

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**TECNOLOGIA VERDE PARA ESTABILIZAÇÃO TERMO-OXIDATIVA DE  
ISOLADORES DE SILICONE**

**LÍVIA CECÍLIA DOS PASSOS ARAÚJO**

**ITAJUBÁ - MG**

**2024**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**Livia Cecília dos Passos Araújo**

**Tecnologia verde para estabilização termo-oxidativa de isoladores de silicone**

**Defesa submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais como parte dos requisitos para obtenção do Título de Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais.**

**Área de Concentração: Não Metais**

**Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Elena Leyva Gonzalez**

**Coorientador: Prof. Dr. Estácio Tavares Wanderley Neto**

**Itajubá – MG**

**2024**

## **Agradecimentos**

À Deus pelas bênçãos diárias.

À toda a minha família, que sempre me apoiaram e contribuíram para a minha educação.

Agradeço ao meu marido Alexandre, por toda ajuda durante esses anos, por todo incentivo, amor e companheirismo.

Aos professores da pós-graduação, em especial a minha orientadora Maria Elena por toda dedicação e sabedoria e ao professor Álvaro por toda ajuda a esse trabalho.

Agradeço ao Laboratório de Alta Tensão - LAT UNIFEI, em especial ao Professor Estácio por permitir a realização desse trabalho.

**“Cada pessoa deve trabalhar para o seu aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo, participar da responsabilidade coletiva por toda a humanidade” CURIE, Marie.**

## SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS .....	VIII
ÍNDICE DE TABELAS .....	X
ÍNDICE DE EQUAÇÕES .....	XI
RESUMO.....	XIII
ABSTRACT .....	XIV
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>3</b>
2.1 SILICONE .....	3
2.2 POLI(DIMETILSILOXANO) .....	4
2.2.1 PROPRIEDADES DO PDMS.....	5
2.3 PROCESSO DE VULCANIZAÇÃO .....	6
2.3.1 VULCANIZAÇÃO COM ENXOFRE .....	7
2.3.2 VULCANIZAÇÃO POR PERÓXIDO .....	8
2.4 DEGRADAÇÃO DA BORRACHA DE SILICONE .....	9
2.5 CARGAS .....	11
2.5.1 ÓXIDO DE ZINCO – ZnO .....	12
2.6 ISOLADORES DE ALTA TENSÃO .....	13
2.7 CURCUMINA .....	15
2.7.1 COMPLEXO METÁLICO COM CURCUMINA.....	18
2.8 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	18
<b>3. OBJETIVOS .....</b>	<b>20</b>
3.1 OBJETIVO GERAL .....	20
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	20
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>21</b>
4.1 MATERIAIS.....	21

4.1.1	EQUIPAMENTOS.....	21
4.2	MÉTODOS.....	22
4.2.1	SÍNTESE DO COMPLEXO METÁLICO Zn(II)-CURCUMINA.....	22
4.2.2	INCORPORAÇÃO DO COMPLEXO METÁLICO NA SIR.....	23
4.2.3	PROCESSO DE CURA.....	23
4.2.4	DETERMINAÇÃO DE TEOR DE GEL.....	24
4.2.5	ÂNGULO DE CONTATO – GRAU DE HIDROFOBICIDADE.....	24
4.2.6	CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	25
4.2.7	CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO Zn(II)-CURCUMINA POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO UV-Vis.....	25
4.2.8	CARACTERIZAÇÃO POR ANÁLISE TÉRMICA.....	25
4.2.9	CARACTERIZAÇÃO POR TEMPO DE INDUÇÃO OXIDATIVO (OIT) ..	26
4.2.10	CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO Zn(II)-CURCUMINA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	26
4.2.11	CARACTERIZAÇÃO DA MORFOLOGIA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	27
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>28</b>
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO Zn(II)-CURCUMINA POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO UV-Vis.....	28
5.2	CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO Zn(II)-CURCUMINA POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	29
5.3	CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO Zn(II)-CURCUMINA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	31
5.4	CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA CURCUMINA E Zn(II)-CURCUMINA.....	34
5.5	CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA INCORPORAÇÃO Zn(II)-CURCUMINA NA SIR.....	36
5.6	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE GEL.....	41

5.7	GRAU DE HIDROFOBICIDADE .....	41
5.8	CARACTERIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES DE Zn(II)-CURCUMINA/SIR POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO .....	43
5.9	CARACTERIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES Zn(II)-CURCUMINA/SIR POR TERMOGRAVIMETRIA (TGA) .....	45
5.10	CARACTERIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES Zn(II)-CURCUMINA/SIR POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) .....	49
5.11	CARACTERIZAÇÃO POR TEMPO DE INDUÇÃO OXIDATIVO (OIT).....	54
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>57</b>
<b>7.</b>	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>59</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura química dos silicões.....	3
Figura 2: Estrutura química do PDMS.....	4
Figura 3: Modelo esquemático da cadeira de PDMS .....	5
Figura 4: Vulcanização da borracha.....	8
Figura 5: a) Interior de um isolador polimérico; b) Isolador polimérico .....	15
Figura 6: Estrutura química da curcumina.....	16
Figura 7: Estrutura cetônica e enólica da curcumina.....	16
Figura 8: Principais curcuminóides: 1) curcumin; 2) demethoxycurcumin; 3) 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-7-(3, 4-dihydroxyphenyl)-1, 6-heptadiene-3, 5-dione; 4) 1-(4-hydroxyphenyl)-7-(3, 4-dihydroxyphenyl)-1, 6-heptadiene-3, 5-dione; 5) bisdemethoxycurcumin.....	17
Figura 9: Estrutura do complexo metálico - curcumina.. ..	18
Figura 10: Síntese do complexo Zn(II)-Curcumina.....	22
Figura 11: Complexo Zn(II)-Curcumina.....	23
Figura 12: Amostra de cada concentração de Zn(II)-Curcumina/SIR curada.....	24
Figura 13: Espectro de comparação UV-vis Curcumina e Zn(II)-Curcumina.....	29
Figura 14: Estrutura química da curcumina.....	30
Figura 15: Espectro de FTIR da Curcumina.....	30
Figura 16: Comparação dos espectros de FTIR Curcumina e Zn(II)-Curcumina .....	31
Figura 17: Difratoograma de raio-X da curcumina e complexo Zn(II)-Curcumina. ....	32
Figura 18: Largura na metade da altura do pico de difração de maior intensidade da curcumina (a) e complexo metálico (b). .....	33
Figura 19: Micrografia Zn(II)-Curcumina e Curcumina em diferentes ampliações.....	35
Figura 20: MEV-EDS do complexo metálico Zn(II)-Curcumina .....	36
Figura 21 MEV da SIR pura; (a) 2500 vezes; (b) 1000 vezes .....	36
Figura 22 MEV da Zn(II)-Curcumina/SIR 2%; (a) 2500 vezes; (b) 1000 vezes .....	37
Figura 23 MEV da Zn(II)-Curcumina/SIR 4%; (a) 2500 vezes; (b) 1000 vezes .....	37
Figura 24 MEV da Zn(II)-Curcumina/SIR 6%; (a) 2500 vezes; (b) 1000 vezes .....	37
Figura 25 MEV da Zn(II)-Curcumina/SIR 8%; (a) 2500 vezes; (b) 1000 vezes .....	38
Figura 26 MEV da Zn(II)-Curcumina/SIR 10% ; (a) 2500 vezes; (b) 1000 vezes .....	38
Figura 27 – Caracterização da SIR pura (a) MEV ; (b) MEV-EDS .....	39
Figura 28 – Caracterização da Zn(II)-Curcumina/SIR 2%; (a) MEV; (b) MEV-EDS ..	39



Figura 29 - Caracterização da Zn(II)-Curcumina/SIR 4% ; (a) MEV; (b) MEV-EDS ..	39
Figura 30 - Caracterização da SIR/Zn(II)-Curcumina 6%; (a) MEV; (b) Caracterização da Zn(II)-Curcumina/SIR 6% por MEV-EDS.....	40
Figura 31 - (a) Caracterização da SIR/Zn(II)-Curcumina 8% por MEV; (b) Caracterização da Zn(II)-Curcumina/SIR 8% por MEV-EDS.....	40
Figura 32 - (a) Caracterização da SIR/Zn(II)-Curcumina 10% por MEV; (b) Caracterização da Zn(II)-Curcumina/SIR 10% por MEV-EDS.....	41
Figura 33: Imagem do ângulo de contato para cada composição .....	42
Figura 34: Espectro de Infravermelho das SIR e suas composições. ....	44
Figura 35: Espectro de Infravermelho das SIR e suas composições na região de 1400 $\text{cm}^{-1}$ a 1800 $\text{cm}^{-1}$ .....	44
Figura 36: TGA das composições de SIRs .....	46
Figura 37: TGA/DTG das composições Zn(II)-Curcumina/SIR reticuladas .....	47
Figura 38 Caracterização das composições Zn(II)-Curcumina/SIR sem cura por TGA/DTG .....	49
Figura 39: Caracterização por DSC das amostras de SIR sem cura .....	50
Figura 40 - Caracterização por DSC das composições das Zn(II)-Curcumina/SIR... ..	52
Figura 41 - Gráficos OIT do SIR Puro e as composições de Zn(II)-Curcumina/SIR.. ..	55
Figura 42 - Gráfico comparativo OIT .....	55

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades Físicas do PDMS .....	6
Tabela 2: Valor do tamanho médio do cristal do complexo metálico calculado pela equação de Debye-Scherrer's.....	34
Tabela 3: Teor de Gel para SIR e as composições Zn(II)-Curcumina.....	41
Tabela 4: Valores médios dos ângulos de contato para cada composição Zn(II)-Curcumina/SIR.....	42
Tabela 5 Razão entre a área das bandas de vibração dos grupos CH <sub>3</sub> e Si-O-Si ....	45
Tabela 6 Máxima temperatura de degradação das composições das SIR (DTA).....	47
Tabela 7 Comparação de resíduo de massa.....	48
Tabela 8 Máxima temperatura de degradação das composições das SIR sem cura e comparação de resíduo de massa .....	49
Tabela 9 - Valores de entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) e entalpia da reação de cura ( $\Delta H_c$ ) ..	51
Tabela 10 - Valores de temperatura de fusão e temperatura de cristalização para as SIRs .....	53
Tabela 11 - Valores de entalpia de fusão e cristalização para as SIRs.....	54

**ÍNDICE DE EQUAÇÕES**

Equação 1: Cálculo do teor de gel.; Fonte: (ELZUBAIR, A., <i>et al.</i> , 2003). .....	24
Equação 2: Lei de Bragg .....	32
Equação 3: Equação de Debye-Scherrer's .....	33
Equação 4: Equação densidade de discordância.....	33
Equação 5: Calor de fusão do complexo.....	50
Equação 6: Calor de cura da borracha.....	51

**ÍNDICE DE ABREVIações E SIMBOLOS**

ATH	-	Alumina trihidratada
DMSO	-	Dimetilsulfóxido
DRX	-	Difração de Raio X
DSC	-	Calorimetria exploratória diferencial (Differential scanning calorimetry).
EPDM	-	Terpolímero de Etileno-propileno-dieno
FTIR	-	Infravermelho com transformada de Fourier.
MEV	-	Microscopia Eletrônica de Varredura
MEV-EDS	-	Microscopia Eletrônica de Varredura com energia dispersiva.
Mo	-	Massa inicial de SIR
Ms	-	Massa final de SIR
Nm	-	Nanômetros
OIT	-	Tempo de indução oxidativo
°C	-	Graus Celsius
PDMS	-	Poli(dimetil)siloxano
SIR	-	Borracha de silicone
SiO <sub>2</sub>	-	Sílica
TGA	-	Análise Termogravimétrica
UV-Vis	-	Ultravioleta-visível
Zn	-	Zinco
ZnO	-	Óxido de Zinco
Zn(II)-Curcumina	-	Complexo metálico de curcumina e zinco
Zn(II)-Curcumina/SIR	-	Complexo metálico de curcumina e zinco incorporado na borracha de silicone

## RESUMO

A borracha de silicone (SIR) é utilizada na fabricação de isoladores para transmissão de energia elétrica. A adição de alguns aditivos pode, de uma maneira eficiente, melhorar a resistência à degradação térmica da SIR. Neste trabalho foi desenvolvido e estudado um aditivo baseado no complexo Zn(II)-Curcumina como estabilizante térmico da borracha de silicone. O complexo Zn(II)-Curcumina foi sintetizado a partir da reação de curcumina com sulfato de zinco ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), numa razão molar de 1:1 em solução de metanol, mantida em refluxo por 2 horas. O complexo metálico foi incorporado na borracha de silicone nas composições de 2%, 4%, 6%, 8% e 10% em peso. As análises espectroscópicas confirmaram a síntese do complexo Zn(II)-Curcumina. O UV-Vis mostrou transições eletrônicas  $\pi \rightarrow \pi^*$  e  $n \rightarrow \pi^*$  em 435 nm e 450 nm, respectivamente. A espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) mostrou o desaparecimento das bandas dos grupos (C=O) em  $1743 \text{ cm}^{-1}$  e C(O)-C em  $1367 \text{ cm}^{-1}$ , no complexo Zn(II)-Curcumina. A difração de raio X (DRX) mostrou que tanto a curcumina quanto o complexo são materiais cristalinos e permitiu estimar o tamanho médio dos cristais através da Equação de Debye-Scherrer's. A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura com Energia Dispersiva (MEV-EDS), mostrou uma morfologia diferente no complexo metálico (agregados irregulares e elevada porosidade). As composições de borracha de silicone contendo o complexo metálico (Zn(II)-Curcumina/SIR) foram caracterizadas pelo teor de gel, ângulo de contato, FTIR, MEV-EDS, análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e tempo de oxidação indutivo (OIT). O teor gel das composições Zn(II)-Curcumina/SIR mostrou que a adição do complexo não muda significativamente o grau de reticulação da borracha. Se observou um aumento do grau de hidrofobicidade com a incorporação do complexo metálico na matriz da borracha. O FTIR confirmou a incorporação do complexo Zn(II)-Curcumina na borracha. A análise de TGA mostrou que a incorporação do complexo metálico não muda o perfil de degradação da SIR, observando-se um significativo aumento na estabilidade térmica da SIR para composições do complexo metálico acima de 8% em peso. O estudo dinâmico da reação de cura por DSC mostrou que a incorporação do complexo Zn(II)-Curcumina não afeta a reação de cura.

## ABSTRACT

Silicone rubber (SIR) is used in the manufacture of insulators for transmitting electrical energy. The addition of some additives can efficiently improve the resistance to thermal degradation of SIR. In this work, an additive based on the Zn(II)-Curcumin complex was developed and studied as a thermal stabilizer of silicone rubber. The Zn(II)-Curcumin complex was synthesized from the reaction of curcumin with zinc sulfate ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), in a molar ratio of 1:1 in methanol solution, kept at reflux for 2 hours. The metal complex was incorporated into silicone rubber in compositions of 2%, 4%, 6%, 8% and 10% by weight. Spectroscopic analyzes confirmed the synthesis of the Zn(II)-Curcumin complex. UV-Vis showed  $\pi \rightarrow \pi^*$  and  $n \rightarrow \pi^*$  electronic transitions at 435 nm and 450 nm, respectively. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) showed the disappearance of the bands of the groups (C=O) at  $1743 \text{ cm}^{-1}$  and C(O)-C at  $1367 \text{ cm}^{-1}$ , in the Zn(II)-Curcumin complex. X-ray diffraction (XRD) showed that both curcumin and the complex are crystalline materials and allowed the average crystal size to be determined using the Debye-Scherrer's Equation. Energy Dispersive Scanning Electron Microscopy (SEM-EDS) analysis showed a different morphology in the metallic complex (irregular aggregates and high porosity). The silicone rubber compositions containing the metal complex (Zn(II)-Curcumin/SIR) were characterized by gel content, contact angle, FTIR, SEM-EDS, thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and inductive oxidation time (OIT). The gel content of the Zn(II)-Curcumin/SIR compositions showed that the addition of the complex does not significantly change the degree of crosslinking of the rubber. An increase in the degree of hydrophobicity was observed with the incorporation of the metal complex into the rubber matrix. FTIR confirmed the incorporation of the Zn(II)-Curcumin complex into the rubber. The TGA analysis showed that the incorporation of the metal complex does not change the degradation profile of the SIR, observing a significant increase in the thermal stability of the SIR for concentrations of the metal complex above 8% by weight. The dynamic study of the curing reaction by DSC showed that the incorporation of the Zn(II)-Curcumin complex does not affect the curing reaction.

## 1. INTRODUÇÃO

As borrachas de silicone (SIRs) são utilizadas em isoladores poliméricos nas redes de transmissão e distribuição de energia elétrica. Uma das borrachas utilizadas é o Polidimetilsiloxano (PDMS), um polímero inorgânico de massa molecular média entre  $3 \times 10^5$  e  $8 \times 10^5$  que quando curado transforma-se em elastômero através de reações de reticulação. (ZHAO, Y.; ZHANG, X, 2007). A estrutura química do PDMS envolve ligações intramoleculares Si-O de alta energia de ligação, em torno de 433 kJ/mol, maior que a energia de ligação C-C (355 kJ /mol) presente nos polímeros orgânicos comuns. (KHORASANI, M. T., *et al*, 2004). Esta característica confere às borrachas de silicone uma maior estabilidade química, resistência ao calor e a radiação, resistência dielétrica e o retardamento à chama, apresentando assim melhores propriedades como isolantes elétricos. (GUBANSKI, S. M, *et al*, 1990).

Embora a resistência ao calor da borracha de silicone seja melhor que o das borrachas convencionais, ainda não é suficiente em algumas circunstâncias de alta temperatura. Portanto, para prolongar o tempo de vida da SIRs, é necessário melhorar a resistência ao calor e a degradação da SIRs. (GAN, T., *et al.*, 2008)

A adição de alguns aditivos pode, de uma maneira eficiente, melhorar a resistência à degradação das SIRs. Os óxidos metálicos, tais como óxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ), podem ser utilizados como aditivos resistentes ao calor, atenuando a degradação oxidativa das cadeias laterais do polissiloxano. (GAN, T., *et al.*, 2008). Porém, esses óxidos metálicos possuem uma alta energia superficial, podendo se aglomerar facilmente. Além disso, a baixa compatibilidade entre óxidos metálicos e a borracha de silicone resulta numa pobre dispersão dos óxidos metálicos na SIR e a essa baixa dispersão afeta a resistência a degradação da SIR. (GAN, T., *et al.*, 2008). O principal desafio é encontrar novos métodos para melhorar a dispersão de óxidos metálicos em borracha de silicone e assim melhorar a resistência a degradação térmica da SIR.

A curcumina é um polifenol com grupos beta-dicetona que podem formar complexos com metais de transição. Portanto, a introdução de curcumina na cadeia polimérica do PDMS deve favorecer a dispersão dos óxidos de metais, através da complexação, evitando a agregação. É conhecido que a adição de anéis aromáticos à cadeia principal da SIR proporciona rigidez à estrutura, isto unido a possibilidade de

complexação de metais supera as desvantagens apresentadas pelo uso de óxidos na estabilização térmica das SIR. Portanto, a copolimerização de curcumina nas cadeias de PDMS permite a adição de anéis aromáticos no esqueleto do polímero, melhorando as propriedades mecânicas da SIR e facilitando, através da complexação, a dispersão dos óxidos de metais. (MUKHERJEE, I.; *et al.*; 2010)

A relevância da presente proposta de Tese é preparar um novo aditivo, estabilizante térmico da SIR, que se distribua homogeneamente na matriz da borracha. O aditivo será formado por um complexo metálico com elemento de transição Zn(II) e curcumina como ligante. O complexo Zn(II)-Curcumina permitirá estabilizar os íons metálicos na matriz da borracha de silicone, a fim de melhorar a resistência térmica da SIR. Portanto, o objetivo da Tese é sintetizar e caracterizar o complexo Zn(II)-Curcumina, incorporar este em diferentes proporções na matriz de SIR e estudar o efeito deste nas propriedades físico-químicas e degradação térmica da SIR.



## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 SILICONE

O silicone, também chamado de siloxano ou polisiloxano é um polímero heterogêneo com a fórmula química  $[R_2SiO]_n$ , onde R é um radical orgânico, como por exemplo, metil, etil ou fenil. O polisiloxano apresenta cadeia principal alternada entre átomos de silício e oxigênio, chamado de esqueleto inorgânico silício-oxigênio ou siloxano, (-Si-O-Si-O-Si-O-) (WIEBECK, H.; HARADA, J.; 2005). A estrutura da borracha de silicone está representada na Figura 1.

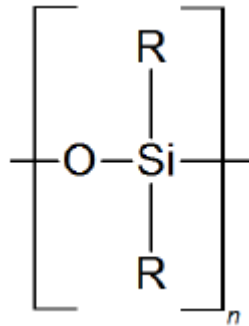


Figura 1: Estrutura química dos silicones.; Fonte: Própria autoria.

As ligações entre átomos de oxigênio e silício da cadeia principal da borracha possuem elevada energia de ligação, resultando, em alta estabilidade térmica. Porém, essa elevada energia de ligação, pode ser reduzida dependendo do grupo presente nas cadeias laterais. (AMIN, M.; *et al.*; 2007). Os diferentes tipos de silicones se dão pela diferença na síntese destes como: a variedade de composições, o comprimento da cadeia principal, das ligações entre cadeias e do tipo dos grupos laterais. (CALLISTER, 2002). Propriedades como a viscosidade e a massa molecular podem ser alteradas pela presença de grupamentos di ou trimetil ligados ao siloxano. Assim, a presença de grupos laterais orgânicos também influencia nas propriedades superficiais, de tal maneira que os silicones apresentam baixa tensão superficial, apresentando assim superfície hidrofóbica. (AMIN, M.; *et al.*; 2007).

Devido a essas diferenças, as SIRs apresentam diversidade de estados físicos que varia do estado líquido (fluido) para o gel ou de elastômero (borracha sintética) ou de resina (plástico duro). Podem-se produzir diferentes produtos à base de silicone,

variando o número de meros da cadeia polimérica e do grau de reticulação. Sendo assim, há uma vasta aplicabilidade para os silicones. Os elastômeros, por exemplo, podem ser usados como selantes, adesivos, isolante elétrico, material de moldagem e revestimentos. (CALLISTER, 2002).

Os silicones com grupamentos metil são hidrofóbicos. Devido a essa propriedade, os silicones vêm sendo muito utilizados em aplicações elétricas, como em isoladores elétricos de borracha de silicone, conferindo a estes isoladores maior resistência ao desenvolvimento de correntes de fuga. (GORUR, R. S.; *et al.*, 1999).

As SIRs oferecem boa tolerância a temperaturas extremamente baixa e alta, podendo operar normalmente a partir de - 55 °C para + 300 °C. Quando se compara à cadeia principal de carbono das borrachas orgânicas, nota-se que estas são suscetíveis ao ozônio, à radiação ultravioleta (UV), ao calor e a outros fatores do envelhecimento enquanto a borracha de silicone pode executar bem nessas condições. Assim, a borracha de silicone tornar-se uma das escolhas de elastômeros de melhor desempenho para muitos ambientes extremos. (HU, H.; *et al.*; 2012).

## 2.2 POLI(DIMETILSILOXANO)

O poli(dimetilsiloxano), PDMS, é um elastômero que possui cadeia linear de átomos de silício e oxigênio alternados e radicais metil (CH<sub>3</sub>) ligados aos átomos de silício, como representado na Figura 2. (ZHANG, X.; *et al.*; 2009).

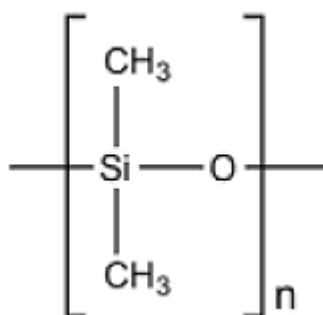


Figura 2: Estrutura química do PDMS.; Fonte: Própria autoria.

O PDMS é um polímero amplamente utilizado em áreas como elastômeros dielétricos, micro reatores, membranas, adesivos, revestimentos, isoladores e dispositivos biomédicos. (NOGUER, A. C.; *et at.*; 2018)

## 2.2.1 PROPRIEDADES DO PDMS

O uso generalizado do PDMS em áreas tão diferentes é devido à sua combinação única de propriedades, incluindo estabilidade térmica e química, baixo módulo de elasticidade, baixa temperatura de transição vítrea, superfície lisa e baixo custo, entre outros. (NOGUER, A. C.; *et al.*; 2018)

O PDMS possui característica hidrofóbica, devido a sua baixa energia livre de superfície. Outro aspecto interessante do PDMS é o potencial de recuperação da sua hidrofobicidade, devido à baixa massa molecular do PDMS, fragmentos não reticulados podem migrar e cobrir a superfície degradada durante um curto período (de algumas horas a alguns dias), recuperando a hidrofobicidade da borracha de silicone. (ZHENGA, F.; 2013).

O PDMS possui uma estrutura cristalina de conformação helicoidal e apresenta entre 85 e 90 % de cristalinidade. (ALBOUY, 2000; SUNDARARAJAN, 2002). Assim, os grupos metil se encontram em um plano diferente do plano da cadeia siloxano. A parte interna das hélices é composto por unidades de siloxano (-Si-O-Si-O-) e a parte externa é composta de grupos metil, dando origem a moléculas de grande volume, conforme mostra a Figura 3. (KHORASANI, M. T., *et al.*, 2004).

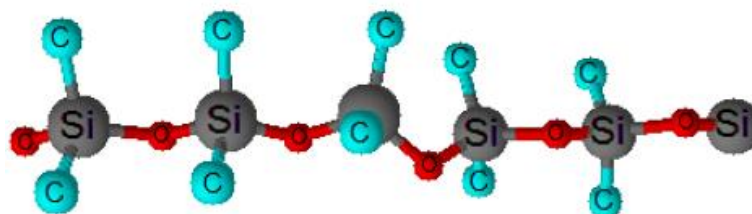


Figura 3: Modelo esquemático da cadeia de PDMS.; Fonte: Própria autoria.

O PDMS é opticamente transparente (240 - 1100 nm), biocompatível, possui uma flexibilidade única com um módulo elástico de Young de  $E \approx 1-3$  MPa e uma das menores temperaturas de transição vítrea de qualquer polímero ( $T_g \approx -125$  °C). É resistente ao calor, isolante térmico e elétrico, tem uma alta permeabilidade a gases, uma constante dielétrica baixa, apresenta valores de tensão superficial e um parâmetro de solubilidade muito baixo. (WOLF, M. P.; *et al.*; 2018). Na Tabela 1, encontram-se algumas propriedades físicas do PDMS. (WOLF, M. P.; *et al.*; 2018).

Tabela 1: Propriedades Físicas do PDMS

<b>Características</b>	<b>Valores</b>
Transparência Óptica	240 – 1100 nm
Tensão Superficial	21 – 22 mN/m
Temperatura de transição vítrea	- 125 °C
Resistividade Elétrica	$2,9 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$
Condutividade de calor	0,27 W/ m*K
Módulo Elástico de Young	1 - 3 MPa

As principais vantagens do PDMS são seu baixo custo, não ser frágil, em comparação com materiais de vidro ou silício, sua capacidade de prototipagem rápida por micro moldagem e sua capacidade para vedar outras superfícies planas sem a necessidade de usar adesivos. (WOLF, M. P.; *et al.*; 2018).

### 2.3 PROCESSO DE VULCANIZAÇÃO

O processo de vulcanização ou também conhecido como processo de reticulação, é dado por um processo químico onde há a modificação da estrutura química da borracha. Nesse processo as cadeias poliméricas lineares ou ramificadas são interligadas por ligações covalentes, um processo conhecido como crosslinking ou ligação cruzada, sendo assim, as ligações entre cadeias lineares produzem polímeros tridimensionais com alta massa molar e de maior rigidez. (CANEVAROLO, S. V. Jr.; 2002).

Para realizar esse processo, devem-se utilizar os agentes de vulcanização para produzir as características de vulcanização desejadas. Esses agentes podem ser: enxofre, óxidos metálicos, compostos difuncionais e peróxidos e, quando necessário, aceleradores, ativadores ou retardadores. (HILLBORGL, H.; GEDDE, U. W.; 1999; COSTA, H.M.; *et al.*; 2003).

A vulcanização pode ser obtida de duas formas: a vulcanização a alta temperatura (high temperature vulcanizing, HTV) e a vulcanização a temperatura ambiente (room temperature vulcanizing, RTV). (CANEVAROLO, S. V. Jr.; 2002).

A característica física da borracha de silicone no estado não reticulado é um gel ou líquido altamente adesivo. Assim, para convertê-la em sólido, ela deve ser vulcanizada. Isso normalmente é realizado em um processo de dois estágios: primeiro ponto é a forma desejada do material e, em seguida, o processo prolongado de pós-cura. (KALIYATHAN, A. V.; *et al.*; 2018).

Portanto a vulcanização é um processo de junções de rede por meio de ligações cruzadas entre cadeias poliméricas. Uma reticulação pode ser através de um grupo de átomos de enxofre, uma ligação carbono-carbono, um radical orgânico polivalente, um aglomerado iônico ou um íon metálico polivalente. O processo é normalmente realizado aquecendo a borracha, misturada com agentes de vulcanização, em um molde sob pressão. (MARK, J. E.; *et al.*; 2013).

### 2.3.1 VULCANIZAÇÃO COM ENXOFRE

A descoberta da vulcanização da borracha por enxofre é atribuída a Charles Goodyear, nos Estados Unidos em 1839 e a Thomas Hancock, na Inglaterra em 1843. Os dois observaram que ao aquecer a borracha natural com enxofre, suas propriedades e resistência ao ozônio e ao oxigênio melhoraram significativamente. (COSTA, H. M.; *et al.*; 2003). Assim, novos conceitos permitiram a combinação química do enxofre com a borracha.

Nesse processo, as cadeias longas de borracha são unidas por átomos de enxofre através de ligações cruzadas, onde o enxofre se liga a átomos de cadeias diferentes (reticulações intermoleculares), como mostra a Figura 4. (MARK, J. E.; *et al.*; 2013).

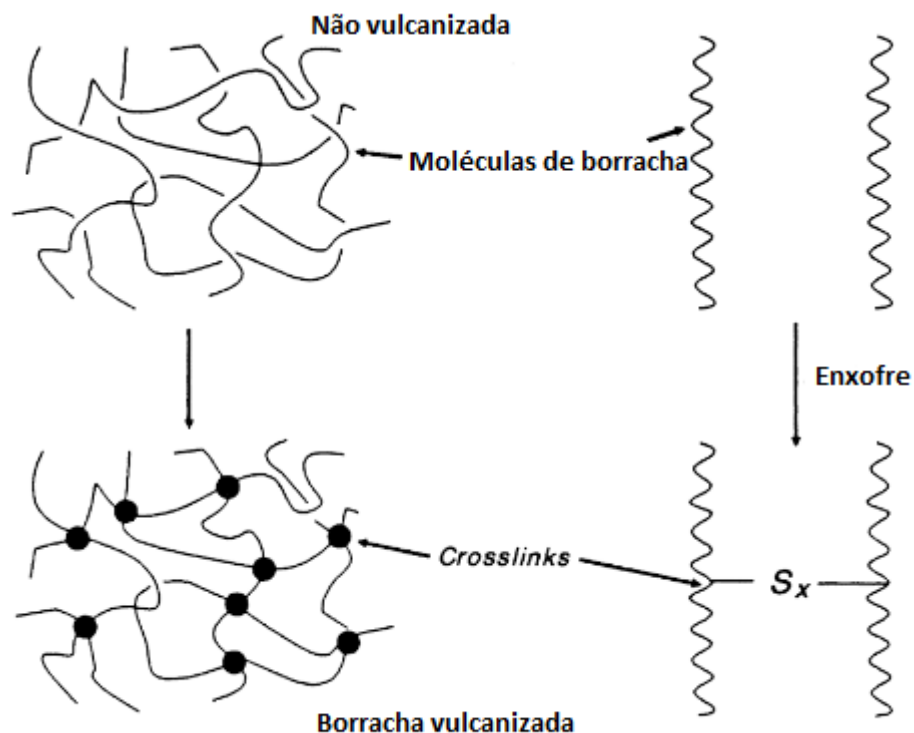


Figura 4: Vulcanização da borracha.; Fonte: MARK, J. E.; *et al.*; 2013 (Modificada)

A quantidade de átomos de enxofre por interligação é de grande importância. Uma borracha vulcanizada pode conter um único átomo de enxofre sendo chamada de estrutura monossulfídicas, ou com dois átomos de enxofre sendo chamada de estrutura dissulfídicas ou com vários átomos de enxofre, sendo chamadas de polissulfídicas. Assim, as propriedades físicas e químicas da borracha estão relacionadas com a quantidade de estruturas sulfídicas. (BARANWAL, K. C.; STEPHENS, H. L.; 2001). Composições de borrachas com um maior número de reticulações polissulfídicas, são mais suscetíveis à deterioração por ataque químico ou calor. (MARK, J. E.; *et al.*; 2013)

Normalmente as borrachas de silicone não podem ser vulcanizadas com enxofre e esta é a razão pela qual tem sido difícil a cura de misturas de borrachas de silicone com borrachas de polímeros diênicos utilizando o sistema convencional de cura com enxofre. Porém, este problema foi resolvido pela modificação química de borrachas de silicone com grupos vinil pendentos. (RICHARD M, *et al.*; 1986)

### 2.3.2 VULCANIZAÇÃO POR PERÓXIDO

A vulcanização com peróxido é amplamente utilizada para reticular à borracha de silicone. Esse processo de cura abandona subprodutos que podem ser um problema quando em contato com alimentos e aplicações médicas. No entanto, esses produtos são geralmente tratados em um forno de pós-cura, o que reduz consideravelmente o conteúdo do produto de decomposição do peróxido. (KALIYATHAN, A. V.; *et al.*; 2018). As SIRs são reticuladas em temperaturas elevadas na presença de peróxidos orgânicos, tais como: o peróxido de bis-(2,4-diclorobenzoílo), peróxido de benzoila, peróxido de dicumila e o peróxido de 2,5-(-tert.-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano. (COSTA, H. M.; *et al.*; 2003). As ligações formadas são puramente entre carbono-carbono.

Há algumas vantagens quando a SIR é vulcanizada com peróxidos orgânicos, tais como: formulação simples, boa resistência ao envelhecimento térmico, baixa deformação permanente, sem contaminação e possibilidade de produzir materiais transparentes. (APREM, A. S.; *et al.*; 2005). Porém, há algumas desvantagens como: alto custo, baixa resistência mecânica, necessita de um longo tempo de vulcanização e necessita de uma vulcanização secundária em altas temperaturas. (APREM, A. S.; *et al.*; 2005).

## 2.4 DEGRADAÇÃO DA BORRACHA DE SILICONE

O polidimetilsiloxano (PDMS) é um polímero amplamente utilizado em várias áreas devido à sua combinação única de propriedades, como já citado acima. No entanto, existem também muitos problemas de envelhecimento quando o material é utilizado em um longo período, o que leva a alterações nas propriedades físicas, bem como na rugosidade da superfície da borracha, a hidrofobicidade, entre outros. (WU, J.; *et al.*; 2017).

A relação proporcional entre o aumento da rugosidade da superfície da borracha e a hidrofobicidade está relacionada ao fenômeno fractal. O fractal é uma figura da geometria “não clássica”, na que partes semelhantes estão presentes em infinitas escalas, quer dizer que traços de material separadas repetem os traços do material como um todo. Portanto, em correspondência à quantidade de grupos hidrofóbicos na superfície do isolador, isto é, características hidrofóbicas ou

hidrofílicas, a rugosidade da superfície exerce um grande efeito na hidrofobicidade (X.WANG, *et al.*; 1999).

Para explicarmos o efeito do fenômeno fractal na relação entre rugosidade e hidrofobicidade consideramos uma amostra nova “não envelhecida”, moderadamente rugosa e hidrofóbica, aumenta sua hidrofobicidade com o aumento rugosidade da superfície, devido ao fenômeno fractal. Porém, se a camada hidrofóbica na superfície da amostra é removida (com hexano) acarretando a diminuição da hidrofobicidade da amostra, o material se torna menos hidrofóbico, ou seja, se torna hidrofílico e rugosa quando envelhecida, na medida que aumenta a rugosidade diminuirá sua hidrofobicidade. Quer dizer, a superfície fractal por falta de materiais hidrofóbicos pode tornar-se mais hidrofílico, logo a hidrofobicidade do isolador envelhecido diminui (X.WANG, *et al.*; 1999).

A oxidação em elastômeros aumenta a degradação da SIR e é acelerada por uma série de fatores, incluindo calor, contaminação de metais, enxofre, luz, umidade, fadiga dinâmica, oxigênio e ozônio. (MARK, J. E.; *et al.*; 2013).

A oxidação procede por dois mecanismos: (MARK, J. E.; *et al.*; 2013).

- Reticulação: Uma rede de ligações cruzadas predominantemente di ou polissulfídica decompõe-se em reticulação monossulfídica. Assim, a dureza do material aumenta, a resistência à fadiga diminui e o composto torna-se muito mais rígido.
- Cisão da cadeia: A cadeia do polímero quebra, causando um amolecimento do composto e uma menor resistência à abrasão. A borracha natural tende a mostrar essa degradação.

O sistema de vulcanização é importante na estabilidade ante a oxidação acelerada pelo calor (termo-oxidação) da borracha. A vulcanização com peróxido tende a ter melhor desempenho para resistência à reversão devido à ausência de enxofre e uso de ligações cruzadas carbono-carbono. Um sistema de vulcanização com enxofre eficiente deve apresentar um baixo nível de enxofre e um alto nível de acelerador, assim consegue-se garantir uma boa estabilidade do material ao calor e resistência a oxidação. Porém, esse sistema de vulcanização apresenta uma desvantagem que é a pouca resistência à fadiga devido à presença de reticulações predominantemente monossulfídicas. O sistema de cura convencional que apresenta um alto nível de enxofre e baixa concentração de acelerador apresenta uma baixa resistência ao calor e a oxidação devido às ligações cruzadas polissulfídicas serem



termicamente instáveis e assim prontamente oxidadas. Porém esse sistema de cura convencional apresenta uma melhor resistência à fadiga. (CAMINO, G.; *et al.*; 2002; MARK, J. E.; *et al.*; 2013; WU, J.; *et al.*; 2017).

Íons de metais pesados, como ferro, manganês e cobre, catalisam a oxidação de elastômeros. Compostos de manganês ou cobre são facilmente solúveis em borracha, permitindo a rápida oxidação do polímero. (MARK, J. E.; *et al.*; 2013).

A luz ultravioleta inicia a oxidação de radicais livres que estão expostos na superfície do elastômero, gerando assim uma camada superficial oxidada. Fatores como calor e alta umidade podem iniciar a fissuração da superfície do material. As trincas superficiais são uma das principais causas de falhas na borracha, pois o crescimento dessas trincas resulta em falha por fadiga e essas rachaduras relacionadas à fadiga são iniciadas em zonas de alta tensão. (CAMINO, G.; *et al.*; 2001; MARK, J. E.; *et al.*; 2013).

Assim, a necessidade de adição de um antioxidante torna-se importante para proteger o composto elastomérico destes fenômenos de envelhecimento do material.

## 2.5 CARGAS

A borracha de silicone é conhecida por possuir excelentes propriedades de constante dielétrica, estabilidade a altas temperaturas, alta resistência a várias irradiações, inércia química, boa hidrofobicidade e boa biocompatibilidade. Porém, as SIRs apresentam baixa resistência mecânica e um procedimento comum para melhorar as propriedades mecânicas da borracha de silicone é a adição de cargas. (SIM, L.C.; *et al.*; 2006)

As cargas em um material polimérico têm a função de melhorar as propriedades mecânicas do material. Geralmente são de natureza inorgânica e sua adição no elastômero é realizada antes do processo de vulcanização, assim há o aumento da tensão de ruptura, da rigidez e da resistência à abrasão. (DEMIR, M.M.; *et al.*; 2005).

O que determina a capacidade das cargas de reforçar um elastômero é o tamanho de suas partículas, sua estrutura e a natureza química ou física da superfície da carga. É de extrema importância a distribuição de forma homogênea da carga por todo o material. (BUECHE A. M.; 1957).

As cargas podem ser de: sílica, carbonato de cálcio, mica, talco e hidretos metálicos (alumina tri-hidratada). Na borracha de silicone as cargas mais utilizadas

são a Sílica e a Alumina tri-hidratada (HILLBORGL H.; *et al.*; 1999; HAMDANI, S.; *et al.*; 2009).

A sílica ( $\text{SiO}_2$ ) tem a capacidade de melhorar as propriedades mecânicas sem prejudicar as propriedades ópticas. Quanto maior a quantidade de  $\text{SiO}_2$  incorporada na borracha, maior será a resistência do material, porém a dispersão das partículas de sílica no PDMS deve ser de forma homogênea, assim garante-se uma boa dispersão da carga na matriz, melhorando o desempenho do material. (DEWIMILLE, L.; *et al.*; 2005). A alumina tri-hidratada (ATH) é uma carga utilizada como retardador de chamas para polímeros. A ATH em contato com o fogo, se decompõe, absorvendo o calor e auxiliando na redução da temperatura do material. (GORNINSKI, J. P.; TONET, K. G.; 2016).

### 2.5.1 ÓXIDO DE ZINCO – ZnO

O óxido de zinco é considerado ativador e acelerador no processo de vulcanização com enxofre, devido ao efeito na cinética de reação de cura e à promoção de ligações cruzadas curtas de sulfeto para alcançar maior densidade de reticulação. (SREETHU T.K, KINSUK N.; 2021). O ZnO é um excelente absorvedor de radiações UV visível e, portanto, é um eficiente estabilizador em composições de borracha utilizadas sob exposição prolongada a raios solares. (A. BANERJEE, *et al.*; 2023). O ZnO também age como estabilizador térmico, atuando como um dissipador de calor, aceitando a energia de atrito sem grande aumento na temperatura interna. Portanto, retarda a desvulcanização de vários tipos de compostos de borracha que operam em temperaturas elevadas. (K. ANAND, *et al.*; 2018)

Com o progresso da tecnologia, o óxido de zinco (ZnO) vem sendo muito utilizado devido ao seu baixo custo, não perigosidade e por possuir várias estruturas. O ZnO tem um grande potencial de aplicação no gerenciamento térmico da alta potência elétrica e na dissipação do calor devido à sua grande capacidade de transporte térmico. Nos últimos anos, o estudo de compostos a base de ZnO vem sendo de grande importância e alguns modelos foram estabelecidos para prever a condutividade térmica de materiais poliméricos. (DU, H.; *et al.*; 2017).

O óxido de zinco (ZnO) é um material semicondutor, com um intervalo de bandas de 3,3 eV à temperatura ambiente. Os enchimentos de óxido de zinco

aumentam a permissividade relativa e a condutividade térmica do material. (MOMEN, G.; FARZANEH, M.; 2011; DU, H.; *et al.*; 2017).

As propriedades mecânicas e térmicas da borracha de silicone contendo óxido de zinco (ZnO) têm sido estudadas. Há estudos que mostraram que a borracha de silicone preenchida com ZnO possui um melhor desempenho térmico quando em comparação com a borracha de silicone preenchida com  $Al_2O_3$ . Também o ZnO, incorporado na borracha de silicone, apresentou uma melhora nas propriedades mecânicas do elastômero quando comparados com borrachas preenchidas com  $Al_2O_3$ . Porém, com a incorporação de cargas de ZnO, há um retardamento do processo de cura, enquanto um aumento na taxa de cura foi observado para  $Al_2O_3$ . (MOMEN, G.; FARZANEH, M.; 2011).

Portanto, devido ao efeito benéfico em determinadas propriedades físicas de formulações elastoméricas que contêm ZnO, ele também é classificado como uma carga de reforço (L.C. SIM, *et al.*; 2005)

## 2.6 ISOLADORES DE ALTA TENSÃO

Os primeiros isoladores poliméricos para alta tensão surgiram na década de 1940, mas somente em 1975, foi quando os isoladores poliméricos se tornaram populares em aplicações de alta voltagem, aumentando sua participação no mercado quando comparados aos isoladores tradicionais feitos de porcelana ou vidro. (SCHNEIDER, H. M.; *et al.*, 1993; GUBANSKI, S. M.; *et al.*; 2007).

O isolador polimérico consiste em uma estrutura de suporte mecânico recoberto por um isolante polimérico. Esses isolantes poliméricos podem ser de diferentes materiais e devem assegurar uma boa proteção contra fatores ambientais externos e o isolamento elétrico. Entre os materiais, os baseados em polidimetilsiloxano (PDMS) são especialmente atraentes para essa aplicação, devido às seguintes características:

- a) Natureza iônica da cadeia de siloxano.
- b) A sua elevada energia de ligação.
- c) A sua flexibilidade.
- d) As baixas forças intermoleculares entre as cadeias das macromoléculas,

que são dominadas pelas forças de dispersão de London, associadas aos grupos metil pendentes. (GUBANSKI, S. M., *et al.*, 2007; KIM, J., *et al.*, 1999).

Estas características conferem ao PDMS as propriedades listadas a baixo, tornando-o um material adequado para a produção de isoladores de alta tensão como (KIM, J., *et al.*, 1999):

- Baixa energia superficial.
- Caráter hidrofóbico.
- Superfície não aderente (mas propensa à sujidade oleosa).
- Insolúvel em água.
- Componente polimérico de baixa massa molecular (MM).
- Alta mobilidade superficial (fragmentos poliméricos de baixa MM).
- Baixa temperatura de transição vítrea.
- Boas propriedades dielétricas.
- Alta estabilidade térmica e oxidativa.
- Excelente resistência às intempéries.
- Baixa reatividade, toxicidade e combustibilidade.

A função do isolante é resistir um condutor carregado e isolá-lo eletricamente, além como proteger o interior do isolador de algum efeito ambiental e diminuir correntes de fuga. (CHERNEY, E. A., 1996; GUBANSKI, S. M.; *et al.*; 2007). O interior do isolador geralmente é composto por uma haste reforçada com fibra de vidro, que é ligada a duas extremidades de metal, por uma resina. O invólucro é de material polimérico, que pode ser de PDMS ou EPDM (etileno-propileno-dieno), entre outros, como mostra a Figura 5. (SIMMONS, S., *et al.*, 1997).

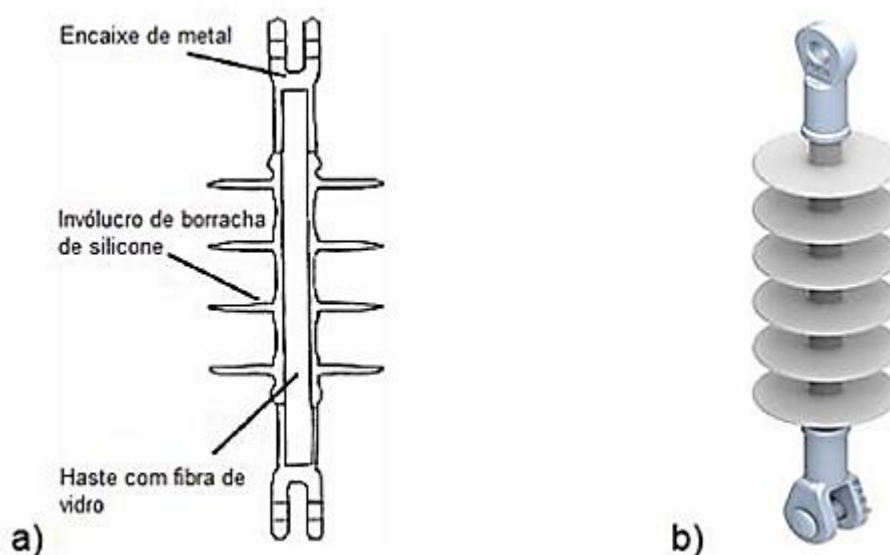


Figura 5: a) Interior de um isolador polimérico; b) Isolador polimérico;  
Fonte: <https://www.ofilsystems.com/news/history.html> (modificada)

Esses isoladores poliméricos apresentam algumas vantagens quando comparados com os isoladores cerâmicos, tais como: (KIM, J., *et al.*, 1999)

- Peso reduzido, permitindo assim a sua utilização em torres mais simples.
- Facilidade de manuseio e de instalação.
- Baixo custo.
- Resistência ao vandalismo, evitando a quebra do isolador por tiros e pedradas.
- Superfície altamente hidrofóbica e por possuir uma capacidade de recuperar a sua hidrofobicidade superficial, há o aumento da confiabilidade dos isoladores em áreas contaminadas e diminuindo assim a incidência de corrente de fuga.
- Excelentes propriedades dielétricas.
- Superfície não aderente, evitando assim contaminação externa.

O invólucro de borracha de silicone, como isolante, é a melhor opção para tensões mais altas, pois melhora o desempenho e retarda o envelhecimento do equipamento. (SIMMONS, S., *et al.*, 1997). Outra vantagem também, é a alternativa de se produzir isoladores com uma menor área de superfície e um caminho de fuga longo, isto melhora a função do isolador sob condições contaminadas e molhadas. (CHERNEY, E. A., 1996).

## 2.7 CURCUMINA

A curcumina é um princípio ativo, extraído do rizoma da planta *Curcuma longa* L., mais conhecida como cúrcuma e é conhecida por suas propriedades medicinais e considerada uma das especiarias mais populares. (BANERJEE, S.; CHAKRAVARTY, A. R.; 2015). É muito utilizada na culinária indiana, conhecida como “açafrão da Índia”. No ocidente é conhecida por “curry”, quando misturada com outras especiarias. (TOBAR, E. L., *et al.*, 2012).

O preparo da cúrcuma é realizado a partir da moagem de rizomas secos da *Curcuma longa* L.. É uma planta que cresce até aproximadamente 1 metro de altura, possui flores brancas com forma curva e rizomas cilíndricos e se desenvolve predominantemente em todo subcontinente indiano e em climas tropicais. (BASNET, P.; BASNET, N. S., 2011).

A curcumina é um polifenol lipofílico, de cor amarelo-laranja, cristalino, de fórmula molecular  $C_{21}H_{20}O_6$  e massa molecular de  $368,38 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , considerada um antioxidante natural. (LI, S., *et al.*, 2011). A Figura 6 mostra a estrutura química da curcumina.

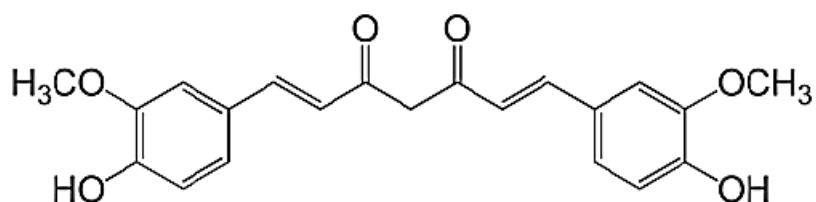


Figura 6: Estrutura química da curcumina.; Fonte: (BASNET, P.;BASNET, N. S., 2011).

A curcumina possui caráter hidrofóbico e é facilmente solúvel em dimetilsulfóxido (DMSO), etanol, acetona e óleos. (AGGARWAL, B. B., *et al.*, 2007). Quando em estado sólido ou soluções ácidas e neutras, a forma cetônica predomina e a curcumina age como um potente doador de átomos de hidrogênio. Porém em condições alcalinas, a forma predominante é a enólica, e a parte fenólica da molécula age como doadora de elétrons, como mostra a Figura 7. (BASNET, P.; BASNET, N. S., 2011).

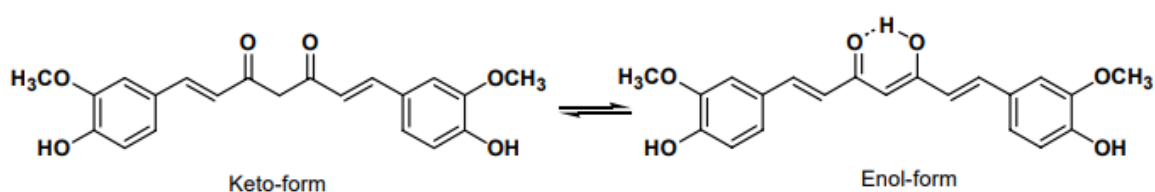


Figura 7: Estrutura cetônica e enólica da curcumina.; Fonte: (BASNET, P.;BASNET, N. S., 2011).

A cúrcuma pode apresentar de 3 a 15 % de curcuminóides e de 1,5 a 5 % de óleos essenciais e esses curcuminóides são acumulados principalmente nos rizomas da cúrcuma. A composição química desses curcuminóides é muitas vezes a mistura de curcumina e sua desmetoxi e bis-desmetoxicurcumina derivadas do açafraão em proporções variáveis. As cinco principais substâncias apresentadas pela Figura 8 podem representar 90% do total de curcuminóides. (LI, S., *et al.*, 2011).

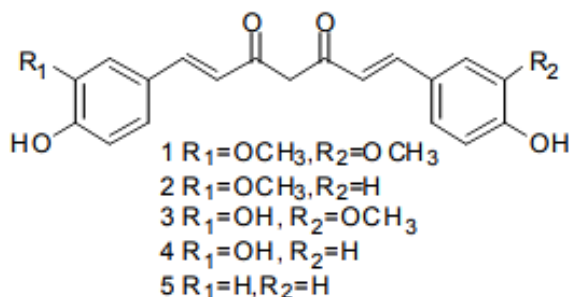


Figura 8: Principais curcuminóides: 1) curcumin; 2) demethoxycurcumin; 3) 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-7-(3, 4-dihydroxyphenyl)-1, 6-heptadiene-3, 5-dione; 4) 1-(4-hydroxyphenyl)-7-(3, 4-dihydroxyphenyl)-1, 6-heptadiene-3, 5-dione; 5) bisdemethoxycurcumin.; Fonte: (LI, *et al.*, 2001).

Deve-se notar que a curcumina comercialmente disponível não é uma curcumina pura, mas sim, uma mistura de curcumina (aproximadamente 77%), desmetoxicurcumida (aproximadamente 18%) e bisdesmetoxicurcumina (aproximadamente 5%). (BASNET, P.; BASNET, N. S., 2011).

A curcumina é utilizada para tratar muitas doenças e são encontradas em medicamentos anti-inflamatórios, para dores de cólicas e em feridas. A curcumina também atua como antiproliferativa, antimetastática e antiangiogênica, inibindo a carcinogênese e limitando o crescimento tumoral. As propriedades anticancerígenas da curcumina são atribuídas às suas propriedades antioxidantes e sequestradoras de radicais livres. (BANERJEE, S.; CHAKRAVARTY, A. R.; 2015).

A ação antioxidante da curcumina é oito vezes maior que a vitamina E e sua capacidade de evitar a peroxidação lipídica é mais eficaz quando comparadas a outras especiarias. (REDDY, A.C.P.; LOKESH, B.R., 1992).

A maioria dos autores afirma que o mecanismo de reação responsável pelo efeito antioxidante é devido à presença do grupo hidroxila. (SUN, Y. M., *et al.*, 2002). Porém, outros autores afirmam que esse mecanismo de reação se dá pelas ligações duplas e da presença dos grupos carbonilas com os grupos para-hidroxilícos. (SREEJAYAN, N.; RAO, M.N., 1997; SUGIYMA, Y., *et al.*, 1996).

### 2.7.1 COMPLEXO METÁLICO COM CURCUMINA

Em diferentes pH, a curcumina pode se ligar a vários íons metálicos para formar metalocomplexos de curcumina ou complexos metal-curcumina. Esta ligação de metal é mediada pelo grupo da beta-dicetona da curcumina, como mostra a Figura 9. Dois desses íons metálicos são: o  $\text{Cu}^{+2}$ , formando um complexo Cu (II) - curcumina e o  $\text{Zn}^{+2}$  que é um metal de transição com propriedades antioxidantes, formando o complexo Zn (II) -curcumina. (MEI, X., et al., 2011).

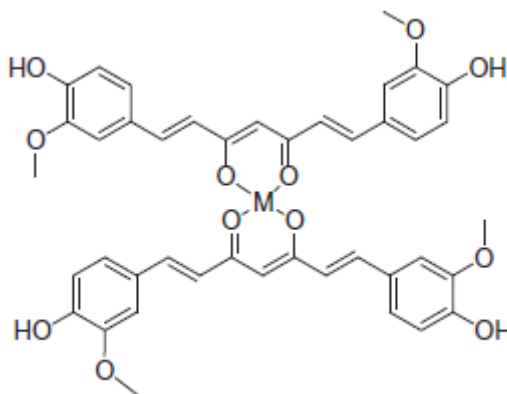


Figura 9: Estrutura do complexo metálico - curcumina, onde M é o metal utilizado. Fonte: (ZHAO, X. Z, *et al.*, 2010).

O complexo Cu (II) – curcumina possui capacidade neutralizadora de radicais livres, um potencial antioxidante e um aumento na atividade catalítica do complexo quando comparado apenas com a curcumina. Já o complexo de Zn (II) - curcumina desempenha um papel importante como um agente antioxidante e uma função anti-inflamatória, entre outros. (MEI, X., *et al.*, 2009).

## 2.8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Na revisão bibliográfica apresentamos de maneira sucinta as principais características de uma borracha de silicone (PDMS) e a sua degradação por oxidação, a estrutura e principais características de um isolador polimérico para alta tensão e



algumas características da curcumina, assim como sua atividade antioxidativa e a formação de complexo metálico com a curcumina.

O objetivo principal desta tese é a síntese de um complexo metálico Zn(II)-Curcumina para ser incorporado em uma borracha de silicone, que será utilizada como material isolante em uma peça de isolador polimérico de alta tensão, a fim de retardar a degradação dessa borracha.

A seguir apresentamos os objetivos específicos e os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento da tese. A originalidade do presente trabalho está na síntese de um complexo metálico com a curcumina, Zn(II)-Curcumina para incorporá-lo em uma SIR, visto que a curcumina é um excelente antioxidante e o zinco, na forma de ZnO, um agente de reforço para a SIR, a fim de aumentar o tempo de vida da borracha de silicone utilizada em alta tensão.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Realizar a síntese de um complexo metálico baseado em molécula de curcumina e o metal de transição zinco e estudar o efeito da incorporação do complexo Zn(II)-Curcumina em composições comerciais de borracha de silicone.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar a síntese do complexo metálico Zn(II)-Curcumina.
- Caracterizar por técnicas físico-químicas o complexo metálico Zn(II)-Curcumina.
- Incorporar, homogeneamente, através de mistura física o complexo metálico em matriz de borracha de silicone.
- Analisar comparativamente o efeito da incorporação do complexo metálico, em diferentes composições, nas condições de curado da SIR.
- Estudar o efeito do complexo metálico nas propriedades físico químicas da borracha de silicone.
- Avaliar o efeito do complexo Zn(II)-Curcumina na estabilidade térmica da borracha de silicone.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS

A seguir detalhamos os reagentes utilizados nos diferentes procedimentos experimentais, assim como sua procedência. Os reagentes citados a seguir foram utilizados sem prévia de purificação: Curcumina da Merck com 97% de pureza, Sulfato de zinco da Synth, Álcool Metílico da CAAL, água destilada, formulação de borracha de silicone para isolante (SIR) não curada fornecida pela STC Silicones, Teflon em lâminas, Tolueno da marca Proquimos e Dimetil sulfóxido na marca Isofar.

#### 4.1.1 EQUIPAMENTOS

A seguir detalhamos os equipamentos utilizados nos diferentes procedimentos experimentais, assim como, marca, modelo e localização.

- Estufa Venticell, modelo: LSISB2V/VC 55 localizado no Laboratório de Alta Tensão-UNIFEI.
- Balança digital marca Marte AY220 e banho da marca IKA HB 10 digital, ambos localizados no Laboratório de Alta Tensão-UNIFEI.
- Medidor de ângulo de contato da marca Kruss, modelo DSA25, localizado no Laboratório de Alta Tensão-UNIFEI.
- Espectrofotômetro UV-Vis Varin, modelo: Cary 50 Bio, localizado no Centro de Estudos em Química –IFQ/UNIFEI.
- Espectrômetro da Shimadzu, modelo IRTracer-100, na faixa de operação de 650 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ , usando um acessório de refletância total atenuada (ATR) (Laboratório de Alta Tensão – UNIFEI)
- Calorímetro da Shimadzu, modelo DSC 60 Plus. (Laboratório de Alta Tensão – UNIFEI).
- Analisador Termogravimétrico da Shimadzu, modelo TGA 50. (Laboratório de Alta Tensão – UNIFEI)
- Difrator de raios X Rigaku, modelo Ultima IV (Laboratório de Cristalografia -UNIFAL).

- Microscópio Eletrônico da Zeiss, modelo Eva MA 15, usando um acessório detector de Raio X de energia dispersiva (EDS), marca Bruker (Laboratório de Caracterização Microestrutural – UNIFEI.).

## 4.2 MÉTODOS

### 4.2.1 SÍNTESE DO COMPLEXO METÁLICO Zn(II)-CURCUMINA

O complexo foi sintetizado misturando curcumina com sulfato de zinco ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), numa razão molar de 1:1 em solução de metanol, como mostra a Figura 10. A curcumina (0,368 g, 1 mmol) foi dissolvida em 25 mL de metanol puro e aquecido a 60 °C, até que toda curcumina se dissolvesse. O sulfato de zinco hepta-hidrato (0,287 g, 1 mmol) foi dissolvido em uma solução de metanol, também a 60 °C para a sua dissolução. A solução de sulfato de zinco foi adicionada à solução de metanol e curcumina. A mistura foi mantida em refluxo por 2 horas a uma temperatura de 60 °C. O produto sólido alaranjado foi resfriado e mantido em repouso, até que todo complexo fosse precipitado. Então, o complexo foi filtrado e lavado com água destilada para remover os resíduos reagentes e, em seguida, o produto foi seco em uma estufa, a 60 °C, durante 24 horas. (ZHAO, X. Z., *et al.*, 2010). A Figura 10 mostra a síntese do complexo e a Figura 11 o complexo Zn(II)-Curcumina formado.

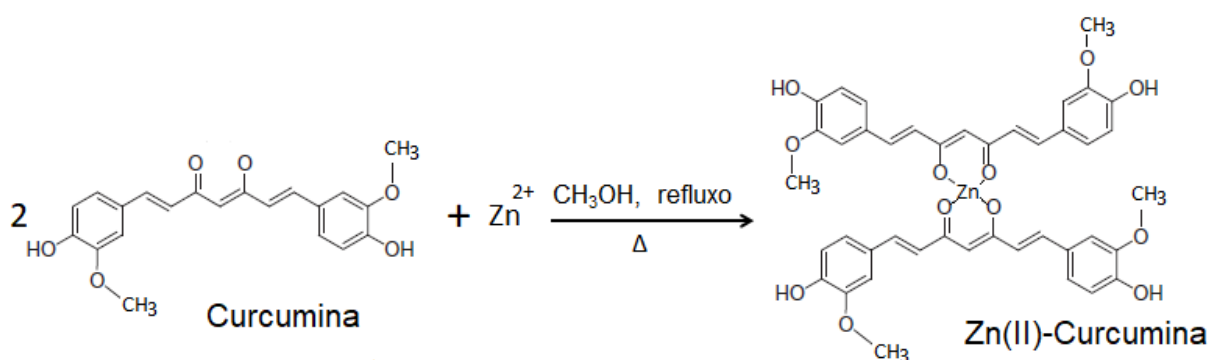


Figura 10: Síntese do complexo Zn(II)-Curcumina; Fonte: Própria autoria



Figura 11: Complexo Zn(II)-Curcumina; Fonte: Própria autoria

#### 4.2.2 INCORPORAÇÃO DO COMPLEXO METÁLICO NA SIR

Incorporou-se o complexo Zn(II)-Curcumina na SIR através de uma mistura física, utilizando um almofariz e pistilo à temperatura ambiente. Foram realizadas cinco composições diferentes de Zn(II)-Curcumina. Para cada 1 g de SIR, utilizou-se 0,02 g; 0,04 g, 0,06 g, 0,08 g e 0,1 g do complexo metálico, obtendo assim as cinco composições de Zn(II)-Curcumina, chamadas de 2%, 4%, 6%, 8% e 10% (em peso) respectivamente. As composições Zn(II)-Curcumina, assim como a SIR não contendo o complexo foram curadas e caracterizadas por técnicas físico-químicas de análise.

#### 4.2.3 PROCESSO DE CURA

As amostras, Figura 12, foram conformadas em forma de círculo com 0,6 cm de diâmetro por 0,1 cm de espessura. A cura foi realizada em uma estufa à 180°C (conforme as especificações do fabricante) por 24 horas. Nos primeiros 15 minutos, as amostras protegidas por lâminas de teflon, foram prensadas entre duas placas de aço à pressão de 2,2 MPa. A placa de aço encontrava-se em equilíbrio térmico com a estufa. Após os 15 minutos, retirou-se a placa de cima das amostras e essas foram mantidas na estufa, à 180°C, até completar às 24 horas. O agente reticulante, já veio incorporado na borracha e o fabricante não nos forneceu suas especificações.

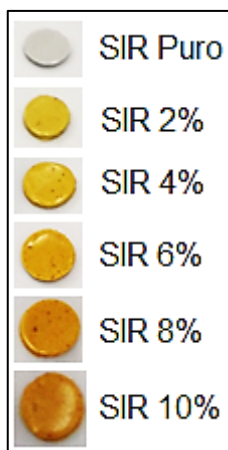


Figura 12: Amostra de cada concentração de Zn(II)-Curcumina/SIR curada; Fonte: Própria autoria.

#### 4.2.4 DETERMINAÇÃO DE TEOR DE GEL

O estudo do efeito do complexo Zn(II)-Curcumina no grau de reticulação da SIR foi realizado a partir da análise do teor de gel das amostras. O estudo foi realizado durante 24 horas e utilizou-se tolueno como solvente. As amostras foram pesadas em uma balança digital, antes e depois da imersão no solvente. Na pesagem final o excesso de solvente foi removido e as amostras foram secadas por 24 horas em estufa. O teor gel foi determinado utilizando a Equação 1: (ELZUBAIR, A., *et al.*, 2003).

$$Gel (\%) = \left( \frac{m_s}{m_o} \right) \times 100$$

Equação 1: Cálculo do teor de gel.; Fonte: (ELZUBAIR, A., *et al.*, 2003).

Onde, Gel (%) representa o porcentual de gel do polímero (grau de reticulação do mesmo);  $m_s$  (g) é a massa da amostra de SIR após a secagem final; e  $m_o$  (g) é a massa inicial da amostra de SIR.

#### 4.2.5 ÂNGULO DE CONTATO – GRAU DE HIDROFOBICIDADE

Para se determinar o grau de hidrofobicidade das SIRs curadas, utilizou-se o medidor de ângulo de contato. Colocaram-se as amostras entre uma câmera e uma

fonte de luz. Sobre a amostra, adicionou-se uma gota de água destilada e o software do aparelho nos forneceu o ângulo de contato. Esse procedimento foi realizado em triplicata para cada amostra.

#### 4.2.6 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

O estudo da estrutura química das amostras foi realizado através da análise espectroscópica na região do infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR, visando avaliar a formação do complexo metálico e o efeito da adição do complexo Zn(II)-Curcumina, na matriz da borracha de silicone. As amostras estudadas por FTIR foram curcumina pura, complexo Zn(II)-Curcumina, ambas em forma de pó e as composições de SIR curadas contendo 2%, 4%, 6%, 8% e 10% do complexo e a borracha pura. A análise de FTIR foi realizada em Espectrômetro da Shimadzu, modelo IRTracer-100, na faixa de operação de 650 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ , usando um acessório de ATR. Este acessório é constituído por um cristal misto de Diamante/ZnSe.

#### 4.2.7 CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO Zn(II)-CURCUMINA POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO UV-Vis

Utilizou-se a técnica de espectroscopia na região do UV-Vis para a identificação da curcumina e Zn(II)-Curcumina. Para essa análise as amostras, curcumina e complexo metálico (Zn(II)-Curcumina), foram solubilizadas no solvente dimetilsulfóxido (DMSO). O equipamento utilizado foi espectrômetro da marca Varin, modelo: Cary 50 Bio, na faixa de comprimento de onda de 200 a 700 nm e uma cubeta de quartzo com 10 mm de largura.

#### 4.2.8 CARACTERIZAÇÃO POR ANÁLISE TÉRMICA

A análise térmica das composições Zn(II)-Curcumina/SIR, foram realizadas por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) (Calorímetro da Shimadzu, modelo DSC 60 Plus) e por Análise Termogravimétrica (TGA) (Analisador Termogravimétrico da Shimadzu, modelo TGA 50). A análise por DSC permitiu estudar o efeito do complexo Zn(II)-Curcumina na reação de cura (dinâmica) da borracha de silicone. Para análise

por DSC foram utilizados aproximadamente 8,0 mg de amostra Zn(II)-Curcumina/SIR não curadas. Foi usado um cadinho de alumínio hermeticamente fechado. As amostras sem curar foram inicialmente aquecidas de 20 °C até a 220 °C e então resfriadas até temperatura ambiente, a uma taxa de 10 °C/min, sob atmosfera de ar. O estudo de TGA permitiu avaliar o efeito do complexo na degradação térmica da matriz de SIR. Para o estudo do TGA foram utilizados aproximadamente 18 mg das amostras Zn(II)-Curcumina/SIR, usando cadinho de platina. As amostras foram inicialmente aquecidas de 25 °C até 900 °C a uma taxa de 20 °C/min. Todas as varreduras foram feitas sob atmosfera de Nitrogênio a uma taxa de 20 mL/min.

#### 4.2.9 CARACTERIZAÇÃO POR TEMPO DE INDUÇÃO OXIDATIVO (OIT)

O teste de Tempo de Indução Oxidativo (OIT) é um teste de envelhecimento térmico acelerado, realizado por um DSC, para avaliar o nível de estabilidade térmica de um material. A oxidação é função da temperatura e das propriedades inerentes dos aditivos contidos na amostra.

A análise por tempo de indução oxidativo das composições Zn(II)-Curcumina/SIR foram realizadas por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) (Calorímetro da Shimadzu, modelo DSC 60 Plus). Para a análise foram utilizados aproximadamente 3,0 mg de amostra em um cadinho de alumínio aberto. As amostras foram aquecidas de 20 °C até a 200 °C, a uma taxa de 20 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio (fluxo 50 mL/min) e, após 5 min, iniciou-se a análise isotérmica a 200°C sob atmosfera de oxigênio de 50 mL/min.

#### 4.2.10 CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO Zn(II)-CURCUMINA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X.

Os difratogramas de Raios-X (DRX) foram obtidos comparativamente nas amostras de Curcumina e do complexo Zn(II)-Curcumina, ambas na forma de pó, com o objetivo de estudar o padrão cristalino das amostras. O DRX foi realizado no equipamento da marca Rigaku modelo Ultima IV, utilizando como radiação de feixe de Raios-X, linha  $K\alpha$  do cobre (1,5406 Å), operando a 40kV e 30mV, no intervalo em  $2\theta$  de 5° a 90°, passo de 0,02° e tempo de varredura de 1 grau por minuto.



#### 4.2.11 CARACTERIZAÇÃO DA MORFOLOGIA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A morfologia da curcumina, do complexo Zn(II)-Curcumina, assim como das composições de SIR, foram avaliadas usando Microscópio Eletrônico de Varredura/Espectroscopia por dispersão de energia (MEV-EDS), da marca Zeiss, modelo Evo MA15, foram realizadas ampliações de 2.000 e 10.000 vezes, em uma escala de 10 e 2 micrometros, foi usada uma tensão de 15kV, recoberto com ouro e as micrografias foram obtidas por elétrons retroespalhados (BSE). Todas as amostras foram analisadas sem preparação prévia. A curcumina e complexo Zn(II)-Curcumina, na forma de pó, foram disperso acima de uma fita de dupla face de carbono e recobertas com ouro.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O zinco como metal de transição é bom formador de complexos devido a seu elevado potencial iônico, o que quer dizer uma elevada razão carga/raio iônico. A distribuição eletrônica do íon  $Zn^{2+}$  é  $[Ar]3d^{10}$ , portanto o zinco apenas dispõe dos orbitais “4s” e “4p” para formar ligação, pois os orbitais “3d” estão completamente ocupados. Sabe-se que o zinco forma complexos com coordenação tetraédrica, devido à configuração eletrônica do  $Zn^{2+}$ , a formação da ligação tetraédrica se interpreta a partir da formação de quatro orbitais híbridos  $sp^3$  dirigidos tetraédricamente. [SHRIVER, D. F.; ATKINS. P. W, 2008]. A seguir são apresentados os resultados obtidos na caracterização físico e química do complexo metálico Zn(II)-Curcumina, confirmando-se a reação de complexação entre o íon metálico  $Zn^{2+}$  e o ligante Curcumina. A partir do item 5.5 são apresentados os resultados obtidos na caracterização físico e química das composições de borracha de silicone contendo diferentes concentrações do complexo Zn(II)-Curcumina. Confirmando-se a incorporação do complexo metálico na borracha, por espectroscopia FTIR e mostrando-se o efeito da incorporação do complexo metálico no grau de reticulação da borracha (efeito gel), no grau de hidrofobicidade (ângulo de contato), estabilidade térmica da borracha (TGA), estudo do efeito do complexo na reação de cura (DSC) e análise de indução oxidativa, a partir de ensaio dinâmico por DSC.

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO Zn(II)-CURCUMINA POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO UV-Vis

O espectro UV-Vis da Curcumina e do complexo metálico Zn(II)-Curcumina, ambos dissolvidos em dimetilsulfóxido, é mostrado comparativamente na Figura 13.

O espectro visível da curcumina em DMSO mostra uma banda com máxima absorção em 435,0 nm e um ombro em 450,0 nm, estas bandas são atribuídas às transições eletrônicas  $\pi \rightarrow \pi^*$ , de mais alta energia e  $n \rightarrow \pi^*$ , respectivamente. (ZEBIB, B., *et al*, 2010). As bandas das transições eletrônicas  $\pi \rightarrow \pi^*$  e  $n \rightarrow \pi^*$  não mostram mudanças significativas no espectro UV-vis do complexo Zn(II)-Curcumina .

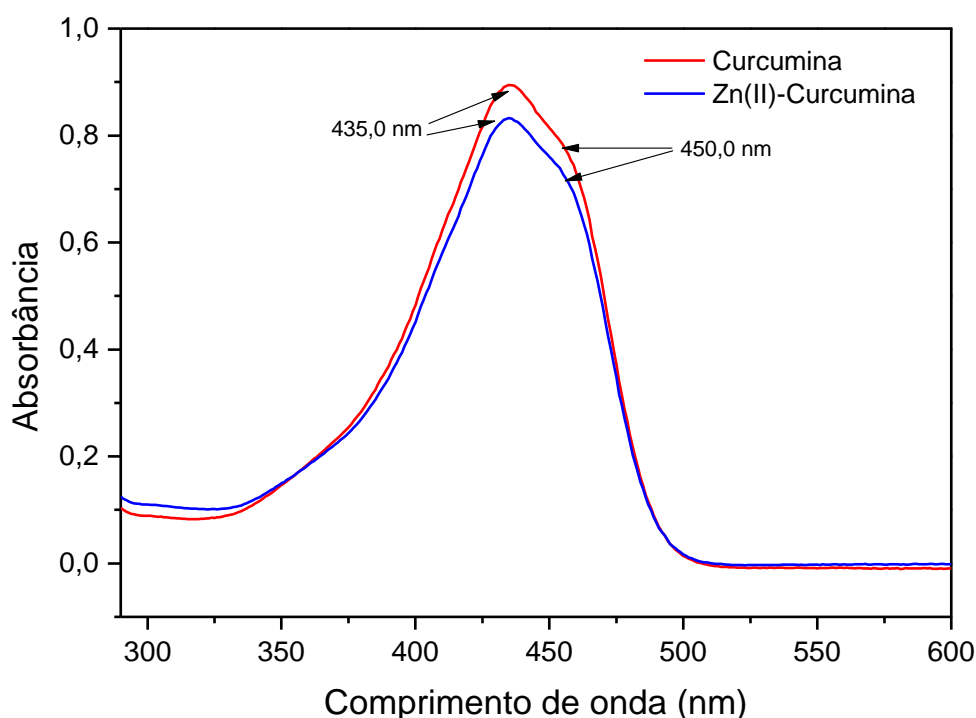


Figura 13: Espectro de comparação UV-vis Curcumina e Zn(II)-Curcumina

Trabalhos recentes, que usam outras vias de obtenção do complexo Zn(II)-Curcumina, mostram que o complexo tem cor laranja. O espectro UV-vis apenas mostra a banda  $\pi \rightarrow \pi^*$ , como é observado quando a análise UV-vis se faz em solventes de maior polaridade. No trabalho foi observado que para o complexo Zn(II)-Curcumina um ligeiro deslocamento (de 424 nm a 428 nm) da banda de absorção eletrônica  $\pi \rightarrow \pi^*$ . [HIEU, T. Q.; THAO, D. T. T., 2019]

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO Zn(II)-CURCUMINA POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A estrutura molecular da Curcumina está representada na Figura 14 e seu espectro FTIR é mostrado na Figura 15. Uma banda larga a  $3315\text{ cm}^{-1}$  e o pico em  $3508\text{ cm}^{-1}$  indica a presença de OH associado e livre, respectivamente. (MOHAN, P. R. K., *et al.*; 2012). A banda em  $3016\text{ cm}^{-1}$  representa o estiramento C-H e em  $1624\text{ cm}^{-1}$  atribuído ao estiramento simétrico C=C de anel aromático. (PAWAR, H., *et al.*, 2014). A banda forte em  $1743\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à vibração de estiramento da ligação (C=O), esta vibração de alto número de onda se atribui a forma tautometria cetônica da curcumina. A absorção em  $1367\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à vibração de estiramento da

ligação C(O)-C. Outra banda forte a  $1597\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao anel aromático, especificamente às vibrações de estiramento simétricas ( $\text{C}=\text{C}_{\text{anel}}$ ). A banda em  $1498\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à ligação C-O(H) do agrupamento fenólico, enquanto o pico em  $1269\text{ cm}^{-1}$  é atribuído à ligação C-O(H) de grupos alifáticos, correspondente à forma tautometria enólica da curcumina. A banda em  $1024\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a vibração da ligação C-O-C. As absorções em  $956\text{ cm}^{-1}$  e  $719\text{ cm}^{-1}$  se atribuem à vibração trans-CH a e vibração cis CH de anel aromático (MOHAN, P. R. K., *et al.*, 2012.; PAWAR, H., *et al.*, 2014).

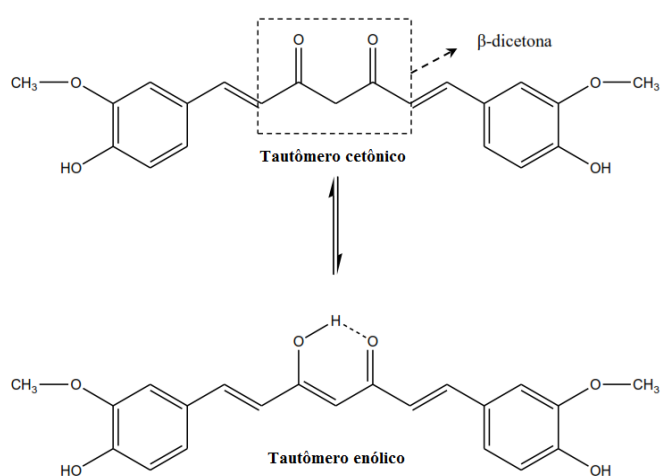


Figura 14: Estrutura química da curcumina. Fonte: (PAWAR, H., *et al.*; 2014).

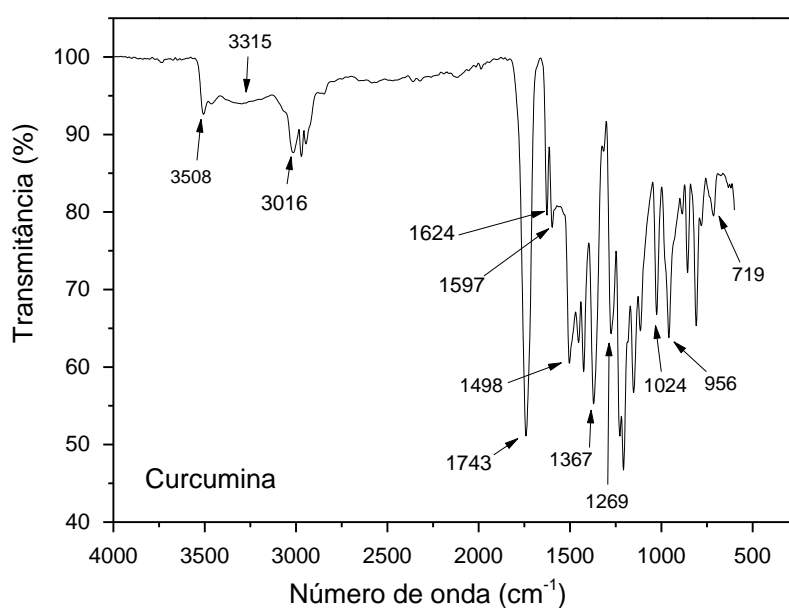


Figura 15: Espectro de FTIR da Curcumina

No espectro de FTIR do complexo Zn(II)-Curcumina em comparação a curcumina pura, Figura 16, houve o desaparecimento das bandas  $1743\text{ cm}^{-1}$  e  $1367\text{ cm}^{-1}$ , características de grupos carbonila C=O e C(O)-C, respectivamente. A formação da ligação tetravalente do íon  $\text{Zn}^{2+}$  com duas moléculas de curcumina durante a complexação é confirmada com o desaparecimento destas bandas. Durante a complexação os elétrons do oxigênio se ligam aos orbitais híbridos  $\text{sp}^3$  do zinco. Uma nova ligação covalente dativa é formada, orientada tetraédricamente, desfazendo ou “deslocando por ressonância” a dupla ligação C=O a curcumina. (ZEBIB, B., *et al*, 2010).

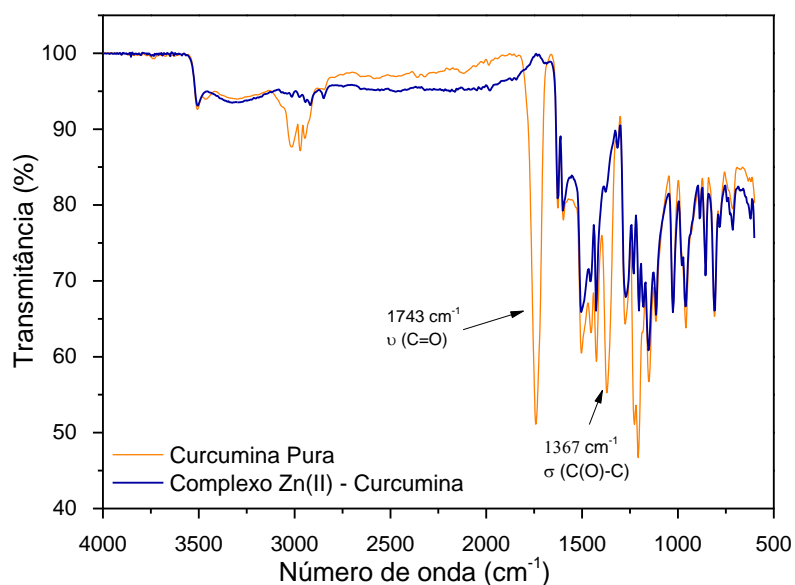


Figura 16: Comparação dos espectros de FTIR Curcumina e Zn(II)-Curcumina

### 5.3 CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO Zn(II)-CURCUMINA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X.

Pelo difratograma de raios-X da amostra de curcumina pura em pó, pode-se notar que há a presença de picos agudos cristalino entre  $5^\circ < 2\theta < 30^\circ$ , como mostra a Figura 17, indicando uma cristalinidade da curcumina pura. O difratograma de raios-X do complexo metálico Zn(II)-Curcumina, mostrou além dos picos observados na Curcumina pura, três novos picos identificados no espectro como a, b e c, com  $2\theta$  igual a  $13,80^\circ$ ;  $19,90^\circ$  e  $25,54^\circ$ , respectivamente. Usando a Lei de Bragg, Equação 2,

encontramos que  $d_{hkl}$  para estes três novos picos, são 6,4; 4,4 e 3,4 Å, respectivamente. Encontramos na literatura valores semelhantes de picos de difração para o complexo Zn(II)-Curcumina, sintetizado por outra via. (EMAN HILLAL AL-THUBAITI; 2023).

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$$

Equação 2: Lei de Bragg

Onde  $\lambda$  da radiação  $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ ,  $n$  é a ordem de difração e  $d$  é o espaçamento interplanar ( $d_{hkl}$ )

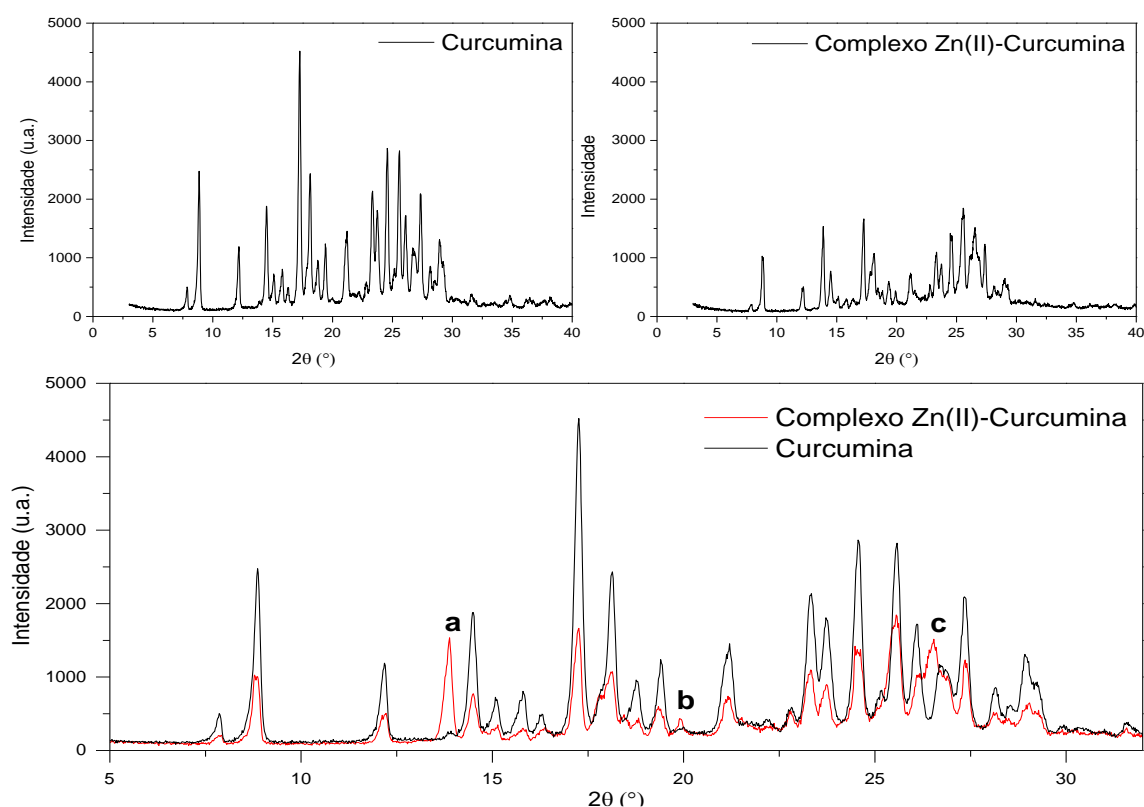


Figura 17: Difratoograma de raio-X da curcumina e complexo Zn(II)-Curcumina.

A partir da análise do difratograma da Figura 17 é possível determinar o tamanho médio dos cristais do complexo Zn(II)-Curcumina a partir dos padrões de DRX e com o auxílio da Equação de Debye-Scherrer's (Equação 3). (KAREEM, A., *et al.*, 2018).

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

### Equação 3: Equação de Debye-Scherrer's

Onde,  $D$  é o tamanho médio do cristal,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente (nm),  $\beta$  é a largura na metade da altura do pico de difração de maior intensidade (radiano) e  $\theta$  o ângulo de difração de Bragg (grau). (KAREEM, A., *et al.*, 2018). Utilizando a Equação de Debye-Scherrer's, calculou-se o tamanho dos cristais do complexo Zn(II)-Curcumina sintetizadas e da curcumina utilizada. Para o cálculo utilizamos pico de maior intensidade ( $2\theta = 17,25^\circ$ ), como mostra Figura 18.

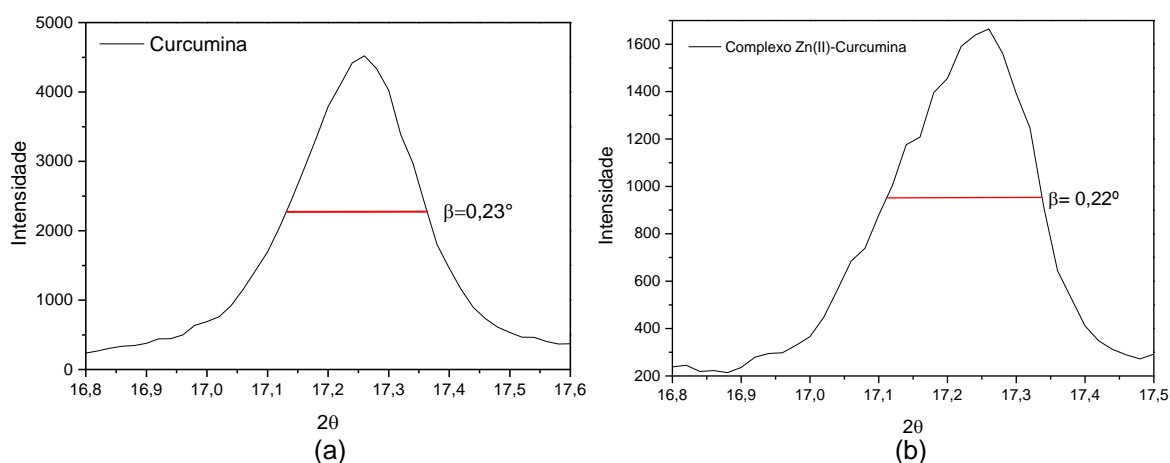


Figura 18: Largura na metade da altura do pico de difração de maior intensidade da curcumina (a) e complexo metálico (b).

A partir do tamanho médio dos cristais ( $D$ ), determinado pela Equação de Debye-Scherrer's podemos calcular a densidade de discordância ( $\delta$ ), usando a Equação 4.

$$\delta = \frac{1}{D^2}$$

### Equação 4: Equação densidade de discordância

A densidade de discordância ( $\delta$ ) representa o número de linhas de discordância por unidade de volume de cristal, isto é o tamanho dos defeitos apresentados pelo cristal. Portanto, o valor de densidade de discordância ( $\delta$ ) fornece informação sobre grau de cristalinidade do pó cristalino. (I W SUTAPA, *et al.*; 2018)

Os valores do tamanho médio de partícula (D) e da densidade de discordância ( $\delta$ ) são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Valor do tamanho médio do cristal do complexo metálico calculado pela equação de Debye-Scherrer's.

	$\lambda$ (nm)	$\theta$ °	$\beta$ (rad)	D (nm)	$\delta$ (nm <sup>-2</sup> ) *10 <sup>-3</sup>
Zn(II)-Curcumina	0,1541	8,625	0,00384	36,53	0,74
Curcumina	0,1541	8,625	0,00401	34,98	0,82

Assim, o tamanho médio do cristal da curcumina é igual a 34,98 nm e do complexo Zn(II)-Curcumina é igual a 36,53 nm. Os valores da densidade de discordância são baixos para ambas as amostras o que mostra alta cristalinidade. Porém, o menor valor de densidade de discordância encontrado foi para o complexo Zn(II)-Curcumina,  $0,74 \cdot 10^{-3}$  nm<sup>2</sup>, o que mostra que o complexo foi obtido com elevada cristalinidade.

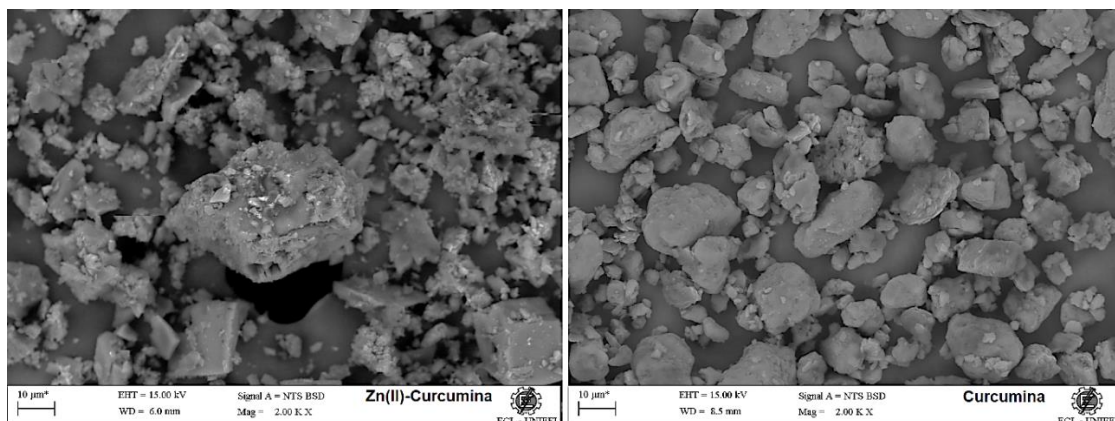
#### 5.4 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA DA CURCUMINA E Zn(II)-CURCUMINA

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para investigar mudanças na morfologia da curcumina quando ligada ao metal, formando o complexo metálico.

Pela análise da Figura 19 (a) e (b) nota-se que as partículas do complexo metálico apresentam tamanho, formato e morfologia da superfície diferente ao observado na curcumina. Na Figura 19 (a) há um maior número de partículas aglomeradas, de tamanhos heterogêneos e também se observam grãos. A morfologia da superfície do complexo mostra porosidade em alguns agregados, enquanto a morfologia da superfície da curcumina têm aspecto liso, Figura 19 (b). Uma amplificação destas estruturas revelaria mas claramente a morfologia do complexo Zn(II)-Curcumina. A morfologia observada neste trabalho é muito semelhante à encontrada na literatura para um complexo Zn(II)-Curcumina obtido por diferente rota sintética. (EMAN HILLAL AL-THUBAITI, 2023).

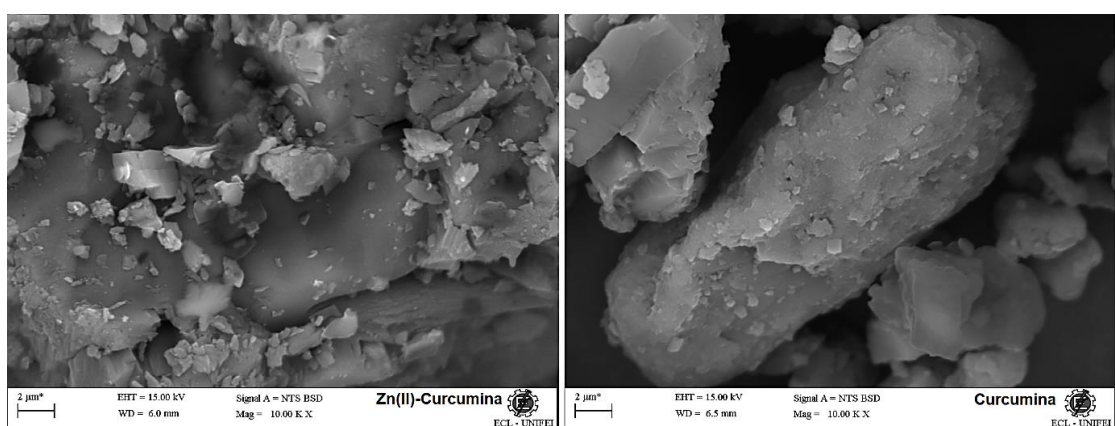
A imagem escolhida na ampliação de 10.000 vezes não revela diferenças significativas, como mostra a Figura 19 (c) e (d).





(a) Zn(II)-Curcumina – 2.000 vezes

(b) Curcumina – 2.000 vezes



(c) Zn(II)-Curcumina – 10.000 vezes

(d) Curcumina – 10.000 vezes

Figura 19: Micrografia Zn(II)-Curcumina e Curcumina em diferentes ampliações.

Através da análise qualitativa com MEV-EDS do complexo metálico, pode-se notar a presença de átomos de zinco que se encontram distribuídos uniformemente por todo complexo, conforme mostra a Figura 20.

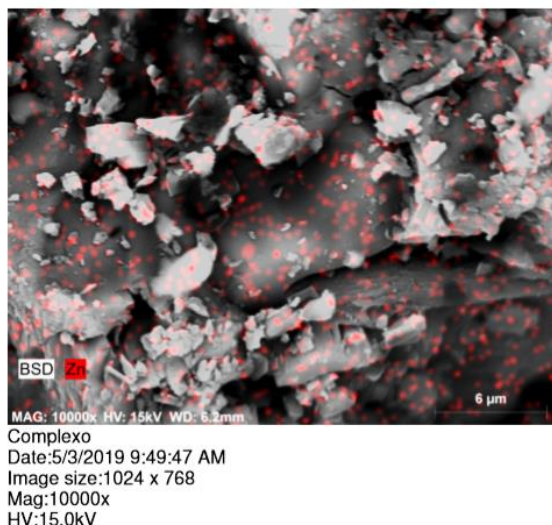
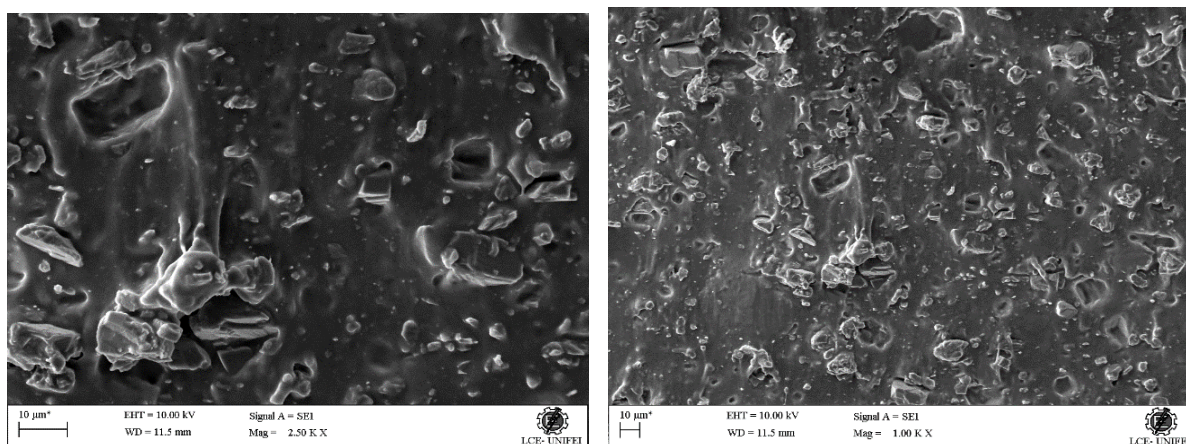


Figura 20: MEV-EDS do complexo metálico Zn(II)-Curcumina

## 5.5 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA DA INCORPORAÇÃO Zn(II)-CURCUMINA NA SIR

Analisando as micrografias da superfície das composições curadas de Zn(II)-Curcumina/SIR, Figuras 21 a 26, pode-se observar que a SIR Pura e Zn(II)-Curcumina/SIR 2% apresentam uma superfície heterogênea. A morfologia da superfície se caracteriza por regiões lisas e protuberâncias de graus e agregados, possivelmente cargas de reforço que a composição de borracha contém. Já para as composições de maior concentração de complexo, a superfície tende a ficar rugosa, sugerindo assim, que a adição do complexo metálico na SIR torna a superfície do material mais homogênea.

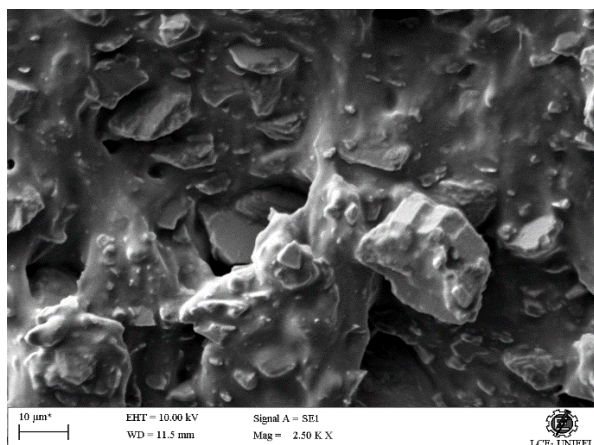


a)

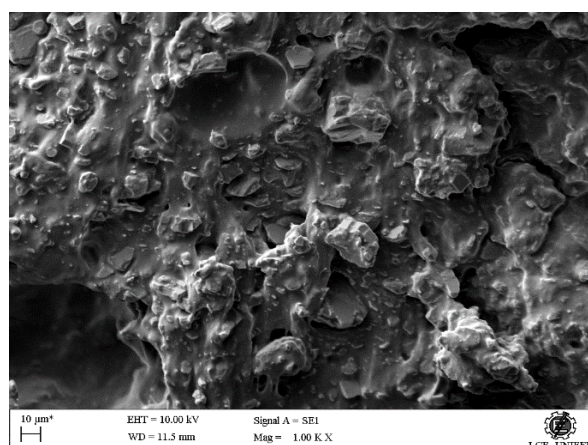
b)

Figura 21 MEV da SIR pura; (a) 2500 vezes; (b) 1000 vezes



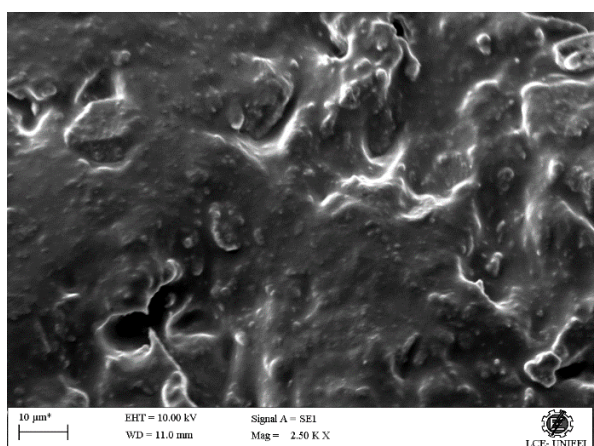


a)

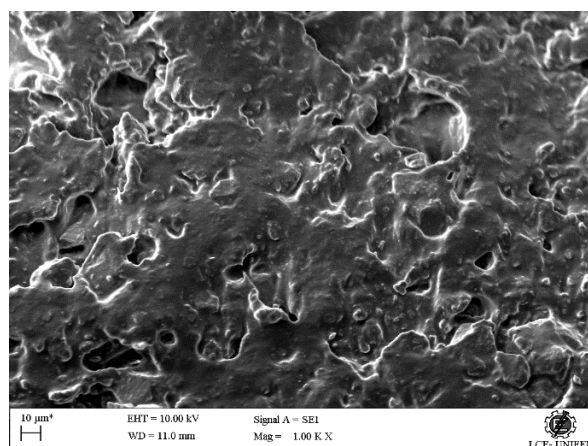


b)

Figura 22 MEV da Zn(II)-Curcumina/SIR 2%; (a) 2500 vezes; (b) 1000 vezes

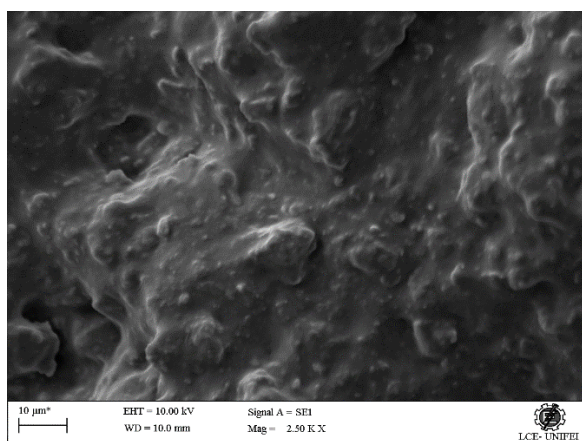


a)

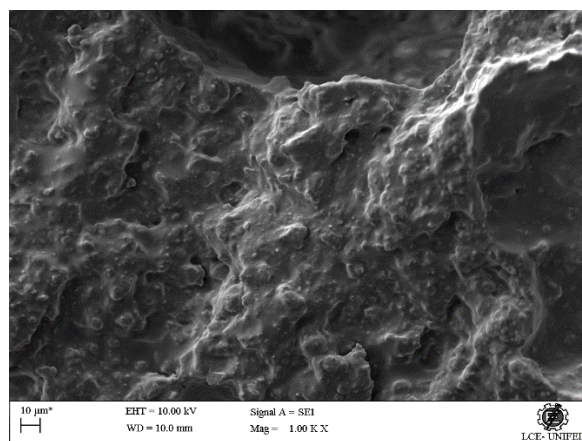


b)

Figura 23 MEV da Zn(II)-Curcumina/SIR 4%; (a) 2500 vezes; (b) 1000 vezes



a)



b)

Figura 24 MEV da Zn(II)-Curcumina/SIR 6%; (a) 2500 vezes; (b) 1000 vezes

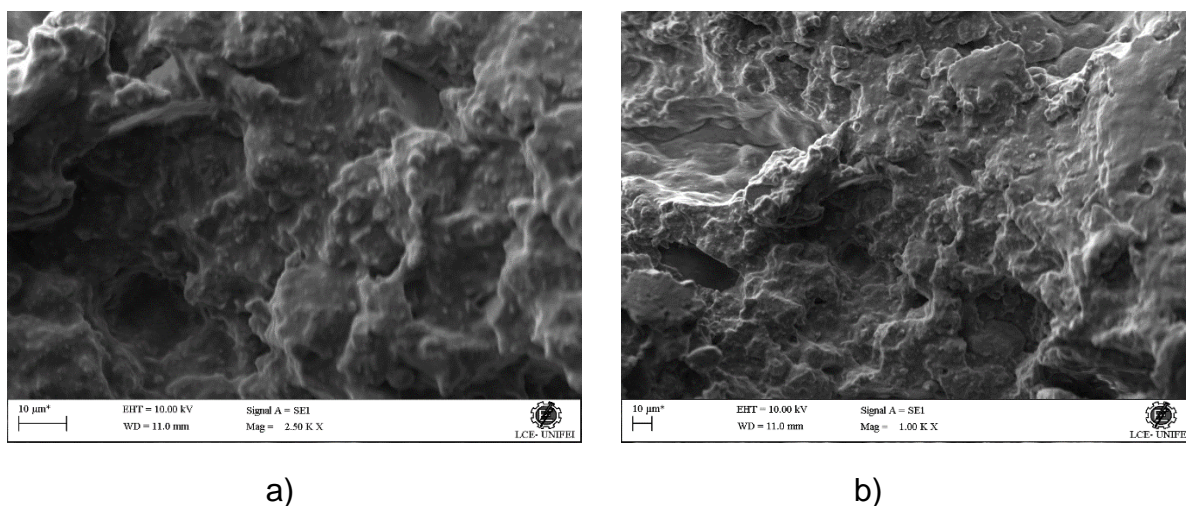


Figura 25 MEV da Zn(II)-Curcumina/SIR 8%; (a) 2500 vezes; (b) 1000 vezes

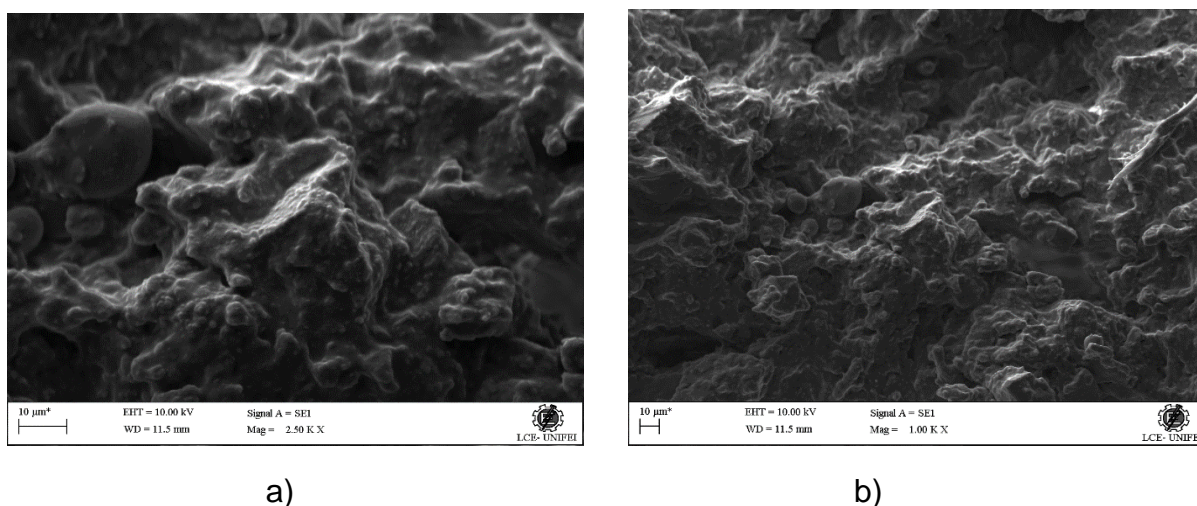


Figura 26 MEV da Zn(II)-Curcumina/SIR 10% ; (a) 2500 vezes; (b) 1000 vezes

Para verificar a dispersão homogênea do complexo Zn(II)-Curcumina na matriz de SIR, realizou-se a análise MEV-EDS. Pela micrografia da SIR pura, Figura 27(a), observa-se que a borracha apresenta uma superfície rugosa. Pela análise qualitativa, Figura 27 (b), há a presença de átomos de carbono, oxigênio, alumínio e silício. Os átomos de carbono são provenientes dos grupos metílicos presente na estrutura do polímero e os átomos de alumínio provavelmente são de aditivos ATH, adicionados para funcionarem como antichama. As micrografias das composições de SIR/Zn(II)-Curcumina (Figuras 28 a 32), confirmam a presença do complexo Zn(II)-Curcumina, distribuído homogeneamente na matriz polimérica, através da identificação do átomo de Zinco na superfície do material.



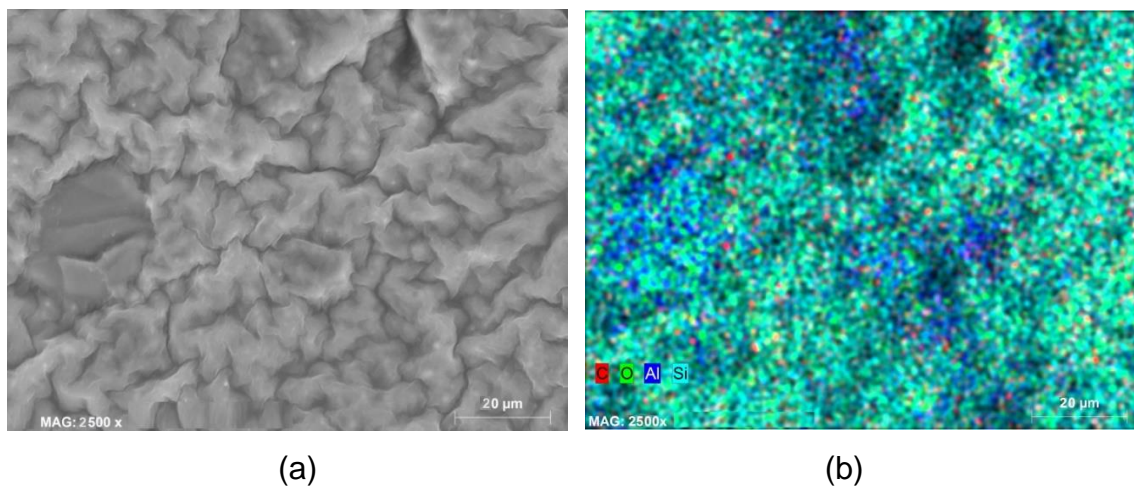


Figura 27 – Caracterização da SIR pura (a) MEV ; (b) MEV-EDS

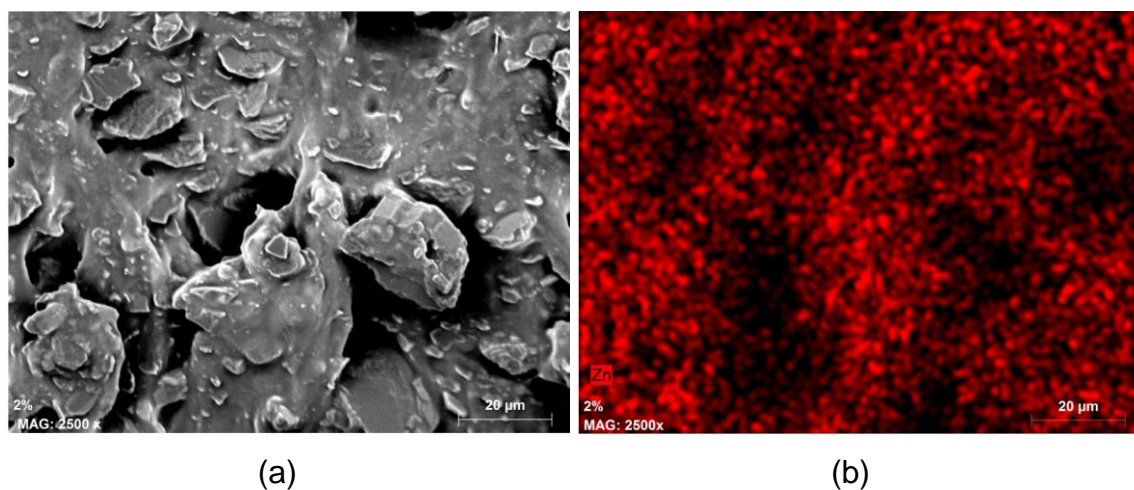


Figura 28 – Caracterização da Zn(II)-Curcumina/SIR 2%; (a) MEV; (b) MEV-EDS

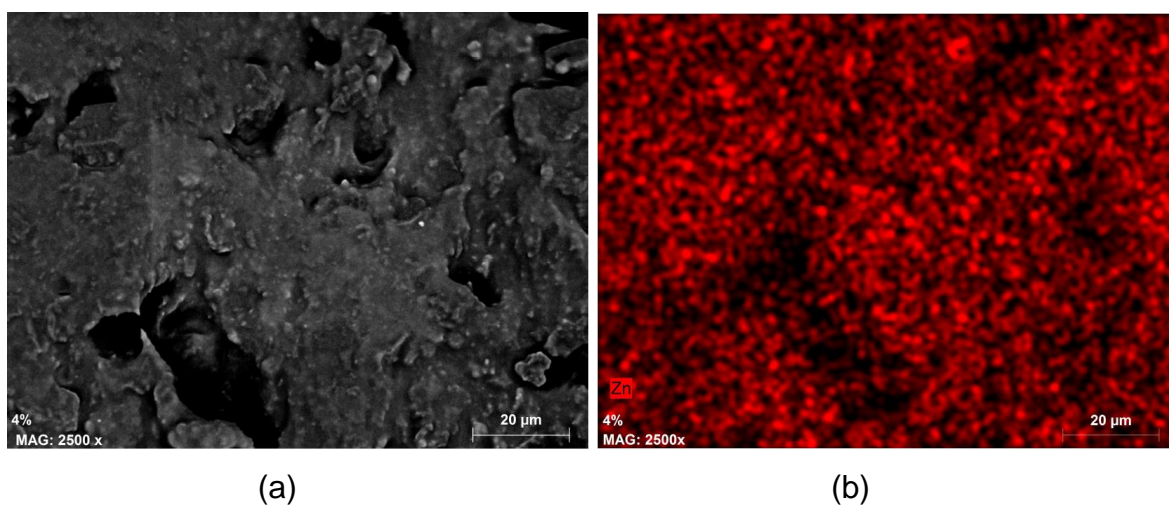


Figura 29 - Caracterização da Zn(II)-Curcumina/SIR 4% ; (a) MEV; (b) MEV-EDS

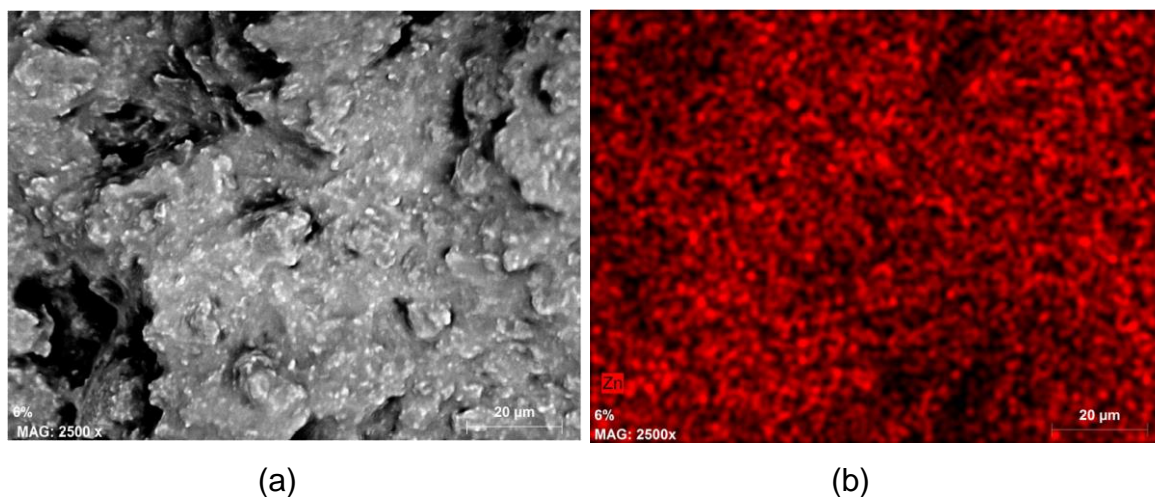


Figura 30 - Caracterização da SIR/Zn(II)-Curcumina 6%; (a) MEV; (b) Caracterização da Zn(II)-Curcumina/SIR 6% por MEV-EDS

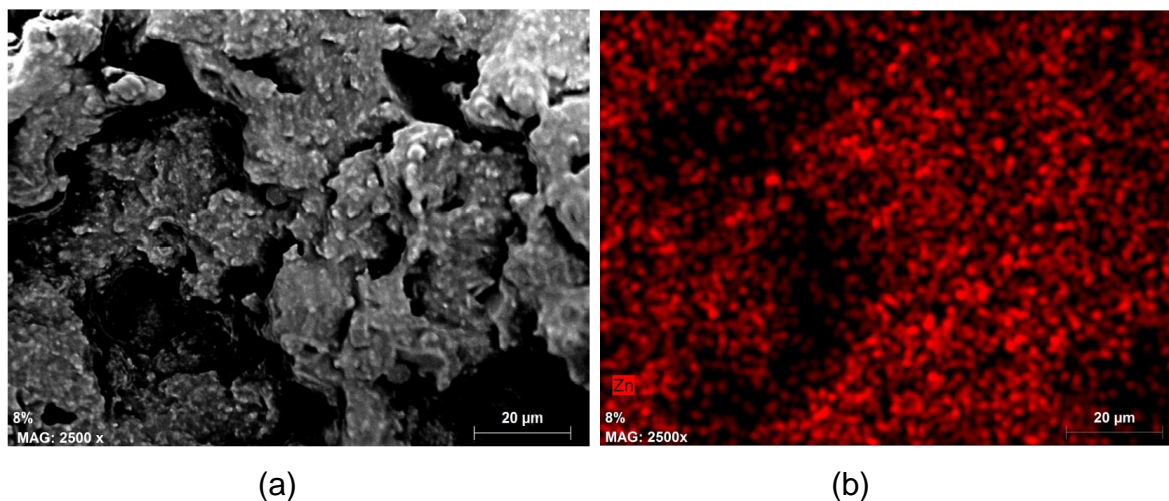


Figura 31 - (a) Caracterização da SIR/Zn(II)-Curcumina 8% por MEV; (b) Caracterização da Zn(II)-Curcumina/SIR 8% por MEV-EDS

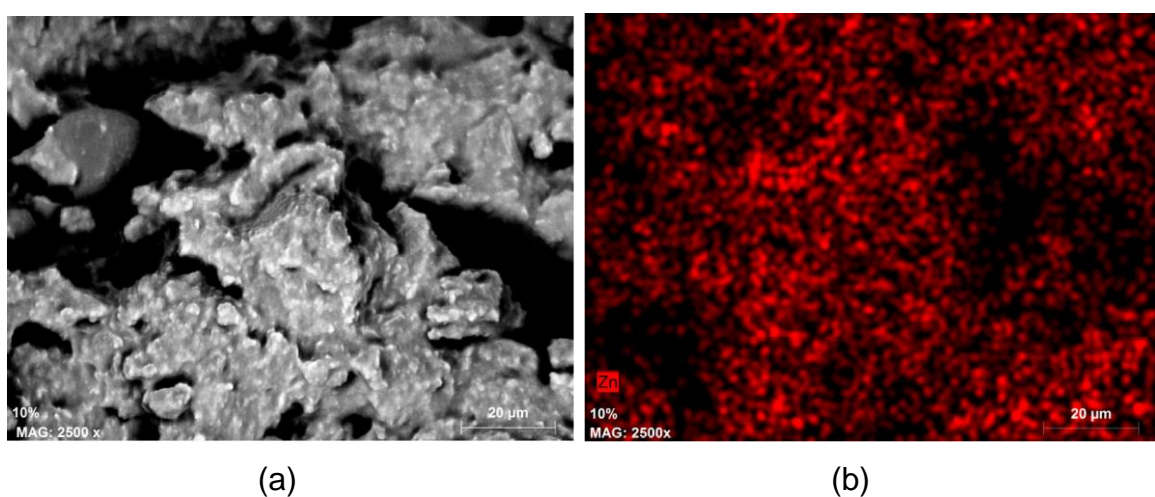


Figura 32 - (a) Caracterização da SIR/Zn(II)-Curcumina 10% por MEV; (b) Caracterização da Zn(II)-Curcumina/SIR 10% por MEV-EDS

## 5.6 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE GEL

Para se estudar o efeito da presença do complexo metálico na reticulação da SIR, determinou-se o teor de gel das diferentes composições Zn(II)-Curcumina/SIR curadas. A Tabela 3 mostra o teor de gel para cada composição.

Tabela 3: Teor de Gel para SIR e as composições Zn(II)-Curcumina

<b>Composições</b>	<b>Teor Gel (%)</b>	<b>Desvio Padrão</b>
SIR Pura	92,34	± 0,01
Zn(II)-Curcumina/SIR 2%	91,41	± 0,04
Zn(II)-Curcumina/SIR 4%	91,49	± 0,33
Zn(II)-Curcumina/SIR 6%	91,32	± 0,16
Zn(II)-Curcumina/SIR 8%	91,38	± 0,21
Zn(II)-Curcumina/SIR 10%	91,500	± 0,06

A partir dos dados mostrados na Tabela 3 pode se comprovar que o processo de cura, realizado em estufa, foi eficiente obtendo-se valores de teor de gel acima de 90%, mostrando que o polímero possui um alto grau de reticulação. Os resultados demonstram que a presença do complexo metálico, nas composições estudadas, não interfere no sistema de vulcanização e, portanto, não afeta o grau de reticulação da borracha de silicone. As propriedades mecânicas, assim como, o desempenho da borracha de silicone durante seu uso é diretamente proporcional ao grau de reticulação. (ZHAO & ZHANG, 2007). Os resultados de teor de gel obtidos para as formulações estudadas sugerem que a presença do complexo metálico Zn(II)-Curcumina não deve afetar as propriedades mecânicas da matriz de borracha de silicone.

## 5.7 GRAU DE HIDROFOBICIDADE

A partir do estudo do ângulo de contato, pode-se determinar o grau de hidrofobicidade das composições de Zn(II)-Curcumina/SIR. A Figura 33 apresenta as



fotografias do ângulo de contato entre a água destilada e o SIR Puro e em cada uma de suas composições, assim, pode-se acompanhar a variação do ângulo de contato em cada composição de SIR. Na Tabela 4 estão mostrados os valores médios do ângulo de contato, bem como os respectivos desvios padrão, das amostras de SIR e suas composições.

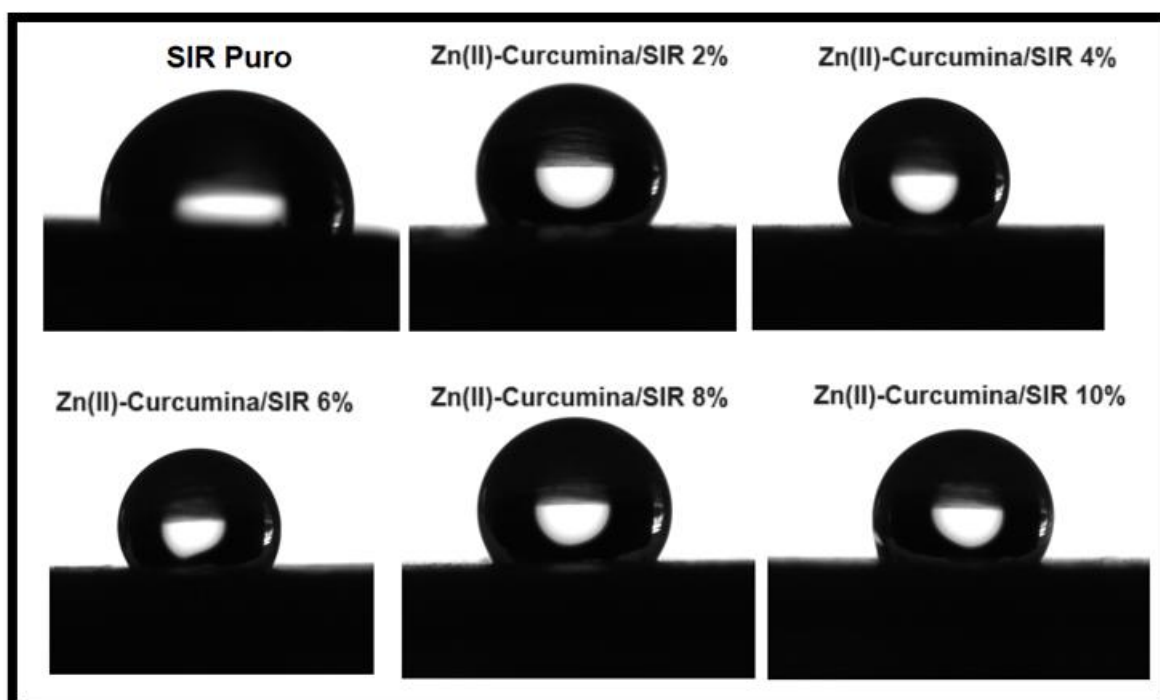


Figura 33: Imagem do ângulo de contato para cada composição

Tabela 4: Valores médios dos ângulos de contato para cada composição Zn(II)-Curcumina/SIR

Composições	Média do ângulo de contato (°)	Desvio Padrão
SIR Puro	114,17	± 0,21
Zn(II)-Curcumina 2%	118,43	± 0,06
Zn(II)-Curcumina 4%	121,39	± 0,70
Zn(II)-Curcumina 6%	122,28	± 0,87
Zn(II)-Curcumina 8%	126,28	± 0,09
Zn(II)-Curcumina 10%	126,57	± 0,22

Com a incorporação do complexo metálico na SIR, houve um aumento crescente do ângulo de contato da SIR Pura até Zn(II)-Curcumina/SIR 10%. Assim, com a maior incorporação do Zn(II)-Curcumina, há um aumento no grau da hidrofobicidade do material. O caráter hidrofóbico do PDMS é atribuído aos radicais



metil (-CH<sub>3</sub>) presentes na estrutura molecular do silicone. Provavelmente, com a adição do complexo os grupos metil, ficam mais expostos à superfície do material, aumentando assim a hidrofobicidade do material. Levando em consideração a aplicabilidade da composição Zn(II)-Curcumina/SIR como materiais isolantes para alta tensão, esse aumento de hidrofobicidade se torna um ponto positivo, visto que a diminuição dessa propriedade pode levar ao aumento de corrente de fuga, podendo levar a deterioração do isolador. (ZHENG, F. et al; 2013).

#### 5.8 CARACTERIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES DE Zn(II)-CURCUMINA/SIR POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

No espectro FTIR da SIR e composições de Zn(II)-Curcumina/SIR, Figura 34 observou-se as bandas características da ligação O-Si-O, em 1005 cm<sup>-1</sup> e 1090 cm<sup>-1</sup>, relativas ao vibração estiramento assimétrico e simétrica respectivamente. A banda em 790 cm<sup>-1</sup> é devido ao acoplamento entre a vibração de estiramento da ligação Si-C e a vibração de deformação angular assimétrica no plano (vibração de balanço) da ligação CH<sub>3</sub> do agrupamento químico Si-CH<sub>3</sub>. A banda em 1255 cm<sup>-1</sup> é devido à vibração de deformação angular da ligação Si-CH<sub>3</sub>. A banda em 2965 cm<sup>-1</sup> é atribuída ao estiramento da vibração da ligação CH<sub>3</sub>. (SILVERSTEIN, R. M., 1994). O espectro FTIR da composição de Zn(II)-Curcumina/SIR mostra que a adição do complexo metálico Zn(II)-Curcumina na borracha de silicone não altera as bandas de vibração das ligações características do silicone.

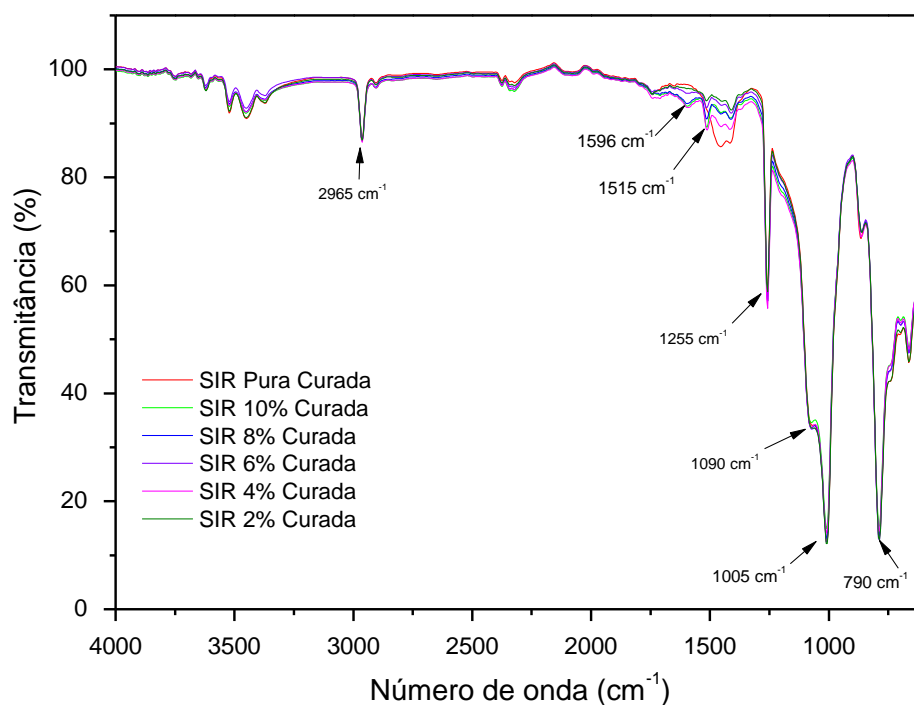


Figura 34: Espectro de Infravermelho das SIR e suas composições.

Com a ampliação do espectro de Infravermelho na região de  $1800\text{ cm}^{-1}$  a  $1400\text{ cm}^{-1}$ , Figura 35, nota-se bandas em  $1596\text{ cm}^{-1}$ , atribuída às vibrações de estiramento simétricas (C=Canel) do anel aromático, assim como a banda em torno de  $1515\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à ligação C-O(H) do agrupamento fenólico, confirmando a presença do complexo Zn(II)-Curcumina na matriz da borracha de silicone.

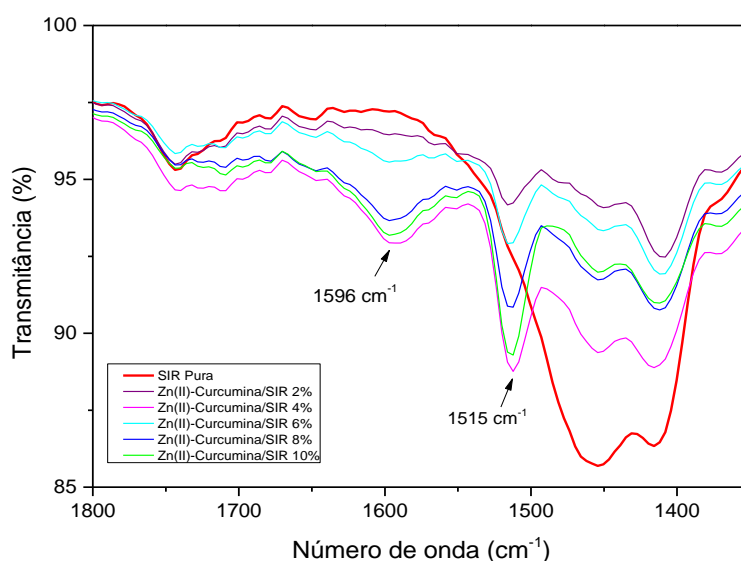


Figura 35: Espectro de Infravermelho das SIR e suas composições na região de  $1400\text{ cm}^{-1}$  a  $1800\text{ cm}^{-1}$ .

O espectro FTIR-ATR é realizado na superfície das amostras, por isto podemos obter informação sobre a composição química nesta região do material. (L. C. DOS PASSOS ARAÚJO, et al.; 2024).

Nosso objetivo é confirmar se o aumento da hidrofobicidade foi originado pelo aumento da concentração de grupos metila ( $\text{CH}_3$ ) na superfície da amostra, como discutido no item 5.7. Para isto determinamos a razão entre a área da banda em  $1255 \text{ cm}^{-1}$  (estiramento Si- $\text{CH}_3$ ) respeito à banda  $1005 \text{ cm}^{-1}$  (estiramento O-Si-O) e, a razão entre a área da banda  $2965 \text{ cm}^{-1}$  (estiramento  $\text{CH}_3$ ) e a área da banda  $1005 \text{ cm}^{-1}$ . Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 Razão entre a área das bandas de vibração dos grupos  $\text{CH}_3$  e Si-O-Si

Razão de área entre bandas	SIR pura	Composições Zn(II)-Curcumina/SIR				
		2 %	4 %	6 %	8 %	10 %
$A_{1255}/A_{1005}$	0,066	0,067	0,076	0,074	0,070	0,070
$A_{2965}/A_{1005}$	0,033	0,031	0,033	0,032	0,031	0,030

Os resultados mostram que a concentração de grupos metila não muda consideravelmente na superfície da borracha com a introdução do complexo Zn(II)-Curcumina. Portanto, o aumento na hidrofobicidade deve ser causado por um aumento na rugosidade da superfície como confirmam as micrografias do MEV (Figuras 27 a 32).

### 5.9 CARACTERIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES Zn(II)-CURCUMINA/SIR POR TERMOGRAVIMETRIA (TGA)

As Figuras 36 e 37 mostram a análise de TGA e TGA/DTG das amostras de Zn(II)-Curcumina/SIR curadas nas composições puro, 2%, 4%, 6%, 8% e 10%. Todas as curvas de TGA mostram um perfil de degradação semelhante, observando-se dois estágios de degradação. Na primeira faixa de degradação em torno de  $288 \text{ }^\circ\text{C}$ , há uma perda de aproximadamente 13,0 % da massa inicial em todas as composições. Nesta temperatura inicia-se o processo de despolimerização da cadeia polimérica de PDMS. Segundo a literatura, a perda de massa neste estágio está associada à liberação de

octametiltetrasiloxano e aditivos presentes no material (VÁZQUEZ, I. R.; NAVA, R.; 2013). Pode-se observar na Figura 37 que na primeira perda não há diferenças significativas entre a borracha pura e as composições contendo o complexo metálico.

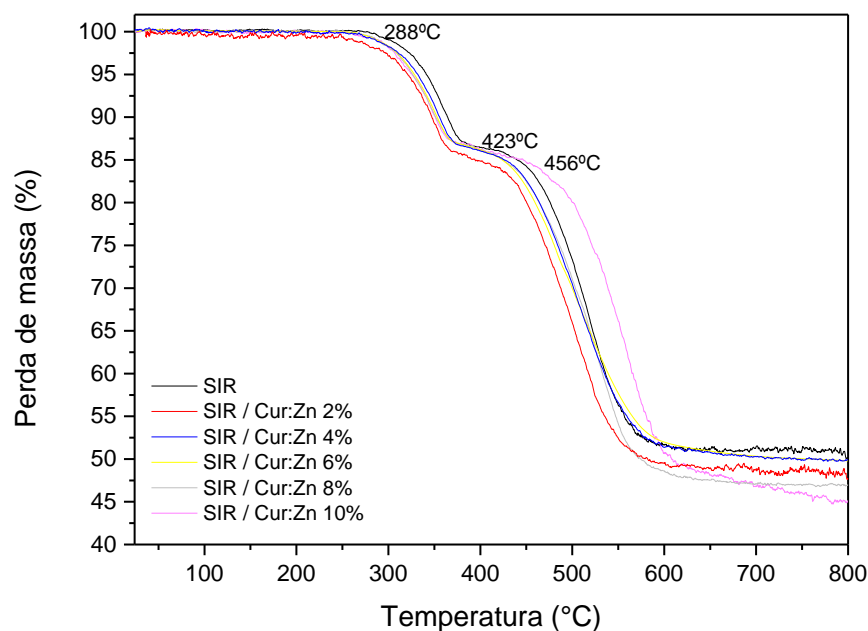


Figura 36: TGA das composições de SIRs

Na segunda etapa de degradação, o polímero continua o processo de despolimerização, sendo que nesse estágio ocorre o maior teor de perda massa. A Figura 37 mostra o efeito de estabilização térmica que a adição de 10% do complexo Zn(II)-Curcumina produz na matriz da borracha, onde há um aumento de 33°C na temperatura do segundo estágio de degradação da borracha, estabilizando assim a borracha.

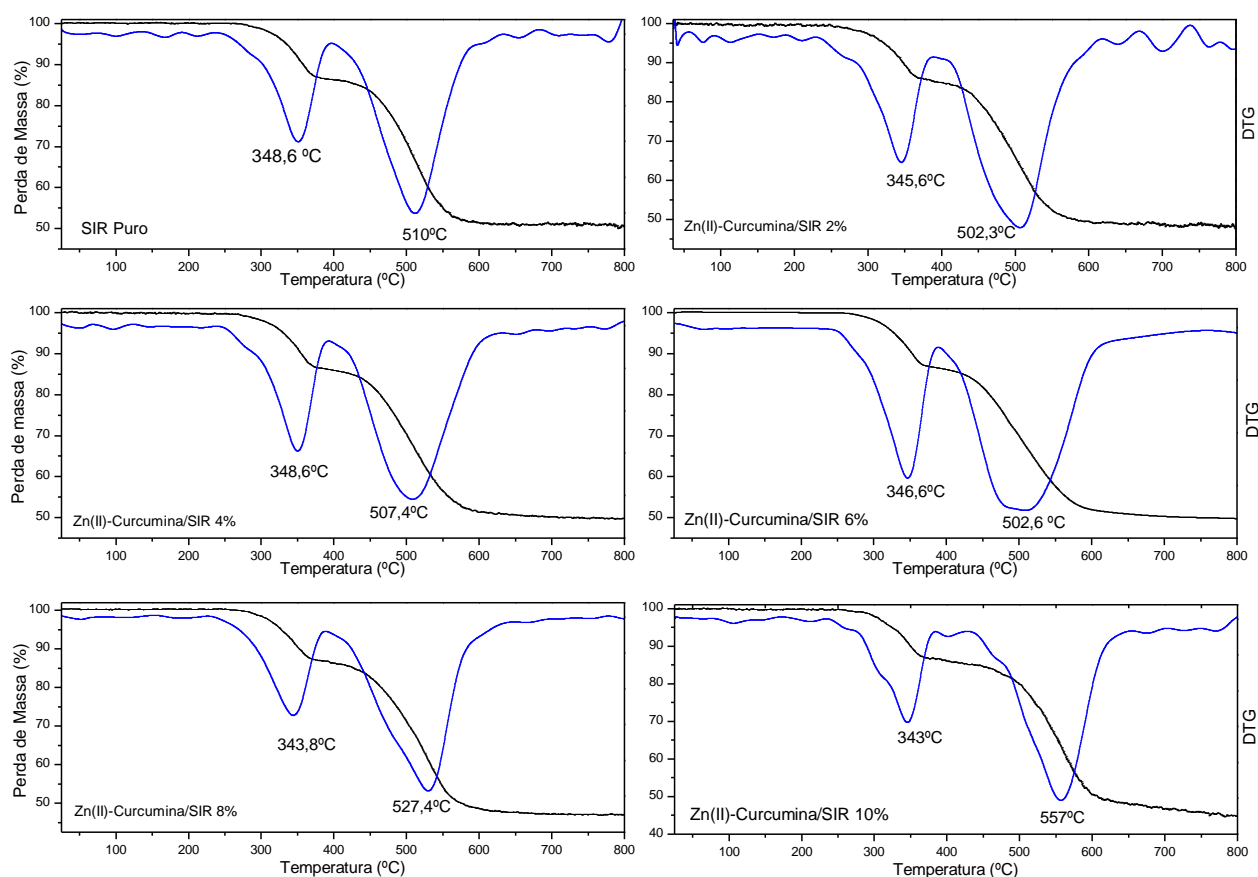


Figura 37: TGA/DTG das composições Zn(II)-Curcumina/SIR reticuladas

Na Tabela 6 se apresentam as temperaturas de máxima velocidade de degradação para os dois estágios tomado da curva DTG (Figura 37). Confirmando o que tínhamos discutido anteriormente, o complexo metálico não influencia a estabilização térmica inicial, porém no segundo estágio a partir de 8% aumenta consideravelmente a estabilidade térmica da borracha de silicone.

Tabela 6 Máxima temperatura de degradação das composições das SIR (DTA)

Composições	Estágio 1º	Estágio 2º
	T <sub>máx</sub> degradação (°C)	T <sub>máx</sub> degradação (°C)
SIR PURO	348,6	510,0
Zn(II)-Curcumina 2%/SIR	345,6	502,3
Zn(II)-Curcumina 4%/SIR	348,6	507,4
Zn(II)-Curcumina 6%/SIR	346,6	502,6
Zn(II)-Curcumina 8%/SIR	343,8	527,4

Zn(II)-Curcumina 10%/SIR	343,0	557,0
--------------------------	-------	-------

A Tabela 7 apresenta a porcentagem de resíduo de massa na primeira etapa de degradação e a porcentagem de resíduo final para todas as composições. Nota-se que na primeira etapa, o processo de despolimerização da cadeia polimérica não é afetado pela incorporação do complexo metálico, já que para todas as composições a porcentagem de resíduo de massa está semelhante em comparação com o SIR Puro.

Tabela 7 Comparação de resíduo de massa

<b>Composições</b>	<b>Resíduo de massa 1ª etapa (%)</b>	<b>Resíduo de massa final (%)</b>
SIR PURO	13,6	50,8
Zn(II)-Curcumina 2%	14,0	48,0
Zn(II)-Curcumina 4%	13,6	49,9
Zn(II)-Curcumina 6%	13,4	49,8
Zn(II)-Curcumina 8%	13,3	46,9
Zn(II)-Curcumina 10%	13,1	45,2

Já para o resíduo final, há um menor resíduo de massa para as composições de Zn(II)-Curcumina/SIR 8% e 10%, o que nos mostra que o sistema de estabilização através do qual o complexo atua na matriz de silicone promove maior degradação final da SIR, nessas composições quando comparado com o SIR Puro.

Realizamos o estudo da degradação térmica das amostras sem curar com o intuito de confirmar se o processo de curado prejudicou o complexo metálico. A Figura 38 e Tabela 8 mostram as curvas e os dados fornecidos pela análise TGA das diferentes composições de Zn(II)-Curcumina/SIR sem reticulação. Pode-se observar que ambos os estágios de degradação se iniciam a temperaturas anteriores às observadas na curva das borrachas reticuladas, o que era esperado pois a reticulação confere estabilidade térmica na borracha. Também, se observa que o comportamento da estabilidade térmica é semelhante em ambos os sistemas, curado e sem curar, o que nos permite concluir que o processo de cura não prejudica a natureza do complexo metálico.

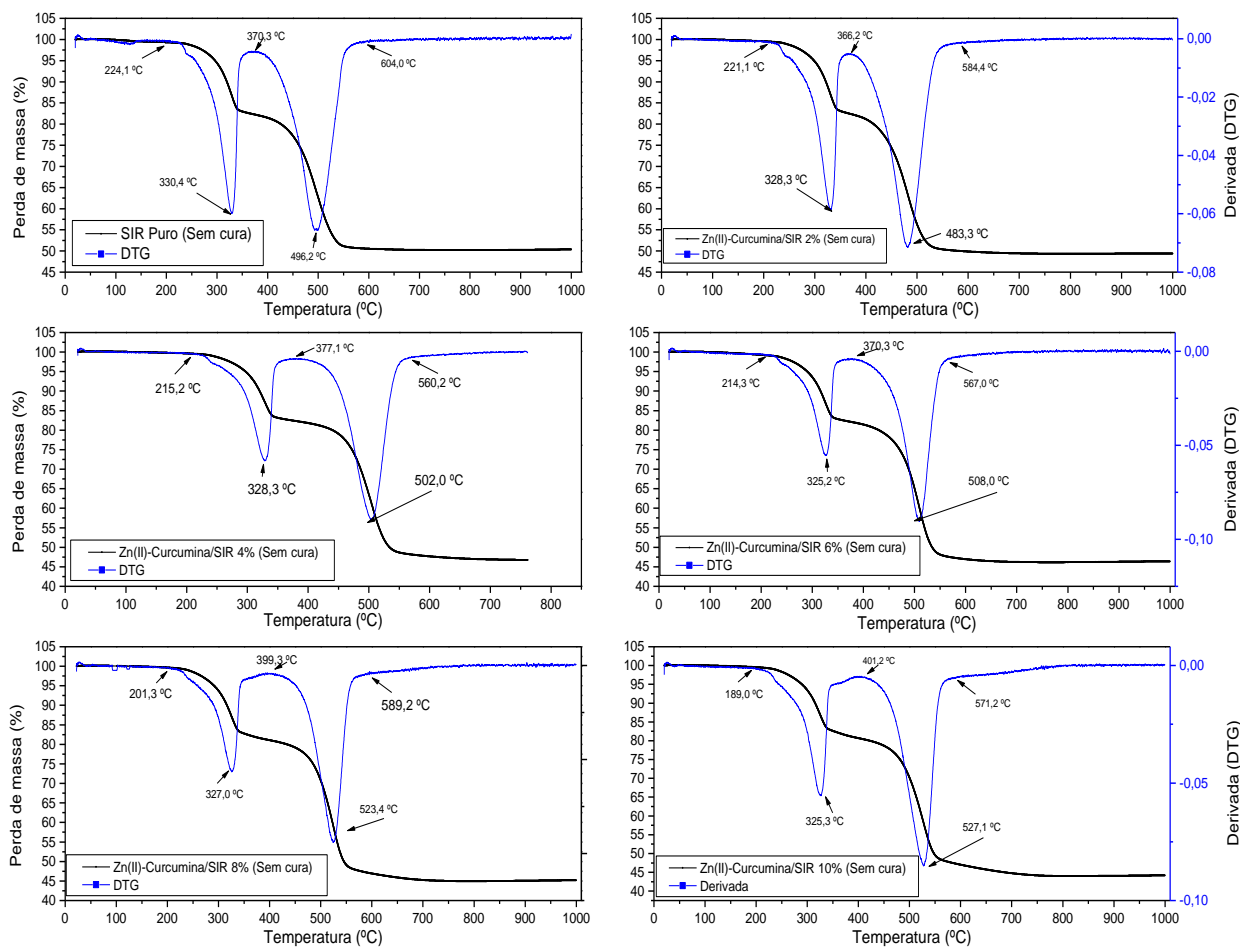


Figura 38 Caracterização das composições Zn(II)-Curcumina/SIR sem cura por TGA/DTG

Tabela 8 Máxima temperatura de degradação das composições das SIR sem cura e comparação de resíduo de massa

Amostras sem cura				
	E1º Tmáx degradação (°C)	E2º Tmáx degradação (°C)	Resíduo de massa 1ª etapa (%)	Resíduo de massa final (%)
SIR Puro	330,4	496,2	13,86	50,60
Zn(II)-Curcumina/SIR 2%	328,3	483,3	13,00	49,96
Zn(II)-Curcumina/SIR 4%	328,3	502,0	12,87	48,32
Zn(II)-Curcumina/SIR 6%	325,2	508,0	13,06	47,50
Zn(II)-Curcumina/SIR 8%	327,0	523,4	13,62	47,15
Zn(II)-Curcumina/SIR 10 %	325,3	527,1	13,27	47,91

## 5.10 CARACTERIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES Zn(II)-CURCUMINA/SIR POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A Figura 39 mostra o estudo dinâmico por DSC da reação de cura da borracha pura e suas composições com o complexo metálico.

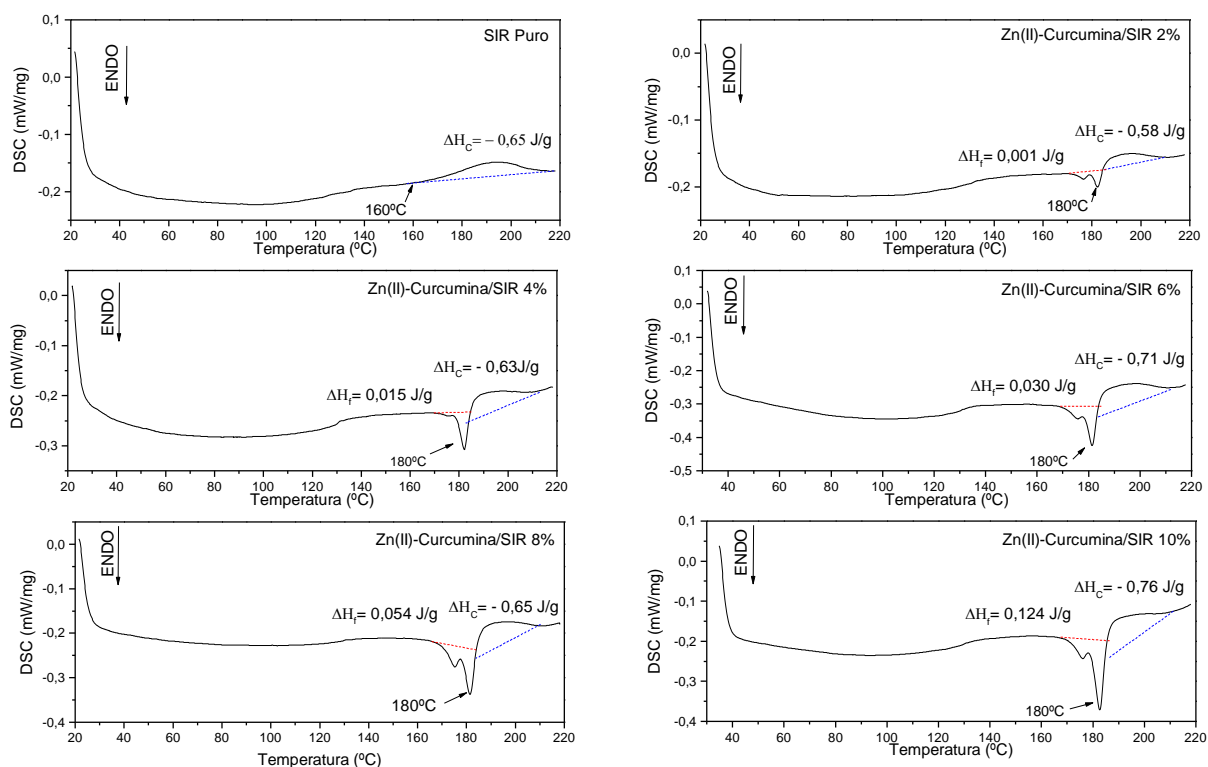


Figura 39: Caracterização por DSC das amostras de SIR sem cura

Na Figura 39 podemos observar que há reação exotérmica de cura para o SIR Puro e para as composições das Zn(II)-Curcumina/SIR. Porém, nas composições das Zn(II)-Curcumina/SIR, se observa antes da cura exotérmica um pico endotérmico. Na literatura encontramos que a curcumina funde em torno de 172°C. (C. C. C. TEIXEIRA, *et al.*; 2016).

Na Tabela 9 são resumidos os valores do calor de fusão ( $\Delta H_f$ ) e da entalpia da reação de cura ( $\Delta H_c$ ), no cálculo de ambos é descontada a massa da borracha e do complexo metálico, respectivamente. As equações usadas para calcular  $\Delta H_f$  (calor de fusão do complexo) e calor de cura da borracha ( $\Delta H_c$ ) são respectivamente:

$$\Delta H_f = \frac{\Delta H * \%ZnCur}{100}$$

Equação 5: Calor de fusão do complexo



$$\Delta H_c = \frac{\Delta H * \%SIR}{100}$$

Equação 6: Calor de cura da borracha

Onde  $\Delta H$  é a entalpia de fusão e de calor de reação obtida da curva de DSC (Figura 39), %ZnCur é a porcentagem em peso de complexo na mistura e %SIR a porcentagem de borracha em cada composição.

Tabela 9 - Valores de entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) e entalpia da reação de cura ( $\Delta H_c$ )

<b>Composições</b>	<b>Entalpia de fusão <math>\Delta H_f</math> Zn(II)-Curcumina</b>	<b>Entalpia de cura (<math>\Delta H_c</math>)</b>
SIR Puro	-	- 0,65 J/g
Zn(II)-Curcumina/SIR 2%	0,001 J/g	- 0,58 J/g
Zn(II)-Curcumina/SIR 4%	0,015 J/g	- 0,63 J/g
Zn(II)-Curcumina/SIR 6%	0,030 J/g	- 0,71 J/g
Zn(II)-Curcumina/SIR 8%	0,054 J/g	- 0,65 J/g
Zn(II)-Curcumina/SIR 10%	0,124 J/g	- 0,76 J/g

Se observa que a entalpia de fusão aumenta na medida que aumenta o teor de complexo Zn(II)-Curcumina na borracha. Já o valor do calor de reação de cura não muda significativamente, o que sugere que o complexo não afeta a reação de cura. Este resultado está de acordo com o observado no estudo do teor gel, onde comprovou-se que o aumento da concentração de complexo não altera o valor do teor gel das composições estudadas.

Nota-se também que devido à fusão do complexo há um deslocamento da temperatura de início do processo de reticulação. Para a SIR Pura o início do processo de reticulação é em 160°C e para todas as composições Zn(II)-Curcumina/SIR de 180°.

A partir da análise por DSC pode-se estudar também as transições térmicas da borracha de silicone já previamente curadas e o efeito da presença do complexo Zn(II)-Curcumina/SIR nestas transições. Assim, caracterizou-se por DSC, as composições de Zn(II)-Curcumina/SIR reticuladas, identificando o ponto de

crystalization and melting of each composition, as shown in Figure 40. Endothermic peaks near  $-41^{\circ}\text{C}$ , which are related to the melting process ( $T_m$ ) and exothermic peaks near  $-70^{\circ}\text{C}$  which are related to the crystallization temperature ( $T_c$ ). (GALABURDA M.V., *et al*, 2014).

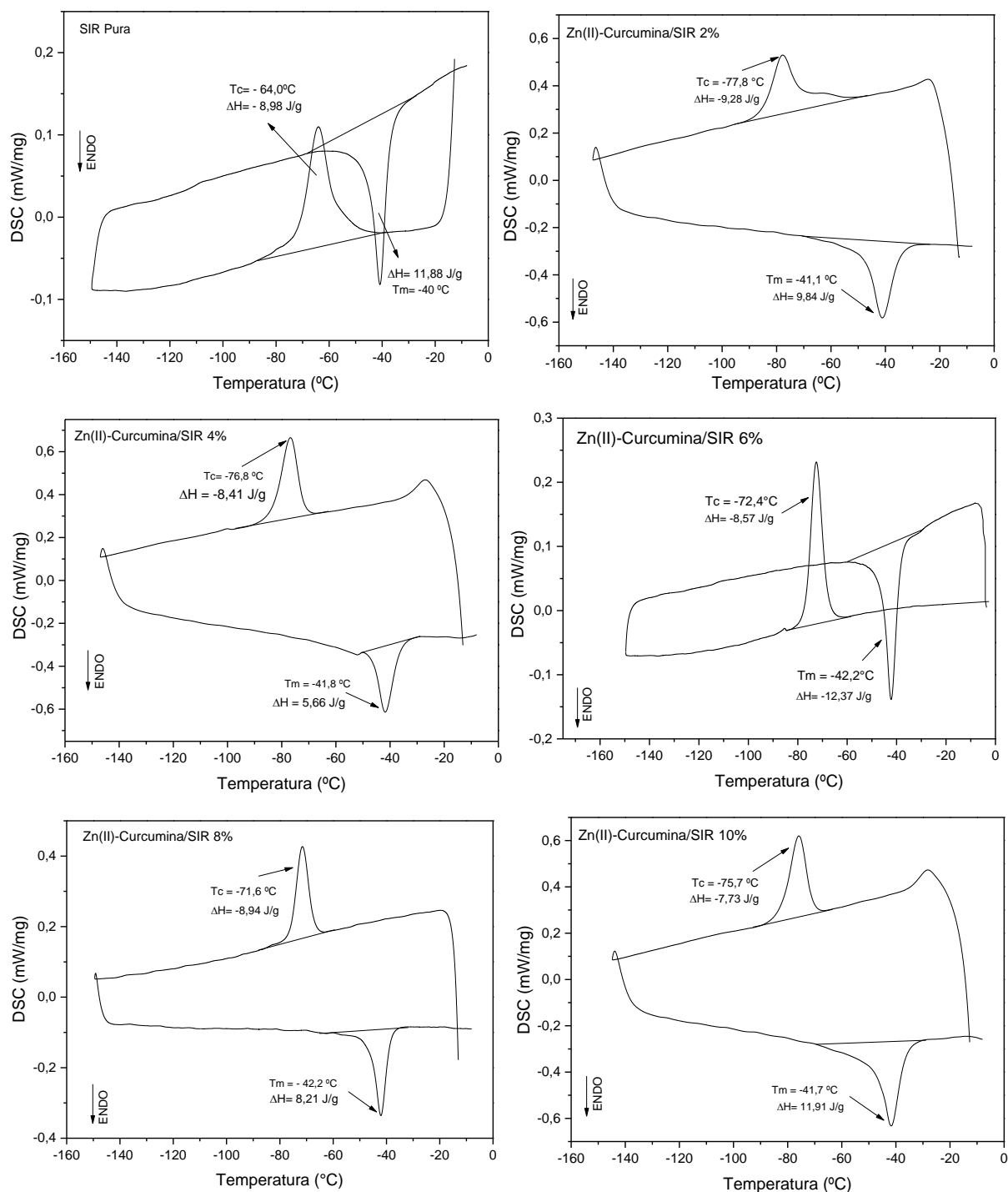


Figura 40 - Caracterização por DSC das composições das Zn(II)-Curcuma/SIR

A Tabela 10, mostra que não houve mudança significativa na temperatura de fusão do material com a incorporação em diferentes concentrações de Zn(II)-Curcumina. Este resultado sugere, mas uma vez, que o complexo incorporado não modifica as propriedades físico-químicas da matriz. Porém, se observa que a temperatura de cristalização apresenta uma variação em torno de 7,6 °C e até 13,8 °C em relação a SIR Pura para as composições Zn(II)-Curcumina/SIR. Este resultado sugere que a cinética de cristalização das cadeias de PDMS é influenciada com a presença do complexo Zn(II)-Curcumina. O complexo pode atuar como centro de nucleação das cadeias de PDMS, aumentando a velocidade de cristalização e diminuindo assim a temperatura na qual se inicia o processo de cristalização.

Tabela 10 - Valores de temperatura de fusão e temperatura de cristalização para as SIRs

	<b>Temperatura de Fusão (°C)</b>	<b>Temperatura de Cristalização (°C)</b>
<b>SIR Pura</b>	-40,8	-64,0
<b>Zn(II)-Curcumina/SIR 2%</b>	-41,1	-77,8
<b>Zn(II)-Curcumina/SIR 4%</b>	-41,8	-76,8
<b>Zn(II)-Curcumina/SIR 6%</b>	-42,2	-72,4
<b>Zn(II)-Curcumina/SIR 8%</b>	-42,2	-71,6
<b>Zn(II)-Curcumina/SIR 10%</b>	-41,7	-75,7

Através da Tabela 11, pode-se notar que a entalpia de fusão (processo endotérmico) para algumas das composições de Zn(II)-Curcumina/SIR, foram influenciadas pela incorporação do complexo. Nota-se que para as composições de Zn(II)-Curcumina/SIR 6% e Zn(II)-Curcumina/SIR 10% o valor de entalpia de fusão encontrado está próximo ao valor encontrado para a SIR Pura, em aproximadamente 12,0 J/g e para as composições Zn(II)-Curcumina/SIR 2%, Zn(II)-Curcumina/SIR 4% e Zn(II)-Curcumina/SIR 8% há um menor no valor de  $\Delta H_{\text{fusão}}$ , sugerindo que para essas composições a mudança do estado borrachoso para ao estado viscoso do material necessita-se de uma energia menor quando comparada coma SIR Pura.

A entalpia de cristalização (processo exotérmico) parece não ser influenciada pela presença do complexo na SIR, mantendo o calor de cristalização como mostra a

Tabela 11. O calor de cristalização é diretamente proporcional à concentração de cristalitos formados durante o processo de nucleação (CANEVAROLO Jr., S. V., 2006). O resultado obtido sugere que o complexo, apesar de aumentar a temperatura de cristalização do material, ele não participa como agente de nucleação.

Tabela 11 - Valores de entalpia de fusão e cristalização para as SIRs

	<b>Entalpia Fusão (J/g)</b>	<b>Entalpia de Cristalização (J/g)</b>
<b>SIR Pura</b>	11,88	-8,98
Zn(II)-Curcumina/SIR 2%	9,64	-9,09
Zn(II)-Curcumina/SIR 4%	5,43	-8,07
Zn(II)-Curcumina/SIR 6%	11,63	-8,06
Zn(II)-Curcumina/SIR 8%	7,55	-8,22
Zn(II)-Curcumina/SIR 10%	10,72	-6,96

#### 5.11 CARACTERIZAÇÃO POR TEMPO DE INDUÇÃO OXIDATIVO (OIT)

O tempo de indução oxidativo (OIT) corresponde ao tempo de início da oxidação de uma amostra exposta a um gás oxidante a elevada temperatura. Este ensaio representa uma ferramenta de controle de qualidade da amostra analisada, dando indício da presença de aditivos antioxidantes eficientes para inibir envelhecimento termo oxidativo. Neste estudo as medições de OIT foram realizadas usando Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) com cadinho de alumínio aberto e uma massa de aproximadamente 3,0 mg de amostra, a partir da temperatura ambiente até a temperatura programada o aquecimento foi realizado com taxa de aquecimento de 20°C/min em atmosfera de N<sub>2</sub>(g), vazão de 50 mL/min. Chegada na temperatura programada o sistema foi mantido 5 minutos na atmosfera inerte. Seguidamente, o gás de purga foi mudado para o gás oxigênio (oxidante) neste momento o experimento é mantido em isoterma. O tempo transcorrido desde a exposição ao gás oxigênio (t<sub>1</sub>) até o início da oxidação (t<sub>2</sub>) é definido como valor do tempo de indução oxidativo, OIT (MANFRED SCHMID, SAMUEL AFFOLTER, 2003). A seguir a Figura 41 apresenta as curvas de DSC na isoterma estudada e a Figura 42 apresenta um gráfico comparativo dos valores adquiridos de OIT.

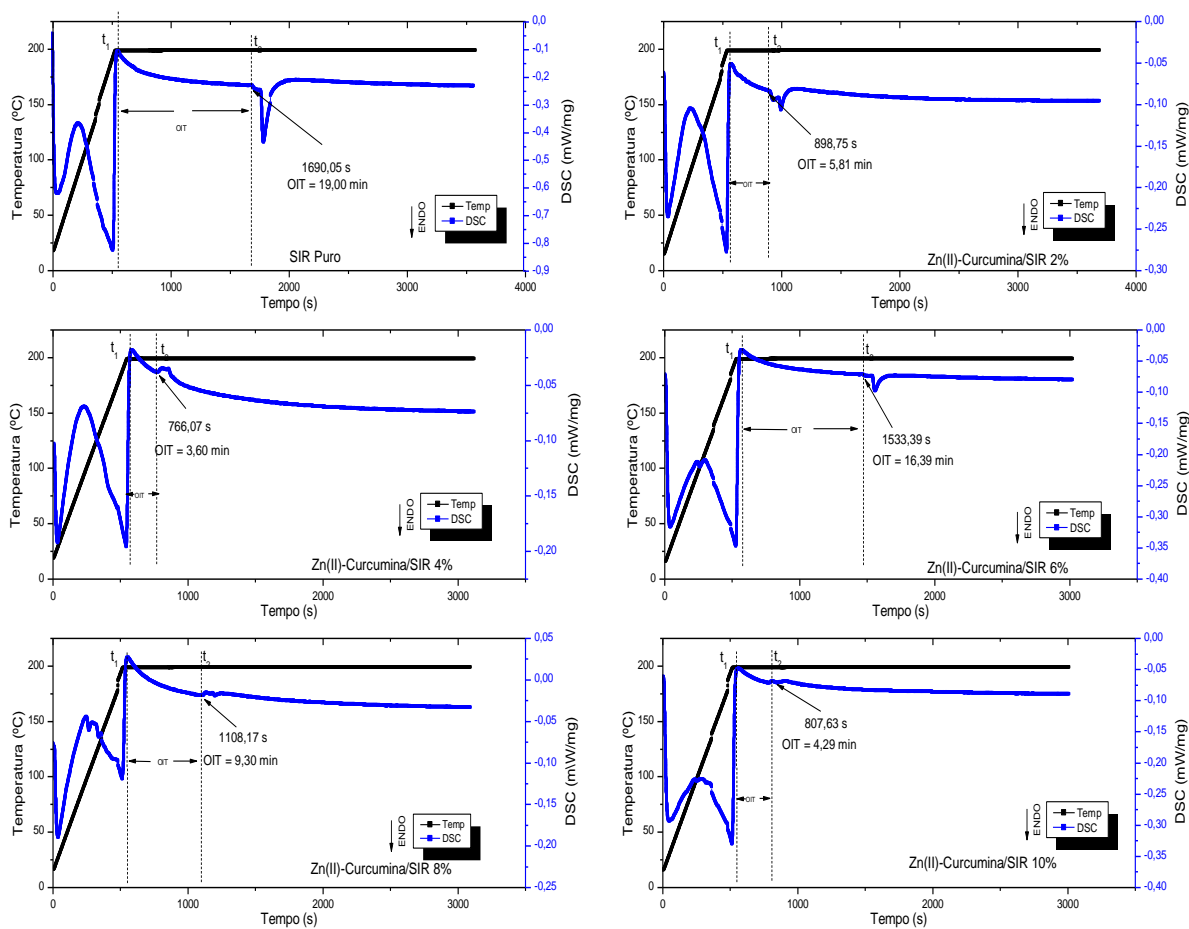


Figura 41 - Gráficos OIT do SIR Puro e as composições de Zn(II)-Curcumina/SIR

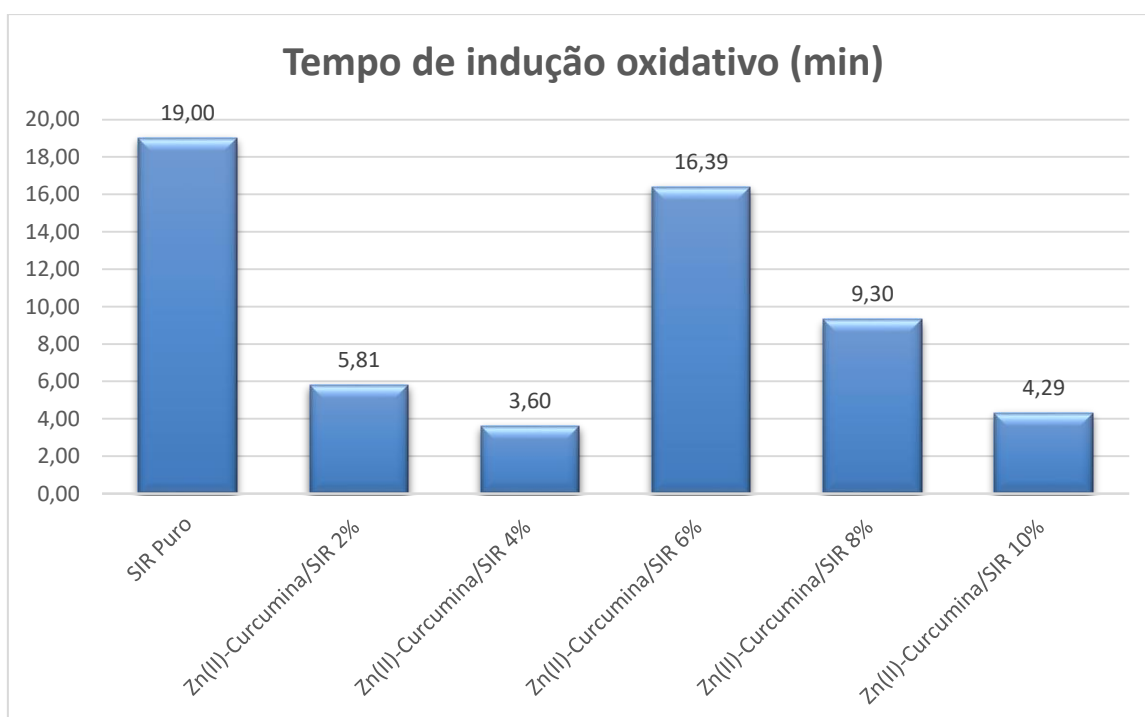


Figura 42 - Gráfico comparativo OIT

Existem grandes dificuldades para realizar este experimento em novos materiais, tivemos dificuldade neste ensaio, por não encontrar literatura em borrachas de silicone. Em amostras novas se recomenda otimizar as condições de teste, pois baixas temperaturas conduzem a longos tempos, porém, altas temperaturas provocariam a oxidação do material imediatamente após da troca do gás de purga. Em trabalho recente onde o ensaio de OIT é utilizado para estudar a borracha de estireno-butadieno encontramos um perfil semelhante na isoterma da curva OIT, onde há uma queda no fluxo de calor que se mantém até o ponto onde começa o aumento pronunciado do fluxo de calor, que corresponde ao tempo final do período de indução oxidativa, sendo que a isoterma foi realizada a 180°C (BANGCHAO ZHONG, *et al*; 2023).

Pode-se constatar a diminuição no tempo de oxidação indutiva das composições de Zn(II)-Curcumina/SIR quando comparado com o silicone puro. O silicone puro apresenta um tempo de indução oxidativo de 19,00 minutos e esse tempo diminui para as composições de Zn(II)-Curcumina/SIR 2% e Zn(II)-Curcumina/SIR 4%, com 5,81 minutos e 3,60 minutos respectivamente. Para a composição Zn(II)-Curcumina/SIR 6% o tempo de indução oxidativa aumenta e é a composição que mais se aproxima do silicone puro, com 16,39 minutos de OIT, porém para as composições de Zn(II)-Curcumina/SIR 8% e Zn(II)-Curcumina/SIR 10% os valores de OIT voltam a cair novamente para 9,30 minutos para a composição Zn(II)-Curcumina/SIR 8% e de 4,29 minutos para a composição Zn(II)-Curcumina/SIR 10%, sugerindo assim, que a composição Zn(II)-Curcumina/SIR 6%, teve o melhor desempenho quando comparada com as demais composições. Acreditamos que não devemos concluir sobre o efeito da carga na estabilização oxidativa da matriz a partir dos resultados obtidos, devido à fusão do complexo Zn(II)-Curcumina. Portanto, este ensaio deve ser realizado em isoterma de 150°C ou em ensaio dinâmico, já que baixas temperaturas conduziram a longos tempos de indução e, conseqüentemente de experimento.

## 6. CONCLUSÃO

A metodologia seguida para a síntese do complexo Zn(II)-Curcumina mostrou ser bem sucedida, confirmando-se a complexação do íon  $Zn^{2+}$  pelo ligante curcumina. A partir do resultado obtido pela análise de UV-Vis se confirma que as transições eletrônicas da curcumina em 435,0 nm e um ombro em 450,0 nm, atribuídas às transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  e  $n \rightarrow \pi^*$  não mudam significativamente no complexo Zn(II)-Curcumina.

No espectro FTIR obtido para o complexo Zn(II)-Curcumina em comparação com a Curcumina, pode-se notar que as bandas referentes os grupos químicos (C=O) em  $1743\text{ cm}^{-1}$  e C(O)-C em  $1367\text{ cm}^{-1}$ , bem características na Curcumina, não aparecem, sugerindo a reação de complexação entre o íon  $Zn^{2+}$  e o ligante.

Através da análise de DRX notou-se que tanto a curcumina quanto o complexo Zn(II)-Curcumina apresentam cristalinidade. O espectro DRX do complexo metálico mostrou três novos picos de cristalinidade. Através da Equação de Debye-Scherrer's, pode-se calcular o tamanho do cristal das partículas da curcumina pura e do complexo metálico Zn(II)-Curcumina, mostrando que o complexo metálico possui um tamanho de cristal maior.

As micrografias das partículas do complexo Zn(II)-Curcumina, obtidas pelo MEV, nos mostram uma morfologia diferente da observada nas partículas de curcumina. No complexo metálico se observam aglomerados de diferentes formas e porosidade. Pelo MEV-EDS pode-se notar a presença de átomos de Zinco, o que mais uma vez, nos confirma a formação do complexo metálico. As micrografias das composições Zn(II)-Curcumina/SIR mostram que a SIR Pura e Zn(II)-Curcumina/SIR 2% apresentam uma superfície heterogênea e para as composições de maior concentração de complexo, a superfície tende a ficar rugosa, sugerindo assim, que a adição do complexo metálico na SIR torna a superfície do material mais homogênea. A análise de teor gel confirmou que o complexo metálico não interfere significativamente no grau de reticulação da borracha. Através da análise de ângulo de contato, nota-se que com o aumento da concentração de Zn(II)-Curcumina na matriz do polímero, há um aumento no grau de hidrofobicidade do material o que é um ponto positivo visto que com o aumento da hidrofobicidade pode haver a diminuição de fissuras na superfície do material. O FTIR confirmou que o complexo Zn(II)-Curcumina foi incorporado na SIR.

A análise de TGA mostra que a incorporação do complexo metálico não altera o perfil de degradação da SIR. O sistema Zn(II)-Curcumina/SIR mostra dois estágios de degradação. O primeiro estágio com menor perda de massa (cerca de 13 % em peso) que acontece em torno de 288°C não foi significativamente afetado pela presença do complexo metálico. Já o segundo estágio de degradação, que representa o maior teor de perda, é significativamente afetado com composições do complexo maiores a 8% em peso.

O estudo da reação de cura por DSC, mostra que a borracha de silicone pura inicia a cura a 160°C, já para as composições Zn(II)-Curcumina/SIR pode-se observar um aumento da temperatura de início da reação (180°C), acontecendo primeiro a fusão do complexo metálico e em seguida a reação de cura. Se observa-se que o complexo metálico não afeta a reação de cura da borracha, mantendo-se constante o calor da reação de cura nas composições Zn(II)-Curcumina/SIR.

A análise de OIT mostra que a composição de Zn(II)-Curcumina/SIR 6% apresentou melhor desempenho que as demais composições, porém acredita-se que o ensaio deve ser realizado em isoterma menor que 180°C ou em ensaio dinâmico, já que baixas temperaturas conduziram a longos tempos de indução.



## 7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A. BANERJEE, N. BOSE, AND A. LAHIRI, Effect of Zinc Oxide Nanofiller on the Dielectric Thermal and Optical Properties of Polypropylene, **IEEE TRANSACTIONS ON INDUSTRY APPLICATIONS**, VOL. 59, N<sup>o</sup>. 1, January/February 2023

AGGARWAL, B. B.; SUNDARAM, C.; MALANI, N.; ICHIKAWA, H. Curcumin: the indian solid gold. In: AGGARWAL, B. B.; SURH, Y. J.; SHISHODIA, S. *The molecular targets and therapeutic uses of curcumin in health and disease: advances in experimental medicine and biology*. New York: Springer, 2007. p. 1-75.

ALBOUY, P.A. The conformation of poly(dimethylsiloxane) in the crystalline state. **Polymer**, v. 41, p. 3083-3086, 2000.

AMIN, M; AKBAR, M.; AMIN, S. ,Hydrophobicity of silicone rubber used for outdoor insulation (an overview). **Rev. Adv. Mater. Sci.** vol. 16, p. 10-26, 2007.

APREM, A. S.; KURUVILLA, J.; THOMAS, S.; Recent developments in crosslinking of elastomers. **Rubber Chemistry and Technology**, vol. 78, p. 458, 2005.

Bangchao Zhong, Huanhuan Dong, Yuanfang Luo, Antioxidant modified graphene oxide for robust and highly aging resistant rubber composites, **Composites Communications** 37, 2023.

BANERJEE, S.; CHAKRAVARTY, A. R.; Metal Complexes of Curcumin for Cellular Imaging, Targeting, and Photoinduced Anticancer Activity. **Accounts of Chemical Research**, Vol. 48, p. 2075–2083, 2015.

BARANWAL, K. C.; STEPHENS H. L. **Basic Elastomer Technology**. Akron: Rubber Division American Chemical Society, 2001.

BASNET, P.; BASNET, N. S. Curcumin: an anti-inflammatory molecule from a curry spice on the path to cancer treatment. *Molecules*, Vol. 16, p. 4567-4598, 2011.

BUECHE, A. M., Filler reinforcement of silicone rubber, **Journal of Polymer Science**, v. 25, pp. 139-149, 1957.

CALLISTER JR., W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 2.ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2002.

CAMINO, G.; LOMAKIN, S. M.; LAGEARD, M.; Thermal polymethylsiloxane degradation. Part 2. The degradation mechanisms. **Polymer**. Vol. 43, p. 2011-2015, 2002.

CAMINO, G.; LOMAKIN, S. M.; LAZZARI, M.; Polydimethylsiloxane thermal degradation. Part 1. Kinetic aspects. **Polymer**. Vol. 42, p. 2395-2402, 2001.

CANEVAROLO, Jr. S.V. **Ciências dos Polímeros - Um texto básico para tecnologia e engenharia**. São Paulo: Atiliber Ltda, 2002.

C. C. C. TEIXEIRA, L. M. MENDONÇA, M. M. BERGAMASCHI, R. H. C. QUEIROZ, G. E. P. SOUZA, L. M. G. ANTUNES, AND L. A. P. FREITAS, Microparticles Containing Curcumin Solid Dispersion: Stability, Bioavailability and Anti-Inflammatory Activity, **AAPS PharmSciTech**, Vol. 17, No. 2, 2016, p. 252 – 261. DOI: 10.1208/s12249-015-0337-6

CHERNEY, E.A., Non-Ceramic Insulators - A Simple Design that Requires Careful Analysis. **IEE Electrical Insulation Magazine**, vol. 12, p. 7-15, 1996.

COSTA H. M., Vicente, L. L. Y., Nunes R. C. R.; Aspectos Históricos da Vulcanização, **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v.13, p. 125-129, 2003.

DEMIR, M.M.; MENCELOGLU, Y.Z.; ERMAN, B. Effect of filler amount on thermoelastic properties of poly (dimethylsiloxane) networks. **Polymer**, v. 46, p. 4127-4134, 2005.

DEWIMILLE, L.; BRESSON, B.; BOKOBZA, L. Synthesis, structure and morphology of poly(dimethylsiloxane) networks filled with in situ generated silica particles. **Polymer**, v. 46, p. 4135 – 4143, 2005.

DU, H.; QI, Y.; YU, W.; YIN, J.; XIE, H.; T-shape ZnO whisker: A more effective thermal conductive filler than spherical particles for the thermal grease. **International Journal of heat and mass transfer**. Vol. 112, p. 1052-1056, 2017.

ELZUBAIR, A.; SUAREZ, J.C.M.; BONELLI, C.M.C.; MANO, E.B. Gel fraction measurements in gamma-irradiated ultra high molecular weight polyethylene. **Polymer Testing**, v. 22, p. 647, 2003.

EMAN HILLAL AL-THUBAITI, Antibacterial and antioxidant activities of curcumin/Zn metal complex with its chemical characterization and spectroscopic studies, *Heliyon* 9, 2023.

GALABURDA M.V.; KLONOS P.; , GUN'KO V.M.; BOGATYROV V.M.; BORYSENKO M.V.; PISSIS P.; Dielectric properties and thermal destruction of poly(dimethylsiloxane)/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposites. **Applied Surface Science** p. 67–76, 2014.

GAN, T.; SHENTU, B.; WENG, Z.; Modification of CeO<sub>2</sub> and its effect on the heat-resistance of silicone rubber. **Chinese Journal of Polymer Science** Vol. 26, No. 4, 489–494, 2008.

GORNINSKI, J. P.; TONET, K. G. Avaliação das propriedades mecânicas e da flamabilidade de concretos poliméricos produzidos com resina PET e retardante de chamas reciclado. *Ambiente Construído*, Porto Alegre, v. 16, n. 2, p. 69-88, 2016.

GORUR, R. S.; CHERNEY, E. A.; BURNHAM, J. T. **Outdoor insulators**. Phoenix: R. S. Gorur, 1999. p. 262.

GUBANSKI, S. M.; DERNFALK, A.; ANDERSSON, J.; HILLBORG, H.; Diagnostic methods for out polymeric insulators. **IEEE Transactiond on dielectrics and electrical insulation**. Vol 14, p. 1065 - 1080, 2007.

GUBANSKI, S.M. AND VLASTOS, A.E., Wettability of naturally aged silicone and EPDM composite insulators. **IEEE Transactions on Power Delivery**, v. 5, p. 1527-35, 1990.

HAMDANI, S.; Longuet, C.; Perrin, D.; Lopez-cuesta, J. M.; Ganachaud, F. Flame retardancy of silicone-based materials. **Polymer degradation and Stability**. v. 94; p.465–495, 2009.

HIEU, T. Q. & Thao, D. T. T. Enhancing the Solubility of Curcumin Metal Complexes and Investigating Some of Their Biological Activities. **Journal of Chemistry**, vol. 2019, Article ID 8082195, 8 pages, 2019.

HILLBORGL H.; GEDDE, U. W. Hydrophobicity Changes in Silicone Rubbers. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 6 n. 5, p. 703-717, 1999.

HU, H.; ZHAO, L.; LUI, J.; LUI, Y.; CHENG, J.; LUO, J.; LIANG, Y.; TAO, Y.; WANG, X.; ZHAO, J.; Enhanced dispersion of carbon nano tube in silicone rubber assisted by graphene. **Polymer**, vol. 53, p. 3378-3385, 2012.

I W SUTAPA, ABDUL WAHID WAHAB , P TABA AND N L NAFIE, Dislocation, crystallite size distribution and lattice strain of magnesium oxide nanoparticles, **Journal of Physics: Conf. Series** 979, 2018.

K. ANAND KRISHNAMOORTHY, SIBY VARGHESE, KERALA, KGK , The Importance of Zinc Oxide (ZnO) in Rubber Technology, 10, 2018, p. 33 - 39

KALIYATHAN, A.V.; MATHEW, A.; RANE, A. V.; KANNY, K.; THOMAS, S.; natural rubber and silicone rubber-based biomaterials. **Fundamental Biomaterials: Polymers**. p. 71-84. 2018.

KAREEM, A.; KHAN, M. S.; NAMI, S. A. A.; BHAT, S. A.; MIRZA, A. U.; NISHAT, N.; Curcumin derived Schiff base ligand and their transition metal complexes: Synthesis, spectral characterization, catalytic potential and biological activity. **Journal of Molecular Structure**. Vol, 1167, p. 261-273, 2018.

KHORASANI M. T., MIRZADEH H., KERMANI Z.; Wettability of porous polydimethylsiloxane surface: morphology study. **Applied Surface Science**, p. 339–345, 2004.

KIM, J., CHAUDHURY, M.K., AND OWEN, M.J., Hydrophobicity loss and recovery of Insulation, **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation** vol. 13, p. 1081-1089, 1999.

L. C. DOS PASSOS ARAÚJO, M. E. LEYVA, E. T. W. NETO AND A. A. A. DE QUEIROZ, "ELECTRICAL PROPERTIES OF SILVER-SILICONE RUBBER NANOCOMPOSITES FOR HIGH-VOLTAGE OUTDOOR INSULATORS," IN **IEEE TRANSACTIONS ON DIELECTRICS AND ELECTRICAL INSULATION**, 2024, V.1, DOI: 10.1109/TDEI.2023.3349256

L.C. SIM, S.R. RAMANAN, H. ISMAIL, K.N. SEETHARAMU, T.J. GOH., Thermal characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnO reinforced silicone rubber as thermal pads for heat dissipation purposes. **Thermochimica Acta** 430 (2005) 155–165

LI, S., YUAN, W., DENG, G., WANG, P., YANG, P., AGGARWAL, B. B. Chemical Composition and Product Quality Control of Turmeric (*Curcuma longa* L.). **Pharmaceutical Crops**, Nacogdoches, v. 2, p. 28-54, 2011.

MANFRED SCHMID, SAMUEL AFFOLTER, Interlaboratory tests on polymers by differential scanning calorimetry (DSC): determination and comparison of oxidation induction time (OIT) and oxidation induction temperature (OIT\*), **Polymer Testing** 22 (2003) 419–428).

MARK, J. E.; ERMAN, B.; ROLAND, C. M.; **The science and technology of rubber**. Ed. 4; Editora: Elsevier, 2013.

MEI, X.; XU, LUO, X.; XU, S.; XU, D.; ZHENG, Y.; XU, S.; LV, J.; Gastroprotective effects of a new zinc(II)–curcumin complex against pylorus-ligature-induced gastric ulcer in rats. **Chemico-Biological Interactions**, Vol. 181, p. 316–321, 2009.

MEI, X.; XU, DONGHUI, X.; XU, S.; ZHENG, Y.; XU, S.; Gastroprotective and antidepressant effects of a new zinc(II)–curcumin complex in rodent models of gastric ulcer and depression induced by stresses. **Pharmacology, biochemistry and behavior**. Vol. 99, p. 66-74, 2011.

MOMEN, G.; FARZANEH, M.; Survey of micro/nano filler use to improve silicone rubber for outdoor insulators. **Adv. Mater. Sci.** Vol. 27, p. 1-13, 2011.

MUKHERJEE, I.; DRAKE, K.; BERKE-SCHLESSEL, D.; LELKES, P. I.; YEH, J. M.; WEI, Y.; Novel Thermally Cross-Linkable Poly[(arylenedioxy)(diorganylsilylene)]s Based on Curcumin: Synthesis and Characterization. **Macromolecules** 43, 3277–3285, 2010.

NOGUER, A. C.; LATIPOV, R.; MADSEN, F. B.; DAUGAARD, A. E.; HVILSTED, S.; OLSEN, S. M.; KIIL, S.; Visualization of the distribution of surface-active block copolymers in PDMS-based coatings. **Progress in organic coatings**, vol. 120, p. 179-189, 2018.

REDDY, A.C.P.; LOKESH, B.R. Studies on spice principles as antioxidants in the inhibition of lipid peroxidation of rat liver microsomes. **Mol. Cell. Biochem.** Vol. 111, p. 117-124, 1992.

REFAT, M. S. Synthesis and characterization of ligational behavior of curcumin drug towards some transition metal ions: Chelation effect on their thermal stability and biological activity. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol.105, p. 326–337, 2013.

RICHARD M. D'SIDOCKY, RAVENNA, OHIO, Sulfur curable silicone rubber, Patent Number: 4,617,347, United States Patent, Oct. 14, 1986, US4617347A - Sulfur curable silicone rubber - Google Patents

SCHNEIDER, H. M.; GUIDI, W. W.; BURNHAM, J. T.; GORUR, R. S.; HALL, J. F.; Accelerated aging and “flashover” tests on 138 kV nonceramic line post insulators; **IEEE Transactionson Power Delivery**, vol. 8, p. 325-336, 1993.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 50 ed., 1994.

SIM, L. C.; LEE, C. K.; RAMANAM, S. R.; ISMAIL, H.; Cure characteristics, mechanical and thermal properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnO reinforced silicone rubber. **Polymer – Plastics technology and Engineering**. Vol. 45, p. 301-307, 2006.

SIMMONS, S., SHAH, M., MACKEVICH, J., AND CHANG, R.J., Polymer Outdoor Insulating Materials. Part III-Silicone Elastomer Considerations. **IEEE Electrical Insulation Magazine**, vol. 13, p. 25-32, 1997.

SHRIVER, D. F.; ATKINS. P. W.; Química Inorgânica. São Paulo: Bookman, 4 ed., 2008.

SREETHU T.K, KINSUK NASKAR, Zinc oxide with various surface characteristics and its role on mechanical properties, cure characteristics, and morphological analysis of natural rubber/carbon black composites, **Journal of Polymer Research** (2021) 28: 183,

SUGIYAMA, Y.; KAWAKISHI, S.; OSAWA, T. Involvement of the beta-diketone moiety in the antioxidative mechanisms of tetrahydrocurcumin. **Biochem. Pharmacol**, Vol. 52, p. 519-525, 1996.

SUN, Y.M.; ZHANG, H.Y.; CHEN, D.Z.; LIU, C.B. Theoretical elucidation on the antioxidant mechanism of curcumin: a DFT study. **Organic Letters**, 4, p. 2909-2911, 2002.

TOBAR, E. L.; BLANCHB, G.P.; DEL CASTILLO M.L.R.; CORTES, S. S. Encapsulation and isomerization of curcumin with cyclodextrins characterized by electronic and vibrational spectroscopy. **Vibrational Spectroscopy**, Vol. 62, p. 292-298, 2012.

VÁZQUEZ, I. R.; NAVA, R.; Application of Nano Particles for the Modification of High Voltage Insulators. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. v 20, n 6; 2013.

WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de Engenharia: Tecnologia e Aplicações**. 1.ed., Artliber Editora Ltda, 2005, p. 82-94.

WOLF, M. P.; SALIEB-BEUGELAAR, G. B.; HUNZIKER, P.; PDMS with designer functionalities – properties, modifications strategies and applications. **Progress in polymer science**. 2018.

WU, J.; DONG, J.; WANG, Y.; GOND, B. K.; Thermal Oxidation Ageing Effects on Silicone Rubber Sealing Performance. **Polymer Degradation and Stability**. Vol. 135, p. 43-53, 2017.

X.WANG, S.KUMAGAI, N.YOSHIMURA, Relation between Hydrophobicity and Surface Roughness of Silicone Rubber Insulator before and after Aging in Acid Rain, T. **IEE Japan**, v. 119-A, n. 2, p. 216-223, 1999

ZEBIB, B., MOULOUGUI, Z. ,NOIROT, V.; Stabilization of Curcumin by Complexation with Divalent Cations in Glycerol/Water System. **Bioinorganic Chemistry and Applications** Vol 2010, Article ID 292760, 8 pages, 2010.

ZHANG, X., LIN, G.; KUMAR, S. R.; MARK, J. E. Hydrogels prepared from polysiloxane chains by end linking them with trifunctional silanes containing hydrophilic groups. **Polymer**. v. 50, n. 23, p. 5414-5421, 2009.

ZHAO, X. Z.; JIANG, T.; WANG, L.; YANG, H.; ZHANG, S.; ZHOU, P.; Interaction of curcumin with Zn(II) and Cu(II) ions based on experiment and theoretical calculation. **Journal of Molecular Structure**, Vol. 984, p. 316–325, 2010.

ZHAO, Y.; ZHANG, X. Mechanical properties evolution of polydimethylsiloxane during crosslinking process. **Materials Research Society Symposium. Proceedings**, v. 975, 2007.



ZHENG F.; HEA C.Q.; FANG P.F.; WANG B.J.G.; XIONG B.Y.; WANG B.K.; LIU F.W.; PENG X.Y.; XU X.G.; XU Z.H.; WANG S.J.; The surface structure of UV exposed poly-dimethylsiloxane (PDMS) insulator studied by slow positron beam. **Applied Surface Science**, vol. 283, p. 327–331, 2013.