

## O papel do nano ZnO na vulcanização da borracha

*Luis Tormento*

*LT Químicos*

Hoje em dia há uma clara evidência que o zinco desempenha um papel importante na eficiência da ligação cruzada em compostos de borracha. O óxido de zinco é o ativador mais comum usado em indústria de borracha para melhorar a taxa e eficiência de vulcanização.

Há um consenso geral de que catiões de zinco, a partir de óxido de zinco, reagem com aceleradores orgânicos para formar um complexo de zinco-acelerador que é um dos principais passos do processo de vulcanização. Este complexo reage com o enxofre para formar um agente ativo de sulfurização, que interage com um carbono alílico da borracha para formar ligações cruzadas. Apesar da adição de óxido de zinco aumentar a eficiência da vulcanização e propriedades do vulcanizado com redução do tempo de vulcanização, existem três grandes problemas associados com a sua aplicação em compostos de borracha.

O primeiro problema é a baixa afinidade de óxido de zinco para a maioria dos elastômeros, por isso é muito difícil incorporá-lo de forma eficiente em matrizes de borracha. O segundo problema é a incrustação ao molde, durante a vulcanização, de uma camada de sulfureto de zinco depositada sobre a parede do molde, e se acumula gradualmente com cada ciclo de produção subsequente. A redução do teor de zinco em formulações de borracha tem significativos efeitos na produção de menor teor de resíduos. O terceiro problema refere-se à liberação de zinco para o meio ambiente de produtos de borracha durante a produção, vida útil, descarte e reciclagem, pois sua toxicidade tem efeito prejudicial sobre o meio ambiente e organismos aquáticos.

O desejo de aperfeiçoar o processo de cura e diminuir o teor de zinco em produtos de borracha levou a procura de alternativas para sistemas de vulcanização convencionais, contendo óxido de zinco. Hoje, os pesquisadores se concentram na redução do teor de óxido de zinco e encontrar novos sistemas de ativadores, a fim de melhorar a dispersão na matriz de borracha e obter maior solubilidade em hidrocarbonetos para aumentar a disponibilidade de íons de  $Zn^{2+}$ .

Os efeitos de cada sistema sobre as propriedades dos produtos foram investigados e foram concluídas as suas vantagens e desvantagens. O óxido de zinco convencional foi diminuído na formulação do composto no primeiro passo. Estearato de zinco foi aplicado como um ativador, devido à sua maior afinidade com elastômeros que lhe deram melhor dispersão na matriz de borracha. O óxido de cálcio foi investigado como uma alternativa.

Nano óxido de zinco foi investigado como ativador, pois as propriedades mudam em nano-escala, devido ao aumento da área de superfície em relação ao volume e efeitos quânticos, que têm impacto sobre o comportamento dos materiais. A eficiência de óxido de zinco e nano óxido de zinco, durante a vulcanização pode ser melhorada pela maximização dos contactos com o acelerador e as nanopartículas na formulação de compostos borracha.

O nano ZnO é um material inorgânico multifuncional. Tem muitas vantagens, com efeitos sobre superfícies, alta transparência, alta dispersão, e com aplicações em: indústrias químicas, de borracha, cerâmica, produtos eletrônicos, ópticos, biotecnologia, medicina e em muitos outros campos.

Comparado com o óxido de zinco tradicional, o nano ZnO tem grande área superficial específica, elevada atividade química, alta pureza; o tamanho da partícula pode ser ajustado conforme necessidade; o produto tem propriedades únicas, como o

efeito fotoquímico e melhor desempenho na proteção ao ultravioleta - a taxa de proteção UV é de até 98%; tem efeito antibacteriano, efeito anti-enzima.

O nano ZnO é esférico, com distribuição uniforme de tamanho de partículas e com um tamanho médio de partícula menor que 60 nanômetros. Os testes de área superficial específica e análise do tamanho dos poros mostraram que a superfície BET do nano-ZnO é cerca de 35m<sup>2</sup>/g.

### **Uso de nano ZnO em borracha natural**

As propriedades da borracha natural em particular dependem da fórmula do composto e da vulcanização, o processo pelo qual a borracha crua é convertida em um produto elástico e durável. Durante a vulcanização, a borracha é aquecida com enxofre ou peróxido e outros químicos. Estes aditivos modificam a borracha crua pela formação de reticulações entre as cadeias poliméricas individuais. Na vulcanização por enxofre da borracha natural, o tipo de reticulação formada depende amplamente do sistema de vulcanização. Os agentes vulcanizantes são: óxido de zinco (ZnO), ácido esteárico, aceleradores, e enxofre. O ZnO convencional, é um dos componentes básicos de compostos de borracha e atua como um ativador para a reticulação de borracha por enxofre ou doadores de enxofre. Geralmente, aproximadamente 5 partes por 100g (phr) de borracha (phr) de ZnO é utilizada na vulcanização de borracha natural. Contudo, reduzir o teor de ZnO na borracha é desejável sob o ponto de vista ambiental. A Agência de Proteção Ambiental Americana considera o ZnO um produto químico tóxico para organismos aquáticos. A União Europeia classifica o ZnO como um produto químico perigoso, e estabeleceu que em aplicação de tecnologia da borracha sua aplicação deve ser reduzida e controlada. Mantendo o teor de ZnO na borracha o mais baixo possível ajudará a reduzir o impacto ambiental do descarte de compostos de borracha.

Testando o efeito do baixo conteúdo de ZnO na vulcanização da borracha natural, foram preparados uma série de vulcanizados contendo 0,25; 0,3; 0,4; 0,5; 1, ou 2 phr de nano ZnO, o qual possui menor tamanho de partícula e maior área superficial do que o ZnO convencional. Estudadas as características de cura desses vulcanizados, bem como as características de cura de vulcanizados com 5phr de ZnO, a 150C. O baixo carregamento de nano ZnO (0,25; 0,3; ou 0,4phr) não foi efetivo para a vulcanização. Entretanto, carregamento com 0,5 phr de nano ZnO resultou em um decréscimo marginal do tempo ótimo de cura, o tempo no qual 90% da cura é obtido e as reticulações são formadas. De fato, a vulcanização na presença de 0,5 phr de nano ZnO foi mais rápida que a vulcanização na presença de ZnO ou maiores porcentagens de nano ZnO (1 ou 2 phr). Esses resultados indicam que o nano ZnO comporta-se como um agente de vulcanização efetivo e ativador de cura para a borracha natural.

A taxa de cura de vulcanizados contendo 0,5 phr de nano ZnO foi significativamente maior que aquela do vulcanizado contendo 5 phr de ZnO convencional, sugerindo que a borracha natural torna-se mais reticuladas na presença de nano ZnO. Porque o nano ZnO tem uma área superficial maior que a área do ZnO convencional, a reação com ácido esteárico e aceleradores é muito rápida. Isto acelera o processo de vulcanização, permitindo que a inserção do enxofre na cadeia polimérica ocorra mais rapidamente.

Adicionalmente a sua altíssima densidade de reticulação, os vulcanizados com nano ZnO exibem um baixo coeficiente de difusão e alto teor de borracha ligada do que os vulcanizados com ZnO. Pelo fato da vulcanização com nano ZnO formar mais reticulações, a densidade de reticulação aumenta e a permeabilidade aos gases é

reduzida, devido a se ter uma camada entre cadeias menor. A área de contato superficial entre a carga e a matriz da borracha é maior nos vulcanizados com nano ZnO devido a sua maior taxa de reticulação, que reduz a concentração de volume livre.

Em resumo, verificou-se que, para além das vantagens ecológicas da redução do teor de ZnO na borracha, o uso de nano ZnO na vulcanização de borracha natural oferece várias vantagens. Carregando com 0,5 phr nano ZnO acelera-se o processo de vulcanização, reduz-se o tempo de vulcanização e melhoram as propriedades dos vulcanizados de borracha natural resultantes do aumento da densidade de ligações cruzadas e reforçamento da borracha natural. Valores entre 1 e 2 phr foram suficientes para a vulcanização de algumas borrachas naturais, que mostra uma sensível diminuição do teor de ZnO nas formulações, e via de regra esses valores ficam abaixo do valor presente no solo e meio ambiente, que lhe assegura não ser um poluente ambiental.

### **Uso de nano ZnO em borrachas de cloropreno**

O policloropreno mais conhecido como neopreno é uma borracha polar, e é geralmente considerado como uma borracha de propósito especial utilizada para aplicações que requeiram resistência à óleo e solvente. Por exemplo, materiais resistentes ao óleo são muito importantes para a indústria automotiva para uma variedade de componentes que entram em contato com alguns fluidos. No caso específico, dos vedantes de motor, é importante que eles sejam capazes de suportar os líquidos que vedam sem perder a sua capacidade de manter o selo, ou seja, inchando muito pouco ou não se tornando quebradiço.

Examinando as razões específicas para a resistência química de polímeros, o que pode ser observado é que os grupos polares laterais tendem a oferecer uma boa resistência ao inchamento em óleos hidrocarbônicos, induzem a uma ligeira carga eletronegativa no átomo eletronegativo, com uma ligeira positividade em torno do átomo de carbono. O momento dipolar produzido tende a proporcionar resistência ao óleo, como a eletronegatividade do grupo de cadeia lateral sobre um polímero aumenta a resistência ao inchamento em óleo. Policloropreno é estruturalmente semelhante ao poli-isopreno, com um grupo metilo substituindo o átomo de cloro ligado a cadeia estrutural. Este átomo de cloro é mais eletronegativo que o grupo metilo, e, como tal, aumenta a resistência do material.

Borrachas de cloropreno são geralmente vulcanizadas usando óxidos metálicos. Dentre eles o principal agente de ligação é o óxido de zinco, que é usado junto com óxido de magnésio. Óxidos de chumbo são usados em algum momento quando baixa absorção de água é necessária.

Tem sido observado que o estudo dos óxidos que o nano ZnO em borrachas diênicas melhorou as propriedades mecânicas e de reforço. O uso de nano ZnO em comparação com o ZnO convencional, apresenta os seguintes resultados:

1. Comparando no mesmo nível de ativação, compostos com 2phr de ZnO convencional mostram redução significativa nos valores de torque, propriedades de tração e outras propriedades comparadas com 5phr ZnO convencional.
2. Vulcanizados carregados com 1phr de nano ZnO apresentam características de cura e propriedades de tração muito ruins, em comparação com vulcanizados com 2phr de nano ZnO.
3. Vulcanizados com dosagem mais baixa (2phr) de nano ZnO, apresentam uma taxa de cura e propriedades de tração equivalentes em comparação com vulcanizados com uma dosagem mais elevada (5phr) de ZnO convencional.
4. Valores de resistência ao rasgamento são superiores para vulcanizados com 2phr de nano ZnO, em relação ao de vulcanizados com 5phr de ZnO convencional.

5. Dureza, deformação permanente, acúmulo de calor (heat buildup) e resistência ao inchamento são superiores com 2phr de nano ZnO do que os com 5phr de ZnO convencional.
6. A densidade de reticulação dos vulcanizados com 2phr de nano ZnO é ligeiramente superior aos vulcanizados com 5phr de ZnO convencional

### **Uso de nano ZnO em borrachas tipo SBR**

Conforme descrito anteriormente, o teor de zinco em produtos de borracha tem sido discutido atualmente devido a preocupações ambientais. A tendência na indústria da borracha é, portanto, de reduzir ou mesmo eliminar completamente o conteúdo de zinco, embora até a presente data nenhuma alternativa viável para ZnO, e aditivos contendo zinco para fins de vulcanização tenha sido apresentada. Há um acordo geral que os cátions de zinco do ZnO e / ou compostos de zinco reagem com os aceleradores orgânicos para dar complexos ativos de zinco-acelerador, que é um dos principais passos do processo de vulcanização. Este agente sulfurante ativo reage nos locais das insaturações alílicas do polímero de borracha, para formar uma ligação intermediária de borracha, o qual reage com um outro intermediário ou com outra cadeia de polímero para gerar uma reticulação. O papel exato do ativador ZnO é altamente dependente do tipo de acelerador presente no sistema de vulcanização inicial.

Ácidos graxos como co-ativadores na vulcanização da borracha aumentam a reticulação. Supõe-se que o ácido esteárico reage com ZnO para formar estearato de zinco, que é um ativador essencial para o processo de cura. Observou-se que a adição de óxido de zinco nano em borracha sintética polar melhorou a propriedades mecânicas, e da mesma maneira o mesmo método foi estudado em borracha sintética não-polar, borracha de estireno-butadieno (SBR). SBR ou a mais comum borracha sintética de propósito geral, que é um copolímero de estireno e butadieno e a unidade de butadieno é composta de componentes cis-1,4-trans-1,4- e vinil. São produzidas por copolimerização de estireno e butadieno sob condições controladas de reação, usando técnicas diferentes de polimerização e as propriedades do polímero variam de acordo com o método de polimerização.

A insaturação em SBR é menor do que em NR e suas duplas ligações são quimicamente menos ativas do que as ligações duplas da unidade de isoprenóides em NR. A composição de SBR é feita de uma forma mais ou menos semelhante ao de NR e outras borrachas de hidrocarbonetos insaturados Todos os tipos de SBR requerem menos enxofre para a cura do que a NR. Por outro lado, o SBR requer mais aceleradores, por causa da menor insaturação.

Esta parte explica o uso de baixa dosagem de nano ZnO, como ativador de SBR e compara as propriedades mecânicas dos artigos vulcanizados com referência aos vulcanizados preparados a partir de SBR com óxido de zinco convencional.

1. Compostos com 5phr de ZnO convencional tem melhores características de cura, propriedades de tração e outras propriedades em comparação com compostos com 2phr de nano ZnO.
2. Compostos com 2phr de nano ZnO mostram melhores características de cura e propriedades de tração em comparação com compostos com 1phr de nano ZnO.
3. Os compostos com baixa dosagem (2phr) de ZnO (p) e ZnO (s) mostram características de cura semelhantes, aos com doses elevadas (5phr) de ZnO convencional.
4. As propriedades de tração dos compostos com dosagem ótima de nano ZnO são comparáveis aos vulcanizados com 5phr ZnO convencional.
5. As propriedades de compressão, perda de abrasão, acúmulo de calor são baixos para vulcanizados com dosagem ótima de nano ZnO.

6. A retenção das propriedades de tração dos vulcanizados com baixa dosagem de nano ZnO, após envelhecimento térmico é superior em comparação com os vulcanizados com 5phr ZnO convencional.
7. A densidade de reticulação de compostos com dosagem ótima de nano ZnO, são ligeiramente superiores aos vulcanizados com 5phr de ZnO convencional.
8. Os valores de inchamento são considerados equivalentes para os vulcanizados com 2phr de nano ZnO e 5phr ZnO convencional.

### **Uso de nano ZnO em borracha nitrílica carboxilada**

Borracha nitrílica carboxilada (XNBR) pode ser reticulada pelo enxofre na presença de aceleradores; no entanto, o método mais adequado é a aplicação de óxidos de metais bivalentes, em especial o óxido de zinco (ZnO). A reticulação do elastômero ocorre através da reação dos seus grupos carboxílicos com óxido de zinco, resultando na formação de sais carboxílicos, considerados reticuladores iônicos. Em contraste com as ligações cruzadas covalentes, formadas durante a vulcanização convencional com sistemas de enxofre / acelerador ou peróxidos, e são multifuncionais. Sais do grupo carboxílico, formando aglomerados, de seis a oito íons dipolares associados formam multipletos maiores, que se dispersam na matriz do elastômero sem formação de uma fase separada. Estes multipletos têm um considerável impacto sobre a temperatura de transição vítrea do elastômero, e a sua sensibilidade à água. Esses aglomerados são considerados como agregados iônicos, imersos em uma matriz de elastômero.

A presença de aglomerados iônicos é responsável pelas propriedades físicas melhoradas dos elastômeros iônicos, mesmo sem a adição de carga, em comparação com aqueles convencionalmente reticulados com enxofre e aceleradores. A proporção de ligações iônicas cruzadas, presentes sob a forma de aglomerados ou multipletos na rede de elastômero, depende da natureza e estrutura da macromolécula como elastômero, bem como a natureza química e concentração do grupo de sais carboxílicos. De acordo com estudos, os aglomerados são formados pela associação de multipletos. Esta associação é causada por interações eletrostáticas entre multipletos, e é prejudicada pelas forças elásticas de retração da cadeia polimérica. A mobilidade restrita cadeia de elastômero na proximidade dos aglomerados iônicos resulta na formação de uma fase dura.

O óxido de zinco é muito eficaz e utilizado como agente de reticulação para elastômeros carboxilados. Ele pode ser usado para a produção de vulcanizados com alta resistência à tração, resistência ao rasgo, dureza e histerese. As propriedades mecânicas melhoradas de elastômeros iônicos são resultado principalmente de sua alta capacidade para o relaxamento de tensões, devido à cadeia de o elastômero deslizar sobre o aglomerado iônico e a reforma das ligações iônicas sob deformação externa. Além disso, os elastômeros iônicos possuem um caráter termoplástico, e podem ser processadas em estado fundido como um polímero termoplástico. No entanto, existem algumas desvantagens para os elastômeros carboxílicos curados por zinco. Os mais importantes são: baixo scorch, baixas propriedades de flexão e elevada deformação permanente. A fim de sobrepujar essas características, a borracha nitrílica carboxilada é reticulada com peróxido de zinco ou com o sistema peróxido de zinco / óxido de zinco.

A vulcanização de XNBR com peróxido de zinco, leva à formação de reticulação iônica; ligações covalentes são igualmente formadas entre as cadeias de elastômeros devido a ação do peróxido. No entanto, os tempos de vulcanização necessários são mais elevados, para obter vulcanizados com ótima tração e densidade de reticulação comparável à de vulcanizados reticulados com óxido de zinco.

Os tempos de vulcanização obtidos são consideravelmente mais elevados, em comparação com os de XNBR reticulados com óxido de zinco. Portanto, sobrepõe os problemas de scorch. Levando-se em conta o fato de que, durante o processo de reticulação, o óxido de zinco reage com os grupos carboxílicos do elastômero, o que leva à formação de sais carboxílicos (reticulação iônica). Os parâmetros mais importantes que influenciam a atividade do óxido de zinco são a sua área superficial, tamanho de partícula e morfologia. Estes parâmetros determinam o tamanho da interfase entre o agente de reticulação e as cadeias do elastômero.

O tamanho das partículas de óxido de zinco é o principal parâmetro e que tem uma grande influência sobre a atividade de ZnO. A redução do tamanho de partículas, e aumento a área de superfície específica de óxido de zinco, fornecendo melhoria de contato entre as partículas do agente de reticulação e as cadeias de elastômero, é a principal vantagem do nano ZnO na reticulação da XNBR. Com o nano ZnO consegue-se maior nível de reticulação, e a formação de ligações mais densas entre as cadeias poliméricas, isso contribui para a formação de compostos com menor deformação permanente, maior resistência ao calor e maior resistência à óleos e solventes. A tensão de ruptura torna-se maior, mas existe uma pequena redução no alongamento devido a maior densidade de reticulação.

### **Outras aplicações de Nano ZnO**

O nano ZnO devido a sua morfologia e tamanho absorve as faixas de UV tipos A, B e C. Assim podemos obter compostos com excelente resistência ao envelhecimento por outra violeta, utilizando uma quantidade pequena de ZnO e sobrepunhando o tradicional efeito de “amarelamento”, que o ZnO em grandes quantidades confere aos compostos de borracha.

Outra característica importante do nano ZnO é que confere efeito bactericida e fungicida em compostos de borracha, em quantidades muito pequenas.

Como muitos compostos possuem pouco óxido de zinco em sua formulação, não se torna um poluente ambiental e atende as regulamentações do FDA (EUA), TGA (Austrália) e especificações europeias. O nano ZnO contribui para reduzir o teor de zinco em artigos de borracha para 1000 ppm e, assim, elimina-se a necessidade de rotulagem desses artigos.

O nano ZnO em compostos de borracha é transparente.