

compostos à base de magnésio (G-MgO e Mg^{2+} -P) são mais complexos que o mecanismo de vulcanização da formulação onde o ZnO é o ativador.

4.2.2 Densidade de Ligações Cruzadas

A Tabela 15 apresenta os valores de densidade de ligações cruzadas (DLC, [X]) das composições de NBR com 33% teor de acrilonitrila (NBR-33%) usando G-MgO, Mg^{2+} -P ou ZnO como ativadores. As formulações foram preparadas segundo descrito nas seções 4.7.1 (Parte 1) e 4.7.2 (Parte 2).

Tabela 15 – Densidade de ligações cruzadas das composições de NBR contendo G-MgO, Mg^{2+} -P e ZnO como ativador

	Parte 1	Parte 2
Composição	[X] mol/cm ³ * 10 ⁻⁴	[X] mol/cm ³ * 10 ⁻⁴
NBR-33%-G-MgO	5,87 ± 0,30	4,54 ± 0,08
NBR-33%- Mg^{2+} -P	3,88 ± 0,26	3,88 ± 0,01
NBR-33%-ZnO	5,77 ± 0,01	2,94 ± 0,14

Fonte: Autor, 2024.

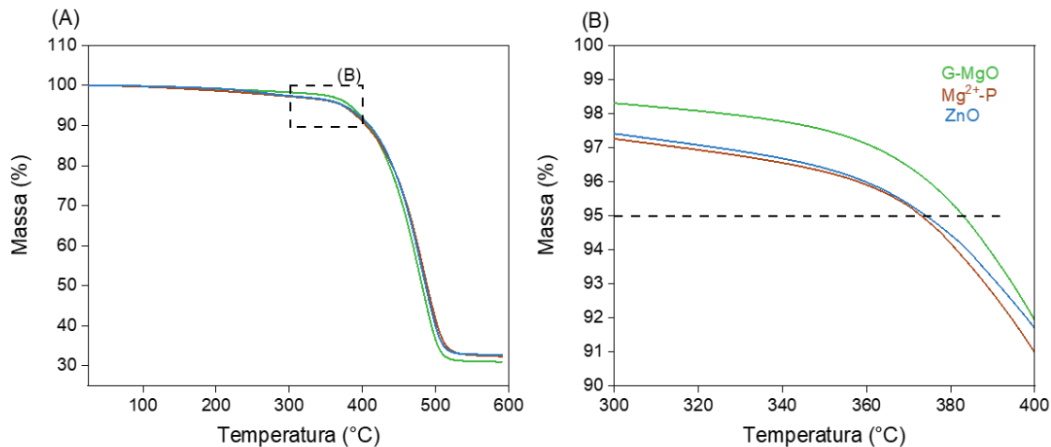
Ao comparar os resultados de DLC das Partes 2 com a 1, pode-se observar que, exceto para a formulação com Mg^{2+} -P, houve redução da DLC do NBR-33%-G-MgO (p-value: 0,98 para a hipótese alternativa que $\text{DLC } 2 < \text{DLC } 1$) e NBR-33%-ZnO (p-value: 0,99 para a hipótese alternativa que $\text{DLC } 2 < \text{DLC } 1$). Contudo, é importante ressaltar que as composições da Parte 1 foram vulcanizadas no reômetro, enquanto que as da Parte 2 foram vulcanizadas em prensa hidráulica. O reômetro possui dispositivos de controle de temperatura, pressão e tempo com melhor eficiência do que a prensa hidráulica. Apesar desta diferença entre os resultados, pode-se verificar que a formulação com G-MgO apresentou maior DLC que as outras formulações, sendo a dependência com ΔM confirmada na seção 4.2.1, pois esta formulação também apresentou o maior delta torque. Este comportamento já foi observado no trabalho do grupo usando o MgO sintetizado com *Camellia sinensis* para a NBR com

33% de ACN (Silva, A.A. *et al.*, 2021). A menor DLC para a formulação com Mg^{2+} -P em relação a G-MgO pode ser atribuída ao fato do complexo Mg^{2+} -P possuir compostos orgânicos que possam dificultar a formação das ligações cruzadas. Segundo Pattanawanidchai *et al.* (2024), a densidade de ligações cruzadas diminui conforme aumenta o teor de polifenóis na vulcanização da NBR, ou seja, a incorporação de ácido tânico resultou em um retardo no processo de vulcanização levando a maiores tempos e redução na densidade de ligações cruzadas.

4.2.3 Análise Termogravimétrica

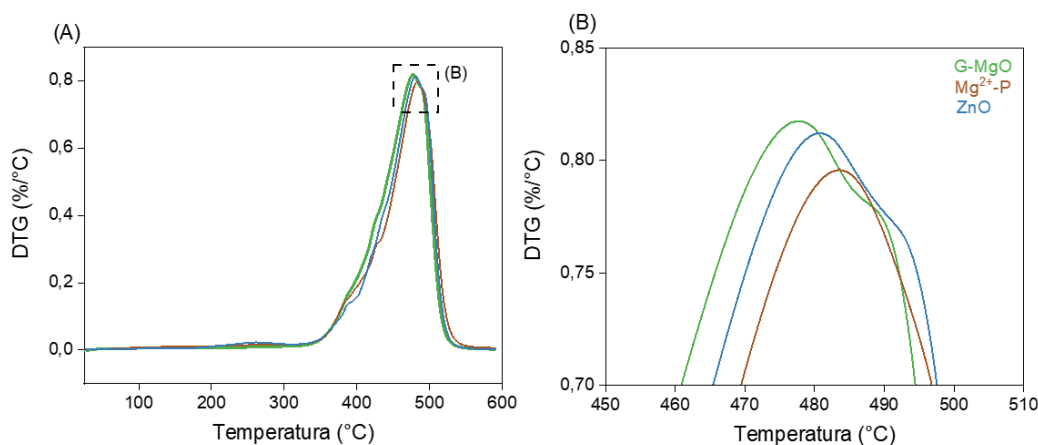
A Tabela 16 e as Figuras 24 e 25 apresentam a comparação das curvas termogravimétricas e os valores das temperaturas de início de degradação ($T_{5\%}$) e de velocidade de degradação máxima (T_{max}).

Figura 24 – Perfil de degradação, curva TGA da composição da NBR-33%: G-MgO, Mg^{2+} -P, ZnO



Fonte: Autor, 2024.

Figura 25 –Perfil de degradação, curva DTG da composição da NBR-33%: G-MgO, Mg^{2+} -P, ZnO



Fonte: Autor, 2024.

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

Composição	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{\text{máx}}$ (°C)
NBR-33%-G-MgO	382	478
NBR-33%- Mg^{2+} -P	372	483
NBR-33%-ZnO	373	481

Fonte: Autor, 2024.

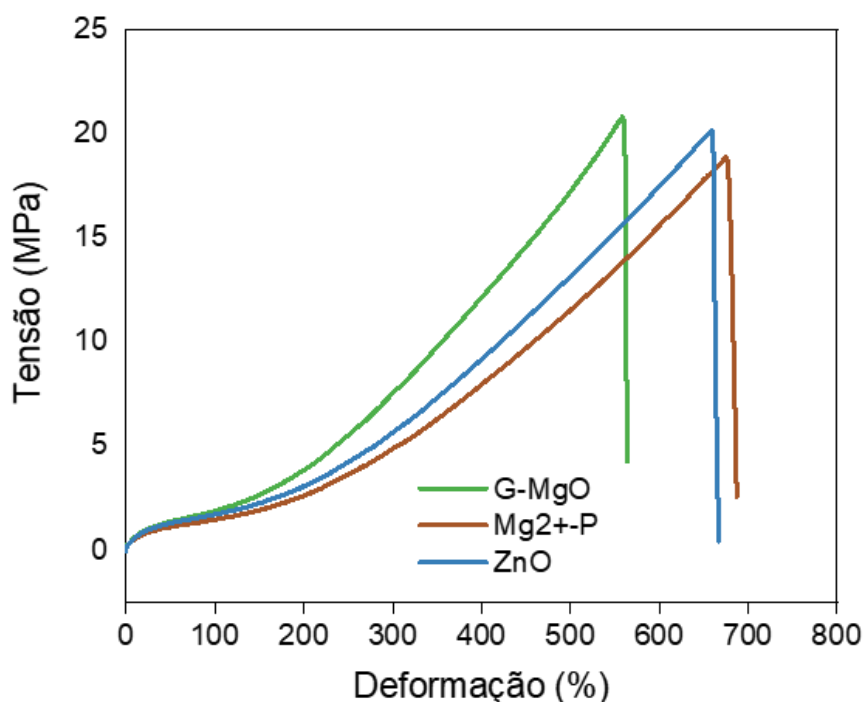
Observa-se que o valor de $T_{5\%}$ da composição com G-MgO é superior em aproximadamente 10 °C aos valores das composições com ZnO e Mg^{2+} -P. Início de degradação térmica superior foi reportado por Roy *et al.* (2015) para a composição de borracha ativada com MgO em comparação com ZnO. Não foi observada diferença significativa entre os valores de $T_{\text{máx}}$ das composições com ZnO, G-MgO e Mg^{2+} -P.

4.2.4 Propriedades Mecânicas

A Figura 26 apresenta as curvas de tensão *versus* deformação das composições NBR-33%-G-MgO, NBR-33%- Mg^{2+} -P e NBR-33%-ZnO. A Tabela 17 mostra a comparação das seguintes propriedades mecânicas: Dureza Shore A,

tensão necessária para produzir uma deformação de 100 e 300% (M100% e M300%), resistência à tração (RT) e o alongamento na ruptura (AR).

Figura 26 – Curvas tensão *versus* deformação (corpo de prova referente a mediana)



Fonte: autor, 2024.

Tabela 17 – Comparação das propriedades mecânicas (média $\pm$ desvio médio)

Composição	Shore A	M100%, MPa	M300%, MPa	Razão M300/M100	RT, MPa	AR, %
NBR-33%-G-MgO	62 $\pm$ 1	1,8 $\pm$ 0,01	7,0 $\pm$ 0,2	3,9	20,4 $\pm$ 0,4	574 $\pm$ 6
NBR-33%-Mg ²⁺ -P	59 $\pm$ 1	1,5 $\pm$ 0,01	5,2 $\pm$ 0,1	3,5	19,3 $\pm$ 0,6	655 $\pm$ 12
NBR-33%-ZnO	60 $\pm$ 1	1,7 $\pm$ 0,01	5,7 $\pm$ 0,06	3,4	21,4 $\pm$ 0,5	670 $\pm$ 10

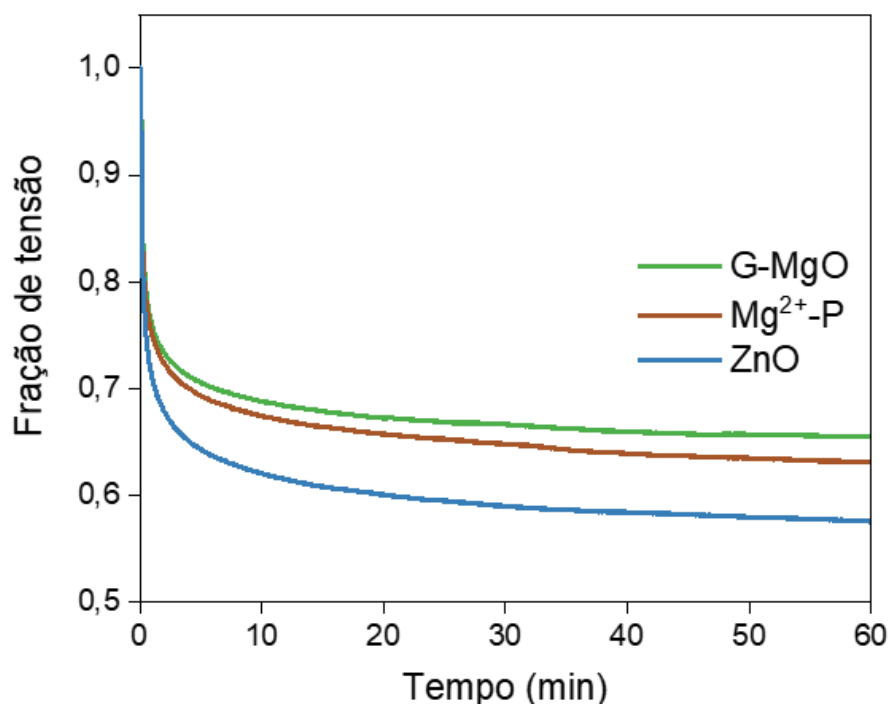
Fonte: Autor, 2024

De um modo em geral, as composições apresentaram similar dureza e resistência à tração. Com relação às demais propriedades, a composição NBR-33%-G-MgO apresentou maior módulo a 300% e menor alongamento, enquanto a NBR-33%-Mg²⁺-P e NBR-33%-ZnO apresentaram comportamento similar (ver a razão

M300/M100 na Tabela 17). O aumento do módulo a 300% e o menor alongamento da NBR-33%-G-MgO frente a NBR-33%-Mg²⁺-P e NBR-33%-ZnO pode ser atribuído a maior DLC da NBR-33%-G-MgO (Tabela 16). Similar comportamento foi observado em SILVA *et al.* (2022^b) para composições com MgO sintetizado por *Camellia sinensis*. A composição Mg²⁺-P apresentou propriedades mecânicas similares à composição com ZnO, assim como a DLC (Parte 2), justificando a substituição do ZnO pelo Mg²⁺-P para as vulcanizações de NBR.

A Figura 27 apresenta as curvas do ensaio de relaxação de tensão por tração e a Tabela 18 mostra os coeficientes dos modelos de relaxação (σ_{∞}/σ_0 , A_1 , A_2 , A_3 , T_1 , T_2 , T_3) com o respectivo coeficiente de correlação de ajuste de curva (R^2) para as composições de NBR ativadas com G-MgO, Mg²⁺-P e ZnO.

Figura 27- Curvas de relaxação de tensão por tração das composições de NBR ativadas por G-MgO, Mg²⁺-P e ZnO



Fonte: Autor, 2024.

Tabela 18 - Parâmetros do modelo de relaxação de tensão

Composição	σ_{∞}/σ_0	A_1	A_2	A_3	t_1	t_2	t_3	R^2
					minutos			
NBR-33%-G-MgO	0,6524 ±0,0001	0,2748 ±0,001 3	0,0777 ±0,0005	0,0579 ±0,000 2	0,2 ±0,0	2,1 ±0,1	19,8 ±0,1	0,995
NBR-33%-Mg ²⁺ -P	0,6224 ±0,0002	0,2871 ±0,001 3	0,0852 ±0,0005	0,0728 ±0,000 2	0,2 ±0,0	2,2 ±0,1	26,9 ±0,1	0,996
NBR-33%-ZnO	0,5744 ±0,0001	0,3428 ±0,001 6	0,0966 ±0,0006	0,0771 ±0,000 3	0,2 ±0,0	2,1 ±0,1	18,8 ±0,1	0,995

Fonte: Autor, 2024

A formulação com G-MgO apresentou maior retenção de tensão relativa (65%) dentre todas as composições. Este resultado reforça o melhor comportamento das composições com MgO frente ao ZnO observado no trabalho anterior de Silva *et al.* (2022^b). A maior retenção de tensão relativa também é observada para a composição com Mg²⁺-P (62%) em relação à composição com o ZnO (57%). Deste modo, esta análise mostra o comportamento superior das composições de NBR ativadas com magnésio sintetizado com extrato de plantas em relação a ativação com o ZnO.

A Tabela 18 mostra que a maior fração da perda relativa da tensão ocorreu no tempo t_1 (0,2 min ou 12 seg), ou seja, associada à perda instantânea (A_1) da tensão. Os valores da perda A_1 correspondem a 27,5%, 28,7% e 34,3% para as composições NBR-33%-G-MgO, NBR-33%-Mg²⁺-P e NBR-33%-ZnO, respectivamente. ROCHA *et al.* (2018) reportaram que a perda de tensão instantânea pode ser associada à quebra da interação carga-carga, ao rompimento de ligações cruzadas não efetivas e/ou curtas e/ou cadeias de borracha muito tensionadas na deformação do ensaio (100%). Como todas as composições têm o mesmo tipo e quantidade de negro de fumo, essa diferença de comportamento pode ser atribuída à rede tridimensional mais robusta formada nas composições contendo o magnésio.

4.2.5 Envelhecimento térmico

O estudo do envelhecimento térmico nos produtos de borracha tem grande importância para a indústria pois os produtos podem perder sua eficiência ao apresentarem mudanças nas suas propriedades. A exposição do material de borracha ao envelhecimento térmico oxidativo geralmente resulta em mudanças nas densidades de ligações cruzadas afetando as propriedades mecânicas. Um aumento na densidade de ligações cruzadas pode levar ao aumento da dureza e a diminuição no alongamento, por exemplo (Han *et al*, 2020, Mengistu,*et al*, 2021 & Senthilvel *et al*, 2022).

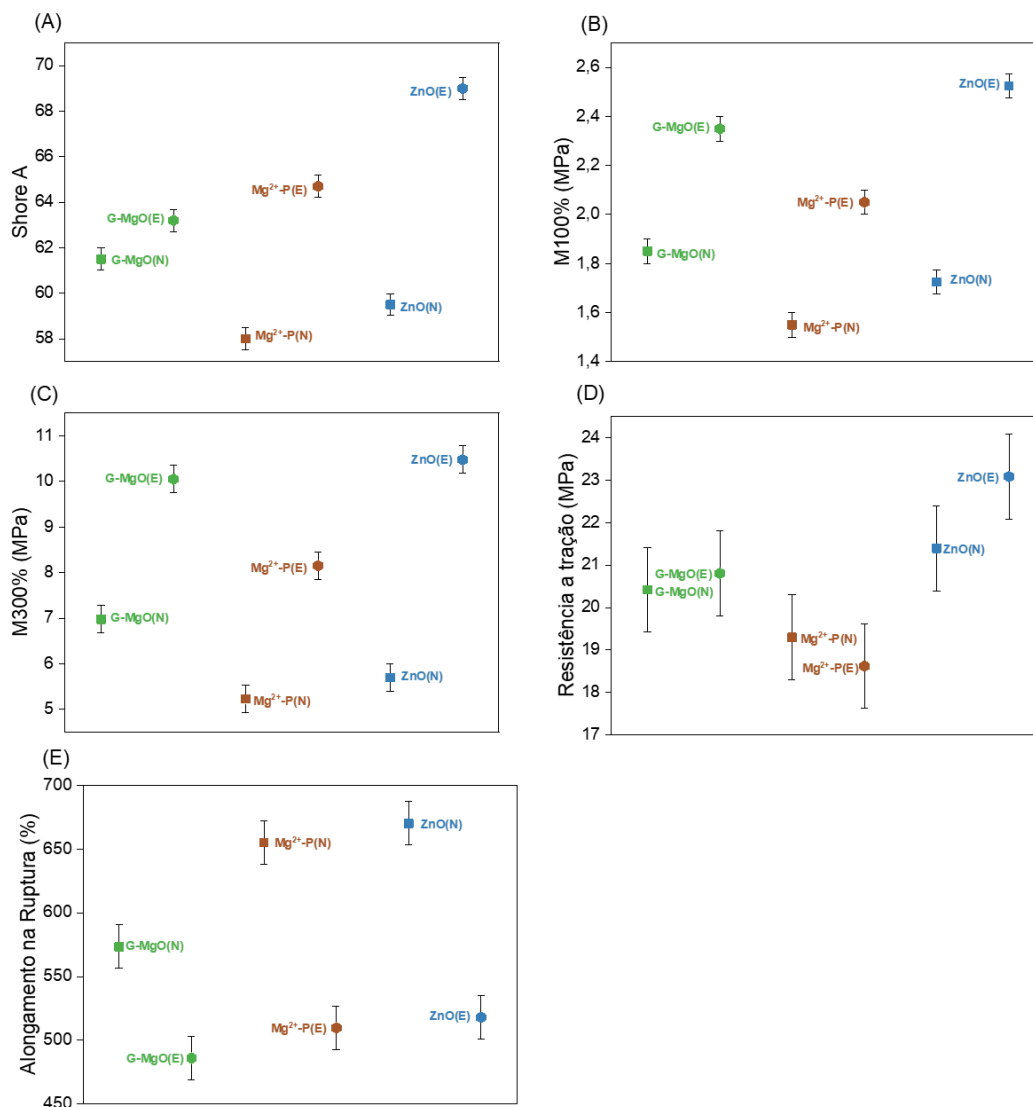
As densidades de ligações cruzadas e as propriedades mecânicas (Dureza Shore A, tensão necessária para produzir uma deformação de 100 e 300% (M100% e M300%), resistência à tração (RT) e alongamento na ruptura (AR) das composições antes e depois do envelhecimento térmico-oxidativo em estufa com circulação de ar forçado a 100 °C por 72 h são mostradas na Tabela 19 e na Figura 28.

Tabela 19 – Comparação da DLC e propriedades mecânicas das amostras não envelhecidas e envelhecidas

	<u>Não envelhecidas</u>					
Composições	[X] (mol. cm ⁻³) *10 ⁻⁴	Shor e A	M100%, MPa	M300%, MPa	RT, MPa	AR, %
NBR-33%-G-MgO	4,54 ± 0,08	62 ± 1	1,8 ± 0,0	7,0 ± 0,2	20,4 ± 0,4	574 ± 6
NBR-33%-Mg²⁺-P	3,88 ± 0,01	59 ± 1	1,5 ± 0,0	5,2 ± 0,1	19,3 ± 0,6	655 ± 12
NBR-33%-ZnO	2,94 ± 0,14	60 ± 1	1,7 ± 0,0	5,7 ± 0,1	21,4 ± 0,5	670 ± 10
	<u>Envelhecidas</u>					
NBR-33%-G-MgO	6,38 ± 0,15	63 ± 1	2,4 ± 0,1	10,0 ± 0,3	20,8 ± 0,8	486 ± 6
NBR-33%-Mg²⁺-P	5,95 ± 0,09	65 ± 1	2,1 ± 0,0	8,2 ± 0,1	18,6 ± 0,7	510 ± 15
NBR-33%-ZnO	7,15 ± 0,07	69 ± 1	2,5 ± 0,0	10,5 ± 0,1	23,1 ± 0,5	518 ± 5

Fonte: Autor, 2024.

Figura 28 – Comparação da projeção média para (A) Dureza Shore A; (B) Tensão a deformação de 100%; (C) Tensão a deformação de 300%; (D) Resistência à tração; e (E) Alongamento na Ruptura



Legenda: (N) – amostras não envelhecidas e (E) – amostras envelhecidas.

Fonte: Autor, 2024.

Observa-se um aumento na densidade de ligações cruzadas em todas as amostras envelhecidas, mas com maior intensidade em NBR33%-ZnO. Este comportamento corrobora as mudanças sofridas nas propriedades mecânicas, já que a composição com o ZnO foi a mais afetada. Han *et al.* (2020) observaram um aumento na densidade de ligações cruzadas e na dureza e uma redução na resistência à tração em amostras de NBR envelhecidas em diferentes temperaturas e tempos. Deste modo, as composições de NBR com os compostos de magnésio (G-

MgO e Mg^{2+} -P) foram menos sensíveis a mudanças causadas nas propriedades após o envelhecimento térmico em relação à composição com ZnO. Esses resultados sugerem que o mecanismo de vulcanização difere entre os diferentes ativadores usados, e que o tipo de ligações cruzadas formadas no processo de vulcanização, também pode ser influenciado pelo ativador.

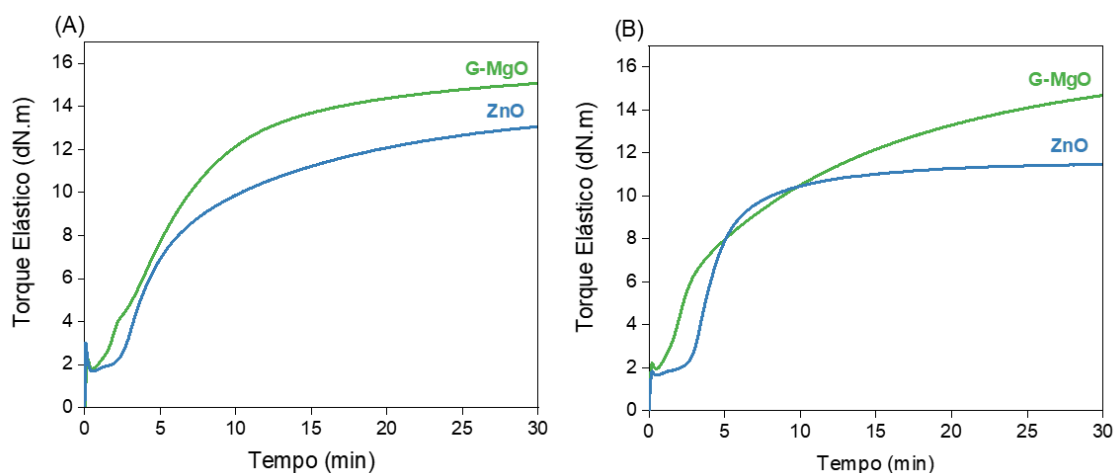
4.3 Vulcanização da NBR com diferentes teores de ACN com os ativadores G-MgO e ZnO

Esta parte do trabalho teve como objetivo avaliar a viabilidade técnica do uso do G-MgO (composição G-MgO:AE 3,6:1) como ativador da NBR com teor de acrilonitrila de 33% e 45% (33% ACN e 45%ACN), através da comparação com a composição com óxido de zinco (ZnO:AE 3:1) comercial. O estudo foi feito por meio da avaliação das propriedades reométricas, cinética de vulcanização, densidade de ligações cruzadas, estabilidade térmica, comportamento mecânico e envelhecimento térmico.

4.3.1 Propriedades reométricas e estudo cinético

A Figura 29 apresenta a comparação das curvas reométricas das composições contendo G-MgO e ZnO na temperatura de 160°C. A Tabela 20 apresenta as propriedades reométricas.

Figura 29 - Curvas reométricas a 160°C das composições de NBR contendo G-MgO e ZnO como ativador, nas borrachas com diferentes teores de ACN: (A) 45%; (B) 33%;



Fonte: Autor, 2024.

Tabela 20- Propriedades reométricas das composições de NBR a 160 °C

Composição	M_L (dN.m) $\pm 0,1$	ΔM (dN.m) $\pm 0,1$	t_{s1} (min) $\pm 0,1$	t_{90} (min) $\pm 0,1$
NBR-45%-G-MgO	1,8	13,3	1,6	15,3
NBR-45%-ZnO	1,7	11,4	2,6	18,9
NBR-33%-G-MgO	1,9	12,8	1,4	20,7
NBR-33%-ZnO	1,7	11,5	2,9	10,2

Fonte: Autor, 2024.

Observa-se na Figura 29(A) um comportamento reométrico da composição G-MgO similar à da composição ZnO para a borracha com 45% teor de acrilonitrila (ACN), e comportamento diferente para as composições com 33% de ACN, Figura 29(B). Como esperado a borracha de maior teor de acrilonitrila apresentou maior torque elástico em todas as composições para a composição ativada com G-MgO, observado pelos valores de ΔM na Tabela 20.

O torque mínimo, M_L , de acordo com a Tabela 20, de todas as composições apresentou valores similares. Ao comparar os tipos de NBR, observa-se que a composição com NBR33%-G-MgO apresentou um ligeiro maior valor de M_L . Como todas as viscosidades têm similar intervalo de viscosidade Mooney, este comportamento pode ser justificado pela mobilidade restrita da cadeia polimérica devido provavelmente a interação carga e polímero (Lee *et al* 2015).

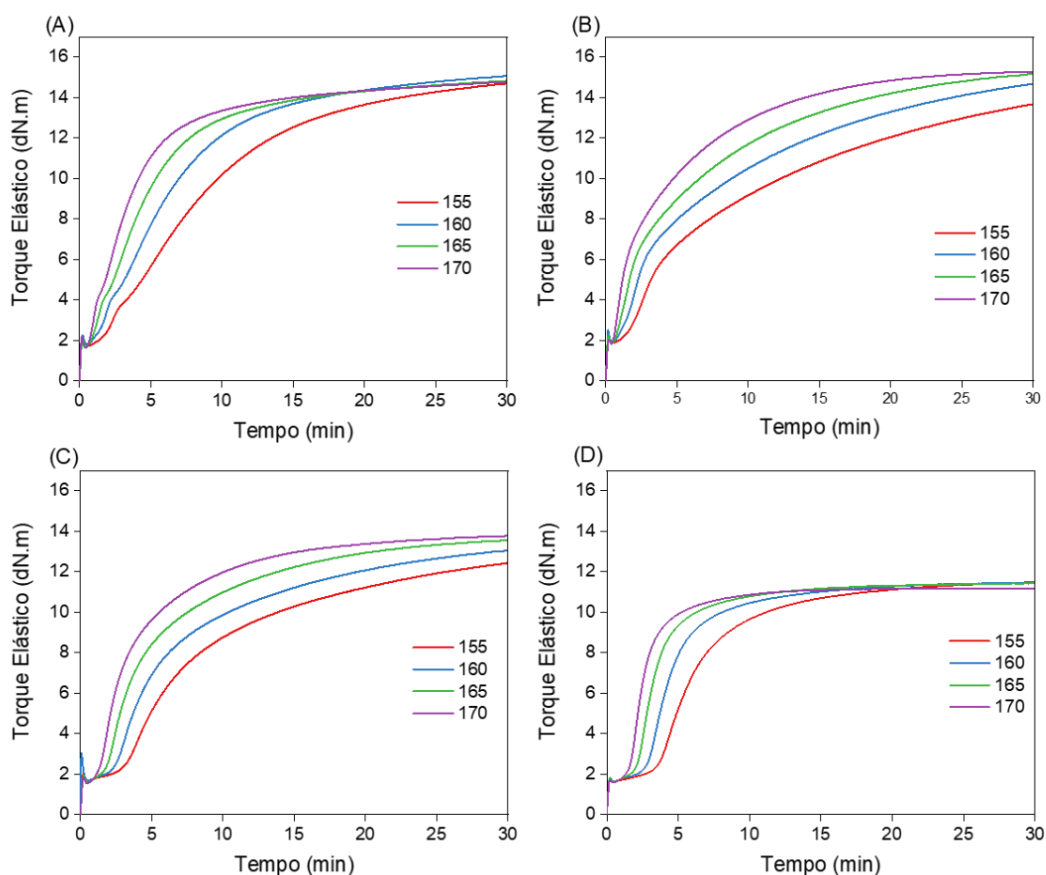
O ΔM ($M_H - M_L$) pode ser associado ao aumento da rigidez da composição causado pela formação das ligações cruzadas. As formulações com G-MgO apresentaram maiores valores em relação às formulações com ZnO, esse comportamento ocorreu para as formulações com diferentes teores de acrilonitrila. Assim como no trabalho anterior do grupo (Silva A.A. *et al.*, 2021) foi possível observar que as composições com MgO sintetizados por rota verde, apresentaram maiores valores de ΔM em relação ao ZnO para a borracha com 33% teor de acrilonitrila. Quanto ao teor de acrilonitrila é esperado que borrachas apresentem maior ΔM , como observado na Tabela 20, pois a acrilonitrila aumenta a rigidez do material. (Luangchuang *et al.* 2021)

As formulações com G-MgO obtido por rota verde apresentou menores tempos de indução (t_{s1}) em comparação com a formulações ZnO, para todas as borrachas. Esse comportamento foi observado em outros trabalhos, Guzmán *et al.* (2011 e 2012a) e Roy *et al.* (2015) quando compararam o MgO comercial com ZnO comercial na vulcanização da borracha natural. Segundo Guzmán *et al.* (2012a, 2012b), o MgO tem uma maior afinidade com enxofre, formando as espécies sulfurantes ativas mais rapidamente. Esse comportamento foi visualizado tanto para a borracha com 33% de ACN quanto para a de 45%.

O tempo ótimo de vulcanização, t_{90} na Tabela 20 mostra que a substituição do ZnO por G-MgO levou a um aumento no t_{90} para as formulações de NBR com médio teor de ACN (33%), o que não é atraente do ponto de vista de consumo energético. Este comportamento foi observado no trabalho anterior (Silva *et al.*, 2020) para a borracha com 33% de ACN. No entanto, para a borracha com alto teor de ACN (45%), o G-MgO apresentou o menor valor em relação aos outros ativadores. Ou seja, o ZnO é sensível à acrilonitrila, retardando o seu tempo de vulcanização.

As curvas reométricas (torque elástico vs tempo) das composições com G-MgO e ZnO para as borrachas NBR-45% e NBR-33% nas temperaturas 155, 160, 165 e 170°C são apresentadas na Figura 30. Observa-se que as composições de NBR vulcanizadas com o G-MgO como ativador apresentaram comportamento similar típico de reação de vulcanização em função da temperatura, ou seja, o aumento na temperatura produz um aumento no torque elástico e desloca a curva para menores tempos de reação. O mesmo não foi observado para as NBRs com ZnO como ativador.

Figura 30 - Curvas reométricas (A) NBR-45%: G-MgO; (B) NBR-33%: G-MgO (C) NBR-45%: ZnO; (D) NBR-33%: ZnO



Fonte: Autor, 2024.

A energia de ativação aparente para iniciar a reação de vulcanização, E_i (Equação 1, seção 3.6.3), e a energia aparente da vulcanização, E_a (Equação 4, seção 3.6.3), são apresentadas na Tabela 21.

Tabela 21 - Parâmetros cinéticos das composições das NBR's contendo G-MgO, e ZnO como ativador

Composição	E_i (kJ/mol)	E_a (kJ/mol)
NBR-45%-G-MgO	97 ± 1	230 ± 1
NBR-45%-ZnO	90 ± 0	375 ± 2
NBR-33%-G-MgO	107 ± 0	173 ± 1
NBR-33%-ZnO	85 ± 0	382 ± 13

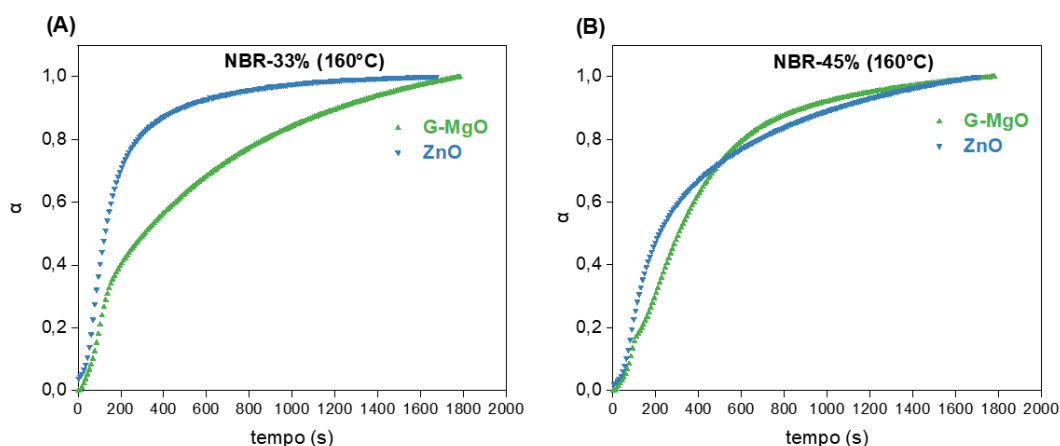
Fonte: Autor, 2024.

Para a cinética de vulcanização, com relação a E_i , observa-se que o G-MgO apresentou valores ligeiramente maiores do que ZnO para todas as borrachas. Os valores para ativador ZnO apresentam uma concordância entre as composições com diferentes teores de ACN. Esse comportamento foi observado no estudo anterior do grupo, pois ao comparar o MgO sintetizado e ZnO comercial os valores de E_i não tiveram variação significativa entre eles.

A energia aparente de vulcanização (E_a) para as composições com G-MgO apresentaram menores valores E_a , esse dado fornece informações sobre a dependência do parâmetro cinético k com a temperatura da reação, o que mostra que as formulações com ZnO são mais sensíveis do que as com G-MgO. A E_a das composições com óxido de zinco apresentou valores na mesma faixa. É interessante notar que as composições não apresentaram uma tendência com relação ao teor de ACN o que é um resultado interessante.

A cinética de vulcanização também foi investigada usando o método isoconversional, “modelo livre” (Vyazovkin et. al., 2011; Leroy et. Al., 2013). A Figura 31 mostra as curvas de conversão de vulcanização (α) *versus* dependência do tempo apenas para a temperatura de 160 °C .

Figura 31- Curvas conversão *versus* tempo das amostras a 160°C para NBR's com diferentes teores de ACN: (A) 33% e (B) 45%

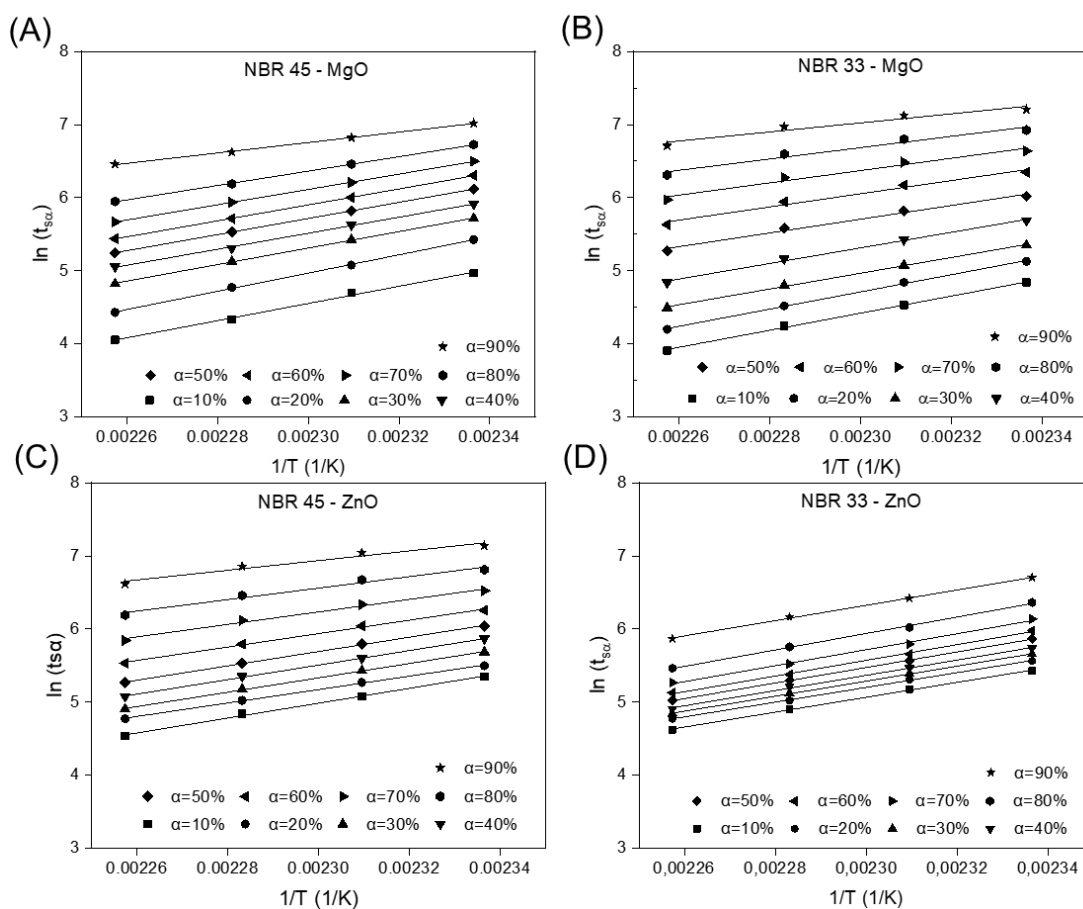


Fonte: Autor, 2024.

Independentemente do teor de ACN, é possível observar que as formulações de NBR com G- MgO apresentam um perfil de curva diferente das formulações com ZnO, sendo a diferença particularmente perceptível para a borracha com teor de acrilonitrila de 33%.

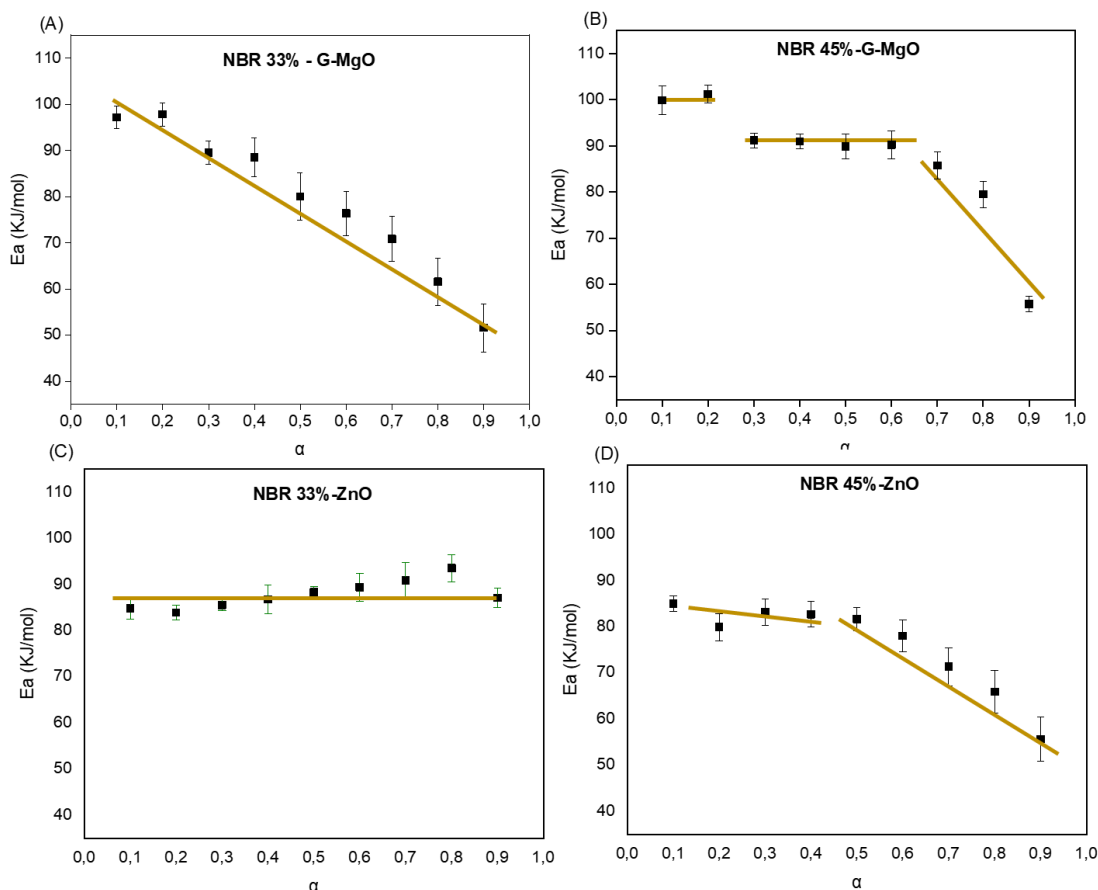
Com o modelo livre a linearidade da Equação (5) é verificada pela Figura 32 quando plota $\ln(t_{s\alpha})$ vs $1/T_i$ usado para a determinação da energia de ativação aparente. A Figura 33 mostra os valores resultantes de E_a para diferentes valores de grau de vulcanização ($\alpha=0,1$ a $0,9$).

Figura 32 – Cinética "modelo livre" de: (A) NBR 45 – G-MgO; (B) NBR 33– G-MgO; (C) NBR 45 – -ZnO; (D) NBR 33 – ZnO;



Fonte: Autor, 2024.

Figura 33 – Energia de ativação aparente em função da conversão ($\alpha = 0,10$ a $0,90$) com base no método do “modelo livre” para: (A) NBR 33%- G MgO; (B) NBR 45% - G- MgO; (C) NBR 33% -ZnO; (D) NBR 45% -ZnO;



Fonte: Autor, 2024.

De acordo com a Figura 33 (A-B), o E_a tende a diminuir conforme a conversão aumenta para a formulação com 33%-MgO (de 100 para 50 kJ.mol⁻¹) e 45%-MgO (de 100 para 50 kJ.mol⁻¹), sugerindo que a vulcanização da NBR ativada por G-MgO ocorre em um processo cinético complexo e multietapas. Em contraste, enquanto 45%-ZnO (Figura 33. D) exibe a mesma tendência de diminuição em E_a (de 80 para 50 kJ.mol⁻¹), 33%-ZnO (Figura 33.D) não exibe esse comportamento, uma vez que seus valores de E_a permanecem praticamente constantes em torno de 80 kJ.mol⁻¹ em toda a faixa de conversão. Essa descoberta sugere que as formulações com G-MgO não são afetadas pelo teor de ACN da NBR, ao contrário do ZnO, que com o aumento do teor da ACN, apresenta um comportamento da vulcanização mais complexo. Sugerindo que o mecanismo da vulcanização é afetado pelo ativador, principalmente quando o teor de ACN é aumentado.

4.3.2 Densidades de ligações cruzadas

Os valores de densidade de ligações cruzadas (DLC) das composições de NBR contendo G-MgO e ZnO para as borrachas NBR-33% e NBR-45%, vulcanizadas a partir das composições preparadas nas seções 4.7.1 (Parte 1) e 4.7.2 (Parte 2), determinadas nos tempos referentes a T90, encontram-se na Tabela 22.

Tabela 22 – Densidade de ligações cruzadas das composições de NBR com 33% e 45% teor de ACN, contendo G-MgO, e ZnO como ativador

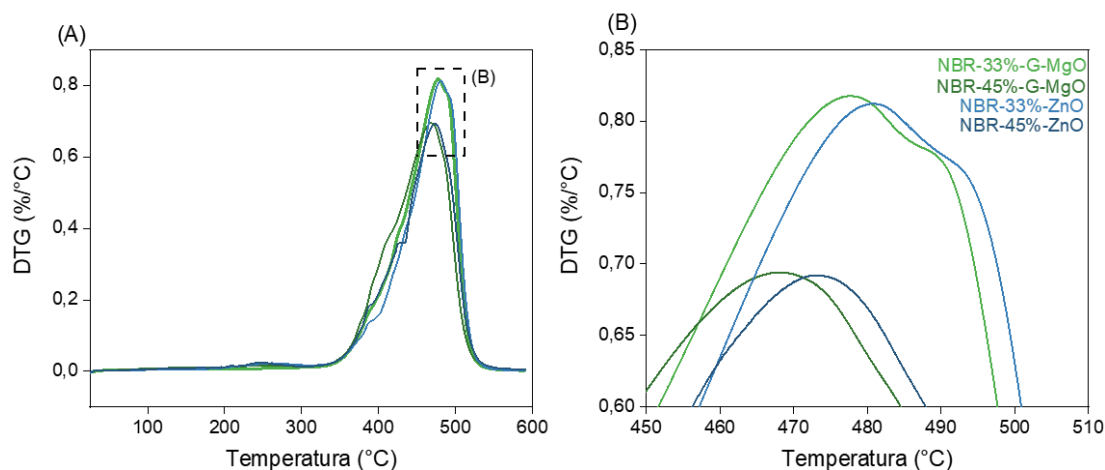
		Parte 1			Parte 2		
Composição		[X] mol/cm ³			[X] mol/cm ³		
Fonte: Autor, 2024. Todas as formulações das borrachas contendo G-MgO como ativador	NBR-33%-G-MgO	5,87E-04	±	0,30E-04	4,54E-04	±	0,08E-04
	NBR-33%-ZnO	5,77E-04	±	0,01E-04	2,94E-04	±	0,14E-04
	NBR-45%-G-MgO	4,78E-04	±	0,15E-04	4,22E-04	±	0,19E-04
	NBR-45%-ZnO	4,38E-04	±	0,48E-04	3,61E-04	±	0,04E-04

apresentaram valores maiores de densidade de ligações cruzadas em relação às formulações com ZnO para todas as borrachas nitrílicas, resultado este coerente com comportamento observado na análise de ΔM das propriedades reométricas. Este comportamento já foi observado no trabalho do grupo para o MgO sintetizado com chá verde para a composição de borracha nitrílica com 33% de ACN.(Silva, A.A. *et al.*,2021). O resultado justifica a substituição do ZnO pelo G-MgO nas vulcanizações das borrachas nitrílicas.

4.3.3 Análise Termogravimétrica

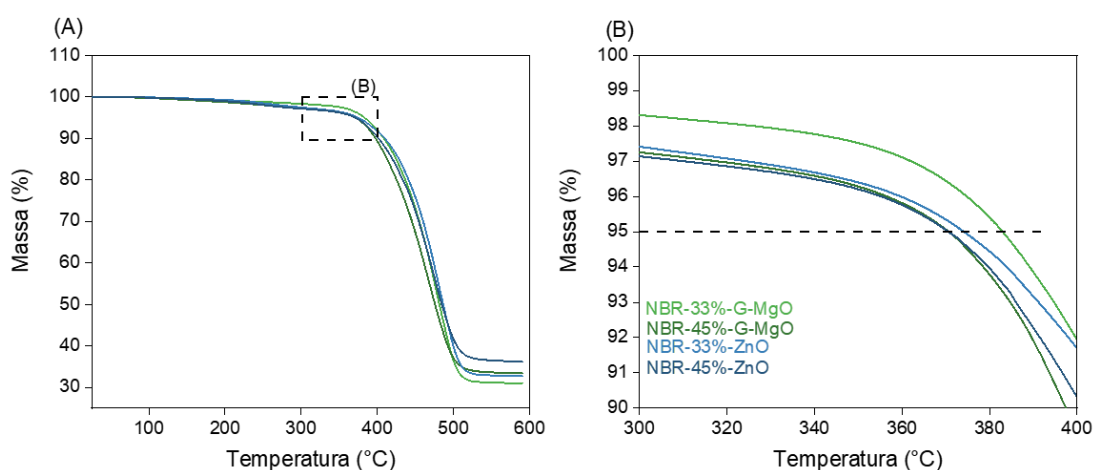
A Tabela 23, apresenta, a comparação das curvas termogravimétricas e os valores das temperaturas de início de degradação (T_{5%}) e onde a velocidade de degradação é máxima (T_{máx}) das composições. As Figuras 34 e 35 apresentam os gráficos de perfil de degradação das amostras.

Figura 34 – Curva DTG das composições de NBR com 33% e 45% teor de ACN, contendo G-MgO, e ZnO como ativador



Fonte: Autor, 2024.

Figura 35 – Curva TGA das composições de NBR com 33% e 45% teor de ACN, contendo G-MgO, e ZnO como ativador



Fonte: Autor, 2024.

Tabela 23 – Temperatura de início de degradação ($T_{5\%}$) e Temperatura onde velocidade de degradação é máxima ($T_{\max}$) das composições de NBR

Composição	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{\max}$ (°C)
NBR-33%-G-MgO	382	478
NBR-33%-ZnO	373	481
NBR-45%-G-MgO	370	469
NBR-45%-ZnO	370	473

Fonte: Autor, 2024.

Observa-se que o início da degradação térmica a composição NBR-33%-GMgO ocorre em temperatura ($T_{5\%}$) maior do que a da composição NBR-33%-ZnO e para a NBR-45% os valores não se alteraram. Não foi observada diferença significativa entre os valores de $T_{m\acute{a}x}$ das composições ZnO e G-MgO para as borrachas de médio e alto teor de ACN.

De modo geral é possível observar que as composições com G-MgO apresentam maior estabilidade térmica em relação a composição ativada com ZnO podendo ser um substituto promissor.

4.3.4 Propriedades Mecânicas

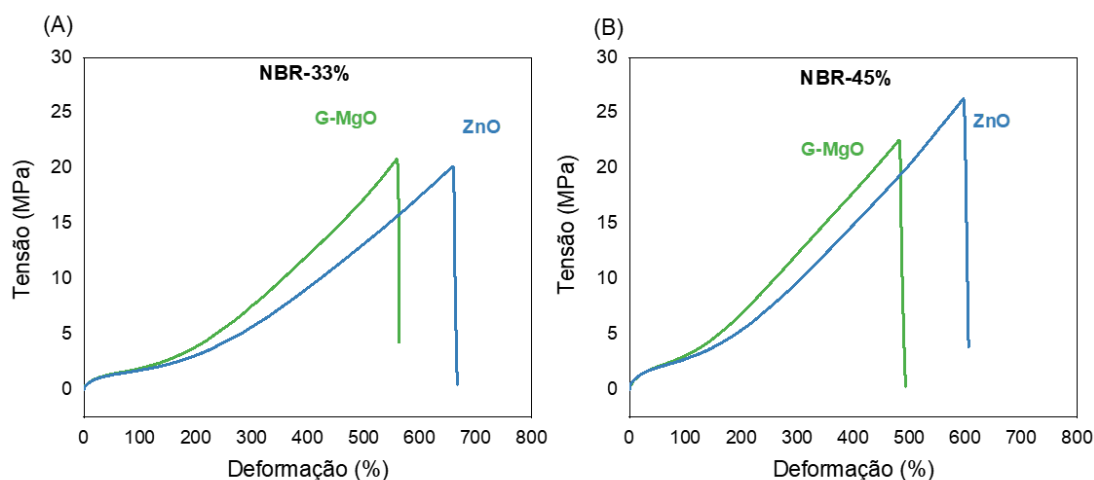
A Tabela 33 apresenta a comparação das propriedades mecânicas: Dureza Shore A, tensão necessária para produzir uma deformação de 100 e 300% (M100% e M300%), resistência à tração (RT) e o alongamento na ruptura (AR). A Figura 36 apresenta as curvas tensão vs deformação das composições NBR-33%-G-MgO, NBR-33%-ZnO, NBR-45%-G-MgO e NBR-45%-ZnO.

Tabela 24 – Comparação das propriedades mecânicas das amostras NBR's (média $\pm$ desvio médio)

Composição	Shore A	M100%, MPa	M300%, MPa	RT, MPa	AR, %
NBR-33%-G-MgO	62 $\pm$ 1	1,8 $\pm$ 0,01	7,0 $\pm$ 0,2	20,4 $\pm$ 0,4	574 $\pm$ 6
NBR-33%-ZnO	60 $\pm$ 1	1,7 $\pm$ 0,01	5,7 $\pm$ 0,06	21,4 $\pm$ 0,5	670 $\pm$ 10
NBR-45%-G-MgO	68 $\pm$ 1	3,0 $\pm$ 0,05	12,1 $\pm$ 0,15	22,0 $\pm$ 0,7	481 $\pm$ 14
NBR-45%-ZnO	65 $\pm$ 1	2,7 $\pm$ 0,04	9,4 $\pm$ 0,12	26,3 $\pm$ 0,6	611 $\pm$ 10

Fonte: Autor, 2024.

Figura 36 – Curvas tensão *versus* deformação (corpo de prova referente a mediana) para as formulações de NBR com diferentes teores de ACN: (A) 33% e (B) 45%



Fonte: Autor, 2024.

O comportamento mecânico com relação a dureza, mostra que a diferença observada entre os valores de densidade de ligações cruzadas na Parte 2 (Tabela 22) não é suficiente para produzir mudanças significativas nos valores de dureza. É importante ressaltar que as especificações de dureza dos artefatos de borracha apresentam um range de 10, mas o comportamento segue o comportamento da densidade de ligações cruzadas, e as amostras com maior teor de acrilonitrila apresentam maior dureza. Esse comportamento também foi observado por outros autores, (Lee *et al*, 2015. Lee *et al*, 2021)

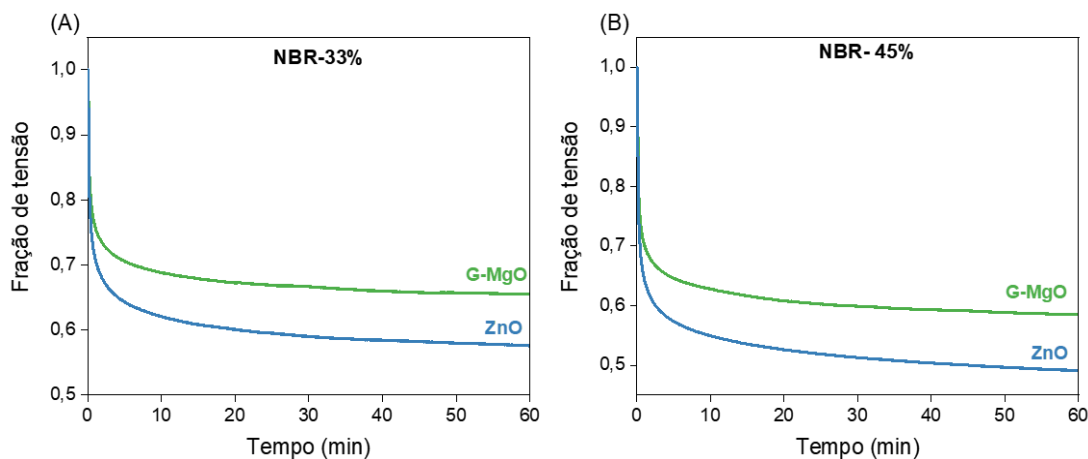
No ensaio de tensão *versus* deformação, observa-se que as composições com G-MgO apresentam valores de resistência à tração na ruptura ligeiramente inferiores, no entanto demandam maior tensão para serem deformadas e alongam menos do que a composição contendo ZnO, conforme observado na Tabela 24. Esse comportamento também foi observado no trabalho anterior de Silva *et al*, 2022^b com óxido de magnésio sintetizado por chá verde para a borracha nitrílica com 33% teor de ACN.

A tensão necessária para produzir uma deformação de 100 e 300% e a resistência à tração, aumentaram e o alongamento na ruptura diminui com o aumento do teor de ACN.

No ensaio de relaxação de tensão por tração, na Figura 37 são apresentadas as curvas do ensaio e na Tabela 25 são apresentados os coeficientes dos modelos de relaxação (σ_{∞}/σ_0 , A_1 , A_2 , A_3 , T_1 , T_2 , T_3) e o respectivo coeficiente de correlação de

ajuste de curva (R^2) para as composições de NBR com 33% e 45% teor de ACN ativadas com G-MgO e ZnO.

Figura 37- Curvas de Relaxação de tensão por tração das composições de NBR ativadas por G-MgO e ZnO com diferentes teores de ACN: (A) 33% e (B) 45%



Fonte: Autor, 2024.

Tabela 25 - Parâmetros do modelo de relaxação de tensão das composições de NBR

Composição	σ_{∞}/σ_0	A_1	A_2	A_3	τ_1	τ_2	τ_3	R^2
					minutos			
NBR-33%-G-MgO	0,6524	0,2748	0,0777	0,0579	0,2	2,1	19,	0,99
	$\pm 0,0001$	$\pm 0,001$	$\pm 0,000$	$\pm 0,000$	$\pm 0,0$	$\pm 0,1$	8	
	3	5	2				$\pm 0,1$	
NBR-33%-ZnO	0,5744	0,3428	0,0966	0,0771	0,2	2,1	18,	0,99
	$\pm 0,0001$	$\pm 0,001$	$\pm 0,000$	$\pm 0,000$	$\pm 0,0$	$\pm 0,1$	8	
	6	6	3				$\pm 0,1$	
NBR-45%-G-MgO	0,5826	0,3675	0,0766	0,0736	0,2	1,9	19,	0,99
	$\pm 0,0002$	$\pm 0,002$	$\pm 0,000$	$\pm 0,000$	$\pm 0,0$	$\pm 0,1$	3	
	0	8	3				$\pm 0,2$	
NBR-45%-ZnO	0,4829	0,4486	0,1014	0,0957	0,2	2,2	25,	0,99
	$\pm 0,0003$	$\pm 0,002$	$\pm 0,000$	$\pm 0,000$	$\pm 0,0$	$\pm 0,1$	7	
	3	8	3				$\pm 0,3$	

Fonte: Autor, 2024

Observa-se na Tabela 25 e na Figura 37 que as composições ativadas G-MgO apresentam maior retenção de tensão relativa (maior σ_{∞}/σ_0), que as composições ativadas pelo ZnO, independente do teor acrilonitrila. Esse comportamento foi observado para o óxido de magnésio sintetizado com chá-verde para a borracha com 33% de ACN, segundo Silva *et al*, 2022^b.

É possível observar que o aumento do teor de ACN diminui a retenção de tensão relativa para todas as composições, ou seja, o teor de acrilonitrila tem influência no mecanismo de relaxação.

Para o mecanismo da relaxação mais detalhadamente (para “ A_i e T_i ”), foi observado que a maior fração da perda relativa da tensão ocorreu no tempo T_1 (0,2 min ou 12 seg), ou seja, associada a perda instantânea (A_1), para a borracha com NBR-33% em torno de 66% e para a borracha de NBR-45% é em torno de 70%, sendo esta perda associada a quebra da interação carga-carga e ao rompimento de ligações cruzadas e/ou cadeias de borracha devido ao alongamento aplicado de 100%; 19% (NBR- 33%) e 15%(NBR-45%) ocorre no tempo T_2 (1,9-2,2 min) e 15% para ambas as borrachas(NBR- 33% e NBR-45%)no tempo T_3 (18,8 - 19,3 min) para a NBR-33%-MgO, NBR-33%-ZnO e NBR-45%-MgO e $T_3= 25,7$ min para a NBR-45%-ZnO , sendo esses processos associados ao desentrelaçamento e movimentação das cadeias poliméricas. E mais uma vez é possível observar que o ZnO é sensível à variação do teor de acrilonitrila, pois seu tempo da NBR-45%-ZnO relacionado a movimentação das cadeias é maior que as outras composições.

Deste modo, pode-se inferir que o mecanismo de relaxação foi o parecido para as composições com mesma borracha, com diferença somente na intensidade, mas o teor de ACN influencia principalmente quebras associadas a cadeia da borracha, e na mobilidade da cadeia para a formulação com ZnO.

4.3.5 Envelhecimento térmico

O estudo de envelhecimento térmico é importante para artefatos de borracha pois resulta em um aumento da densidade de ligações cruzadas e das propriedades mecânicas (Han *et al*, 2020, Mengistu,*et al*, 2021 & Senthilvel *et al*, 2022)

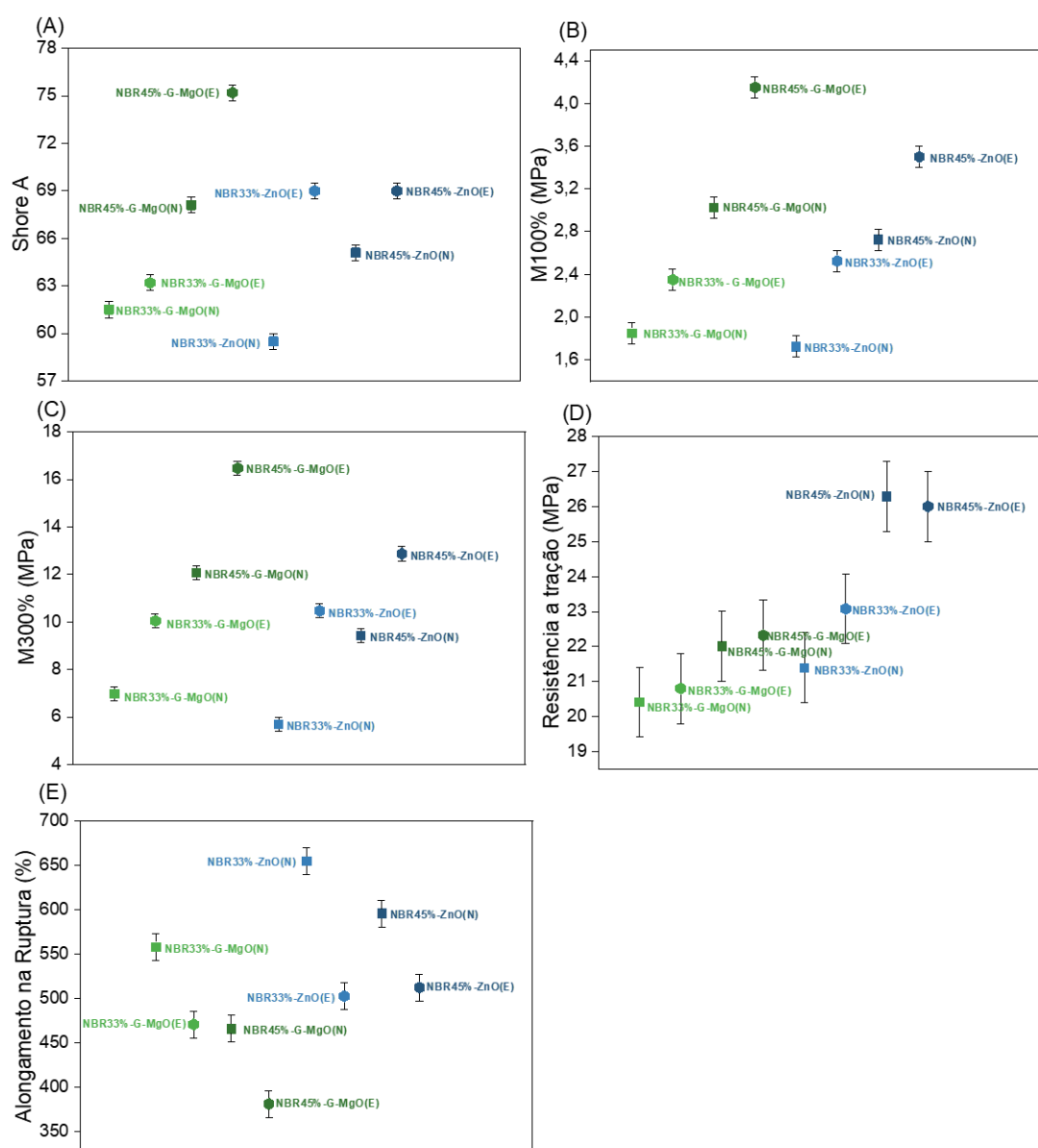
As densidades de ligações cruzadas e as propriedades mecânicas das composições de NBR antes e depois do envelhecimento termo-oxidativo em um forno de ar forçado a 100 °C por 72 h são mostradas na Tabela 26 e na Figura 38.

Tabela 26– Comparação da DLC e das propriedades mecânicas das amostras de NBR não envelhecidas e envelhecidas

<u>Não envelhecidas</u>						
Composições	[X] (mol. cm ⁻³).10 ⁻⁴	Shore A	M100%, MPa	M300%, MPa	RT, MPa	AR, %
NBR-33%-G-MgO	4,54E-4 ± 0,08	62 ± 1	1,8 ± 0,01	7,0 ± 0,2	20,4 ± 0,4	574 ± 6
NBR-33%-ZnO	2,94E-4 ± 0,14	60 ± 1	1,7 ± 0,01	5,7 ± 0,06	21,4 ± 0,5	670 ± 10
NBR-45%-G-MgO	4,22E-4 ± 0,19	68 ± 1	3,0 ± 0,05	12,1 ± 0,15	22,0 ± 0,7	481 ± 14
NBR-45%-ZnO	3,61E-4 ± 0,04	65 ± 1	2,7 ± 0,04	9,4 ± 0,12	26,3 ± 0,6	611 ± 10
<u>Envelhecidas</u>						
NBR-33%-G-MgO	6,38E-4 ± 0,15	63 ± 1	2,4 ± 0,05	10,0 ± 0,3	20,8 ± 0,8	486 ± 6
NBR-33%-ZnO	7,15E-4 ± 0,07	69 ± 1	2,5 ± 0,02	10,5 ± 0,13	23,1 ± 0,5	518 ± 5
NBR-45%-G-MgO	6,51E-4 ± 0,09	75 ± 1	4,5 ± 0,09	16,5 ± 0,22	21,1 ± 0,2	396 ± 3
NBR-45%-ZnO	5,60E-4 ± 0,07	75 ± 1	3,5 ± 0,04	12,9 ± 0,22	26,0 ± 0,8	528 ± 11

Fonte: Autor, 2024.

Figura 38 - Comparação da projeção média para propriedades mecânicas das amostras não envelhecidas (N) e envelhecidas (E) para: para (A) Dureza Shore A; (B) Tensão a deformação de 100%; (C) Tensão a deformação de 300%; (D) Resistência à tração; e (E) Alongamento na Ruptura



Fonte: Autor, 2024.

Espera-se que a densidade de ligações cruzadas aumente com o envelhecimento termo-oxidativo e esse comportamento foi observado para todas as composições de NBR. Após o envelhecimento, a DLC da composição com ZnO aumentou e ultrapassou as densidades de ligações cruzadas das composições com composto de magnésio verde para a borracha com 33% de acrilonitrila. Este resultado sugere que após o envelhecimento há ocorrência de ligações cruzadas extras em ambas as amostras, mas com maior intensidade para NBR-33%-ZnO. Pode-se supor que o teor de ACN impeça que formações de novas ligações cruzadas ocorram com a NBR 45%- ZnO.

Lee & Ha, 2021, estudaram o comportamento termo-oxidativo de amostras de NBR com diferentes teores de ACN. Observaram que a dureza, e M (100%) aumentaram com envelhecimento térmico e o teor de acrilonitrila, e associaram esse aumento à formação de ligações cruzadas adicionais, pelo agente de reticulação residual e pela perda de aditivos. Eles também observaram uma rápida diminuição da resistência à tração e alongamento na ruptura, explicado com a perda de aditivos que diminuem a mobilidade das cadeias de borracha. E concluíram que as composições com menor teor de acrilonitrila, têm mais disponibilidade de butadieno com ligações duplas insaturadas, deixando as formulações mais sensíveis à reação de oxidação.

Esse comportamento sugerido por Lee & Ha, 2021, de que as formulações com menores teores de ACN, apresentam maiores teores de ligações insaturadas do butadieno, deixando as formulações mais sensível ao envelhecimento termo-oxidativo e com mais locais para formação de ligações cruzadas o que é observado para as formulações com ZnO, na sua variação grande de DLC na NBR-33%, quando comparada a NBR-45%. Essa sensibilidade não foi observada para as formulações com G-MgO, sugerindo mais uma vez que o mecanismo e as ligações cruzadas são influenciados pelo ativador.

A dureza aumentou após o envelhecimento térmico em linha com a densidade de ligações cruzadas, isso ocorreu para todas as composições de NBR, assim como a DLC. A tensão a 100% de deformação antes do envelhecimento das composições teve valores semelhantes para cada borracha usada e após o envelhecimento aumentou para ambas as composições de NBR, de forma semelhante para todas as composições. Já a tensão a 300% de deformação aumentou com envelhecimento térmico para todas as formulações de NBR e esse aumento foi mais significativo na NBR com maior teor de ACN. A resistência à tração após o envelhecimento aumentou

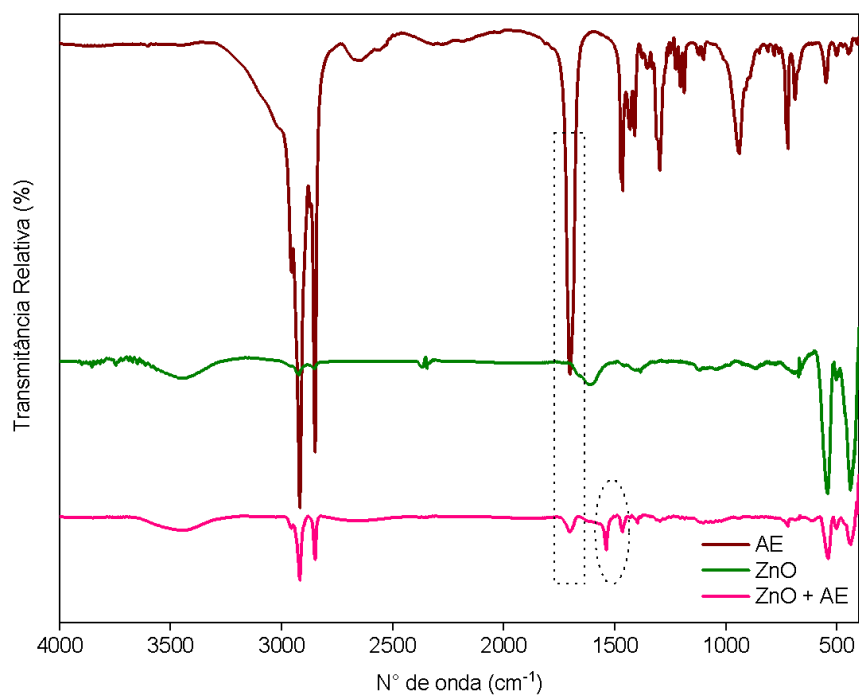
ligeiramente para todas as formulações de NBR-33% e diminuiu para todas as formulações de NBR- 45%, sugerindo que o teor de ACN influencia na mobilidade da cadeia, diminuindo a resistência à tração. O alongamento na ruptura é influenciado pela DLC e diminuiu para todas as formulações de NBR.

As formulações de NBR com diferentes ativadores apresentaram boa resistência ao envelhecimento. As formulações ativadas G-MgO foram menos sensíveis ao teor de ACN quando comparadas às formulações com ZnO. As variações do ZnO foram maiores, para a composição com NBR-33%.

4.4 Estudo da interação do MgO e ZnO com os componentes do processo de vulcanização

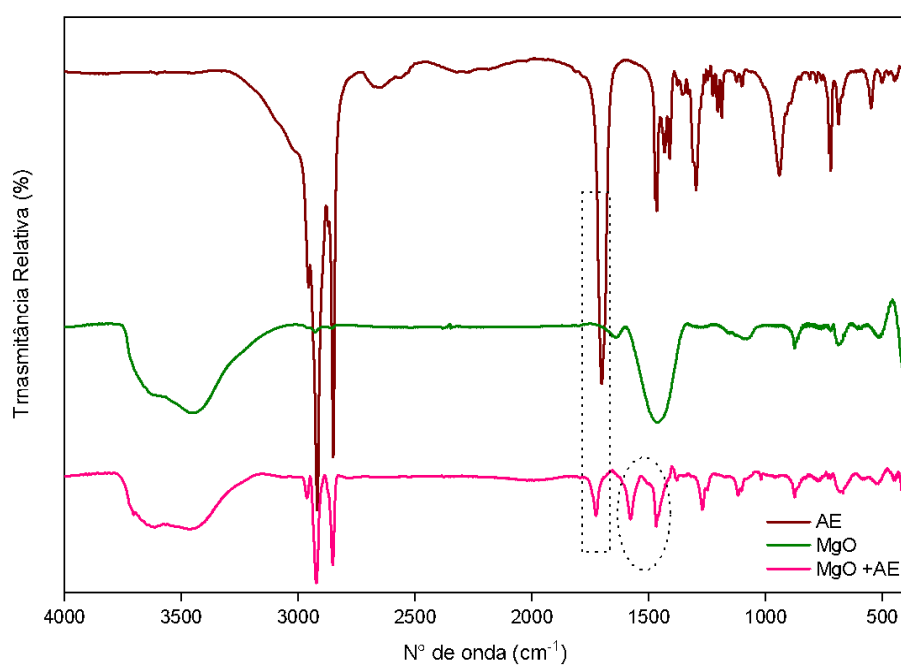
Com a intenção de avaliar a interação dos diferentes ativadores de (MgO e ZnO) com os outros componentes da vulcanização, foi realizado esse estudo, para tentarmos observar como as interações podem ter efeito no mecanismo de vulcanização. A Figura 39 apresenta os espectros referentes às amostras de óxido de zinco, ácido esteárico (AE) e a mistura dos dois (ZnO + AE). A Figura 40 apresenta os espectros de MgO comercial, AE e a mistura dos dois (MgO + AE). A Figura 41 apresenta os espectros (ZnO + AE) e (MgO + AE). No apêndice C apresenta todos os espectros de FTIR's desse estudo.

Figura 39 - Espectros de FTIR das amostras AE, ZnO e ZnO + AE



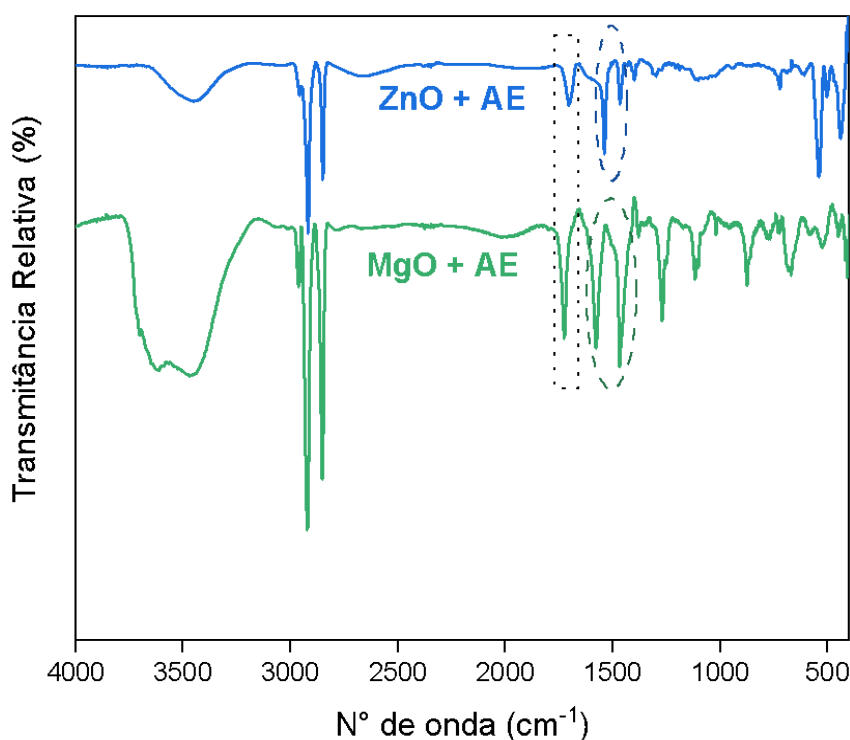
Fonte: Autor, 2024.

Figura 40 - Espectros de FTIR das amostras AE, MgO e MgO + AE



Fonte: Autor, 2024.

Figura 41 – Espectros de FTIR das amostras ZnO + AE e MgO + AE



Fonte: Autor, 2024.

Para os espectros do ZnO (Figura 39) e MgO (Figura 40), as bandas que aparecem na faixa de $3430 - 3340 \text{ cm}^{-1}$ são referentes à ligação O–H, geralmente associadas à presença de moléculas de água. As bandas fracas em $1631 - 1634 \text{ cm}^{-1}$ também são associadas à presença de moléculas de água na rede inorgânica dos óxidos (Meshkani, *et al.*, 2009; Zhou, *et al.*, 2001). O espectro do ZnO (Figura 39) apresenta bandas na região de 540 e 440 cm^{-1} que são características da ligação Zn–O (AHMAD *et al.*, 2022). O espectro do MgO (Figura 40) possui as bandas 875 , 687 e 411 cm^{-1} que são características do MgO. Além destas, a banda em 1463 cm^{-1} é atribuída ao $-\text{CH}_2$, indicando presença de precursores utilizados na síntese, ou seja, impureza (Jeevanandam, 2017; Raman, 1961; Zahir, *et al.*, 2019)

O espectro do ácido esteárico (Figuras 39 e 40) possui bandas na região de $2917 - 2918 \text{ cm}^{-1}$ e $2849 - 2850 \text{ cm}^{-1}$ que são atribuídas às vibrações de alongamento assimétrico e simétrico de ligações C–H dos grupos CH_2 e CH_3 , respectivamente (LI *et al.*, 2020). Em torno de 1470 cm^{-1} aparece o estiramento C–H do grupo funcional CH_2 e entre 1450 e 1375 cm^{-1} um estiramento C–H do grupo funcional CH_3 . Entre 1200 - 1000 cm^{-1} são observadas bandas referentes a vibração axial C–O do ácido carboxílico. A banda em 978 cm^{-1} é referente ao alongamento

angular do O–H e outra em 720 cm^{-1} é referente à vibração angular assimétrica da ligação C–H (Lou *et al.*, 2018; Sanches *et al.*, 2015). A banda de CO livre do ácido esteárico presente em 1702 cm^{-1} praticamente desaparece nas amostras das misturas de óxidos (Zhou *et al.*, 2016).

Com relação às misturas “ZnO + AE” (Figuras 39 e 41) e “MgO + AE” (Figuras 40 e 41), observa-se o aparecimento de duas novas bandas que correspondem aos alongamentos assimétricos e simétricos da banda de COO⁻ associada à formação do estearato de zinco (1538 e 1465 cm^{-1} , Figura 41) e do estearato de magnésio (1580 e 1469 cm^{-1} , Figura 41) (Li *et al.*, 2020; Nep *et al.*, 2012). A Tabela 27 apresenta as principais absorções para o ZnO, MgO, AE, “ZnO+AE” e “MgO + AE”.

Tabela 27 - Principais absorções observadas no espectro de infravermelho das amostras

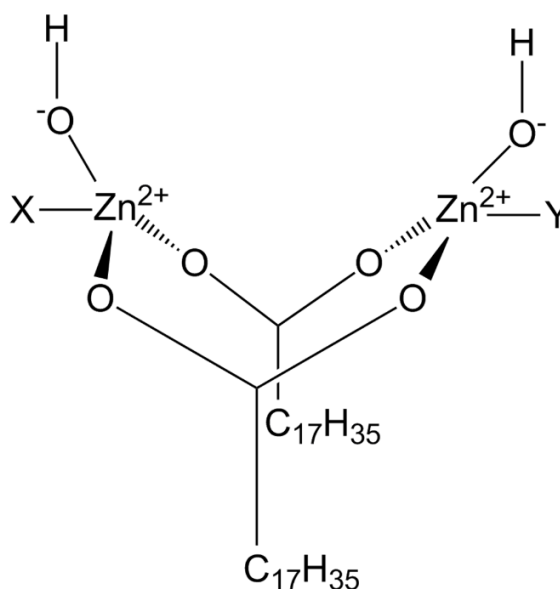
Atribuição	ZnO (cm^{-1})	MgO (cm^{-1})	AE (cm^{-1})	ZnO + AE (cm^{-1})	MgO + AE (cm^{-1})
v OH ^a	3437 1610	3437 1640	-	3450	3469;
v C-H ^b	-	-	2955; 2918; 2850; 721	-	-
v C=O ^d	-	-	1700	1704	1725
v COO – ^c	-	-	-	1538,87; 1465,62	1578,39; 1467,97
v CH ₂	-	-	1472		1446,67
v CH ₃	-	-	1465- 1355		
v C-O ^a	1052		1119; 1068		1109; 1060
v OH ^f			978		
v Mg-O	-	878; 687	-	-	875; 668;

		516 441			527; 408
v Zn-O	542; 439		-	540 439	-

(a) devido às moléculas de água (b) de grupos funcionais $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$ (c) alongamento de carboxilato dos estearatos; (d) ácido carboxílico; Fonte: Autor, 2024.

A formação dos complexos metal/estearato ocorre de maneira diferente para o zinco, metal de transição, e magnésio, metal representativo. Enquanto o zinco coordena em ponte ao ácido esteárico, o magnésio não coordena e forma predominante ligação iônica. Ikeda (2015) propôs uma estrutura do intermediário gerado a partir de óxido de zinco e ácido esteárico durante a reação de reticulação de enxofre da borracha de isopreno, e concluiu que a estrutura dominante é a de um complexo bidentado de zinco/estearato com razão molar e número de coordenação de 1:1 e 4, respectivamente. A estrutura é mostrada na Figura 42. A reação do óxido de magnésio com ácido esteárico, ocorre com a desprotonação da carboxila pelo íon de magnésio, mas este não se coordena, forma-se o ânion estearato e o cátion de magnésio(II), conforme a Figura 43,

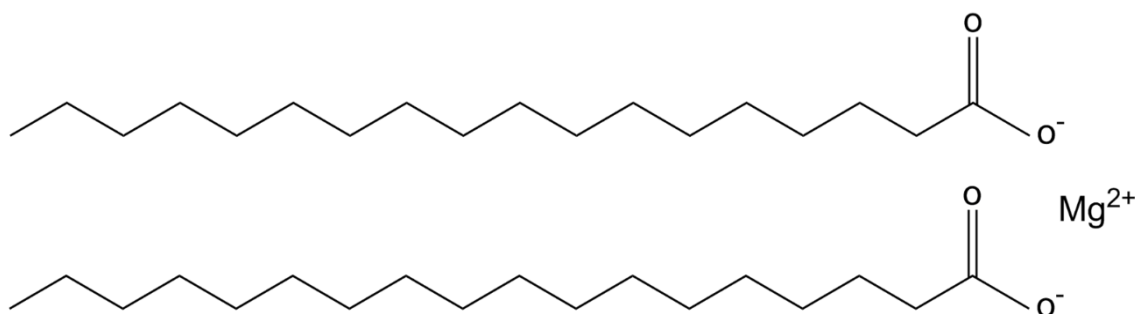
Figura 42- Possível estrutura do estearato de zinco



Onde: X e Y é H_2O e/ou um segmento de borracha

Fonte : Autor, 2024 (Adaptada de IKEDA, 2015)

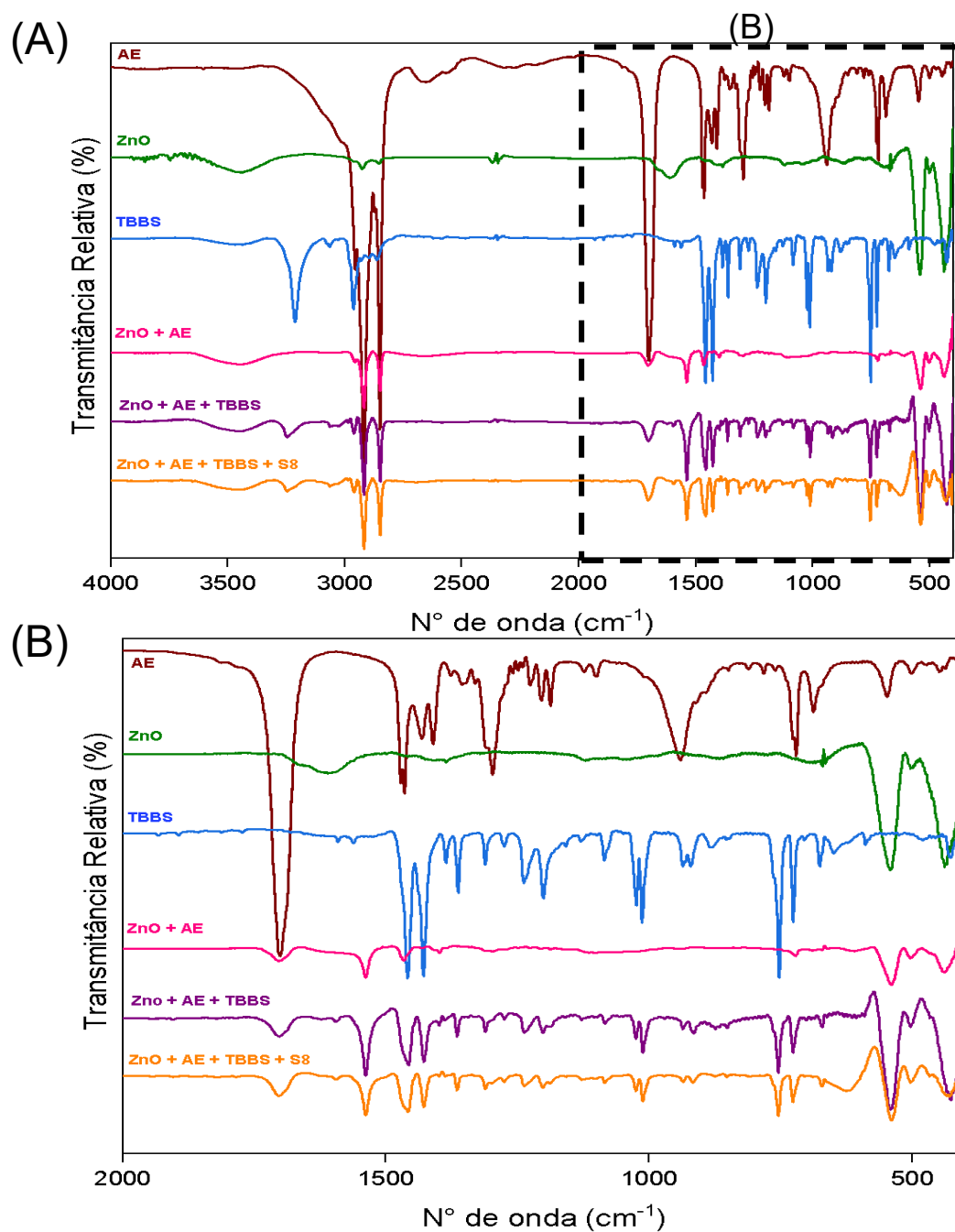
Figura 43- Possível estrutura do estearato de magnésio



Fonte: Autor, 2024.

Com o intuito de analisar as misturas dos ativadores (ZnO ou MgO), co-ativador (ácido esteárico, AE), acelerador (TBBS) e agente de vulcanização (enxofre, S8) foram feitas análises por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) dos aditivos puros e de suas misturas. A Figura 44 apresenta os espectros referentes ao ZnO, AE, TBBS e misturas de “ZnO +AE”, “ZnO + AE + TBBS” e “ZnO + AE + TBBS + S8”. A Figura 45 apresenta os espectros do MgO, AE, TBBS e misturas “MgO +AE”, “MgO + AE + TBBS” e “MgO + AE + TBBS + S8”. A Tabela 28 apresenta as principais absorções observadas nos espectros de FTIR das Figuras 44 e 45.

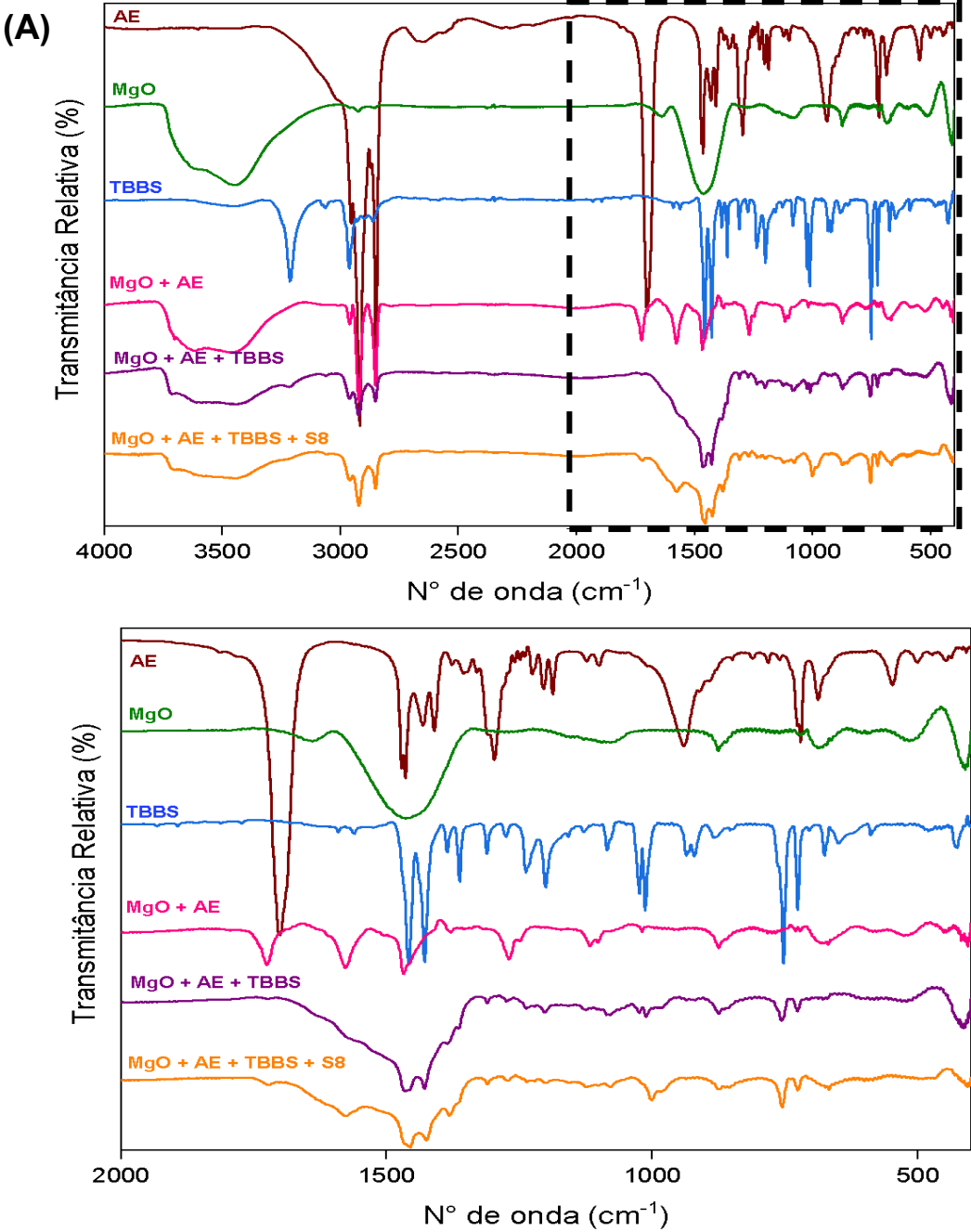
Figura 44-Espectros de FTIR das amostras, AE, ZnO, ZnO + AE, ZnO + AE + TBBS, ZnO + AE + TBBS + S8, nas faixas: (A) 4000 a 400 cm^{-1} (B) de 2000 a 400 cm^{-1} .



Fonte: Autor, 2024.

Figura 45- Espectros de FTIR das amostras, AE, MgO, MgO + AE, MgO + AE + TBBS, MgO + AE + TBBS + S8, nas faixas: (A) 4000 A 400 cm^{-1} (B) de 2000 a 400 cm^{-1} .

(B)



Fonte: Autor, 2024.

Tabela 28 - Principais absorções observadas no espectro de Infravermelho das amostras (TTBS, C(Zn), D(Zn), C(Mg) e D(Mg))

Atribuição	TBBS (cm^{-1})	C(Zn) (cm^{-1})	D(Zn) (cm^{-1})	C(Mg) (cm^{-1})	D(Mg) (cm^{-1})
------------	------------------------------	----------------------------	----------------------------	-------------------------------	-------------------------------

OH Livre	-	-	-	3720	3689
v OH ^a	3464	3469	3470	3458	3457
v NH ^b	3213	3247	3247	3212	-
v C-H ^c	3064	3061	3061	3059	3059
v C-H ^d	2968; 2867	2918; 2849	2918; 2849	2923; 2852	2922; 2852
v CC ^e	1459; 1429	1457; 1428	1458; 1428	1466; 1429	1466; 1427
v C-H ^f	1386; 1362	1384	1385	1387	1381
v C-N	1200- 1100	1200-1100	1200-1100	1200- 1100	1200- 1100
v NCS	676; 649	671; 627	671; 625	-	-
v C-O ^g		1703	1704	-	-
v COO – ^h	-	1539	1539	-	1575
v Mg-O	-	-	-	873; 667; 415	874; 410
v Zn-O	542; 439	542; 432	540; 431	-	-

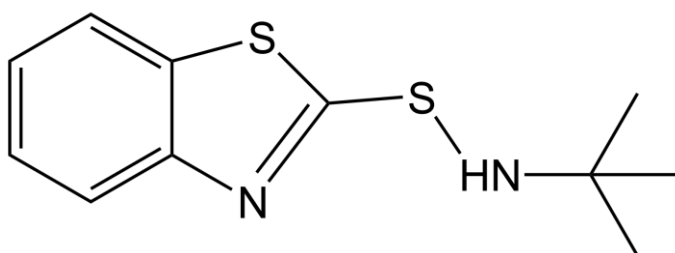
(a) devido às moléculas de água; (b) amina secundária; (c) anel benzeno (d) de grupos funcionais –CH₂ e -CH₃; (e) benzotiazol (f) t-butil grupo no TBBS; (g) ácido carboxílico (h) alongamento de carboxilato dos estearatos; (i) vibração da espécie O-H presente no Mg(OH)₂

Fonte: Autor, 2023.

O espectro do TBBS (função acelerador, Figura 46) apresenta uma banda na região de 3400 - 3500 cm⁻¹ que é atribuída a ligação O–H, correlacionada a presença de umidade na amostra. A banda em 3213 cm⁻¹ é referente a vibração N–H do grupo amina secundária e a banda em 3065 cm⁻¹ é referente a vibrações C–H de anel benzeno. As vibrações em 2950–2930 cm⁻¹ e 2890–2850 cm⁻¹ pertencem às vibrações de alongamento assimétrico e simétrico de C-H atribuída ao grupo CH₂ e CH₃, respectivamente. Bandas entre 1430-1460 cm⁻¹ são referentes às vibrações C–C do benzotiazol. A banda do grupo t-butil é encontrada em 1365 e 1389 cm⁻¹, referente a vibrações C-H. Bandas de baixa intensidade em torno de 1240 a 1200 cm⁻¹ e 1150 a 1130 cm⁻¹ estão relacionadas à vibração C-N. A banda em 720 cm⁻¹ é atribuída à ligação C-H do CH₂ e a banda em 750 cm⁻¹ a C-H (substituição orto). Já bandas em 670-650 cm⁻¹ são atribuídas ao grupo N=C=S (Sanches *et al.*, 2015, Likozar, 2006 e 2007, Suntako, 2022, Murakami *et al.*, 2018, Sathyanarayanmoorthi, *et al.* 2013).

Figura 46- Estrutura TBBS

TBBS



Fonte: Autor, 2024.

Os espectros das misturas “ZnO + AE + TBBS” e “ZnO + AE + TBBS + S8” apresentam praticamente as mesmas bandas, conforme mostra a Figura 44 . Observa-se as bandas em $3400\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ (O-H), 2900 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} (CH_2 e CH_3). A formação do estearato de zinco é comprovada pela diminuição da banda em 1700 cm^{-1} do CO livre do ácido esteárico e pelo aparecimento da banda em 1500 cm^{-1} do COO^- do estearato. Em 3200 cm^{-1} e na faixa entre $1500\text{--}550\text{ cm}^{-1}$ são observadas as bandas características do TBBS, e entre $550\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ encontram-se as bandas das ligações ZnO. Deste modo, esta análise por FTIR permitiu observar as misturas entre os aditivos, porém não foi possível visualizar detalhadamente a formação de novas ligações resultante de uma possível reação do acelerador e do enxofre com o estearato.

Os espectros das misturas “MgO + AE + TBBS” e “MgO + AE + TBBS + S8” também são semelhantes entre si (Figura 45). Igualmente, observa-se as bandas na faixa de $3430\text{--}3340\text{ cm}^{-1}$ (O–H) e 2900 e 2850 cm^{-1} (CH_2 e CH_3). A banda em torno de 3700 cm^{-1} é atribuída à vibração da espécie O-H presente no $\text{Mg}(\text{OH})_2$. A banda em 1700 cm^{-1} do ácido carboxílico desaparece, surgindo a banda do estearato (1550 cm^{-1}). Observa-se o surgimento de algumas bandas características do TBBS, mas todas fracas, em 3200 cm^{-1} e na faixa entre $1500\text{--}800\text{ cm}^{-1}$. As bandas das ligações Mg-O, são observadas entre $800\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Desse modo, assim como ocorreu com as misturas com o ZnO, também não foi observado o surgimento de novas bandas que pudessem auxiliar o entendimento das reações de vulcanização do sistema ativado com MgO.

CONCLUSÕES

Foi possível obter e avaliar comparativamente os materiais à base de magnésio por rota verde (MgONPs, Mg^{2+} -P) e verificar o potencial deles como ativadores de vulcanização de borrachas nitrílicas em substituição ao ZnO comercial. Os resultados apresentados nesta Tese mostram que:

- Foi possível sintetizar G-MgO a partir de sal de Mg(II) e do extrato hidroalcólico de folhas de colônia, com rendimento mássico de até 90%. A caracterização do extrato mostrou um teor de compostos fenólicos de 8,81 mg ácido gálico g^{-1} e a presença de polifenóis como, taninos, fenóis, flavonóides, esteróides e alcalóides, Estes polifenóis foram responsáveis pela síntese dos compostos, G-MgO e Mg^{2+} -P.
- O material obtido, G-MgO, foi caracterizado apresentou estrutura cristalina cúbica com tamanho de cristalito de aproximadamente 8 nm. As partículas do óxido formaram aglomerados e, quando dispersas em solução, apresentaram uma monodispersão de tamanho de partículas em torno de 50 nm, com partículas maiores que a escala nanométrica.
- Também foi possível sintetizar o complexo precursor à base de Mg^{2+} e compostos polifenólicos, Mg^{2+} -P, a partir do sal de Mg(II) e do extrato hidroalcólico de folhas de colônia. A estrutura do material se apresentou predominantemente amorfa. As partículas do óxido ficaram aglomeradas e sem forma definida.
- Os compostos de Mg (MgO e Mg^{2+} -P) podem substituir de maneira promissora o ZnO como ativador na vulcanização da borracha nitrílica com 33% de teor de acrilonitrila. Foi possível observar que o processo de vulcanização da borracha NBR com ativadores verdes não segue o mesmo mecanismo que o com ZnO comercial, já que houve diferenças nas propriedades reométricas e nos parâmetros cinéticos, principalmente evidenciado no “modelo livre”. Para o G-MgO essas

diferenças não afetaram a rede tridimensional formada, já que a composição apresentou maiores valores de densidade de ligações cruzadas, além de melhor estabilidade térmica. Já a composição com Mg^{2+} -P apresentou a mesma tendência de ligações cruzadas, além de melhor estabilidade térmica que a composição com ZnO. As formulações com Mg também tiveram resultados promissores quando comparadas as composições vulcanizadas com ZnO comercial, inclusive apresentando vantagens no que tange a redução da quantidade e maior retenção de torque, além de ter apresentado menor relaxação de tensão. E quanto ao envelhecimento termo-oxidativo, as composições com Mg apresentaram uma menor sensibilidade ao envelhecimento térmico quando comparado ao ZnO.

- Quanto à comparação das composições com NBR com 45% e 33% de ACN com G-MgO e ZnO como ativadores, foi possível observar que o teor de acrilonitrila tem efeito mais significativo nas composições ativadas pelo ZnO. As propriedades reométricas e os parâmetros cinéticos, principalmente evidenciado no “modelo livre”, são mais afetadas pelo teor de ACN, para as composições com ZnO, havendo um aumento significativo no ΔM e mudança no sistema de vulcanização. A energia de ativação aparente como uma função dos perfis de conversão revelou essa mudança e sugere que o G-MgO é menos afetado pelo teor de acrilonitrila do que ZnO, tornando o G-MgO um ativador mais atraente para vulcanizar NBR contendo 45% de acrilonitrila.
- Sobre o estudo da interação do MgO e ZnO com os componentes do processo de vulcanização por FTIR, foi possível observar que a formação do estearato de magnésio ocorre de maneira diferente da formação do o estearato de zinco. Enquanto o zinco, metal de transição, se coordena em ponte, o magnésio, metal representativo, forma o complexo por ligação iônica. Não foi possível visualizar nenhuma interação do ZnO ou MgO com os outros componentes do processo de

vulcanização, embora não tenha sido possível analisar um sistema de vulcanização por completo pela técnica de FTIR.

**PARTES DOS RESULTADOS DESTA TESE FORAM PUBLICADOS NO
SEGUINTE PERIÓDICO**

- **Materials Today Sustainability**
(<https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2022.100203>)

Materials Today Sustainability 20 (2022) 100203



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Today Sustainability

journal homepage: <https://www.journals.elsevier.com/materials-today-sustainability>



Green magnesium oxide prepared by plant extracts: synthesis, properties and applications



Arianne A. Silva, Ana Maria F. Sousa, Cristina R.G. Furtado, Nakédia M.F. Carvalho*

Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Rua São Francisco Xavier, 524, Pavilhão Haroldo Lisboa da Cunha, Room 312a, Maracanã, Rio de Janeiro, 20550-013, RJ, Brazil

- **Journal Applied Polymer Science** (<https://doi.org/10.1002/app.54945>)

Received: 7 August 2023 | Revised: 3 November 2023 | Accepted: 5 November 2023

DOI: 10.1002/app.54945

RESEARCH ARTICLE

Applied Polymer WILEY
SCIENCE

Magnesium oxide synthesized with *Alpinia zerumbet* leaf extracts as a sustainable alternative to zinc oxide in nitrile rubber compounds: A comparative vulcanization kinetics investigation

Arianne A. da Silva | Marcelo A. V. de Souza | Ana Maria F de Sousa |
Nakédia M. F. Carvalho | Cristina R. G. Furtado

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.

ABDEL-AZIZ, M. M.; EMAM, T. M.; ELSHERBINY, E. A., Bioactivity of magnesium oxide nanoparticles synthesized from cell filtrate of endobacterium *Burkholderia rinojensis* against *Fusarium oxysporum*. *Materials Science and Engineering: C*, v.109, p. 110617, 2020.

AGHEBATI-MALEKI, L.; SALEHI, B.; BEHFAR R.; SAEIDMANESH, H.; AHMADIAN, F.; SAREBANHASSANABADI, M.; NEGAHDARY, M., Designing a hydrogen peroxide biosensor using catalase and modified electrode with magnesium oxide nanoparticles. *Internacional. Journal of. Electrochemical. Science*, v. 9, p. 257-271, 2014.

AHMAD, T.; PANDEY, V.; HUSAIN, M. S.; MUNJAL, S. Structural and spectroscopic analysis of pure phase hexagonal wurtzite ZnO nanoparticles synthesized by sol-gel. *Materials Today: Proceedings*, v. 49, p. 1694-1697, 2022.

AHMED, T.; NOMAN, M.; SHAHID, M.; SHAHID, M.S.; LI, B., Antibacterial potential of green magnesium oxide nanoparticles against rice pathogen *Acidovorax oryzae*. *Materials Letters*, v. 282, p. 128839, 2021.

ALEKSIEIEV, A.; MASŁOWSKI, M.; EFENBERGER-SZMECHTYK, M.; STRZELEC, K. The influence of freeze-dried alcohol-water extracts from common yarrow (*Achillea millefolium* L.) and german chamomile (*Matricaria chamomilla* L.) on the properties of elastomer vulcanizates. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 23, n.23, p. 15048, 2022.

AL-ENAZI, N. M., Phytochemical screening and biological activities of some species of Alpinia and Convolvulus plants. *International Journal of Pharmacology*, v.14, n. (3), p. 301-309, 2018.

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.

BOKOBZA, L., Natural rubber nanocomposites: a review. *Nanomaterials*, v. 9(1), p. 12, 2018

CHETANKUMAR, K.; SWAMY, B. K.; NAIK, H. B., MgO and MWCNTs amplified electrochemical sensor for guanine, adenine and epinephrine, *Materials Chemistry and Physics*, v. 267, p. 124610, 2021.

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.

DAS B.; MOUMITA S.; GHOSH S.; KHAN M. I.; P., DASH JAYABALAN I.R.; TRIPATHY S.K.; MISHRA A.; BALASUBRAMANIAN. 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.

D'SOUZA, J. N.; NAGARAJA, G. K.; NAVADA, K. M.; Kouser, S.; MANASA, D. J. Insight into the impact of zinc doping on the structural, surface, and biological properties of magnesium oxide nanoparticles stabilized by Vateria indica (L.) fruit extract. *Ceramics International*, v. 47, n. 21, p. 29620-29630.2021

EL-SAYYAD, G. S.; MOSALLAM F. M.; EL-BATAL, A. I., One-pot green synthesis of magnesium oxide nanoparticles using Penicillium chrysogenum melanin pigment and

gamma rays with antimicrobial activity against multidrug-resistant microbes. *Advanced Powder Technology*, v. 29, n. (11), p. 2616-2625, 2018.

ERCAN, I.; KAYGILI, O.; ATES, T.; GUNDUZ, B.; BULUT, N.; KOYTEPE, S.; OZCAN, I. The effects of urea content on the structural, thermal and morphological properties of MgO nanopowders, *Ceramics International*, v. 44, p. 14523–14527, 2018

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.

FOUDA, A.; HASSAN, S.E.D.; SAIED, E.; HAMZA, M.F., Photocatalytic degradation of real textile and tannery effluent using biosynthesized magnesium oxide nanoparticles (MgO-NPs), heavy metal adsorption, phytotoxicity, and antimicrobial activity. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, n. (4), p.105346, 2021.

GHOSH, N.; CHAKRABORTY, T.; MALLICK, S.; MANA, S.; SINGHA, D.; GHOSH, B.; ROY, S. Synthesis, characterization and study of antioxidant activity of quercetin–magnesium complex. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 151, p. 807-813, 2015.

GRISON, É. C. BORRACHAS E SEUS ADITIVOS, Componentes, Influências e Segredos, 1ed, Porto Alegre, Letra e Vida, 2010.

GUTIÉRREZ-BONILLA, E.; GRANADOS-CORREA; F.; SÁNCHEZ-MENDIETA. V.; MORALES-LUCKIE R. A., MgO-based adsorbents for CO₂ adsorption: Influence of structural and textural properties on the CO₂ adsorption performance, *Journal of Environmental Sciences*, v57, p.418-428, 2017.

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

HAMIMED, S.; JEBLI, N.; SELLAMI, H.; LANDOULSI, A.; CHATTI, A. Dual Valorization of Olive Mill Wastewater by Bio-Nanosynthesis of Magnesium Oxide and *Yarrowia lipolytica* Biomass Production, *Chemical Biodiversity*, v. 17, e1900608, 2020.

HAN, R.; WU, Y.; QUAN, X.; NIU, K. Effects of crosslinking densities on mechanical properties of nitrile rubber composites in thermal oxidative aging environment. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 137n. (36), p. 49076, 2020.

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.

HERZBERG, M.; REKIS, T.; STØTTRUP LARSEN, A.; GONZALEZ, A.; RANTANEN, J.; ØSTERGAARD MADSEN, A. The structure of magnesium stearate trihydrate determined from a micrometre-sized single crystal using a microfocused synchrotron X-ray beam. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, v. 79 n.(4), p. 330-335, 2023.

HUANG, L., LI, D. Q., LIN, Y. J., WEI, M., EVANS, D. G., & DUAN, X., Controllable preparation of Nano-MgO and investigation of its bactericidal properties. *Journal of inorganic biochemistry*, v. 99, n. (5), p. 986-993, 2005.

IKEDA, Y.; YASUDA, Y.; OHASHI, T.; YOKOHAMA, H.; MINODA, S.; KOBAYASHI, H.; HONMA, T. Dinuclear bridging bidentate zinc/stearate complex in sulfur cross-linking of rubber. *Macromolecules*, v. 48, n. (3), p. 462-475, 2015.

JAIN, A.; WADHAWAN, S.; KUMAR, V.; MEHTA, S.K., Colorimetric sensing of Fe³⁺ ions in aqueous solution using magnesium oxide nanoparticles synthesized using green approach. *Chemical Physics Letters*, v. 706, p. 53-61, 2018.

JAIN, U.; PUNDIR, C.S.; GUPTA, S.; CHAUHAN, N., A novel electrochemical comparative sensing interface of MgO nanoparticles synthesized by different methods. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, v. 233, n. (3), p. 753-762, 2019.

JAMKHANDE, P.G.; GHULE, N.W.; BAMER, A.H.; KALASKAR, M.G., Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications. *Journal of drug delivery science and technology* v. 53, p. 101174, 2019.

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.]

JEEVANANDAM J.; CHAN Y. S.; DANQUAH M.K, Evaluating the Antibacterial Activity of MgO Nanoparticles Synthesized from Aqueous Leaf Extract, *Med One*. 2; v. 4, e190011, 2019

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.

KANDIAH, K.; JEEVANANTHAM, T. & RAMASAMY, B. Reliability of antioxidant potential and in vivo compatibility with extremophilic actinobacterial mediated

magnesium oxide nanoparticle synthesis, *Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology*, v. 47, n. 1, p. 862–872, 2019

KALUGIN, D., NASHCHOKIN, A., SUTYAGINA, A., TIKHONOV, N., & AVDEEV, A. M. V. Effect of the nitrile content on nitrile rubber cure in wide temperature range. *International Journal of Scientific and Technology Research*, v. 9 n. 2, p. 4658-4661, 2020.

KANNY K., MOHAN T.P., Rubber nanocomposites with nanoclay as the filler in *Progress in Rubber Nanocomposites*, 2017.

KARTHIKEYAN, C.; SISUBALAN, N.; SRIDEVI, M.; VARAPRASAD, K.; BASHA, M.H.G.; SHUCAI, W.; SADIKU, R., Biocidal chitosan-magnesium oxide nanoparticles via a green precipitation process. *Journal of Hazardous Materials*, v. 411, p. 124884, 2021.

KHALAJ, M.; MOUSAVI-SAFABI S. M.; FARAHANI, N. LIPKOWSKI, J. MgO nanopowders catalyzed synthesis of pyrano[4,3-d] thiazolo[3,2-a]pyrimidine derivatives, *Applied Organometallic Chemistry*, p. 5865, 2020.

KIM, J.; LEE, K.; NAM, Y. S. Metal-polyphenol complexes as versatile building blocks for functional biomaterials. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, v. 26, n.5, p. 689-707, 2021.

KUMAR, A.; KUMAR, J., On the synthesis and optical absorption studies of nano-size magnesium oxide powder, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 69, n. (11), p. 2764-2772, 2008.

KUMAR, D.; YADAV, L. S.; LINGARAJU, K.; MANJUNATH, K., SURESH, D., PRASAD, D.; NAGABHUSHANA, H.; SHARMA, S.C.; RAJA NAIKA, H.; CHIKKAHANUMANTHARAYAPPA; NAGARAJU, G. Combustion synthesis of MgO nanoparticles using plant extract: structural characterization and photoluminescence studies. *In AIP Conference Proceedings*, v. 1665, p. 050145, 2015.

LEE, Y. S., PARK, S. H., LEE, J. C., & HA, K. Influence of microstructure in nitrile polymer on curing characteristics and mechanical properties of carbon black-filled rubber composite for seal applications. *Journal of Elastomers & Plastics*, v.48(8), p.659-676, 2015.

LEE, Y. S.; HA, K. Effects of acrylonitrile content on thermal characteristics and thermal aging properties of carbon black-filled NBR composite. *Journal of Elastomers & Plastics*, v. 53 n. (5), p. 402-416, 2021.

LEROY, E.; SOUID, A.; SARDA, A.; DETERRE, R., 2013. A knowledge based approach for elastomer cure kinetic parameters estimation. *Polymer Testing*, v. 32, n. (1), p. 9-14, 2013

LIANG, G., BI, J., SUN, G., WANG, W., & WANG, L., Effect of boron nitride nanosheets addition on the mechanical and dielectric properties of magnesium oxide ceramics. *Ceramics International*, v. 46, n. (15), p, 23669-23676, 2020.

LI, R.; GAO, Q.; DONG, Q.; LUO, C.; SHENG, L.; LIANG, J. Template-free electrodeposition of ultra-high adhesive superhydrophobic Zn/Zn stearate coating with ordered hierarchical structure from deep eutectic solvent. *Surface and Coatings Technology*, v. 403, 126267, 2020.

LIKOZAR, B.; KRAJNC, M. Modeling the vulcanization of rubber blends. *In Macromolecular Symposia*, v. 243, n. 1, p. 104-113, 2006.

LIKOZAR, B.; KRAJNC, M. Kinetic and heat transfer modeling of rubber blends' sulfur vulcanization with N-t-butylbenzothiazole-sulfenamide and N, N-di-t-butylbenzothiazole-sulfenamide. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 103, n.(1), p. 293-307, 2007.

LINHARES, F. N.; KERSCH, M.; NIEBERGALL, U.; LEITE, M.C.A.M.; ATLSTÄDT, V.; FURTADO, C.R.G. Effect of different sulphur-based crosslink networks on the nitrile rubber resistance to biodiesel, *Fuel*, v. 190, p. 130–139, 2017.

LINHARES, F.N.; GABRIEL, C. F. S.; SOUSA, A.N.F.; M.C.A.M.; FURTADO, C.R.G. Nitrile rubber and carboxylated nitrile rubber resistance to soybean biodiesel, *Polímeros*, v. 28(1), p. 23-29, 2018.

LOU, W.; ZHANG, W.; WANG, H.; JIN, T.; LIU, X. Influence of hydraulic oil on degradation behavior of nitrile rubber O-rings at elevated temperature. *Engineering Failure Analysis*, v. 92, p. 1-11, 2018.

LUANGCHUANG, P.; CHUEANGCHAYAPHAN, N.; SULAIMAN, M. A.; CHUEANGCHAYAPHAN, W. High permittivity ceramics-filled acrylonitrile butadiene rubber composites: influence of acrylonitrile content and ceramic type. *Polymer Bulletin*, v.78, p. 1755-1769, 2021.

LUO, S.; ZOU, J.; LUO, H.; FENG, J.; NG, K. M. Synthesis of highly dispersible IZO and ITO nanocrystals for the fabrication of transparent nanocomposites in UV-and near IR-blocking. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 20, p. 1-12, 2018.

MAROUZI, S.; SABOURI, Z.; DARROUDI, M., Greener synthesis and medical applications of metal oxide nanoparticles. *Ceramics International*, v. 47, n. (14), p. 19632-19650, 2021.

MATOS, F.J.A. Introdução à fitoquímica experimental. Fortaleza: Edições UFC, 1997.

MENGISTU, T.; PAZUR, R. J. The thermal oxidation of hydrogenated acrylonitrile-co-butadiene rubber from ambient to 150 C. *Polymer Degradation and Stability*, v. 188, p. 10957, 2021.

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

MOHANASRINIVASAN V.; DEVI, C.S.; MEHRA, A.; PRAKASH, S.; AGARWAL, A.; SELVARAJAN, E.; NAINE, S. J., Biosynthesis of MgO nanoparticles using *Lactobacillus* sp. and its activity against human leukemia cell lines HL-60. *BioNanoScience*, v. 8, n. (1), p. 249-253, 2018.

MOHD YUSOFF, H.; RAFIT, F. A.; MOHAMAD, F. I.; HASSAN, N.; DAUD, A. I., The Effects of Calcination Temperatures in the Synthesis of Nanocrystalline Magnesium Oxide via Sol-Gel Technique, *In Applied Mechanics and Materials*, v. 865, p. 36-42, 2017.

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.

MORTON-JONES, D. H., & MORTON-JONES, G. J., *Polymer processing*. Springer.1989,

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.

MUHAYMIN, A.; MOHAMED, H. E. A.; HKIRI, K.; SAFDAR, A.; AZIZI, S.; MAAZA, M. Green synthesis of magnesium oxide nanoparticles using Hyphaene thebaica extract and their photocatalytic activities. *Scientific Reports*, 14(1), 20135, 2024

MURAKAMI, L. M. S.; AZEVEDO, J. B.; DINIZ, M. F.; SILVA, L. M.; DUTRA, R. D. C. L. Characterization of additives in NR formulations by TLC-IR (UATR). *Polímeros*, v. 28, p. 205-214, 2018.

NEP, E. I.; CONWAY, B. R. Preformulation studies on grewia gum as a formulation excipient. *Journal Of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 108, n. (1), p. 197-205, 2012.

NGUYEN, D.T.C.; DANG, H.H.; VO, D.V.N.; BACH, L.G.; NGUYEN, T.D.; VAN TRAN, T., Biogenic synthesis of MgO nanoparticles from different extracts (flower, bark, leaf) of Tecoma stans (L.) and their utilization in selected organic dyes treatment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 404, p. 124146, 2021.

NGUYEN, N. T. T.; NGUYEN, L. M.; NGUYEN, T. T. T.; TRAN, U. P.; NGUYEN, D. T. C.; VAN TRAN, T. A critical review on the bio-mediated green synthesis and multiple applications of magnesium oxide nanoparticles. *Chemosphere*, v. 312, p. 137301, 2023

NIGAM, A.; SAINI, S.; RAI, A. K.; PAWAR, S. J., Structural, optical, cytotoxicity, and antimicrobial properties of MgO, ZnO and MgO/ZnO nanocomposite for biomedical applications. *Ceramics International*, v. 47, n. (14), p. 19515-19525, 2021.

NIJALINGAPPA, T.B.; VEERAIAH, M. K.; BASAVARAJ, R.B.; DARSHAN, G.P.; SHARMA, S.C.; NAGABHUSHANA, H., Antimicrobial properties of green synthesis of MgO micro architectures via limonia acidissima fruit extract. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, v. 18, p.100991, 2019.

NISA, F. Y.; RAHMAN, M. A.; RAFI, M. K. J.; KHAN, M. A. N.; SULTANA, F.; MAJID, M.; HOSSAIN, M.A.; DEEN, J.I.; MANNAN, M.; SAHA, S.; TANGPONG, J.; CHOUDHURY, T. R. Biosynthesized magnesium oxide nanoparticles from Tamarindus indica seed attenuate doxorubicin-induced cardiotoxicity by regulating biochemical indexes and linked genes. *Biomaterials Advances*, v. 146, p. 213291, 2023.

OGUNYEMI, S.O.; ZHANG, M.; ABDALLAH, Y.; AHMED, T.; QIU, W.; ALI, M.A.; YAN, C.; YANG, Y.; CHEN, J.; LI, B. The bio-synthesis of three metal oxide nanoparticles (ZnO, MnO₂, and MgO) and their antibacterial activity against the bacterial leaf blight pathogen. *Frontiers in Microbiology* 3099, 2020.

PATTANAWANIDCHAI, S.; SAE-OUI, P.; SUWANTRAKIT, N.; KHUNCHANON, S.; PANGAMOL, P.; SIRIWONG, C. Property enhancement of acrylonitrile butadiene rubber/bagasse ash composites by tannic acid. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 141, n. 35, e55898, 2024.

PAULINO, E. T.; FERREIRA, A.K.B.; SILVA, J.C.G.; COSTA, C.D.F.; SMANIOTTO, S.; ARAÚJO-JÚNIOR, J.X.; JÚNIOR, E.F.S.; BORTOLUZZI, J.H.; RIBEIRO, E.A. N Cardioprotective effects induced by hydroalcoholic extract of leaves of *Alpinia*

zerumbet on myocardial infarction in rats, *Journal of Ethnopharmacology*, v. 242, p. 112037, 2019.

PENG, J.; QIN, J.; FENG, H.; WANG, H.; WANG, B.; LI, X.; ZHANG, J. Oxidation-Driven Shape-Shifting Rubber Composites by Metal–Polyphenol Bonds. *ACS Applied Polymer Materials*, v. 6, n. 2, p. 1400-1409, 2024.

PILARSKA, A.A.; KLAPISZEWSKI, Ł.; JESIONOWSKI, T., Recent development in the synthesis, modification and application of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and MgO : a review. *Powder Technology* v. 319, p. 373–407, 2017.

PRONIEWICZ, E.; VIJAYAN, A. M.; SURMA, O.; SZKUDLAREK, A., & MOLEND, M. Plant-Assisted Green Synthesis of MgO Nanoparticles as a Sustainable Material for Bone Regeneration: Spectroscopic Properties. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 25(8), p. 4242, 2024.

PUGAZHENDHI, A.; PRABHU, R.; MURUGANANTHAM, K.; SHANMUGANATHAN, R.; NATARAJAN, S., Anticancer, antimicrobial and photocatalytic activities of green synthesized magnesium oxide nanoparticles (MgONPs) using aqueous extract of *Sargassum wightii*, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, v. 190, p.86-97, 2019.

RAMAN 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.

RAMACHANDRAN, D.K.; SØGAARD, M.; CLEMENS, F.; SUDIREDDY, B.R.; KAISER A., Low cost porous MgO substrates for oxygen transport membranes, *Materials Letters* v.169, p. 254–256, 2016.

RATNAM, M. V., KARTHIKEYAN, C., RAO, K. N., & MEENA, V. Magnesium oxide nanoparticles for effective photocatalytic degradation of methyl red dye in aqueous solutions: optimization studies using response surface methodology. *Materials Today: Proceedings*, v. 26, p. 2308-2313, 2020.

ROCHA E. B. D., LINHARES F. N., GABRIEL C. F. S., DE SOUSA A. M. F. AND 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, Jan, 2018.

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.

RUHAIMI, A,H.; THE, C.C.; AB AZIZ, M. A., Mesoporous Magnesium Oxide Adsorbent Prepared via Lime (*Citrus aurantifolia*) Peel Bio-templating for CO₂ Capture. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, v.16, n. (2), p. 366-373, 2021.

SALGADO, P.; MÁRTIRE, D.O.; VIDAL, G., Eucalyptus extracts-mediated synthesis of metallic and metal oxide nanoparticles: current status and perspectives. *Materials Research Express*, v. 6, n. (8), p. 082006, 2019.

SAMAN, S.; BALOUCH, A.; TALPUR, F.N.; MEMON, A. A.; MOUSAVI, B.M.; VERPOORT, F., Green synthesis of MgO nanocatalyst by using *Ziziphus mauritiana* leaves and seeds for biodiesel production. *Applied Organometallic Chemistry*, v.35, n. (5), p. e6199, 2021.

SANCHES, N. B.; CASSU, S. N.; DUTRA, R. D. C. L. TG/FT-IR characterization of additives typically employed in EPDM formulations. *Polímeros*, v. 25, n. (3), p. 247-255, 2015.

SATHYA S. Peg functionalized magnesium oxide nanoparticles using aloe vera extract, *International Journal of Recent Scientific Research Research*, v. 10, p. 31422-31424, 2019

SATHYANARAYANMOORTHY, V.; KARUNATHAN, R.; KANNAPPAN, V. Molecular modeling and spectroscopic studies of Benzothiazole. *Journal of Chemistry*, v. 2013(1), 258519, 2013.

SENTHILVEL, K.; PASUPATHY, J.; KUMAR, A. A. J.; RATHINAM, N.; PRABU, B. Investigation on the ageing properties of nitrile rubber reinforced halloysite nanotubes/carbon black hybrid composites. *Materials Today: Proceedings*, v. 68, p. 2665-2675, 2022.

SHAH, A. A., HASAN, F., SHAH, Z., KANWAL, N., & ZEB, S.. Biodegradation of natural and synthetic rubbers: A review. *International biodeterioration & biodegradation*, v. 83, p.145-157, 2013.

SHARMA, G.; SONI, R.; JASUJA, N.D., Phytoassisted synthesis of magnesium oxide nanoparticles with *Swertia chirayaita*. *Journal of Taibah University for Science*, v. 11, n. (3), p. 471–477, 2017.

SILVA, A.A.; ROCHA, E.B.D.; FURTADO, C.R.G. *et al.* Magnesium oxide biosynthesized with *Camellia sinensis* extract as activator in nitrile rubber vulcanization. *Polymer Bulletin*, v. 78, p. 6205–6219, 2021.

SILVA, A. A.; SOUSA, A. M. F.; FURTADO, C. R.; CARVALHO, N. M., Green Magnesium Oxide prepared by Plant Extracts: Synthesis, Properties and Applications. *Materials Today Sustainability*, p. 100203, 2022^(a)

SILVA, A.A.; DA ROCHA, E.B.D.; LINHARES, F.N. *ET AL.*, Replacement of ZnO by ecofriendly synthesized MgO in the NBR vulcanization. *Polymer. Bulletin*, v. 79, p. 8535–8549, 2022^(b).

SILVA, M.A.; DE CARVALHO, L.C.R.M.; VICTÓRIO, C.P. *et al.*, Chemical composition and vasodilator activity of different *Alpinia zerumbet* leaf extracts, a potential source of bioactive flavonoids, *Medicinal Chemistry Research*, v. 30, p. 2103–2113 2021.

SOOD, R. & CHOPRA, D.S., Metal–plant frameworks in nanotechnology: an overview. *Phytomedicine*, v. 50, p.148-156, 2018.

SRIVASTAVA, V.; SHARMA, Y.C.; SILLANPÄÄ, M. Green synthesis of magnesium oxide nanoflower and its application for the removal of divalent metallic species from synthetic waste water, *Ceramics International*, v.41, p.6702–6709, 2015

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.

SUNTAKO, R. (2022). Rubber rail pad reinforced by modified silica using GPTMS and sulfenamide accelerator. *Polymers*, v. 14, n. (9), p. 1767, 2022.

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, 2018.

SUSHMA, N.J.; PRATHYUSHA, D.; SWATHI, G.; MADHAVI, T.; RAJU, B.D.P., MALLIKARJUNA, K.; KIM, H.S., Facile approach to synthesize magnesium oxide nanoparticles by using *Clitoria ternatea*—characterization and in vitro antioxidant studies. *Applied Nanoscience*, v. 6, n. (3), p.437-444, 2016.

TAMIL ELAKKIYA, V.; RAJARAM, K.; MEENAKSHI, R.V.; RAVI SHANKAR, K.; SURESHKUMAR P., GREEN Synthesis of MgO Nanoparticles using *Sesbania bispinosa* and its in vitro effect on chlorophyll content in long bean plant. In *Green Synthesis of Nanoparticles: Applications and Prospects* (pp. 289-300). Springer, Singapore, 2020.

TAN, K. X.; JEEVANANDAMA, J.; PAN, S.; YON L. S.; DANQUAH, M. K. Aptamer-navigated copolymeric drug carrier system for in vitro delivery of MgO nanoparticles as insulin resistance reversal drug candidate in Type 2 diabetes, *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, v. 57, 101764, 2010.

VATSHA, B.; TETYANA, P.; SHUMBULA, P. M.; NGILA, J. C.; SIKHWIVHILU, L. M.; MOUTLOALI, R. M., Effects of precipitation temperature on nanoparticle surface area

and antibacterial behaviour of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and MgO nanoparticles, *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, v. 4, n. (04), p. 365, 2013.

VYAZOVKIN, S.; SBIRRAZZUOLI N. Isoconversional kinetic analysis of thermally stimulated processes in polymers. *Macromolecular Rapid Communications*. V. 22, n. 27(18), p. 1515-32, 2006.

WANG, Y.; O'CONNOR, D.; SHEN, Z.; LO, I.M.; TSANG, D.C.; PEHKONEN, S.; HOU D., Green synthesis of nanoparticles for the remediation of contaminated waters and soils: constituents, synthesizing methods, and influencing factors. *Journal of Cleaner Production*, v. 226, p.540–549, 2019.

WEI, X.; WU, H.; ZHANG, L.; ZHANG, S.; XIAO, Y.; LUO, T., Failure Analysis of Nitrile Rubber O-Rings Static Sealing for Packaging Barrel. *Journal of Failure Analysis and Prevention*, v.18, p. 628–634, 2018.

XIA, W. S.; ZHANG, S. B.; TANG, T. L.; WANG, Y.; SHI, L. W., Enhanced quality factors of SmNbO_4 ceramics with MgO additive. *Physica B: Condensed Matter*, v. 572, p. 148-152, 2019.

YASIN, T.; AHMED, S.; YOSHII, F.; MAKUUCHI, K., Effect of acrylonitrile content on physical properties of electron beam irradiated acrylonitrile–butadiene rubber. *Reactive and Functional Polymers*, V. 57(2-3), p. 113-118, 2003.

YULIARTO, B.; SEPTIANI, N.L.W.; KANETI, Y.V.; IQBAL, M.; GUMILAR, G.; KIM, M.; NA, J.; WU, K. C.-W.; YAMAUCHI, Y. Green synthesis of metal oxide nanostructures using naturally occurring compounds for energy, environmental, and bio-related applications. *New Journal of Chemistry*, v. 43, n. (40), p. 15846-15856, 2019.

ZAHIR, M. H.; RAHMAN, M. M.; IRSHAD, K.; RAHMAN, M. M. Shape-stabilized phase change materials for solar energy storage: MgO and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ mixed with polyethylene glycol. *Nanomaterials*, v. 9, n. (12), p. 1773, 2019.

ZAKY, M. M.; EYSSA, H.M.; SADEK, R. F., Improvement of the magnesium battery electrolyte properties through gamma irradiation of nano polymer electrolytes doped with magnesium oxide nanoparticles. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, v. 25, n. (3), p.243-254, 2019.

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.

ZHANG, J.; QIN, J.; FENG, H.; WANG, H.; ZAO, W.; YANG, Y.; LIANG, Z. Bioinspired Rubber Composites with Mechanical Robustness, Recyclability, and Shape Memory Properties. *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 307 n. 7, p. 2200067, 2022.

ZHANG, J.; QIN, J.; WU, N.; FENG, H.; WANG, H.; ZAO, W.; YANG, Y.; LIANG, Z.; ZHANG, H. Tea-polyphenols mediated interfacial modifier to integrate reinforcement, reprocessability, and shape memory properties into rubber/carbon black composites via coordination bonds. *Polymer Composites*, v. 44, n. 2, p. 980-991, 2023.

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.

ZHU, J.; LIU, B.; LI, L.; ZENG, Z.; ZHAO, W.; WANG, G.; GUAN, X. Simple and green fabrication of a superhydrophobic surface by one-step immersion for continuous oil/water separation. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 120, n. (28), p. 5617-5623, 2016.

APÊNDICE A - Análise de compostos polifenóis totais

Para a determinação da concentração de polifenóis totais foi escolhido o método de Folin-Ciocalteu (FC). Para a realização do ensaio, a metodologia foi baseada segundo a publicada por Singleton e Rossi, 1965. O método espectrofotométrico na qual a absorvância a 760 nm foi medida em espectrofotômetro na região Ultravioleta- Visível (UV-VIS).

Em tubo de ensaio de 50 mL foram adicionados 2 mL de extrato de colônia e 10 mL do reagente de Folin Ciocalteu (RFC), 2 N, diluído dez vezes. A mistura foi homogeneizada e ficou em repouso por oito minutos. Em seguida, foram adicionados 8 mL de NaCO₃ a 20% (v/v). A mistura resultante foi homogeneizada e aquecida por 2 h, a 50 °C em banho maria. A absorvância a 760 nm foi medida em espectrofotômetro na região Ultravioleta- Visível (UV-VIS).

A análise foi realizada em duplicata e foi acompanhada por um controle (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. O controle é feito por 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.

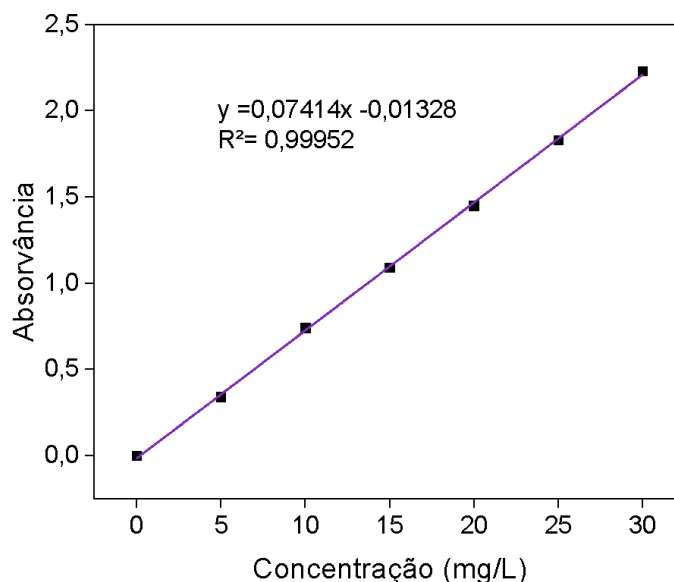
A curva analítica, apresentada na Figura 1, foi preparada a partir de uma solução padrão de ácido gálico 200 mg/L, de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1 - Diluições realizadas para o preparo da curva analítica com as absorvâncias medidas no espectrofotômetro

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

Fonte: Autor, 2024.

Figura 1 - Curva analítica de ácido gálico nas concentrações de 0 a 30 mg.L⁻¹ versus absorvância a 760 nm



Fonte: Autor 2024.

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

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

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

$$Teor\ de\ Polifenóis\ Totais = \frac{massa_{ác\ gálico\ na\ solução}}{massa\ de\ folhas\ de\ colônia} \quad (2)$$

APÊNDICE B - Testes Qualitativos no Extrato

Para identificação dos taninos adicionou-se 2 mL do extrato em um tubo de ensaio e adicionou-se 5 gotas de FeCl_3 a 10% m/V (massa/ volume). Para identificação dos fenóis taninos adicionou-se 2 mL do extrato em um tubo de ensaio e adicionou-se 3 a 5 gotas de FeCl_3 a 1% m/V.

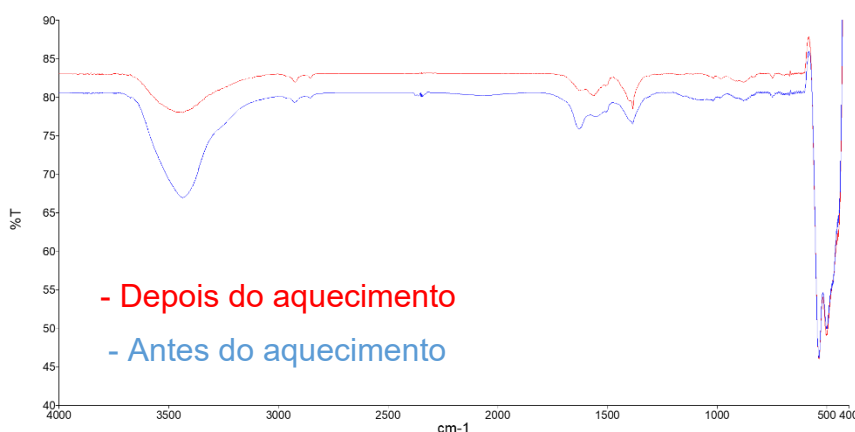
Para identificar alcaloides preparou-se 2 mL de extrato e foram adicionadas 15 gotas de solução de hidróxido de sódio, NaOH 1% m/V, 2 mL de água destilada e 2 ml de clorofórmio. Descartou-se a fração aquosa e adicionou-se 15 gotas de ácido clorídrico, HCl 1% V/V e 2 mL de água destilada. Descartou-se a fração orgânica e foram adicionadas 3 gotas do reagente de Dragendorff. Para identificar a presença de cumarinas em 2 mL de extrato foram adicionadas 5 gotas de cloreto de sódio, NaCl 10% m/V. Para identificação de flavonoides, 2 ml de extrato foi preparado em tubo de ensaio e foram adicionados aproximadamente 0,5 cm de fita de magnésio e 2 mL de HCl concentrado. Para identificar os terpenoides em tubo de ensaio se preparou 2 mL de extrato e adicionou-se 1 mL de clorofórmio e mais 3 gotas de H_2SO_4 concentrado.

Já para identificação dos esteroides em 5 ml de extrato e adicionou-se 2 mL de clorofórmio e 1 mL H_2SO_4 concentrado. Para observar a presença de quinonas, em 2 mL de extrato foram adicionados a 5 mL de HCl concentrado. E por fim, para identificar as saponinas em 2 mL de extrato foram adicionados 5 mL de água destilada. Agitou-se vigorosamente por 2 a 3 minutos e deixou-se em repouso.

APÊNDICE C –FTIR'S referentes ao estudo do mecanismo de vulcanização ZnO vs MgO

Abaixo são apresentados os gráficos das amostras da seção 4.4., antes e após o aquecimento de 160°C a Ts10 de vulcanização para toas as amostras envolvidas. E também as triplicatas de todas as amostras das misturas.

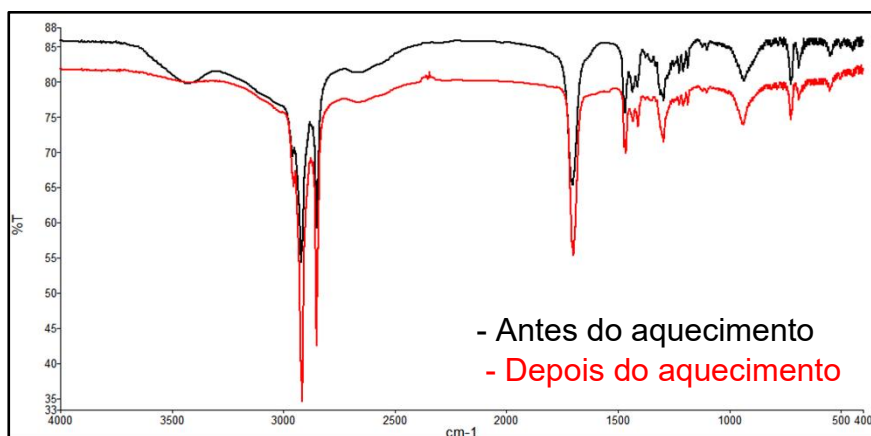
Figura 1- Óxido de zinco antes e depois do aquecimento a 160°C



Fonte, Autor, 2024.

É observado que a banda na faixa de 3430 - 3340 cm⁻¹ referentes ao alongamento O-H de moléculas de água e bandas frascas em 1631 - 1634 cm⁻¹ devido às moléculas de água em rede do oxido, diminuiu a intensidade após o aquecimento, amostra diminui a umidade. E as bandas 540 e 440 cm⁻¹ caraterísticos da ligação Zn-O, permanecem iguais.

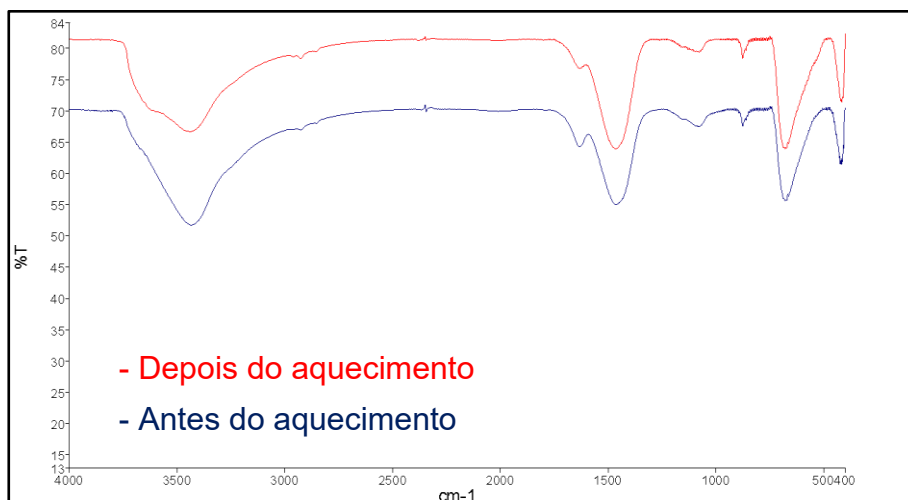
Figura 2 – Ácido esteárico antes e depois do aquecimento a 160°C



Fonte: Autor, 2024.

Assim como no ZnO é possível observar que as bandas na faixa de 3430 - 3340 cm^{-1} referente ao alongamento O-H, diminui a intensidade, mas as bandas referentes ao ácido carboxílico permanecem as mesmas.

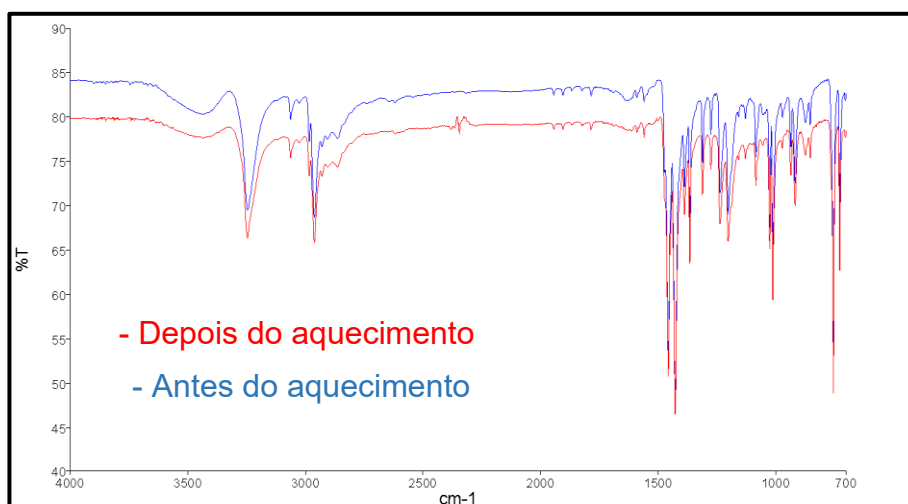
Figura 3 – Óxido de magnésio antes e depois do aquecimento a 160°C



Fonte: Autor, 2024.

Na amostra de MgO é possível observar que mesmo após o aquecimento não houve diferença significativa nas intensidades das bandas.

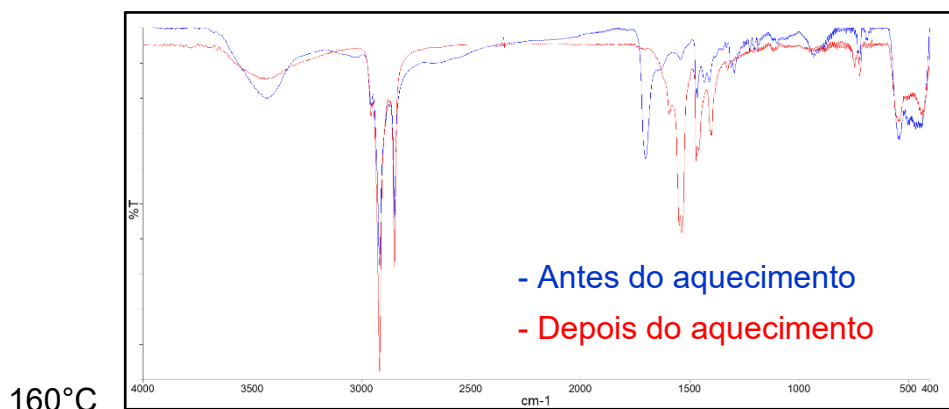
Figura 4 – TBBS antes e depois do aquecimento a 160°C



Fonte: Autor, 2024.

Não foi possível observar que mesmo após o aquecimento não houve diferença significativa nas intensidades das bandas.

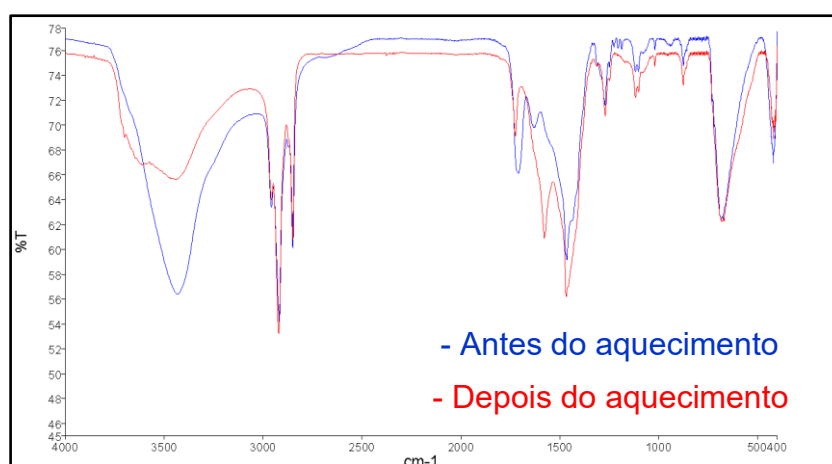
Figura 5 – Mistura: Ácido esteárico + ZnO antes e depois do aquecimento a



Fonte: Autor, 2024.

É possível observar que após o aquecimento a banda na faixa de 3430 - 3340 cm^{-1} referentes ao alongamento O-H de moléculas de água devido às moléculas de água em rede do óxido, diminuiu a intensidade após o aquecimento, esperado já que a temperatura de aquecimento está um pouco acima de 100°C, deixando a amostra menos úmida. E que a banda de CO livre do ácido esteárico em 1702 cm^{-1} , desaparece na amostra da mistura e banda de COO- da formação do estearato de zinco entre 1538,6 e 1465,6 cm^{-1} aparece. (ZHOU *et al.*, 2016). E bandas entre 500-400 da ligação Zn-O permanece.

Figura 6 – Mistura: Ácido esteárico + MgO antes e depois do aquecimento a 160°C

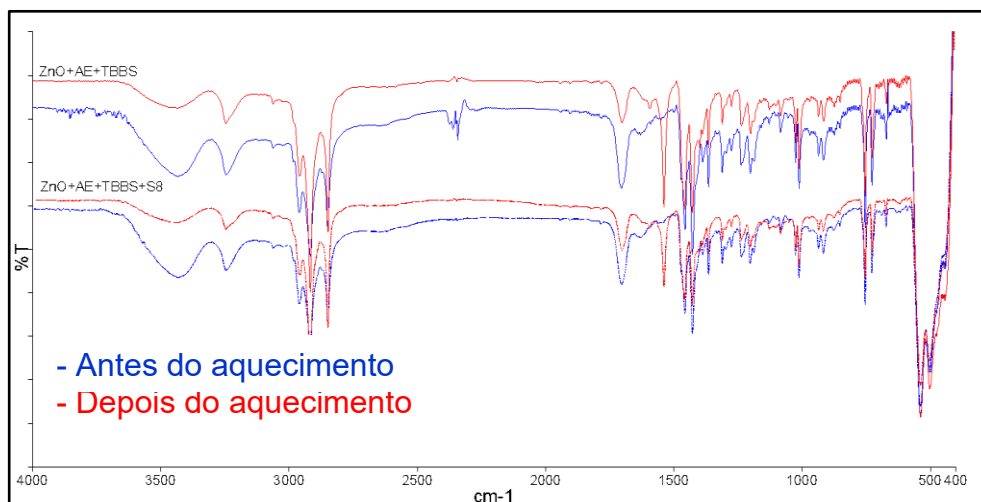


Fonte: Autor, 2024.

É possível observar que após o aquecimento a banda na faixa de 3430 - 3340 cm^{-1} referentes ao alongamento O-H de moléculas de água devido às moléculas de água em rede do óxido, diminuiu a intensidade após o aquecimento. E que a banda

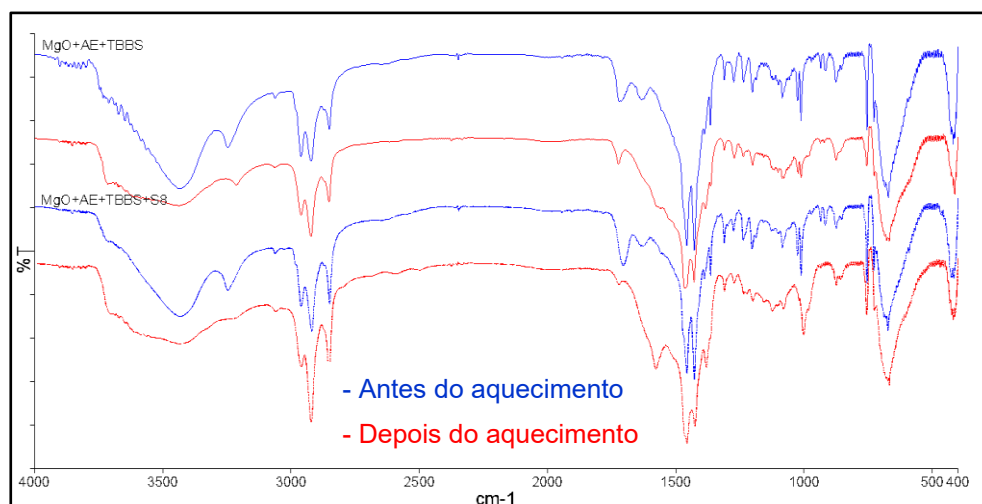
de CO livre do ácido esteárico em 1702 cm^{-1} , quase desaparece nas amostras da mistura e banda de COO^- da formação do estearato de de magnésio $1579,8$ e $1469,3\text{ cm}^{-1}$ aparece. (ZHOU *et al.*, 2016).

Figura 7 – Misturas: ZnO+AE+TBBS e ZnO+AE+TBBS+S8 antes e depois do aquecimento a 160°C



Fonte: Autor, 2024.

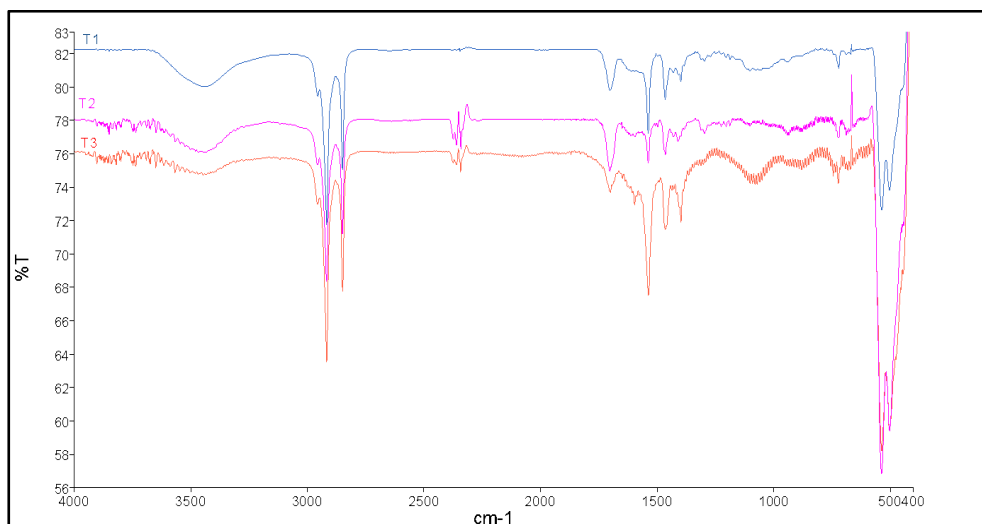
Figura 8 - Misturas: MgO+AE+TBBS e MgO+AE+TBBS+S8 antes e depois do aquecimento a 160°C



Fonte: autor, 2024.

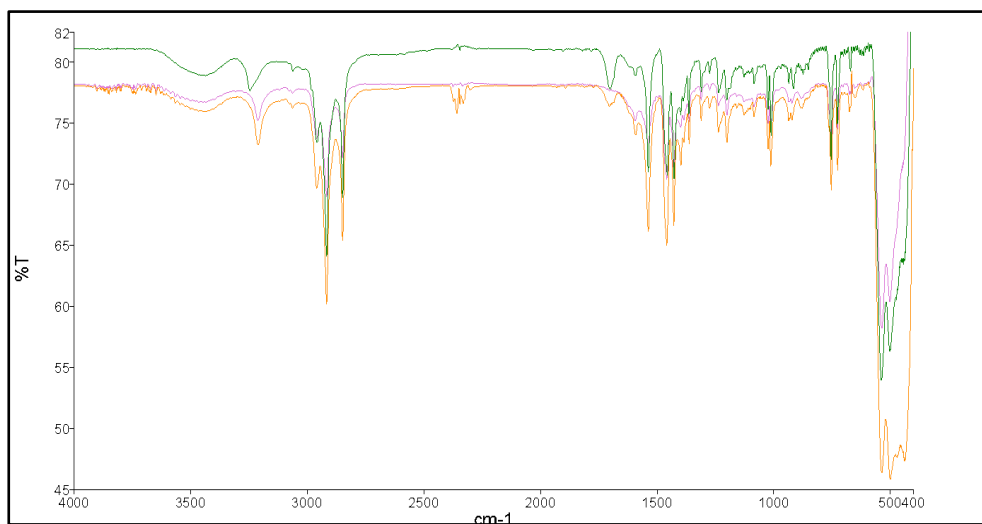
Nas misturas ZnO+AE+TBBS, ZnO+AE+TBBS+S8, MgO+AE+TBBS e MgO+AE+TBBS+S8 não foi possível observar mudanças significativas antes e após o aquecimento.

Figura 9- Triplicatas da mistura ZnO e A.E



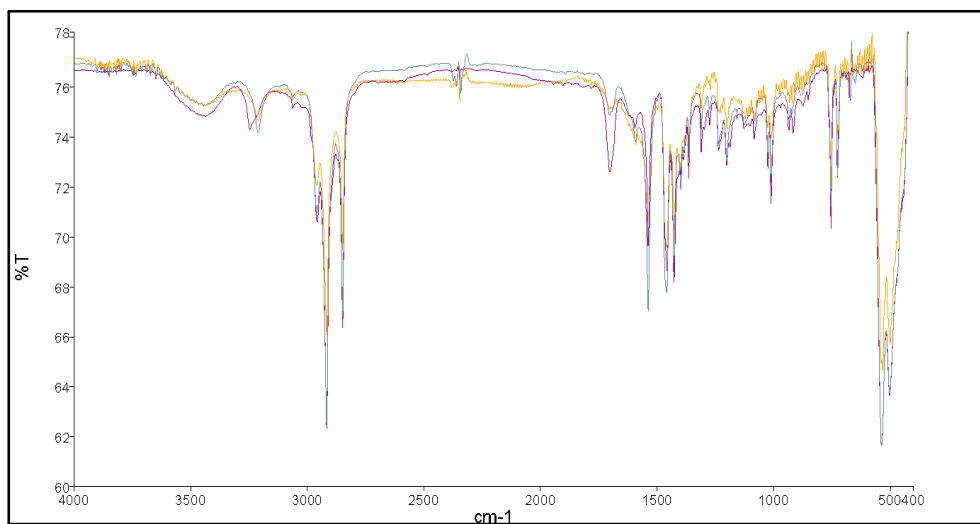
Fonte: Autor, 2024.

Figura 10 – Triplicatas da mistura ZnO+AE+TBBS



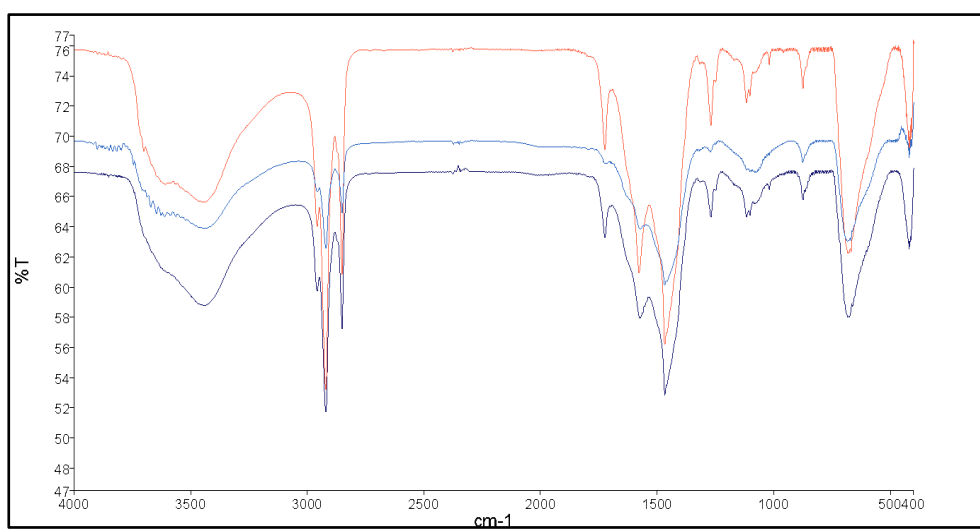
Fonte: Autor, 2024.

Figura 11 – Triplicatas da mistura ZnO+AE+TBBS+S8



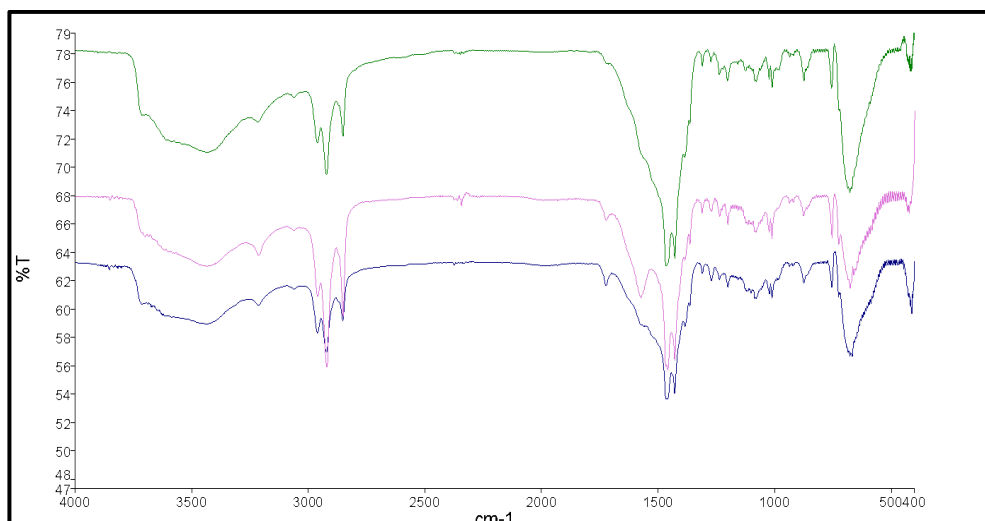
Fonte: Autor, 2024.

Figura 12 – Triplicatas da mistura MgO+AE



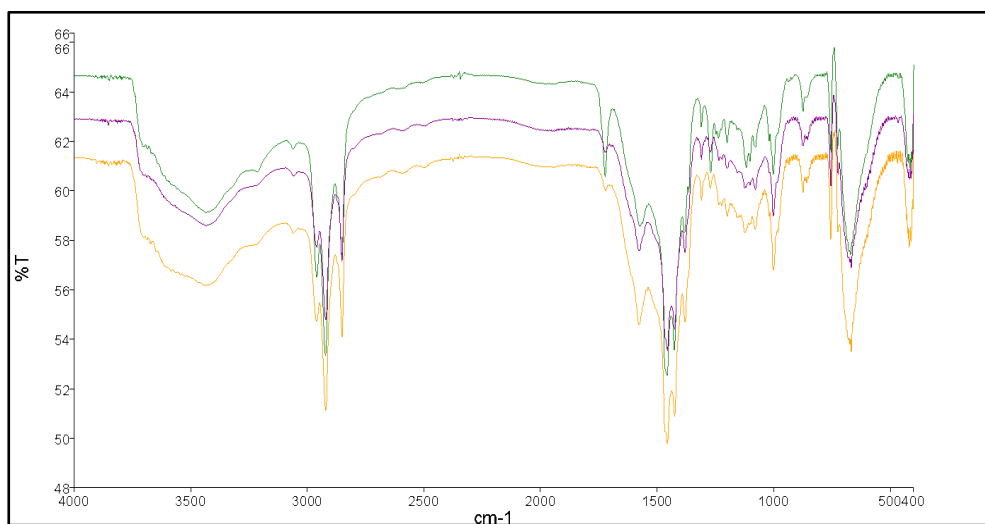
Fonte: Autor, 2024.

Figura 13 - Triplicatas da mistura MgO+AE+TBBS



Fonte: Autor, 2024.

Figura 14 - Triplicatas da mistura MgO+AE+TBBS+S8



Fonte: Autor, 2024.

As triplicas de todas as misturas (Figura 9-14) da análise não tiveram mudanças, sugerindo que a misturas dos componentes foram homogêneas.