

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO - UFRJ
INSTITUTO DE MACROMOLÉCULAS PROFESSORA ELOISA MANO – IMA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE POLÍMEROS

MARIANA MOURA SAMPAIO DE ARRUDA

**INFLUÊNCIA DO CONTRA-ÍON LIGANTE DE COMPLEXOS
DITIOCARBIMATOS DE ZINCO NA ATIVIDADE ACELERADORA DE
VULCANIZAÇÃO EM COMPOSIÇÕES DE BORRACHA NITRÍLICA**

Rio de Janeiro

2018

MARIANA MOURA SAMPAIO DE ARRUDA

INFLUÊNCIA DO CONTRA-ÍON LIGANTE DE COMPLEXOS DITIOCARBIMATOS DE ZINCO NA ATIVIDADE ACELERADORA DE VULCANIZAÇÃO EM COMPOSIÇÕES DE BORRACHA NITRÍLICA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito para obtenção do grau de Doutor em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Orientadora: Prof^a Dra. Leila Léa Yuan Visconte

Coorientador: Prof Dr. Leandro Marcos Gomes Cunha

Rio de Janeiro

2018

CIP - Catalogação na Publicação

AA773i Arruda, Mariana Moura Sampaio de
i Influência do contra-íon ligante de complexos
diitiocarbimatos de zinco na atividade aceleradora
de composições de borracha nitrílica / Mariana Moura
Sampaio de Arruda. -- Rio de Janeiro, 2018.
183 f.

Orientadora: Leila Léa Yuan Visconte.
Coorientador: Leandro Marcos Gomes Cunha.
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio
de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Professora
Eloisa Mano, Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Tecnologia de Polímeros, 2018.

1. Vulcanização. 2. Ditiocarbimatos. 3. Borracha
nitrílica. 4. Aceleradores. I. Visconte, Leila Léa
Yuan, orient. II. Cunha, Leandro Marcos Gomes,
coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os
dados fornecidos pelo(a) autor(a).

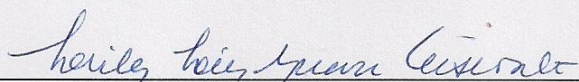
MARIANA MOURA SAMPAIO DE ARRUDA

INFLUÊNCIA DO CONTRA-ÍON LIGANTE DE COMPLEXOS DITIOCARBIMATOS DE ZINCO NA ATIVIDADE ACELERADORA DE VULCANIZAÇÃO EM COMPOSIÇÕES DE BORRACHA NITRÍLICA

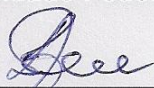
Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro como requisito para obtenção do título de Doutor em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros

Aprovado em: 15/08/2018.

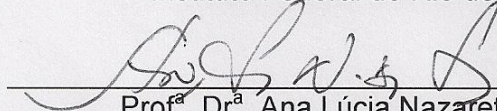
BANCA EXAMINADORA



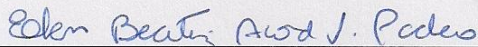
Orientadora: Prof^a. Dr^a. Leila Léa Yuan Visconte
Universidade Federal do Rio de Janeiro



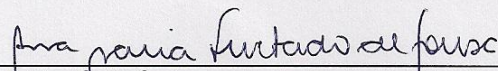
Coorientador: Prof. Dr. Leandro Marcos Gomes Cunha
Instituto Federal do Rio de Janeiro



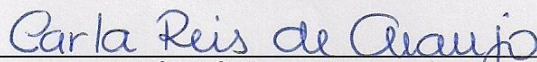
Prof^a. Dr^a. Ana Lúcia Nazareth da Silva
Universidade Federal do Rio de Janeiro



Prof^a. Dr^a. Elen Beatriz Acordi Vasques Pacheco
Universidade Federal do Rio de Janeiro



Prof^a. Dr^a. Ana Maria Furtado de Sousa
Universidade Estadual do Rio de Janeiro



Prof^a. Dr^a. Carla Reis de Araújo
Universidade Federal do Rio de Janeiro

*Aos meus pais, companheiros de toda uma
vida.*

AGRADECIMENTOS

À Deus, por cada minuto em que nem mesmo eu acreditei que seria possível, e soprando uma brisa leve no meu rosto, pra que eu lembrasse que ele é o Deus do impossível.

Aos meus pais, Noaldo e Ivanilda, por cada ano de parceria e paciência nessa longa jornada até aqui. Uma vida é pouco pra agradecer. Amo muito vocês.

À minha irmã, Vivian, pelo amor, carinho e cumplicidade de sempre e para sempre.

Ao meu amor, Rodrigo Cruz, pelo incentivo, carinho, paciência, fé e agora pelo melhor presente, o nosso Théo.

Às minhas tias e tios, que me mostraram que com amor e esforço, somos capazes de tudo.

Aos meus cunhados, Carina e Rafael, e aos meus sogros Maria e Gilberto, pelo carinho e compreensão nos momentos de ausência.

Aos meus orientadores, Prof^ª Leila L. Y. Visconte e Prof Leandro M. G. Cunha, pelo incentivo e parceria nesses anos, desde o mestrado até aqui.

Aos meus amigos de turma do Atlas 2002, do PVCSA, da EQ2005/2, da UENF e do KBNV e do Volans por todos esses anos de carinho, e por continuarem se fazendo presente na minha vida e na minha jornada.

Aos meus amigos e parceiros do IMA desde 2013, em especial, Vinícius, Amanda Rodriguez, Ana Paula, Jarlene, Arijuna, Amanda Alves, Rafael, Érika e Grazielle, pelo companheirismo, desde às horas de estudo até nossos cafés no Burguesão.

À Mirna, minha amiga, que foi minha companhia inseparável durante parte da realização desse trabalho.

Aos meus amigos do Laboratório Módulo 10 e do Laboratório de Reciclagem pela afinidade e auxílio dispensados a mim durante todo o desenvolvimento desse trabalho.

Aos meus amigos do INPI, em especial, Shalimar, Letícia, Flávia, Vitor e Júlia, pela afinidade, vínculo que fizemos em tão pouco tempo, e pelo incentivo de todos os dias.

À todos os meus professores, desde o ensino básico até o doutorado, que contribuíram pra minha formação e pro meu crescimento como profissional.

Aos funcionários do IMA, e ao Ricardo (INT) pela viabilidade na realização desse trabalho.

"Esforça-te, e tem bom ânimo; não temas,
nem te espantes; porque o Senhor teu Deus
é contigo, por onde quer que andares".
Josué 1:9

RESUMO

Complexos *N*-R-sulfonilditiocarbimatos têm sido testados como substitutos de complexos ditiocarbamatos como aceleradores de vulcanização por não serem geradores de *N*-nitrosaminas. Neste trabalho, três complexos com fórmula geral $[Zn(RSO_2N=CS_2)_2](C)_2$, (R = metil, fenil, 4-metilfenil e C = cetiltrimetilamônio) foram sintetizados e caracterizados por Espectroscopia no Infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear. Previamente aos testes comparativos dos novos aceleradores, um planejamento experimental do tipo Composto Central foi realizado para análise das variáveis reométricas e mecânicas frente às variações no sistema de cura e na temperatura, e consequente obtenção de conjunto de parâmetros ótimos frente ao estabelecimento de melhores condições reométricas. Posteriormente, foram preparadas composições de borracha nitrílica, usando o sistema de cura obtido, a partir dos novos aceleradores e de mais seis complexos de diferentes contra-íons (tetrabutilamônio e tetrafenilfosfônio) utilizando um planejamento fatorial. A análise reométrica mostrou que o tempo ótimo de vulcanização sofre influência direta das variações na estrutura dos aceleradores propostas, sendo o cátion o fator com maior influência. Adicionalmente, as propriedades mecânicas também se apresentaram sensíveis às variações de cátions e ânions nas estruturas dos complexos. O perfil de degradação térmica dos aceleradores mostrou uma menor energia de ativação para o acelerador com tetrafenilfosfônio, e a análise de DSC dos complexos mostrou uma redução nas faixas de temperatura dos picos e na entalpia total após a combinação dos aceleradores com o enxofre, o que corrobora a reação entre ambos e a tendência de formação de complexos sulfonilpolitiocarbimatos.

Palavras-chave: Vulcanização. Ditiocarbimatos. Borracha nitrílica. Aceleradores.

ABSTRACT

N-*R*-sulphonyldithiocarbamate complexes are not *N*-nitrosamine formators, and therefore they have been tested in replacement of dithiocarbamates substitutes as vulcanization accelerators. Three different complexes with general formula $[Zn(RSO_2N=CS_2)_2](C)_2$, (*R* = metil, fenil, 4-metilfenil e *C* = cetiltrimetilamônio) have been synthetized and characterized in the present work. Infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance was used for characterization. In order to analyze rheometric variables against the temperature and the cure system and to obtain the best set of parameters for the best rheometric conditions, an experimental design face centred central composite type was prepared. The next step was the production of nitrile rubber compositions using the obtained cure system with new accelerators and more six complexes of different counter-ions (tetrabutylammonium and tetraphenylphosphonium), through a factorial planning. Rheometric analysis has shown that the response to the optimum vulcanization time is directly influenced by structural variations in the proposed accelerators, being the cation having the major influence. Additionally, mechanical properties are also dependents on cations and ânions from the complexes structures. Thermal degradation profiles from accelerators has shown lower activation energy to tetraphenylphosphonium compound, and DSC analysis from the complexes have presented a reduction in peak temperature ranges and enthalpy after the combination of the accelerators with sulfur, which corroborates that a reaction occurs and there are the formation of sulfonylpolythiocarbamates complexes.

Keywords: Vulcanization. Dithiocarbimate. Nitrile. Accelerators.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura genérica dos (a) ditiocarbamatos e dos (b) ditiocarbimatos	23
Figura 2 – Estrutura química do ZDMC: Me = metil	26
Figura 3 – Estruturas de ressonância dos ditiocarbamatos	26
Figura 4 – Mecanismo de formação de um alquil ditiocarbamato. M = Zn ou Cd	27
Figura 5 – Formação de complexos do tipo N-R-sulfonilditiocarbimato de zinco	36
Figura 6 – Esquema de preparação dos complexos, onde: R = CH ₃ para (1) C ₆ H ₅ para (2), 4-CH ₃ C ₆ H ₅ para (3) e (CH ₃) ₃ NC ₁₆ H ₃₃ = cátion obtido a partir do brometo de cetiltrimetilamônio para (C)	39
Figura 7 – Mecanismo de formação dos ânions ditiocarbimatos. R = CH ₃ para (1) C ₆ H ₅ para (2), 4-CH ₃ C ₆ H ₅ para (3)	40
Figura 8 – Identificação dos carbonos e hidrogênios ligantes: (a) do cátion; (b) 1 ânion ditiocarbimato R _{group} = CH ₃ ; (c) 2 ânion ditiocarbimato R _{group} = C ₆ H ₅ ; (d) 3 ânion ditiocarbimato R _{group} = 4-CH ₃ C ₆ H ₄	42
Figura 9 – Estruturas dos sais ditiocarbimatos de potássio obtidos	45
Figura 10 – Espectro no infravermelho do sal (1) metilsulfonilditiocarbimato de potássio em [cm ⁻¹], onde T é a transmitância [%]	46
Figura 11 Estruturas das respectivas sulfonamidas precursoras	47
Figura 12 – Complexos de zinco sintetizados a partir do contra-íon cetiltrimetilamônio	50
Figura 13 – Estruturas canônicas de ressonância possíveis para os ânions ditiocarbimatos	51
Figura 14 – Reação genérica de formação da borracha nitrílica	55
Figura 15 – Formação de uma rede tridimensional pela vulcanização	57
Figura 16 – Propriedades de vulcanizados em função do grau de cura	58
Figura 17 – Sistemas de cura típicos de composições de NBR	60
Figura 18 – Decomposição dos Ditiocarbamatos em N-nitrosaminas	65
Figura 19 – Fórmulas químicas dos ânions: A = ditiocarbamato; B = ditiocarbimato; C = sulfonilditiocarbimato; D = sulfoniltritocarbimato	66
Figura 20 – Gráfico de Pareto de Efeitos Padronizados para t _{s1} [min]	82
Figura 21 – Superfície de resposta para t _{s1} [min], para [Acelerador] = 0,4 phr. ° Pontos experimentais	83

Figura 22 – Superfície de resposta para t_{s1} [min], para [Acelerador] = 2,7 phr. ° Pontos experimentais	83
Figura 23 – Superfície de resposta para t_{s1} [min], para [Acelerador] = 5,0 phr. ° Pontos experimentais	84
Figura 24 – Gráfico de Pareto de Efeitos Padronizados para t_{90} [min]	86
Figura 25 – Superfície de resposta para t_{90} [min] para [Acelerador] = 2,7 phr. ° Pontos experimentais	87
Figura 26 – Gráfico de Pareto de Efeitos Padronizados para M_h [dNm]	89
Figura 27 – Superfície de resposta para M_h [dNm] para $T_{cura} = 160^{\circ}\text{C}$. ° Pontos experimentais	89
Figura 28 – Gráfico de Pareto de Efeitos Padronizados para ΔM [dNm]	91
Figura 29 – Superfície de resposta para ΔM [dNm] para $T_{cura} = 160^{\circ}\text{C}$. ° Pontos experimentais	91
Figura 30 – Função <i>desirability</i> e perfis para valores previstos: t_{s1} [min], t_{90} [min], M_h [dNm] e ΔM [dNm]	93
Figura 31 – Gráfico de Pareto de Efeitos Padronizados para tensão na ruptura [MPa]	98
Figura 32 – Superfície de resposta para tensão na ruptura [MPa] para $T_{cura} = 160^{\circ}\text{C}$. ° Pontos experimentais	98
Figura 33 – Gráfico de Pareto de Efeitos Padronizados para alongamento na ruptura [%]	100
Figura 34 – Superfície de resposta para alongamento na ruptura [%] para $T_{cura} = 160^{\circ}\text{C}$. ° Pontos experimentais	101
Figura 35 – Gráfico de Pareto de Efeitos Padronizados para o efeito do envelhecimento no alongamento na ruptura [%]	103
Figura 36 – Superfície de resposta para o efeito do envelhecimento no alongamento na ruptura [%] para $T_{cura} = 160^{\circ}\text{C}$. ° Pontos experimentais	104
Figura 37 – Mecanismo geral de vulcanização	107
Figura 38 – Estruturas gerais de ligações sulfídicas geradas por vulcanização	108
Figura 39 – Modos de inserção do enxofre para o ZDMC	109
Figura 40 – Reação de formação do precursor de ligação cruzada para o ZDMC	110
Figura 41 – Formação de ligações para o ZDMC via (a) desproporcionamento ou (b)	

susbtituição alílica	110
Figura 42 – Formação de ligações para o ZDMC via métatase do pertiol	111
Figura 43 – Compostos modelo utilizados nos estudos de mecanismos de vulcanização	113
Figura 44 – Agente sulfurante ativo obtido a partir do ZNIBU	114
Figura 45 – Mecanismo de formação do benzino no ZNIBU	114
Figura 46 – Estrutura do precursor de ligação cruzada obtido a partir do ZNIBU	114
Figura 47 – Identificação das estruturas dos ânions e cátions dos complexos de zinco avaliados	120
Figura 48 – Gráfico das médias marginais da resposta do ânion para o tempo de <i>scorch</i>	132
Figura 49 – Diagrama de Pareto de Efeitos Padronizados para o tempo ótimo de vulcanização	133
Figura 50 – Gráfico das médias marginais da resposta do ânion para o tempo ótimo de vulcanização	133
Figura 51 – Gráfico das médias marginais da resposta do cátion para o tempo ótimo de vulcanização	134
Figura 52 – Diagrama de Pareto de Efeitos Padronizados para a dureza	136
Figura 53 – Gráfico das médias marginais da resposta do ânion para a dureza	136
Figura 54 – Gráfico das médias marginais da resposta do cátion para a dureza	137
Figura 55 – Diagrama de Pareto de Efeitos Padronizados para a densidade relativa	138
Figura 56 – Gráfico das médias marginais da resposta do ânion para a densidade relativa	138
Figura 57 – Gráfico das médias marginais da resposta do cátion para a densidade relativa	139
Figura 58 – Gráfico das médias marginais da resposta do ânion para a resistência à tração	140
Figura 59 – Gráfico das médias marginais da resposta do ânion para o alongamento na ruptura	141
Figura 60 – Diagrama de Pareto de Efeitos Padronizados para o módulo a 100%	142
Figura 61 – Gráfico das médias marginais da resposta do ânion para o módulo a 100%	

	142
Figura 62 – Gráfico das médias marginais da resposta do cátion para o módulo a 100%	143
Figura 63 – Gráfico das médias marginais da resposta do cátion o efeito do envelhecimento no alongamento na ruptura	144
Figura 64 – TGA dos complexos contendo diferentes contra-ions em atmosfera inerte a 10°C/min	146
Figura 65 Derivada da TG dos complexos contendo diferentes contra-ions em atmosfera inerte a 10°C/min	146
Figura 66 – Logaritmos da taxa de aquecimento versus inverso da temperatura absoluta para as conversões de decomposição indicadas do complexo 2A	148
Figura 67 – Logaritmos da taxa de aquecimento versus inverso da temperatura absoluta para as conversões de decomposição indicadas do complexo 2B	149
Figura 68 – Logaritmos da taxa de aquecimento versus inverso da temperatura absoluta para as conversões de decomposição indicadas do complexo 2C	149
Figura 69 – Termograma gerado por análise de DSC para o complexo 2A	152
Figura 70 – Termograma gerado por análise de DSC para o complexo 2B	152
Figura 71 – Termograma gerado por análise de DSC para o complexo 2C	153
Figura 72 – Termograma gerado por análise de DSC para a combinação do complexo 2A com Enxofre	155
Figura 73 – Termograma gerado por análise de DSC para a combinação do complexo 2B com Enxofre	155
Figura 74 – Termograma gerado por análise de DSC para a combinação do complexo 2C com Enxofre	156

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Complexos ditiocarbimatos de zinco descritos na literatura	34
Tabela 2 – Rendimentos obtidos nas reações de Síntese dos complexos de zinco, em função da quantidade de reagente empregada	41
Tabela 3 – Dados dos estiramentos vibracionais característicos do sais ditiocarbimatos obtidos (1, 2 e 3) (cm^{-1}) de forma comparativa aos obtidos na literatura (1', 2' e 3')	47
Tabela 4 – Estiramentos vibracionais característicos das respectivas sulfonamidas da literatura (cm^{-1})	47
Tabela 5 – Deslocamentos químicos dos sinais observados nos espectros de ^1H RMN característicos dos sais ditiocarbimatos obtidos (1, 2 e 3) (ppm) de forma comparativa aos obtidos na literatura (1', 2' e 3')	48
Tabela 6 – Deslocamentos químicos dos sinais observados nos espectros de ^{13}C RMN característicos dos sais ditiocarbimatos obtidos (1, 2 e 3) (ppm) de forma comparativa aos obtidos na literatura (1', 2' e 3')	49
Tabela 7 – Dados dos estiramentos vibracionais característicos dos complexos de zinco obtidos (1C, 2C e 3C) (cm^{-1}) de forma comparativa aos obtidos para os sais ditiocarbimato de potássio (1, 2 e 3)	50
Tabela 8 – Deslocamentos químicos dos sinais observados nos espectros de ^1H RMN característicos dos ânions ditiocarbimatos nos complexos de zinco (1C, 2C e 3C) (ppm) de forma comparativa aos sais ditiocarbimatos de potássio (1, 2 e 3)	52
Tabela 9 – Deslocamentos químicos dos sinais observados nos espectros de ^1H RMN característicos do cátion cetiltrimetilamônio nos complexos de zinco (1C, 2C e 3C) (ppm) de forma comparativa aos sinais do sal brometo de cetiltrimetilamônio (C)	52
Tabela 10 – Deslocamentos químicos dos sinais observados nos espectros de ^{13}C RMN característicos dos ânions ditiocarbimatos nos complexos de zinco (1C, 2C e 3C) (ppm) de forma comparativa aos sinais dos sais precursores (1, 2 e 3)	53
Tabela 11 – Deslocamentos químicos dos sinais observados nos espectros de ^{13}C RMN característicos do cátion cetiltrimetilamônio nos complexos de zinco (1C, 2C e 3C) (ppm) de forma comparativa aos sinais do do sal brometo de cetiltrimetilamônio (C)	53
Tabela 12 – Composições próprias dos sistemas de vulcanização	59
Tabela 13 – Estrutura das ligações cruzadas em função do sistema escolhido	59

Tabela 14 – Aceleradores de vulcanização.	62
Tabela 15 – Planejamento de Experimentos do tipo Composto Central com três fatores	73
Tabela 16 – Formulação utilizada no preparo das composições	75
Tabela 17 – Resultado dos parâmetros reométricos para os fatores avaliados	80
Tabela 18 – Análise de regressão gerada para t_{s1}	81
Tabela 19 – Análise de regressão gerada para t_{90}	85
Tabela 20 – Análise de regressão gerada para M_h	88
Tabela 21 – Análise de regressão gerada para ΔM	90
Tabela 22 – Resultado das propriedades mecânicas para os fatores avaliados	94
Tabela 23 – Análise de regressão gerada para densidade relativa	95
Tabela 24 – Análise de regressão gerada para densidade de ligações cruzadas por inchamento	96
Tabela 25 – Análise de regressão para a resistência à tração	97
Tabela 26 – Análise de regressão gerada para o módulo a 100%	99
Tabela 27 – Análise de regressão gerada para o alongamento na ruptura	100
Tabela 28 – Análise de regressão gerada para o efeito do envelhecimento na resistência à tração	102
Tabela 29 – Análise de regressão gerada para o efeito do envelhecimento no alongamento na ruptura	103
Tabela 30 – Planejamento de Experimentos do tipo Fatorial Completo com dois fatores e duas réplicas	122
Tabela 31 – Formulação utilizada no preparo das composições	123
Tabela 32 – Resultado dos parâmetros em função dos fatores avaliados: (a) reométricos; (b) mecânicos	128
Tabela 33 – Tabela da análise de ANOVA para as propriedades reométricas	130
Tabela 34 – Tabela da análise de ANOVA (p-valor) para as propriedades mecânicas	135
Tabela 35 – Estágio de degradação dos complexos contendo diferentes contra-íons	146
Tabela 36 – Frações da composição resultante da degradação dos complexos contendo diferentes contra-íons	147
Tabela 37 – Energias de ativação [kJmol^{-1}] dos complexos contendo diferentes contra-	

íons para α de 5 a 50%	150
Tabela 38 – Eventos endotérmicos obtidos por DSC para os aceleradores com diferentes contra-íons	151
Tabela 39 – Eventos endotérmicos obtidos por DSC para as combinações dos aceleradores com enxofre	153

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACN – Acrilonitrila
ANOVA – Análise de Variância Univariável
ASTM – *American Society for Testing and Materials*
BR – Borracha butílica
CBS – *N*-ciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida
CDCl₃ – Clorofórmio Deuterado
CMC – Concentração micelar crítica
CTAB – Brometo de cetiltrimetilamônio
DCBS – *N*-díciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida
DCP – Peróxido de dicumila
DIXP – Xantogênio de diisopropila
DIN – *Deutsches Institut für Normung*
DMDTC – Ditiocarbamatos de dimetila
DMF - Dimetilformamida
DMSO – Dimetilsulfóxido
DPG – 1,3-difenilguanidina
DOTG – Di-*o*-toluilguanidina
DPTT – Dissulfeto de dipentametenotiuram
DRZ – dorzolanida
DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial
DTC – Ditiocarbamatos
DTG – Termogravimetria derivada
EBDTC – Bis(ditiocarbamatos de etileno)
EBIS – bis(isotiocianato de etileno)
FTIR – *Fourier transform infrared spectroscopy*
FTRaman – *Fourier transform Raman*
HAC – Hidroxialquilcelulose
HOD – Água Deuterada
HPLC – Cromatografia líquida de alta frequência
IARC – *International Agency for Research on Cancer*

IPO – Pressão intra-ocular
IR – Borracha de isopreno sintética
MAS – Espectroscopia de Massa
MBS – N-oxidietileno-2-benzotiazol-sulfenamida
MBT – 2-mercaptobenzotiazol
MBTS – Dissulfeto de dibenzotiazol-2-il
MCV – Vulcanização de composto modelo
MDTC – Ditiocarbamatos de metila
MeOH – Metanol
NR – Borracha Natural
NBR – Borracha Nitrílica ou borracha de butadieno/acrilonitrila
OTBG – O-toluilguanidina
PBDTC – Bis(ditiocarbamatos de propileno)
pH – Potencial hidrogeniônico
phr – *per hundred of resin*
ppb – partes por bilhão
PLC – Precursor de ligação cruzada
PVC – Poli(cloreto de vinila)
RDC – Resolução da Diretoria Colegiada
RMN – Ressonância Magnética Nuclear
SAE – *Society of Automotive Engineers*
SBR – Borracha de estireno/butadieno
SOD – Superóxido desmutase
TBBS – N-t-butilbenzotiazol-2-sulfenamida
TGA – Análise Termogravimétrica
TETD – Dissulfeto de tetraetiltiuram
TMTD – Dissulfeto de tetrametiltiuram
TMTM – Monossulfeto de tetrametiltiuram
UV - Ultravioleta
ZBEC – Dibenzilditiocarbamato de zinco
ZDBC – Dibutilditiocarbamato de zinco

ZDEC – Dietilditiocarbamato de zinco

ZDMC – Dimetilditiocarbamato de zinco

ZDNC – Diisonil ditiocarbamato de zinco

ZMBT – 2-mercaptobenzotiazol de zinco

ZNIBU – Complexo bis(4-metilfenilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	22
2	OBJETIVO	25
3	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS DITIOCARBIMATOS DE ZINCO CONTENDO O CÁTION CETILTRIMETILAMÔNIO	26
3.1.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
3.1.1.	Ditiocarbamatos aplicados como pesticidas	27
3.1.2.	Ditiocarbamatos em aplicações farmacêuticas	28
3.1.3.	Ditiocarbamatos em aplicações ambientais	30
3.1.4.	Outras aplicações dos ditiocarbamatos	31
3.1.5.	Ditiocarbamatos aplicados em composições elastoméricas	31
3.1.6.	Ditiocarbimatos de zinco obtidos a partir de sulfonamidas	33
3.2.	MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.2.1.	Reagentes e Solventes	38
3.2.2.	Equipamentos e aparelhos	38
3.2.3.	Sínteses	39
3.3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
3.3.1.	Síntese dos sais ditiocarbimato de potássio (1, 2 e 3)	45
3.3.2.	Síntese dos complexos de zinco (1C, 2C e 3C)	49
3.4.	CONCLUSÕES PARCIAIS	54
4	AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA FORMULAÇÃO E OBTENÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO ÓTIMA DE BORRACHA NITRÍLICA USANDO COMO ACELERADOR O COMPOSTO BIS(N-FENILSULFONILDITIOCARBIMATO)ZINCATO(II) DE TETRABUTILAMÔNIO	55
4.1.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	55
4.1.1.	Borracha Nitrílica	55
4.1.2.	Vulcanização e formação de ligações cruzadas	56
4.1.3.	Vulcanização da borracha nitrílica	58
4.1.4.	Aceleradores de vulcanização	60
4.1.5.	Influência do sistema de vulcanização nas propriedades elastoméricas	63

4.1.6.	Ditiocarbamatos como aceleradores de vulcanização	64
4.1.7.	Ditiocarbimatos e seu potencial como aceleradores de vulcanização	66
4.2.	MATERIAIS E MÉTODOS	70
4.2.1.	Materiais	71
4.2.2.	Métodos	72
4.2.2.1.	Planejamento experimental e análise estatística	72
4.2.2.2.	Preparo das misturas contendo diferentes formulações	74
4.2.2.3.	Determinação das propriedades reométricas	75
4.2.2.4.	Obtenção de um conjunto [S], [A], Tcura, a partir de uma faixa desejada de propriedades	76
4.2.2.5.	Determinação das propriedades mecânicas	77
4.3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	80
4.3.1.	Propriedades reométricas	80
4.3.2.	Obtenção de um conjunto [S], [A], Tcura, a partir de uma faixa desejada de propriedades	92
4.3.3.	Propriedades mecânicas	93
4.4.	CONCLUSÕES PARCIAIS	105
5	AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ACELERADORA DE COMPLEXOS DITIOCARBIMATOS DE ZINCO COM DIFERENTES CONTRA-ÍONS	106
5.1.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	106
5.1.1.	Mecanismos de vulcanização de complexos ditiocarbamatos	106
5.1.2.	Mecanismo de vulcanização de complexos ditiocarbimatos	111
5.1.3.	Avaliação das interações entre sistemas de cura por análise térmica	115
5.2.	MATERIAIS E MÉTODOS	117
5.2.1.	Materiais	117
5.2.2.	Métodos	118
5.2.2.1.	Planejamento experimental e análise estatística	118
5.2.2.2.	Preparo das misturas contendo diferentes aceleradores	122
5.2.2.3.	Análise Térmica e Cinética de Degradação	124
5.3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	126
5.3.1.	Propriedades reométricas	130

5.3.2.	Propriedades Mecânicas	134
5.3.3.	Análise térmica e Cinética de Degradação	145
5.4.	CONCLUSÕES PARCIAIS	157
6	CONCLUSÃO	158
7	SUGESTÕES	159
	REFERÊNCIAS	160
	ANEXO A - ESPECTROS DE INFRAVERMELHO	174
	ANEXO B - ESPECTROS DE RMN DE ^1H E ^{13}C	177

1 INTRODUÇÃO

Os elastômeros são materiais em que a temperatura de utilização geralmente está acima da temperatura de transição vítrea. Assim, algumas borrachas podem ser estiradas em até 700% e exibem um aumento do módulo com aumento da temperatura (KUMAR; GUPTA, 2003). A composição desses materiais é diretamente dependente das necessidades de aplicação do produto final e da relação custo/benefício. As características mais importantes para a escolha da borracha a ser utilizada são a resistência à temperatura e a resistência a solventes e óleos (HEPBURN, 1994).

A demanda mundial de borracha deve crescer 3,9% ao ano, atingindo a marca de 31,7 milhões de toneladas em 2019. Tais ganhos são impulsionados pelo crescimento na demanda de elastômeros, estimulada tanto pelo aumento na produção de veículos após um período de baixa produtividade entre o quinquênio 2005 a 2010, quanto pelo aumento da necessidade desse material em produtos não relacionados a pneus, tais como, itens industriais para vedação ou controle de vibração e demais itens automotivos como correias, mangueiras, juntas, produtos da área médica e calçados. Em termos geográficos, a Ásia deverá ser responsável por quase dois terços da demanda global em 2019, com seis dos sete mercados localizados na região Pacífica do continente, dentre os quais, espera-se um crescimento ainda maior da Indonésia, Tailândia e Índia. Demais regiões da Ásia, África, América Central e do Sul também devem ter suas demandas alavancadas (FREEDONIA, 2016).

O processo de vulcanização da borracha para obtenção de artefatos com propriedades físicas e químicas diferenciadas exige cada vez mais o uso de diferentes aditivos, sejam eles orgânicos ou inorgânicos. Dentre essa gama de produtos, estão os aceleradores de vulcanização (TRAVAS *et. al.*, 1996).

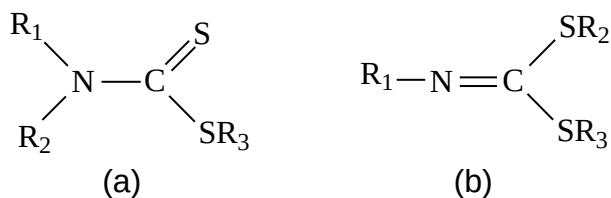
Os ditiocarbamatos metálicos, devido às suas características estruturais, despertam interesse para aplicações tais como lubrificantes, antioxidantes, aceleradores de vulcanização da borracha e aplicações biocidas. Por outro lado, os ditiocarbamatos derivados de aminas secundárias atraem bastante atenção por serem mais estáveis, além de possuírem propriedades ópticas e eletroquímicas (ONWUDIWE; AJIBADE, 2010).

Os ditiocarbamatos de zinco são sais amplamente utilizados como

aceleradores, pois além de fornecerem tempos de vulcanização baixos, produzem artefatos com excelentes propriedades mecânicas, quando comparados às outras classes de aceleradores (BROWMICK *et. al.*, 1994). Porém, seu uso na indústria de borracha como acelerador de cura gera a liberação de *N*-nitrosaminas, substâncias com poder carcinogênico em animais e humanos mesmo em baixas concentrações (RECHE *et. al.*, 2002).

Complexos metálicos de ditiocarbimatos apresentam similaridades estruturais aos ditiocarbamatos. As diferenças estruturais, mostradas na Figura 1, consistem no tipo de ligação entre o átomo de N e o átomo de C (simples nos ditiocarbamatos e dupla nos ditiocarbimatos), no número de radicais substituintes ao N (dois nos ditiocarbamatos e um nos ditiocarbimatos) e nos grupos substituintes do átomo de carbono (um átomo de S com ligação dupla e um grupo SR com ligação simples nos ditiocarbamatos e dois grupos SR com ligações simples nos ditiocarbimatos). Tal semelhança vem motivando a pesquisa de síntese e aplicação desses compostos em substituição aos ditiocarbamatos, inclusive na vulcanização de composições de borracha (OLIVEIRA *et al.*, 2010). Apesar das semelhanças estruturais, os ditiocarbimatos, por não serem derivados de aminas secundárias, não levam à formação de *N*-nitrosaminas (MENDES, 2011). Por outro lado, as diferenças estruturais entre as duas classes podem ser determinantes na atividade aceleradora desses compostos no processo de vulcanização.

Figura 1 – Estrutura genérica dos (a) ditiocarbamatos e dos (b) ditiocarbimatos.



Fonte: Cunha, 2012.

Diversos trabalhos envolvendo a síntese e caracterização desses compostos com objetivo de aplicá-los como aceleradores de vulcanização foram publicados ao longo dos últimos anos e serão abordados oportunamente ao longo desta Tese. O fato é que há muito poucas mudanças estruturais envolvendo tais complexos, em que

verificam-se o uso de alguns diferentes radicais aniônicos entre alifáticos e aromáticos e o zinco como metal central de coordenação da molécula. Dentre os contra-íons utilizados observam-se estruturas com radicais pequenos e de até seis átomos de carbono, de modo que esses ligantes tendem a ser menos solúveis na matriz elastomérica devido à sua maior polaridade, e assim o uso de cátions contendo radicais maiores ainda é um assunto não explorado devido à grande dificuldade observada na síntese de tais complexos.

2 OBJETIVO

O objetivo principal desta Tese foi avaliar a influência da mudança do cátion nas propriedades de composições vulcanizadas de borracha nitrílica de complexos ditiocarbimato de zinco. Para este fim, fez-se necessário sintetizar e estudar a atividade aceleradora de complexos de zinco com ditiocarbimatos, contendo diferentes contra-íons, na vulcanização da borracha nitrílica.

Os objetivos específicos foram:

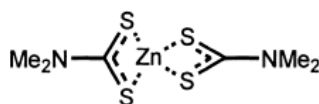
- Sintetizar três complexos de zinco com ditiocarbimatos a partir do contra-íon cetiltrimetilamônio, não utilizado anteriormente;
- Obter uma condição ótima de composição a partir do complexo bis(N-fenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutylamônio, já conhecido;
- Avaliar a atividade desses compostos como aceleradores na vulcanização da borracha nitrílica;
- Comparar a atividade dos complexos sintetizados com outros complexos conhecidos obtidos a partir de contra-íons diferentes.

3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS DITIOCARBIMATOS DE ZINCO CONTENDO O CÁTION CETILTRIMETILAMÔNIO

3.1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

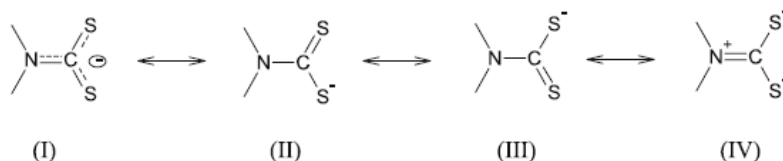
Os ditiocarbamatos são complexos metálicos de coordenação, cujo elemento central da molécula compreende um metal de transição, incluindo zinco, níquel, cádmio, entre outros (NIEUWENHUIZEN, 2001). Os ditiocarbamatos podem se apresentar como monodentados, quelantes bidentados ou ligantes bidentados. Tais possibilidades no tipo de ligação formada resulta em uma variedade de estruturas moleculares produzindo diferentes complexos (ONWUDIWE e AJIBADE, 2010). Por exemplo, ditiocarbamatos de zinco são moléculas do tipo $\text{Zn}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2$, ou seja, o zinco é ligado por dois ligantes ditiocarbamatos bidentados, conforme estrutura do dimetilditiocarbamato de zinco (ZDMC) mostrada na Figura 2. Os complexos ditiocarbamatos apresentam na ligação $\nu(\text{N-CSS})$ quatro possíveis estruturas de ressonância, tais como as mostradas na Figura 3, de modo que o tipo de metal ligante e o radical da estrutura restante é que define qual delas é favorecida, o que impacta diretamente nas propriedades e nas aplicações à que são submetidos esses compostos.

Figura 2 – Estrutura química do ZDMC: Me = metil.



Fonte: Nieuwenhuizen, 2001.

Figura 3 – Estruturas de ressonância dos ditiocarbamatos.

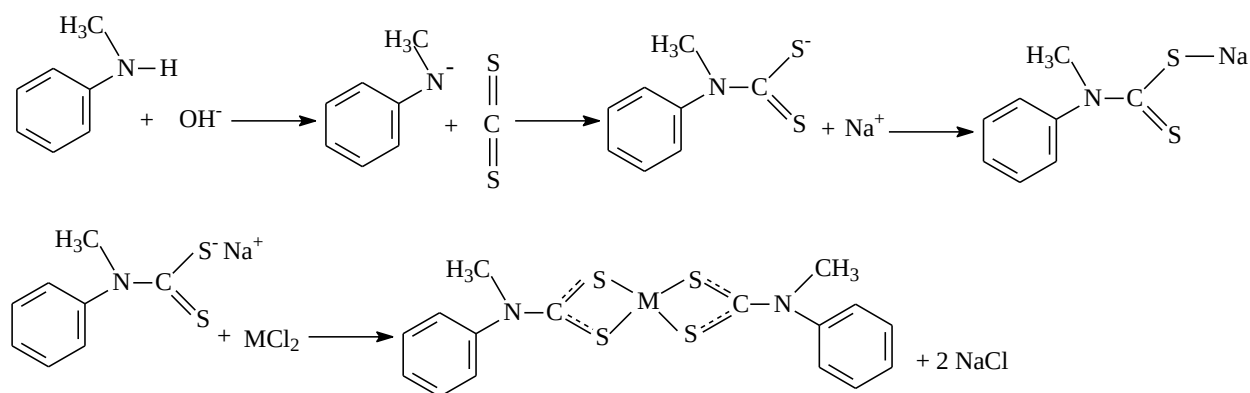


Fonte: Ahmad *et al.*, 2007.

A síntese dos ditiocarbamatos é feita à temperatura ambiente e ocorre em duas etapas: a primeira é a reação entre uma amina secundária com CS_2 (dissulfeto de

carbono) em meio básico formando um sal metálico; a segunda é a de formação do ditiocarbamato a partir da complexação entre o ânion ditiocarbamato do sal e o metal ligante. Os complexos formados são estáveis em água, podendo ainda formar dímeros em alguns casos (ONWUDIWE; AJIBADE, 2011). O mecanismo de formação de um complexo alquil aromático ditiocarbamato é mostrado na Figura 4.

Figura 4 – Mecanismo de formação de um alquil ditiocarbamato. M = Zn ou Cd.



Fonte: Onwudiwe e Ajibade, 2011.

3.1.1. Ditiocarbamatos aplicados como pesticidas

Ditiocarbamatos são compostos já consolidados na indústria agroquímica devido ao seu amplo espectro de atividade para diversos agentes patogênicos em plantas e também devido ao seu baixo custo. Esses compostos são largamente empregados como pesticidas, tais como os EBDTC ou etileno bis-ditiocarbamatos (Nabam, Mancozeb, Maneb, Zineb), os PBDTC ou propileno bis-ditiocarbamatos (Propineb), MDTC ou metil ditiocarbamatos (Metam) e os DMDTC ou dimetil bis-ditiocarbamatos (Dibam, Ferbam, Ziram) (SZOLAR, 2007). Entretanto, devido à sua toxicidade, estudos vêm abordando a presença de traços desses compostos em amostras de alimentos, sangue, urina e também do meio ambiente como solo, água (CRNOGORAC; SCHWACK, 2009).

No trabalho de Zhao e colaboradores (2014) foram desenvolvidas novas formulações com o objetivo de modular a taxa de conversão de fungicidas etileno bis-ditiocarbamatos (EBDTC) em sulfeto de etileno bissotiocianato (EBIS). Tradicionalmente, por não apresentarem atividade enquanto não forem

convertidos em substâncias que apresentem de fato efeito antifúngico, os EBDTC possuem atuação limitada. As composições, em % peso, são constituídas de um EBDTC, um polímero que modula a conversão selecionado dentre um poli(álcool vinílico) e látices acrílicos e um agente dispersante (lignosulfonato de sódio). O teste de conversão para as formulações foi realizado de forma comparativa com o composto fungicida comercial Dithane WP, contendo 80% de Mancozeb, usado como padrão. O resultado mostrou que para a formulação com 0,5% de polímero, não houve atraso no início de liberação, além de retardar em 100 h o início da degradação. As formulações com 2 e 5% de polímero exibiram um retardo no início da formação do sulfeto, porém apresentaram um platô na concentração que se manteve até 600 h de liberação, aumentando o tempo de vida do fungicida em duas vezes o tempo se comparado ao ensaio padrão.

Um outro trabalho envolvendo composições fungicidas com ditiocarbamatos, foi reportado por Desai e colaboradores (2016), mas com o objetivo de prover composições antifúngicas resistentes à chuva contendo um ditiocarbamato, um sal policarboxilato, e opcionalmente, um ou mais pesticidas, um regulador de crescimento de plantas e um micronutriente. Muito embora os pesticidas sejam considerados resistentes à chuva, esta pode removê-lo fisicamente da planta ou diluí-lo tornando-o menos efetivo. Os testes de resistência à chuva foram feitos por diferença nos teores de Mancozeb retidos após aplicação em plantas de banana e submetidos à chuva artificial e mostraram maior percentual de retenção de Mancozeb da composição contendo Mancozeb + Hidroxilaquilcelulose (HAC) (32% de retenção), quando comparadas a outra composição contendo Mancozeb + Poli(acetato de vinila) (28% de retenção), ambas preparadas segundo as composições reveladas pelas patentes EP0245970 e EP0950354, respectivamente e utilizadas por meios comparativos (DESAI *et al.*, 2016).

3.1.2. Ditiocarbamatos em aplicações farmacêuticas

Em geral, os ditiocarbamatos têm um papel importante em diversas aplicações médicas, como por exemplo, o ânion dietilditiocarbamato tem uso difundido no tratamento da intoxicação crônica por cobre, conhecida por doença de Wilson, como também no tratamento de outras intoxicações por metais pesados. Um outro uso desse

ânion compreende a inibição da enzima SOD (superóxido dismutase) no tratamento do câncer com radiação ionizante aumentando a sensibilidade da radioterapia. Além do ânion, complexos metálicos também têm recebido atenção no tratamento do câncer, principalmente ditiocarbamatos de platina, paládio, bismuto e ouro em ambos estados de oxidação (1^+ e 3^+). Dez complexos trisalquil-ditiocarbamatos de bismuto foram sintetizados e testados *in vitro* em sete tipos de células humanas cancerígenas (renal, mama, pulmão, ovário, melanoma e colo intestinal). Os resultados mostraram que a maioria dos complexos foram mais potentes no tratamento do que a cisplatina (droga já comumente utilizada). Especificamente, quatro dos complexos apresentaram performance mais eficiente que as drogas padrões já conhecidas, e ainda mais particularmente esses compostos foram mais efetivos para as células de câncer ovariano e de mama (LI *et al.*, 2007).

No trabalho realizado por Tan e colaboradores (2015) foram estudados a seletividade e o mecanismo molecular de apoptose de quatro compostos ditiocarbamatos de zinco em diferentes tipos de células cancerosas humanas. Os complexos utilizados possuíam os seguintes radicais ligantes: (1) R = isopropil, R' = CH₂CH₂OH; (2) R = R' = CH₂CH₂OH; (3) R = metil, R' = CH₂CH₂OH; (4) R = R' = etil. Os resultados mostraram que todos os compostos avaliados tiveram efeito citotóxico maior que todos os compostos alquilados, tal como, a cisplatina. Além disso, em particular, o composto (2) mostrou uma maior seletividade contra células do tipo carcinoma ovariano, enquanto que o composto (4) teve maior poder citotóxico para células do tipo carcinoma de mama, adenocarcinoma de cólon e adenocarcinoma epiteliais de pulmão. A variação da viabilidade celular para os compostos (1) a (4) em amostras de células do tipo HT-29 (adenocarcinoma de cólon intestinal) confirma que a exposição a doses crescentes de ditiocarbamatos é significativa na redução do crescimento celular.

Ainda se reportando a área médica, Bozdog e colaboradores (2015) descreveram a síntese de vinte e um sais de ditiocarbamatos de sódio/potássio (DTC) como inibidores de anidrase carbônicas do tipo alfa e os testaram como drogas antiglaucoma e antitumorais. Neste estudo, os DTCs tiveram suas atividades comparadas com sulfenamidas que são usualmente utilizadas para este fim. Dentre os compostos estudados, o 3-(tert-butoxicarbonil)piperidina-1-ditiocarbamato de potássio

apresentou maior taxa de inibição para drogas antiglaucoma, então escolhido para os testes em vivo e administrado em coelhos através de um colírio (2% em volume) e comparado com um fármaco padrão, a sulfonamida dorzolamida (DRZ). Os testes foram realizados medindo-se a pressão intraocular (IPO) em que o DTC leva a uma redução máxima de 9 mmHg após 1h, e mesmo após 4h de sua utilização, observa-se o dobro de redução da IPO quando comparado à sulfenamida.

3.1.3. Ditiocarbamatos em aplicações ambientais

Alguns estudos têm sido realizados para avaliação do potencial de remediação de metais pesados em água através de íons ditiocarbamatos. Um exemplo é o estudo realizado por Stathi e colaboradores (2007), onde foram preparadas quatro argilas organofílicas a partir da montmorillonita e testadas como removedores de metais pesados no tratamento de água. Nesse estudo foi realizada a funcionalização de suas superfícies utilizando vários grupos, entre eles o hexametilenodiamino-ditiocarbamato. As argilas modificadas apresentaram maior efeito de adsorção dos metais pesados do que a argila não modificada. De forma específica em relação à argila modificada com ditiocarbamato, a remoção percentual aumenta com o aumento do pH para os três metais estudados, com maior eficiência para a remoção de chumbo quando comparado ao Zn e Cd.

Seguindo a mesma abordagem, Khan e colaboradores (2011) realizaram a modificação química da quitosana com CS_2 e acrilamida, formando um polímero funcionalizado com grupamentos ditiocarbamatos e testaram esse biopolímero como sorvedor de metais pesados em água. Os testes de sorção foram feitos por diferença entre a concentração de cátion inicial e o encontrado no sobrenadante final. Foi observado que a quantidade de chumbo adsorvida pela quitosana modificada foi maior do que para o cádmio e cobre. A isoterma de Langmuir mostrou uma curva com um formato côncavo, o que significa que a adsorção é favorável, e extrai quantidades relativamente elevadas mesmo em baixos níveis de adsorvato no fluido.

No trabalho realizado por Zhang e colaboradores (2016), desenvolveu-se um dendrímero com núcleo de alquilenodiamina funcionalizado com ditiocarbamato e verificaram sua atividade na remediação química de solos contaminados por metais

pesados. Os testes de remediação do solo aplicando os dendrímeros concentrações de 2 e 3% em massa, removeram boa parte dos metais, atingindo os padrões classe II e III da GB T14848-93 (Norma nacional chinesa para águas subterrâneas), portanto tais padrões não foram atingidos por outros compostos mesmo utilizados em concentrações acima de 10% em massa.

3.1.4. Outras aplicações dos ditiocarbamatos

O uso de ditiocarbamatos metálicos como lubrificantes é revelado no trabalho de Simonetti (2016) e envolve o desenvolvimento de composições com performance adequada do ponto de vista da redução da fricção e do desgaste. Uma composição utilizando um complexo dialquil ditiocarbamato de antimônio foi submetida a teste como lubrificante segundo o procedimento padrão SAE J1321 em caminhão e jipe. Os resultados para o caminhão mostraram uma economia de combustível de 1,33% e melhoria de performance de 1,35% em relação a um lubrificante usual (Shell Rotella T3), enquanto que no teste para o jipe a economia de combustível foi de 4,85 milhas/gal de combustível.

Srinivasan e Thirumaran (2014) reportaram o uso de ditiocarbamatos como precursores para a Síntese de nanopartículas de sulfeto de zinco (ZnS), que atuam como partículas semicondutoras caracterizadas segundo a estrutura, distribuição, tamanho de partículas e distribuição de tamanhos. As propriedades dos ligantes dos complexos metálicos usados como precursores podem ser usadas na modificação do tamanho e forma das nanopartículas (a = 1,2,3,4-tetraidroquinolinaditiocarbamato, b = 1,2,3,4-tetraidroisoquinolinaditiocarbamato e c = piridina.). No trabalho supracitado, os três compostos foram tratados via decomposição térmica convencional, e os resultados através da microscopia eletrônica de transmissão mostraram que as nanopartículas obtidas a partir dos precursores a e b apresentaram morfologia em folha e cilíndrica, respectivamente, enquanto que o precursor c resultou em nanopartículas parcialmente interconectadas e irregulares em termos de forma.

3.1.5. Ditiocarbamatos aplicados em composições elastoméricas

O desenvolvimento de aceleradores orgânicos de vulcanização possibilitou uma

maior viabilidade do processo permitindo a redução na temperatura e nos tempos de cura. Dentre as classes de aceleradores orgânicos, os ditiocarbamatos metálicos, principalmente os de zinco, merecem destaque (COLEMAN *et al.*, 1974). Esses compostos tiveram sua inserção no início do século XX e mesmo após esse longo período, pesquisas ainda são realizadas no sentido de melhora das propriedades mecânicas envolvendo composições elastoméricas. Um exemplo é o trabalho desenvolvido por Dzikowicz (2006), relativo a uma composição aceleradora para vulcanização de filmes de látex de poliisopreno sintético com elevada resistência à tração mesmo que a cura se dê em temperaturas relativamente baixas. A composição consistiu em uma mistura de 0,5 a 4,0 phr (partes por cem de borracha) de um ditiocarbamato e 0,2 a 4,0 phr de uma tiouréia formando misturas curáveis entre 90 e 140°C. Nas composições aceleradoras utilizadas a cura foi realizada nas temperaturas de 100, 120 e 140°C. Assim, as composições preparadas com ditiocarbamatos resultaram em misturas elastoméricas com resistência à tração superiores a 2800 psi mesmo em baixas temperaturas de vulcanização.

De fato, na maioria das aplicações de borracha, os ditiocarbamatos são utilizados como aceleradores de vulcanização. Contudo, um exemplo distinto dessa categoria de utilização foi desenvolvida por Toshiyuki e colaboradores (2013). Nesse trabalho os pesquisadores prepararam uma composição de borracha de epihaloidrina, que consistem em um elastômero obtido a partir da epoxidação de uma haloidrina, com melhoria nas propriedades de resistência térmica. As composições consistiram em 100 phr de borracha, 0,01 a 5 phr de um ditiocarbamato de cobre, um composto receptor de radical ácido composto de um composto metálico ou de um cristal inorgânico microporoso, um agente de vulcanização tipo triazina ou poliol. O ditiocarbamato de cobre, comumente utilizado como aceleradores em borrachas diênicas, neste caso atua como agente antioxidante. Os resultados dos ensaios mecânicos evidenciam que após envelhecimento térmico (amostras submetidas a 100°C por 7 dias) as composições usando o complexo de cobre apresentaram maiores valores de módulo, resistência à tração, alongamento na ruptura e dureza do que as composições utilizando outros compostos como antioxidantes.

3.1.6. Ditiocarbimatos de zinco obtidos a partir de sulfonamidas

Os ditiocarbamatos desempenham um papel de grande importância em suas diversas aplicações industriais e biológicas, devido à sua versatilidade. Diante disso, diversos trabalhos foram realizados com o enfoque na sua degradação e no efeito de seus metabólitos na saúde humana, em busca do conhecimento das interações entre os íons metálicos e seus ligantes (ONWUDINE; AJIBADE, 2011). Na maior parte dos casos, os ditiocarbamatos se mostram pouco tóxicos e não nocivos à saúde humana, entretanto o risco de toxicidade aumenta com a presença de um metal pesado na molécula, pois o contato de tais compostos com a pele pode gerar problemas como dermatite (ALVES, 2009). Um outro risco à saúde está no uso dos ditiocarbamatos como aceleradores de vulcanização, principalmente os derivados de aminas secundárias, que geram substâncias consideradas carcinogênicas (HELGUERA *et al.*, 2008). Uma discussão mais detalhada sobre a geração de tais substâncias será realizada no capítulo 4 desta Tese. Diante desse cenário, os complexos ditiocarbimatos surgiram como uma alternativa aos anteriores, principalmente para tais aplicações que representam risco à saúde.

A síntese e principalmente a aplicação de compostos ditiocarbimatos, apesar de não tão recente, ainda é um assunto pouco explorado. Uma busca rápida na base de dados Science Direct, usando a palavra-chave “dithiocarbamate” retorna acima de 15 mil resultados. Entretanto, a palavra-chave “dithiocarbimate” retorna apenas 65 resultados. Um primeiro trabalho envolvendo a síntese de sais ditiocarbimatos de potássio através da reação de sulfonamidas com CS₂ em meio básico foi realizado por Hummel; Korn (1989). Os autores obtiveram dois sais contendo os radicais arila (fenil e clorofenil), apresentando seus respectivos dados cristalográficos. Mais tarde, Oliveira e colaboradores (1997) reportaram a reação do sal *N*-metanosulfonilditiocarbimato de potássio com cloreto de níquel (II) hexaidratado, formando o complexo bis(*N*-metanosulfonilditiocarbimato)níquelato (II) que foi isolado a partir do uso do sal catiônico tetra-*n*-butilamônio. A partir daí, uma série de trabalhos tiveram o enfoque na Síntese e caracterização de complexos formados com ânions ditiocarbimatos produzidos a partir de sulfonamidas usando diferentes metais ligantes como zinco, níquel, cobalto, paládio e platina (CUNHA, 2012). Tais complexos são compostos pelo ânion *R*-sulfonil

ditiocarbimato, pelo metal ligante e pelo contra-íon, em que no referido trabalho foram metil para o ânion, níquel para o metal ligante e tetrametilamônio como contra-íon. A Tabela 1 apresenta uma evolução simplificada na síntese e caracterização de complexos ditiocarbimatos de zinco até o presente momento.

Dentre os complexos sintetizados na literatura (Tabela 1), verifica-se que diferentes radicais aniônicos foram utilizados, dentre os quais destacam-se radicais alquila, de 1 a 8 carbonos, tais como, metil, etil, butil, octil, além dos radicais aromáticos, opcionalmente halogenados, tais como, o radical fenil e seus variantes p-substituídos por metila, iodo, cloro, flúor e bromo. A pouca variação na substituição do radical ligante se deve em grande parte pela pouca disponibilidade e viabilidade comercial das sulfonamidas precursoras, pois apenas algumas, estão disponíveis comercialmente.

Tabela 1 – Complexos ditiocarbimatos de zinco descritos na literatura.

Compostos	Ano	Referências
$(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Zn}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ R = C_6H_5 , 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	2003	Perpétuo <i>et. al.</i>
$(\text{Ph}_4\text{P})_2 [\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$	2007	Oliveira <i>et. al.</i>
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Zn}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$	2007	Mariano <i>et. al.</i>
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{M}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$; M = Ni ou Zn, R = 4- FC_6H_4 , 4- ClC_6H_4 , 4- BrC_6H_4 , 4- IC_6H_4	2009	Alves <i>et. al.</i>
$(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Zn}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ R = 4- FC_6H_4 ; 4- ClC_6H_4 ; 4- BrC_6H_4 ; 4- IC_6H_4	2011	Amim <i>et. al.</i>
$(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Zn}(\text{RSO}_2\text{NCS}_2)_2]$ R = CH_3 ; CH_3CH_2 ; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3$; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7$	2012	Cunha <i>et. al.</i>
$(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Zn}(\text{F}_3\text{CSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$	2012	Pinto <i>et. al.</i>
$(\text{A})_2[\text{Zn}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_3)_2]$ R = CH_3 ; $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ A = Ph_4P ; Bu_4N	2012	Tavares <i>et. al.</i>
$(\text{A})_2[\text{Zn}(4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ A = $\text{CH}_3\text{Ph}_3\text{P}$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{Ph}_3\text{P}$; $\text{C}_4\text{H}_9\text{Ph}_3\text{P}$; Ph_4P ; Bu_4N	2015	Oliveira <i>et. al.</i>

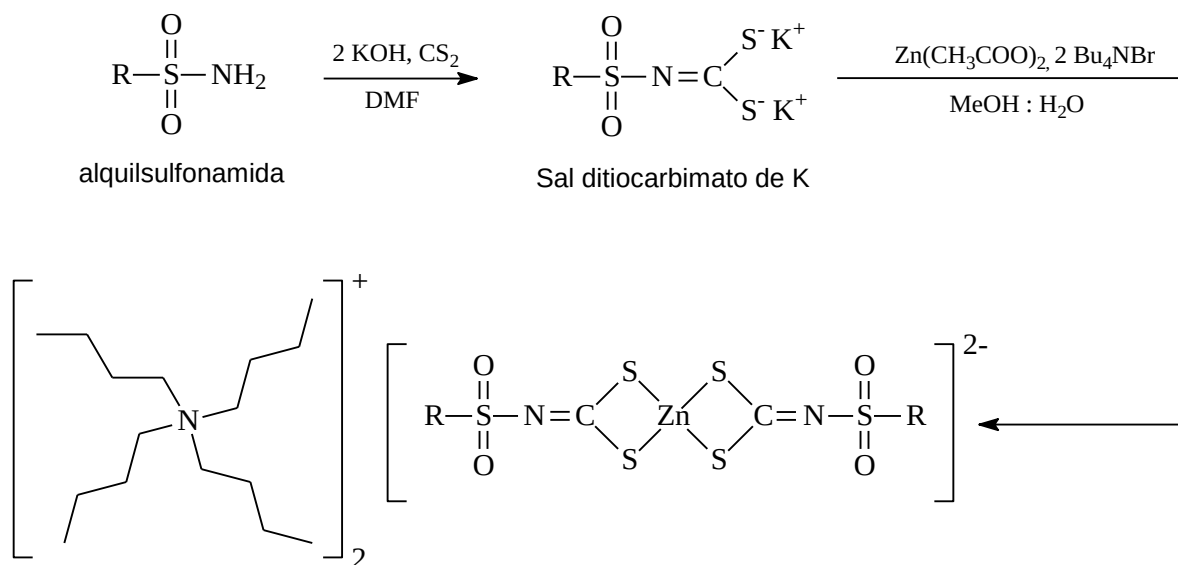
Fonte: O autor.

Além dos radicais aniônicos, a literatura (Tabela 1) reporta o uso de alguns contra-íons ligantes, podendo-se observar o uso do tetrabutilamônio, tetrafenilfosfônio e da trifenilfosfina substituída por radicais alquila (metil, etil e butil). Os contra-íons são fornecidos através de sais contendo tais cátions como o brometo de tetrabutilamônio, disponíveis comercialmente. Além do fator comercial, um outro fator se dá pela necessidade de que o sal complexo final formado seja estável e passível de ser filtrado e seco. Tais fatores podem indicar a dificuldade de síntese de novos complexos ditiocarbimatos com diferentes contra-íons, principalmente ao que se refere aos substituintes do átomo central do cátion, em que até o presente momento, a literatura reporta apenas substituintes alquila de até 4 carbonos, que é o caso do tetrabutilamônio e da butiltrifenilfosfina e do substituinte arila contendo 6 carbonos, que corresponde ao tetrafenilfosfônio. Assim, há a motivação na busca de novos complexos ditiocarbimatos de zinco contendo substituintes maiores e com diferentes substituintes aos observados, principalmente quando o objetivo é testá-los como aceleradores de vulcanização de borrachas diênicas, conhecidas por serem apolares, de modo que tais substituintes podem vir a ser mais adequados, havendo uma melhor interação entre acelerador e elastômero.

A síntese desses complexos se dá em duas etapas: a primeira consiste na adição de CS₂ à uma alquilsulfonamida em meio básico, formando um sal ditiocarbimato; em seguida, adição do metal ligante e de um cátion estabilizador de carga (CUNHA et al., 2011). Um exemplo da síntese de um complexo N-R-sulfonil ditiocarbimato de zinco é mostrado na Figura 5.

Assim, apesar do consistente número de trabalhos relativos à síntese de complexos ditiocarbimato de zinco, ainda não são revelados complexos contendo ligantes catiônicos com radicais maiores.

Figura 5 – Formação de complexos do tipo N-R-sulfonilditiocarbimato de zinco.



Fonte: Cunha, 2008.

3.2.OBJETIVO

O objetivo desse primeiro capítulo consiste em sintetizar e caracterizar três novos complexos ditiocarbimato de zinco contendo o contra-íon cetiltrimetilamônio, a partir de análises de espectroscopias no infravermelho e de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C .

3.3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.3.1. Reagentes e Solventes

Para a síntese dos aceleradores ditiocarbimatos de zinco contendo o cátion cetiltrimetilamônio foram utilizados os seguintes reagentes, sem posterior purificação com os respectivos fornecedores:

- Metanosulfonamida ($\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$) (Aldrich);
- *p*-Toluenosulfonamida ($p\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$) (Aldrich);
- Benzenosulfonamida ($\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH}_2$) (Aldrich);
- Dissulfeto de carbono (CS_2) (Vetec);
- Hidróxido de potássio 85% de pureza (KOH) (Aldrich);
- Acetato de zinco diidratado ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) (Aldrich);
- Brometo de cetiltrimetilamônio ($(\text{CH}_3)_3\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NBr}$ ou CTAB), CMC – 0,92 a 1 mM (Vetec).

Os solventes utilizados foram:

- Dimetilformamida (Vetec);
- Metanol (Vetec);
- Acetato de etila (Vetec);
- Éter etílico (Vetec);
- Etanol (Vetec).

3.3.2. Equipamentos e aparelhos

Para a caracterização dos aceleradores produzidos foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Espectrofotômetro na região de 4000 a 400 cm^{-1} para obtenção de espectros no infravermelho dos complexos e seus sais precursores de potássio em pastilhas de KBr (Varian 3100 FT-IR Excalibu Series) – Laboratório de Apoio Instrumental I (IMA/UFRJ);
- Espectrofotômetro Bruker para obtenção de espectros de ^1H e ^{13}C (DPX-300-AVANCE), com os seguintes solventes: Dimetilsulfóxido para a Benzenosulfonamida (DMSO), água deuterada para os sais precursores de potássio (HOD) e Clorofórmio

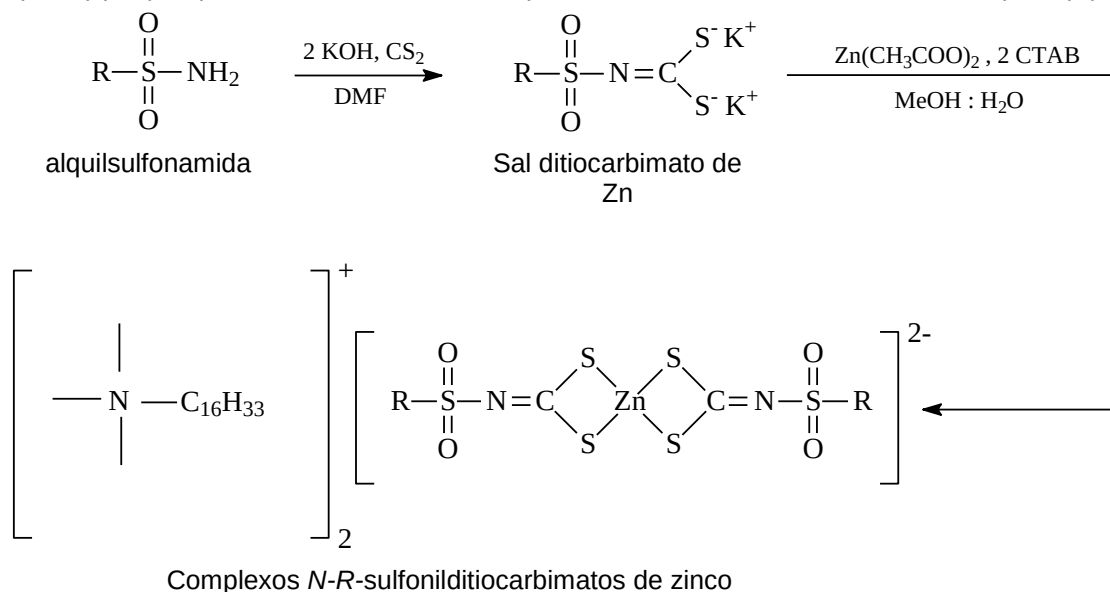
deuterado para os complexos de zinco e para o brometo de cetiltrimetilamônio (CDCl_3) – Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear de Alta Resolução (IMA/UFRJ);

- Liofilizador de bancada Liotop, modelo L101 – Laboratório de Biopolímeros e Sensores (IMA/UFRJ).

3.3.3. Sínteses

A síntese dos aceleradores da família dos ditiocarbimatos é dividida em duas etapas. A primeira compreende a obtenção dos sais de *N*-R-sulfonilditiocarbimatos de potássio, identificados conforme seus respectivos símbolos, e a segunda converte esses sais em complexos de zinco, conforme mostrado no esquema reacional da Figura 6.

Figura 6 – Esquema de preparação dos complexos, onde: R = CH_3 para (1) C_6H_5 para (2), $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ para (3) e $(\text{CH}_3)_3\text{NC}_{16}\text{H}_{33}$ = cátion obtido a partir do brometo de cetiltrimetilamônio para (C).



Fonte: O autor.

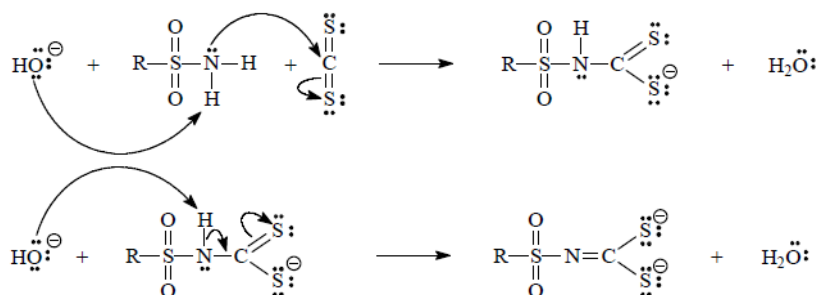
3.2.3.1. Síntese de *N*-R-sulfonilditiocarbimatos de potássio

Os sais *N*-R-sulfonilditiocarbimato de potássio foram obtidos de acordo com o método descrito na literatura (OLIVEIRA *et al.*, 2003). Foram obtidos, três compostos (**código**): N-metilsulfonilditiocarbimato de potássio (1); N-fenilsulfonilditiocarbimato de potássio (2); 4-metilfenilsulfonilditiocarbimato de potássio (3).

A alquilsulfonamida (0,02 mol) correspondente a cada sal foi dissolvida em

dimetilformamida (DMF) (10 mL para cada 0,01 mol de alquilsulfonamida), deixando-se sob agitação até sua total dissolução. Adicionou-se então, 0,02 mol de dissulfeto de carbono (CS_2) e 0,02 mol, correspondente à metade do hidróxido de potássio (KOH) necessário à reação, deixando a mistura em agitação por uma hora até que todo o KOH fosse consumido. Após consumo total das pastilhas, a outra metade do KOH (0,02 mol) foi adicionada, também sob agitação, por mais uma hora. Ao final da reação, etanol gelado (10 mL para cada 0,01 mol de alquilsulfonamida) foi vertido na mistura reacional para precipitação do sal de potássio, um sólido amarelo, que foi filtrado e lavado com etanol para remoção do KOH não reagido, acetato de etila para remoção da alquilsulfonamida residual e éter dietílico para uma secagem do sólido mais facilitada, respectivamente. O sólido obtido foi então seco e mantido em dessecador a vácuo até que fosse alcançada sua massa constante. O mecanismo para a formação dos ditiocarbimatos através das sulfonamidas pode ser visto na Figura 7.

Figura 7 – Mecanismo de formação dos ânions ditiocarbimatos. R = CH_3 para (1) C_6H_5 para (2), 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ para (3)



Fonte: Cunha, 2012.

3.2.3.2. Síntese dos complexos de zinco

Para esta segunda etapa, algumas adaptações foram realizadas no método já utilizado anteriormente, a fim de facilitar a precipitação, secagem e melhorar o rendimento do produto a ser obtido. Acetato de zinco diidratado (9,0 mmol) e brometo de cetiltrimetilamônio (18 mmol) foram adicionados a uma solução do sal N-R-sulfonilditiocarbimato de potássio apropriado (18 mmol) em 50 mL de metanol:água deionizada 1:1. A mistura foi agitada por 1h a temperatura ambiente, formando um sólido branco. Devido ao caráter surfactante do contra-íon ligante em solução, a lavagem apenas com água destilada como nos complexos anteriormente sintetizados,

não foi adequada neste procedimento. Assim, o sólido foi filtrado e lavado com 10 mL de água deionizada gelada e então adicionado a 100 mL de uma solução éter etílico:metanol 10:1 sob forte agitação. O sólido resultante foi seco em liofilizador a vácuo por 24 horas.

Foram sintetizados os seguintes complexos de zinco:

- bis(*N*-metilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de cetiltrimetilamônio (**1C**);
- bis(*N*-fenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de cetiltrimetilamônio (**2C**);
- bis(4-metilfenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de cetiltrimetilamônio (**3C**).

As preparações, com os respectivos rendimentos dos complexos de zinco obtidos de cetiltrimetilamônio, são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2 – Rendimentos obtidos nas reações de síntese dos complexos de zinco, em função da quantidade de reagente empregada.

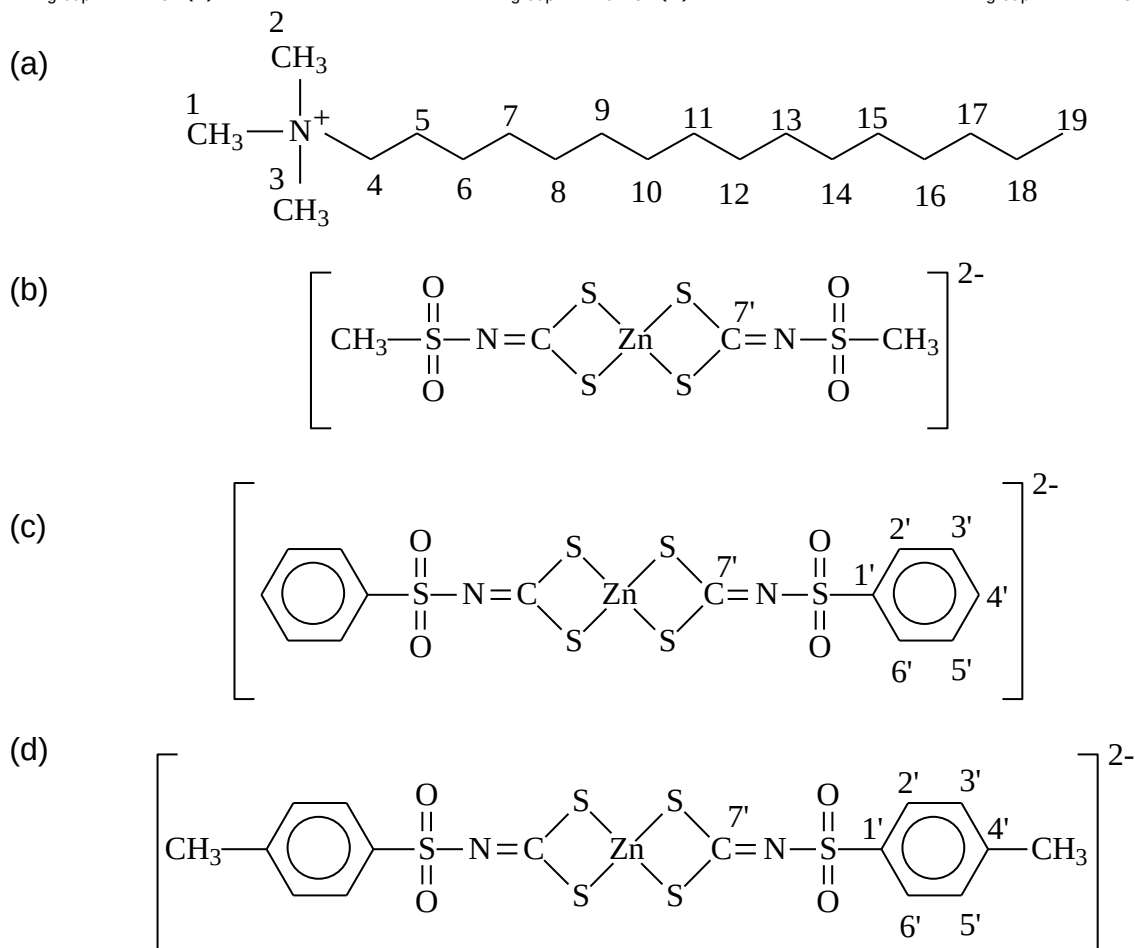
Batelada	Quantidade de Ditiocarbimato	Quantidade de Complexo	Rendimento (%)
1C	0,018 mol; 4,4460g	7,4892g ; 0,0077 mol	85,5
2C	0,018 mol; 5,571g	9,2162g 0,0084 mol	93,3
3C	0,0018 mol; 5,814g	_*	_*

*Dados não obtidos devido às perdas de material durante a síntese.

Fonte: O autor.

A identificação dos respectivos carbonos e hidrogênios para a correlação dos espectros de RMN ^1H e ^{13}C são mostradas na Figura 8.

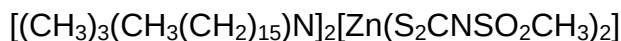
Figura 8 – Identificação dos carbonos e hidrogênios ligantes: (a) do cátion; (b) **1** ânion ditiocarbimato $R_{\text{group}} = \text{CH}_3$; (c) **2** ânion ditiocarbimato $R_{\text{group}} = \text{C}_6\text{H}_5$; (d) **3** ânion ditiocarbimato $R_{\text{group}} = 4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$.



Fonte: O autor.

A seguir são mostrados os dados obtidos para cada produto.

bis(*N*-metilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de cetiltrimetilamônio (1C)



FM: $\text{ZnC}_{42}\text{H}_{90}\text{N}_4\text{S}_6\text{O}_4$

MM: $972,96 \text{ g.mol}^{-1}$

Aspecto: Sólido branco.

Solubilidade: Solúvel em metanol, diclorometano e clorofórmio. Parcialmente solúvel em água, etanol e éter dietílico.

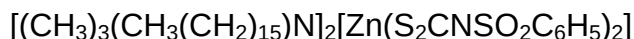
^1H RMN (δ) J(Hz): sinais do cátion cetiltrimetilamônio: 0,88-0,90 (t, 6H, J = 5,61, H19); 1,26 (s, 44H, H8 a H18); 1,36 (s, 4H, H6, H7); 1,73 (s largo, 4H, H5); 3,57 (s

largo, 4H, H4); 3,27 (s, 18H, H1 a H3), sinal do ânion ditiocarbimato: 3,08 (s, 6H, CH₃).

RMN ¹³C (δ): sinais do cátion cetiltrimetilamônio: 53,48 (C1 a C3); 67,07 (C4); 22,54 (C5 e C18); 26,17 (C6); 29,56 (C7 a C16); 31,80 (C17); 13,94 (C19), sinais do ânion ditiocarbimato: 38,73 (CH₃); 199,35 (N=CS₂).

Infravermelho (bandas mais intensas) (cm⁻¹): 1370 ν(C=N); 1283 ν_{ass}(SO₂); 1129 ν_{sym}(SO₂); ν(CS₂) 936.

bis(fenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de cetiltrimetilamônio (2C)



FM: ZnC₅₂H₉₄N₄S₆O₄

MM: 1097,10 g.mol⁻¹

Aspecto: Sólido branco.

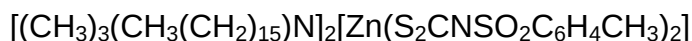
Solubilidade: Solúvel em metanol, diclorometano e clorofórmio. Parcialmente solúvel em água, etanol e éter dietílico.

¹H RMN (δ) J(Hz): sinais do cátion cetiltrimetilamônio: 0,85-0,93 (t, 6H, J=2,21, H19); 1,27 (s, 52H, H6 a H18); 1,63 (s largo, 4H, H5); 3,25 (s largo, 4H, H4); 3,15 (s, 18H, H1 a H3), sinais do ânion ditiocarbimato: 7,38-7,42 (m, 6H, H3', H4' e H5'), 7,78-7,91 (m, 4H, H2' e H6').

RMN ¹³C (δ): sinais do cátion cetiltrimetilamônio: 53,51 (C1 a C3); 66,92 (C4); 22,53 (C5 e C18); 26,15 (C6); 29,22 (C7 a C16); 31,79 (C17); 13,93 (C19), sinais do ânion ditiocarbimato: 142,68 (C1'); 126,17 (C2' e C6'); 127,53 (C3' e C5'), 130,95 (C4'), 199,97 (N=CS₂).

Infravermelho (bandas mais intensas) (cm⁻¹): 1385 ν(C=N); 1263 ν_{ass}(SO₂); 1144 ν_{sym}(SO₂); ν(CS₂) 934.

bis(4-metilfenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de cetiltrimetilamônio (3C)



FM: ZnC₅₄H₉₈N₄S₆O₄

MM: 1125,16 g.mol⁻¹

Aspecto: Sólido branco.

Solubilidade: Solúvel em metanol, diclorometano e clorofórmio. Parcialmente solúvel em água, etanol e éter dietílico.

^1H RMN (δ) J(Hz): sinais do cátion cetiltrimetilamônio: 0,86-0,90 (t, 6H, J=2,52, H19); 1,26 (s, 52H, H6 a H18); 1,66 (s largo, 4H, H5); 3,31 (s largo, 4H, H4); 3,23 (s, 18H, H1 a H3), sinais do ânion ditiocarbimato: 7,17-7,20 (m, 4H, H3' e H5'), 7,79-7,82 (d, 4H, J=1,0, H2' e H6'), 2,36 (s, 6H, CH₃).

^{13}C RMN (δ): sinais do cátion cetiltrimetilamônio: 53,45 (C1 a C3), 66,93 (C4); 22,45 (C5 e C18); 26,15 (C6); 29,22 (C7 a C16); 31,79 (C17); 13,94 (C19), sinais do ânion ditiocarbimato: 141,45 (C1'); 127,57 (C2' e C6'); 128,56 (C3' e C5'); 139,86 (C4'); 21,31 (CH₃), 198,69 (N=CS₂).

Infravermelho (bandas mais intensas) (cm⁻¹): 1385 $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1264 $\nu_{\text{ass}}(\text{SO}_2)$; 1134 $\nu_{\text{sym}}(\text{SO}_2)$; $\nu(\text{CS}_2)$ 961.

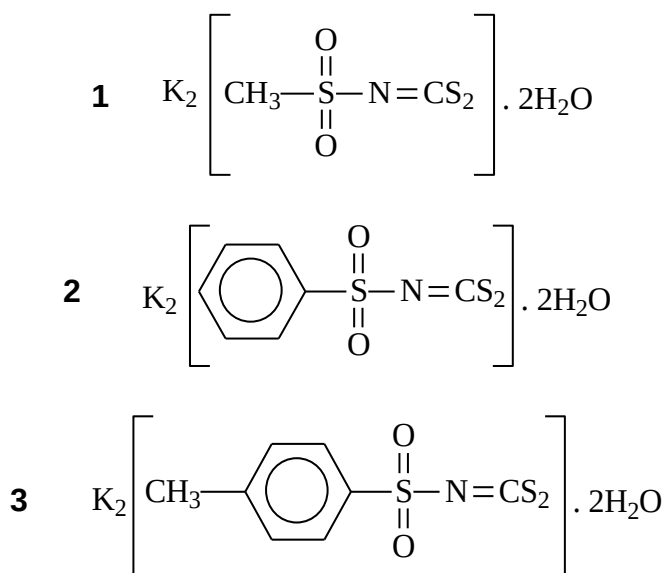
3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A fim de comprovar as estruturas propostas para os compostos sintetizados, os dados de caracterização, referentes à espectroscopia no infravermelho e à ressonância magnética nuclear, obtidos para cada um dos complexos serão discutidos neste item.

3.3.1. Síntese dos sais ditiocarbimatos de potássio (1, 2 e 3)

Foram sintetizados três ditiocarbimatos de potássio (**1**, **2** e **3**)(Figura 9), sólidos amarelos, solúveis em água e insolúveis em solventes orgânicos, a partir das respectivas sulfonamidas disponíveis comercialmente com um equivalente de sulfonamida, na presença de hidróxido de potássio e dimetilformamida, conforme método já descrito anteriormente por Oliveira; Bellis, (1999).

Figura 9 – Estruturas dos sais ditiocarbimatos de potássio obtidos.



Fonte: O autor.

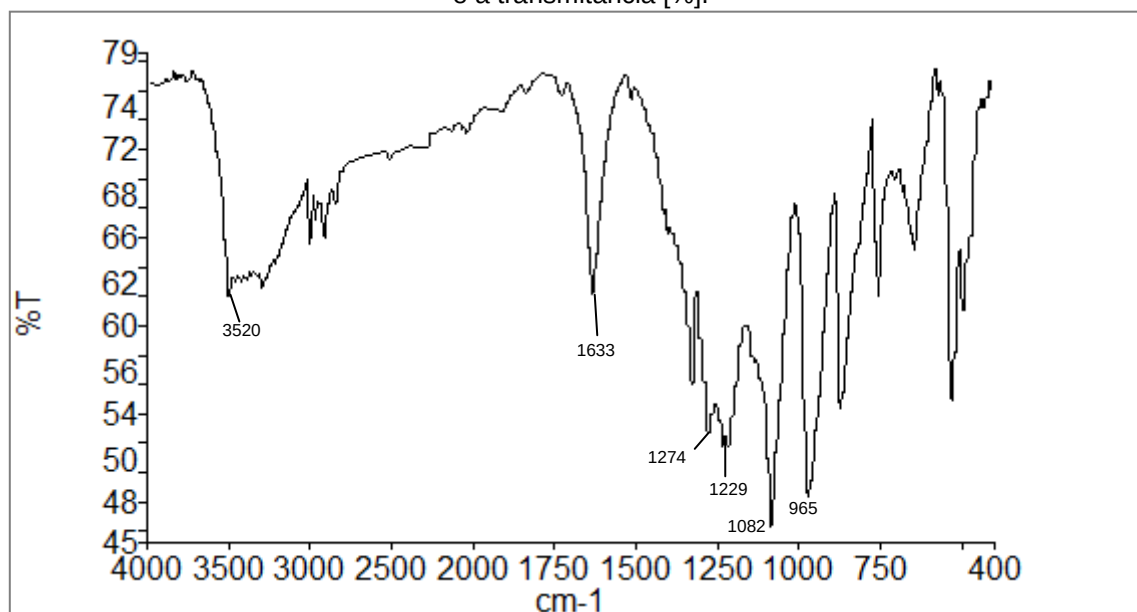
Os espectros vibracionais dos compostos e intermediários encontram-se no Anexo A desta Tese. Na literatura já existem estudos anteriores sobre os sais de potássio aqui sintetizados e serão utilizados como referência (MARIANO, 2007; ALVES, 2009; CUNHA, 2012). A Figura 10 mostra o espectro obtido para o sal (**1**).

Em todos os espectros obtidos para os sais ditiocarbimatos de potássio foi observada uma banda larga entre 3100-3500 cm^{-1} , que é característica do estiramento

O-H da ligação de hidrogênio. Essa mesma banda quando associada com outra de intensidade média na região de 1630 cm^{-1} indica a hidratação desses sais. Para o composto **1**, uma banda em 1274 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação C=N. Uma banda em 965 cm^{-1} é atribuída ao estiramento de ligações CS_2 . As demais bandas relevantes podem ser observadas na Tabela 3.

Os sinais obtidos para o sais **1** a **3** estão próximos aos obtidos na literatura (**1'** a **3'**), confirmando que a reação de formação dos sais ocorreu, devido ao aparecimento das bandas de estiramento simétrico e assimétrico do grupamento SO_2 em comprimentos de onda menores do que aqueles observados nas sulfonamidas precursoras, além do aparecimento das bandas de estiramento das ligações CN e CS_2 não contidas anteriormente nos espectros das respectivas sulfonamidas (**S1** a **S3**), conforme mostrado na Tabela 4 e cujas estruturas são mostradas na Figura 11 (OLIVEIRA, BELLIS, 1999).

Figura 10 – Espectro no infravermelho do sal (**1**) metilsulfonilditiocarbimato de potássio em $[\text{cm}^{-1}]$, onde T é a transmitância [%].



Fonte: O autor.

Tabela 3 – Dados dos estiramentos vibracionais característicos dos sais ditiocarbimatos obtidos (**1**, **2** e **3**) (cm^{-1}) de forma comparativa aos obtidos na literatura (**1'**, **2'** e **3'**).

Sal	ν_{CN}	ν_{assSO_2}	ν_{simSO_2}	ν_{CS_2}
1	1274	1229	1082	965
1'	1260	1220	1040	945
2	1262	1253	1133	977
2'	1255	1250	1120	955
3	1263	1253	1133	978
3'	1260	1245	1125	955

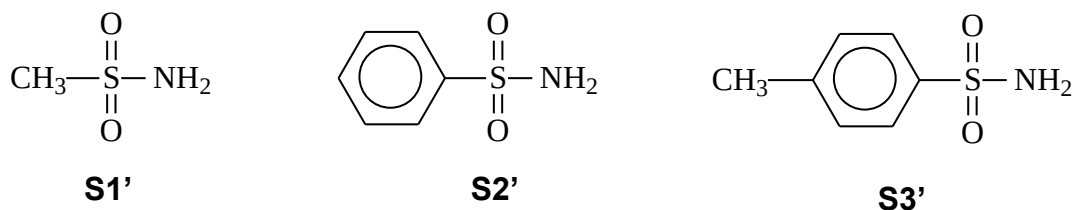
Fonte: Oliveira; Bellis, 1999.

Tabela 4 – Estiramentos vibracionais característicos das respectivas sulfonamidas da literatura (cm^{-1}).

Sulfonamidas	ν_{assSO_2}	ν_{simSO_2}
S1'	1315	1135
S2'	1325	1145
S3'	1320	1140

Fonte: Oliveira; Bellis, 1999.

Figura 11 Estruturas das respectivas sulfonamidas precursoras



Fonte: Oliveira; Bellis, 1999.

3.3.1.1. Ressonância Magnética Nuclear

As Tabelas 5 e 6 mostram os principais sinais de RMN de ^1H e ^{13}C para os sais ditiocarbimatos obtidos (**1**, **2** e **3**) em comparação com dados anteriores relativos aos mesmos (**1'**, **2'** e **3'**). Os espectros de RMN dos três sais obtidos podem ser visualizados no Anexo B desta Tese.

Tabela 5 – Deslocamentos químicos dos sinais observados nos espectros de ^1H RMN característicos dos sais ditiocarbimatos obtidos (**1**, **2** e **3**) (ppm) de forma comparativa aos obtidos na literatura (**1'**, **2'** e **3'**).

Sal	CH ₃	H _{2'} , H _{6'}	H _{3'} , H _{4'} , H _{5'}
1	3,39(s,1H)	-	-
1' *	3,12(s,1H)	-	-
2	-	8,02-8,05(m,2H)	7,73-7,81(m,3H)
2' **	-	7,72-7,82(m,2H)	7,47-7,70(m,3H)
3	2,59(s,1H)	7,89-7,92(m,2H)	7,55-7,58(d,2H)
3' ***	2,20(s,1H)	7,55,7,83(m,2H)	6,98(d,2H)

Fonte: *Lindemann, 2004; **Alves, 2009; ***Perpétuo *et al.*, 2003.

O espectro de ^1H RMN do sal **1** apresentou um singleto em δ 3,39 característico dos hidrogênios do radical CH₃ presente no ânion. Esse resultado está de acordo ao obtido por Lindemann (2004), confirmando a ocorrência da reação de formação do sal.

Com relação ao espectro de ^1H RMN do sal **2**, observa-se a presença de dois multipletos, ambos encontrados na região dos hidrogênios aromáticos, em que o primeiro com δ entre 7,73 e 7,81 ppm correspondente aos hidrogênios H_{3'}, H_{4'} e H_{5'} e o segundo com δ entre 8,02 e 8,05 ppm correspondente aos hidrogênios H_{2'} e H_{6'}. Os dados acima correspondem ao esperado se comparados aos dados obtidos anteriormente por Alves (2009).

O espectro de ^1H RMN do sal **3** apresenta um singleto em δ 2,59 ppm relativo aos hidrogênios do CH₃ ligado ao radical aromático, um duplete com δ entre 7,55 e 7,58 ppm que é correspondente aos hidrogênios H_{3'} e H_{5'}, e um multiplete na mesma região dos hidrogênios aromáticos com δ entre 7,89 e 7,92 ppm correspondente aos hidrogênios H_{2'} e H_{6'}. Tais dados são corroborados aos obtidos por Perpétuo *et al.* (2003), embora os sinais contidos na literatura não contemplem o sal ditiocarbimato de potássio, mas um complexo de zinco que contém o respectivo ânion ditiocarbimato.

Tabela 6 – Deslocamentos químicos dos sinais observados nos espectros de ^{13}C RMN característicos dos sais ditiocarbimatos obtidos (**1**, **2** e **3**) (ppm) de forma comparativa aos obtidos na literatura (**1'**, **2'** e **3'**).

Sal	CH_3	C1'	C2', C6'	C3', C5'	C4'	C7'
1	38,67	-	-	-	-	223,92
1' *	38,87	-	-	-	-	224,31
2	-	142,83	126,67	129,35	131,78	224,75
2' **	-	141,96	126,46	128,85	131,73	225,07
3	20,67	142,83	126,67	129,36	139,09	224,75
3' ***	21,31	140,46	127,85	128,08	140,46	209,29

Fonte: *Lindemann, 2004; **Alves, 2009; ***Perpétuo *et al.*, 2003.

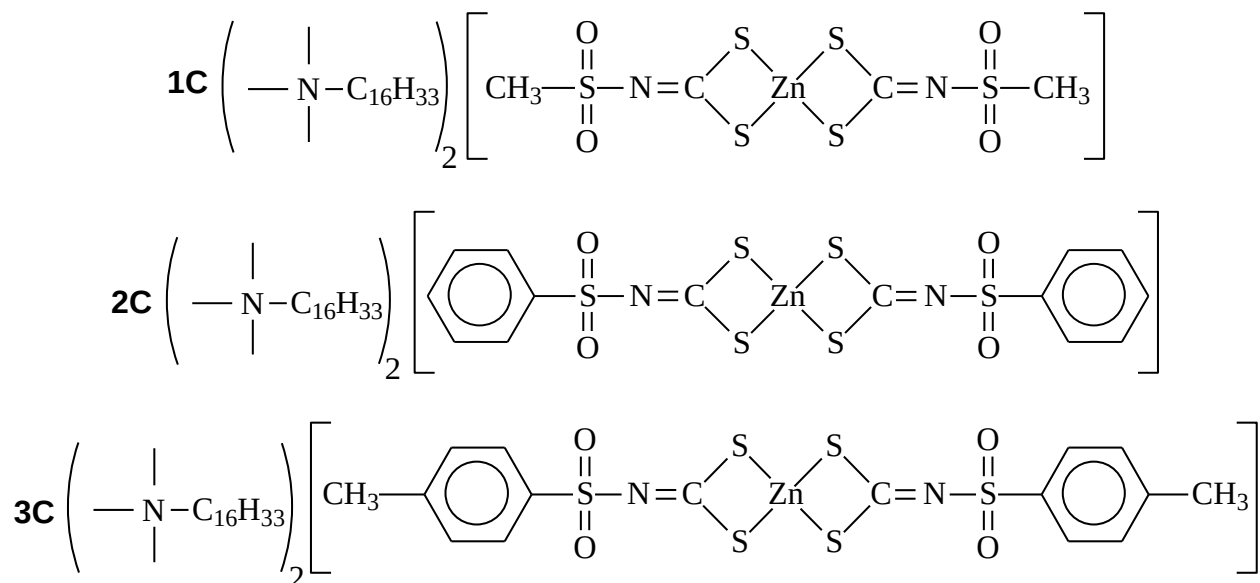
No espectro de ^{13}C RMN do sal **1** pode-se observar a presença de um sinal em δ 223,92 ppm que é atribuído ao carbono não hidrogenado C7', além do sinal do carbono alifático CH_3 , presente em δ 38,67 ppm. Esses dados confirmam a ocorrência da reação, e estão de acordo aos dados obtidos por Lindemann (2004).

Para o sal **2** o espectro de ^{13}C RMN revela o sinal δ 224,75 ppm referente ao carbono C7' e os demais sinais característicos dos carbonos aromáticos do radical fenila também observados no espectro de Alves (2009).

O espectro de ^{13}C RMN do sal **3** também apresenta o sinal do carbono não hidrogenado C7' em 224,75 ppm. Cabe ressaltar que o valor para este carbono observado por Perpétuo *et. al.* (2003) aparece em um deslocamento inferior de δ 209,29 ppm, por se tratar já do complexo ditiocarbimato de zinco, fato observado pois a reação de complexação resulta no deslocamento do sinal do carbono não hidrogenado para valores inferiores.

3.3.2. Síntese dos complexos de zinco (**1C**, **2C** e **3C**)

A partir dos respectivos sais ditiocarbimatos de potássio e do zinco como metal ligante, três complexos de zinco (**1C**, **2C** e **3C**) foram sintetizados tendo o cátion cetiltrimetilamônio como contra-íon, em que as estruturas químicas dos complexos é mostrada na Figura 12.

Figura 12 – Complexos de zinco sintetizados a partir do contra-íon cetiltrimetilamônio.

Fonte: O autor.

Os três compostos sintetizados são estáveis à temperatura ambiente e apresentam coloração amarelada. São parcialmente solúveis em metanol, etanol, clorofórmio, diclorometano e água, devido ao caráter surfactante do cátion formador do complexo salino. Surfactantes catiônicos apresentam concentração micelar crítica de 0,001 mol/L (SHARMA, 2002).

Os espectros para os complexos sintetizados encontram-se no Anexo I. A Tabela 7 mostra as regiões já destacadas nos espectros dos ditiocarbimatos de potássio, que são usados como comparativos nesta seção.

Tabela 7 – Dados dos estiramentos vibracionais característicos dos complexos de zinco obtidos (**1C**, **2C** e **3C**) (cm^{-1}) de forma comparativa aos obtidos para os sais ditiocarbimato de potássio (**1**, **2** e **3**).

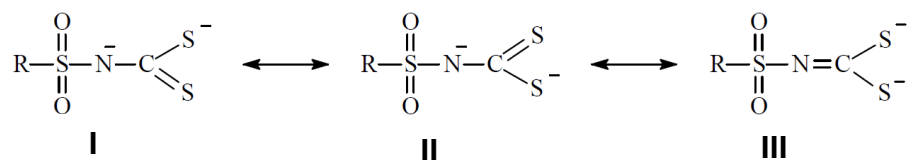
Composto	ν_{CN}	ν_{assSO_2}	ν_{simSO_2}	ν_{CS_2}
1C	1370	1283	1129	936
1	1274	1229	1082	965
2C	1385	1263	1144	934
2	1262	1253	1133	977
3C	1385	1264	1134	961
3	1263	1253	1133	978

Fonte: O autor.

Uma primeira alteração dos estiramentos vibracionais dos complexos de zinco

em relação aos seus precursores sais ditiocarbimatos é o deslocamento das bandas para maiores valores de comprimento de onda. Por exemplo, a banda de estiramento para o composto **1C** da ligação ν_{CN} aumenta de 1274 para 1370 cm^{-1} . Os estiramentos simétrico e assimétrico da ligação SO_2 , para **1C**, também aumentam de 1229 para 1283 cm^{-1} e de 1082 para 1129 cm^{-1} , respectivamente. Além desses, também é observada uma redução de deslocamento para as bandas ν_{CS_2} , que diminui de 965 para 936 cm^{-1} . Esses deslocamentos ocorrem devido à reação de complexação, há maior importância da estrutura canônica III, conforme a Figura 13, o que não ocorre nos ditiocarbimatos de potássio, pois as cargas contidas sobre os átomos de enxofre podem ser compartilhadas com o zinco central da molécula, indicando um caráter de dupla ligação $\text{C}=\text{N}$ e de ligação simples $\text{C}-\text{S}$. Além disso, quanto maior a importância da forma canônica III, mais curta será a ligação $\text{S}=\text{O}$, com maior caráter de dupla ligação.

Figura 13 – Estruturas canônicas de ressonância possíveis para os ânions ditiocarbimatos.



Fonte: ALVES, 2009.

3.3.2.2. Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C podem ser visualizados em detalhes no Anexo II desta Tese.

A Tabela 8 destaca os principais sinais de deslocamentos químicos dos hidrogênios contidos nos radicais aniônicos dos complexos de zinco e seus correspondentes precursores sais ditiocarbimatos de potássio. Os sinais dos hidrogênios aromáticos dos complexos **2C** e **3C** aparecem em forma de multipletos de baixa intensidade. Um sinal na faixa de 2,36 ppm aparece no espectro do complexo **3C**, e é atribuído aos hidrogênios do radical metila ligado ao anel aromático do radical aniônico. Para o complexo **1C** que contém hidrogênios alifáticos na metila do radical aniônico há um sinal em torno de 3,28 ppm que pode ser atribuído aos hidrogênios do CH_3 , entretanto essa conclusão é apenas uma estimativa, visto que na região dos

hidrogênios alifáticos em torno de 3 ppm também aparecem os sinais alifáticos do cátion.

Os sinais característicos dos hidrogênios alifáticos do cátion cetiltrimetilamônio são mostrados na Tabela 9, em comparação aos sinais do sal precursor **C** (brometo de cetiltrimetilamônio). Para o complexo **1C**, todos os sinais alifáticos foram identificados separadamente, porém para os complexos **2C** e **3C**, o sinal atribuído aos hidrogênios H6 e H7 aparecem sobrepostos com os sinais dos hidrogênios H8 a H18.

Em todos os espectros as curvas de integração são consistentes com a proporção de 2:1 entre os ânions correspondentes e o cátion cetiltrimetilamônio.

Tabela 8 – Deslocamentos químicos dos sinais observados nos espectros de ^1H RMN característicos dos ânions ditiocarbimatos nos complexos de zinco (**1C**, **2C** e **3C**) (ppm) de forma comparativa aos sais ditiocarbimatos de potássio (**1**, **2** e **3**).

Sal	CH3	H2', H6'	H3', H4', H5'
1C	3,28 (s,1H)	-	-
1	3,39(s,1H)		
2C	-	7,78-7,91(m,3H)	7,38-7,42(m,3H)
2	-	8,02-8,05(m,2H)	7,73-7,81(m,3H)
3C	2,36(s,1H)	7,79-7,82(m,2H)	7,71-7,72(d,2H)
3	2,59(s,1H)	7,89-7,92(m,2H)	7,55-7,58(d,2H)

Fonte: O autor.

Tabela 9 – Deslocamentos químicos dos sinais observados nos espectros de ^1H RMN característicos do cátion cetiltrimetilamônio nos complexos de zinco (**1C**, **2C** e **3C**) (ppm) de forma comparativa aos sinais do sal brometo de cetiltrimetilamônio (**C**).

Sal	H19	H8 a H18	H6, H7	H5	H4	H1 a H3
C	0,84(s,4H)	1,22(s,44H)	1,32(s,8H)	1,71(s,4H)	3,54(s,4H)	3,42(s,18H)
1C	0,88(s,4H)	1,26(s,44H)	1,36(s,8H)	1,73(s,4H)	3,57(s,4H)	3,27(s,18H)
2C	0,88(s,4H)	1,27(s,52H)		1,62(s,4H)	3,25(s,4H)	3,15(s,18H)
3C	0,88(s,4H)	1,26(s,52H)		1,66(s,4H)	3,31(s,4H)	3,23(s,18H)

Fonte: O autor.

As atribuições dos sinais dos deslocamentos químicos dos espectros ^{13}C RMN dos ânions ditiocarbimatos dos complexos de zinco obtidos são mostrados na Tabela 10, de forma comparativa aos sais precursores ditiocarbimatos de potássio, em que é possível verificar que não há deslocamentos significativos na posição dos respectivos carbonos dos radicais aniônicos, o que não é observado para os sinais do carbono não hidrogenado C7' (NCS_2), em que tais sinais aparecem em deslocamentos menores

quando comparados aos sais ditiocarbimatos. Tal redução é esperada para os sais complexos ditiocarbimatos, devido à maior relevância da estrutura canônica III (Figura 13), já observada no item anterior, devido à complexação do ânion ao metal ligante, no caso, o zinco. A Tabela 11 mostra que os sinais dos deslocamentos de ^{13}C RMN do cátion cetiltrimetilamônio são consistentes aos apresentados pelo sal precursor.

Tabela 10 – Deslocamentos químicos dos sinais observados nos espectros de ^{13}C RMN característicos dos ânions ditiocarbimatos nos complexos de zinco (**1C**, **2C** e **3C**) (ppm) de forma comparativa aos sinais dos sais precursores (**1**, **2** e **3**).

Sal	CH3	C1'	C2', C6'	C3', C5'	C4'	C7'
1C	38,67	-	-	-	-	199,35
1	38,67	-	-	-	-	223,92
2C	-	142,68	126,17	127,53	130,95	199,97
2	-	142,83	126,67	129,35	131,78	224,75
3C	21,31	141,45	127,57	128,56	139,86	198,69
3	20,67	142,83	126,67	129,36	139,09	224,75

Fonte: O autor.

Tabela 11 – Deslocamentos químicos dos sinais observados nos espectros de ^{13}C RMN característicos do cátion cetiltrimetilamônio nos complexos de zinco (**1C**, **2C** e **3C**) (ppm) de forma comparativa aos sinais do do sal brometo de cetiltrimetilamônio (**C**).

Sal	C19	C17	C7 a C16	C6	C5 e C18	C4	C1 a C3
C	13,82	31,67	29,02	26,02	22,42	66,82	53,29
1C	13,94	31,80	29,56	26,17	22,54	67,07	53,48
2C	13,93	31,79	29,22	26,15	22,53	66,92	53,51
3C	13,94	31,79	29,22	26,15	22,45	66,93	53,45

Fonte: O autor.

3.4. CONCLUSÕES PARCIAIS

Foram sintetizados e caracterizados três complexos ditiocarbimatos de zinco com o cátion cetiltrimetilamônio:

- Bis(metilsulfonilditiocarbimato)zincato (II) de cetiltrimetilamônio (**1C**);
- Bis(fenilsulfonilditiocarbimato)zincato (II) de cetiltrimetilamônio (**2C**);
- Bis(4-metilfenilsulfonilditiocarbimato)zincato (II) de cetiltrimetilamônio (**3C**).

Os bis(*N*-R-sulfonilditiocarbimato)zincato(II) de cetiltrimetilamônio foram obtidos a partir da reação dos respectivos sais ditiocarbimatos de potássio com acetato de zinco e cetiltrimetilamônio.

Os sinais de deslocamento dos espectros de RMN ^1H e ^{13}C dos complexos sintetizados apresentaram os sinais esperados. Os sinais de RMN ^1H tiveram área de integração com proporção de 2:1 entre o cátion cetiltrimetilamônio e ânion ditiocarbimato correspondente. Os sinais de RMN ^{13}C para o carbono do ânion ditiocarbimato não hidrogenado ligado ao enxofre sofrem uma redução para deslocamentos inferiores quando comparados aos respectivos sais de potássio, resultado do efeito da complexação dos ligantes ditiocarbimatos com o zinco ligante.

Conforme já esperado, houve um aumento dos sinais dos estiramentos das ligações CN dos complexos quando comparados aos sinais obtidos pelos sais ditiocarbimatos de potássio. Além disso, os sinais de estiramentos das ligações CS₂ aparecem em deslocamentos inferiores aos relativos precursores de potássio, o que também ocorre devido ao efeito de complexação, aumentando o caráter de ligação dupla entre N e C e de ligação simples entre C e S.

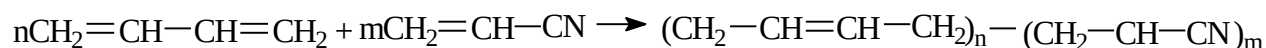
4 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA FORMULAÇÃO E OBTENÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO ÓTIMA DE BORRACHA NITRÍLICA USANDO COMO ACELERADOR O COMPOSTO BIS(N-FENILSULFONILDITIOCARBIMATO)ZINCATO(II) DE TETRABUTILAMÔNIO

4.1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1.1. Borracha Nitrílica

A borracha nitrílica, também conhecida como NBR ou Buna N, é um dieno e acrilonitrila obtido via polimerização em emulsão em um sistema catalítico que utiliza iniciador redox, tal como, um peróxido inorgânico, um agente de redução, tal como um sal férrico, e um agente de controle de pH, tal como o fosfato de sódio. Porém a maior parte da borracha nitrílica produzida é formada a partir da combinação entre o butadieno e a acrilonitrila. A reação de formação da molécula do copolímero é mostrada na Figura 14. Desse modo, o percentual de acrilonitrila no copolímero resultante é um fator dependente da temperatura e das condições reacionais de polimerização. A temperatura de polimerização pode variar de 5 a 50°C. Quando realizada acima de 25°C, a reação ocorre mais rapidamente, conferindo ao polímero formado um menor grau de polimerização, maior teor de ramificação e menor processabilidade. Por outro lado, para temperaturas inferiores a 25°C, a NBR obtida possui melhor facilidade para o processamento, porém com propriedades físicas um pouco inferiores ao material obtido em temperaturas mais altas. A conversão do processo pode variar entre 60 e 90%, o que impacta diretamente no tipo de produto formado. Uma vez que as taxas reacionais para os dois monômeros são distintas, a composição do polímero será diferente a diferentes conversões (MARK; BURAK; EIRICH, 2005; MORTON, 1987; BHOWMICH; STEPHENS, 2001).

Figura 14 – Reação genérica de formação da borracha nitrílica.



Fonte: Morton, 1987.

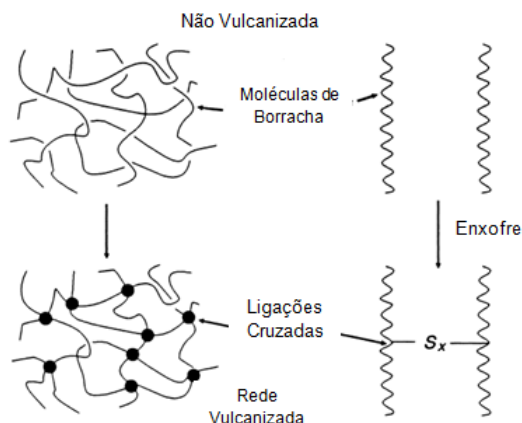
A NBR é comercializada em diferentes especificações que se diferenciam pelo

percentual de acrilonitrila (ACN) presente, podendo variar entre 15 e 50%, sendo este o parâmetro responsável por determinar uma série de características ao elastômero, de modo que quanto maior for este percentual, maior a resistência a óleo; quanto menor, melhor a flexibilidade a altas temperaturas. A resistência ao envelhecimento é fraca, similarmente ao que ocorre com NR e com a SBR, fato que pode ser superado através da combinação da NBR com o PVC. Em geral, a borracha nitrílica apresenta resistência ao aquecimento a temperaturas de até 107°C com uso contínuo (aproximadamente 1000 horas). As composições de borracha nitrílica são amplamente usadas como selantes de óleo, tubos e mangueiras de combustível ou para a transferência de produtos químicos e de descarga, tanques de óleo e linhas de combustíveis de aeronaves. Além de tais aplicações, os artefatos de NBR são amplamente utilizados na perfuração de petróleo, como selantes para prevenção de *blowout*, protetores das linhas de perfuração, elementos dos pistões de bombas, entre outros. Borracha nitrílica particulada ou em pó é usada em cimentos, adesivos e ligantes. NBR também é utilizada em blendas termoplásticas para melhorar a resistência ao impacto e a flexibilidade (CAO *et al.*, 2014; MARK; BURAK; EIRICH, 2005; MORTON, 1987).

4.1.2. Vulcanização e formação de ligações cruzadas

A cura refere-se a um processo de formação de reticulações entre as cadeias elastoméricas, e pode ser denominado de vulcanização quando o agente reticulante utilizado for o enxofre. A borracha não vulcanizada não é resistente e não mantém sua forma após uma grande deformação (acima do regime elástico), além de adquirir aspecto viscoso sob aquecimento. Para que sejam comercialmente atrativos, os elastômeros necessitam da formação de uma rede tridimensional que garanta ao sistema propriedades requeridas nas mais diversas aplicações. A Figura 15 mostra a formação da rede provocada pelo processo de vulcanização (MARK; BURAK; EIRICH, 2005 ; AKIBA e HASHIM, 1997).

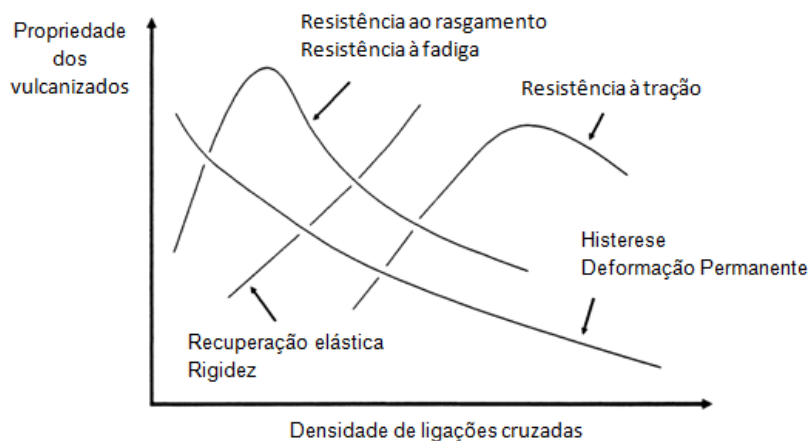
Figura 15 – Formação de uma rede tridimensional pela vulcanização.



Fonte: Mark; Burak; Eirich, 2005.

Segundo Valentin e colaboradores (2008), as propriedades mais importantes dos compostos elastoméricos dependem diretamente da estrutura da rede tridimensional formada e a determinação de parâmetros, como a densidade de ligações cruzadas, permite a compreensão da correlação entre a microestrutura e as propriedades macroscópicas da borracha. De fato, Hagen e colaboradores (1996) afirmam que o tipo e a quantidade de ligações cruzadas em borrachas vulcanizadas afetam diretamente suas propriedades viscoelásticas e que os efeitos dessas ligações são mais importantes e melhor entendidos para elastômeros. Segundo Mark, Burak e Eirich (2005), as propriedades mecânicas das composições elastoméricas dependem de diversos fatores, dentre eles a densidade de ligações cruzadas, tipo de ligação cruzada, tipo de polímero, tipo e quantidade de carga de enchimento e/ou reforçante etc. A Figura 16, mostra a variação de propriedades mecânicas em função da densidade de ligações cruzadas.

Figura 16 – Propriedades de vulcanizados em função do grau de cura



Fonte: Mark; Burak; Eirich, 2005.

4.1.3. Vulcanização da borracha nitrílica

O processo de vulcanização da NBR é similar ao utilizado para borrachas diênicas. Um sistema típico para este tipo de elastômero é o que utiliza enxofre e acelerador. Outros aditivos podem ser utilizados, dependendo do tipo de propriedade que se deseja para o material (BHOWMICK e STEPHENS, 2001).

Muitos reagentes são usados no processo de vulcanização de borrachas diênicas, tais como ativadores, retardadores, inibidores de pré-vulcanização, abrasivos, agentes antirreversão, antiestáticos, cargas, lubrificantes, entre outros. (MORTON, 1987). Os ativadores ou aceleradores secundários, tais como, óxidos metálicos, ácidos graxos e bases nitrogenadas, são usados com a finalidade de potencializar os aceleradores primários (AKIBA e HASHIM, 1997). De forma usual, óxido de zinco e ácido esteárico juntamente com o enxofre e acelerador formam o sistema de cura, reagem entre si formando o estearato de zinco e funcionam como ativadores que podem formar complexos com os aceleradores e o enxofre, aumentando as taxas de reação de horas para poucos minutos (MARK; BURAK; EIRICH, 2005).

Para um sistema de vulcanização usual, pode-se utilizar entre 0,5 e 4 phr de enxofre, 2 a 10 phr de óxido de zinco, 1 a 4 phr de ácido esteárico e um ou mais aceleradores (phr, é abreviação em inglês de *per hundred of resin*, ou seja, quantidade em 100 partes de borracha). Para uma formulação típica de NBR, o teor usual de enxofre é 1,8 phr. A relação entre o teor de enxofre e acelerador determina quais os

tipos de ligações cruzadas que serão formadas (CELESTINO, 2007; GRISON, 2010). De uma forma mais ampla, o sistema de vulcanização possui três classificações de acordo com os teores de enxofre e acelerador utilizados, de forma que a eficiência do sistema aumenta com o aumento da razão acelerador/enxofre utilizada, conforme pode ser visualizado na Tabela 12. Assim, a rede de reticulação formada contendo ligações sulfídicas é diretamente dependente do sistema de vulcanização. No caso de um sistema eficiente, tais ligações são predominantemente monossulfídicas, com o baixo grau de modificações e reversão no vulcanizado final, predominantemente polissulfídicas para o sistema convencional, de acordo com a Tabela 13 (AKIBA; HASHIM, 1997). Segundo Costa (2003), uma composição típica de vulcanização de borrachas diênicas inclui enxofre, óxido de zinco, ácido esteárico e promotores orgânicos, curáveis a uma temperatura que pode variar entre 120 e 180°C.

Tabela 12 – Composições próprias dos sistemas de vulcanização.

Tipo	[Enxofre]	[Acelerador]	[A]/[S]
	phr	phr	
Convencional	2,0 - 3,5	1,2 - 0,4	0,1 - 0,6
Semi-eficiente	1,0 - 1,7	2,5 - 1,2	0,7 - 2,5
Eficiente	0,4 - 0,8	5,0 - 2,0	2,5 – 12

Fonte: Akiba; Hashim, 1997.

Tabela 13 – Estrutura das ligações cruzadas em função do sistema escolhido.

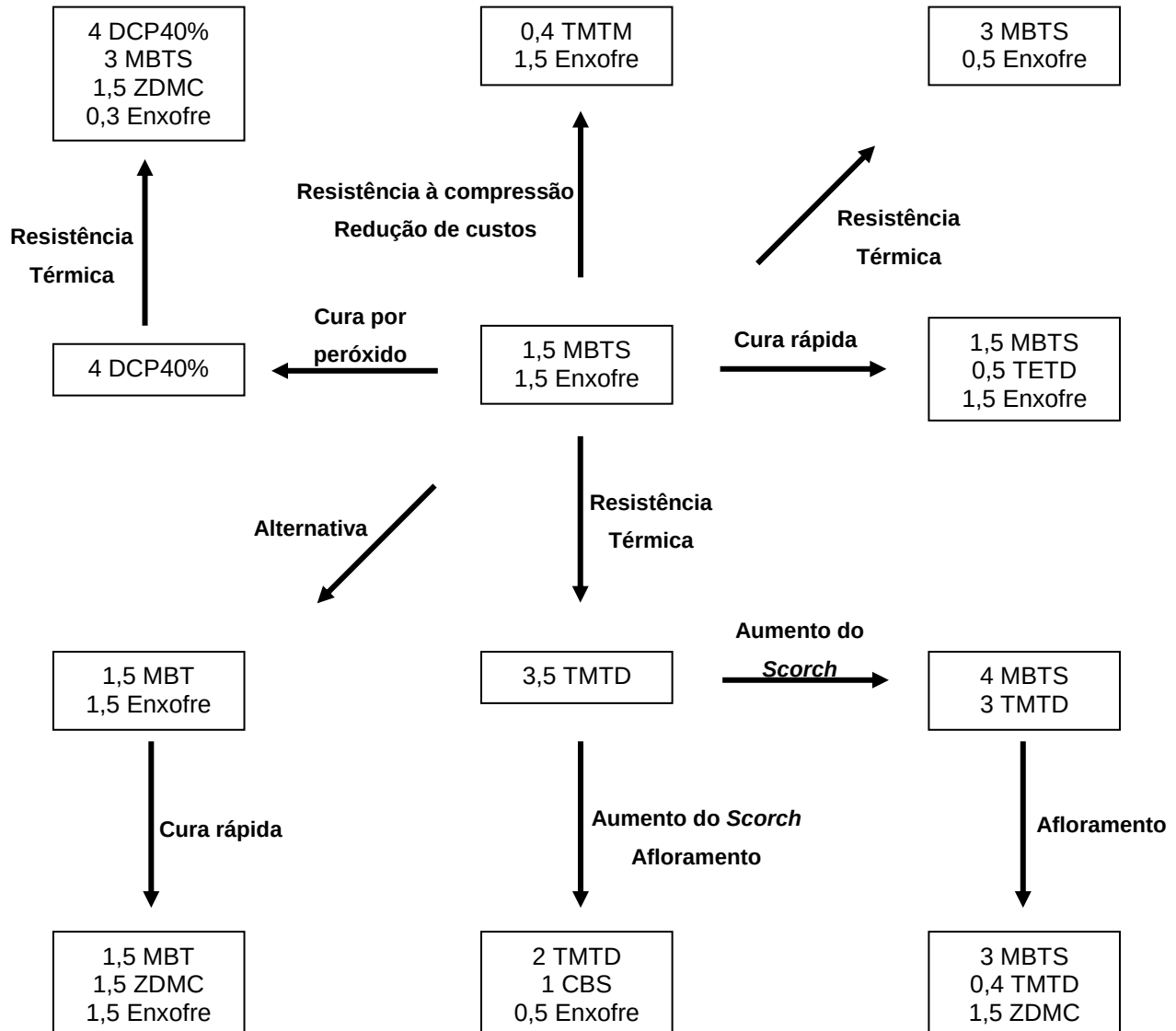
	Convencional	Semi-eficiente	Eficiente
	%	%	%
Ligações Di- e Polisulfídicas	95	50	20
Ligações Monossulfídicas	5	50	80

Fonte: Akiba; Hashim, 1997.

Bhomick e Stephens (2001) reportam que sistemas de cura típicos para a NBR incluem enxofre, um doador de enxofre ou peróxido, e sua escolha depende da propriedade de interesse, podendo variar-se tanto o tipo quanto o teor de acelerador e agente de cura utilizado, conforme mostrado na Figura 17. Dentre os aceleradores mostrados, um dos mais comuns é o TMTD por apresentar cura rápida, porém seu uso

é limitado, devido à pouca solubilidade na matriz de NBR, portanto seu excesso pode causar o efeito de afloramento.

Figura 17 – Sistemas de cura típicos de composições de NBR.



Fonte: Meissner *et al.*, 1989.

4.1.4. Aceleradores de vulcanização

Inicialmente a vulcanização era realizada usando 8 phr de enxofre elementar. O tempo requerido para todo o processo era de 5 horas a 140°C. Daí surgiu a necessidade de produtos que reduzissem esse tempo. Com a utilização do óxido de zinco esse tempo se reduz para 3 horas. A adição de aceleradores em concentrações

de 0,5 phr conduz a reação de 1 a 3 minutos (MARK; BURAK; EIRICH, 2005).

A vulcanização com enxofre utilizando aceleradores é adequada tanto para a borracha natural (NR) e sua versão sintética, o poliisopreno (IR), quanto para os demais elastômeros sintéticos, tais como, a borracha de polibutadieno (BR), borracha de estireno-butadieno (SBR), borracha nitrílica (NBR), borracha butílica (IIR) e borracha de etileno-propileno-dieno. (AKIBA; HASHIM, 1997). Aceleradores são aditivos usados em conjunto com o enxofre, aumentando a taxa da reação de vulcanização de forma considerável, além de potencializar o uso do enxofre em termos de propriedades físicas. São agrupados em classes de acordo com sua estrutura química ou grau de atividade (GRISON, 2010). A Tabela 14 mostra os aceleradores mais utilizados na indústria da borracha e suas estruturas químicas.

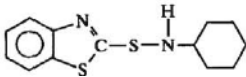
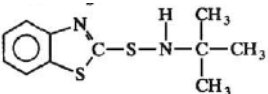
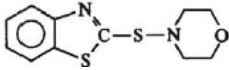
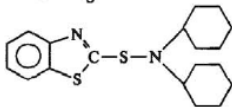
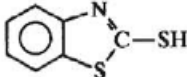
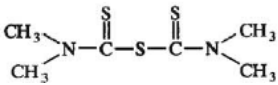
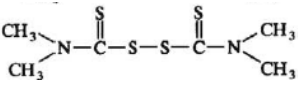
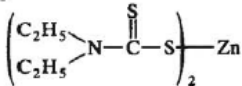
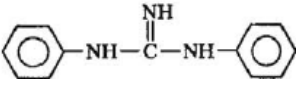
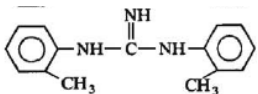
As aminas apresentam longos tempos de vulcanização quando utilizadas de forma isolada. Assim, são geralmente combinadas a outros aceleradores, atuando como aceleradores secundários, dando origem a um comportamento sinérgico entre os dois aditivos. As aminas mais conhecidas são a DPG (1,3-difenilguanidina), DOTG (Di-o-toluilguanidina) e a OTBG (o-toluilguanidina). Conferem ao vulcanizado boa resistência à tração, mas devido às ligações polissulfídicas, resultam em baixa resistência ao envelhecimento (BROWMICK *et. al.*, 1994).

A classe dos tiurams deriva dos ditiocarbamatos, dentre os mais comuns estão o TMTM (monossulfeto de tetrametiltiuram), TMTD (dissulfeto de tetrametiltiuram), o TETD (dissulfeto de tetraetiltiuram) e o DPTT (dissulfeto de dipentametenotiuam). Esse tipo de acelerador necessita de ativação pelo óxido de zinco e ácido esteárico. Fornecem uma cura rápida e baixos tempos de pré-cura se comparados às sulfenamidas e aos tiazóis, e conferem uma boa resistência à compressão aos vulcanizados. Também podem ser usados como doadores de enxofre (BROWMICK *et. al.*, 1994; CIESIELSKI, 1999).

Os ditiocarbamatos conferem às composições elastoméricas tempos de pré-cura menores que os tiurams. São usados na vulcanização contendo baixos teores de enxofre e produzem vulcanizados com boa densidade de ligações cruzadas além de boa resistência à tração e boas propriedades elásticas. A ordem crescente para os tempos de *scorch* (pré-cura) para esses compostos é: ZDBC (dibutilditiocarbamato de

zinco) < ZDEC (dietilditiocarbamato de zinco) < ZDMC (dimetil ditiocarbamato de zinco) < ZBEC (dibenzilditiocarbamato de zinco). Assim, cada tipo de acelerador ou a combinação deles produzem vulcanizados com tempos de pré-cura e taxas de vulcanização diferentes (BROWMICK *et. al.*, 1994).

Tabela 14 – Principais aceleradores de vulcanização.

Nome	Sigla	Estrutura química
<i>N</i> -ciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida	CBS	
<i>N</i> - <i>t</i> -butilbenzotiazol-2-sulfenamida	TBBS	
<i>N</i> -oxidietileno-2-benzotiazol-sulfenamida	MBS	
<i>N</i> -diciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida	DCBS	
2-mercaptobenzotiazol	MBT	
Monossulfeto de tetrametiltiuram	TMTM	
Dissulfeto de tetrametiltiuram	TMTD	
Dietilditiocarbamato de zinco	ZDEC	
1,3-difenilguanidina	DPG	
Di- <i>o</i> -toluilguanidina	DOTG	

Fonte: Browmick *et. al.*,1994.

4.1.5. Influência do sistema de vulcanização nas propriedades elastoméricas

O estudo envolvendo sistemas de cura não é um assunto recente, tampouco pouco explorado. Por exemplo, no trabalho desenvolvido por Sadequ e colaboradores (1998) realizado a partir da avaliação da razão acelerador/enxofre, $[A]/[S]$, no tempo de *scorch* em composições de borracha natural epoxidada, usando aceleradores comerciais e temperaturas de vulcanização entre 100 e 180°C. Foram avaliados os três sistemas de cura com razões fixas $[A]/[S]$, e observou-se que os tempos de *scorch* são mais longos para a borracha não-epoxidada, e que a dependência do acelerador no tempo de *scorch* se torna menos significativa à medida que a temperatura de vulcanização aumenta, enquanto que a influência da temperatura diminui dos aceleradores rápidos para os ultrarrápidos. Além disso, os autores observaram que o tempo de *scorch* é dependente da concentração de acelerador e que tal efeito se torna mais significativo quanto menor for a temperatura de vulcanização.

Por outro lado, verifica-se que estudos que abordam diferentes sistemas de cura ainda merecem atenção, tal como, o realizado por Hernández e colaboradores (2015), em que composições de borracha natural foram vulcanizadas variando o tipo de acelerador (MBTS, CBS e TMTD) e a razão $[A]/[S]$, testada em diferentes valores entre 0,4 e 9,0 e as propriedades avaliadas foram ^1H RMN no estado sólido e espectroscopia de impedância em alta frequência. Observou-se que o aumento no teor de agente de cura (enxofre) provoca um aumento na restrição de movimentos na dinâmica estrutural do vulcanizado. Além disso, o tipo de acelerador provocou mudança nas propriedades das composições com sistema de cura eficiente, tal que os aceleradores do tipo sulfenamida causaram maior restrição à estrutura dos vulcanizados.

Um terceiro trabalho utilizando sistemas de cura diferentes foi realizado por Balachandran e colaboradores (2012), no qual as propriedades de composições de borracha nitrílica contendo nanoargila foram modeladas por análise estatística, a partir de um planejamento composto central com quatro fatores: teor de sílica, teor de nanoargila, sistema de vulcanização e teor de peróxido de dicumila. Foram obtidos para a resistência à tração: o modelo de regressão e os p valores da tabela ANOVA, para os quais, exceto o teor de nanoargila, todos os outros fatores foram considerados significativos, incluindo o sistema de vulcanização que apresentou maior influência na

resposta. Além disso, foi observado que um aumento nas propriedades mecânicas e redução no envelhecimento à óleo podem ser obtidos se o teor de sílica e a razão acelerador/enxofre, $[A]/[S]$ for mantida em valores médios.

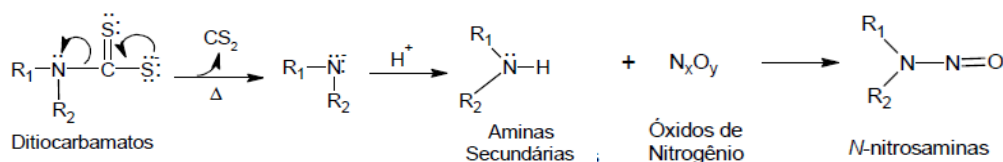
4.1.6. Ditiocarbamatos como aceleradores de vulcanização

Os complexos ditiocarbamatos são considerados ultra-aceleradores pois conferem às composições elastoméricas tempos de vulcanização curtos e são usados na vulcanização de composições contendo baixos teores de enxofre. Produzem vulcanizados com boa densidade de ligações cruzadas além de boa resistência à tração e boas propriedades elásticas. Contudo, dois problemas estão associados ao uso desses compostos em vulcanizados: o primeiro está relacionado ao *scorch* (tempo de pré-vulcanização) ser baixo, e em alguns casos, não ser possível a moldagem e o processamento antes do início da cura; e o segundo se dá pelo fato de quando submetido ao aquecimento, os ditiocarbamatos formarem *N*-nitrosaminas, que são substâncias mutagênicas e carcinogênicas (CUNHA *et al.*, 2012).

As *N*-nitrosaminas são uma classe de compostos capazes de serem formadas a partir de certas condições, tais como pH ácido, temperatura elevada, presença de óxidos nitrogenados, e por diversos meios (biológicos, ar, produtos), quando nitritos reagem com agentes nitrosantes, como é o caso das aminas secundárias. São encontradas como contaminantes em uma série de produtos, como cosméticos, alimentos, cigarros e artefatos de borracha (SCCP, 2007). Segundo Helguera e colaboradores (2008), as nitrosaminas podem atingir o fígado através do fluxo sanguíneo, onde enzimas presentes no fígado reagem com as nitrosaminas desencadeando uma série de reações chamadas de biotransformação. Tais reações resultam em íons eletrófilos que podem danificar o DNA e caracterizar a carcinogenicidade. Além disso, os autores afirmam que o tipo de grupo ligado às nitrosaminas podem ter diferentes efeitos para a atividade cancerígena, ou seja, grupos simétricos, como metil e etil, contribuem positivamente para o potencial carcinogênico, enquanto que grupos assimétricos, como grupos hidroxialquil, contribuem negativamente. De acordo com Alves (2009), a liberação das *N*-nitrosaminas e CS_2 no ambiente ocorre para grande parte dos aceleradores de vulcanização, devido ao fato de

serem derivados de amins secundárias. A decomposição térmica dos ditiocarbamatos ocorre de acordo com a reação mostrada pela Figura 18.

Figura 18 – Decomposição dos Ditiocarbamatos em *N*-nitrosaminas.



Fonte: Alves, 2009.

Um outro risco ligado à presença de *N*-nitrosaminas em vulcanizados, está relacionado a produtos, como por exemplo, brinquedos de borracha, tubos de sangue, luvas, camisinhas e bicos de mamadeiras, em que neste último, há comprovação da migração de *N*-nitrosaminas para o leite devido ao processo de esterilização do produto, o que se deve em grande parte pela presença de amins residuais da íntese dos aceleradores, tais como a *N*-nitrosodibenzilamina, ao aquecimento doméstico do produto em temperaturas superiores a 104°C (HELMICK; FIDDLER, 1994).

Há inegável preocupação da indústria pela busca de novas alternativas para composições aceleradoras, tal como o pedido de patente BRPI0615166-3A2, da Kraton Polymers, que revela uma composição aceleradora livre de tiazol a ser usada em composição de látex de poliisopreno sintético para obtenção de luvas à base de água, contendo um ditiocarbamato de dietila, tal como, ZDEC e uma difenilguanidina. Entretanto, tal documento não resolve a geração de *N*-nitrosaminas, embora não utilize um tiazól, compostos conhecidos por causarem reações alérgicas, tais como, a dermatite (VAN, 2013).

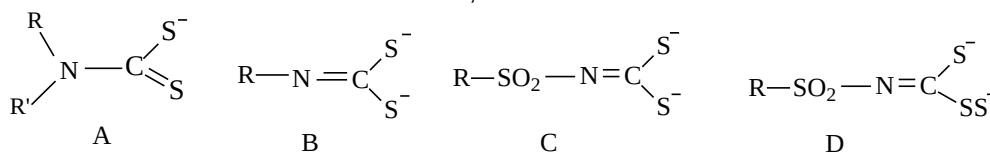
Em trabalho realizado por Chakraborty e Couchman (2004), vários tipos de *N*-nitrosaminas estão documentadas como carcinogênicas na Agência Internacional de Pesquisa do Câncer (IARC), e não apenas os ditiocarbamatos são considerados fontes de tais compostos, mas, em geral, todos aceleradores derivados de amins secundárias, tais como, tiurans, mercaptobenzotiazóis e algumas sulfenamidas. Os mesmos autores desenvolveram uma composição aceleradora livre de derivados de amins secundárias contendo 60 % de polisulfeto xantogênio de diisopropila (DIXP) e 35% de um acelerador de amina secundária com cadeia contendo ligantes alquila

altamente ramificada, o ZDNC (diisonil ditiocarbamato de zinco), que por ser termicamente estável e altamente não volátil é considerado seguro. Porém, seu uso se mostra eficiente apenas para composições em poliisopreno natural e sintético, e de SBR. Um outro fator interessante sobre o ZDNC revelado pelos autores consiste no fato de que sua natureza química possui frações balanceadas hidrofílicas e hidrofóbicas, podendo migrar facilmente da fase aquosa para a micela contendo o látex. Outros exemplos de aceleradores seguros que não geram *N*-nitrosaminas, incluem ditiocarbamatos derivados de dibenzilamina e de aminas impedidas histericamente (MARK; ERMAN; EIRICH, 2005).

4.1.7. Ditiocarbimatos e seu potencial como aceleradores de vulcanização

Diante do cenário evidenciado no item anterior, complexos ditiocarbimatos vêm sendo sintetizados a fim de servirem como alternativa às aplicações dos complexos anteriores. Os novos compostos são similares estruturalmente, porém não são sintetizados a partir de aminas secundárias (CUNHA *et al.*, 2011). As diferenças estruturais entre os ânions ditiocarbamatos, ditiocarbimatos e tritiocarbimatos são mostradas na Figura 19.

Figura 19 – Fórmulas químicas dos ânions: A = ditiocarbamato; B = ditiocarbimato; C = sulfonilditiocarbimato; D = sulfoniltritiocarbimato.



Fonte: Cunha *et al.*, 2011.

A aplicação desses complexos para testes como aceleradores de vulcanização só se deu em 2007 por Mariano e colaboradores quando o composto bis(4-metilfenilsulfonil ditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutylamônio (ZNIBU) foi sintetizado e testado em proporções de 0,8 e 1,2 phr (partes por cem de borracha) como acelerador em borracha natural. Ao comparar tais resultados com misturas de aceleradores comerciais, obtiveram-se valores elevados para os tempos ótimos de vulcanização (t_{90}), mas equiparando-se em termos de propriedades mecânicas das composições, como resistência à tração e resistência ao rasgamento, com aceleradores comerciais

utilizados de classes distintas CBS, MBTS e TMTD. Com o aumento da quantidade de acelerador utilizado, o t_{90} para as composições do ZNIBU reduziu de 35,4 para 30 min, embora ainda superior aos valores para os demais.

Alves (2009) realizou a síntese de cinco complexos ditiocarbimato de zinco a partir de diferentes sulfonamidas monoaromáticas com substituintes halogenados, e o hidrogênio, que foram posteriormente testados como aceleradores em composições de borracha natural nas proporções 0,8 e 1,2 phr, resultando em tempos ótimos de vulcanização entre 37 e 46 min, entretanto com maior processabilidade, maior rigidez e maior eficiência na formação de ligações cruzadas, se comparados aos aceleradores comerciais.

Mendes (2011) utilizou o mesmo composto para ser testado em borracha nitrílica com diferentes teores de acrilonitrila, e aplicado em quantidades molares ($0,8 \cdot 10^{-3}$ e $1,2 \cdot 10^{-3}$ mol). Os resultados obtidos mostraram que por meio dos parâmetros reométricos através da cura a 150°C , o t_{90} para as misturas com ZNIBU apresentou valores intermediários entre MBTS e ZDMC, para ambas as concentrações de ZNIBU, e as propriedades mecânicas como dureza, resistência à tração foram similares para os três tipos de aceleradores. O aumento da concentração de ZNIBU nas composições resultou na redução do tempo ótimo de cura e aumento do torque máximo. Um outro dado obtido no trabalho supracitado refere-se à análise de cromatografia gasosa realizada entre as composições com ZNIBU e com ZDMC, mostrando que não foi detectado qualquer traço de *N*-nitrosaminas na decomposição da amostra de ZNIBU, através de um limite de detecção de $0,02 \cdot 10^{-9}$ g.

Cunha e colaboradores (2011) ampliaram o escopo da utilização dos ditiocarbimatos realizando composições para vulcanização de borrachas diênicas vulcanizadas com enxofre de 0,5 a 2,0 phr e de um complexo ditiocarbimato metálico como acelerador de vulcanização. Adicionalmente, foram realizados exemplos comparativos entre composições de borracha natural e diferentes aceleradores comerciais, além da composição que utiliza o composto ZNIBU. As propriedades observadas mostram que o ZNIBU apresentou tempo ótimo de vulcanização mais elevado se comparado aos outros compostos, embora os torques mínimo, máximo e a variação entre estes tenham obtido a mesma magnitude, para as misturas com e sem

negro de fumo.

Arruda (2015) em sua dissertação de mestrado testou o complexo bis(fenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutylamônio (ZNGBU) em composição de NBR e comparou com os comerciais TBBS (*N-t*-butilbenzotiazol-2-sulfenamida), TMTD (dissulfeto de tetrametiltiuram) e ZDEC (dietilditiocarbamato de zinco) além do complexo ZNIBU. Os resultados mostraram que o ZNGBU mostrou comportamento intermediário entre o acelerador de cura moderada (TBBS) e o ultra-acelerador (ZDEC), além de ambos apresentarem propriedades mecânicas semelhantes às misturas dos outros aceleradores comerciais. De forma comparativa, O ZNGBU se mostrou superior ao ZNIBU para o tempo ótimo de cura, constante cinética de vulcanização, densidade de ligações cruzadas e no alongamento na ruptura pós-envelhecimento. Embora os resultados sejam animadores do ponto de vista de propriedades mecânicas, ainda permanece sem resposta uma conclusão sobre a influência do sistema de cura em composições com complexos ditiocarbimatos como aceleradores.

Um breve resumo da aplicação dos complexos ditiocarbimatos de zinco em composições de borracha foi descrito neste item. Em relação à composição, destacam-se os seguintes aspectos:

- MARIANO (2007): Aplicação ZNIBU usando 0,8 e 1,2 phr em NR, cuja composição 1,2 phr resultou em melhores propriedades;
- ALVES (2009): Aplicação de complexos de zinco halogenados usando 0,8 e 1,2 phr em NR, com presença ou ausência de carga, no entanto as composições com diferentes teores de acelerador e sem carga não foram comparadas entre si;
- MENDES (2011): Aplicação ZNIBU usando 0,8 e 1,2 mmol em NBR, resultou em melhora nas propriedades reométricas com o aumento da concentração;
- CUNHA (2012): Aplicação de complexos de zinco alquilsustituídos usando 3,2 mmol de acelerador, no entanto não houve variação da concentração.

De fato, ainda não houve uma padronização e um estudo mais profundo dos efeitos da composição para essa nova classe de aceleradores. O pedido de patente BRPI0820093-9A2, publicado em 11/01/2011, referente ao uso desses complexos ditiocarbimatos na vulcanização de elastômeros diênicos apenas menciona que a composição deve compreender de 0,5 a 6 phr de enxofre e de 0,5 a 2 phr de complexo

ditiocarbimato metálico.

Portanto, há uma motivação inerente a fim de se obter um sistema de cura adequado, a partir de composição ótima em relação às quantidades de enxofre e acelerador e à temperatura de vulcanização.

4.2. OBJETIVO

O segundo capítulo teve por objetivos: avaliar a influência do sistema de cura (teores de enxofre e acelerador) e da temperatura nas propriedades obtidas pelos vulcanizados a partir da utilização de um acelerador ditiocarbimato de zinco, o bis(*N*-fenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutylamônio, já conhecido anteriormente; e posteriormente obtenção de uma composição e de um temperatura ótimas considerando os parâmetros reométricos como variável resposta, usando planejamento experimental.

4.3. MATERIAIS E MÉTODOS

4.3.1. Materiais e Equipamentos

Nesta etapa foram utilizados os seguintes materiais:

- Borracha nitrílica em fardo cedida pela Nitriflex com as seguintes especificações: NBR726; Teor de acrilonitrila de 27- 29%, viscosidade Mooney ML (1+4 a 100°C): 52-64, teor de umidade (%): 0,0 – 0,7, teor de cinzas (%): 0,0 -1,0. Data de recebimento: 28/11/2014;

- Ácido Esteárico P.A. (cedido pela Teadit);
- Enxofre P.A. (Vetec);
- Óxido de zinco P.A. (Uniroyal);
- Bis(fenilsulfonilditiocarbimato)zincato (II) de tetrabutilamônio, ou ZNGBU, ou de forma genérica para este trabalho, chamado de **2A**, sintetizado de maneira semelhante aos compostos inéditos (**1C** a **3C**), de acordo com método já descrito na literatura (ALVES, 2009). A escolha desse composto se deu devido à maior disponibilidade dos reagentes necessários à síntese durante o desenvolvimento desta Tese.

Para a confecção das misturas e respectivos corpos de prova para os ensaios mecânicos foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Misturador de rolos LRMS com aquecimento a óleo e recirculação à água (Lab Tech Engineering) – Laboratório de Tecnologia (IMA/UFRJ);
- Reômetro de disco oscilatório RPA 2000 (Alpha Technologies) – Laboratório de Apoio Tecnológico/Caracterização (IMA/UFRJ);
- Prensa hidráulica MA 098 (CARVER) – Laboratório de Compostos de Borracha (IMA/UFRJ);
- Prensa hidráulica de corte (Schulz) – Laboratório de Apoio Tecnológico/Caracterização (IMA/UFRJ);
- Estufa com circulação forçada de ar R19 (Fabbe Primar);
- Paquímetro digital, com precisão de 0,01 mm (Digital King Tools);

- Micrômetro Peacock Upright Dial Gauge L-468, com sensibilidade de 0,01 mm (Lux Scientific Instrument) – Laboratório de Apoio Tecnológico/Caracterização (IMA/UFRJ);
- Balança Analítica AG-200, sensibilidade 0,0001 g (Gehaka) – Laboratório de Reciclagem (IMA/UFRJ);
- Máquina de Ensaio Universal EMIC. Modelo: DL3000 – Laboratório de Compostos de Borracha (IMA/UFRJ);
- Cunho para teste de tração DIN 53504 (Parabor) – Laboratório de Compostos de Borracha (IMA/UFRJ).

4.3.2. Métodos

4.3.2.1. Planejamento experimental e análise estatística

A escolha dos intervalos dos teores de enxofre e acelerador a serem utilizados foi realizada levando-se em consideração os limites estabelecidos definidos na Tabela 12, que define os limites mínimo e máximo para enxofre de 0,4 a 3,5 phr e de acelerador de 0,4 a 5,0 phr, respectivamente. Contudo, seguindo o parâmetro de razão $[\text{Acelerador}]/[\text{Enxofre}]$ definido na respectiva Tabela 12, o menor teor de enxofre deve ser usado com o maior teor de acelerador e vice-versa, isto é, 0,4 phr de enxofre será combinado com 5,0 phr de acelerador, e 3,5 phr de enxofre com 0,4 phr de acelerador, obedecendo a razão $[A]/[S]$ variando entre 0,1 e 12.

A vulcanização é um processo ativado via aquecimento, e para borrachas diênicas usando enxofre, óxido de zinco, ácido esteárico e promotores orgânicos, a vulcanização pode ocorrer entre 120 e 180°C. (COSTA, 2003). Entretanto, em trabalhos anteriores sobre a aplicação de ditiocarbimatos como aceleradores de vulcanização, temperaturas entre 150 e 180°C foram utilizadas. (MENDES, 2011). Desse modo, a fim de combinar ambos ensinamentos, a temperatura de cura foi definida como um terceiro parâmetro variável entre 140°C e 180°C.

Utilizou-se o software Statistica 10 (Statsoft) para elaboração do planejamento experimental a ser realizado e para análise estatística dos dados obtidos nesta etapa de estudo de formulação. Com o objetivo de se obter: a influência das variáveis de

entrada (variáveis independentes) frente às variáveis resposta avaliadas (variáveis dependentes); o grau de significância dos parâmetros avaliados; as superfícies de resposta; a equação de regressão por termos quadráticos e lineares; e a seleção de uma composição contendo um sistema de cura e temperatura adequados, optou-se pelo Planejamento Composto Central de face centrada com três fatores, com mínimo de 16 corridas para cada composto, conforme mostrado na Tabela 15. Esse tipo de planejamento é útil quando é necessário verificar a existência de termos quadráticos no modelo de regressão (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

Tabela 15 – Planejamento de Experimentos do tipo Composto Central com três fatores.

Corrida	Código de níveis das variáveis			Nível real das variáveis		
	[Enxofre]	[Acelerador]	Tcura	[Enxofre]	[Acelerador]	Tcura
1	-1	-1	-1	0,40	0,40	140
2	-1	-1	1	0,40	0,40	180
3	-1	1	-1	0,40	5,00	140
4	-1	1	1	0,40	5,00	180
5	1	-1	-1	3,50	0,40	140
6	1	-1	1	3,50	0,40	180
7	1	1	-1	3,50	5,00	140
8	1	1	1	3,50	5,00	180
9	-1	0	0	0,40	2,70	160
10	1	0	0	3,50	2,70	160
11	0	-1	0	1,95	0,40	160
12	0	1	0	1,95	5,00	160
13	0	0	-1	1,95	2,70	140
14	0	0	1	1,95	2,70	180
15(C)	0	0	0	1,95	2,70	160
16(C)	0	0	0	1,95	2,70	160

Fonte: O autor.

As variáveis de resposta (dependentes) escolhidas, obtidas facilmente pela vulcanização da mistura no RPA 2000 (Analisador de Processamento de Borracha) e aplicação da ASTM D2084:

- O tempo de pré-cura (t_{s1}) é o tempo no qual não ocorre cura significativa, ou seja, tempo para que comece a haver um endurecimento da composição elastomérica. Este é um parâmetro de considerável importância no processamento, visto que, caso

sejam muito curtos, a borracha pode não ter tempo suficiente para se acomodar nos espaços do molde antes de enrijecer, podendo resultar em uma cura prematura. Este parâmetro é particularmente importante nos casos em que o molde é complexo, com muitos detalhes e/ou se a mistura é relativamente viscosa, pouco fluida. Assim, quanto maior o t_{s1} maior o tempo disponível para o processamento da mistura;

- O tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) é o tempo necessário à formação de 90% das ligações cruzadas, ou 90% do torque máximo. É um parâmetro importante do ponto de vista da produtividade de um processo, pois quanto maior, maior será o tempo de permanência necessário de uma mistura dentro do molde. Esse resultado também avalia a eficiência do acelerador, de modo a categorizá-lo entre rápido, lento e moderado, considerando uma mesma temperatura;
- O torque máximo (M_H), que se relaciona diretamente à rigidez final do material totalmente vulcanizado, e à contribuição das ligações cruzadas formadas, obtido através da resistência máxima oferecida pelo material às oscilações do rotor;
- A diferença entre o torque máximo e o torque mínimo (ΔM) é indicativo do grau de cura das misturas, e da eficiência na formação de ligações cruzadas.

A Tabela ANOVA, que representa a Análise da Variância Univariável para cada variável dependente de resposta, foi gerada separadamente. As variáveis independentes ou fatores são representadas aqui por números: (1) [Enxofre], o teor de enxofre, em phr; (2) [Acelerador], o teor de acelerador, em phr; (3) Tcura, a temperatura de cura, em °C, e através de seus respectivos componentes do modelo: (L) linear; (Q) quadrático e os termos de interação. O valor “p” (p-valor) significa o menor valor de α (grau de confiança) para os quais os dados sejam estatisticamente significativos no teste F, ou seja, caso $\alpha < 0,05$ (estabelecido para um intervalo de confiança de 95%) os fatores são considerados significativos para a resposta.

O gráfico de Pareto de efeitos padronizados consiste em uma representação gráfica de barras da análise da variância univariável, considerando 95% o intervalo de confiança ($p=0,05$), mostrando quais são ou não os fatores relevantes para a respectiva variável de resposta, apresentando o coeficiente obtido para o modelo de regressão de cada termo.

4.3.2.2. Preparo das misturas contendo diferentes formulações

As composições de borracha foram obtidas em um misturador de rolos do tipo aberto *Labtech Engineering*, conforme o método descrito pela norma ASTM D3187 para misturas de borracha nitrílica. A temperatura utilizada foi a de 50°C +/- 5°C com razão de fricção 1:1,25 e velocidade de 24 rpm para o rolo dianteiro e 30 rpm para o rolo traseiro. O tempo total médio de confecção das misturas foi de 13 minutos.

As formulações empregadas seguiram as quantidades estabelecidas na norma, com exceção do sistema de cura, que foi uma variável aqui estudada, os demais componentes se mantiveram constantes, conforme a Tabela 16. Observa-se que apenas os teores de enxofre e acelerador diferem do estabelecido pela ASTM D3187, que define uma composição padrão com 1,5 phr de enxofre e 0,7 phr de acelerador comercial (TBBS), sendo $[A/S] = 0,47$, típico de um sistema de cura convencional.

Tabela 16 – Formulação utilizada no preparo das composições.

NBR 726 [phr]	Óxido de Zinco [phr]	Ácido Esteárico [phr]	Enxofre [phr]	Acelerador (2A) [phr]
100	3	1	0,4 a 3,5	0,4 a 5,0

Fonte: O autor.

O método e ordem de adição se mantiveram para todas as composições. Inicialmente, adicionou-se a borracha ao misturador de rolos, permitindo a mastigação da mesma por 2 minutos, que consiste na quebra das ligações físicas da borracha, e é feito com o objetivo de facilitar a dispersão dos aditivos. Após a mastigação, foram adicionados o óxido de zinco e o ácido esteárico juntos durante 4 minutos, e logo em seguida, o enxofre juntamente ao acelerador, por mais 3 minutos. Feita a incorporação dos aditivos, foram realizados cortes transversais durante 2 minutos, de modo a contribuir para uma melhor homogeneização da mistura. Por fim, rolos foram feitos por mais 2 minutos, e a massa foi deixada descansar de 18 a 24 horas antes do processo de cura.

4.3.2.3. Determinação das propriedades reométricas

Os dados reométricos foram obtidos a partir do Analisador de Processamento de Borracha (RPA 2000). A frequência utilizada foi de 1,7 Hz e o arco de oscilação foi

de 1°. As temperaturas de realização dos ensaios foram: 140°C, 160°C e 180°C. Os parâmetros reométricos foram determinados a partir das curvas obtidas segundo a norma ASTM D 2084. Os parâmetros reométricos obtidos foram:

- t_{s1} – tempo de pré-cura, ou *scorch*, conhecido também como tempo de segurança. É o tempo para que ocorra 1 dN.m de aumento do torque mínimo;
- t_{90} – tempo ótimo de vulcanização, definido como o tempo necessário à formação de 90% das ligações cruzadas;
- M_h – torque máximo, resistência máxima oferecida pelo material às oscilações do rotor;
- DeltaM – variação entre o toque máximo e o torque mínimo.

Após a determinação do tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) para cada uma das composições, a temperatura para vulcanização das misturas e obtenção dos corpos de prova para os testes mecânicos foi também variada de acordo com a temperatura de vulcanização (140 a 180°C). Dessa forma, as misturas foram vulcanizadas na prensa em um molde quadrado de acordo com as normas específicas para cada corpo de prova. As amostras foram degasadas 7 vezes e a força utilizada na prensa foi de 8 toneladas. A partir de cada molde foram cortados 10 corpos de prova em prensa hidráulica de corte Schulz para cada composição: 5 para o ensaio de tração, 5 para o ensaio de envelhecimento.

4.3.2.4. Obtenção de um conjunto [S], [A], Tcura, a partir de uma faixa desejada de propriedades

A função *desirability*, disponível no softwares Statistica 10, é a uma ferramenta que resulta em uma relação entre variáveis de resposta previstas de uma ou mais variáveis dependentes com as variáveis independentes. Dessa forma, essa ferramenta pode ser útil em decisões de formulação, predizendo qual sistema de cura e temperatura são necessários para gerar uma ou mais propriedades desejadas. A abordagem geral consiste em converter primeiro cada resposta em uma função individual *desirability* (d) que varia entre 0 e 1. Se a resposta for a desejada, fica estabelecido que $d=1$, caso a resposta esteja fora da região aceitável, $d=0$. Foram utilizadas como variáveis desempenho para a *desirability*, as propriedades reométricas,

por serem consideradas variáveis de processo, em que os parâmetros podem ser obtidos em tempo real em um processo contínuo, o que não ocorre para as propriedades mecânicas por demandarem um preparo mais específico das amostras.

4.3.2.5. Determinação das propriedades mecânicas

- Densidade Relativa

A densidade de misturas vulcanizadas é descrita pela norma ASTM D297-81. Este método se baseia na determinação da massa da amostra no ar e no solvente (etanol). O valor da densidade relativa é obtido através da equação 1.

$$\rho = \frac{\rho_{etanol} \cdot m_{ar}}{m_{ar} - m_{etanol}} \quad (1)$$

Onde:

ρ é a densidade da amostra (g/cm³);

m_{ar} é a massa da amostra no ar (g);

m_{etanol} é a massa da amostra no etanol (g);

ρ_{etanol} é a densidade do álcool, na temperatura de ensaio (g/cm³).

- Densidade de ligações cruzadas

A determinação da densidade de ligações cruzadas (V_r) foi realizada pela técnica de inchamento no equilíbrio por solventes orgânicos. A correlação entre o inchamento no equilíbrio e a quantidade de ligações cruzadas é determinada pela equação de Flory, Rehner (1943), mostrada na Equação 2. O volume de borracha na rede inchada (V_r) é calculado a partir da Equação 3 (VALENTÍN *et al.*, 2008).

$$V_r = \frac{M_f \cdot \rho_r^{-1}}{M_f \cdot \rho_r^{-1} + \rho_s^{-1} \cdot (M_i - M_f)} \quad (2)$$

Onde:

V_r é o volume de borracha na rede após o inchamento;

M_i é a massa do corpo de prova inchado;

M_f é a massa da amostra seca após o inchamento;

ρ_r é a densidade da amostra após o inchamento;

ρ_s é a densidade do solvente.

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

Onde:

χ é o parâmetro de interação polímero-solvente;

V_0 é o Volume molar do solvente;

ν é a densidade de ligações cruzadas.

As amostras foram submetidas ao inchamento em acetona ($\rho_s = 0,789 \text{ g/cm}^3$) durante 7 dias, à temperatura ambiente e na ausência de luz. As determinações foram realizadas em triplicata e o resultado expresso como a média dos valores encontrados. Os corpos de prova utilizados no experimento possuíam as seguintes dimensões: 2,0 cm x 2,0 cm x 0,2 cm.

- Resistência à tração

Os ensaios de resistência à tração para obtenção da tensão e alongamento na ruptura foram realizados na máquina universal de ensaios da marca EMIC modelo DL 3000, seguindo as especificações da norma DIN 53504. Os corpos de prova foram preparados 24 horas antes dos testes e as propriedades mecânicas medidas na direção longitudinal de saída das misturas no misturador de rolos. Durante os testes, a velocidade usada na separação das garras foi a de 200 mm/min e a célula de carga utilizada de 100 N. As medidas dos corpos de prova correspondentes à largura e à espessura foram obtidas utilizando-se paquímetro digital e um micrômetro, respectivamente. Os corpos de prova apresentaram a largura, espessura e comprimento entre as marcas ao longo da área de teste com valores de aproximadamente 4,0 mm, 2,0 mm e 20 mm, respectivamente. Os resultados dos ensaios foram expressos como a média dos valores obtidos para cada composição.

- Resistência ao envelhecimento

Os polímeros em geral sofrem ação do envelhecimento durante seu armazenamento e utilização, o que impacta em suas propriedades funcionais resultando na queda de desempenho e durabilidade. O ensaio de envelhecimento acelerado visa simular a aplicação do material nas condições de uso atrelada às degradações térmica e oxidativa (LOVINSON, 2003). Assim, para a realização do teste, as condições de operação foram extraídas da norma ASTM D 573-99. Os corpos de prova de tração, obtidos segundo as especificações da norma DIN 53504, e destinados ao envelhecimento foram colocados em estufa durante 7 dias a temperatura controlada de 100°C. Após tal período as amostras foram retiradas e deixadas em local arejado por 24 horas para estabilização, sendo então submetidas ao ensaio de resistência à tração convencional, considerando as mesmas condições descritas no item anterior (a velocidade usada na separação das garras foi a de 200 mm/min e a célula de carga utilizada de 100 N). O cálculo do envelhecimento (ou retenção de propriedade) foi realizado a partir dos resultados anteriores e posteriores ao envelhecimento para as propriedades de tensão e alongamento na ruptura conforme a equação 4.

$$V(\%) = \frac{E - O}{O} * 100 \quad (4)$$

Onde:

V é a variação percentual em relação à amostra original

O é o valor da propriedade original

E é o valor da propriedade após o envelhecimento.

4.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.4.1. Propriedades reométricas

Os resultados das propriedades reométricas obtidas estão resumidas na Tabela 17. Pode-se verificar que as mudanças dos três fatores avaliados resultaram em mudanças significativas nas propriedades reométricas.

Legenda das variáveis resposta da Tabela 17:

t_{s1} = tempo de *scorch*; t_{90} = tempo ótimo de vulcanização; M_h = torque máximo; DeltaM = Diferença entre torque máximo e mínimo.

Tabela 17 – Resultado dos parâmetros reométricos para os fatores avaliados.

Corrida	Código de níveis das variáveis			t_{s1}	t_{90}	M_h	DeltaM
	[Enxofre]	[Acelerador]	Tcura	min	min	dNm	dNm
1	0,40	0,40	140	6,24	42,48	5,80	3,90
2	0,40	0,40	180	0,98	17,65	5,48	4,25
3	0,40	5,00	140	11,36	38,55	3,88	2,05
4	0,40	5,00	180	3,36	38,50	3,44	2,32
5	3,50	0,40	140	2,87	35,47	27,06	25,25
6	3,50	0,40	180	0,52	3,37	28,53	27,29
7	3,50	5,00	140	2,82	28,79	24,12	22,39
8	3,50	5,00	180	0,54	16,10	25,26	24,11
9	0,40	2,70	160	2,51	31,34	3,76	2,16
10	3,50	2,70	160	0,99	8,25	26,26	24,89
11	1,95	0,40	160	1,09	12,69	21,67	20,04
12	1,95	5,00	160	1,15	22,3	16,23	14,69
13	1,95	2,70	140	2,93	22,59	18,09	16,32
14	1,95	2,70	180	0,56	12,39	17,59	16,46
15(C)	1,95	2,70	160	1,09	9,35	17,32	15,84
16(C)	1,95	2,70	160	1,07	7,99	17,79	16,21

Fonte: O autor.

- Tempo de scorch (t_{s1}) [min]

O tempo de *scorch* ou tempo de pré-cura corresponde ao tempo referente ao tempo em que não ocorre cura significativa, ou o tempo necessário para que se inicie a reação de vulcanização, variou de 0,52 min a 11,36 min, e mostra que não são

observados tempos muito longos, exceto para as corridas número 1 e 3. Esse comportamento confirma que, em geral, complexos ditiocarbimatos de zinco, tendem a iniciar a vulcanização rapidamente (MENDES, 2011).

A partir da análise ANOVA de t_{s1} , conforme a Tabela 18, todos os fatores foram considerados relevantes para a resposta ($p < 0,05$), tanto os termos lineares quanto os quadráticos, como também os termos de interação. O valor do coeficiente de correlação R^2 de 95,14% (e o valor ajustado de 87,85%) indica que 95,14% da variação da resposta pode ser explicada por uma combinação dos três fatores avaliados, ou seja, que o modelo polinomial encontrado é um bom previsor para a resposta.

Tabela 18 – Análise de regressão gerada para t_{s1} .

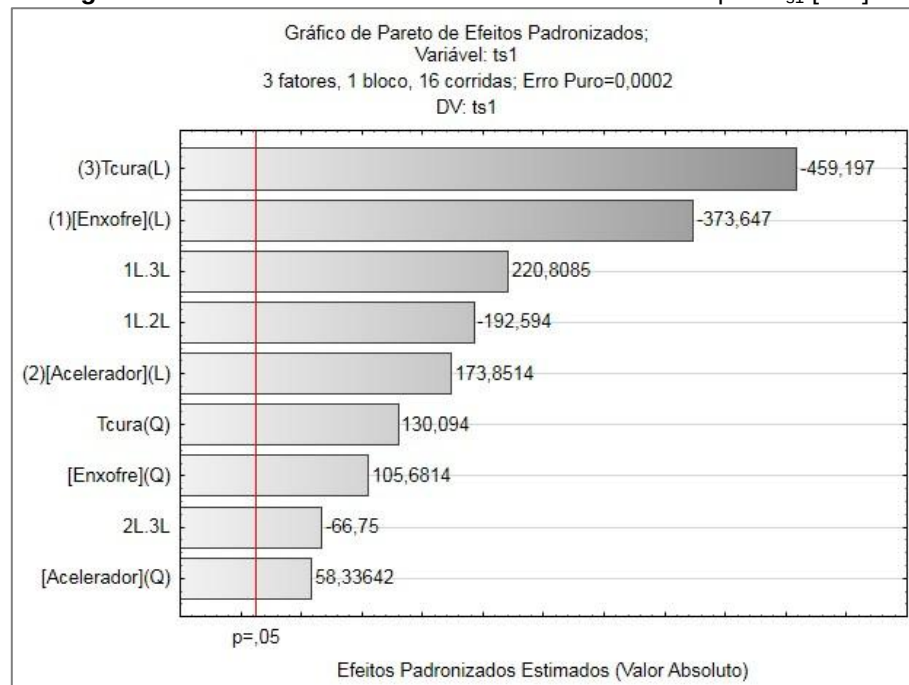
Fator	Coeficiente	p -valor
Constante	99,83526	
(1)[Enxofre] (L)	-7,56162	0,001704
[Enxofre](Q)	0,39047	0,006024
(2) [Acelerador](L)	1,50623	0,003662
[Acelerador] (Q)	0,09605	0,010912
(3) Tcura (L)	-1,05895	0,001386
Tcura (Q)	0,00283	0,004893
1L . 2L	-0,26967	0,003305
1L . 3L	0,03556	0,002883
2L . 3L	-0,00726	0,009537
R^2 (%)	95,14	
R^2_{adj} (%)	87,85	

Fonte: O autor.

O gráfico de Pareto para t_{s1} , mostrado na Figura 20, revela que todos os três fatores estudados influenciaram o valor de resposta obtido, ou seja, suas barras se prolongam à direita da linha de $p = 0,05$. Os termos lineares da temperatura de cura (3), o teor de enxofre (1) e o termo de interação entre ambos foram considerados os parâmetros mais relevantes. Ao lado de cada barra, o valor da estatística de teste t é mostrado, em que o sinal do coeficiente indica se a influência do respectivo termo é positiva ou negativa. Assim, os termos lineares da temperatura de cura (3) e do teor de enxofre (1) influenciam negativamente no valor de t_{s1} , enquanto que o termo linear do teor de acelerador influencia positivamente.

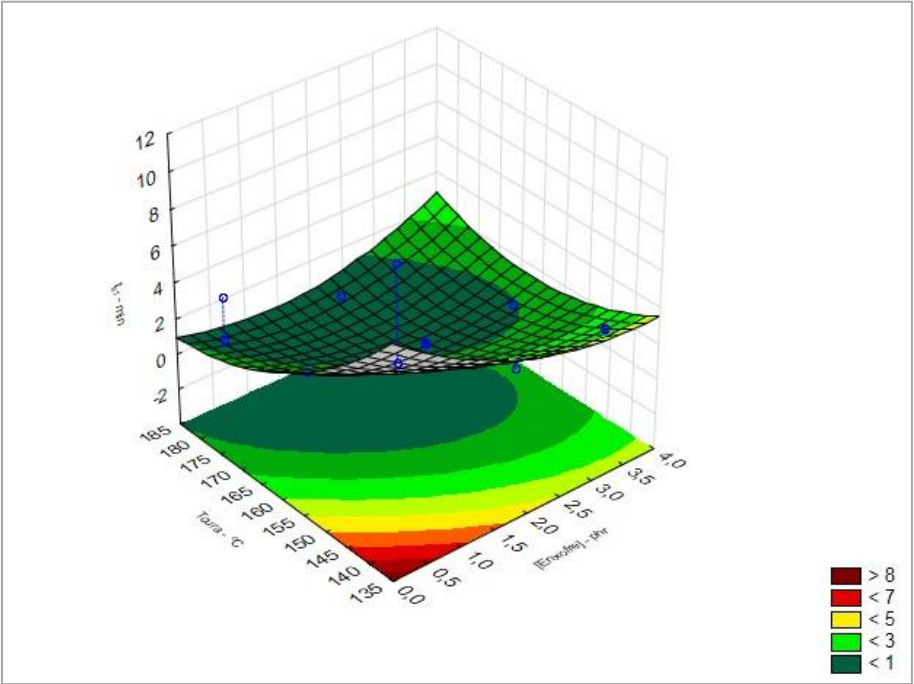
Três superfícies de resposta para t_{s1} foram obtidas, considerando os dois parâmetros mais significativos, isto é, a temperatura de cura e o teor de enxofre, mostrados nas Figura 21 a Figura 23. O outro fator, teor de acelerador, foi mantido constante e estabelecidos os valores extremos mínimo, máximo e médio. É possível verificar a existência de superfícies côncavas em cada uma das curvas, mostrando um ponto de mínimo, e maiores valores de *scorch* são obtidos quando ambos os fatores (temperatura de cura e teor de enxofre) atingem valores baixos. Tempos maiores que 12 minutos podem ser observados na Figura 23, em que o teor de acelerador atinge o valor máximo de 5,0 phr.

Figura 20 – Gráfico de Pareto de Efeitos Padronizados para t_{s1} [min].



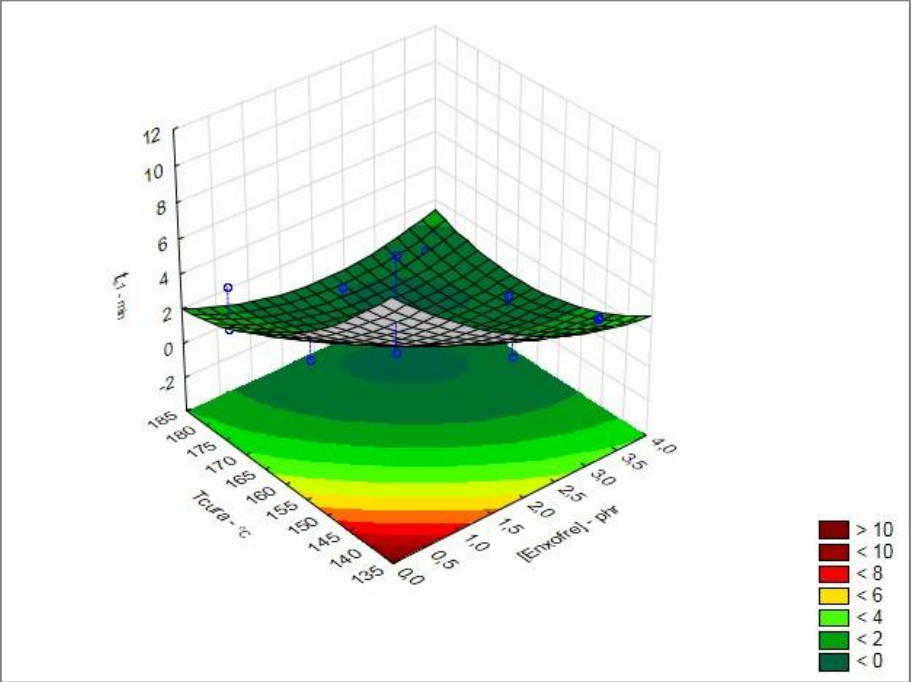
Fonte: O autor.

Figura 21 – Superfície de resposta para t_{s1} [min], para [Acelerador] = 0,4 phr. ○ Pontos experimentais.



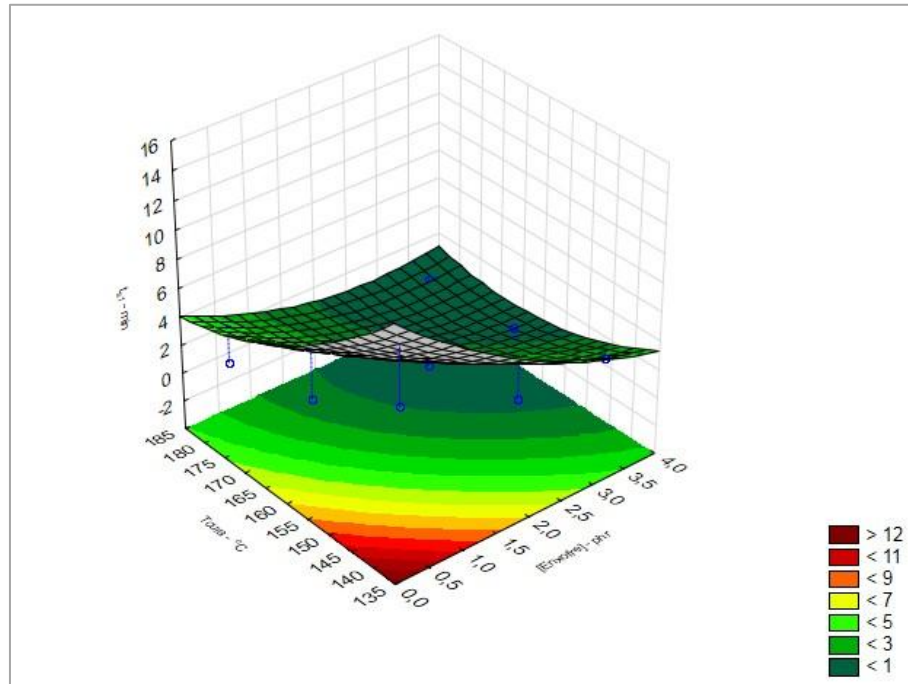
Fonte: O autor.

Figura 22 – Superfície de resposta para t_{s1} [min], para [Acelerador] = 2,7 phr. ○ Pontos experimentais.



Fonte: O autor.

Figura 23 – Superfície de resposta para t_{s1} [min], para [Acelerador] = 5,0 phr. ○ Pontos experimentais.



Fonte: O autor.

- Tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) [min]

Para o tempo ótimo de vulcanização (t_{90}), propriedade que avalia a eficiência do acelerador na formação dos complexos vulcanizantes, variou de 3,37 min a 42,48 min, o que mostra que tal parâmetro pode ser controlado através do sistema de cura e da temperatura de cura.

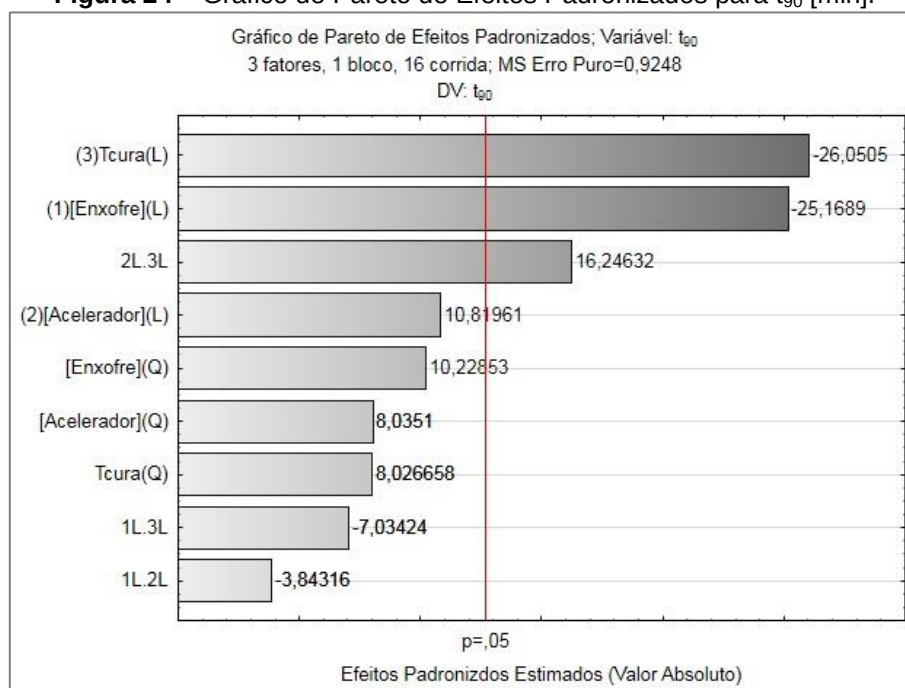
A partir da análise ANOVA de t_{90} , mostrada na Tabela 19, observa-se que apenas os termos lineares do teor de enxofre (1) e da temperatura de cura (3) e o termo de interação entre a temperatura de cura (3) e o teor de acelerador (2) foram considerados significativos para a resposta. O valor elevado encontrado para R^2 de 95,81% indica que o modelo polinomial dos três fatores é um bom predictor para a resposta.

Tabela 19 – Análise de regressão gerada para t_{90} .

Fator	Coeficiente	p -valor
Constante	427,9355	
(1)[Enxofre] (L)	-1,6492	0,025281
[Enxofre](Q)	2,5699	0,062042
(2) [Acelerador](L)	-21,9263	0,058673
[Acelerador] (Q)	0,8996	0,078825
(3) Tcura (L)	-4,3735	0,024426
Tcura (Q)	0,0119	0,078907
1L . 2L	-0,3659	0,162057
1L . 3L	-0,0770	0,089901
2L . 3L	0,1201	0,039136
R^2 (%)	95,81	
R^2_{adj} (%)	89,53	

Fonte: O autor.

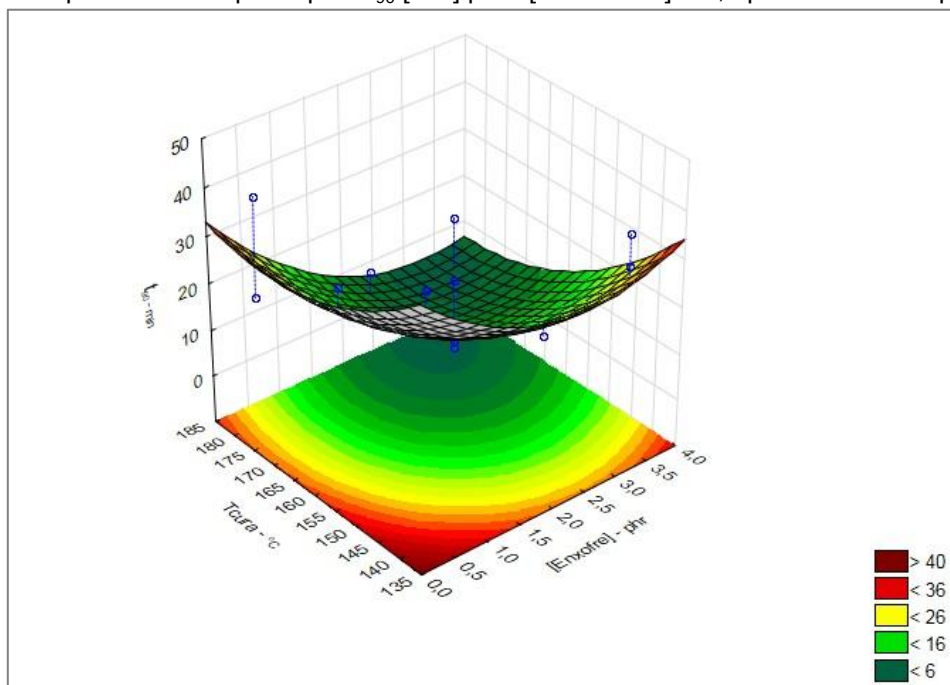
O diagrama de Pareto para t_{90} , mostrado na Figura 24, confirma que apenas três termos são responsáveis para a variável resposta t_{90} , sendo o termo linear da temperatura de cura (3) o mais significativo, seguido do teor enxofre (1) ambos apresentam influência negativa para a variável resposta, o que significa dizer que, o aumento isolado dos respectivos fatores (T_{cura} e $[S]$), resulta na redução do tempo ótimo de vulcanização.

Figura 24 – Gráfico de Pareto de Efeitos Padronizados para t_{90} [min].

Fonte: O autor.

Uma superfície de resposta para o tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) foi obtida considerando os dois fatores mais relevantes: temperatura de cura e teor de enxofre, mantendo o teor de acelerador constante com valor médio (2,7 phr), conforme mostrada na Figura 25. Uma curva similar à obtida por t_{s1} foi obtida, com superfície côncava apresentando um mínimo para valores extremos de temperatura e teor de enxofre. Uma ampla região verde no gráfico mostra que tempos inferiores a 16 minutos podem ser obtidos em uma ampla faixa de combinações.

Figura 25 – Superfície de resposta para t_{90} [min] para [Acelerador] = 2,7 phr. ○ Pontos experimentais.



Fonte: O autor.

- Torque Máximo (Mh) [dNm]

Uma medida indireta da rigidez do material formado é obtida pelo valor do torque máximo (M_h) da respectiva composição, que corresponde à resistência máxima do material sofrida pelo rotor ao movimento rotacional de 1° . Comparando tais valores mostrados na Tabela 17, observa-se que compostos com diferentes valores de torque máximo podem ser obtidos somente variando os fatores estabelecidos. O menor valor observado foi de 3,44 dNm obtido pela amostra 2, indicando que menores teores de enxofre combinado com o máximo do teor estabelecido de acelerador, a elevada temperatura resultou em uma composição com o menor teor de reticulação. Por outro lado, o maior valor de torque máximo foi de 28,53 dNm da amostra 8, cuja composição constituiu-se do máximo estabelecido de enxofre, o mínimo estabelecido de acelerador curada à temperatura elevada.

Para o torque máximo (Mh) a análise ANOVA, apresentada na Tabela 20, mostra que apenas o termo linear do teor de enxofre foi considerado estatisticamente significativo, enquanto o termo linear do teor de acelerador foi considerado marginalmente significativo. O valor encontrado para R^2 , indica que 99,62% da variação

da resposta pode ser explicada por uma combinação polinomial dos três fatores, cujos coeficientes de regressão são mostrados.

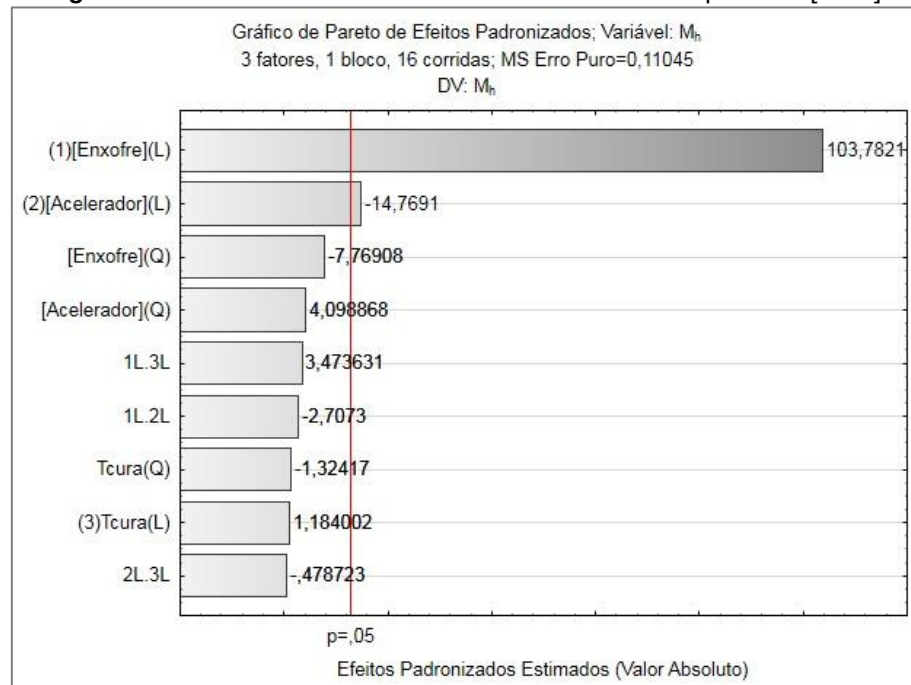
Tabela 20 – Análise de regressão gerada para Mh.

Fator	Coeficiente	<i>p</i> -valor
Constante	-12,0008	
(1)[Enxofre] (L)	7,8050	0,006134
[Enxofre](Q)	-0,6746	0,081495
(2) [Acelerador](L)	-1,1622	0,043039
[Acelerador] (Q)	0,1586	0,152340
(3) Tcura (L)	0,2007	0,446491
Tcura (Q)	-0,0007	0,411774
1L . 2L	-0,0891	0,225253
1L . 3L	0,0131	0,178447
2L . 3L	-0,0012	0,715761
R ² (%)	99,62	
R ² _{adj} (%)	99,05	

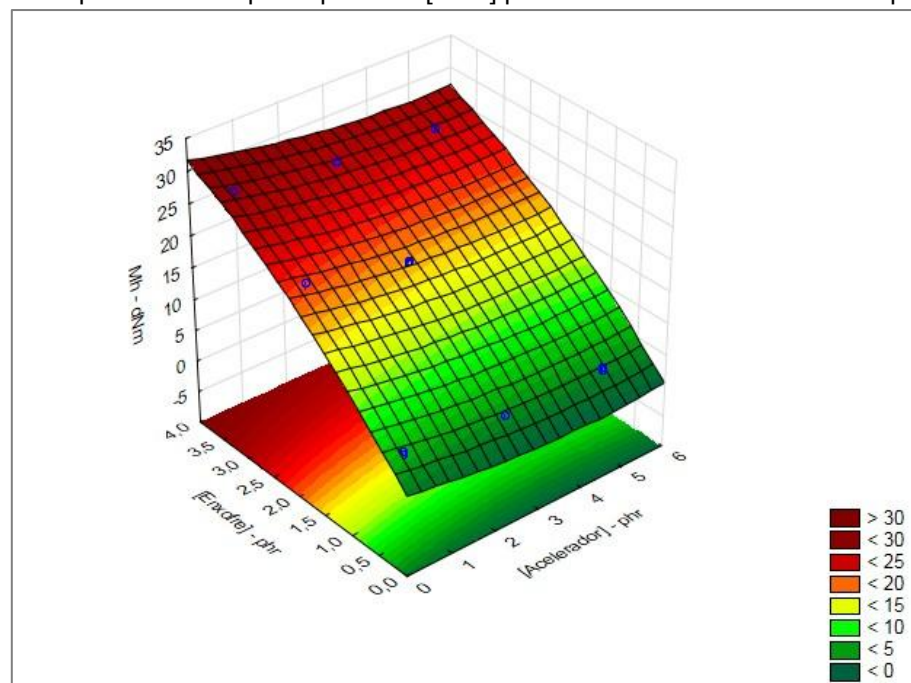
Fonte: O autor.

O diagrama de Pareto para Mh, conforme Figura 26, mostra que praticamente apenas o termo linear do teor de enxofre é responsável pelo valor de resposta obtido, influenciando positivamente. Além disso, o termo linear do teor de acelerador foi considerado marginalmente significativo, atuando negativamente.

A superfície de resposta foi obtida através dos fatores teor de enxofre e teor de acelerador, conforme mostrada na Figura 27, com a temperatura de cura mantida constante a 160°C. É possível notar uma superfície quase plana, mostrando que o aumento do grau de enxofre aumenta diretamente o torque máximo e indiretamente a quantidade de ligações cruzadas geradas. Assim, valores maiores que 15 dNm podem ser obtidos, a partir de composições com pelo menos 1,5 phr de enxofre.

Figura 26 – Gráfico de Pareto de Efeitos Padronizados para Mh [dNm].

Fonte: O autor.

Figura 27 – Superfície de resposta para Mh [dNm] para Tcura = 160°C. ○ Pontos experimentais.

Fonte: O autor.

- Diferença entre torque máximo e mínimo (DeltaM) [dNm]

O DeltaM, diferença entre os torques máximo e mínimo, é uma propriedade

indicativa do grau de vulcanização da composição. Assim, quanto maior seu valor, maior terá sido o grau de formação das ligações cruzadas. Conforme mostrado na Tabela 17, o DeltaM variou entre 2,05 e 27,29 dNm, ou seja, diferentes graus de reticulação foram obtidos a partir da variação dos fatores analisados.

A partir da análise ANOVA de DeltaM, conforme a Tabela 21, mostra que apenas os termos lineares do teor de enxofre e do teor de acelerador foram considerados estatisticamente significativos. Além disso, observa-se que 99,63% da variação da resposta pode ser explicada por uma combinação dos três fatores, o que torna o modelo proposto um bom previsor para a resposta.

Tabela 21 – Análise de regressão gerada para DeltaM.

Fator	Coefficiente	p-valor
Constante	-9,80767	
(1)[Enxofre] (L)	8,01180	0,04821
[Enxofre](Q)	-0,68658	0,063172
(2) [Acelerador](L)	-1,13278	0,034889
[Acelerador] (Q)	0,15279	0,125270
(3) Tcura (L)	0,13459	0,117791
Tcura (Q)	-0,00042	0,489144
1L . 2L	-0,08942	0,179500
1L . 3L	0,01222	0,152185
2L . 3L	-0,00109	0,684522
R ² (%)	99,63	
R ² _{adj} (%)	99,08	

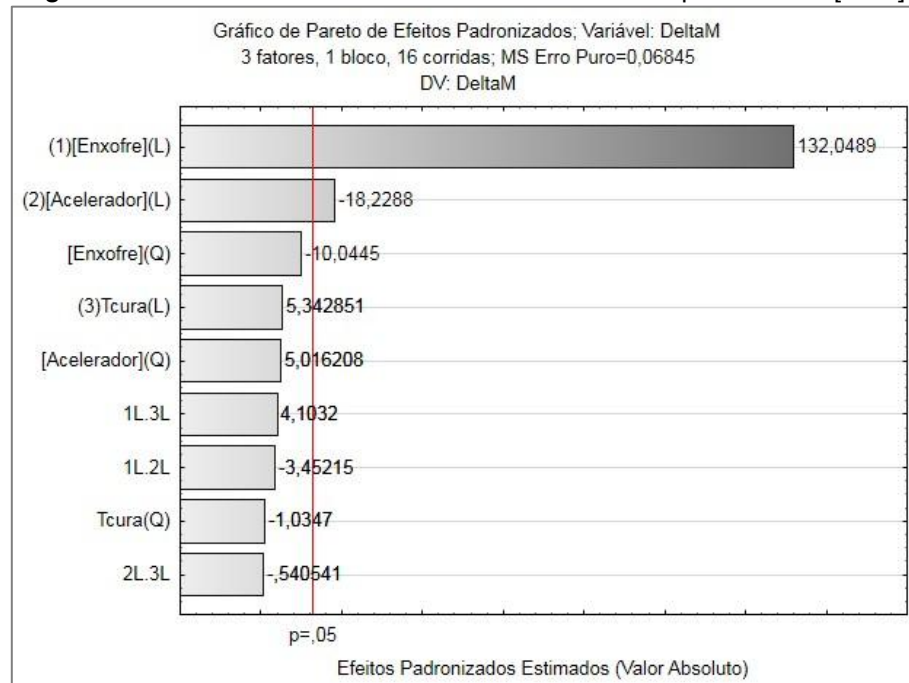
Fonte: O autor.

O diagrama de Pareto para DeltaM, conforme Figura 28, mostra que praticamente apenas o termo linear do teor de enxofre é responsável pelo valor de resposta obtido, influenciando positivamente. Além disso, o termo linear do teor de acelerador foi considerado marginalmente significativo, influenciando negativamente.

A superfície de resposta foi obtida através dos fatores teor de enxofre e teor de acelerador, conforme mostrada na Figura 29, com a temperatura de cura mantida constante a 160°C. Assim como em Mh, uma superfície convexa, quase plana é obtida, indicando que o aumento do teor de enxofre aumenta diretamente DeltaM e indiretamente o grau de reticulação das composições. Assim, valores maiores que 14

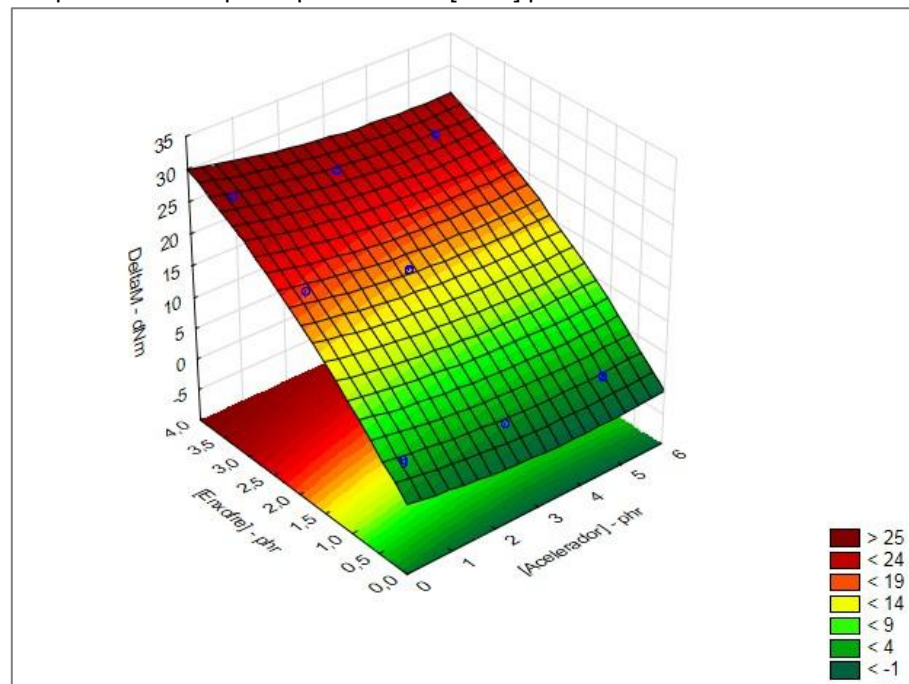
dNm podem ser obtidos, a partir de composições com pelo menos 1,5 phr de enxofre.

Figura 28 – Gráfico de Pareto de Efeitos Padronizados para DeltaM [dNm].



Fonte: O autor.

Figura 29 – Superfície de resposta para DeltaM [dNm] para Tcura = 160°C. ^o Pontos experimentais.

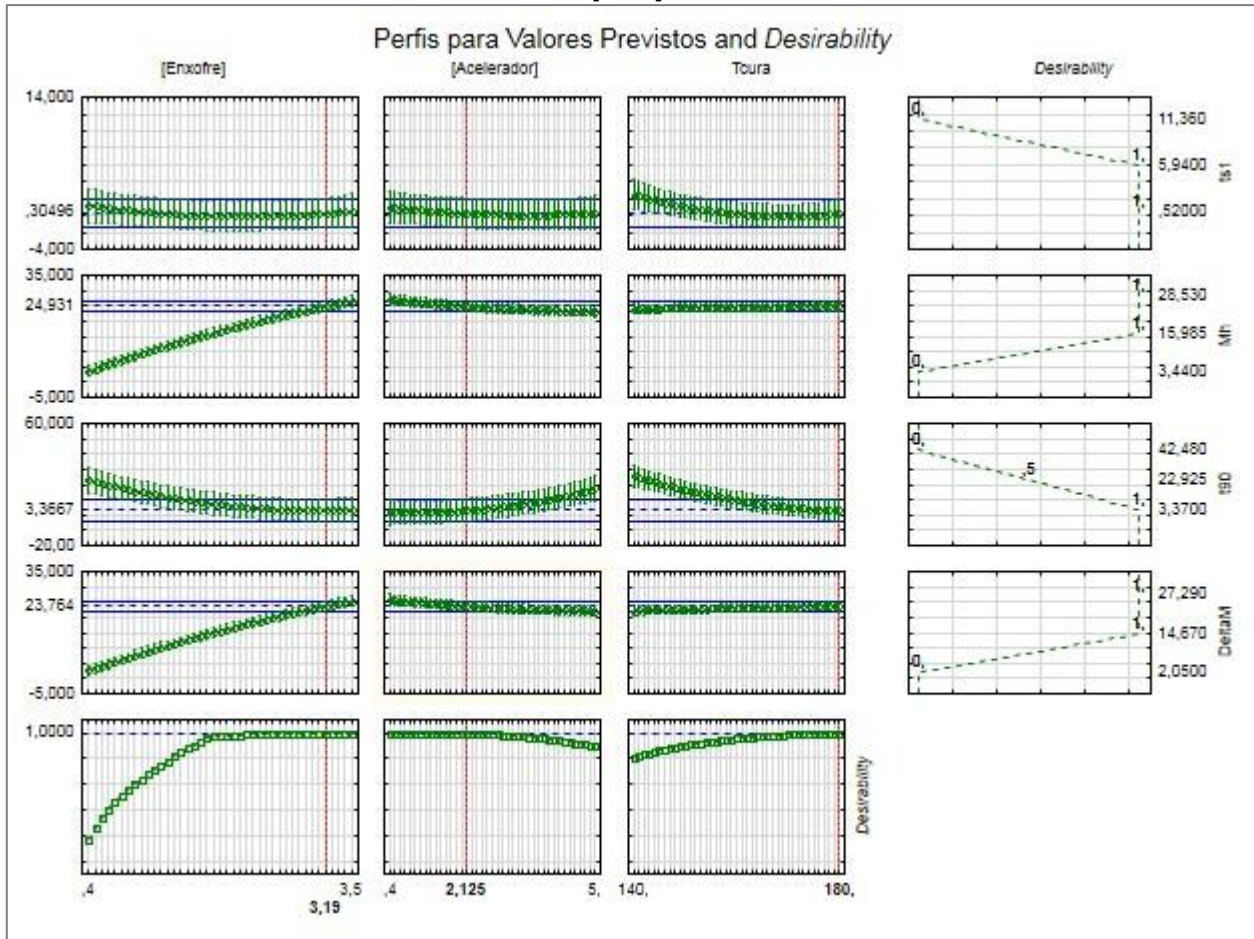


Fonte: O autor.

4.4.2. Obtenção de um conjunto [S], [A], Tcura, a partir de uma faixa desejada de propriedades

A intenção da utilização da ferramenta *desirability* nesta Tese foi fornecer tanto quanto possível: um tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) mínimo; um tempo de pré-cura (t_{s1}) longo; e tanto o torque máximo (Mh) quanto a variação entre torque máximo e mínimo (DeltaM) com maiores valores possíveis, através do sistema de cura e da temperatura combinados. Assim, o valor da função *desirability* para cada variável dependente foi escolhido baseado nas necessidades acima expostas. Todas as variáveis dependentes foram consideradas contendo a mesma importância no sistema, e sendo assim, a função *desirability* assumiu o valor máximo (1,0) para todos os intervalos aceitáveis das variáveis: para t_{s1} o valor 1,0 foi fixado tanto no seu valor mínimo obtido (0,52 min) quanto no valor médio (5,94 min); para t_{90} foi fixado o valor 1,0 para o mínimo obtido (3,37 min) e 0,5 para o valor médio (22,92 min), considerado alto e menos aceitável; para o torque máximo (Mh) o valor *desirability* 1,0 foi fixado tanto para o médio obtido (15,98 dNm) quanto para o máximo (28,5 dNm); e para a diferença entre os torques máximo e mínimo (DeltaM) o valor 1,0 foi fixado para o máximo (27,29 dNm) e médio obtidos (14,67 dNm). Essa seleção de parâmetros pode ser visualizada a direita da Figura 30. O resultado da função *desirability* é um conjunto de gráficos combinando a seleção de intervalos desejados para as quatro funções, e resultando em um conjunto de fatores que fornece tais resultados das propriedades desejadas, conforme mostrados pelas linhas vermelhas da Figura 30, o que significa que usando 3,19 phr de enxofre, 2,125 phr de acelerador e a cura realizada a 180°C, a mistura formada neste caso teria os valores ótimos conforme estabelecidos. Neste caso, a razão [S/A] é igual a 1,50, correspondente a um sistema de cura semieiciente. Essa formulação, foi utilizada como base para os estudos posteriores envolvendo os aceleradores com diferentes estruturas, conforme mostrado no capítulo seguinte desta Tese.

Figura 30 – Função *desirability* e perfis para valores previstos: ts1 [min], t90 [min], Mh [dNm] e DeltaM [dNm].



Fonte: O autor.

4.4.3. Propriedades mecânicas

Os resultados das propriedades mecânicas obtidas estão resumidas na Tabela 22. Pode-se verificar que as mudanças dos três fatores avaliados resultaram em mudanças significativas nas propriedades mecânicas avaliadas.

Legenda das variáveis resposta da Tabela 22:

R. Tração = resistência à tração; M100 = módulo a 100%; A.Ruptura = alongamento na ruptura; Inchamento = densidade de ligações cruzadas por inchamento, Den. Rel. = densidade relativa; Env.R.Tr. = efeito do envelhecimento na resistência à tração; Env.A.Rp. = efeito do envelhecimento no alongamento na ruptura.

Tabela 22 – Resultado das propriedades mecânicas para os fatores avaliados.

Corrida	Código de níveis das variáveis			R.Tração	M100	A.Ruptura	Inchamento	Den. Rel.	Env.R.Tr.	Env. A. Rp.
	[Enxofre]	[Acelerador]	Tcura	MPa	MPa	%	10 ⁻⁴ mol/cm ³	g/cm ³	%	%
1	0,40	0,40	140	3,59	0,5	1031	0,73	0,966	40,7	18,0
2	0,40	0,40	180	3,40	0,6	820	1,36	0,970	46,8	28,2
3	0,40	5,00	140	3,23	0,4	1152	0,78	0,967	66,9	67,1
4	0,40	5,00	180	2,69	0,4	1103	0,58	0,967	48,3	32,7
5	3,50	0,40	140	1,97	1,4	172	7,19	0,986	-2,5	22,8
6	3,50	0,40	180	2,27	1,6	150	1,84	0,988	4,9	12,9
7	3,50	5,00	140	1,91	1,5	146	5,69	0,991	-12,6	30,1
8	3,50	5,00	180	1,97	1,5	145	8,33	0,993	-2,0	8,78
9	0,40	2,70	160	2,77	0,4	1113	8,80	0,966	58,8	54,3
10	3,50	2,70	160	2,34	1,1	274	9,04	0,989	18,0	57,3
11	1,95	0,40	160	2,49	1,2	253	5,38	0,979	18,5	23,5
12	1,95	5,00	160	1,87	1,5	139	5,06	0,981	3,7	-34,3
13	1,95	2,70	140	2,60	1,1	284	4,90	0,982	22,3	27,8
14	1,95	2,70	180	2,54	1,1	251	6,31	0,980	19,3	15,3
15(C)	1,95	2,70	160	2,20	1,1	234	4,70	0,980	10,9	11,0
16(C)	1,95	2,70	160	2,15	1,2	231	5,17	0,980	1,86	9,0

Fonte: O autor.

- Densidade Relativa (Den. Rel.) [g/cm³]

A densidade relativa de uma composição elastomérica é um parâmetro considerado importante, pois fornece uma ideia da constituição, além de permitir a obtenção do custo em termos de volume. (CUNHA, 2012).

Os valores obtidos para as amostras 1 a 16 do planejamento mostram que a densidade variou entre 0,967 e 0,992 g/cm³, uma variação consistente com os diferentes sistemas de cura foram utilizados. Esses valores estão próximos ao observado por Arruda (2015), que comparou uma composição (3,04 phr de acelerador e 1,5 phr de enxofre) utilizando o composto **2A** e obteve o valor médio de 0,991 g/cm³, condizente com os valores também obtidos em composições utilizando aceleradores comerciais.

A análise ANOVA para a densidade relativa, conforme a Tabela 23, mostra que apenas o termo linear do teor de enxofre utilizado contribui significativamente para a resposta. Desse modo, não foram gerados o diagrama de Pareto e a superfície de resposta. O valor de R² mostra que 99,15% da resposta pode ser explicada pelo modelo proposto, em que seus coeficientes são mostrados.

Tabela 23 – Análise de regressão gerada para densidade relativa.

Fator	Coefficiente	p-valor
Constante	1,011665	
(1)[Enxofre] (L)	0,008784	0,00924
[Enxofre](Q)	-0,000416	1,196279
(2) [Acelerador](L)	0,002034	0,091977
[Acelerador] (Q)	-0,000027	0,727615
(3) Tcura (L)	-0,000674	0,195225
Tcura (Q)	0,000002	0,20525
1L . 2L	0,000370	0,085827
1L . 3L	-0,000006	0,463657
2L . 3L	-0,000013	0,181157
R ² (%)	99,15	
R ² _{adj} (%)	97,87	

Fonte: O autor.

- Densidade de ligações cruzadas (Inchamento) [10^{-4} mol/cm³]

As ligações cruzadas contribuem para a insolubilidade das borrachas pós-vulcanização, por impedirem que as moléculas elastoméricas sejam totalmente solvatadas, restringindo a mobilidade das cadeias. Entretanto, devido à sua afinidade com certos solventes, a borracha vulcanizada pode vir a absorver certos líquidos, levando a um aumento do seu volume, ao que se dá o nome de inchamento em solventes (HARWOOD, 1982).

A análise ANOVA para a densidade de ligações cruzadas, mostrada na Tabela 24, revela que, de forma análoga ao verificado pela densidade relativa, apenas o componente linear do teor de enxofre utilizado contribui para a resposta obtida. O valor de R^2 mostra que 73,93% da resposta pode ser explicada pelo modelo proposto, conforme os coeficientes obtidos.

Tabela 24 – Análise de regressão gerada para densidade de ligações cruzadas por inchamento.

Fator	Coeficiente	p-valor
Constante	-121,952	
(1)[Enxofre] (L)	0,126	0,033896
[Enxofre](Q)	0,645	0,085714
(2) [Acelerador](L)	-0,850	0,175054
[Acelerador] (Q)	-0,460	0,053839
(3) Tcura (L)	1,604	0,598911
Tcura (Q)	-0,005	0,063901
1L . 2L	0,194	0,107438
1L . 3L	-0,012	0,198958
2L . 3L	0,019	0,083597
R^2 (%)	73,93	
R^2_{adj} (%)	34,83	

Fonte: O autor.

- Tensão na Ruptura (R. Tração) [MPa]

Este tipo de teste visa submeter um corpo de prova a uma solicitação de tração até a ruptura, obtendo-se a tensão aplicada em função da deformação sofrida. A tensão é obtida pela razão entre a força e a área normalizada da seção transversal do corpo de prova antes do início da deformação. O ensaio produz informações importantes para as

composições de borracha, podendo indicar se as condições de cura estão adequadas ou se a dispersão dos aditivos possui o nível de qualidade adequado (LOVISON *et al.*, 2003).

A análise ANOVA para a tensão na ruptura, mostrada na Tabela 25, mostra que os termos lineares do teor de enxofre e do teor de acelerador adicionados foram significativos para a resposta. O coeficiente de correlação mostra que 92,93% da resposta pode ser explicada por uma combinação dos fatores avaliados, conforme os coeficientes do modelo de regressão.

O diagrama de Pareto da tensão na ruptura, conforme a Figura 31, mostra que o teor de enxofre é o fator mais significativo, quando comparado ao teor de acelerador, em que ambos os fatores apresentam contribuições lineares e negativas à resposta.

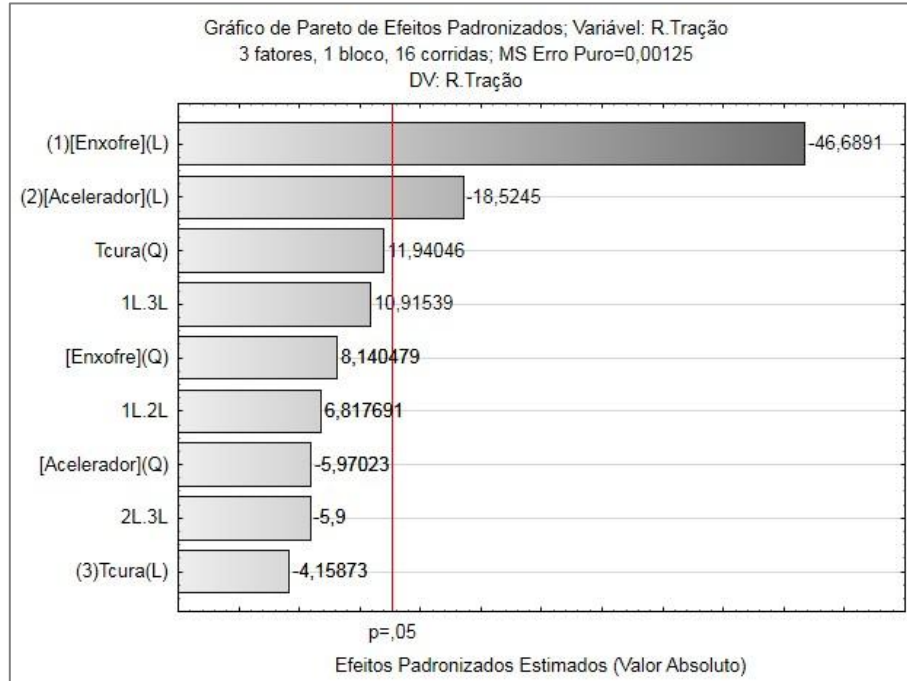
A superfície de resposta gerada para a tensão na ruptura é mostrada na Figura 32, mostrando o comportamento da resposta através dos dois fatores significativos, e mantendo a temperatura de cura em seu valor médio de 160°C. A superfície apresenta um ponto de sela, que não corresponde a um mínimo e nem a um máximo, apenas um ponto de inflexão e não um extremo local. Além disso, verifica-se que a resistência à tração aumenta à medida que ambos os fatores se aproximam de zero, ou seja, composições com resistência à tração acima de 2,4 MPa só são obtidas a partir de teores de enxofre inferiores a 2,0 phr e de acelerador inferior a 3 phr.

Tabela 25 – Análise de regressão para a tensão na ruptura.

Fator	Coeficiente	p-valor
Constante	21,15217	
(1)[Enxofre] (L)	-1,39752	0,013633
[Enxofre](Q)	0,07519	0,077814
(2) [Acelerador](L)	0,25260	0,034433
[Acelerador] (Q)	-0,02457	0,105652
(3) Tcura (L)	-0,21457	0,150228
Tcura (Q)	0,00065	0,053192
1L . 2L	0,02387	0,092716
1L . 3L	0,00439	0,058161
2L . 3L	-0,00160	0,106886
R ² (%)	92,93	
R ² _{adj} (%)	82,33	

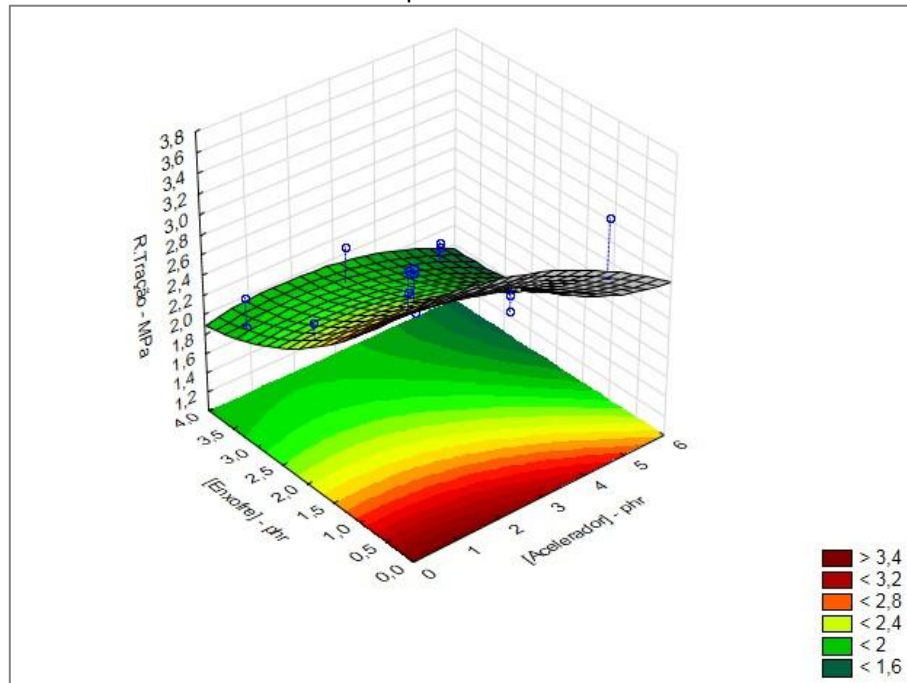
Fonte: O autor.

Figura 31 – Gráfico de Pareto de Efeitos Padronizados para tensão na ruptura [MPa].



Fonte: O autor.

Figura 32 – Superfície de resposta para tensão na ruptura [MPa] para Tcura = 160°C. ○ Pontos experimentais.



Fonte: O autor.

- Módulo a 100% (M100) [MPa]

A análise ANOVA para o módulo a 100%, conforme a Tabela 26, mostra que

apenas o termo linear do teor de enxofre utilizado contribui para a resposta obtida. O coeficiente de correlação obtido de 96,28% mostra que não houve falta de ajuste dos dados e o modelo de regressão proposto é um bom previsor para a resposta.

Tabela 26 – Análise de regressão gerada para o módulo a 100%.

Fator	Coeficiente	p-valor
Constante	-0,988450	
(1)[Enxofre] (L)	0,716699	0,029635
[Enxofre](Q)	-0,127770	0,091414
(2) [Acelerador](L)	-0,134239	0,969033
[Acelerador] (Q)	0,044652	0,11607
(3) Tcura (L)	0,013998	0,410931
Tcura (Q)	-0,00034	0,804731
1L . 2L	0,11837	0,340028
1L . 3L	0,000371	0,725253
2L . 3L	-0,00815	0,374334
R ² (%)	96,28	
R ² _{adj} (%)	90,70	

Fonte: O autor.

- Alongamento na Ruptura (A. Ruptura) [%]

Através da análise ANOVA para o alongamento na ruptura, conforme mostrado na Tabela 27, observa-se que apenas o termo quadrático da temperatura de cura não foi considerado significativo para a resposta. O valor de R² obtido de 99,16% mostra que o modelo de regressão polinomial é um bom previsor para a obtenção da resposta.

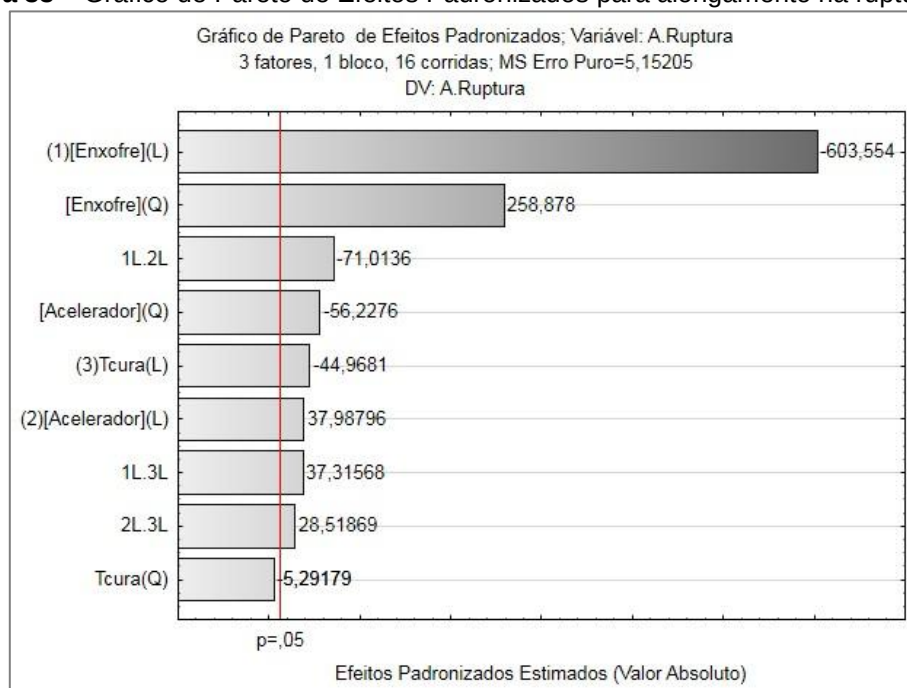
O diagrama de Pareto para o alongamento na ruptura, mostrado na Figura 33, revela que os termos linear e quadrático do teor de enxofre adicionado são os dois fatores mais significativos. O termo linear apresenta contribuição negativa e o quadrático positiva. A contribuição do termo quadrático do teor de acelerador e do termo linear da temperatura de cura aparecem apenas na quarta e quinta posições.

A superfície de resposta foi obtida a partir do teor de enxofre e do teor de acelerador mantendo a temperatura de cura constante a 160°C, conforme a Figura 34, que mostra uma superfície côncava, apresentando um ponto de mínimo. Alongamentos maiores que 300% podem ser observados a partir de composições que utilizem até 2,0 phr de enxofre.

Tabela 27 – Análise de regressão gerada para o alongamento na ruptura.

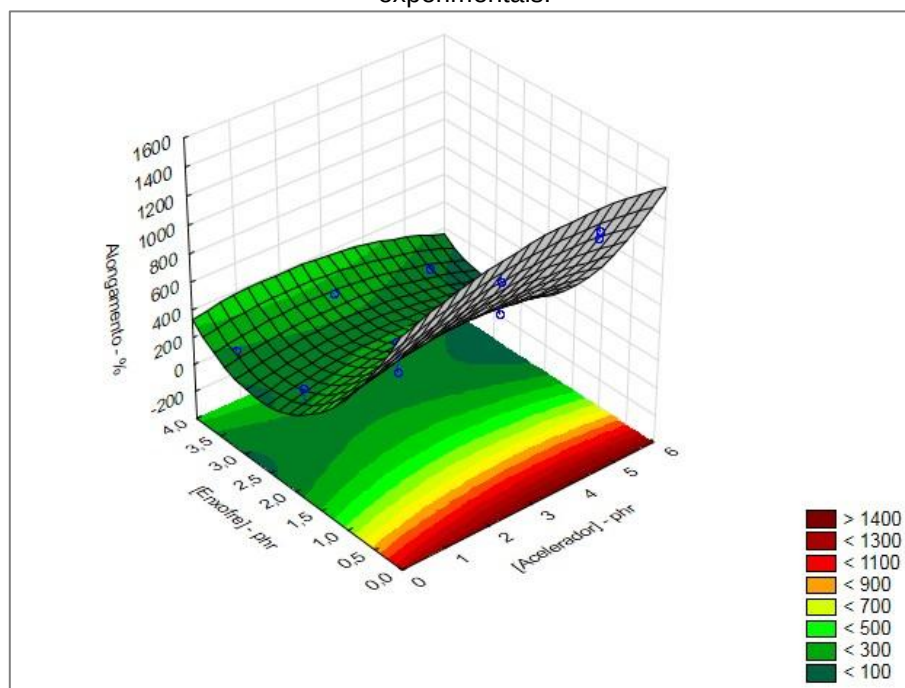
Fator	Coefficiente	p-valor
Constante	1515,551	
(1)[Enxofre] (L)	989,432	0,001055
[Enxofre](Q)	153,519	0,002459
(2) [Acelerador](L)	43,613	0,016755
[Acelerador] (Q)	14,859	0,011321
(3) Tcura (L)	1,080	0,014155
Tcura (Q)	-0,018	0,118901
1L . 2L	-15,959	0,008964
1L . 3L	0,964	0,017056
2L . 3L	0,498	0,022314
R ² (%)	99,16	
R ² _{adj} (%)	97,91	

Fonte: O autor.

Figura 33 – Gráfico de Pareto de Efeitos Padronizados para alongamento na ruptura [%].

Fonte: O autor.

Figura 34 – Superfície de resposta para alongamento na ruptura [%] para $T_{cura} = 160^{\circ}\text{C}$. ○ Pontos experimentais.



Fonte: O autor.

- Resistência ao Envelhecimento (Env. R. Tr.; Env. A. Rp.) [%]

O ensaio de resistência ao envelhecimento foi realizado através do ensaio de tração, obtendo-se as variações das propriedades de tensão e alongamento na ruptura.

A partir da análise ANOVA do envelhecimento da tensão na ruptura, mostrada na Tabela 28, verifica-se que nenhum dos fatores avaliados influenciou na resposta obtida, ou seja, o sistema de cura e a temperatura de vulcanização não impactaram no efeito do envelhecimento sobre a resistência à tração.

Para o efeito do envelhecimento no alongamento na ruptura, a análise ANOVA, conforme a Tabela 29, mostra que apenas não foram considerados relevantes para a resposta obtida: o termo linear do teor de acelerador, o termo quadrático da temperatura de cura e o termo de interação entre o teor de enxofre e a temperatura de cura. O valor de R^2 mostra que 70,41% da variação da resposta pode ser explicado pela combinação dos três fatores, proposta pelo modelo de regressão.

O diagrama de Pareto para o envelhecimento do alongamento na ruptura, conforme a Figura 35, mostra que os fatores mais significativos são os termos quadráticos do teor de enxofre e do teor de acelerador, em que ambos tem influência

negativa. Os demais termos relevantes, se mostraram marginalmente significativos.

A superfície de resposta foi obtida considerando os teores de enxofre e acelerador, mantendo-se a temperatura de cura constante e em seu valor médio de 160°C, conforme a Figura 36. A superfície mostra que um ponto de sela é formado, não sendo possível a obtenção de um extremo local. Pela projeção da curva no plano xy, observa-se que maior efeito do envelhecimento é observado para os teores baixos (<1,0 phr) e elevados (>3,0 phr) de enxofre, e menor efeito do envelhecimento é observado em teores baixos (<1,0) e elevados (>4,0) de acelerador.

Tabela 28 – Análise de regressão gerada para o efeito do envelhecimento na tensão na ruptura.

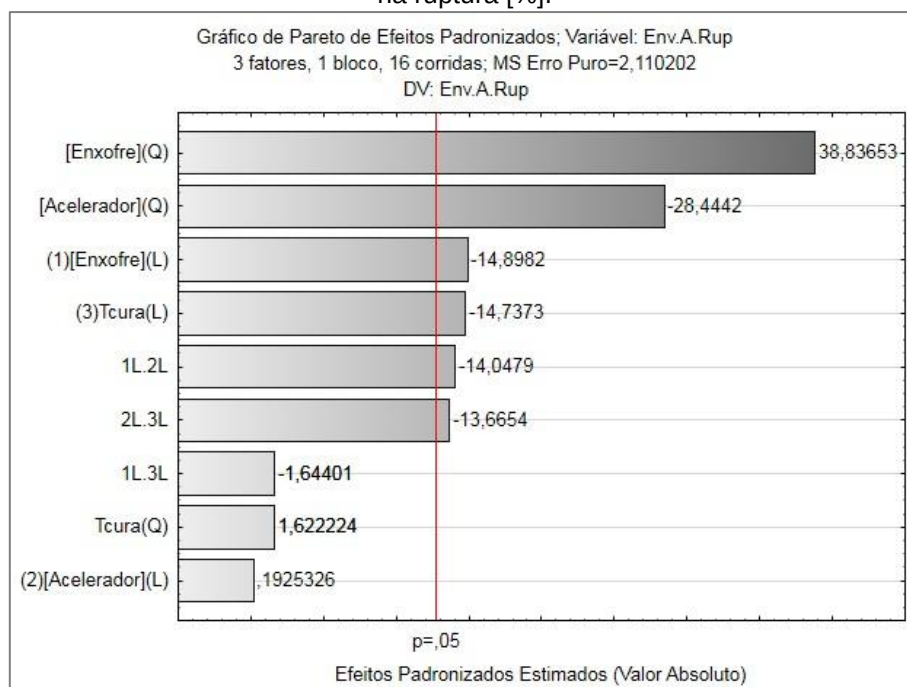
Fator	Coeficiente	p-valor
Constante	93,7113	
(1)[Enxofre] (L)	-55,7034	0,050247
[Enxofre](Q)	6,2429	0,166559
(2) [Acelerador](L)	21,8381	0,925702
[Acelerador] (Q)	-1,7464	0,256672
(3) Tcura (L)	-0,4313	0,953193
Tcura (Q)	0,0011	0,927221
1L . 2L	-1,6240	0,236772
1L . 3L	0,1202	0,346815
2L . 3L	-0,0584	0,445558
R ² (%)	92,65	
R ² _{adj} (%)	81,63	

Fonte: O autor.

Tabela 29 – Análise de regressão gerada para o efeito do envelhecimento no alongamento na ruptura.

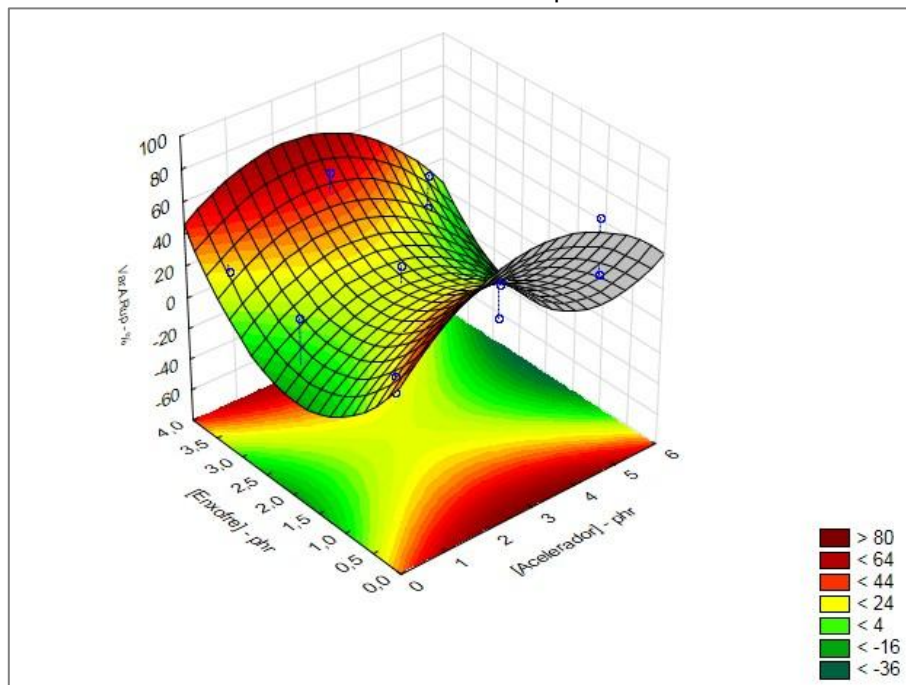
Fator	Coefficiente	p-valor
Constante	108,5210	
(1)[Enxofre] (L)	-52,0930	0,042667
[Enxofre](Q)	14,7394	0,016389
(2) [Acelerador](L)	54,3673	0,878912
[Acelerador] (Q)	-4,8106	0,022372
(3) Tcura (L)	-1,0347	0,043132
Tcura (Q)	0,0036	0,35168
1L . 2L	-2,0204	0,045241
1L . 3L	-0,0272	0,347898
2L . 3L	-0,1526	0,046503
R ² (%)	70,41	
R ² _{adj} (%)	26,05	

Fonte: O autor.

Figura 35 – Gráfico de Pareto de Efeitos Padronizados para o efeito do envelhecimento no alongamento na ruptura [%].

Fonte: O autor.

Figura 36 – Superfície de resposta para o efeito do envelhecimento no alongamento na ruptura [%] para $T_{cura} = 160^{\circ}\text{C}$. $\circ$ Pontos experimentais.



Fonte: O autor.

4.5. CONCLUSÕES PARCIAIS

A partir de um planejamento experimental com dezesseis corridas, foi possível avaliar a influência do sistema de cura e da temperatura de vulcanização nas propriedades reométricas e mecânicas. O teor de enxofre foi o fator mais significativo para a grande maioria das propriedades avaliadas. O teor de acelerador foi um parâmetro importante para o tempo de indução, torque máximo, variação entre torque máximo e mínimo, resistência à tração, alongamento na ruptura e sobre o efeito do envelhecimento no alongamento na ruptura. Em relação à variação na temperatura de cura, esta impactou nos tempos de indução e ótimo de vulcanização, no alongamento na ruptura e em sua variação devido ao envelhecimento. Além da significância dos parâmetros, foi possível a obtenção dos modelos de regressão para o tempo ótimo de vulcanização, o torque máximo, a variação entre o torque máximo e mínimo e resistência à tração. O conjunto de parâmetros: 3,19 phr de enxofre; 2,125 phr de acelerador e vulcanização a 180°C, foi escolhido pela função *desirability* a partir dos intervalos de interesse das propriedades reométricas. Tal formulação será utilizada como base para os estudos dos aceleradores contendo diferentes contra-íons no capítulo seguinte desta Tese.

5 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ACELERADORA DE COMPLEXOS DITIOCARBIMATOS DE ZINCO COM DIFERENTES CONTRA-ÍONS

5.1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

5.1.1. Mecanismos de vulcanização de complexos ditiocarbamatos

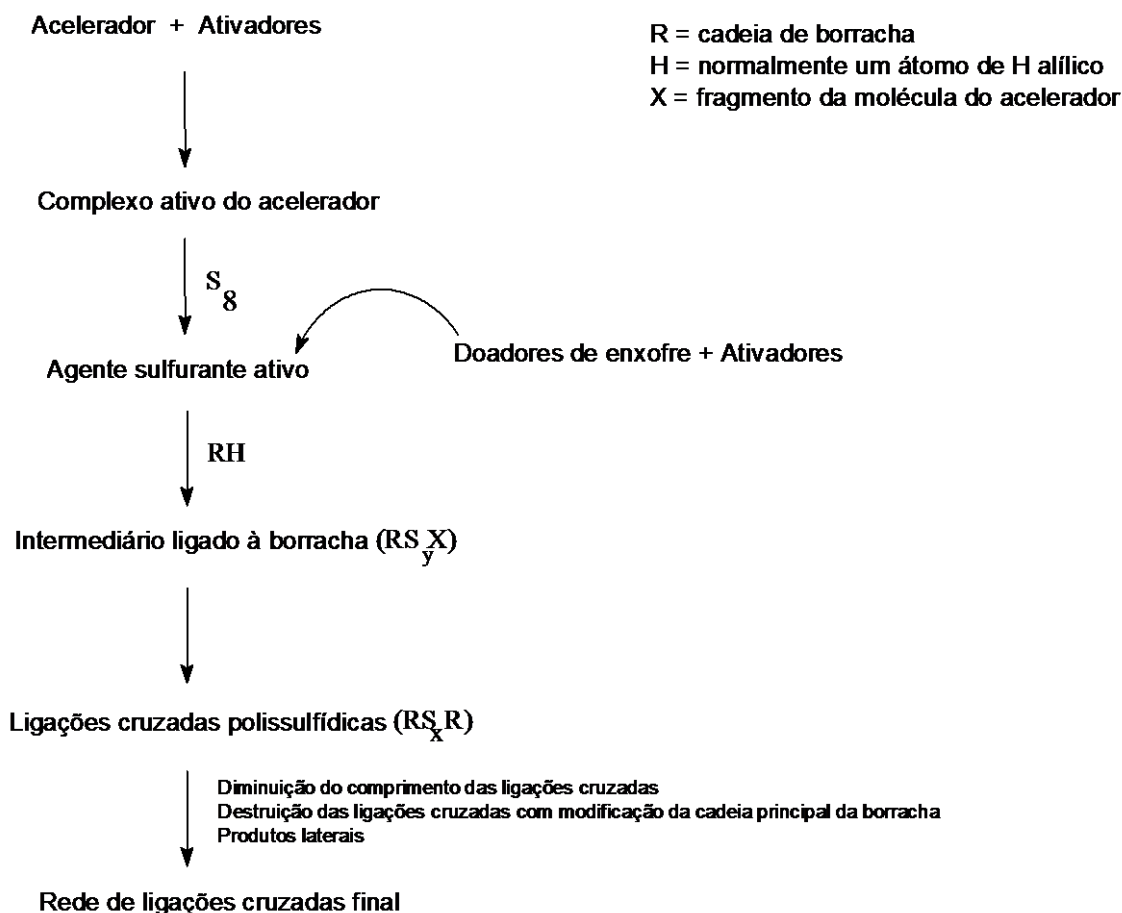
A cinética de vulcanização de complexos de zinco ainda é um assunto pouco elucidado do ponto de vista químico, porém sabe-se que a vulcanização com enxofre e acelerador é uma reação autocatalítica com ordem superior a 1 com perfis de taxa reacionais do tipo sigmoidais, e de forma específica complexos de zinco atuam na coordenação de grupamentos polissulfídicos com as ligações alílicas das moléculas de elastômero (AKIBA; HASHIM, 1997). De fato, o estudo de mecanismos de vulcanização por enxofre com aceleradores é um assunto controverso e complicado, o que pode ser explicado por três razões principais (NIEUWENHUIZEN *et al.*, 1997):

- A necessidade da aplicação de modelos diretamente aplicados à borracha a nível molecular, ou então, da busca por constituintes isolados formadores da reticulação, o que leva tempo e exige a aplicação de técnicas muitas vezes não triviais e baratas, tais como, MAS (espectroscopia de massa), ^{13}C RMN (ressonância magnética nuclear de carbono), FTIR (espectroscopia por infravermelho), FTRaman (espectroscopia Raman) e HPLC (cromatografia líquida);
- A complexidade das reações químicas envolvidas no processo de cura envolve reações na superfície dos óxidos metálicos, na química de coordenação de dialquilditiocarbamatos de zinco, do enxofre e de compostos organosulfurados;
- A simultaneidade das reações envolvidas, em que cada componente têm influência direta na reatividade do outro, além de aspectos físico-químicos tais como, a dispersão e a solubilidade dos aditivos na matriz elastomérica.

O sistema mais simples de vulcanização com ausência de aceleradores é complexo, induzido termicamente, havendo ocorrência de reações de radicais livres em cadeia, com reações laterais de natureza iônica. Um esquema geral da rota das reações de vulcanização é mostrada na Figura 37. Há divergência em afirmar se a ruptura do anel de enxofre (S_8) ocorre através de fissão via radical livre ou iônica

(COSTA, 2003; APREM *et al.*, 2005). Em contrapartida, o desenvolvimento de aceleradores orgânicos e ativadores reduz a complexidade das redes tridimensionais resultantes (COSTA, 2003).

Figura 37 – Mecanismo geral de vulcanização.



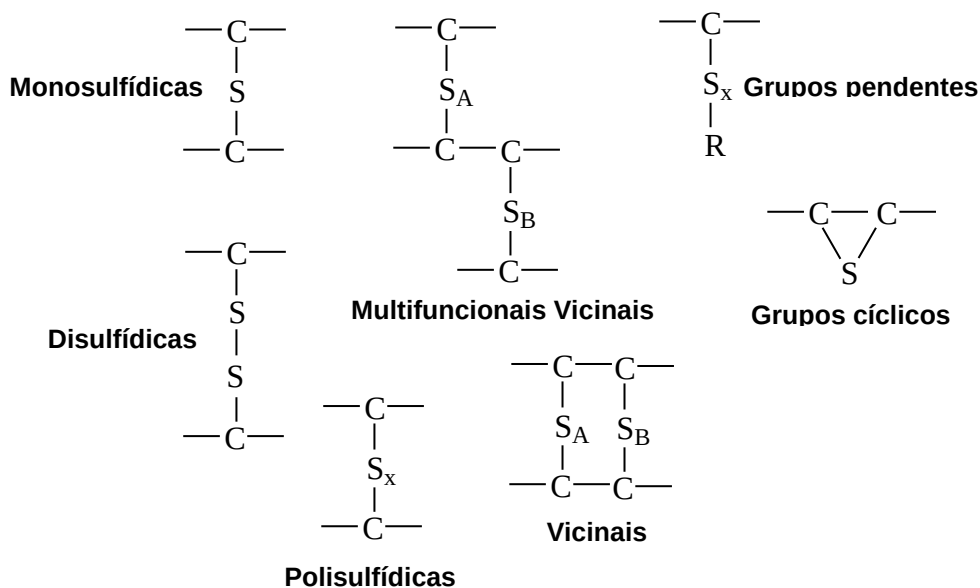
Fonte: COSTA, 2003.

O entendimento da tecnologia de formação de ligações cruzadas iniciou com estudos promovidos nos anos 40, e se estendeu até o fim dos anos 70, em que o conhecimento geral atingiu um nível aceitável e condizente ao mostrado na Figura 38. Inicialmente, os ingredientes de cura reagem com enxofre formando ingredientes sulfurantes ativos, em que estes reagem com a cadeias do polímero, gerando um precursor de ligação cruzada. De forma subsequente, tais precursores dão origem às ligações cruzadas, que contém, inicialmente um número considerável de átomos de enxofre em estrutura de ponte, de modo que tais grupamentos podem vir a sofrer reações laterais de encurtamento via degradação oxidativa ou por modificação química

(NIEUWENHUIZEN, 2001).

Três fatores influenciam diretamente na eficiência da vulcanização com enxofre e, conseqüentemente nas propriedades físicas: a estrutura química da borracha, a massa molar e a conformação das cadeias. Tal processo envolvendo elastômeros diênicos podem resultar em ligações mono-, di- ou polisulfídicas, além da formação de grupamentos pendent e cíclicos, conforme mostrados na Figura 38, cuja distribuição e densidade de tais ligações formadas são diretamente impactadas pelo tipo de acelerador, razão acelerador/enxofre, temperatura e tempo.

Figura 38 – Estruturas gerais de ligações sulfídicas geradas por vulcanização.

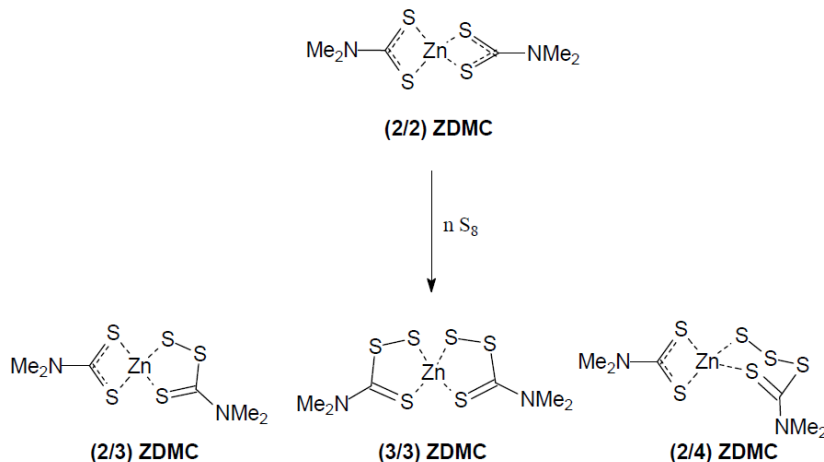


Fonte: Aprem *et al.*, 2005.

Duas características essenciais direcionam a química de degradação dos alquilditiocarbamatos de zinco: a primeira se refere à tendência do zinco em se comportar como um ácido de Lewis, ou seja, de se coordenar a cinco ao invés de quatro átomos; e a segunda que diz respeito à polarização das ligações zinco-enxofre, fazendo com que os átomos de enxofre apresentem caráter nucleofílico. Esta última em particular, é a principal responsável pelas rápidas reações de coordenação entre ditiocarbamatos e ácidos graxos, tais como, o ácido esteárico (NIEUWENHUIZEN *et al.*, 1997). Uma consequência fundamental de tais fatores para o mecanismo de vulcanização de ditiocarbamatos de zinco, consiste na formação de complexos ricos em enxofre, os politiocarbamatos, devido à inserção do S_8 , para formação do agente

sulfurante ativo. De forma específica, para o ZDMC, tal inserção pode ocorrer de forma simétrica (3/3) ou não (2/3) e (2/4), sendo mais estável a inserção não simétrica, conforme mostrado na Figura 39 (CUNHA, 2012).

Figura 39 – Modos de inserção do enxofre para o ZDMC.



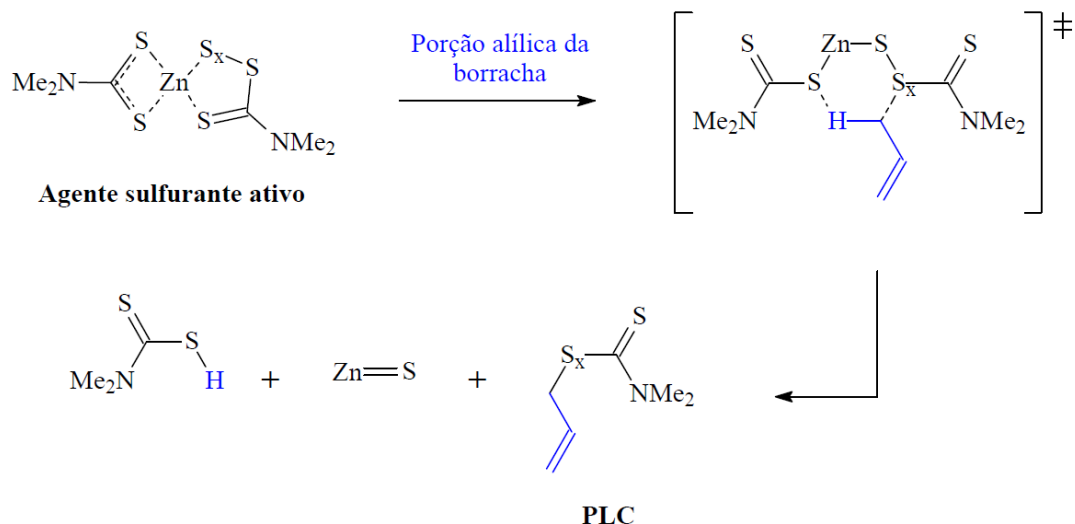
Fonte: Cunha, 2012.

É razoável que complexos politiocarbamatos sejam altamente reativos, e portanto sensíveis à existência de moléculas capazes de receber átomos de enxofre, tais como, as cadeias diênicas elastoméricas, o que explica o porquê tais compostos nunca tenham sido observados em solução ou no estado sólido. Subsequentemente, a inserção de enxofre entre as cadeias alílicas pode ser explicada por dois mecanismos principais descritos na literatura: formação de precursores de ligações cruzadas (via clássica); ou pela transformação de politióis em ligações cruzadas (via não clássica) (CUNHA, 2012).

O mecanismo via formação de precursores de ligações cruzadas, consiste inicialmente na reação via radical livre entre a fração rica em enxofre do acelerador e a cadeia elastomérica contendo a fração alílica, conforme mostra a Figura 40, para o ZDMC (dimetilditiocarbamato de zinco). O precursor é uma cadeia contendo: um ou mais átomos de enxofre, a molécula polimérica com substituição anexa à posição alílica, terminada por uma fração do acelerador. Subsequentemente tais precursores dão origem às ligações cruzadas iniciais, conforme mostrado na Figura 41, o que pode ocorrer tanto por desproporcionamento, em que dois precursores resultam em uma ligação cruzada e uma espécie de acelerador, ou por substituição alílica, na qual um

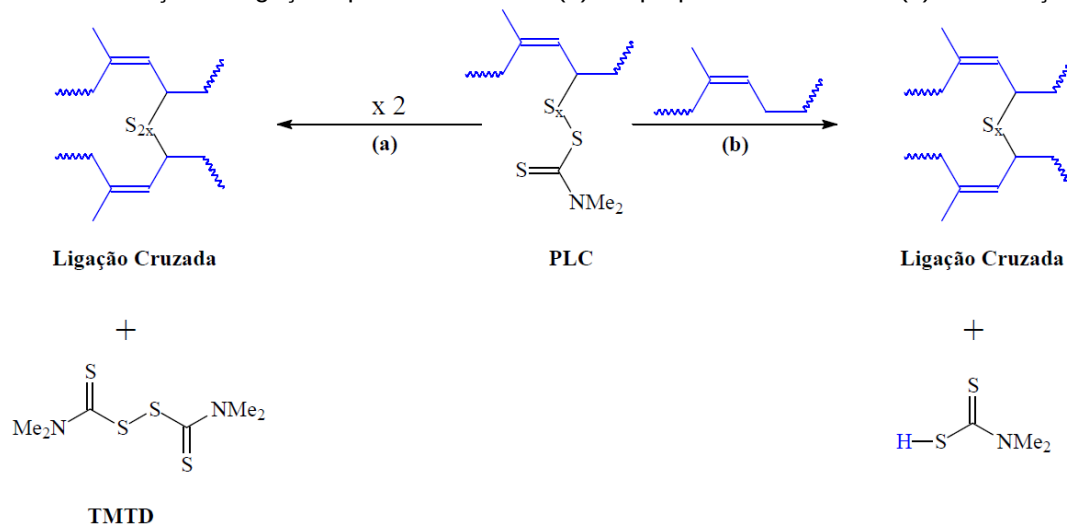
precursor reage com uma segunda molécula de polímero. O mecanismo via desproporcionamento é considerado a rota primária para a formação das ligações cruzadas (NIEUWENHUIZEN, 2001).

Figura 40 – Reação de formação do precursor de ligação cruzada para o ZDMC.



Fonte: Cunha, 2012.

Figura 41 – Formação de ligações para o ZDMC via (a) desproporcionamento ou (b) substituição alílica.

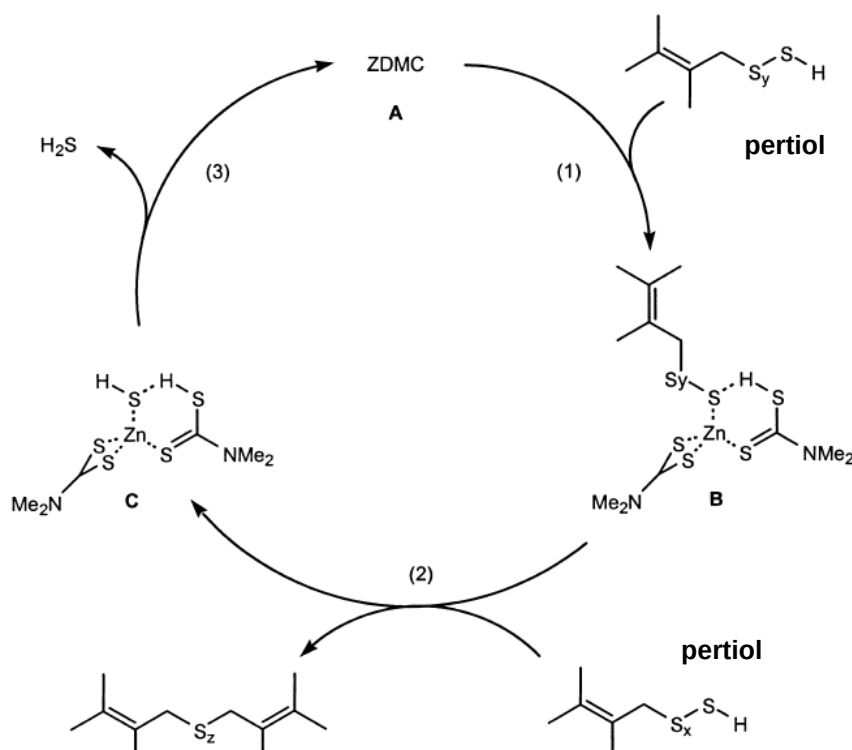


Fonte: Cunha, 2012.

Segundo estudos anteriores, ZDMC, enxofre e borracha reagem a elevadas temperaturas formando precursores de ligações cruzadas não clássicos, os pertióis. O mecanismo de formação das ligações cruzadas é mostrado conforme o ciclo da Figura 42. No primeiro estágio do ciclo, o pertiol se combina ao ZDMC, formando um

intermediário B, que se torna mais nucleofílico devido ao enfraquecimento da ligação S-H como resultado da interação em um dos ligantes do ditiocarbamato. O intermediário B reage no estágio 2 com mais uma molécula de pertiol, resultando em uma ligação cruzada em um novo intermediário C que apresenta H_2S coordenado ao zinco, posteriormente liberado, o que completa o ciclo (NIEUWENHUIZEN, 2001).

Figura 42 – Formação de ligações para o ZDMC via métatese do pertiol.



Fonte: Nieuwenhuizen, 2001.

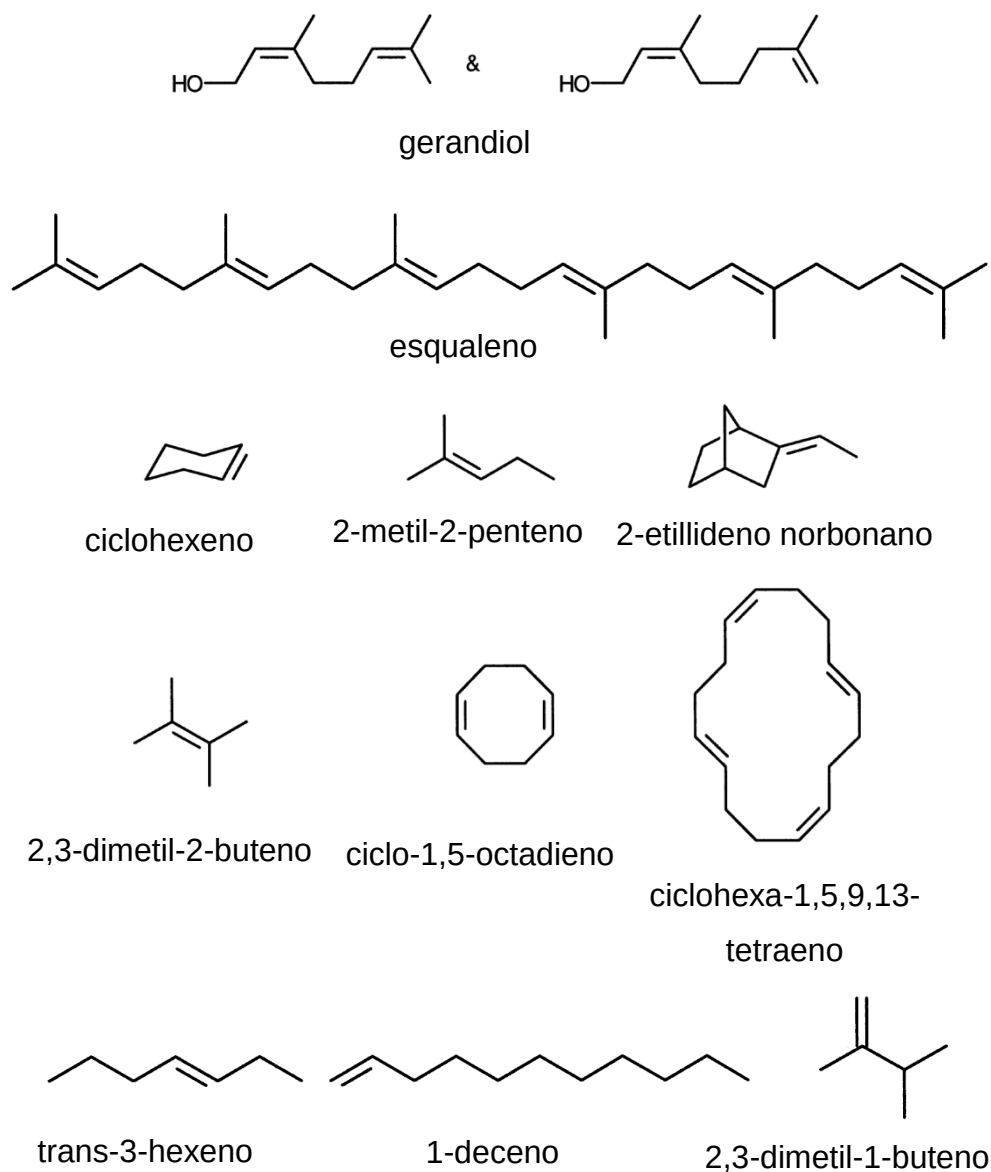
5.1.2. Mecanismo de vulcanização de complexos ditiocarbimatos

Há uma dificuldade inerente do estudo de mecanismos elastoméricos, pois a matriz de borracha não se solubiliza, impossibilitando seu uso por padrões químicos e por técnicas espectroscópicas comumente utilizadas, tais como, infravermelho ou ressonância magnética nuclear (NIEUWENHUIZEN, 2001). O mecanismo de vulcanização de composto modelo (MCV) é uma técnica amplamente empregada com boa concordância com os sistemas reais elastoméricos, além da facilidade de análise. O primeiro composto utilizado para simulação da vulcanização por enxofre com acelerador tiuram, foi o geraniol, que é considerado um dímero do isopreno com

terminal hidroxila, que também é comparável ao 2-metil-2-penteno, mas possui a desvantagem de conter a hidroxila que não é encontrada no elastômero. Outros exemplos de compostos utilizados em MCV são mostrados na Figura 43. Uma desvantagem da utilização de compostos de baixa massa molar, está na grande quantidade de grupos terminais, apresentando diferenças nas reatividades de tais grupos, o que pode ser parcialmente contornado pelo uso de compostos modelo de cadeias maiores. (CUNHA, 2012).

No trabalho realizado por Cunha (2012), estudou-se a vulcanização via MCV usando o esqualeno como composto modelo e o complexo bis(4-metilfenilsulfonilditiocarbimato)zincato (II) de tetrabutylamônio, chamado comumente de ZNIBU, como acelerador. Amostras de composições vulcanizadoras do ZNIBU, TBBS e misturas binárias equimolares foram analisadas por um HPLC contendo um detector UV, e por um HPLC com um espectômetro de massas, em que as mesmas foram coletadas entre 0 e 60 min a 150°C.

A análise cromatográfica da vulcanização do ZNIBU com esqualeno apresentou quatro picos característicos do acelerador, um pico para o enxofre, um para as ligações cruzadas sulfídicas e um para o esqualeno. Ao avaliar os cromatogramas para diferentes tempos reacionais, constatou-se que houve o aparecimento dos picos correspondentes às ligações cruzadas e desaparecimento do pico correspondente ao enxofre, que é consumido durante a reação (CUNHA, 2012).

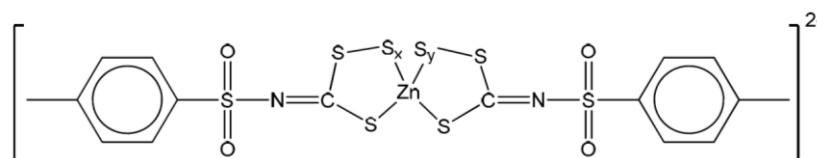
Figura 43 – Compostos modelo utilizados nos estudos de mecanismos de vulcanização.

Fonte: Nieuwenhuizen *et al.*, 1997.

A análise de espectroscopia de massas mostrou que há adição de pelo menos seis átomos de enxofre à cadeia do ZNIBU, que indica a formação dos agentes sulfurantes ativos ou sulfonilpolitiocarbimatos, conforme a Figura 44, que apresentam maior estabilidade do que os agentes sulfurantes ativos gerados pela vulcanização dos ditiocarbamatos. Tal estabilidade ajuda a explicar o porquê dos tempos de vulcanização de complexos ditiocarbimatos serem superiores aos ditiocarbamatos, o que se deve também ao fato de que, os primeiros serem diânions e os segundos monoânions, e

consequentemente a dupla carga dos ditiocarbimatos resulta em uma complexação dos átomos de enxofre com o zinco mais forte e mais estável (CUNHA, 2012).

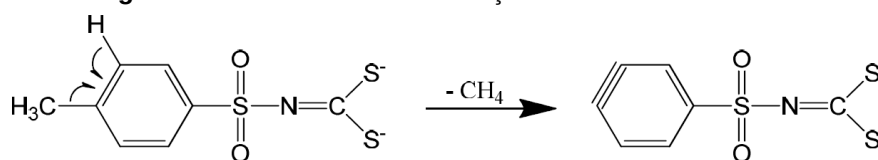
Figura 44 – Agente sulfurante ativo obtido a partir do ZNIBU.



Fonte: Cunha, 2012.

Além da inserção dos átomos de enxofre na cadeia do acelerador, o autor também reporta a existência de pico característico, em 50 min de vulcanização, da formação de benzino devido à saída de um grupo metano da molécula, cuja estrutura resultante é mostrada na Figura 45 (CUNHA, 2012).

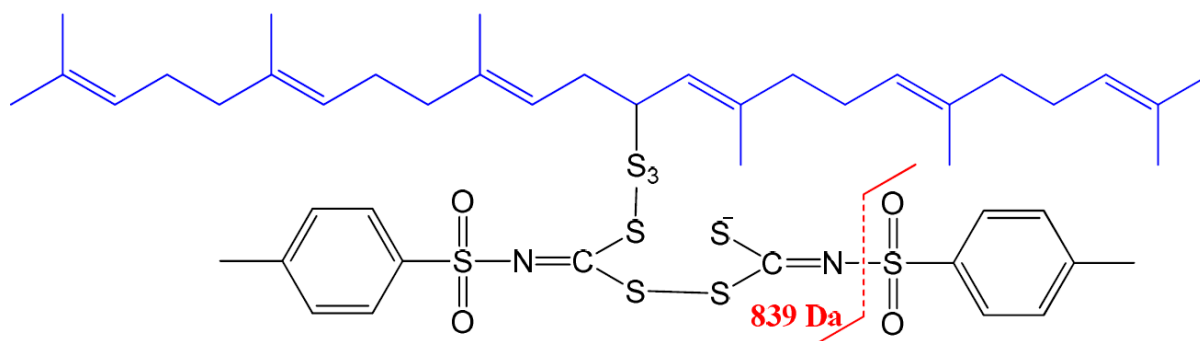
Figura 45 – Mecanismo de formação do benzino no ZNIBU.



Fonte: Cunha, 2012.

A partir da reação do precursor de ligação cruzada com esqualeno, a análise do espectro apresentou pico característico, em 5,95 min de vulcanização, da cisão homolítica da ligação enxofre-nitrogênio resultando na formação da benzenossulfonamida, formando o precursor de ligação cruzada sugerido na Figura 46.

Figura 46 – Estrutura do precursor de ligação cruzada obtido a partir do ZNIBU.



Fonte: Cunha, 2012.

5.1.3. Avaliação das interações entre sistemas de cura por análise térmica

Em Kok (1985) são reportados estudos envolvendo possíveis interações entre ingredientes geralmente utilizados em sistemas de vulcanização através de análise de DSC, usando atmosfera inerte (N_2) e taxa de aquecimento de $20^\circ C/min$. Os termogramas do enxofre, do acelerador tipo sulfenamida (CBS), ácido esteárico e óxido de zinco e suas combinações são apresentados e seus respectivos picos avaliados de forma comparativa. Para o acelerador CBS o termograma isolado mostra um pico de decomposição endotérmico entre 97 e $103^\circ C$ com calor de fusão de $92,5 J/g$. O termograma do enxofre isolado mostrou três eventos endotérmicos, cujas temperaturas e suas respectivas entalpias são mostrados:

- Quebra da estrutura rômica para monoclinica – $113^\circ C$, $9,6 J/g$;
- Quebra da estrutura monoclinica – $125^\circ C$, $47,0 J/g$;
- Transição Lambda (segunda ordem) – $175^\circ C$, $10,5 J/g$.

O termograma obtido pela combinação da mistura de CBS e enxofre, com razão $[A]/[S]$ igual a $0,5$, revelou que a presença do enxofre reduziu a temperatura de decomposição do CBS em $20^\circ C$, o que indica que há reação química entre os dois componentes.

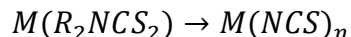
Outros estudos térmicos envolvendo complexos ditiocarbamatos são recorrentes na literatura. Onwudine e Ajibade (2011) reportaram a síntese e estudos térmicos de complexos de zinco, cádmio e mercúrio contendo o ligante *N*-metil-*N*-fenilditiocarbamato. A decomposição dos complexos se inicia acima de $210^\circ C$ e apresenta dois estágios de degradação, em que o primeiro gera os respectivos sulfetos metálicos que posteriormente são oxidados formando óxidos. Além disso, os compostos apresentam fração orgânica entre 65 e 70% .

Shumane e colaboradores (2001) realizaram um estudo da estabilidade térmica e da reação do composto dimetilditiocarbamato de dimetilamônio com ingredientes de cura, tais como: TMTD, ZnO , ZDMC e enxofre. A análise de DSC da mistura do ditiocarbamato com enxofre não mostrou eventos térmicos associados à interação de ambos, e a análise de DSC mostrou que não houve evidência de produtos estáveis resultantes da reação entre os compostos. Além das combinações realizadas, o

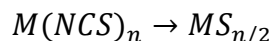
composto foi submetido a análise termogravimétrica a diferentes taxas de aquecimento, o que resultou nas respectivas energias de ativação do processo, em que pôde-se verificar que não houve aumento de inclinação, o que indica que a perda de massa ocorre em um processo simples, ou seja, os autores verificam que o composto ditiocarbamato atua como acelerador de vulcanização *per se*, e não produtos da sua decomposição térmica.

Segundo Ondrusova *et al.* (2002), o mecanismo de decomposição de ditiocarbamatos metálicos se dá geralmente abaixo de 200°C, seguindo as seguintes etapas:

- Decomposição do ditiocarbamato a tiocianato:



- Decomposição do tiocianato a sulfeto:



- Oxidação do sulfeto metálico a óxido metálico ou volatilização do sulfeto metálico:



Os mesmos autores realizaram a análise comparativa via DSC de cinco complexos contendo o radical *N*-etil-*N*-fenilditiocarbamato, variando o metal ligante (Zn, Co, Ni, Cu e Pb) entre 150 e 250°C. Os resultados mostraram que apenas os complexos de Zn, Co e Pb apresentaram picos de fusão, enquanto nos demais, a fusão foi acompanhada de decomposição térmica. Além disso, os estudos cinéticos mostraram que os complexos promoveram redução da ordem de reação de vulcanização, e dentre as constantes de taxa de degradação, o complexo de zinco foi o que apresentou menor valor (ONDRUSOVA *et al.*, 2002).

5.2. MATERIAIS E MÉTODOS

5.2.1. Materiais e Equipamentos

Os materiais utilizados nesta etapa incluem praticamente os mesmos materiais utilizados no capítulo anterior, com exceção dos diferentes aceleradores utilizados separadamente, sendo eles:

- Borracha nitrílica em fardo cedida pela Nitriflex com as seguintes especificações: NBR726; Teor de acrilonitrila de 27-29%, viscosidade Mooney ML (1+4 a 100°C): 52-64, teor de umidade (%): 0,0 – 0,7, teor de cinzas (%): 0,0 -1,0. Data de recebimento: 24/04/2017;

- Ácido Esteárico P.A. (cedido pela Teadit);
- Enxofre P.A. (Vetec);
- Óxido de zinco P.A. (Uniroyal);
- Bis(metilsulfonilditiocarbimato)zincato (II) de tetrabutylamônio (**1A**);
- Bis(fenilsulfonilditiocarbimato)zincato (II) de tetrabutylamônio (**2A**);
- Bis(4-metilfenilsulfonilditiocarbimato)zincato (II) de tetrabutylamônio (**3A**);
- Bis(metilsulfonilditiocarbimato)zincato (II) de tetrafenilfosfônio (**1B**);
- Bis(fenilsulfonilditiocarbimato)zincato (II) de tetrafenilfosfônio (**2B**);
- Bis(4-metilfenilsulfonilditiocarbimato)zincato (II) de tetrafenilfosfônio (**3B**);
- Bis(metilsulfonilditiocarbimato)zincato (II) de cetiltrimetilamônio (**1C**);
- Bis(fenilsulfonilditiocarbimato)zincato (II) de cetiltrimetilamônio (**2C**);
- Bis(4-metilfenilsulfonilditiocarbimato)zincato (II) de cetiltrimetilamônio (**3C**);

Para a confecção das misturas e respectivos corpos de prova para os ensaios mecânicos foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Misturador de rolos LRMS com aquecimento a óleo e recirculação à água (Lab Tech Engineering) – Laboratório de Tecnologia (IMA/UFRJ);
- Reômetro de disco oscilatório RPA 2000 (Alpha Technologies) – Laboratório de Apoio Tecnológico/Caracterização (IMA/UFRJ);
- Prensa hidráulica MA 098 (CARVER) – Laboratório de Compostos de Borracha (IMA/UFRJ);

- Prensa hidráulica de corte (Schulz) – Laboratório de Apoio Tecnológico/Caracterização (IMA/UFRJ);
- Estufa com circulação forçada de ar R19 (Fabbe Primar) – Laboratório de Compostos de Borracha (IMA/UFRJ);
- Durômetro Shore Tipo A2 (The Shore Instrument and MFG Co. Inc.) – Laboratório de Apoio Tecnológico/Caracterização (IMA/UFRJ);
- Paquímetro digital, com precisão de 0,01 mm (Digital King Tools) – Laboratório de Compostos de Borracha (IMA/UFRJ);
- Micrômetro Peacock Upright Dial Gauge L-468, com sensibilidade de 0,01 mm (Lux Scientific Instrument) – Laboratório de Apoio Tecnológico/Caracterização (IMA/UFRJ);
- Balança Analítica AG-200, sensibilidade 0,0001g (Gehaka) – Laboratório de Reciclagem (IMA/UFRJ);
- Máquina de Ensaio Universal EMIC. Modelo: DL3000 – Laboratório de Compostos de Borracha (IMA/UFRJ);
- Cunho para teste de rasgamento ASTM D624 Modelo C série 101108 – Laboratório de Compostos de Borracha (IMA/UFRJ);
- Cunho para teste de tração DIN 53504 (Parabor) – Laboratório de Compostos de Borracha (IMA/UFRJ).

Para as análises térmicas foram utilizados os seguintes equipamentos:

- TG NETZSCH STA 409 PC/PG – Laboratório de Materiais Poliméricos (LAMAP/INT);
- NETZSCH DSC 204F1 Phoenix – Laboratório de Misturas Poliméricas e Compósitos Condutivos (IMA/UFRJ).

5.2.2. Métodos

5.2.2.1. Planejamento experimental e análise estatística

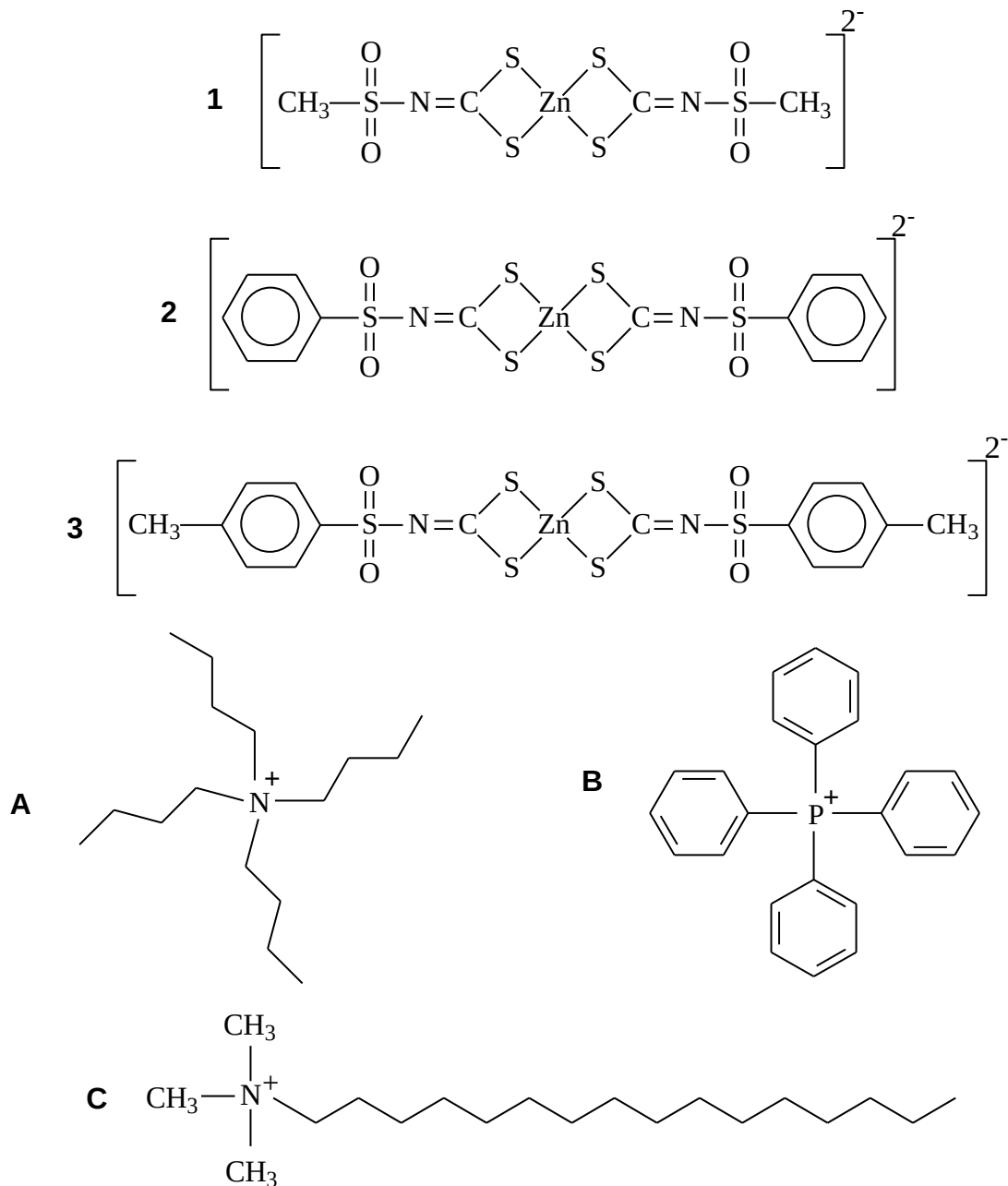
A escolha dos diferentes radicais aniônicos e contra-íons levou em conta, tanto a disponibilidade das sulfonamidas comercialmente obtidas, dos contra-íons já utilizados em trabalhos anteriores (tetrabutilamônio e tetrafenilfosfônio) e do

cetiltrimetilamônio, contra-íon utilizado na síntese dos novos complexos aqui sintetizados.

A metodologia aqui utilizada para os símbolos de cada um dos ditiocarbimatos seguiu a lógica crescente. De fato, numerais **1** a **3** foram designados para identificar os radicais aniônicos, ou seja, **1** para a metila, como menor radical, **2** para a fenila como radical intermediário, e **3** para a benzila como maior radical. Além dos ânions estarem demarcados na simbologia aqui proposta, os cátions ou contra-íons, também seguiram a lógica crescente, não em número de carbonos dos seus átomos, mas o volume molecular teórico que ocupam, considerando a facilidade de difusão dentre as cadeias da borracha e/ou o grau de polaridade obtido, ou seja, letras **A** a **C** foram designadas para identificar os contra-ions, do menor para o maior: **A** para o tetrabutilamônio; **B** para o tetrafenilfosfônio e **C** para o cetiltrimetilamônio. A Figura 47 mostra um esquema geral de identificação das estruturas dos ânions e cátions dos complexos de zinco avaliados.

O software *Statistica* 10 (Statsoft) foi novamente utilizado para elaboração do planejamento experimental a ser realizado e para análise estatística dos dados obtidos nesta etapa de estudo dos aceleradores. Com o objetivo de se conhecer, a influência das variáveis de entrada frente às variáveis dependentes avaliadas, assim como a obtenção do grau de significância dos parâmetros avaliados, optou-se pelo Planejamento Fatorial Completo com dois fatores e três níveis, com mínimo de 9 corridas, em que foram adicionadas duas réplicas para cada composto, resultando em 27 corridas, conforme mostrado na Tabela 30. Esse tipo de planejamento é útil quando se está interessado em detectar a curvatura na função resposta (CALADO; MONTGOMERY, 2003). Por se tratarem de variáveis qualitativas, os fatores estudados foram mantidos na forma escalonada no *Statistica* 10, que não permite a utilização de variáveis em formato de texto em suas matrizes de planejamento, ou seja, os níveis **-1**, **0** e **1** são correspondentes tanto para os níveis da variável ânion (**1**, **2** e **3**), quanto para os níveis da variável cátion (**A**, **B** e **C**), respectivamente.

Figura 47 – Identificação das estruturas dos ânions e cátions dos complexos de zinco avaliados.



Fonte: O autor.

As variáveis de resposta (dependentes) escolhidas nesta etapa levaram em consideração a necessidade de se verificar a influência da mudança de cátions e ânions dos complexos ditiocarbimatos de zinco tanto nas propriedades reométricas quanto mecânicas. Assim, as variáveis dependentes foram:

- M_L (torque mínimo), M_h , t_{s1} , t_{90} e ΔM , (definidos no item 4.2.2.3) obtidas a partir da ASTM D2084;

- Dureza: obtida em durômetro Shore A, de acordo com a norma utilizada para este tipo de ensaio (ASTM D 2240-05). Foram formados conjuntos contendo três corpos de prova de rasgamento sobrepostos uns aos outros, de forma que a espessura fosse a requerida pela norma. Para cada conjunto foram realizadas cinco medidas de dureza (em Shore A), retirando-se a mediana dos valores obtidos;
- Densidade relativa (Den. Rel.) (definida no item 4.2.2.5), realizada conforme ASTM D297-81;
- Densidade de ligações cruzadas (Inchamento) (definida no item 4.2.2.5), conforme equação de Flory e Rehner;
- Tensão na Ruptura (R. Tração), Alongamento na ruptura (A. Ruptura) e Módulo a 100% (M100) (definidos no item 4.2.2.5), conforme DIN 53504;
- Resistência ao rasgamento (R. Rasgo): foram utilizados os padrões estabelecidos pela norma ASTM D624-86 para os corpos de prova modelo C. Este ensaio foi realizado também na máquina de ensaios universal EMIC, DL3000. As espessuras dos corpos de prova foram medidas apresentando valores aproximados de 2,0 mm. Os corpos de prova foram preparados 24 horas antes da realização do teste, sendo o estiramento realizado na direção longitudinal das cadeias elastoméricas.
- Envelhecimento na Resistência à tração (Env. R. Tr.) e no Alongamento na ruptura (Env. A. Rp.) (definidos no item 4.2.2.5), conforme ASTM D573-99.

Tabela 30 – Planejamento de Experimentos do tipo Fatorial Completo com dois fatores e duas réplicas.

Corrida	Réplica	Código de níveis		Nível atual	
		Ânion	Cátion	Ânion	Cátion
1	1	-1	-1	1	A
2	1	-1	0	1	B
3	1	-1	1	1	C
4	1	0	-1	2	A
5	1	0	0	2	B
6	1	0	1	2	C
7	1	1	-1	3	A
8	1	1	0	3	B
9	1	1	1	3	C
10	2	-1	-1	1	A
11	2	-1	0	1	B
12	2	-1	1	1	C
13	2	0	-1	2	A
14	2	0	0	2	B
15	2	0	1	2	C
16	2	1	-1	3	A
17	2	1	0	3	B
18	2	1	1	3	C
19	3	-1	-1	1	A
20	3	-1	0	1	B
21	3	-1	1	1	C
22	3	0	-1	2	A
23	3	0	0	2	B
24	3	0	1	2	C
25	3	1	-1	3	A
26	3	1	0	3	B
27	3	1	1	3	C

Fonte: O autor.

5.2.2.2. Preparo das misturas contendo diferentes aceleradores

As composições de borracha foram obtidas a partir de um misturador de rolos, conforme o método já descrito no item 4.2.2.2 desta Tese, e conforme ASTM D3187 para misturas de borracha nitrílica.

As formulações empregadas seguiram as quantidades estabelecidas na norma,

com exceção do sistema de cura utilizado, variáveis estudadas anteriormente, que resultaram através da função *desirability* em um conjunto de fatores a partir de intervalos de propriedades de interesse, sendo eles: 3,19 phr de enxofre; 2,125 phr de acelerador e a cura realizada a 180°C. Cabe ressaltar que esses dados foram obtidos para o complexo **2A**. Assim, tais formulações podem ser visualizadas na Tabela 31. Como pode ser observado, o que difere uma composição da outra são: o cátion do acelerador; o ânion do acelerador e sua quantidade em phr, logo o planejamento é do tipo Fatorial Completo com duas variáveis independentes. Optou-se por estabelecer as mesmas quantidades molares dos respectivos aceleradores. Dessa forma, foi preciso tomar o teor de 2,125 phr de **2A** e convertê-lo em quantidade de matéria (número de mol). O valor encontrado (0,002098 mol) foi utilizado como referência para os outros aceleradores. Os demais fatores do sistema de cura (teor de enxofre e temperatura de cura) foram mantidos constantes.

Tabela 31 – Formulação utilizada no preparo das composições.

NBR 726 [phr]	Óxido de Zinco [phr]	Ácido Esteárico [phr]	Enxofre [phr]	Acelerador			
				Sigla	Massa Molar	[Mol]	[phr]
100	3	1	3,19	1A	888,77	0,002098	1,864
				2A	1012,94		2,125
				3A	1040,99		2,184
				1B	1082,64		2,271
				2B	1206,71		2,532
				3B	1234,76		2,590
				1C	972,96		2,041
				2C	1097,10		2,302
				3C	1125,16		2,361

Fonte: O autor.

O método e ordem de adição se mantiveram para todas as composições, e estão de acordo ao descrito anteriormente no item 4.2.2.2 desta Tese.

5.2.2.3. Análise Térmica e Cinética de Degradação

- TGA

Termogravimetria ou TG consiste em um processo contínuo envolvendo a variação da massa de uma amostra em função do aumento da temperatura ou do tempo a uma temperatura constante, resultando em um gráfico cuja abcissa expressa a varredura de temperatura ou tempo e a ordenada representa a perda ou ganho de massa. Uma forma complementar de representação dos eventos térmicos é a DTG ou termogravimetria derivativa (DTG), que consiste na velocidade da variação da massa em função da temperatura (dm/dT) ou do tempo (dm/dt), bastante útil nos casos em que a TG apresenta sobreposições devido ao uso de mesmas condições experimentais ou de amostras semelhantes (CAMPBELL, 2016).

A partir do método *on-set*, a análise termogravimétrica de três complexos de zinco contendo diferentes contra-íons (**2A**, **2B** e **2C**) foi realizada entre 30 a 600°C, usando amostras de aproximadamente 10 mg em cadinhos de alumina, em atmosfera inerte de N₂, com taxas de aquecimento de 10°C/min, fornecendo os percentuais de voláteis, compostos orgânicos e resíduos inorgânicos obtidos através do processo de degradação desses complexos de zinco contendo ditiocarbimatos. A partir dos dados gerados, as frações e temperaturas dos respectivos estágios de degradação foram obtidas. No primeiro estágio, a temperatura inicial é aquela em que se dá início a degradação térmica da amostra. A DTG_{máx} é a temperatura em que a derivada da TG é máxima. No último estágio, a temperatura final é aquela em que o processo de degradação é parado e um resíduo é o produto final do processo de queima.

- Cinética de Degradação

Para a obtenção de dados referentes à cinética de degradação foram realizadas análises termogravimétricas de acordo com os mesmos procedimentos utilizados na análise isolada de TGA para os complexos, empregando as taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20°C/min.

A energia de ativação foi obtida pelo método descrito por Osawa (1970), que consiste em uma aproximação da integral de Arrhenius. Tipicamente, modelos cinéticos de decomposição se baseiam na equação 5 (BROWN *et. al.*, 1980):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (5)$$

Onde:

$f(\alpha)$ é o modelo da reação; α é a extensão da reação; $k(T)$ é a constante cinética dependente da temperatura; e t é o tempo.

A constante $k(T)$ pode ser expressa pela equação de Arrhenius, mostrada na equação 6 (CARMONA *et. al.*, 2013):

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

Onde:

A é o fator pré-exponencial; E é a energia de ativação do processo cinético; e R é a constante universal dos gases, igual a $8,314 \text{ JK}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ e T é a temperatura em Kelvin.

A integração da equação 5, resulta na integral definida mostrada na equação 7:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k \int_0^t dt \quad (7)$$

O aumento da temperatura com o tempo se dá através da taxa de aquecimento $\beta = dT/dt$ que é constante, o que resulta na equação 8:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \left(\frac{A}{\beta}\right) \int_0^t \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \quad (8)$$

A partir da aproximação da equação 8 proposta por Ozawa (1970), é possível a determinação da energia de ativação baseada na seguinte equação 9:

$$\ln \beta \cong -1,0516 \frac{E}{RT} + \left(\ln \frac{AE}{RT} - \ln f(\alpha) - 2,135 \right) \quad (9)$$

Um gráfico linear de $-\ln(\beta)$ versus $1/T$ é gerado e o coeficiente angular da mesma é proporcional à energia de ativação para qualquer nível de conversão, considerando que o mecanismo de degradação é independente da taxa de aquecimento, e $f(\alpha)$ é constante para α constante. Assim, foram obtidos os valores de energia de ativação para cada um dos compostos para conversões a cada incremento de 5%, de 5 a 50%.

- DSC

Com o objetivo de se avaliar a influência da mudança do contra-íon nos efeitos térmicos obtidos via calorimetria exploratória diferencial, a análise de DSC foi realizada a partir de uma faixa de temperatura de 30 a 200°C, massas das amostras entre 7,24 e 8,10 mg, taxa de aquecimento de 5°C/min, atmosfera inerte de N₂ de 20 L/min, usando placas de alumínio para as seguintes amostras: complexos **2A**, **2B** e **2C**; e misturas 1:1 em peso dos respectivos complexos com Enxofre. A partir dos dados obtidos, foram gerados termogramas de fluxo de calor em função da temperatura, e obtidas as entalpias de fusão.

Os termogramas gerados pela análise de DSC foram interpretados com o auxílio do programa Netzsch Proteus software, instalado no próprio equipamento de DSC.

5.3.RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos para as propriedades reométricas e mecânicas das composições utilizando diferentes complexos de zinco contendo ditiocarbimatos como aceleradores podem ser visualizados na Tabela 32.

De uma forma geral, os intervalos obtidos para as propriedades reométricas estão de acordo aos estabelecidos como alvo pela função *desirability* na seção 4.3.2 desta Tese. O tempo de *scorch* (tempo de pré-cura) estabelecido anteriormente como aceitável foi entre 0,52 min e 5,94 min, e o obtido para a formulação escolhida se deu entre 0,76 min e 1 min. No que se refere ao tempo ótimo de vulcanização, estabeleceu-se um intervalo entre 3,37 min e 22,92 min, e as composições se mantiveram entre 7,01 min e 11,95 min.

Entretanto, tanto o torque máximo quanto o DeltaM, este último sendo função do torque máximo, apresentaram um intervalo fora do estabelecido pela estratégia de formulação. Para o torque máximo, o intervalo estabelecido se deu entre 15,98 dNm e 28,53 dNm, enquanto que os valores obtidos para a formulação escolhida utilizando diferentes aceleradores se deram entre 47,21 dNm e 51,22 dNm. Já para o DeltaM, o intervalo aceitável compreendia valores entre 14,67 dNm e 27,29 dNm, enquanto que foram obtidos valores entre 39,99 dNm e 48,05 dNm. Esse degrau para valores maiores

nas variáveis de torque pode ser explicado devido à troca de lote de borracha nitrílica (NBR726) que foi utilizada no segundo planejamento experimental. A borracha utilizada nos ensaios de formulação foi armazenada por mais tempo, e pode ter sofrido degradação, apresentando uma viscosidade inferior e, conseqüentemente, valores de torque inferiores aos aqui observados pelo lote posterior.

Tabela 32 – Resultado dos parâmetros em função dos fatores avaliados: (a) reométricos; (b) mecânicos.

(a)	Corrida	Réplica	Código de níveis		t_{s1} min	t_{90} min	M_L dNm	M_h dNm	DeltaM dNm
			Ânion	Cátion					
	1	1	1	A	0,77	8,07	3,09	49,6	46,5
	2	1	1	B	0,78	7,76	3,21	48,9	45,7
	3	1	1	C	0,76	11,92	3,08	51,1	48,1
	4	1	2	A	0,78	7,88	3,04	49,1	46,0
	5	1	2	B	0,80	7,52	3,18	47,3	44,1
	6	1	2	C	0,84	10,72	3,08	50,9	47,8
	7	1	3	A	0,78	8,16	3,16	49,9	46,8
	8	1	3	B	0,79	7,08	3,40	49,8	46,4
	9	1	3	C	0,89	11,27	3,16	43,2	40,0
	10	2	1	A	0,79	7,95	3,14	49,7	46,5
	11	2	1	B	0,81	7,79	3,19	48,6	45,4
	12	2	1	C	0,83	11,95	3,38	51,2	47,8
	13	2	2	A	0,81	7,47	3,25	50,1	46,9
	14	2	2	B	0,80	7,31	3,33	48,1	44,8
	15	2	2	C	0,83	10,76	3,13	50,8	47,7
	16	2	3	A	1,00	7,80	3,67	49,2	45,6
	17	2	3	B	0,79	7,14	3,38	49,3	45,9
	18	2	3	C	0,89	11,02	3,07	48,9	45,9
	19	3	1	A	0,80	8,33	3,27	49,3	46,0
	20	3	1	B	0,79	8,19	3,09	47,2	44,1
	21	3	1	C	0,80	11,93	3,23	51,2	47,9
	22	3	2	A	0,80	7,50	3,22	49,9	46,7
	23	3	2	B	0,80	7,32	3,33	49,6	46,3
	24	3	2	C	0,84	10,95	3,14	51,0	47,8
	25	3	3	A	0,80	8,05	3,36	49,9	46,5
	26	3	3	B	0,78	7,01	3,40	49,3	45,9
	27	3	3	C	0,83	10,92	3,12	50,9	47,7
Média					0,81	8,88	3,23	49,4	46,2
Desvio					0,05	1,78	0,14	1,7	1,7

Fonte: O autor.

Ânion: -1 (1); 0 (2); 1 (3). Cátion: -1 (A); 0 (B); 1 (C)

t_{s1} = tempo de *scorch*; t_{90} = tempo ótimo de vulcanização; M_L = torque mínimo; M_h = torque máximo; DeltaM = diferença entre torque máximo e mínimo.

Dureza = Dureza Shore A; R. Tração = tensão na ruptura; M100 = módulo a 100%; A.Ruptura = alongamento na ruptura; Inchamento = densidade de ligações cruzadas por inchamento, Den. Rel. = densidade relativa; R. Rasgo = resistência ao rasgamento; Env.R.Tr. = Efeito do envelhecimento na tensão na ruptura; Env.A.Rp. = Efeito do envelhecimento no alongamento na ruptura.

(b)

Corrida	Réplica	Código de níveis		Dureza	R.Tração	M100	A.Ruptura	Inchamento	Den. Rel.	R.Rasgo	Env.R.Tr.	Env.A.Rup.
		Cátion	Ânion	Shore A	MPa	MPa	%	10 ⁻⁴ mol/cm ³	g/cm ³	N/mm	%	%
1	1	1	A	52	2,48	1,4	205,3	6,4448	0,98990	18,5	10	30,11
2	1	1	B	55	2,35	1,5	188,6	7,5874	0,99221	14,6	8,3	41,25
3	1	1	C	52	2,28	1,4	207,2	7,1081	0,98789	16,5	2,6	30,18
4	1	2	A	51	2,03	1,4	170,6	7,1836	0,98879	17,0	-6,6	19,27
5	1	2	B	51	2,10	1,4	178,6	7,1568	0,99082	15,2	-10	16,42
6	1	2	C	51	2,19	1,3	210,6	6,1021	0,98791	15,8	-0,64	34,37
7	1	3	A	51	2,10	1,4	182,9	7,3785	0,98948	14,6	-4,5	24,47
8	1	3	B	52	2,25	1,5	177,2	7,3779	0,99036	16,0	-1,9	18,81
9	1	3	C	49	2,13	1,1	247,3	5,3143	0,98420	13,8	1,5	32,58
10	2	1	A	51	2,18	1,4	188,6	7,0371	0,98946	17,1	-5,5	20,56
11	2	1	B	54	2,50	1,5	197,6	6,8777	0,99241	15,4	0,40	31,67
12	2	1	C	51	2,95	1,4	242,5	8,1091	0,98766	17,7	19	31,59
13	2	2	A	52	2,32	1,4	180,9	7,5306	0,98948	18,7	9,3	29,86
14	2	2	B	51	2,32	1,4	190,7	7,6939	0,99175	13,6	0,86	26,05
15	2	2	C	50	2,38	1,4	226,0	5,8294	0,98797	15,4	2,4	33,05
16	2	3	A	52	2,04	1,4	173,5	7,5081	0,98860	16,2	-4,1	20,23
17	2	3	B	53	2,35	1,5	178,9	7,4352	0,99036	15,8	9,2	25,6
18	2	3	C	50	2,26	1,3	225,5	7,7115	0,98775	15,2	7,9	38,87
19	3	1	A	50	2,48	1,5	196,6	7,0301	0,98894	13,5	12	27,91
20	3	1	B	54	2,32	1,5	170,7	7,2826	0,99288	14,5	-10	19,66
21	3	1	C	52	2,62	1,4	224,8	7,6086	0,98777	17,1	11	30,89
22	3	2	A	52	2,30	1,4	190,1	8,2115	0,98924	17,7	-0,35	21,57
23	3	2	B	51	2,29	1,5	178,9	6,9638	0,99048	14,2	6,4	23,76
24	3	2	C	50	2,16	1,3	214,6	7,6301	0,98780	15,5	-1,5	33,98
25	3	3	A	51	2,43	1,4	197,4	7,4525	0,98862	16,5	8,7	23,34
26	3	3	B	51	2,21	1,5	176,7	7,4334	0,99037	15,9	1,5	22,06
27	3	3	C	50	2,21	1,3	204,3	8,2707	0,98761	16,0	-5,2	26,63
Média				51	2,30	1,4	197,3	7,2322	0,98929	15,9	2,2	27,21
Desvio				1	0,19	0,1	21,6	0,6754	0,00186	1,4	7,3	6,41

Fonte: O autor.

5.3.1. Propriedades reométricas

Os dados obtidos pela análise de ANOVA para as propriedades reométricas estão resumidas na Tabela 33, e serão discutidas separadamente.

Legenda das variáveis resposta da Tabela 33:

M_L = torque mínimo; M_H = torque máximo; t_{s1} = tempo de *scorch*; t_{90} = tempo ótimo de vulcanização; DeltaM = diferença entre torque máximo e mínimo.

Tabela 33 – Tabela da análise de ANOVA para as propriedades reométricas.

Fator	M_L	M_H	t_{s1}	t_{90}	DeltaM
(1)[Ânion] (L)	0,05223	0,30145	0,03640	4,0E-07	0,23550
(2) [Cátion](L)	0,12401	0,69823	0,36870	1,0E-19	0,60739
R^2 (%)	18,0	3,81	19,6	63,8	5,30
R^2_{adj} (%)	11,2	0	12,9	60,8	0

Fonte: O autor.

- Torque Mínimo (M_L) [dNm]

O torque mínimo está diretamente associado à processabilidade da mistura não vulcanizada e está relacionado ao menor valor de viscosidade apresentado pela composição. Quando submetido ao aquecimento, a borracha amolece e flui, atingindo a viscosidade mínima a uma determinada temperatura e grau de oscilação. O seu valor é típico de cada elastômero e mudanças bruscas podem significar problemas na composição ou no processamento (CIESIELSKI, 1999). A partir da Tabela 32, verifica-se que o torque mínimo obtido para as composições com diferentes aceleradores se manteve em torno de 3 dNm, e variou entre 3,04 dNm, utilizando **2A** com acelerador e 3,67 dNm, que utilizou o composto **3A**.

Os dados de ANOVA para o torque mínimo, mostrados na Tabela 33, apontam que ambos os fatores não foram considerados significativos para a resposta, embora o valor “p” para o radical aniônico obtido seja considerado marginalmente ou quase significativo. O fator de correlação linear (R^2) foi de 18 %, porém, convém ressaltar que devido ao fato de que as variáveis independentes serem discretas, não faz parte do objetivo aqui proposto, obter um modelo matemático de regressão, mas sim conhecer quais propriedades seriam mais sensíveis à mudanças na estrutura dos aceleradores estudados.

- Torque Máximo (M_h) [dNm]

O torque máximo, uma medida indireta para as composições estudadas se manteve em torno de 50 dNm conforme a Tabela 32, variando entre 47,21 dNm para uma composição do acelerador **1B** e 51,22 dNm para uma composição utilizando **1C** como acelerador.

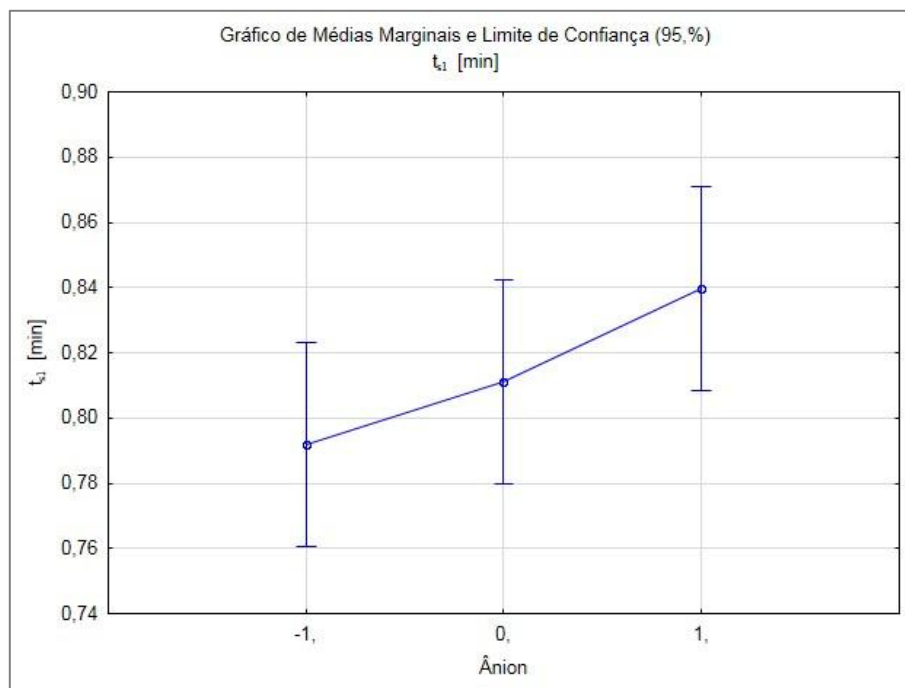
A análise de ANOVA para o torque máximo, conforme a Tabela 33, mostra que igualmente ao observado para o torque mínimo, as modificações nas estruturas dos aceleradores avaliadas isoladamente não foram consideradas importantes para a resposta.

- Tempo de scorch (t_{s1}) [min]

O tempo de pré-cura variou entre 0,76 min para uma composição utilizando o composto **1C** e 1,00 min para uma composição do composto **3A**, conforme mostrado na Tabela 32.

A análise de ANOVA de t_{s1} , conforme a Tabela 33, revela que o ânion utilizado foi considerado um fator importante para a resposta obtida, cuja influência positiva, pode ser visualizada através do gráfico de médias marginais, mostrado na Figura 48. O valor de R^2 obtido indica que apenas 19,6% da resposta obtida pode ser explicada pela modificação do ânion. Assim, o aumento do tamanho do radical aniônico resulta no aumento do tempo de pré-cura, ou seja, aceleradores contendo radical aniônico 4-metilfenil apresentaram maiores tempos de *scorch* do que os demais.

Figura 48 – Gráfico das médias marginais da resposta do ânion para o tempo de *scorch*.



Fonte: O autor.

- Tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) [min]

O tempo ótimo de vulcanização para as composições estudadas (Tabela 32) apresentou variação entre 7,01 min, referente à uma composição do acelerador **3B** e 11,95 min para uma composição do acelerador **1C**.

Os dados da análise de ANOVA de t_{90} , conforme a Tabela 33, mostram que ambos os fatores avaliados foram considerados importantes para a resposta. O fator de correlação (R^2) obtido indica que 19,6% da variação da resposta pode ser explicada por uma combinação dos fatores avaliados. O diagrama de Pareto, mostrado na Figura 49, mostra que o fator mais importante para a resposta foi o cátion utilizado.

O gráfico das médias marginais do efeito da variação do ânion para o tempo ótimo de vulcanização, conforme a Figura 50, mostra que valores inferiores de t_{90} foram obtidos para composições contendo aceleradores com os radicais maiores fenil e 4-metilfenil (0 ou **2** e +1 ou **3**, respectivamente). Por outro lado, valores inferiores de t_{90} foram obtidos para os cátions menores **A** e **B** (-1 ou tetrabutilamônio e 0 ou tetrafenilfosfônio, respectivamente), mostrados na Figura 51.

Figura 49 – Diagrama de Pareto de Efeitos Padronizados para o tempo ótimo de vulcanização.

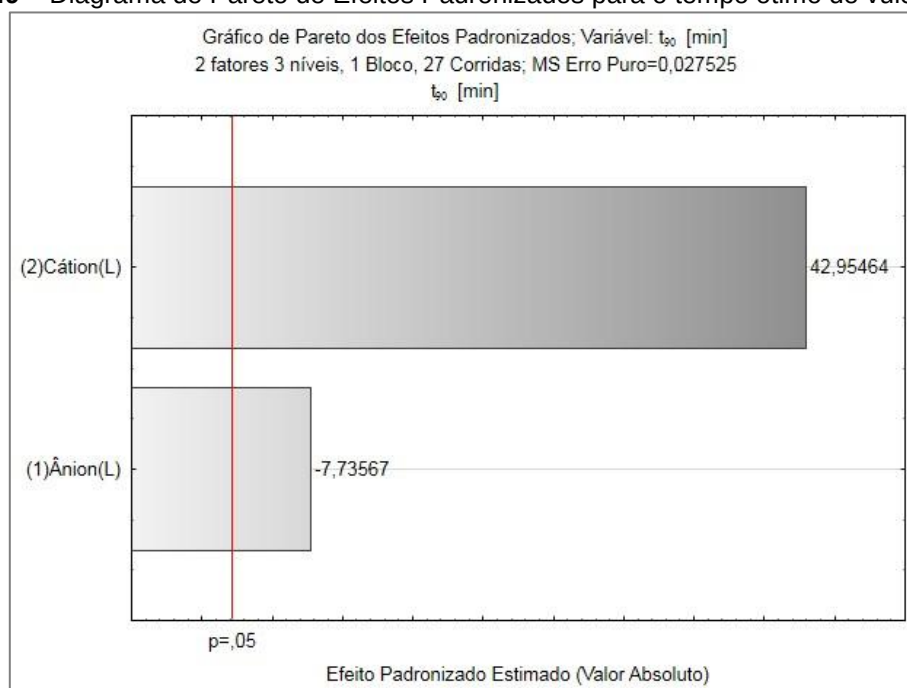
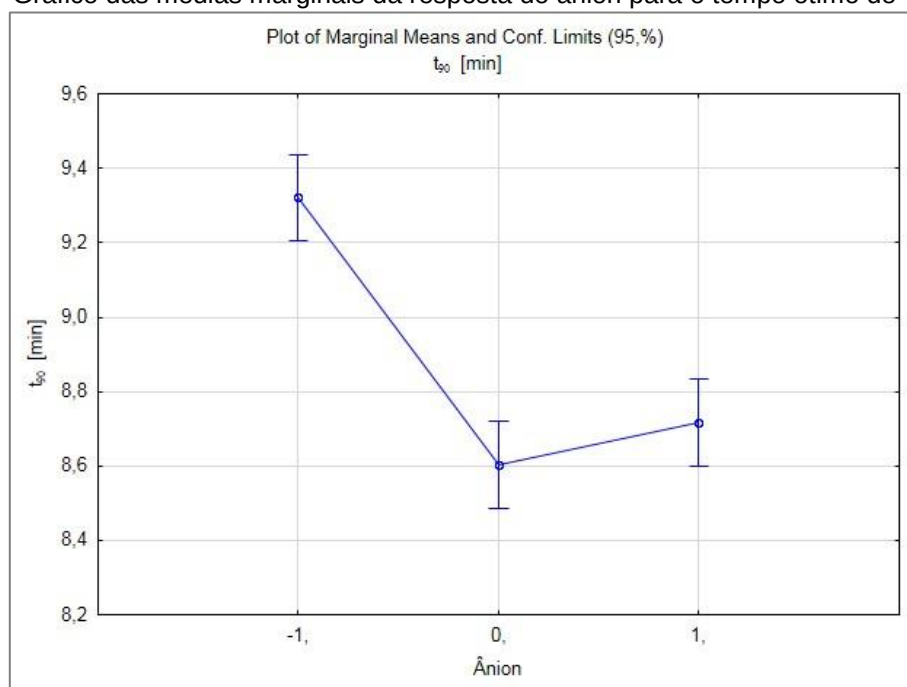
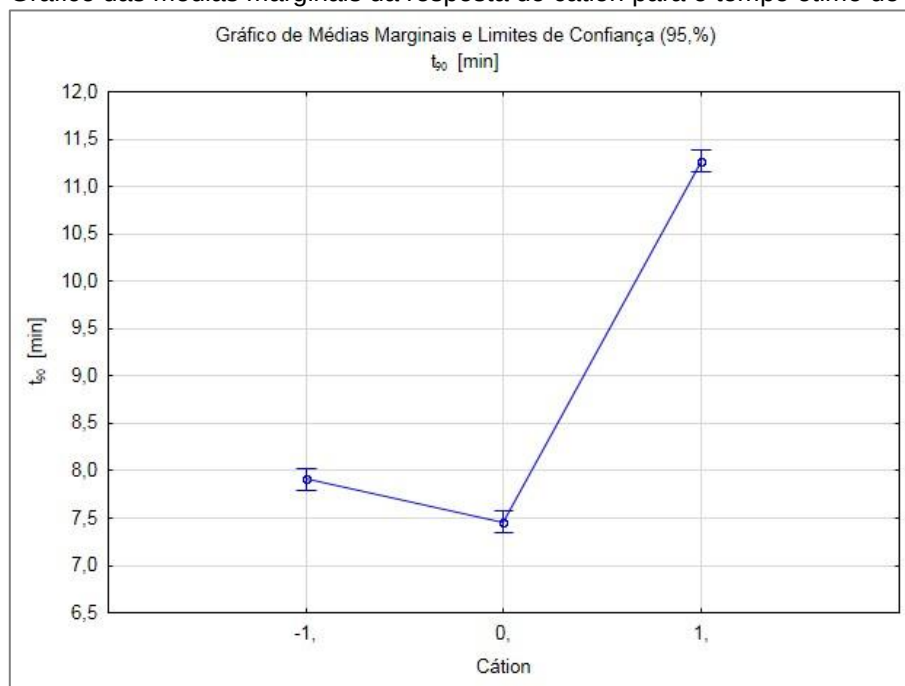


Figura 50 – Gráfico das médias marginais da resposta do ânion para o tempo ótimo de vulcanização.



Fonte: O autor.

Figura 51 – Gráfico das médias marginais da resposta do cátion para o tempo ótimo de vulcanização.



Fonte: O autor.

- Variação entre torque máximo e torque mínimo (DeltaM) [dNm]

O DeltaM é uma medida indireta do grau de vulcanização, apresentou uma variação entre 39,99 dNm em uma composição do acelerador **3C** e 48,05 dNm para uma composição do acelerador **1C**, conforme mostrado na Tabela 32.

A análise de ANOVA de DeltaM, mostrada na Tabela 33, aponta que nenhum dos fatores avaliados foram considerados importantes para a resposta obtida. Destaca-se ainda o valor baixo obtido para o fator de correlação de 5,3%, o que indica que a variação dos valores obtida, se deve a fatores aleatórios e não às mudanças nas estruturas químicas dos aceleradores.

5.3.2. Propriedades Mecânicas

Os dados obtidos pela análise de ANOVA das propriedades mecânicas estão resumidos na Tabela 34, e serão discutidos separadamente.

Tabela 34 – Tabela da análise de ANOVA (p-valor) para as propriedades mecânicas.

Legenda das variáveis resposta:

Dureza = dureza Shore A; Den. Rel. = densidade relativa; Inchamento = densidade de ligações cruzadas por inchamento; R. Tração = resistência à tração; A.Ruptura = alongamento na ruptura; M100 = Módulo a 100%; R. Rasgo = resistência ao rasgamento; Env.R.Tr. = Efeito do envelhecimento na resistência à tração; Env.A.Rp. = Efeito do envelhecimento no alongamento na ruptura.

Fator	Dureza	Den. Rel.	Inchamento	R.Tração	A.Ruptura	M100	R.Rasgo	Env.R.Tr.	Env.A.Rp
(1)[Ânion]	0,00012	0,00188	0,78946	0,00730	0,28221	0,02102	0,32052	0,29385	0,18242
(2) [Cátion]	0,00308	0,00011	0,48575	0,27603	0,00001	0,00500	0,16788	0,56941	0,00377
R ² (%)	22,5	24,2	2,35	30,8	47,4	22,7	7,52	6,25	34,2
R ² _{adj} (%)	16,1	17,9	0	25,1	43,1	16,2	0	0	28,7

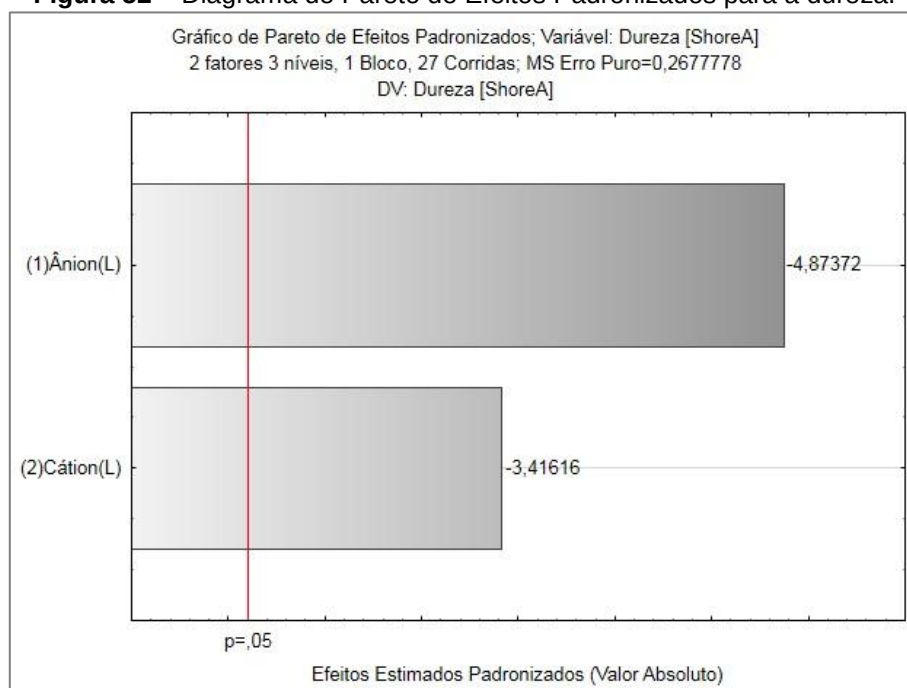
Fonte: O autor.

- Dureza [Shore A]

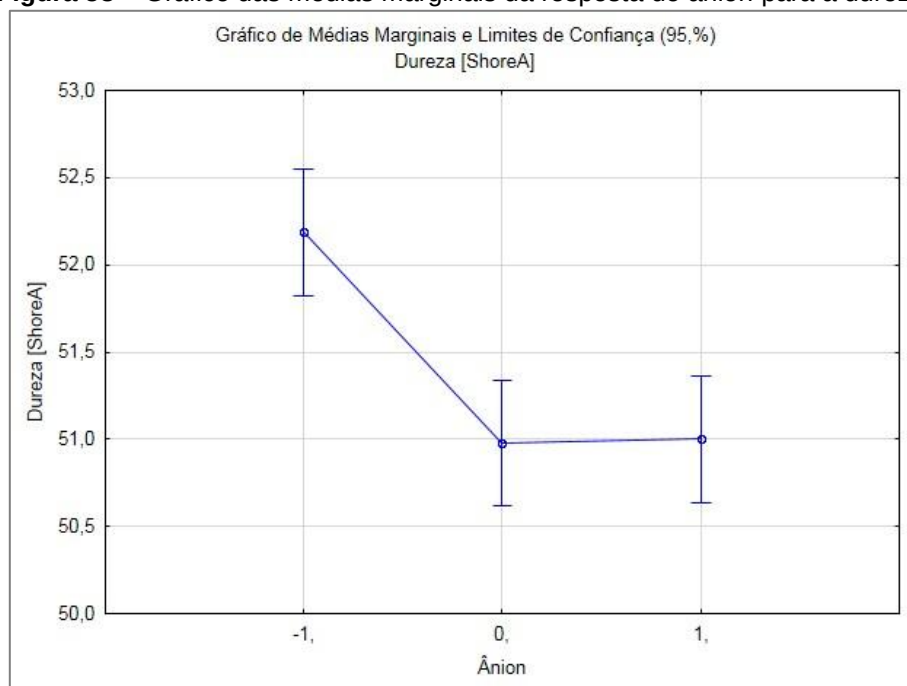
A dureza é uma característica importante a ser considerada para a atividade fim à que o material se destina. Neste caso, a dureza apresentou variação entre 49 Shore A para uma composição utilizando o acelerador **3C**, e 55 Shore A para uma composição utilizando o composto **1B** como acelerador (Tabela 32).

A análise de ANOVA para a Dureza, conforme a Tabela 34, mostra que ambos os parâmetros, foram considerados relevantes para a resposta. O fator de correlação indica que 22,5% da variação resposta se deve às mudanças nas estruturas químicas dos aceleradores.

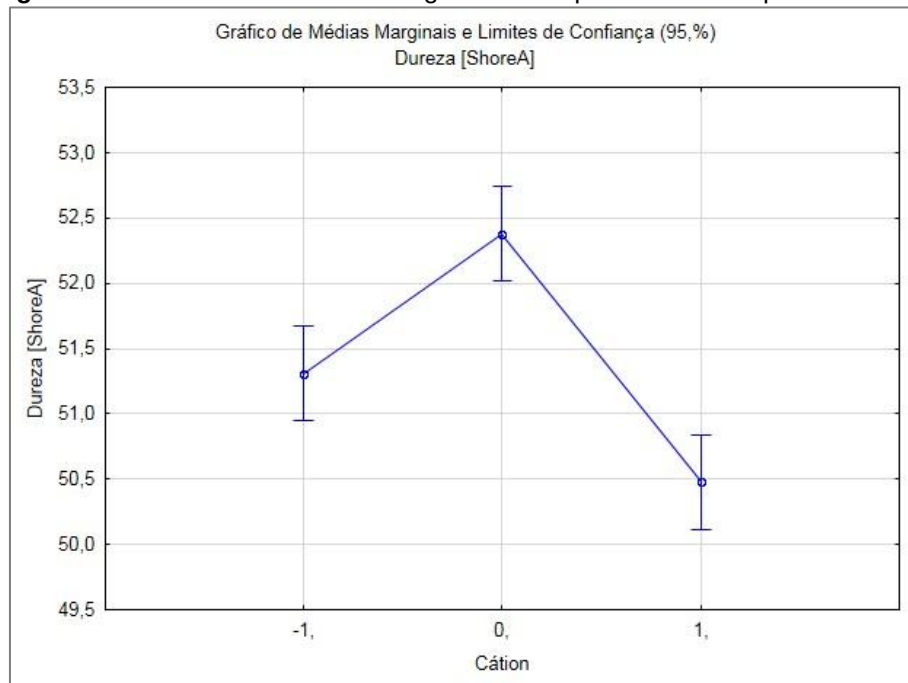
O diagrama de Pareto, mostrado na Figura 52, revela que o ânion é considerado o fator mais importante na variação da resposta. O gráfico de médias marginais do ânion mostra que composições mais rígidas foram obtidas a partir dos aceleradores contendo o radical aniônico menor (-1, **1** ou metil), o que pode ser visto na Figura 53. Com relação às modificações no cátion, composições mais duras foram obtidas a partir dos aceleradores contendo o cátion intermediário (0, **B** ou tetrafenilfosfônio), de acordo com a Figura 54.

Figura 52 – Diagrama de Pareto de Efeitos Padronizados para a dureza.

Fonte: O autor.

Figura 53 – Gráfico das médias marginais da resposta do ânion para a dureza.

Fonte: O autor.

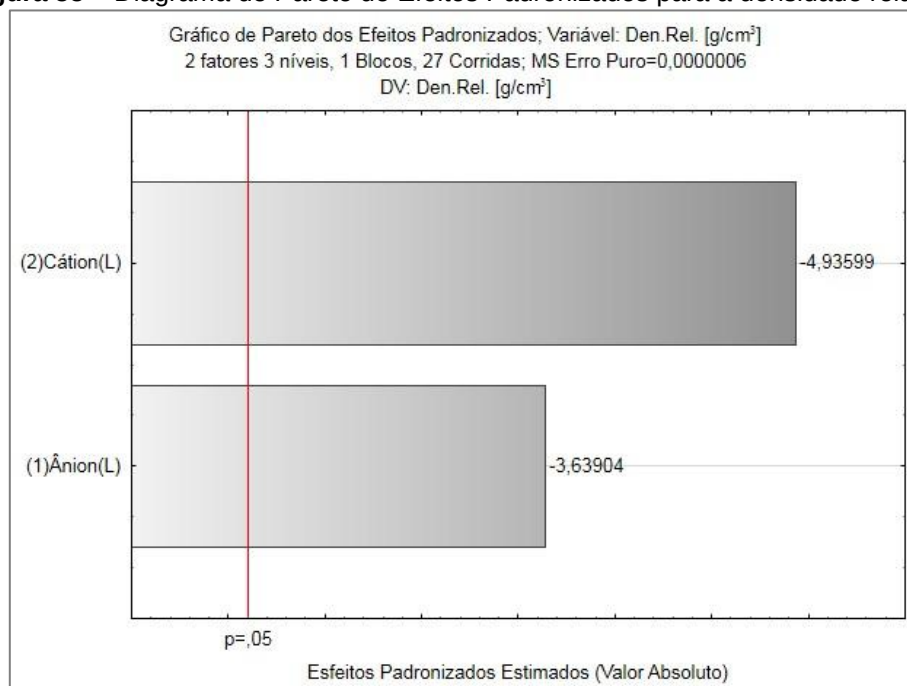
Figura 54 – Gráfico das médias marginais da resposta do cátion para a dureza.

- Densidade Relativa (Den.Rel.) [g/cm^3]

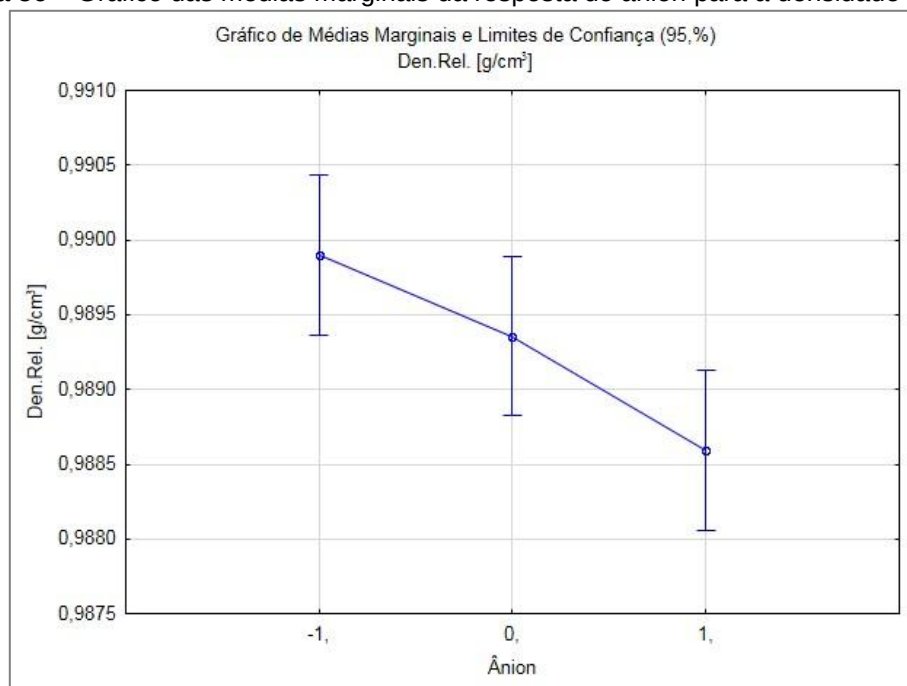
Observa-se que a densidade relativa apresentou uma variação entre 0,98420 g/cm^3 , para uma composição do acelerador **3C**, e 0,99288 g/cm^3 obtida para uma composição do acelerador **1B** (Tabela 32).

Ambos os fatores avaliados foram consideradas relevantes para a resposta da densidade relativa, conforme pode ser visualizada na Tabela 34. O fator de correlação apresentado foi de 24,2%, indicando que a variação da resposta é influenciada pelas mudanças nas estruturas químicas dos aceleradores.

O diagrama de Pareto da densidade relativa, mostrado na Figura 55, mostra que o cátion é considerado o fator mais importante, e tanto o cátion quanto o ânion apresentam influência negativa. A partir do gráfico das médias marginais do ânion para a resposta, mostrado na Figura 56, verifica-se a densidade relativa tende a diminuir com o aumento do radical aniônico, embora os valores se mostrem próximos uns aos outros considerando as barras marginais. Com relação às variações propostas para o cátion utilizado, maiores valores de densidade relativa foram obtidos para as composições contendo o cátion intermediário (0, **B** ou tetrafenilfosfônio), conforme a Figura 57.

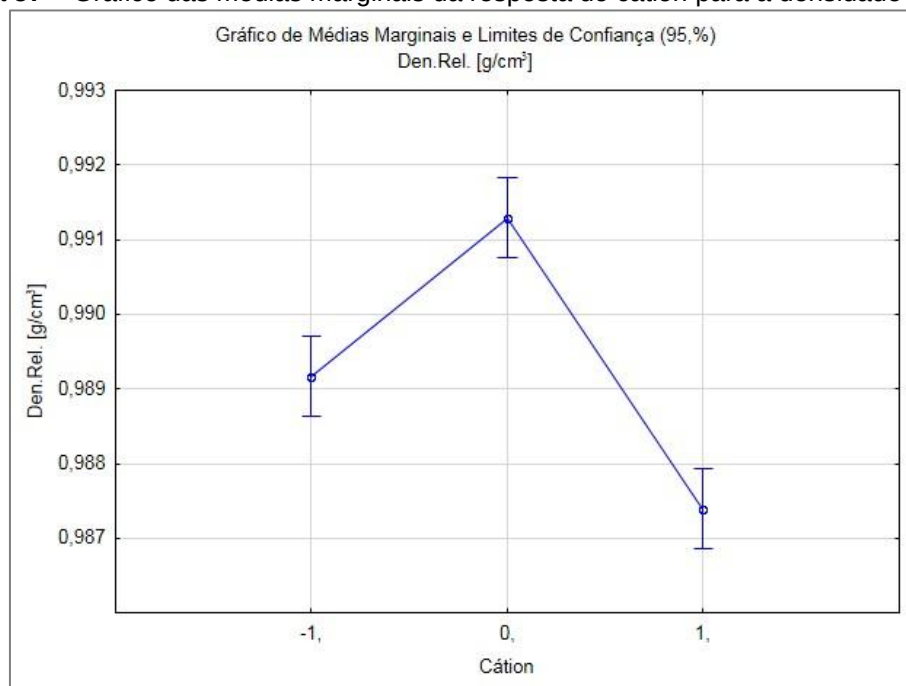
Figura 55 – Diagrama de Pareto de Efeitos Padronizados para a densidade relativa.

Fonte: O autor.

Figura 56 – Gráfico das médias marginais da resposta do ânion para a densidade relativa.

Fonte: O autor.

Figura 57 – Gráfico das médias marginais da resposta do cátion para a densidade relativa.



Fonte: O autor.

- Densidade de Ligações Cruzadas (Inchamento) [10^{-4}mol/m^3]

A variação nos valores de densidade de ligações cruzadas ocorreu entre $5,31 \cdot 10^{-4} \text{mol/m}^3$, para uma composição do acelerador **3C**, e $8,27 \cdot 10^{-4} \text{mol/m}^3$, para uma composição do mesmo acelerador (Tabela 32).

Desse modo, a análise de ANOVA da densidade de ligações cruzadas, mostrada na Tabela 34, revela que as mudanças na estrutura química dos aceleradores não foi significativa para os resultados obtidos nos valores de densidade de ligações cruzadas. Soma-se a isso o fato do coeficiente de correlação (R^2) com valor baixo de 2,35%, indicando que o método de inchamento por ser indireto, pode não ter sido o mais adequado nesse tipo de análise.

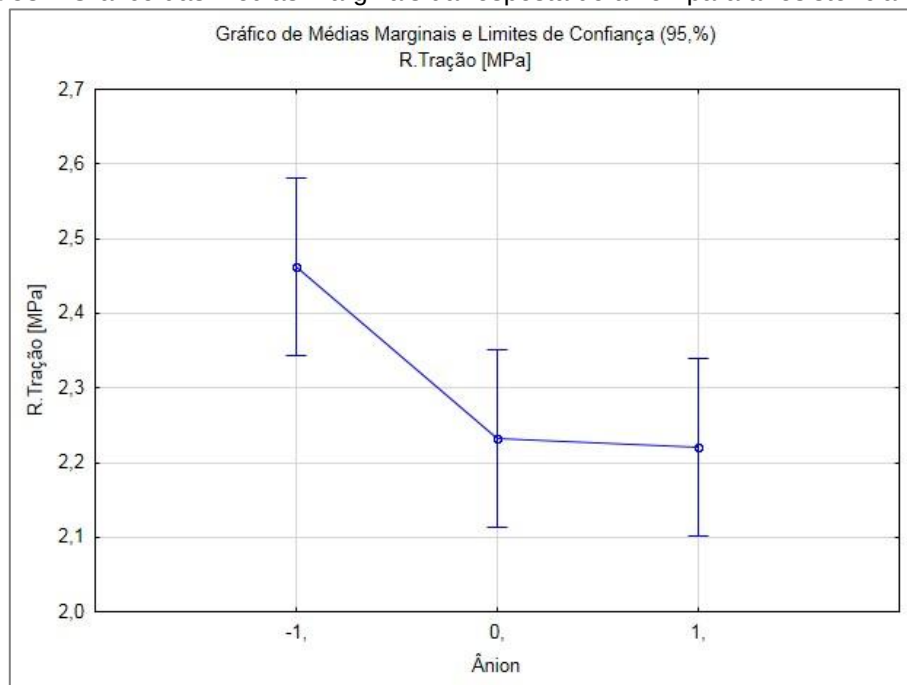
- Resistência à tração (R.Tração) [MPa]

Com relação à resistência à tração, os resultados mostraram uma variação entre 2,03 MPa, para uma composição do acelerador **2A**, e 2,95 MPa para uma composição do acelerador **1C** (Tabela 32).

A partir dos dados de ANOVA para a resistência à tração, conforme a Tabela 34, pode-se destacar que apenas o ânion foi considerado relevante para a resposta

obtida. Convém ressaltar, que apenas 30,8% da variação da resposta tem influência devido às mudanças realizadas nas estruturas químicas dos aceleradores, conforme mostrado na Tabela 34. Conforme a Figura 58, verifica-se que maiores valores de resistência à tração puderam ser obtidos a partir da utilização de ânions com radical menor (-1, **1 ou** metil).

Figura 58 – Gráfico das médias marginais da resposta do ânion para a resistência à tração.



Fonte: O autor.

- Alongamento na Ruptura (A.Ruptura) [%]

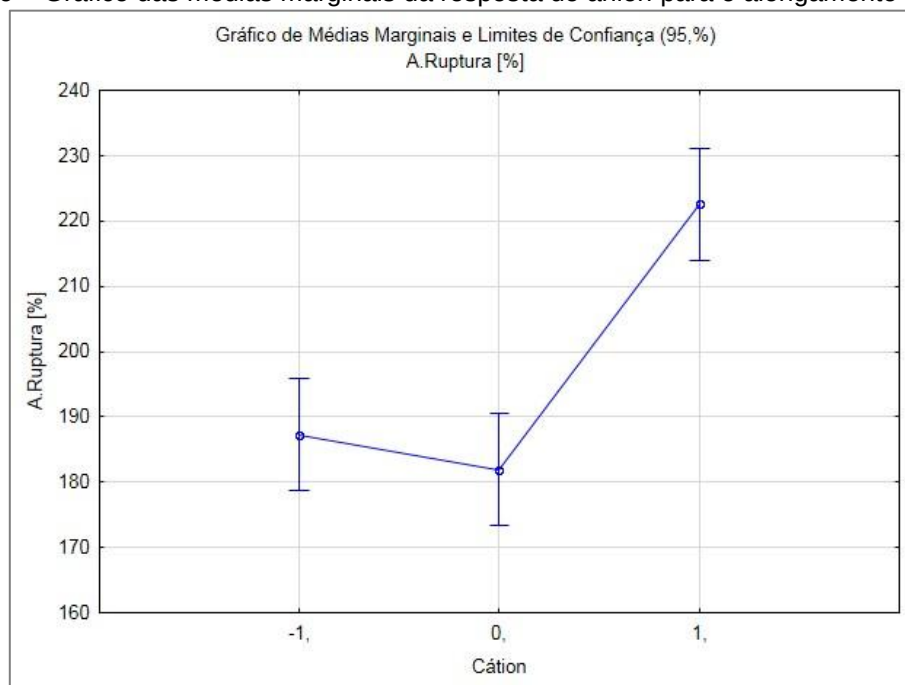
Os resultados para o alongamento na ruptura das composições contendo diferentes acelerados, conforme mostrado na Tabela 32, sofreram variação entre 170,61%, para uma composição do acelerador **2A**, e 247,25% para uma composição do acelerador **3C**.

Os dados de ANOVA para o alongamento na ruptura, conforme a Tabela 34, mostram que apenas o cátion foi considerado significativo para a resposta obtida. O valor obtido para o fator de correlação (R^2) indica que 47,4% da variação da resposta pode ser explicada pela variação do cátion.

O gráfico de médias marginais, conforme a Figura 59, mostra que maiores valores de alongamento na ruptura foram obtidos para composições contendo o cátion

maior (+1, **C** ou cetiltrimetilamônio).

Figura 59 – Gráfico das médias marginais da resposta do ânion para o alongamento na ruptura.



Fonte: O autor.

- Módulo a 100% (M100) [MPa]

Os resultados de módulo a 100%, conforme a Tabela 32, mostraram variação entre 1,3 MPa, para misturas dos aceleradores **2C**, **3C** e 1,5 MPa para misturas dos aceleradores **1A,1B**, **2B** e **3B**.

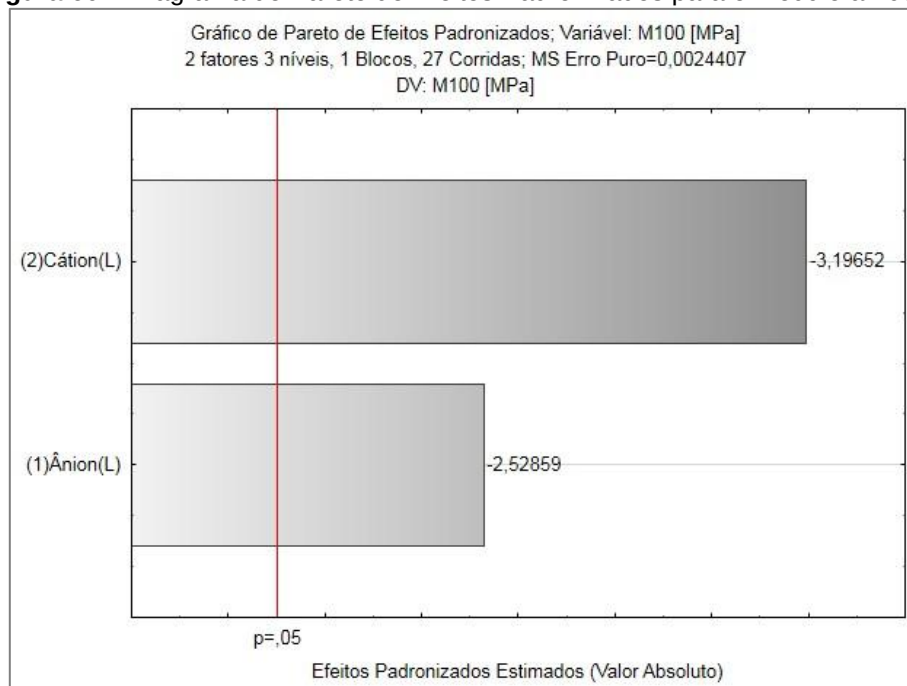
A análise de ANOVA para o módulo a 100%, mostrada na Tabela 34, mostra que foram ambos os fatores foram considerados importantes para a resposta. O coeficiente de correlação indica que 22,7% da variação da resposta obtida pode ser explicada por uma combinação dos fatores avaliados.

A partir do diagrama de Pareto, mostrado na Figura 60, verifica-se que o cátion é considerado o fator mais relevante para a variação do módulo, e que ambos apresentam influência negativa.

O gráfico das médias marginais do ânion, conforme a Figura 61, mostra valores de módulo ligeiramente superiores puderam ser obtidos a partir de composições com aceleradores com radical aniônico menor (-1, **1** ou metil). Por outro lado, a variação do cátion mostrada na Figura 62, denota que os aceleradores contendo o cátion

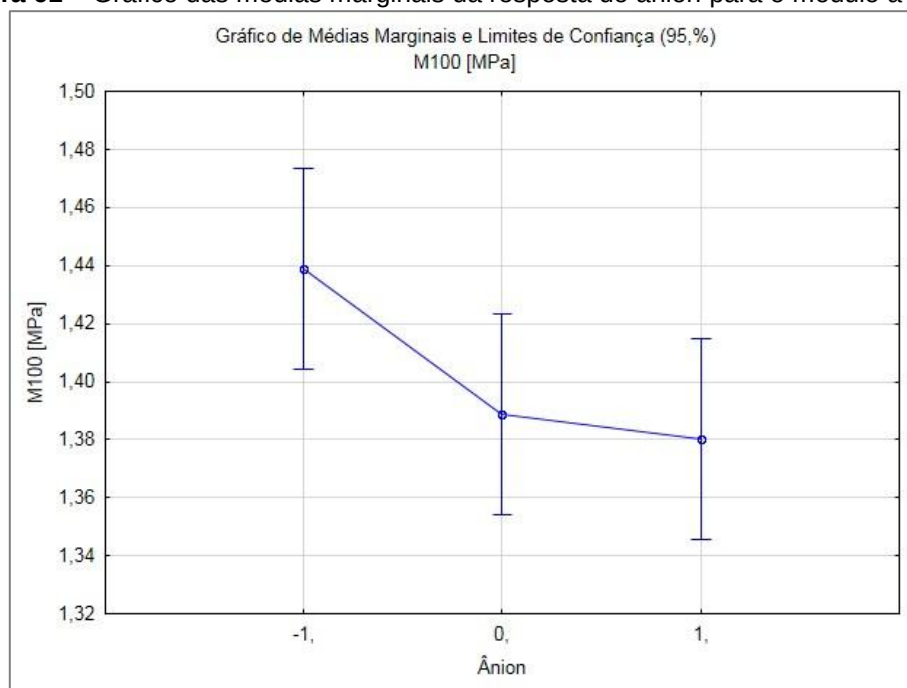
intermediário (0, **B** ou tetrafenilfosfônio) resultaram em misturas com módulo ligeiramente superiores.

Figura 60 – Diagrama de Pareto de Efeitos Padronizados para o módulo a 100%.



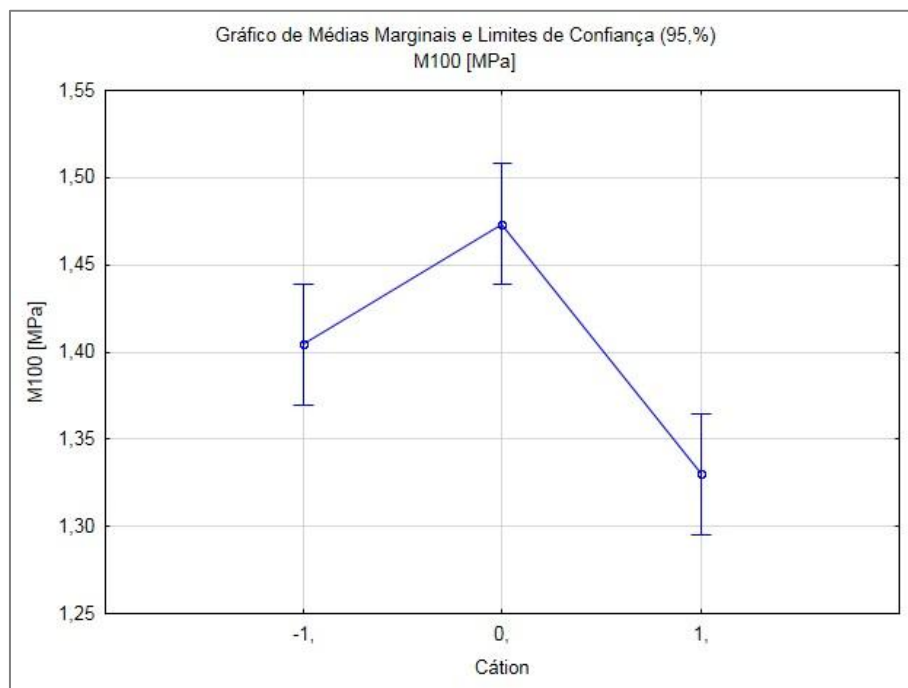
Fonte: O autor.

Figura 61 – Gráfico das médias marginais da resposta do ânion para o módulo a 100%.



Fonte: O autor.

Figura 62 – Gráfico das médias marginais da resposta do cátion para o módulo a 100%.



Fonte: O autor.

- Resistência ao rasgamento (R.Rasgo) [N/mm]

A resposta para a resistência ao rasgamento, conforme mostrado na Tabela 32, apresentou variação entre as composições de 13,6 N/mm para uma composição do composto **2B** a 18,7 N/mm para uma composição do composto **2A**.

A análise de ANOVA para a resistência ao rasgamento, mostrada na Tabela 34, revela que nenhum dos parâmetros foram considerados significativos para a variação da resposta. O valor do fator de correlação indica que 7,5% da variação da resposta se deve às mudanças nas estruturas dos aceleradores.

- Resistência ao Envelhecimento (Env.R.Tr.; Env.A.Rp.) [%]

Os resultados para o efeito do envelhecimento na resistência à tração mostram que houve variação da resposta de -10%, para uma composição do acelerador **1B**, a 19,25%, para uma composição do acelerador **1C** (Tabela 32). Cabe salientar, que valores negativos para essa propriedade indicam que o envelhecimento não ocorreu, e a exposição da composição ao aquecimento pode acarretar o efeito de pós-cura, ou de forma alternativa, houve a formação de radicais livres que deram origem a outros

pontos de reticulação.

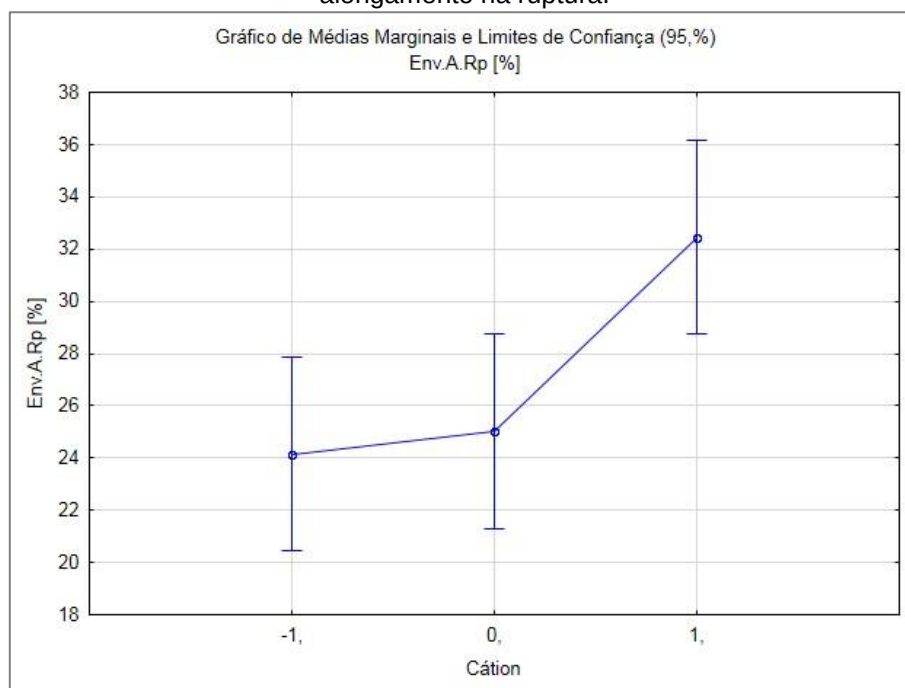
Os dados de ANOVA para o efeito do envelhecimento na tensão na ruptura, conforme a Tabela 34, mostram que os fatores avaliados não se mostraram estatisticamente significativos para a resposta obtida. Observa-se também um valor baixo para o fator de correlação.

O efeito do envelhecimento sobre o alongamento na ruptura (Tabela 32) apresentou uma variação entre 16,42%, obtida para uma composição utilizando **2B** como acelerador, e 41,25% para uma composição utilizando **1B** como acelerador.

A análise de ANOVA para o efeito do envelhecimento sobre o alongamento na ruptura, conforme a Tabela 32, mostra que apenas o cátion utilizado foi considerado um fator relevante para a resposta obtida. O fator de correlação apresentou um valor de 34,2%.

O gráfico das médias marginais para a variação do cátion no efeito do envelhecimento no alongamento na ruptura mostra que valores inferiores de envelhecimento puderam ser obtidos para os cátion menores (-1, **A** ou tetrabutylamônio e 0, **B** ou tetrafenilfosfônio), conforme pode ser visto na Figura 63.

Figura 63 – Gráfico das médias marginais da resposta do cátion o efeito do envelhecimento no alongamento na ruptura.



Fonte: O autor.

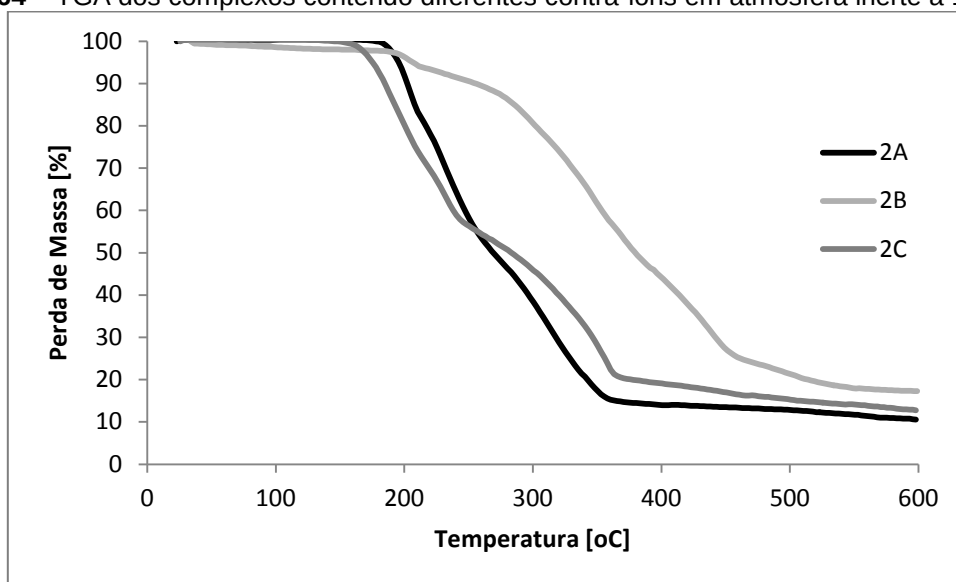
5.3.3. Análise térmica e Cinética de Degradação

- TGA

Os comportamentos térmicos dos três complexos de zinco foram obtidos por análise termogravimétrica entre 25 e 600°C com taxa de aquecimento de 10°C/min, e são mostrados na Figura 64. Os estágios de degradação, com suas respectivas perdas, estão resumidos na Tabela 35. Observa-se um perfil de degradação distinto para o complexo **2B**, contendo o contra-íon tetrafenilfosfônio, cuja curva aparece deslocada das demais. Tal comportamento diferenciado é confirmado pelas curvas de DTG (derivada termogravimétrica), conforme mostrado na Figura 65.

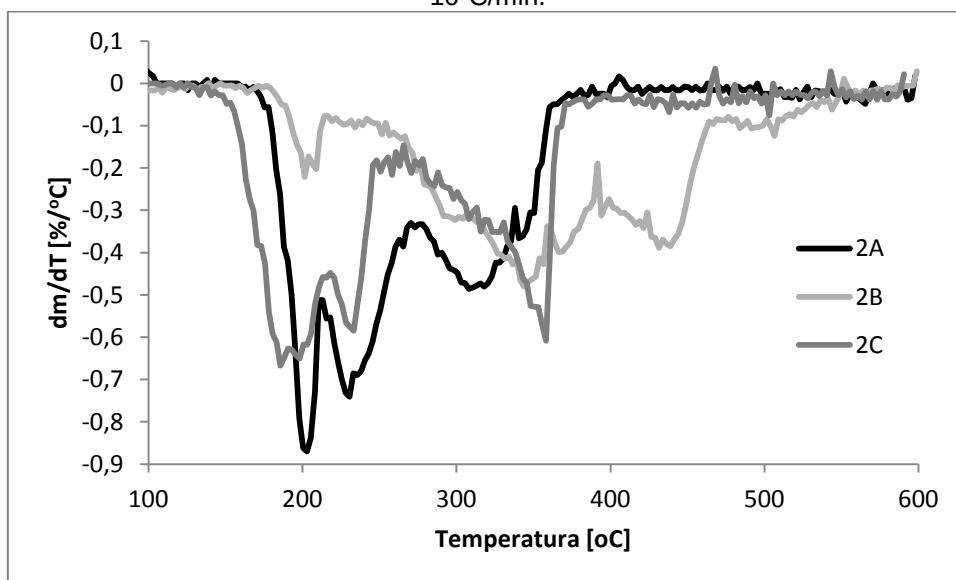
Os complexos **2A**, **2B** e **2C** exibem três estágios distintos de decomposição. O estágio 1 se inicia a 178°C (**2A**), 174°C (**2B**) e 148°C (**2C**), e a perda de massa foi de 16,7% (**2A**), 6,2% (**2B**) e 29,5% (**2C**), ou seja, há maior perda para o complexo **2C** e menor para **2B** que se mostra mais estável. Nesta etapa, há perda de compostos voláteis, incluindo água de hidratação existente na superfície dos compostos, e devido ao fato do complexo **2C** ter um caráter surfactante, sua afinidade pela água é maior em relação aos demais. Acredita-se que o primeiro estágio de degradação seja o mais relevante para a correlação com o processo de vulcanização e formação dos complexos sulfurados que darão origem às ligações cruzadas, devido ao fato de ocorrer a temperaturas inferiores a 200°C. A Tabela 36 mostra a fração correspondente a cada faixa de temperatura, indicando que a fração de compostos que degradam abaixo de 200°C é, de fato, maior para o complexo **2C** (20,2%), e menor para **2B** (3,9%).

Figura 64 – TGA dos complexos contendo diferentes contra-ions em atmosfera inerte a 10°C/min.



Fonte: O autor.

Figura 65 Derivada da TG dos complexos contendo diferentes contra-ions em atmosfera inerte a 10°C/min.



Fonte: O autor.

Tabela 35 – Estágio de degradação dos complexos contendo diferentes contra-íons.

	Estágio	T _i [°C]	DTG _{máx} [%/°C]	T _f [°C]	m _i [%]	m _f [%]	Δm [%]	M _i [%]
2^a	1	178	203	210	100,0	83,3	16,7	16,7
	2	210	228	270	83,3	49,6	33,7	40,5
	3	270	305	360	49,6	15,2	34,4	69,3
2B	1	174	201	214	100,0	93,8	6,2	6,2
	2	214	344	399	93,8	44,4	49,4	52,7
	3	399	439	464	44,4	24,7	19,7	44,4
2C	1	148	186	218	100,0	70,5	29,5	29,5
	2	218	233	248	70,5	56,7	13,7	19,5
	3	248	358	371	56,7	20,3	36,4	64,2

T_i = temperatura inicial de degradação, DTG_{máx} = derivada termogravimétrica máxima, T_f = temperatura final de degradação, m_i = fração mássica inicial, m_f = fração mássica final, Δm = variação da fração mássica, M_i = fração mássica resultante.

Fonte: O autor.

Tabela 36 – Frações da composição resultante da degradação dos complexos contendo diferentes contra-íons.

	%Voláteis (25-200°C)	%Orgânicos (200-600°C)	%Inorgânicos (600°C)
2A	8,4	81,0	10,6
2B	3,9	78,8	17,3
2C	20,2	66,9	13,0

Fonte: O autor.

Os compostos orgânicos resultantes da degradação dos complexos **2A** a **2C** correspondem à maior fração do total da queima (entre 66,9 e 81,0%), sendo maior para o complexo **2A** e menor para o complexo **2C**. Nesta faixa, observam-se três estágios de degradação para os complexos, caracterizados pelos respectivos pontos de inflexão nas curvas de DTG (Figura 65). Este fenômeno de decomposição é observado devido ao maior teor de constituintes orgânicos, o que já era esperado pela estrutura molecular dos complexos, que apresenta uma fração catiônica inteiramente orgânica e uma fração aniônica contendo zinco como elemento de coordenação, que quando presente em ditiocarbamatos dá origem à seus respectivos óxidos. Verifica-se que enquanto para os complexos **2A** e **2C**, os dois últimos estágios de degradação se estendem de 210 a 305°C, e de 218 a 258°C, respectivamente, para o complexo **2B** esse intervalo é maior e ocorre entre 214 e 439°C, que possui maior estabilidade

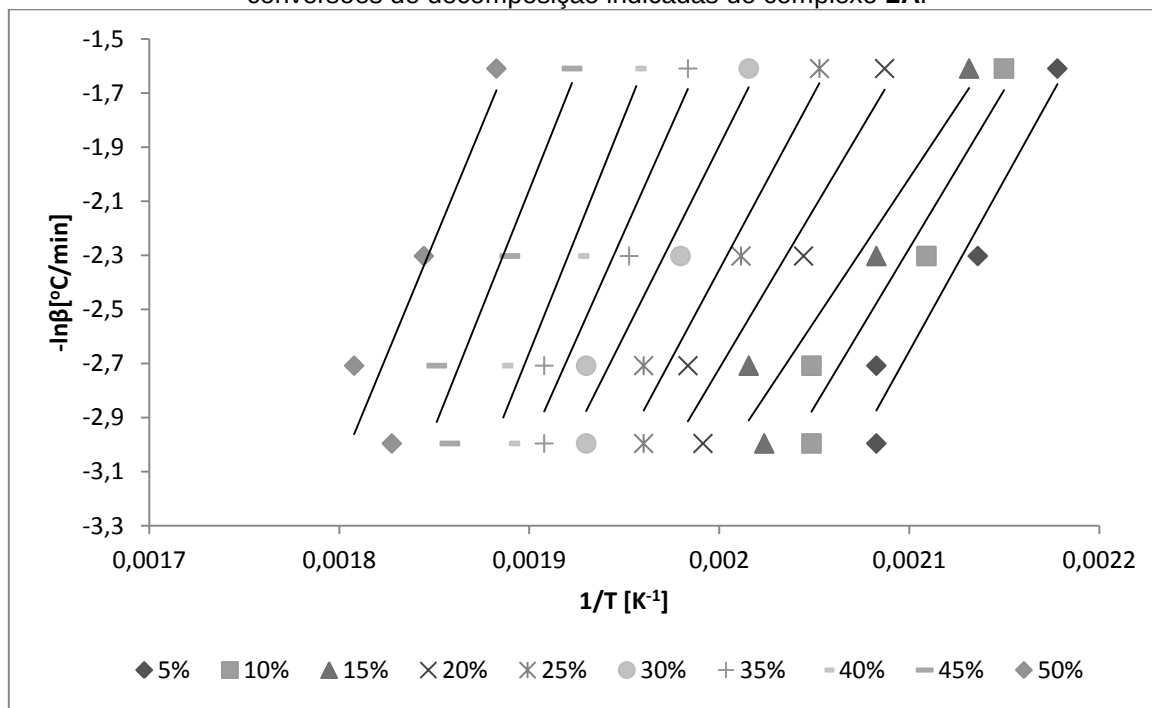
térmica. Além disso, os resíduos inorgânicos resultantes ao final da queima estão em maior quantidade para o complexo **2B** (17,6%), em detrimento aos demais **2A** (10,6%) e **2C** (13,0%).

- Cinética de Degradação

Os perfis cinéticos de degradação para os complexos contendo diferentes contra-íons são mostrados nas Figuras 66 a 68 para diferentes percentuais de conversão.

Para o complexo **2A**, cujo gráfico é mostrado na Figura 66, são mostradas as linhas de tendência lineares construídas a partir dos pontos de $-\ln\beta$ versus $1/T$, obtidas através do Excel. Essas retas se mostram aproximadamente paralelas, indicando que o processo de degradação entre os percentuais observados apresenta poucas mudanças na energia de ativação. Retas aproximadamente paralelas também são observadas para os complexos **2B** e **2C** conforme a Figura 67 e Figura 68, respectivamente.

Figura 66 – Logaritmos da taxa de aquecimento versus inverso da temperatura absoluta para as conversões de decomposição indicadas do complexo **2A**.



Fonte: O autor.

Figura 67 – Logaritmos da taxa de aquecimento versus inverso da temperatura absoluta para as conversões de decomposição indicadas do complexo **2B**.

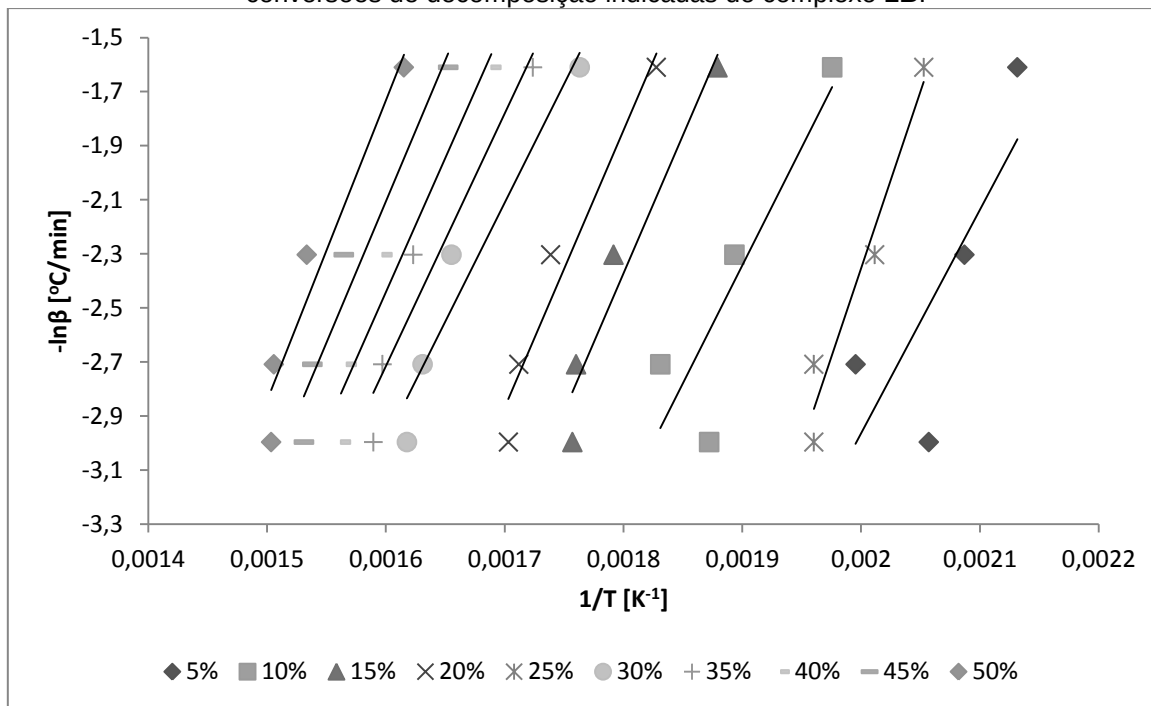
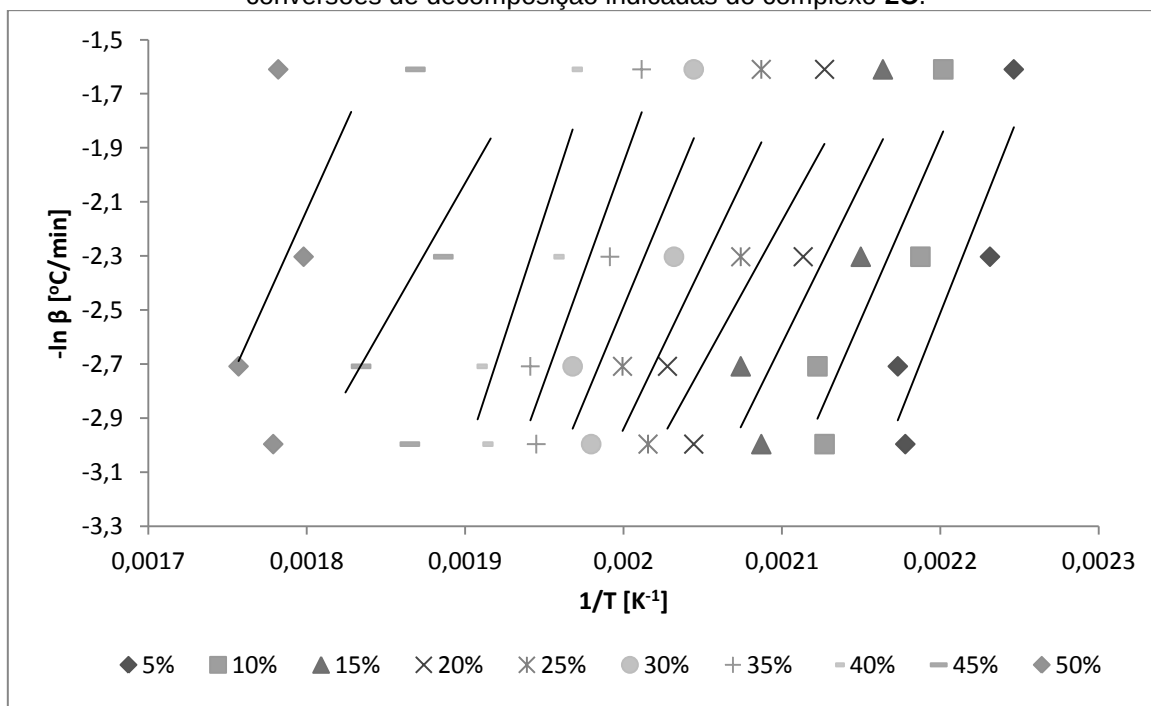


Figura 68 – Logaritmos da taxa de aquecimento versus inverso da temperatura absoluta para as conversões de decomposição indicadas do complexo **2C**.



A energia de ativação encontrada para a degradação de cada um dos

complexos de zinco contendo diferentes contra-íons, e para diferentes graus de conversão, foi obtida pelo método de Osawa (1970) através da inclinação das retas obtidas a partir da Figura 66 a Figura 68, cujo resultado é mostrado na Tabela 37. Observa-se que há uma tendência ao aumento da energia de ativação após o fim do primeiro estágio de degradação, que ocorre em diferentes conversões para os três complexos: 16,2% (**2A**), 6,2% (**2B**) e 29,5% (**2C**). Além disso, os valores encontrados variaram entre $76,5 \pm 7,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para o complexo **2B**, e $112,1 \pm 19,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para o complexo **2A** que se mantiveram próximos dos valores encontrados para o complexo **2C**. Com relação aos valores médios para os diferentes aceleradores, observa-se que o complexo **2B** foi o que apresentou menor energia de ativação entre os três, enquanto que o complexo **2A** foi o que apresentou maior energia de ativação. Tal fato, corrobora o resultado obtido para a influência do contra-íon no tempo ótimo de vulcanização, em que um ponto de mínimo foi observado para o contra-íon tetrafenilfosfônio, apresentando uma cura mais rápida do que os demais contra-íons.

Tabela 37 – Energia de ativação [kJ.mol^{-1}] dos complexos contendo diferentes contra-íons para α de 5 a 50%.

α	2A	2B	2C
0,05	100,1	65,4	117,1
0,10	92,8	68,9	105,7
0,15	83,8	80,8	93,9
0,20	93,7	81,2	84,0
0,25	103,3	76,6	96,2
0,30	110,6	69,5	111,1
0,35	124,5	73,9	128,3
0,40	138,2	78,4	141,1
0,45	139,3	82,5	80,8
0,50	134,3	87,8	102,5
Média	112,1	76,5	106,1
Desvio	19,5	7,0	19,0

Fonte: O autor.

- DSC

Os termogramas dos aceleradores **2A**, **2B** e **2C** são mostrados nas Figuras 69 a 72. Todos apresentam diferentes picos endotérmicos, cujas faixas de temperatura e

suas respectivas entalpias podem ser visualizadas na Tabela 38.

Tabela 38 – Eventos endotérmicos obtidos por DSC para os aceleradores com diferentes contra-íons.

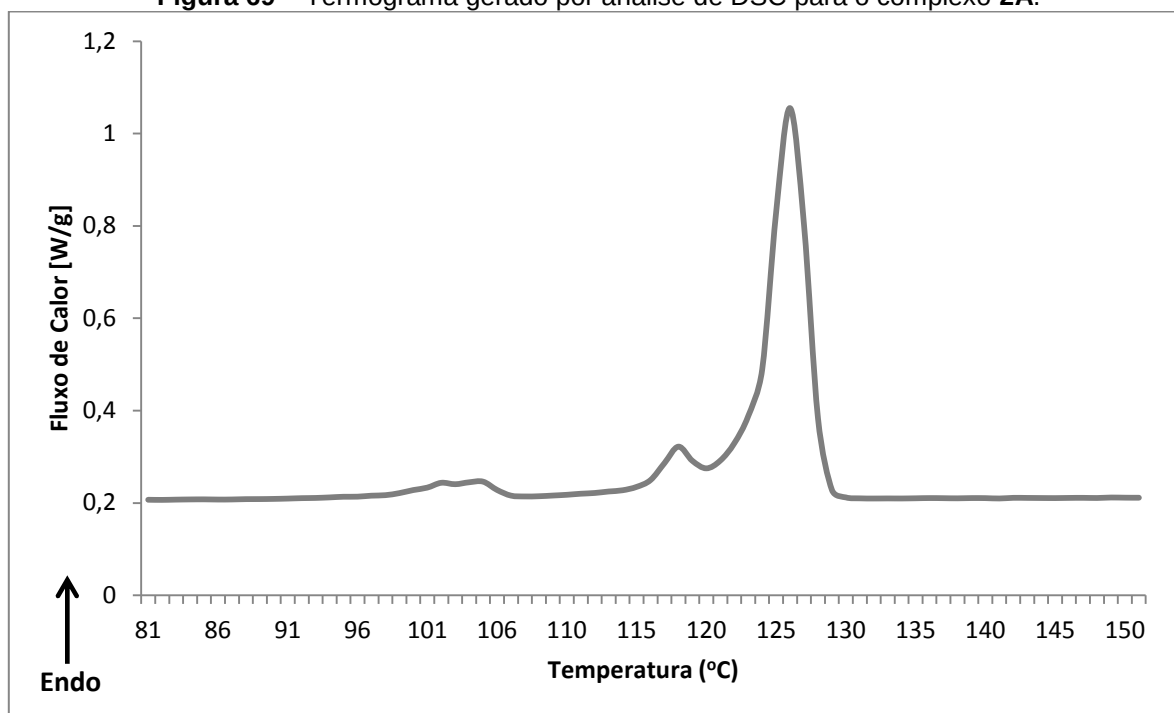
Substância	Faixa de Temperatura (°C)	Entalpia (J/g)	Entalpia Total (J/g)
2A	98 – 107	1,89	33,9
	115 – 120	1,54	
	120 – 129	30,5	
2B	114 – 136	6,09	33,8
	136 – 174	27,8	
2C	101 – 107	0,30	44,5
	119 – 146	44,2	

Fonte: O autor.

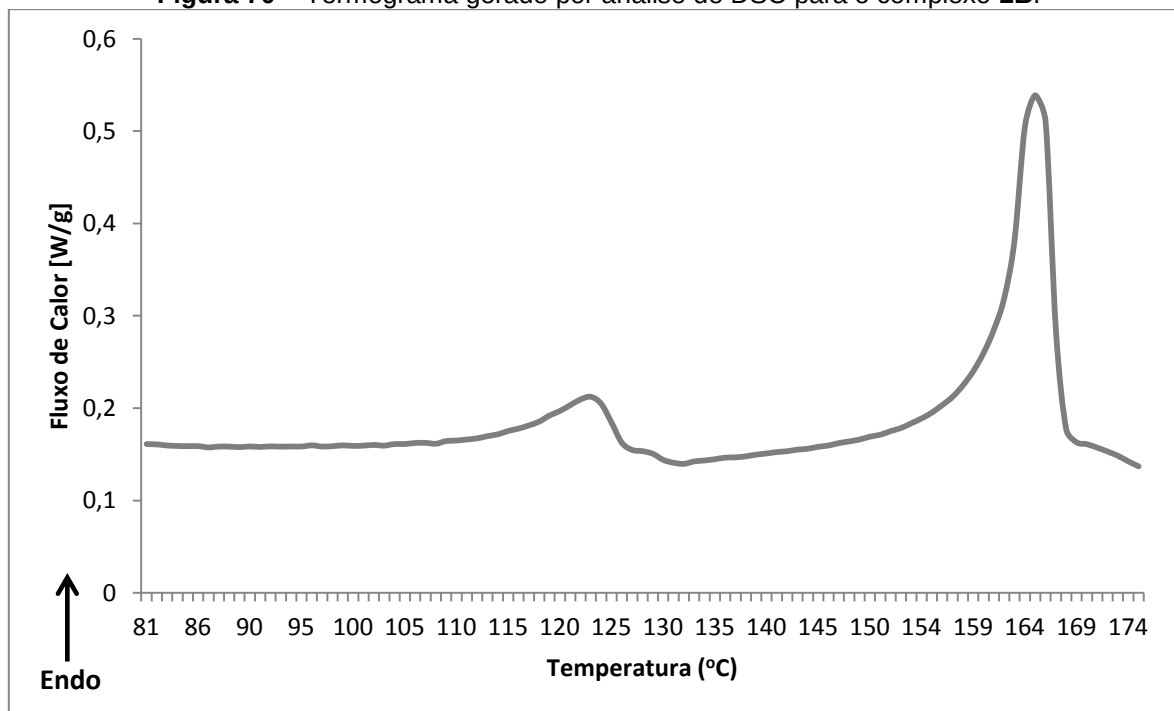
A partir da Figura 69, que representa o termograma do complexo **2A**, são revelados três picos endotérmicos entre 97,6 e 129,4°C, com entalpia de fusão total de 33,9 J/g.

Para o complexo **2B**, o termograma mostra apenas dois picos endotérmicos, no intervalo de temperatura entre 114,3 e 174,1°C, com entalpia de fusão total de 33,8 J/g, conforme a Figura 70. Observa-se que, embora a quantidade de calor total seja a mesma do complexo anterior, neste caso o intervalo de temperatura é mais amplo, e as temperaturas envolvidas são maiores do que no complexo anterior. Essas diferenças podem estar relacionadas às diferenças entre os cátions **A** e **B**, destacando-se que **A** é um cátion quaternário de amônio com radicais alifáticos e **B** é um cátion quaternário de amônio com radicais aromáticos.

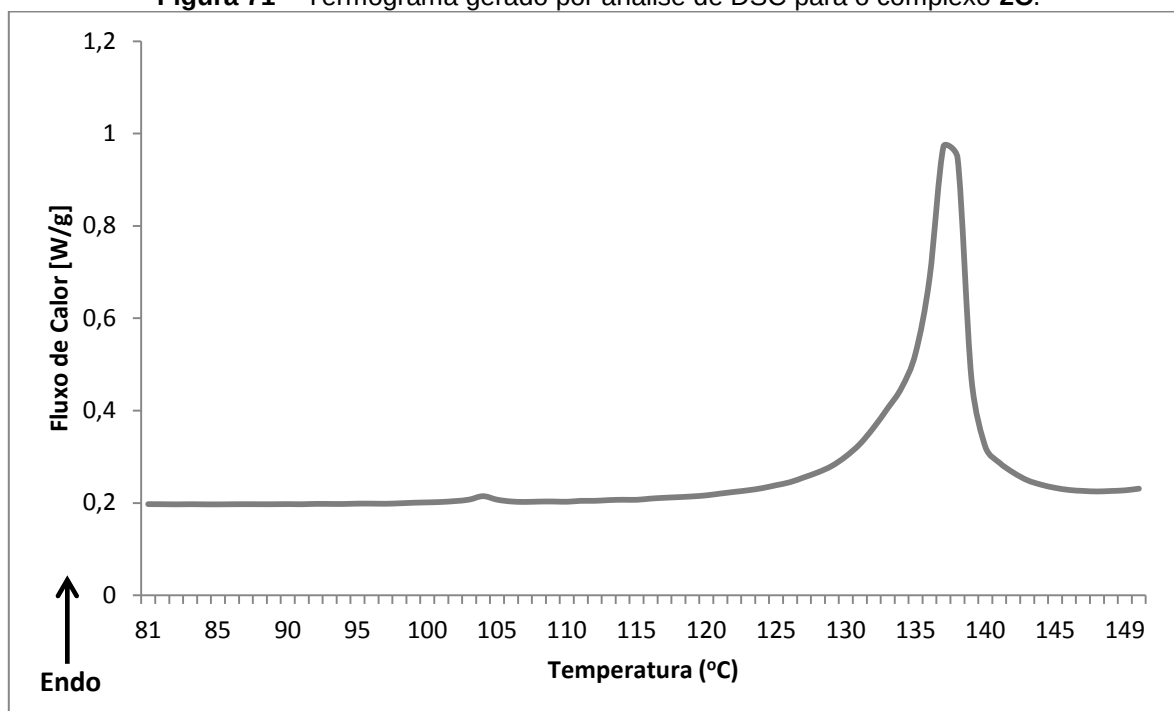
Com relação ao termograma do complexo **2C**, mostrado na Figura 71, observa-se um pequeno pico endotérmico entre 101,4 e 107,1°C, e um pico maior que ocorre entre 118,6 e 146,1°C, cuja entalpia de fusão total é de 44,5 J/g, sendo esta a maior observada dentre os complexos estudados. Comparando-se os maiores picos de fusão entre os aceleradores **2A** e **2C**, observa-se uma diferença de 14 J/g, que pode ser atribuída às diferenças estruturais nas cadeias de **A** e **C**. Apesar de ambos cátions serem de amônio, e portanto, quaternários, **A** possui quatro ligantes do tipo butil enquanto que **C** apresenta três ligantes do tipo metil e um ligante hexadecil.

Figura 69 – Termograma gerado por análise de DSC para o complexo **2A**.

Fonte: O autor.

Figura 70 – Termograma gerado por análise de DSC para o complexo **2B**.

Fonte: O autor.

Figura 71 – Termograma gerado por análise de DSC para o complexo **2C**.

Fonte: O autor.

Os termogramas das combinações dos aceleradores **2A**, **2B** e **2C** com enxofre são mostrados nas Figuras 72 a 74. Os picos endotérmicos, as faixas de temperatura e suas respectivas entalpias podem ser visualizadas na Tabela 39.

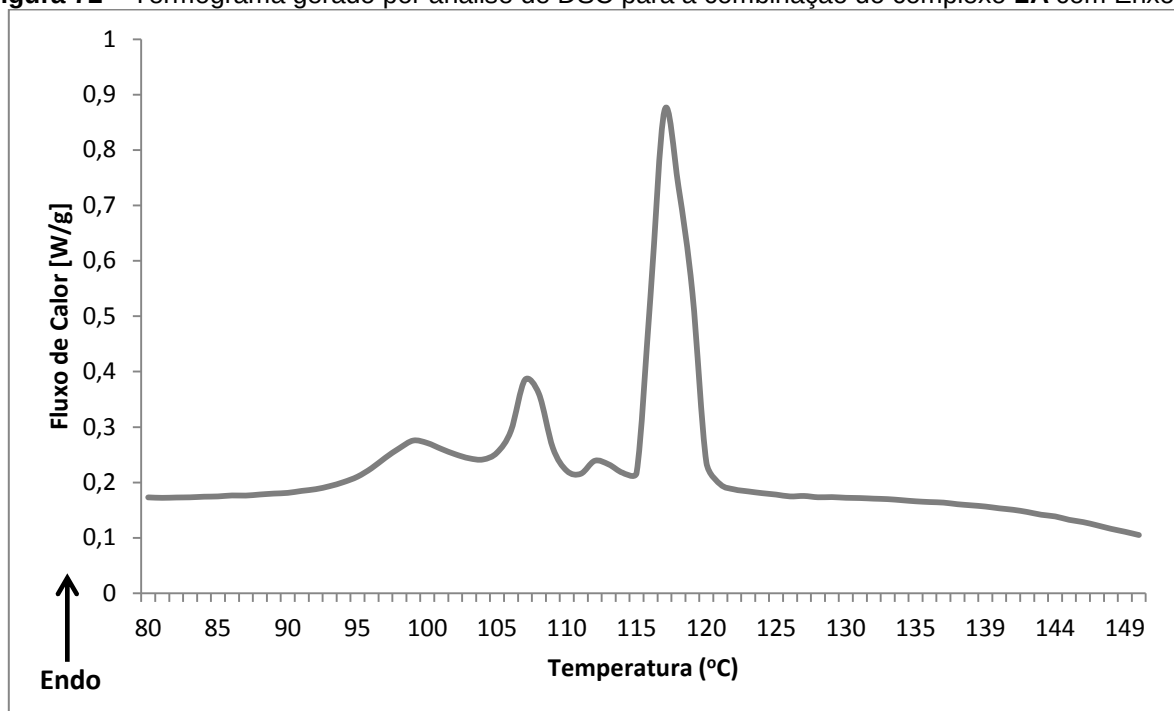
Tabela 39 – Eventos endotérmicos obtidos por DSC para as combinações dos aceleradores com enxofre.

Mistura	Faixa de Temperatura (°C)	Entalpia (J/g)	Entalpia Total
2AS	92,1-104,0	3,24	31,0
	104,0-110,6	4,85	
	110,6-114,6	0,55	
	114,6-121,4	22,4	
2BS	104,6-111,3	5,04	29,6
	111,3-115,4	1,31	
	115,4-122,8	23,3	
2CS	103,8-111,2	5,72	27,7
	111,2-113,7	0,18	
	115,0-121,2	21,8	

Fonte: O autor.

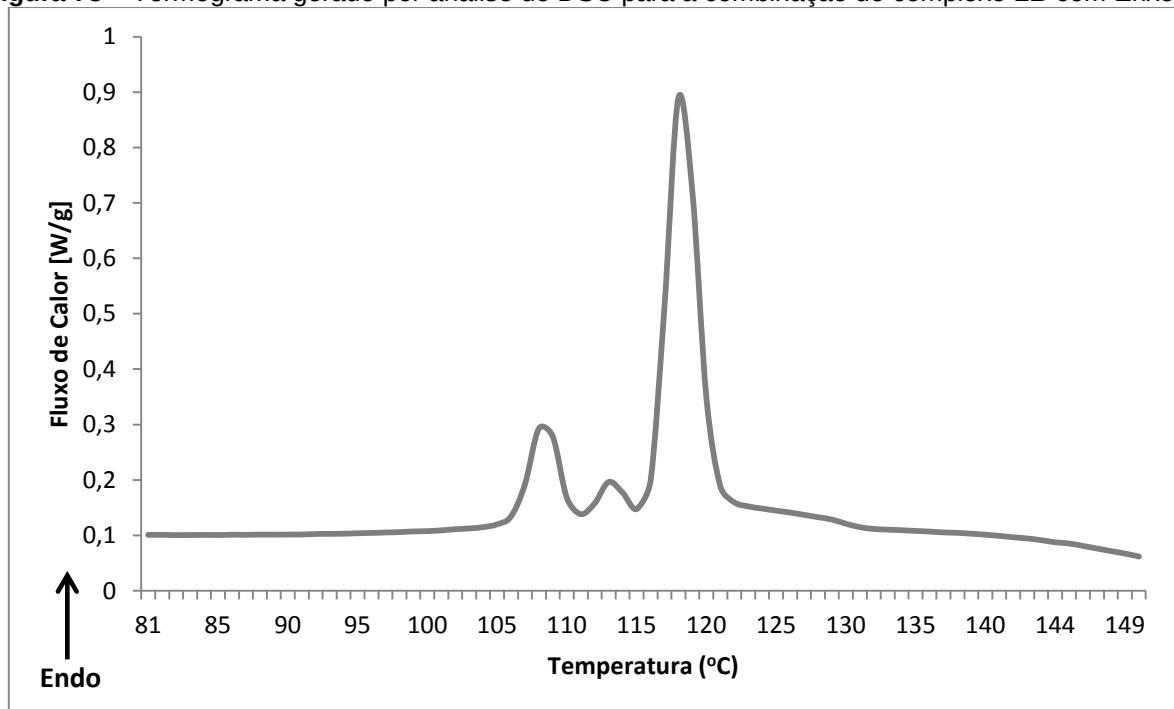
Para os três termogramas, verifica-se o aparecimento de um novo pico endotérmico na faixa de temperatura entre 104 e 111°C, com entalpia em torno de 5J/g, não observado anteriormente nos termogramas das substâncias isoladas. Esse pico é coerente ao observado para a transição da estrutura rômica para monoclinica do enxofre a 113°C com entalpia de 9,6 J/g por KOK (1985), sendo o mesmo também observado no termograma da combinação do enxofre com o acelerador CBS (*N*-ciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida). O mesmo pico é também observado por Campbell (2016), no termograma do enxofre isolado na faixa de temperatura entre 103 e 109°C, com entalpia de 13,6 J/g. Cabe ressaltar que tais diferenças nas faixas de temperatura podem ser explicadas pelas diferentes condições a que foram submetidas as amostras, tais como, taxa de aquecimento e uso de atmosfera oxidativa. Além disso, houve uma redução nas faixas de temperatura dos demais picos em relação aos respectivos termogramas dos aceleradores isolados. Um outro fato a ser observado, consiste na redução da entalpia total ocorrida pela combinação do enxofre com os aceleradores, em que tal redução ocorreu nos três casos, porém, enquanto para os termogramas das combinações binárias dos aceleradores **2A** e **2B**, com enxofre, a redução tenha sido de 2,9 (Figura 72) e 4,2 J/g (Figura 73), respectivamente, para a combinação de **2C** com enxofre, tal redução foi de 16,8 J/g (Figura 74). Assim, verifica-se que após a combinação dos aceleradores com enxofre, o complexo **2C** é o que apresenta menor fluxo de calor gerado durante a queima, e conseqüentemente, menor energia é gasta na formação de seus respectivos radicais livres.

Figura 72 – Termograma gerado por análise de DSC para a combinação do complexo **2A** com Enxofre.



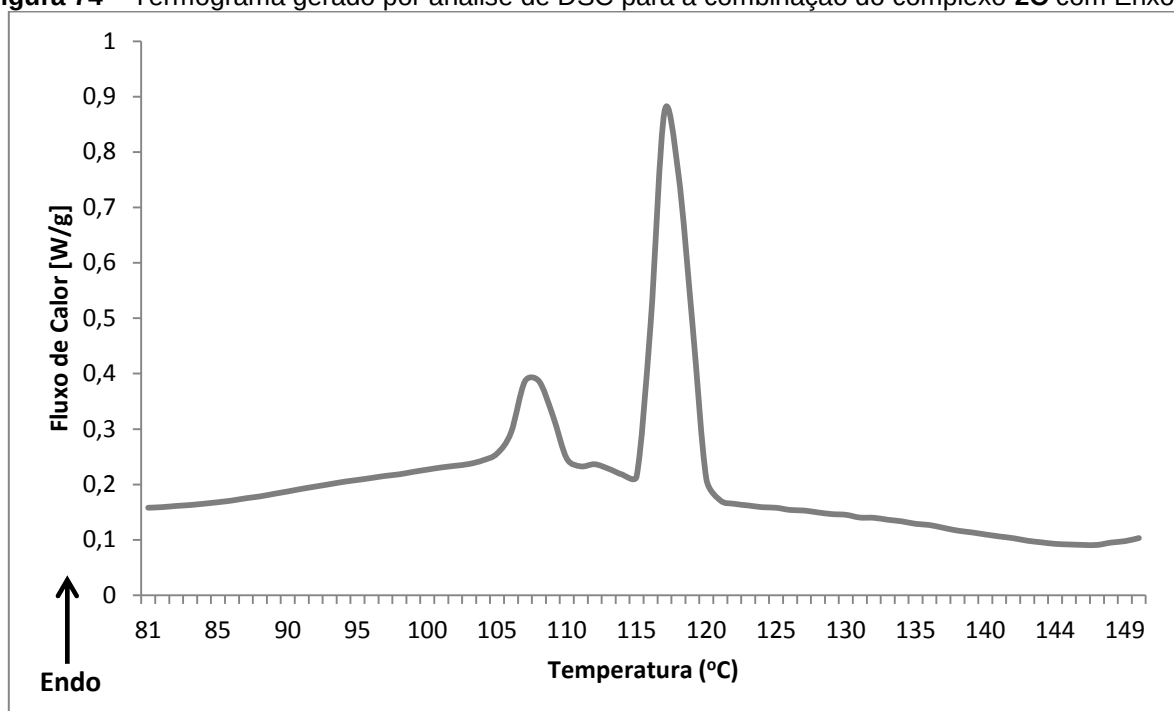
Fonte: O autor.

Figura 73 – Termograma gerado por análise de DSC para a combinação do complexo **2B** com Enxofre.



Fonte: O autor.

Figura 74 – Termograma gerado por análise de DSC para a combinação do complexo **2C** com Enxofre.



Fonte: O autor.

5.4. CONCLUSÕES PARCIAIS

A análise estatística das composições usando diferentes complexos ditiocarbimatos como acelerador mostrou que a variação na estrutura dos complexos influencia principalmente no tempo ótimo de vulcanização, em que o cátion foi o fator que ocasionou maior variação nos resultados. Além disso, foi possível observar que um mínimo obtido a partir de uma composição contendo o acelerador com cátion tetrafenilfosfônio e os ânions aromáticos fenil e 4-metilfenil.

Dentre as propriedades mecânicas, com exceção ao efeito do envelhecimento na resistência à tração, à densidade de ligações cruzadas e à resistência ao rasgamento, todas as outras se mostraram sensíveis às variações estruturais nos aceleradores utilizados, de tal modo que, tanto o cátion quanto o ânion apresentam influenciam nas propriedades dos vulcanizados. De um modo geral, o cátion apresentou a seguinte influência: tetrafenilfosfônio resultou em maior dureza, maior módulo e maior densidade relativa; e cetiltrimetilamônio resultou em maior alongamento na ruptura. Por outro lado o radical aniônico apresentou a seguinte influência: metil resultou em maior dureza, maior resistência à tração e maior módulo a 100%.

No que se refere à análise comparativa dos termogramas dos aceleradores contendo diferentes cátions, observou-se um perfil de degradação deslocado, em relação aos demais, para o complexo ditiocarbimato contendo o contra-íon tetrafenilfosfônio, e uma menor energia de ativação média, cujo resultado pode ser relacionado à obtenção de um menor tempo ótimo de vulcanização para esse contra-íon. A partir das análises de DSC, observou-se uma redução na entalpia total envolvida e nas faixas de temperatura após a combinação dos complexos com enxofre, corroborando os dados da literatura, que descrevem a formação de sulfonilpoliitocarbimatos.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram sintetizados e caracterizados três complexos ditiocarbimatos de zinco contendo o contra-íon cetiltrimetilamônio, e seus respectivos radicais aniônicos (metil, fenil e 4-metilfenil). Através de análise de ANOVA, verificou-se que a grande maioria das propriedades reométricas e mecânicas são diretamente dependentes do sistema de cura (teor de acelerador e teor de enxofre) e da temperatura utilizados para obtenção dos vulcanizados contendo complexos ditiocarbimatos de zinco como aceleradores em composições de borracha nitrílica. Além disso, uma combinação dos três fatores (teor de acelerador, teor de enxofre e temperatura) foi obtida a partir de uma seleção de propriedades reométricas definidas. Os novos complexos foram testados e comparados a outros contendo os mesmos radicais aniônicos e outros contra-íons (tetrabutylamônio e tetrafenilfosfônio), em composições de borracha nitrílica a partir de um sistema de cura e foi possível observar via análise estatística que tanto o cátion quanto o ânion influenciam nas propriedades mecânicas e no tempo ótimo de vulcanização. O complexo contendo o contra-íon tetrafenilfosfônio foi o que apresentou menor energia de ativação média, o que pode ser relacionado ao menor tempo ótimo de vulcanização obtido por suas composições. A análise térmica envolvendo diferentes contra-íons confirmou a formação de complexos sulfurantes ativos através da redução nas entalpias dos respectivos complexos após combinados com o enxofre.

7 SUGESTÕES

Devido à fração zwitteriônica dos novos complexos ditiocarbimatos aqui sintetizados e seu caráter surfactante, uma nova vertente para pesquisa ainda dentro da vulcanização de borracha, pode ser abordada considerando tal propriedade como ponto de partida. Por formarem micelas mesmo em baixas concentrações quando em solução e por possuírem uma fração hidrofílica e hidrofóbica dentro de uma mesma molécula, tais compostos podem vir a atuar como agentes de acoplamento para cargas inorgânicas em composições de borracha quando coaguladas melhorando a interface entre as moléculas de elastômero e cargas inorgânicas, ou ainda, na encapsulação de partículas inorgânicas em emulsões aquosas, como ocorre no processamento de luvas e preservativos.

REFERÊNCIAS

AHMAD, SAEED.; SARWAR, M; AHMAD, SAJJAD; ALI, S.; AWAN, S. A. Copper(II) complexes of pyrrolidine dithiocarbamate. **Transition Metal Chemistry**, [S.l.], v. 32, p. 199-203, 2007. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1007/s11243-006-0148-4>>. Acesso em: 06 dez. 2016.

AKIBA, M.; HASHIM, A. S. Vulcanization and crosslinking in elastomers. **Progress Polymer Science**, [S.l.], v. 22, n. 3, p. 475-521, 1997. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670096000159>>. Acesso em: 22 mai. 2018.

ALVES, L. C., **Síntese, caracterização, atividade aceleradora na vulcanização da borracha natural e ação antifúngica de dissulfetos e complexos de Zinco com ditiocarbimatos**. 2009. 288f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2009.

ALVES, L. C.; RUBINGER, M. M. M.; LINDEMANN, R. H.; PERPÉTUO, G. J.; JANCZAK, J.; MIRANDA, L. D. L.; ZAMBOLIM, L.; OLIVEIRA, M. R. L. Syntheses, crystal structure, spectroscopic characterization and a antifungal activity of new N-R-sulfonyldithiocarbamate metal complexes, **Journal of Inorganic Biochemistry**, [S.l.], v. 103, p. 1045-1053, 2009. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0162013409000968>>. Acesso em: 22 mai 2018.

AMIM, R. S.; OLIVEIRA, R. M. L.; PERPÉTUO, G. J.; JANCZAK, J.; MIRANDA, L. D. L.; RUBINGER, M. M. M. Syntheses, crystal structure and spectroscopic characterization of new platinum(II) dithiocarbamate complexes. **Polyhedron**, [S.l.], v. 27, p.1891–1897, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2008.02.030>>. Acesso em: 22 mai 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 297-81**: Standard methods for rubber products – Chemical analysis, v.9.01, West Conshohocken, 1981.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 573-99**: Standard Test Method for Rubber — Deterioration in an Air Oven, v.14.02, West Conshohocken, 1999.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 624-86**: Standard test method for rubber property — Tear resistance, v.9.01, West Conshohocken, 1986.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 2084-81**: Vulcanization characteristics using oscillation disk cure meter, v.9.01, West Conshohocken, 1981.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 2240 – 05**: Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness, v. 10.01., West Conshohocken, 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 3187-00**: Standard Test Methods for Rubber — Evaluation of NBR (Acrylonitrile-Butadiene Rubber), v. 9.01, West Conshohocken, 2000.

APREM, A. S.; JOSEPH, K.; THOMAS, S. Recent Development in crosslinking of elastomers. **Rubber Chemistry and Technology**, [S.l.], v. 78, n. 3, p. 458-488, 2005. Disponível em: <<http://rubberchemtechnol.org/doi/pdf/10.5254/1.3547892>>. Acesso em: 22 mai. 2018.

ARRUDA, M. M. S. **Síntese, caracterização e ação como agente acelerador do bis(fenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutylamônio em composição de borracha nitrílica**. 2015. 89p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

BALACHANDRAN, M.; DEVANATHAN, S.; MURALEEKRISHNAN, R.; BHAGAWAN, S. S. Optimizing properties of nanoclay-nitrile rubber (NBR) composites using Face Centred Central Composite Design. **Materials and Design**, [S.l.], v. 35, p. 854-862, 2012. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261306911002524>>. Acesso em: 22 mai. 2018.

BHOWMICK, A. K.; STEPHENS, H. L. **Handbook of elastomers**. Second edition, Marcel Dekker, New York, 2001.

BOZDAG, M.; CARTA, F.; VULLO, D.; AKDEMIR, A.; ISIK, S.; LANZI, C.; SCOZZAFAVA, A.; MASINI, E.; SUPURAN, C. T., Synthesis of a new series of dithiocarbamates with effective human carbonic anhydrase inhibitory activity and antiglaucoma action. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, [S.l.], v. 23, p. 2368–2376, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0968089615002643>>. Acesso: 03 dez. 2016.

BROWMICK, A. K.; HALL, M. K.; BENAREY, H. A. **Rubber Products Manufacturing Technology**. Marcel Dekker, New York, 1994.

BROWN, M. E., DOLLIMER, D., GALWAY, A. K., **Reaction in the Solid State: Comprehensive Chemical Kinetics**. 1st Edition, Elsevier, Amsterdam, 1980.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. **Planejamento de Experimentos usando o Statistica**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, 260 p., 2003.

CAO, Z. Q.; WANG, D. G.; CONG, C. B.; WANG, Y. F.; ZHOU, Q. Dependence of abrasion behavior on cross-linked heterogeneity in unfilled nitrile rubber. **Tribology International**, [S.l.], v. 69, p. 141-149, 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301679X13003083>>. Acesso em: 22 mai. 2018.

CAMPBELL, B. C. **Análise térmica aplicada ao estudo das reações de vulcanização em elastômeros: efeito de óleos vegetais e da cera de abelha**. 2016. 141 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

CARMONA, V. B.; OLIVEIRA, R. M.; SILVA, W. T. L.; MATTOSO, L. H. C.; MARCONCINI, J. M. Nanosilica from rice husk: Extraction and characterization. **Industrial Crops and Products**, [S.l.], v.43, p. 291-296, 2013. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669012003962>>. Acesso em: 22 mai 2018.

CELESTINO, M. L. **Desenvolvimento de misturas elastoméricas de borracha acrílica e borracha nitrílica**. 2007. 111 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

CHAKRABORTY, K. B.; COUCHMAN, R. Safer Accelerators for the Látex Industry. **Latex** **2004**, [S.l.], p. 75-87, 2004.

CIESIELSKI, A. **Introduction to Rubber Technology**. Rapra Technology, Shawbury, United Kinghton, 1999.

COLEMAN, M. M.; SHELTON, J. R.; KOENING, J. L. Sulfur vulcanization of hydrocarbon diene elastomers. **Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.**, [S.l.], v.13, p. 154-166, 1974. Acesso em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/i360051a002>> Acesso em: 11 dez. 2016.

COSTA, H. M. **Estudo do comportamento dinâmico-mecânico e da vulcanização de composições de borracha natural com cinza de casca de arroz**. 2003. 227p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

CRNOGORAC, G.; SCHWACK, W., Residue analysis of dithiocarbamate fungicides. **Trends in Analytical Chemistry**, [S.l.], v.28, n.1, p. 40–50, 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993608002367>>. Acesso: 27 nov. 2016.

CUNHA, L. M. G. **Ditiocarbimatos de zinco como aceleradores na vulcanização da borracha natural**. 2012. 190p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

CUNHA, L. M. G.; RUBINGER, M. M. M.; OLIVEIRA, M. R. L.; TAVARES, E. C.; SABINO, J. R.; PACHECO, E. B. A. V.; VISCONTE, L. L. Y. Syntheses, crystal structure and spectroscopic characterization of bis(dithiocarbimato)zinc(II) complexes: A new class of vulcanization accelerators, **Inorganica Chimica Acta**, [S.l.], v. 383, p.194–198, 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0020169311009078>>. Acesso em: 22 mai. 2018.

CUNHA, L. M. G.; VISCONTE, L. L. Y.; OLIVEIRA, M. R. L.; RUBINGER, M. M. M.; MARIANO, R. M. M. **Composição de borracha vulcanizada com compostos de enxofre e processo de vulcanização da borracha**. BRPI0820093-9A2, 11/01/2011. Disponível em: <https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?II=0&ND=3&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&date=20110111&CC=BR&NR=PI0820093A2&KC=A2#>. Acesso em: 01 fev. 2017.

DESAI, S. D.; BHOGE, S. E.; SHROFF, J. R.; SHROFF, V. R., **Agrochemical compositions having increased rainfastness**. US20160270392A1, 22/09/2016. Disponível em: <https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?II=0&ND=3&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&date=20160922&CC=US&NR=2016270392A1&KC=A1#>. Acesso: 06 dez. 2016.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. **DIN 53504:2009-10**: Testing of rubber - determination of tensile strength at break, tensile stress at yield, elongation at break and stress values in a tensile test, Berlim, 2009.

DZIKOWICZ, R. T. **Accelerator system for synthetic polyisoprene latex**. US7041746B2, 09 mai. 2006. Disponível em: <https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?FT=D&date=20060509&DB=&locale=en_EP&CC=US&NR=7041746B2&KC=B2&ND=4#>. Acesso em: 11 dez. 2016.

FLORY, P. J.; REHNER, J. J. Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks II. Swelling. **The Journal of Chemical Physics**, [S.l.], v.11, n. 11, p. 521-526, 1943. Disponível em: <<https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1723792>>. Acesso em: 22 mai. 2018.

FREEDONIA. World Rubber: Industry with Forecasts for 2019 & 2024. **Industry market Research for Business Leaders, Strategist, Decision Markers**, [S.l.], 2016. Disponível em: <<https://www.freedoniagroup.com/brochure/33xx/3381smwe.pdf>>. Acesso em: 22 mai. 2018.

GRISON, E. C. **Borracha e seus Aditivos: Componentes, Influências e Segredos**. Editora Letra e Vida, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2010.

HAGEN, R.; SALMEN, L.; STENBERG, B. Effects of the Type of Crosslink on Viscoelastic Properties of Natural Rubber. **Journal of Polymer Science – Part B – Polymer Physics**, [S.l.], v. 34, n. 12, p.1997-2006, 1996. Disponível em: <[http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(19960915\)34:12%3C1997::AID-POLB5%3E3.0.CO;2-N/epdf](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/(SICI)1099-0488(19960915)34:12%3C1997::AID-POLB5%3E3.0.CO;2-N/epdf)>. Acesso em: 22 mai. 2018.

HARWOOD, J. A. **The physics of raw and vulcanized rubbers. In Rubber Technology and Manufacture**. Second edition, London: Newnes-Butterworths, cap. 3, p. 56-76, 1982.

HELGUERA, A. M.; GONZÁLEZ, M. P.; CORDEIRO, M. N. D. S.; PÉREZ, M. A. C. Quantitative structure – carcinogenicity relationship for detecting structural alerts in nitroso compounds: species, rat; sex, female; route of administration, gavage. **Chemical Research in Toxicology**, Washington DC., v. 21, n. 3, p. 633-642, 2008. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/tx700336n>>. Acesso em: 15 dez. 2016.

HELMICK, J. S.; FIDDLER, W. Thermal Decomposition of the Rubber Vulcanization Agent, Zinc Dibenzylthiocarbamate, and Its Potential Role in Nitrosamine Formation in Hams Processed in Elastic Nettings. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [S.l.], v. 42, p. 2541–2544, 1994. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jf00047a031>>. Acesso em: 22 mai 2018.

HERNÁNDEZ, M.; VALENTÍN, J. L.; MANCHADO, M. A. L.; EZQUERRA, T. A. Influence of the vulcanization system on the dynamic and structure of natural rubber: Comparative study by means of broadband dielectric spectroscopy and solid-state NMR spectroscopy. **European Polymer Journal**, [S.l.], v. 68, p. 90-103, 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305715002372?via%3Dihub>>. Acesso em: 22 mai. 2018.

HEPBURN, C. **Rubber Compounding Ingredients: Needs, Theory and Innovation.** Part I, v. 07, n. 7, Rapra Technology, United Kindom, 1994.

HUMMEL, H. U.; KORN, U. Dithiocarbimates from sulfonamides, Part 1: Preparation and X-ray crystal structure of $K_2[S_2C=N-SO_2-C_6H_5].2H_2O$ and $K_2[S_2C=N-SO_2-C_6H_4-Cl].2H_2O$. **Zeitschrift für Naturforschung**, [S.l.], v. 44B, p. 24-28, 1989. Disponível em: <<https://www.degruyter.com/view/j/znb.1989.44.issue-1/znb-1989-0109/znb-1989-0109.xml>>. Acesso em: 22 mai. 2018.

KHAN, A.; BADSHAH, S.; AIROLDI, C. Dithiocarbamated chitosan as a potent biopolymer for toxic cation remediation. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, [S.l.], v. 87, p. 88-95, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927776511002657>> Acesso: 06 dez. 2016.

KOK, C. M. A Thermal analysis study of the interactions of curatives in the accelerated sulfur vulcanization system. **European Polymer Journal**, [S.l.], v. 21, n. 6, p. 579-582, 1985. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0014305785900862>>. Acesso em: 22 mai. 2018.

KUMAR, A.; GUPTA, R. K. **Fundamentals of Polymer Engineering.** Second Edition. Marcel Dekker, 712p, New York, 2003.

LI, H.; LAI, C. S.; JINZHU, W.; HO, P. C.; VOS, D. D.; TIEKINK, E. R. T., Cytotoxicity, qualitative structure–activity relationship (QSAR), and anti-tumor activity of bismuth dithiocarbamate complexes. **Journal of Inorganic Biochemistry**, [S.l.], v. 101, p.809-816, 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0162013407000220>>. Acesso: 27 nov. 2016.

LINDEMANN, R. H. **Síntese, caracterização e avaliação da atividade fungicida de complexos de zinco (II) com ditiocarbimatos derivados de sulfonamidas.** 2004. 169 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2004.

LOVISON, V. M. H.; BRITO, K. J. S.; PACHECO, G. S. **Metrologia e Ensaio Básicos na Indústria da Borracha**. Centro Tecnológico de Polímeros SENAI. Rio Grande do Sul, 2003.

MARIANO, R. M. **Avaliação do potencial do composto [bis(4-metilfenilditiocarbimato)zincato-2 de tetrabutylamônio] como acelerador de vulcanização para composições de borracha natural (NR)**. 2007. 104 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

MARIANO, R. M.; OLIVEIRA, M. R. L.; RUBINGER, M. M. M.; VISCONTE, L. L. Y. Synthesis, spectroscopic characterization and vulcanization activity of a new compound containing the anion bis(4-methylphenylsulfonyldithiocarbimato)zincate(II). **European Polymer Journal**, [S.l.], v. 43, n. 11, p. 4706-4711, 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305707004831>>. Acesso em: 22 mai. 2018.

MARK, J. E.; BURAK E.; EIRICH, F. R. **Science and technology of rubber**. p. 322-326, [S.l.], Third Edition, Elsevier, 2005.

MEISSNER, B.; SCHÄTZ, M.; BRAJKO, V. **Synthetic rubbers - Studies in Polymer Science**, Elsevier, [S.l.], v. 1, p. 76-299, 1989. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444429940500081>>. Acesso em: 22 mai. 2018.

MENDES, I. T. D. O. **Avaliação do bis(4-metilfenilsulfonilditiocarbimato)zincato (II) de tetrabutylamônio como acelerador em composições de borracha nitrílica**. 116p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

MORTON, M. **Rubber Technology**, Springer; 3rd edition, Florida, 1987.

NIEUWENHUIZEN, P. J.; REEDIJK, J.; DUIN, M. V.; MCGILL, W. J. Thiuram- and dithiocarbamate-accelerated sulfur vulcanization from the chemist's perspective; methods, materials and mechanisms reviewed. **Rubber Chemistry and Technology**, [S.l.], v. 70, n. 3, p. 366-429, 1997. Disponível em: <<http://www.rubberchemtechnol.org/doi/pdf/10.5254/1.3538436>>. Acesso em: 22 mai. 2018.

NIEUWENHUIZEN, P. J. Zinc accelerator complexes. Versatile homogeneous catalysts in sulfur vulcanization. **Applied Catalysts A: General**, [S.l.], v. 207, p. 55-58, 2001. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X0000613X>>. Acesso em: 22 mai. 2018.

OLIVEIRA, A. A. ; OLIVEIRA, M. R. L.; RUBINGER, M. M. M.; PILÓ, E. D. L; MENEZES, D. C.; ZAMBOLIM, L. Bis(4-fluorophenylsulfonyldithiocarbimato)zincate(II) salts: new antifungals for the control of Botrytis Blight. **Química Nova (Impresso)**, [S.l.], v. 38, p. 757-761, 2015. Disponível em: <<http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/v38n6a01.pdf>>. Acesso em: 22 mai. 2018.

OLIVEIRA, I.; CUNHA, L.; VISCONTE, L; OLIVEIRA, M.; RUBINGER, M. The evaluation of bis(4-metilphenylsulfonyldithiocarbimato)zincate(II) (ZNIBU) activity in the vulcanization of NBR compounds and its effects on their mechanical properties, **Chemistry & Chemical Technonology**, Lviv Oblast, v. 4, n. 3, p. 237-240, 2010. Disponível em: <<http://old.lp.edu.ua/fileadmin/ICCT/journal/Vol.4/Num.3/12.pdf>>. Acesso em: 22 mai. 2018.

OLIVEIRA, M. R. L.; BELLIS, V. M.; RODRIGUES, N. G. Preparation and X-Ray crystal structure of a novel Nickel (II) complex with dithiocarbimate. **Structural Chemistry**, [S.l.], v. 8, n. 3, p. 205-209, 1997. Disponível em: <<http://rd.springer.com/article/10.1007%2FBF02263508>>. Acesso em: 22 mai. 2018.

OLIVEIRA, M. R. L.; BELLIS, V. M. Preparation of novel cobalt(III) complexes with dithiocarbimates derived from sulfonamides. **Transition Metal Chemistry**, [S.l.], v. 24, n. 2, p.127-130, 1999. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1023%2FA%3A1006945923839>>. Acesso em: 22 mai. 2018.

OLIVEIRA, M. R. L.; DINIZ, R.; BELLIS, V. M.; FERNANDES, N.G. Nickel(II) complexes of dithiocarbimates from sulfonamides: syntheses and crystal structures. **Polyhedron**, [S.l.], v. 22, n. 12, p. 1561–1566, 2003. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0277538703002651>>. Acesso em: 22 mai. 2018.

OLIVEIRA, M. R. L.; PERPÉTUO, G. J.; JANCZAK, J.; RUBINGER, M. M. M. Synthesis, structural and spectroscopic characterization of novel zinc(II) complexes with N-methylsulfonyldithiocarbimato and N-methylsulfonyltrithiocarbimato ligands, **Polyhedron**, [S.l.], v. 26, n. 1, p. 163–168, 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0277538706004062>>. Acesso em: 22 mai. 2018.

OLIVEIRA, M. R. L.; RUBINGER, M. M. M.; BELLIS, V. M. Preparation of novel palladium(II) complexes with dithiocarbimates from sulfonamides, **Transition Metal Chemistry**, [S.l.], v. 28, n. 4, p.455–459, 2003. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1023%2FA%3A1023676403383>>. Acesso em: 22 mai. 2018.

ONWUDINE, D. C.; AJIBADE, P. A. Synthesis, Characterization and Thermal Studies of Zn(II), Cd(II) and Hg(II) Complexes of N-Methyl-N-Phenyldithiocarbamate: The Single Crystal Structure of $[(C_6H_5)(CH_3)NCS_2]_4Hg_2$. **International Journal of Molecular Sciences**, [S.l.], v. 12, p. 1964-1978, 2011. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3111644/>>. Acesso em: 22 mai. 2018.

ONDRUSOVÁ, D.; JÓNA, E.; SIMON, P. Thermal Properties of N-ethyl-N-phenyl-dithiocarbamates and their influence on the kinetics of cure. **Journal of Thermal Analyses and Calorimetry**, [S.l.], v. 67, p. 147-152, 2002. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1023/A:1013750316903>>. Acesso em: 22 mai. 2018.

OZAWA, T. Kinetic Analysis of derivative curves in Thermal Analysis. **Journal of Thermal Analysis**, [S.l.], v. 2, p. 301-324, 1970. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/BF01911411>>. Acesso em: 22 mai. 2018.

PERPÉTUO, G.J; OLIVEIRA, M.R.L; JANCZAK, J; VIEIRA, H.P; AMARAL, F.F; BELLIS, V.M; Syntheses, crystal structure and spectroscopic characterization of novel N-R-sulfonyldithiocarbamate zinc(II) complexes. **Polyhedron**, [S.l.], v. 22, p. 3355-3362, 2003. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0277538703005254>>.

Acesso em: 22 mai. 2018.

PINTO, P.S.; RUBINGER, M.M.M.; GUILARDI, S.; PAIXÃO, D. A.; OLIVEIRA, M. R. L. Bis(tetra-phenyl-phospho-nium) bis-[N-(trifluoro-methyl-sulfon-yl)dithio-carbimato(2-)-[kappa]2S,S']zincate(II). **Acta Crystallographica**, [S.l.], v. E68, p. m33-m34, 2012.

Disponível em: <<http://journals.iucr.org/e/issues/2012/01/00/pk2371/pk2371.pdf>>.

Acesso em: 22 mai. 2018.

RECHE, F.; GARRIGÓS, M.C; MARÍN, M.L; CANTÓ, A; JIMÉNEZ, A. Optimization of parameters for the supercritical fluid extraction in the determination of Nnitrosamines in rubbers. **Journal of Chromatography A**, [S.l.], v. 963, n. 1-2, p. 419-426, 2002.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967302005496>>.

Acesso em: 22 mai. 2018.

SADEQUL, A. M.; ISHIAKU, U. S.; ISMAIL, H.; POH, B. T. The effect of accelerator/sulfur ratio on the scorch time of epoxidized natural rubber. **European Polymer Journal**, [S.l.], v. 34, n. 1, p. 51-57, 1998. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305797000670>>.

Acesso em: 22 mai. 2018.

SCIENTIFIC COMMITTEE ON CONSUMER PRODUCTS. SCCP: The Presence and Release of Nitrosamines and Nitrosatable Compounds from Rubber Balloons,

European Comission, Bruxelas, 2007. Disponível em:

<http://ec.europa.eu/health/ph_risk/committees/04_sccp/docs/sccp_o_121.pdf>.

Acesso em: 10 dez. 2016.

SIMONETTI, M. **Lubricant additive composition, lubricant, and method of preparing the same**. US2016/0333289A1, 17/11/2016. Disponível em:

<https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?II=0&ND=3&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&date=20161117&CC=US&NR=2016333289A1&KC=A1#>.

Acesso em: 10 dez. 2016.

SHARMA, D. **Physico-chemical studies in ionic micelar systems**. Doctorate Thesis, Department of Chemistry. Aligarh Muslim University, Muslin, India, Chapter V., p. 123-131, 2002.

SHUMANE, M.; GRADWELL, M. H. S.; MCGILL, W. J. Dimethylammonium Dimethyldithiocarbamate-Accelerated Sulfur Vulcanization. I. Thermal Stability and Reactions with Curatives. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.], v. 82, p. 3067-3073, 2001. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/app.2162>>. Acesso em: 22 mai. 2018.

SRINIVASAN, N.; THIRUMARAN S. Synthesis of ZnS nanoparticles from pyridine adducts of zinc(II) dithiocarbamates, **C. R. Chimie**, [S.l.], v.17, p. 964–970, 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1631074813003470>>. Acesso em: 04 dez. 2016.

STATHI, P.; LITINA, K.; GOURNIS, D.; GIANNOPOULOS, T. S.; DELIGIANNAKIS, Y. Physicochemical study of novel organoclays as heavy metal ion adsorbents for environmental remediation. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S.l.], v. 316, p.298-309, 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979707010673>>. Acesso em: 04 dez. 2016.

STATISTA, **Natural rubber production from 2000 to 2016**. The statistics portal, [S.l.], 2016. Disponível em: <<http://www.statista.com/statistics/275387/global-natural-rubber-production/>>. Acesso em: 10 dez. 2016.

SZOLAR, O. H. J. Environmental and pharmaceutical analysis of dithiocarbamates, **Analytica Chimica Acta**, [S.l.], v. 582, p. 191-200, 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267006019167>>. Acesso: 22 nov. 2016.

TAN, Y. S.; OOI, K. K.; ANG, K. P.; AKIM, A. M.; CHEAH, Y. K.; HALIM, S. N. A.; SENG, H. L.; TIEKINK, E. R. T., Molecular mechanisms of apoptosis and cell selectivity of zinc dithiocarbamates functionalized with hydroxyethyl substituents. **Journal of Inorganic Biochemistry**, [S.l.], v. 150, p.48-62, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0162013415300143>>. Acesso em: 27 nov. 2016.

TAVARES, E. C.; OLIVEIRA, M. R. L.; JANCZAK, J.; VIEIRA, C.G.; ALVES, L. C.; CASTRO, R. A.; VIEIRA, L. M. M.; LINDEMANN; R. H.; PERPÉTUO, G. J.; VISCONTE, L. L. Y.; RUBINGER, M. M. M. Syntheses, structural and spectroscopic characterization of novel-zinc(II)-bis(trithiocarbimato) complexes and bis(N-methylsulfonyldithiocarbimate)-sulfide, **Polyhedron**, [S.l.], v. 31, n. 1, p.494–501, 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0277538711006176>>. Acesso em: 22 mai. 2018.

TOSHIYUKI, F.; SHOJI, S.; OTAKA, T.; HAMURA, Y. **Composição de borracha para vulcanização, produto vulcanizado, e peça de borracha automotiva.** BRPI0717366A2, 22/10/2013. Disponível em: <https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?II=0&ND=3&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&date=20131022&CC=BR&NR=PI0717366A2&KC=A2#>>. Acesso em: 10 dez. 2016.

TRAVAS, S. J.; JELENCIC, J.; BRAVAR, M.; FRÖBE, Z. Characterization of the natural rubber vulcanizates obtained by different accelerators. **European Polymer Journal**, [S.l.], v. 32, n. 12, p. 1395-1401, 1996. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305796001140>>. Acesso em: 22 mai. 2018.

VAN, E. J. Composição aceleradora para um látex de borracha sintética aquosa curável, processo para a fabricação à base de água dos artigos elastoméricos sintéticos, e artigos elastoméricos sintéticos conformados. **BRPI0615166-3A2**, 08/01/2013. Disponível em: <https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?II=0&ND=3&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&date=20130108&CC=BR&NR=PI0615166A2&KC=A2#>>. Acesso em: 22 mai. 2018.

VALENTÍN, J. L.; GONZÁLEZ J. C.; BARRANTES I. M.; CHASSÉ W.; SAALWACHTER K. Uncertainties in the Determination of Cross-Link Density by Equilibrium Swelling Experiments in Natural Rubber. **Macromolecules**, Washington D.C, v. 41, p. 4717-4729, 2008. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma8005087>>. Acesso em: 22 mai. 2018.

ZHANG B.; LI, F.; ZHAO, H.; ZHOU, W.; TIAN, H. **Dithiocarbamates functionalized dendrimer with alkylenediamine core as soil heavy metal immobilization amendment and preparation method thereof.** US2016/0237029, 18/08/2016.

Disponível em:

<https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?II=0&ND=3&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&date=20160818&CC=US&NR=2016237029A1&KC=A1#>.

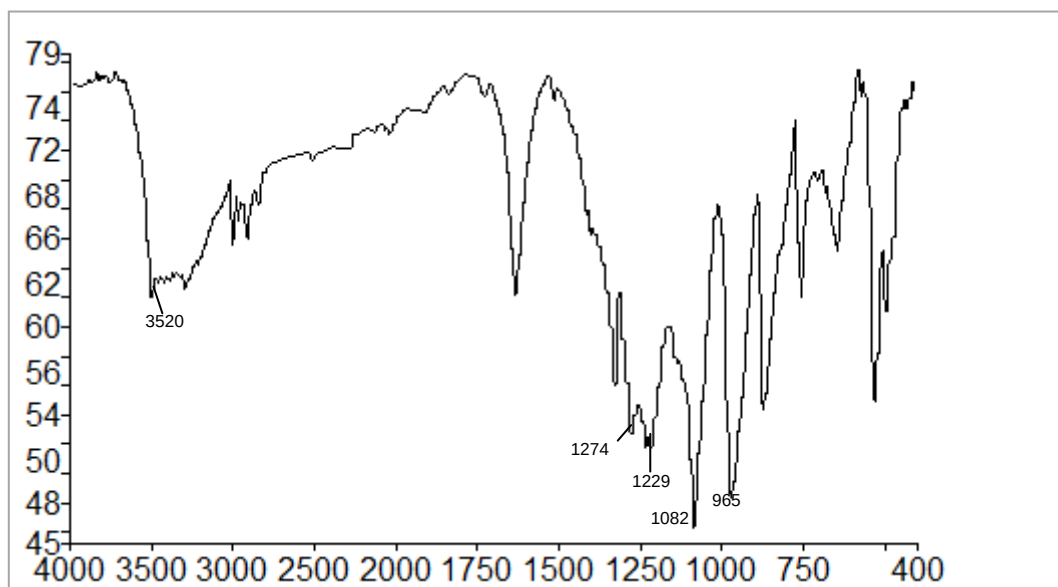
Acesso em: 10 dez. 2016.

ZHAO, M.; LIU, L.; MATHIESON, J. T.; EHR, R. J.; ROSAS, M. E. R. **Compositions and Methods to modulate the rate of EBIS production from ditiocarbamate fungicides.** US009426985B2, 03/07/2014. Disponível em: <

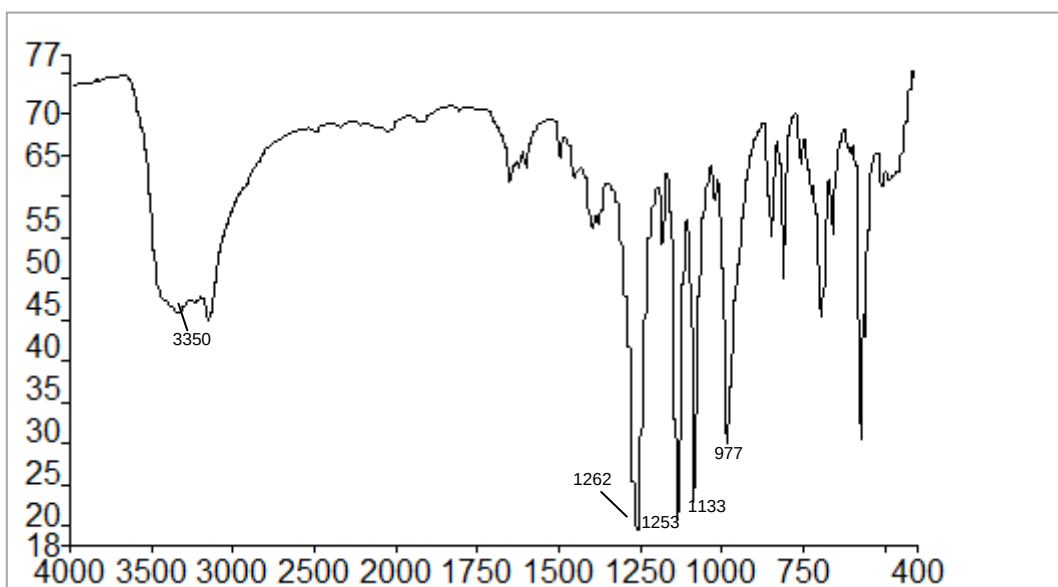
https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?II=0&ND=3&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&date=20140703&CC=US&NR=2014186451A1&KC=A1#>.

Acesso em: 06 dez. 2016.

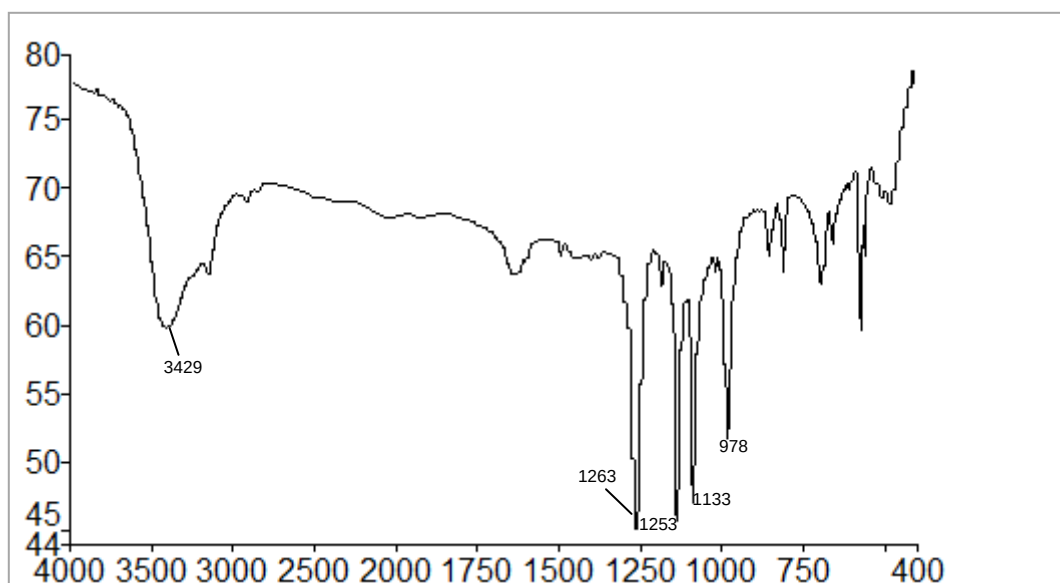
ANEXO A - ESPECTROS DE INFRAVERMELHO



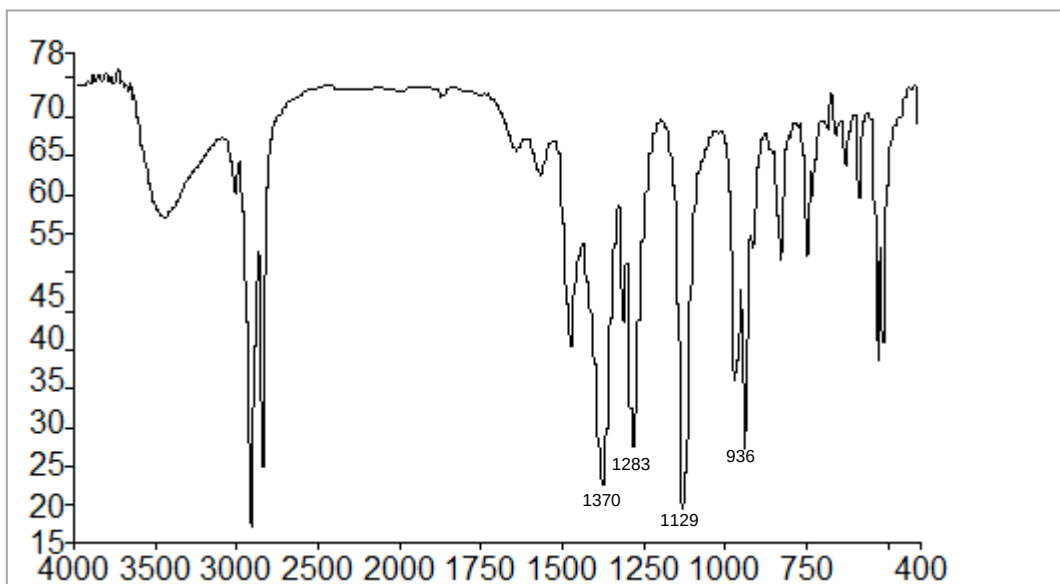
Espectro vibracional no IV do sal metilsulfonilditiocarbimato de potássio em pastilhas de KBr



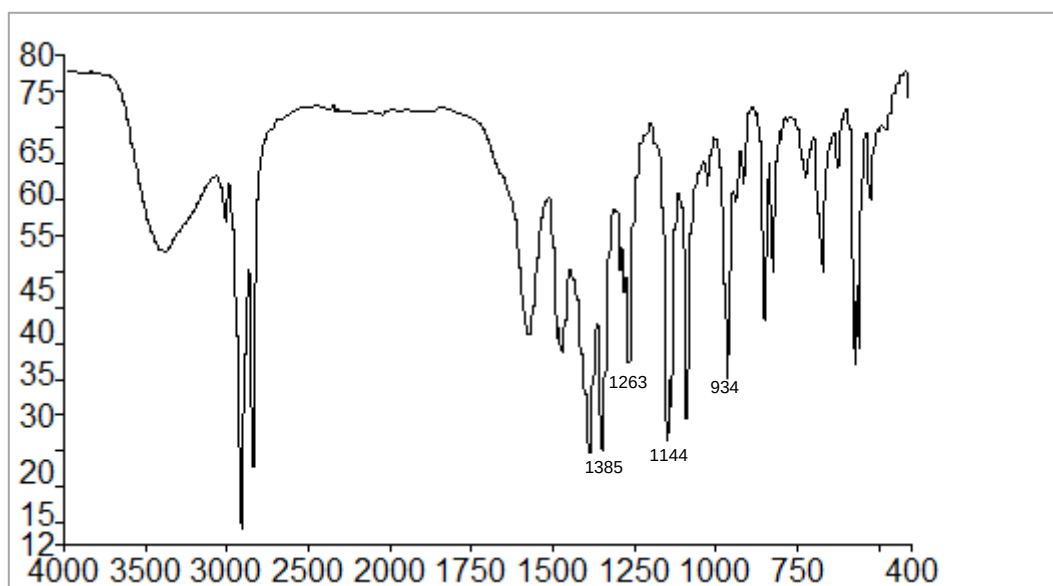
Espectro vibracional no IV do fenilsulfonilditiocarbimato de potássio em pastilhas de KBr



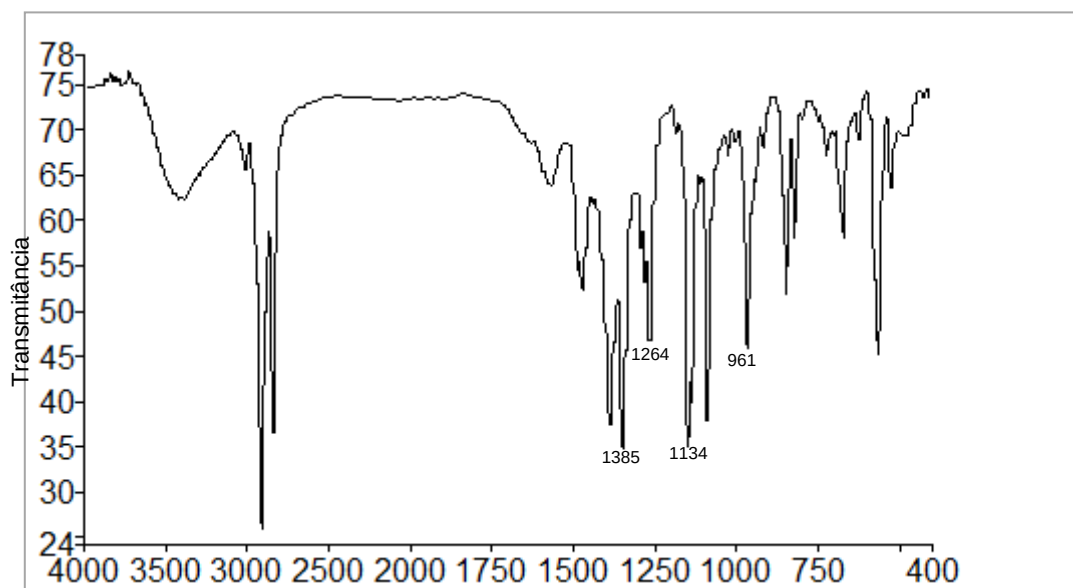
Espectro vibracional no IV do 4-metilfenilditiocarbimato de potássio em pastilhas de KBr



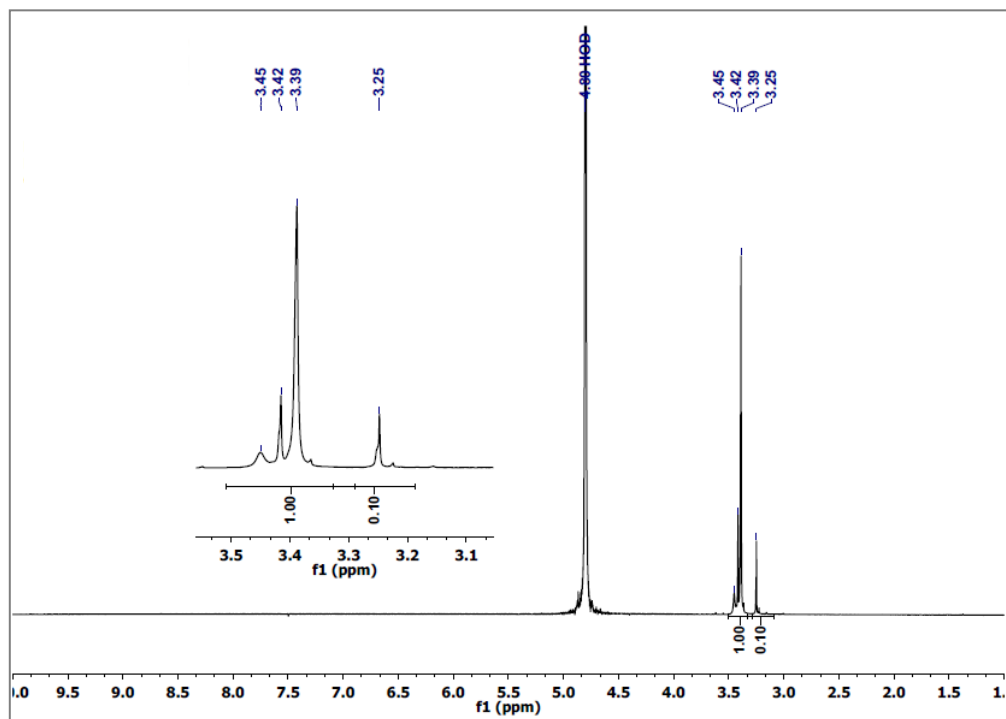
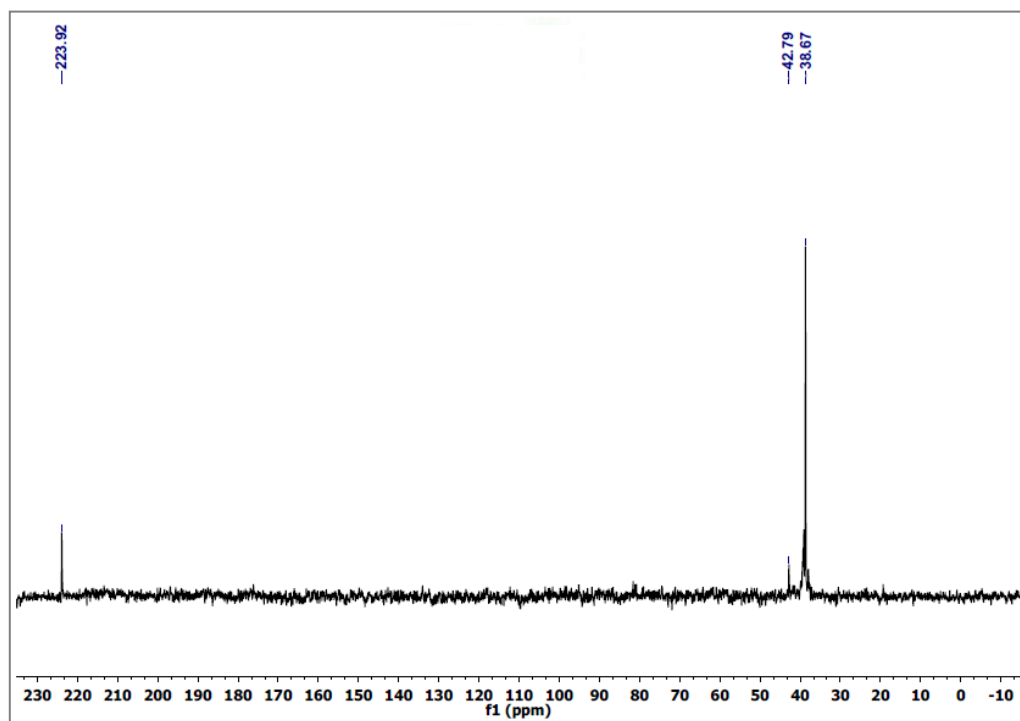
Espectro vibracional no IV do Bis(N-metilsulfoniditiocarbimato)zincato(II) de cetiltrimetilamônio em pastilhas de KBr

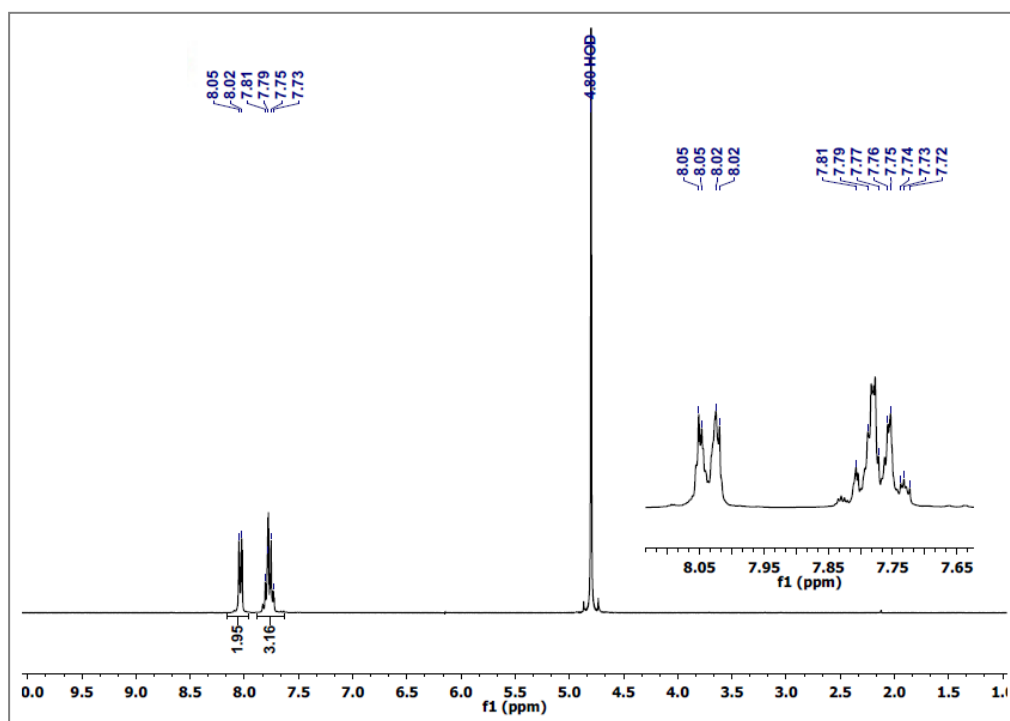


Espectro vibracional no IV do bis(fenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de cetiltrimetilamônio em pastilhas de KBr

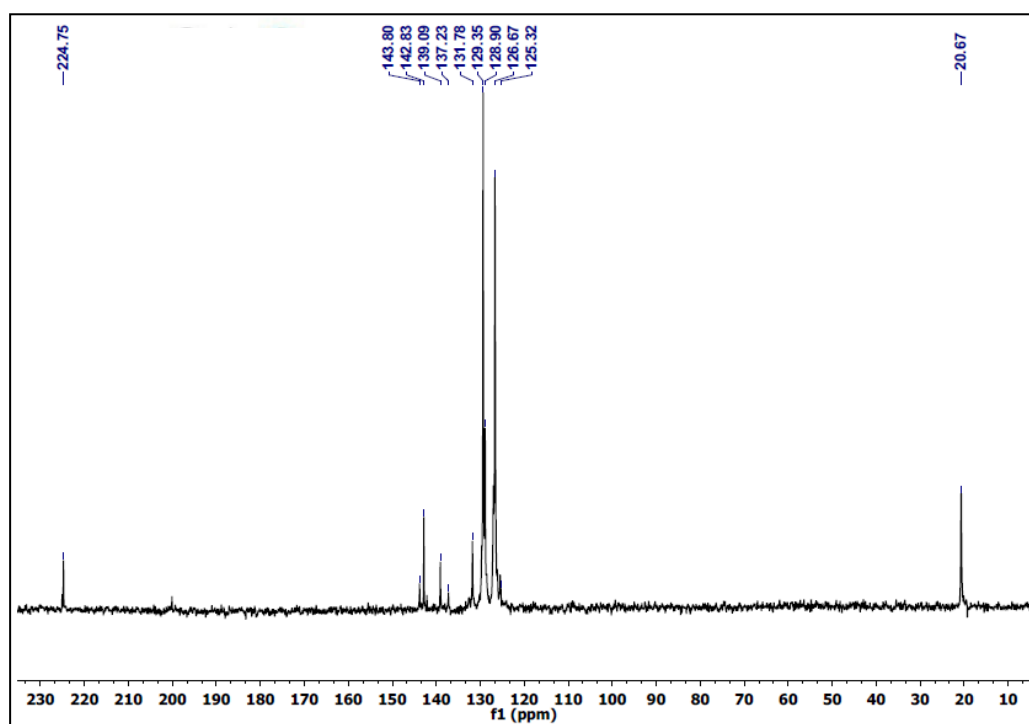


Espectro vibracional no IV do Bis(4-metilfenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de cetiltrimetilamônio em pastilhas de KBr

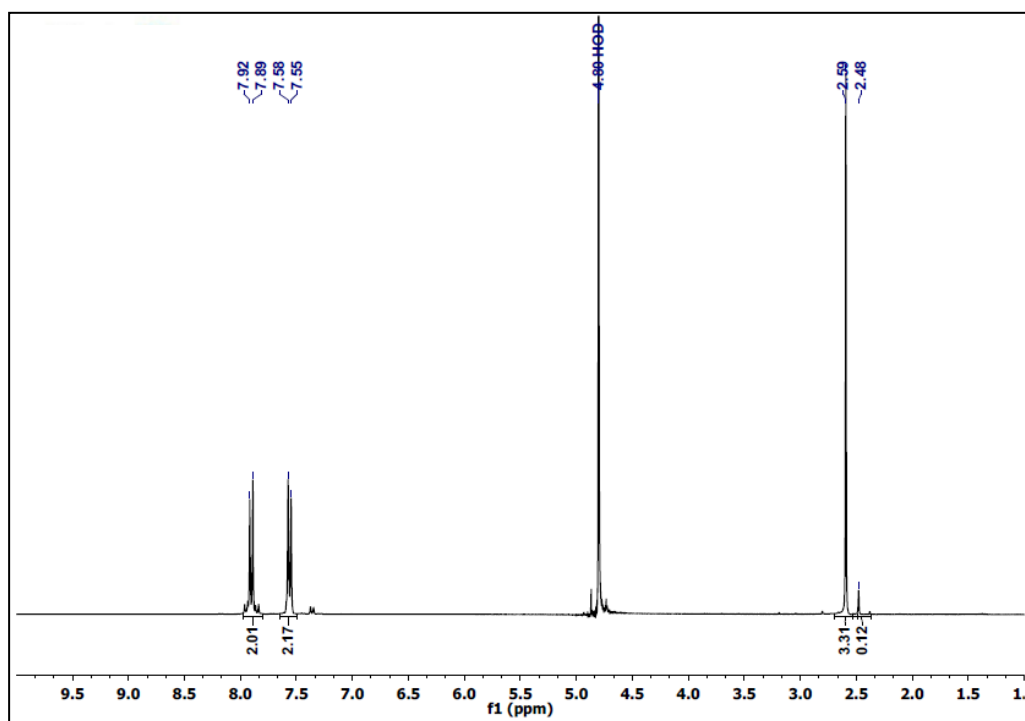
ANEXO B - ESPECTROS DE RMN DE ^1H E ^{13}C Espectro de RMN (300 MHz) de ^1H do metilsulfonilditiocarbamato de potássio (**1**) em água deuterada.Espectro de RMN (300 MHz) de ^{13}C do metilsulfonilditiocarbamato de potássio (**1**) em água deuterada.



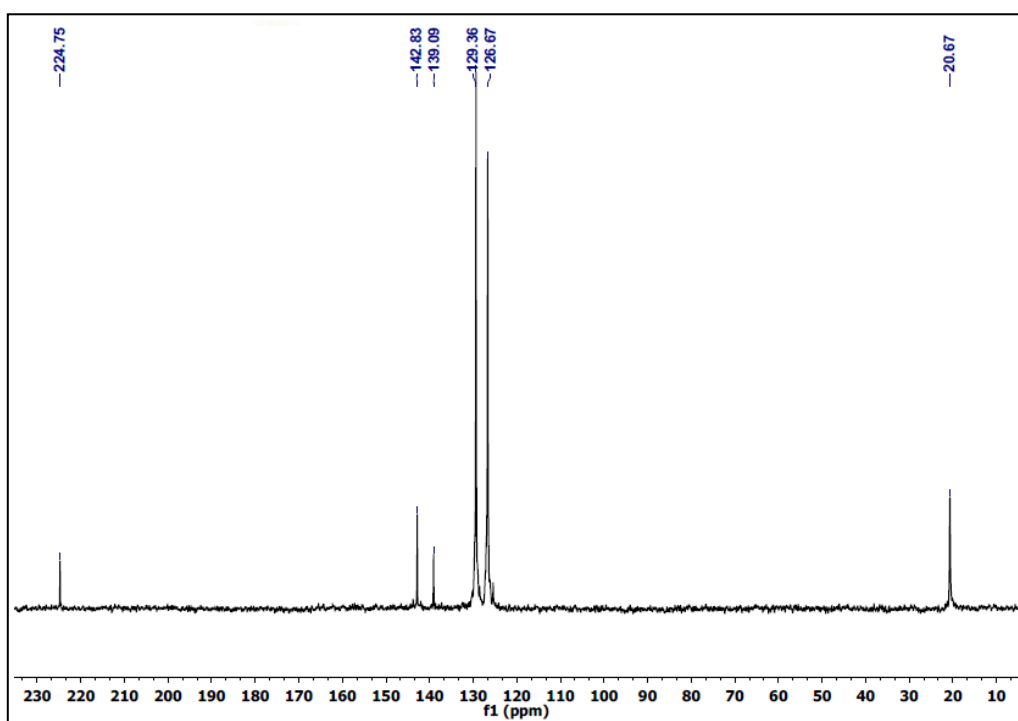
Espectro de RMN (300 MHz) de ¹H do fenilsulfonilditiocarbimato de potássio (**2**) em água deuterada



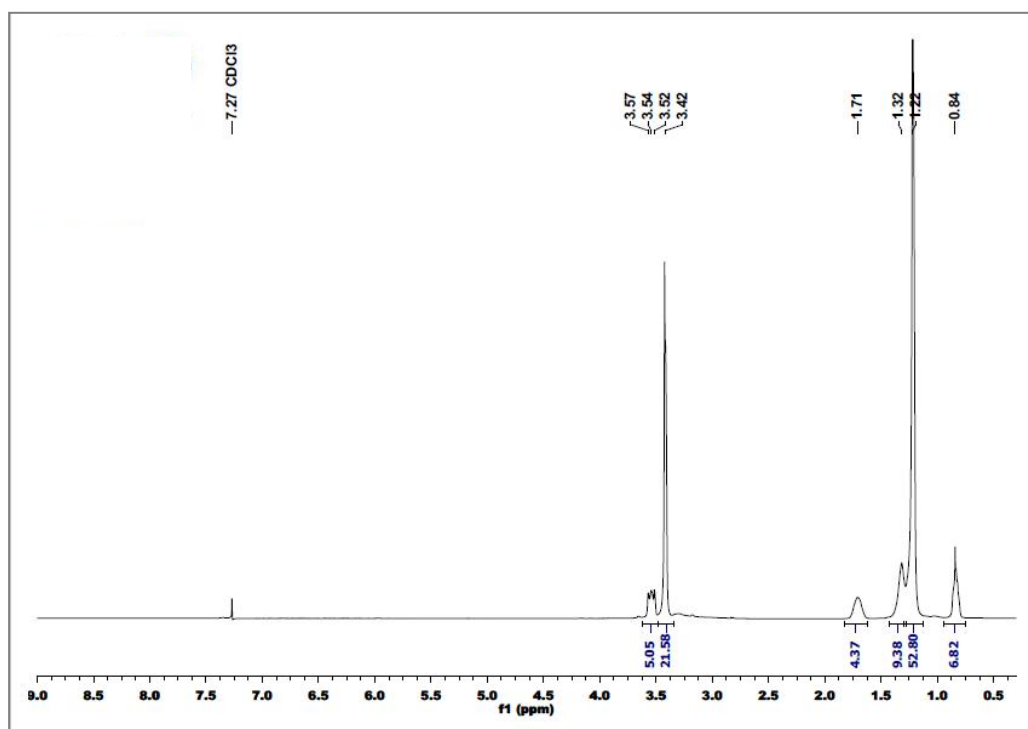
Espectro de RMN (300 MHz) de ¹³C do fenilsulfonilditiocarbimato de potássio (**2**) em água deuterada



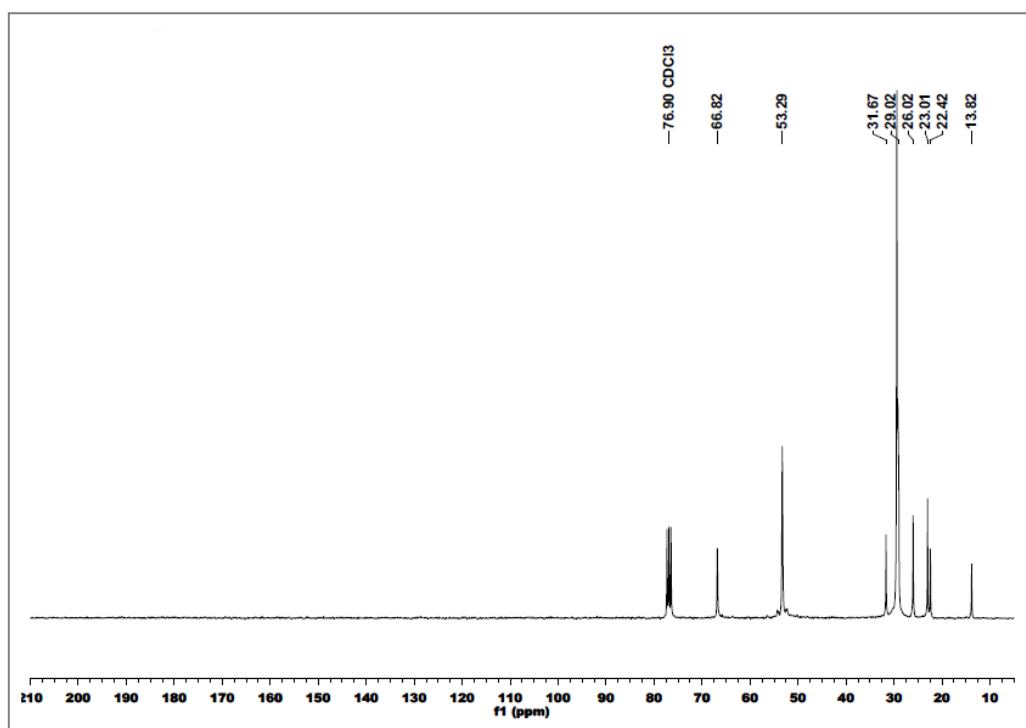
Espectro de RMN (300 MHz) de ^1H do 4-metilfenilsulfonilditiocarbimato de potássio (**3**) em água deuterada



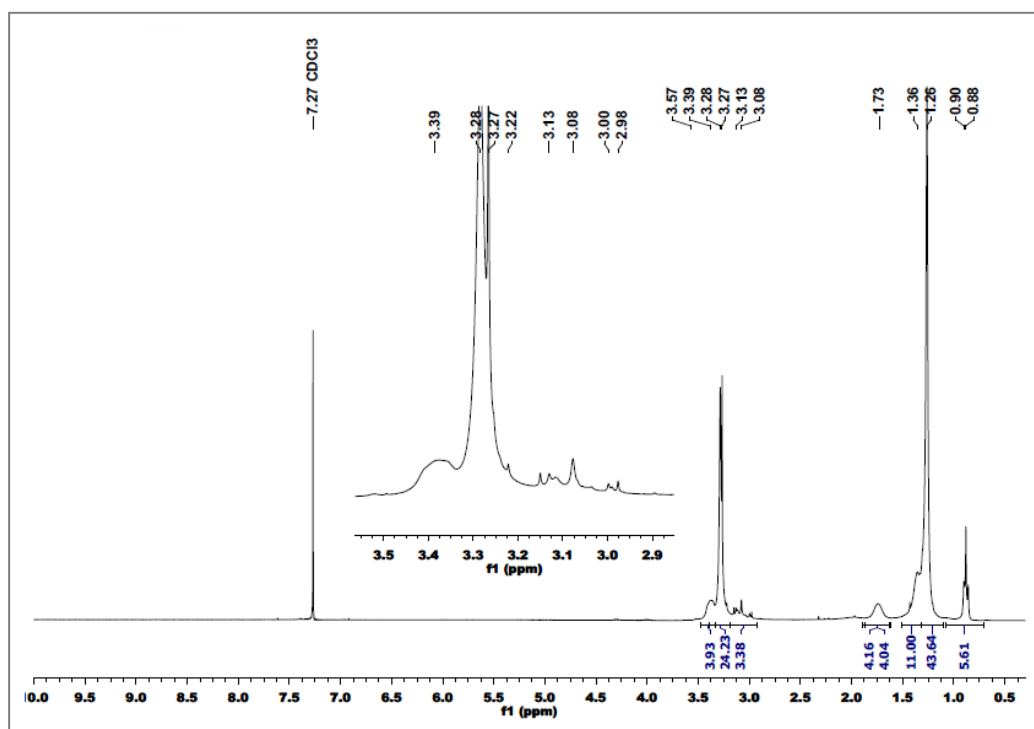
Espectro de RMN (300 MHz) de ^{13}C do 4-metilfenilsulfonilditiocarbimato de potássio (**3**) em água deuterada



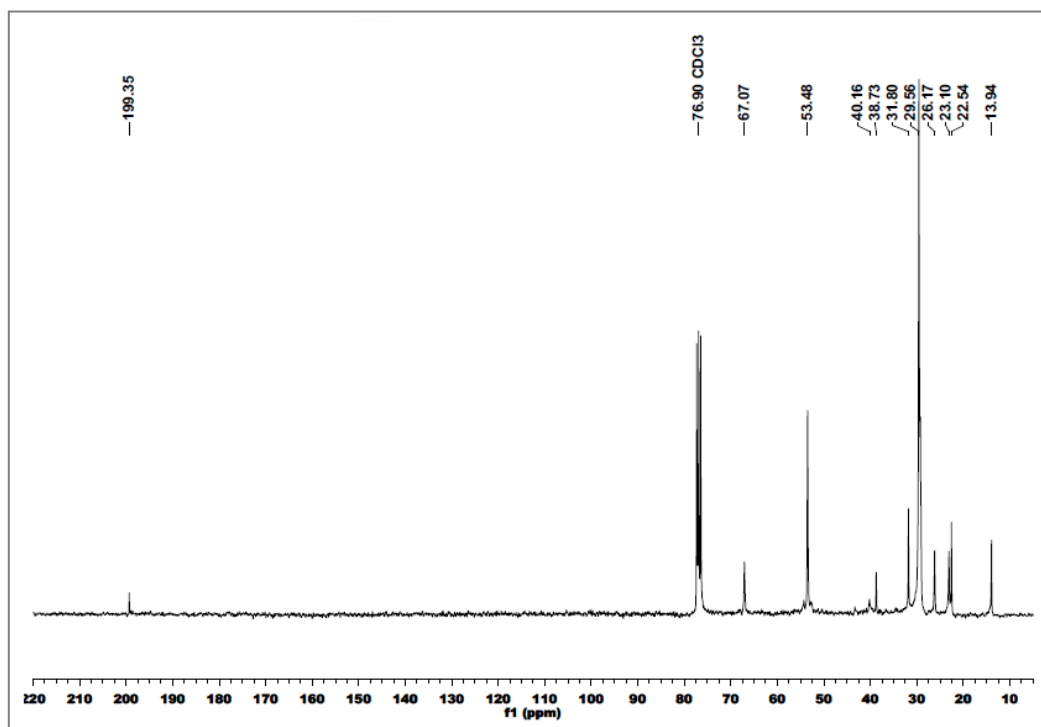
Espectro de RMN (300 MHz) de ^1H do brometo de cetiltrimetilamônio (**C**) em clorofórmio deuterado



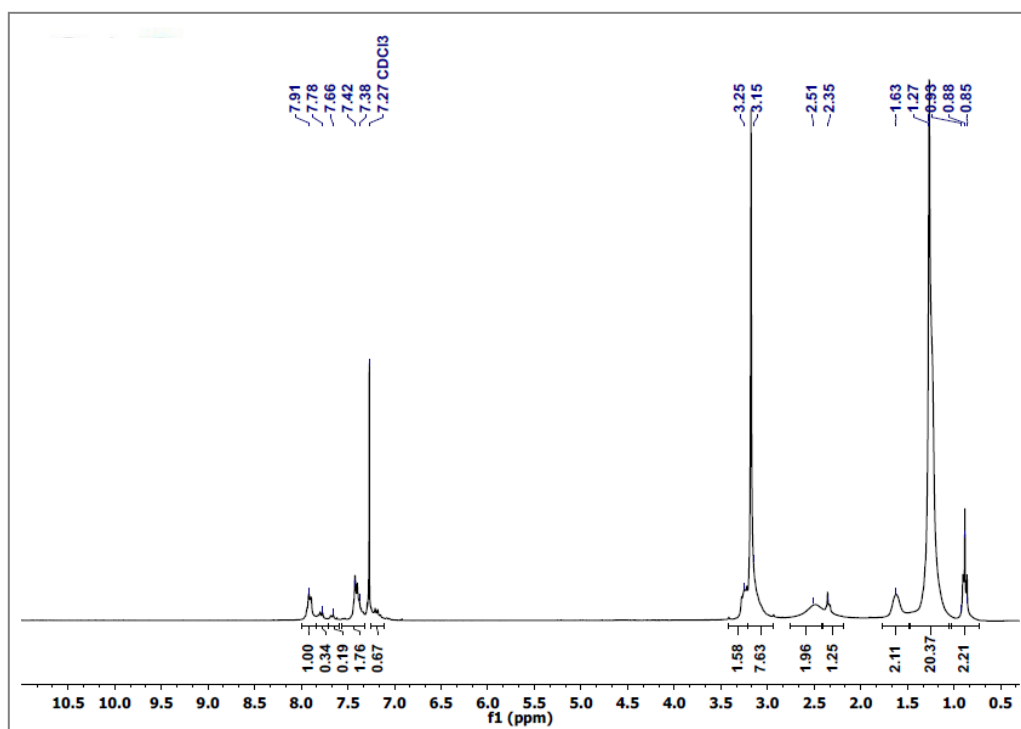
Espectro de RMN (300 MHz) de ^{13}C do brometo de cetiltrimetilamônio (**C**) em clorofórmio deuterado



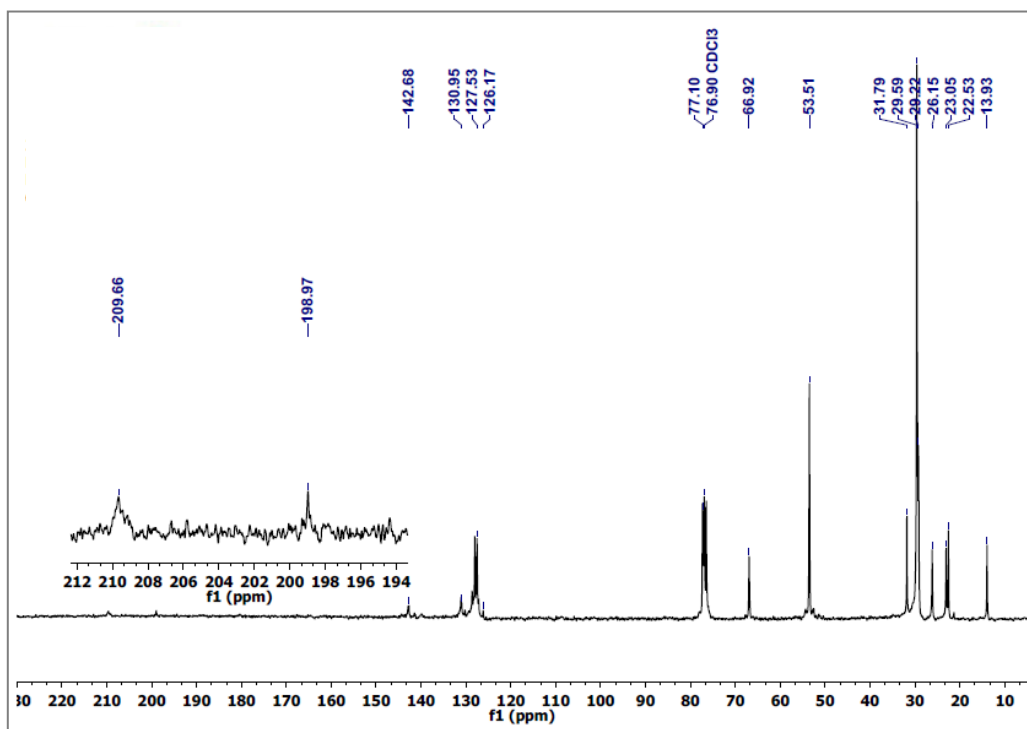
Espectro de RMN (300 MHz) de ¹H do (metilsulfonilditiocarbimato)zincato (II) de cetiltrimetilamônio (**1C**) em clorofórmio deuterado



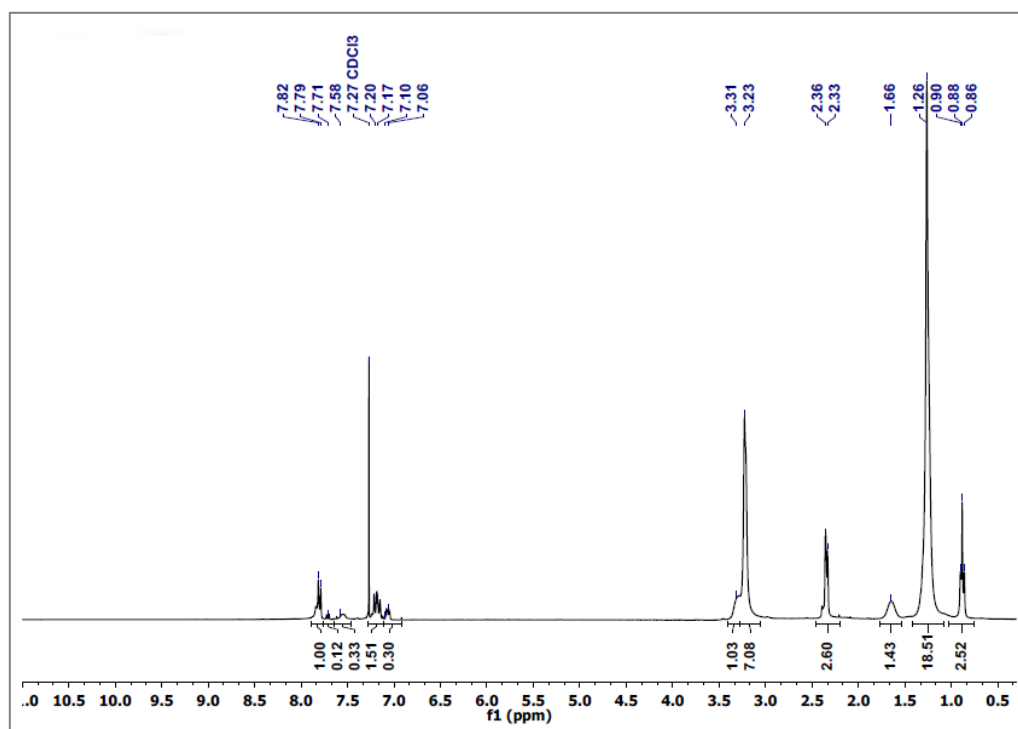
Espectro de RMN (300 MHz) de ¹³C do (metilsulfonilditiocarbimato)zincato (II) de cetiltrimetilamônio (**1C**) em clorofórmio deuterado



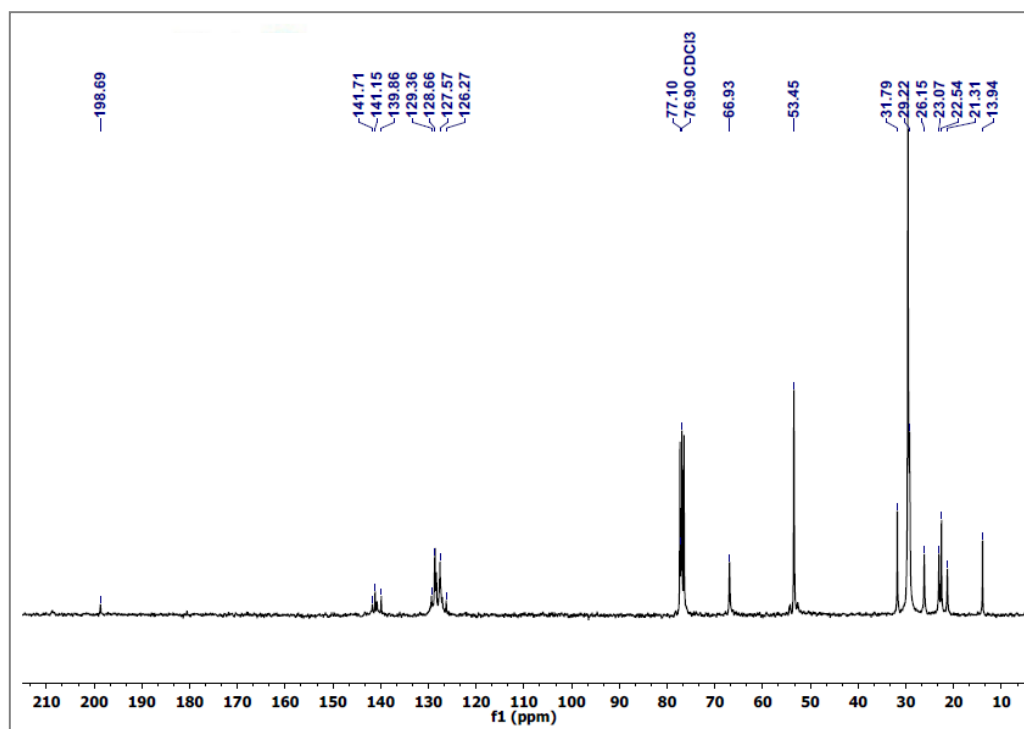
Espectro de RMN (300 MHz) de ¹H do (fenilsulfonilditiocarbimato)zincato (II) de cetiltrimetilamônio (**2C**) em clorofórmio deuterado



Espectro de RMN (300 MHz) de ¹³C do (fenilsulfonilditiocarbimato)zincato (II) de cetiltrimetilamônio (**2C**) em clorofórmio deuterado



Espectro de RMN (300 MHz) de ¹H do (4-metilfenilsulfonilditiocarbimato)zincato (II) de cetiltrimetilamônio (**3C**) em clorofórmio deuterado



Espectro de RMN (300 MHz) de ¹³C do (4-metilfenilsulfonilditiocarbimato)zincato (II) de cetiltrimetilamônio (**3C**) em clorofórmio deuterado