

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,  
METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

**EFEITO ANTIOXIDANTE DE LIGNINA EM COMPOSTOS ELASTOMÉRICOS  
PARA BANDA DE RODAGEM DE PNEUS**

Cristiane Jaqueline Mauss

Porto Alegre, 2020

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**DEPARTAMENTO DE MATERIAIS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,**  
**METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

**EFEITO ANTIOXIDANTE DE LIGNINA EM COMPOSTOS ELASTOMÉRICOS**  
**PARA BANDA DE RODAGEM DE PNEUS**

Cristiane Jaqueline Mauss  
Engenheira Industrial Química e Engenheira Mecânica

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais como requisito parcial para a obtenção do grau de mestre em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Orientador: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana

Porto Alegre, 2020

CRISTIANE JAQUELINE MAUSS

**EFEITO ANTIOXIDANTE DE LIGNINA EM COMPOSTOS ELASTOMÉRICOS  
PARA BANDA DE RODAGEM DE PNEUS**

---

Prof. Orientadora: Ruth Marlene Campomanes Santana

Aprovado em: \_\_/\_\_/\_\_

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais, e aprovada em sua forma final, pelo orientador e pela Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação.

Banca examinadora:

---

Prof. Dr. Edson Luiz Francisquetti (IFRS)

---

Prof. Dr. Enio César Machado Fagundes (IFSul)

---

Prof. Dra. Marly Antônia Maldaner Jacobi (UFRGS)

“Sem sonhos, a vida não tem brilho. Sem metas, os sonhos não têm alicerces. Sem prioridades, os sonhos não se tornam reais”.

*Augusto Cury*

## AGRADECIMENTOS

Dedico este trabalho a um grupo de pessoas muito especiais que contribuíram, e muito, para que a finalização de mais uma etapa acadêmica fosse possível.

Meu muito obrigada à Prof<sup>ª</sup>. Orientadora Ruth Marlene Campomanes Santana, que acreditou nas minhas ideias de trabalho e dedicou seu tempo com muita atenção a me orientar sempre quando necessário e com entendimento de prioridades e percalços.

Ao meu querido esposo Jônatas Klug de Almeida e minha amada filha Lara Mauss de Almeida pelo apoio, amor e compreensão da falta em certos momentos. Aos meus pais Nerci H. Mauss e Sireni T. K. Mauss pelo amor e por me apoiarem em meus estudos e com o cuidado e zelo para com minha filha. Aos meus irmãos Andressa C. Mauss e Gustavo A. Mauss pelo convívio e afeto.

Agradeço imensamente aos meus colegas de trabalho e ao Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Polímeros, onde foi realizado todo o trabalho experimental. Em especial, à minha colega e companheira de trabalho no grupo de pesquisa em elastômeros Karin J. S. Brito que me proporcionou e continua a me proporcionar ensinamentos valiosos na área de elastômeros, aos meus demais colegas representados nas pessoas de Gilberto Panassal, Roberta Zucatti, Gislene Zehetmeyer, Gisele Rasia e Marcelo Carvalho que contribuíram muito com seus conhecimentos e tempo para me auxiliarem na execução dos ensaios e, à direção do Instituto na pessoa de Viviane Lovison.

Muito obrigada à Empresa Suzano S.A, representada na pessoa de Carine Hartmann, por ter disponibilizado matérias-primas (ligninas), bibliografias e possibilitado trocas de conhecimento. Os mesmos agradecimentos ao consultor da empresa Henrique Brito.

À UFRGS e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgia e de Materiais – PPGE3M, pela oportunidade de realização deste trabalho.

## **TRABALHOS PUBLICADOS**

1. **MAUSS, C. J.;** BRITO, K. J. S.; SANTANA, R. M. C.; SILVA, V. F. N. AVALIAÇÃO DA LIGNINA COMO ANTIDEGRADANTE EM BANDA DE RODAGEM DE PNEUS. 15º CBPol, 2019, Bento Gonçalves - RS, BR.

## RESUMO

Bandas de rodagem de pneus necessitam conter agentes de proteção apropriados para prevenir mudanças em propriedades por deterioração da composição elastomérica. Amostras de lignina de eucalipto obtidas pelo processo kraft (LIGK e LIGKF) foram estudadas como uma alternativa renovável em formulação de banda de rodagem para pneus quanto ao seu desempenho antioxidante em comparação ao TMQ (não renovável), isoladamente (2 *phr*) ou em conjunto com 6PPD (1,0, 1,5 ou 2,0 *phr*). De forma geral, as ligninas forneceram baixa proteção à oxidação, similar ou mais efetiva que o TMQ na composição de borracha estudada (avaliações por meio de envelhecimento térmico acelerado e OIT), sem observar-se variações significativas em processamento, propriedades reológicas, físicas e mecânicas nas composições. Como a banda de rodagem é exposta a ozônio, constatou-se que a utilização de 6PPD como agente de proteção ao ozônio é necessária uma vez que, dentre as combinações protetivas avaliadas neste trabalho, o TMQ e lignina não apresentaram resistência ao ozônio de maneira eficaz. No entanto, em combinação com 6PPD, ao contrário do TMQ que exerce um efeito sinérgico em resistência ao ozônio, as amostras de lignina interferiram de forma negativa na ação do 6PPD. Dessa forma, estudos mais detalhados devem ser realizados quanto a ajustes na lignina kraft de eucalipto para que esta matéria-prima renovável não prejudique a característica das composições elastoméricas frente à ação do ozônio na combinação com 6PPD.

Palavras-chave: antioxidante, banda de rodagem, lignina kraft, TMQ.

## ABSTRACT

Tire treads need to contain appropriate protective agents to prevent changes in properties due to deterioration of the elastomeric composition. Samples of eucalyptus lignin obtained by the kraft process (LIGK and LIGKF) were studied as a renewable alternative in tread formulation for tires in terms of their antioxidant performance compared to TMQ (non-renewable), alone (2 phr) or together with 6PPD (1.0, 1.5 or 2.0 phr). In general, lignins provided low protection against oxidation, similar or more effective than TMQ in the studied rubber composition (evaluations by means of accelerated thermal aging and OIT), without observing significant variations in processing, rheological, physical and chemical properties. mechanics in the compositions. As the tread is exposed to ozone, it was found that the use of 6PPD as an ozone protection agent is necessary since, among the protective combinations evaluated in this work, TMQ and lignin did not show resistance to ozone effectively . However, in combination with 6PPD, unlike TMQ which has a synergistic effect on ozone resistance, lignin samples negatively interfered with the action of 6PPD. Thus, more detailed studies should be carried out regarding adjustments to the eucalyptus kraft lignin so that this renewable raw material does not harm the characteristic of elastomeric compositions against the action of ozone in combination with 6PPD.

Keywords: antioxidant, tread, kraft lignin, TMQ.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Partes de um pneu radial. ....	23
Figura 2. Como os antioxidantes do tipo fenólico retardam a oxidação. ....	30
Figura 3. Como antioxidantes do tipo amina retardam a oxidação. ....	31
Figura 4. Reação de ozônio com poliisopreno, levando ao anel 1,2,4-trioxolano, que pode hidrolisar em derivados de cetona pela ação da água. ....	32
Figura 5. Formação de trincas/fendas características em borracha após exposição ao ozônio. ....	33
Figura 6. Estruturas químicas dos agentes de proteção (a) TMQ e (b) 6PPD. ....	35
Figura 7. Representação esquemática da parede celular da célula vegetal. ....	36
Figura 8. Representação esquemática da estrutura da lignina. ....	38
Figura 9. Representação esquemática das unidades estruturais da lignina. ....	38
Figura 10. Esquema ilustrativo do (a) misturador aberto (cilindro) e (b) misturador interno ou fechado (câmara de mistura). ....	41
Figura 11. Representação esquemática do processo de reticulação: à direita a representação de segmentos poliméricos sem e com ligações cruzadas. ....	43
Figura 12. Representação dos tipos de ligações químicas obtidas com os sistemas de cura sulfídicos. ....	44
Figura 13. Representação de curva reométrica de vulcanização da borracha. ....	45
Figura 14. Fluxograma da metodologia para a Etapa 1. ....	51
Figura 15. Fluxograma da metodologia para a Etapa 2. ....	52
Figura 16. Imagens dos aditivos de proteção usados em estudo: a) Lignina como antioxidante; b) TMQ como antioxidante e; c) 6PPD como antiozonante/antioxidante. ....	53
Figura 17. Preparação das composições para avaliação de dispersão dos antioxidantes em matriz elastomérica: a) mistura em Haake; b) laminação da composição em cilindro; c) corte manual de corpos de prova pré-elaborados com faca de corte padrão e; d) corpo de prova em lâmina obtido por vulcanização de pré-elaborado. ....	54
Figura 18. Abrasímetro IBAMA 1. ....	61
Figura 19. Imagem do ensaio de tração de uma das amostras na máquina Universal de Ensaio EMIC. ....	61
Figura 20. Etapas de preparação para o ensaio de Flexão de Mattia: a) corpo de prova vulcanizado; b) entalhe padronizado na região de menor espessura do corpo de prova e; c) corpos de prova em ensaio no Flexômetro. ....	62
Figura 21. Corpos de prova alongados em 20% sobre suporte de madeira com região de análise demarcada na cor prata. ....	63
Figura 22. Curvas TG e DTG dos agentes de proteção. ....	66

Figura 23. Curvas DSC de primeira varredura das amostras de agentes de proteção. ....	68
Figura 24. Distribuições granulométricas das amostras LIGK e LIGKF. ....	69
Figura 25. Imagens em MEV de partículas das amostras LIGK e LIGKF, ampliações de 1000x e 3000x. ....	70
Figura 26. Micrografias de composição de borracha simples sem antioxidante (“BRANCO”) e com os tipos de antioxidantes em avaliação (“LIGK”, “LIGKF” e “TMQ”) obtidas por microscopia óptica - ampliação de 10x. ....	71
Figura 27. Perfil de torque em função do tempo de processamento das misturas em Haake...	72
Figura 28. Descarregamento de uma composição de borracha após primeira fase de mistura em Haake. ....	73
Figura 29. Viscosidade Mooney das composições de borracha. ....	75
Figura 30. Curvas reométricas dos compostos vulcanizados. ....	78
Figura 31. Resultados de tensão na ruptura e módulo a 100% de deformação das amostras vulcanizadas.....	82
Figura 32. Perfis de crescimento da fenda/entalhe em ensaio de Flexão de Mattia: a) comparação da amostra sem agente protetivo (“SP”) com as amostras contendo apenas 2,0 <i>phr</i> de um único tipo de agente de proteção e; b) comparação da amostra sem agente protetivo (“SP”) com as amostras contendo apenas 6PPD como agente de proteção, em diferentes teores. ....	86
Figura 33. Perfis de crescimento da fenda/entalhe em ensaio de Flexão de Mattia: a) comparação das amostras com combinação de 1 <i>phr</i> de 6PPD + 2 <i>phr</i> de lignina ou TMQ; b) comparação das amostras com combinação de 1,5 <i>phr</i> de 6PPD + 2 <i>phr</i> de lignina ou TMQ e; c) comparação das amostras com combinação de 2 <i>phr</i> de 6PPD + 2 <i>phr</i> de lignina ou TMQ. ....	86
Figura 34. Evolução da dureza Shore A para a amostra sem agente de proteção e as amostras com 2,0 <i>phr</i> de cada agente de proteção em isolado em função do tempo de envelhecimento termo-oxidativo a 90 °C. ....	89
Figura 35. Variações dureza Shore A em função do tempo de envelhecimento termo-oxidativo a 90 °C, com relação às amostras originais. ....	90
Figura 36. Evolução da tensão de ruptura para a amostra sem agente de proteção e as amostras com 2,0 <i>phr</i> de cada agente de proteção em isolado em função do tempo de envelhecimento termo-oxidativo a 90 °C. ....	91
Figura 37. Variações de tensão de ruptura em função do tempo de envelhecimento termo-oxidativo a 90 °C, com relação às amostras originais. ....	92
Figura 38. Evolução do alongamento na ruptura para a amostra sem agente de proteção e as amostras com 2,0 <i>phr</i> de cada agente de proteção em isolado em função do tempo de envelhecimento termo-oxidativo a 90 °C. ....	93
Figura 39. Variações de alongamento na ruptura em função do tempo de envelhecimento termo-oxidativo a 90 °C, com relação às amostras originais. ....	94

Figura 40. Evolução do módulo a 100% para a amostra sem agente de proteção e as amostras com 2,0 <i>phr</i> de cada agente de proteção em isolado em função do tempo de envelhecimento termo-oxidativo a 90 °C. ....	95
Figura 41. Variações de módulo a 100% em função do tempo de envelhecimento termo-oxidativo a 90 °C, com relação às amostras originais. ....	96
Figura 42. Curvas térmicas da oxidação de amostras elastoméricas a 170 °C obtidas por DSC - sem proteção e com apenas um agente de proteção no teor de 2 <i>phr</i> . ....	103
Figura 43. Curvas térmicas da oxidação de amostras elastoméricas a 170 °C obtidas por DSC - sem proteção, com TMQ ou 6PPD em 2 <i>phr</i> e, com a combinação de 2 <i>phr</i> de TMQ com 2 <i>phr</i> de 6PPD. ....	104
Figura 44. Curvas térmicas da oxidação de amostras elastoméricas a 170 °C obtidas por DSC: a) sem proteção, com LIGK ou 6PPD em 2 <i>phr</i> e, com a combinação de 2 <i>phr</i> de LIGK com 2 <i>phr</i> de 6PPD e; b) sem proteção, com LIGKF ou 6PPD em 2 <i>phr</i> e, com a combinação de 2 <i>phr</i> de LIGKF com 2 <i>phr</i> de 6PPD. ....	105

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composições de borracha simples (sem cargas) para avaliação de dispersão dos antioxidantes.....	55
Tabela 2. Detalhamento do processo de mistura em Haake (etapa única de mistura). ....	55
Tabela 3. Formulação base – banda de rodagem de pneus.....	56
Tabela 4. Detalhamento das composições de borracha pelo sistema de proteção utilizado....	57
Tabela 5. Detalhamento do processo de mistura em Haake (Fase 1).....	58
Tabela 6. Dados extraídos das curvas de TG e DTG dos agentes de proteção. ....	67
Tabela 7. Resultados de ensaio granulométrico das amostras de lignina.....	69
Tabela 8. Temperatura de cada composição de borracha na descarga da primeira fase de mistura. ....	73
Tabela 9. Propriedades de cura das composições de borracha avaliadas a 160 °C. ....	77
Tabela 10. Resultados das caracterizações de densidade e abrasão das amostras originais (não envelhecidas). ....	79
Tabela 11. Resultados da caracterização de dureza das amostras originais (não envelhecidas). ....	80
Tabela 12. Resultados do ensaio de tração das amostras originais (não envelhecidas). ....	81
Tabela 13. Resultados do ensaio de Flexão de Mattia – ciclos para crescimento de 500% da fenda. ....	84

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Avaliações das amostras expostas ao ozônio – sem proteção ou com um tipo de agente de proteção. ....	98
Quadro 2. Avaliações das amostras expostas ao ozônio – combinação de dois tipos de agentes de proteção.....	100

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

Ø	diâmetro
6PPD	N-(1,3-dimetilbutil)-N-fenil-p-fenilenodiamina
BR	borracha cis 1,4-polibutadieno
CBS	N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida
cpm	ciclos por minuto
CV	sistema convencional de vulcanização
DPA	difenilaminas
DPG	difenilguanidina
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG	derivada da curva termogravimétrica
E-SBR	borracha de copolímero butadieno-estireno em emulsão
EV	sistema eficiente de vulcanização
IR	borracha de cis-poliisopreno
IIR	borracha de isobutil-isopreno
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MH	torque máximo
Mi	torque inicial
ML	torque mínimo
MU	unidade de viscosidade Mooney
NBR	borracha nitrílica – copolímero de butadieno e acrilonitrilo
O <sub>2</sub>	gás oxigênio
O <sub>3</sub>	ozônio
OIT	Tempo de Indução de Oxidação
OOT	Temperatura de Início da Oxidação
<i>phr</i>	<i>parts per hundred rubber</i> (partes por cem de borracha)
PPDs	p-fenilenodiaminas
<i>pphm</i>	<i>parts per hundred million</i> (partes por cem milhões)
RPA	<i>Rubber Process Analyser</i>
rpm	rotações por minuto

SBR	borracha de copolímero butadieno-estireno
SEI	detector de elétrons secundários
SEV	sistema semi-eficiente de vulcanização
S-SBR	borracha de copolímero butadieno-estireno em solução
TG	curva termogravimétrica
TGA	Análise Termogravimétrica
$t_{90}$	tempo ótimo de cura
$T_g$	temperatura de transição vítrea
$t_{s1}$	tempo de segurança
TMQ	2,2,4-trimetil-1,2-di-hidroquinolina
ZnO	óxido de zinco

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	18
2	OBJETIVOS.....	21
2.1	OBJETIVO GERAL.....	21
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
3.1	COMPONENTES DO PNEU.....	22
3.1.1	Banda de Rodagem.....	23
3.2	COMPOSIÇÕES DE BORRACHA PARA BANDA DE RODAGEM.....	24
3.2.1	Formulação.....	25
3.2.2	Processo de Mistura.....	41
3.2.3	Vulcanização.....	42
3.3	AVALIAÇÕES DE ENVELHECIMENTO.....	46
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
4.1	MATERIAIS.....	49
4.2	METODOLOGIA.....	50
4.3	ETAPA 1: CARACTERIZAÇÃO DOS ADITIVOS DE PROTEÇÃO.....	52
4.3.1	Ensaio Térmico.....	53
4.3.2	Ensaio Granulométrico das Amostras de Lignina.....	53
4.3.3	Morfologia das Amostras de Lignina.....	54
4.3.4	Dispersão de Antioxidantes (TMQ e Ligninas) em Matriz Elastomérica.....	54
4.4	ETAPA 2: AVALIAÇÃO DOS AGENTES DE PROTEÇÃO EM COMPOSIÇÕES DE BORRACHA.....	56
4.4.1	Planejamento de Experimentos.....	56
4.4.2	Preparação das Composições de Borracha.....	57
4.4.3	Caracterizações das Composições de Borracha não Vulcanizadas.....	58
4.4.4	Vulcanizações dos Corpos de Prova.....	59
4.4.5	Caracterizações das Composições de Borracha Vulcanizadas.....	59
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	65
5.1	ETAPA1: CARACTERIZAÇÕES DOS AGENTES DE PROTEÇÃO.....	65
5.1.1	Propriedades Térmicas.....	65



5.1.2	Ensaio Granulométrico das Amostras de Lignina .....	68
5.1.3	Morfologia das Amostras de Lignina .....	69
5.1.4	Dispersão de TMQ e Ligninas em Matriz Elastomérica .....	70
5.2	ETAPA 2: AVALIAÇÃO DOS AGENTES DE PROTEÇÃO EM COMPOSIÇÕES DE BORRACHA.....	72
5.2.1	Elaboração das Composições .....	72
5.2.2	Caracterização dos Compostos não Vulcanizados .....	74
5.2.3	Caracterização dos Compostos Vulcanizados .....	79
6	CONCLUSÃO.....	106
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	108

## 1 INTRODUÇÃO

No atual mercado global competitivo, as empresas de um modo geral são impulsionadas a projetar, fabricar e entregar produtos com valor agregado a seus clientes considerando, ainda, a sustentabilidade no ciclo de vida dos mesmos como caminho para a garantia do bem estar das gerações futuras e do planeta (CANELLAS, 2020).

O conceito de sustentabilidade pode ser entendido de forma ampla como desenvolvimento econômico com base no equilíbrio entre três pilares: ambiental, social e econômico. Engloba a criação ou manutenção de negócios rentáveis que, de maneira simultânea, elevam a qualidade de vida das pessoas, respeitam a diversidade cultural e conservam a integridade do planeta para as próximas gerações (SAVITZ, 2006; BARBIERI *et al.*, 2010).

Práticas já ultrapassadas de desenvolvimento de produtos em empresas de manufatura visam qualidade de um produto a baixo custo e alto lucro e, para este caso, preocupações com o meio ambiente e a sociedade são vistas como despesas. No entanto, segundo Bonini, Gerner e Jones (2010), mais da metade das principais empresas do mundo acreditam que a sustentabilidade exerce fundamental importância em diversas áreas do setor empresarial, tais como desenvolvimento de reputação e de novos produtos, além da estratégia da empresa como um todo. É de extrema importância destacar que em um projeto de desenvolvimento de um produto, tomadas de decisões são feitas em etapas como seleção de materiais e processo de fabricação, que por sua vez, podem determinar até aproximadamente 70% dos impactos ambientais gerados pelo artefato desde sua concepção até sua disposição final (KAEBERNICK, KARA e SUN, 2003; ROZENFELD *et al.*, 2006).

As tendências, tanto econômicas quanto tecnológicas, da indústria automotiva e pneumática exercem um papel significativo no consumo de suas matérias-primas uma vez que, segundo ETRMA (2019), este tipo de indústria se enquadra no principal mercado consumidor de elastômeros, de transporte (automotivo, ferroviário, naval, aviação e aeroespacial), com 63% do consumo. De acordo com a visão 2030 da Indústria Pneumática Européia, as três metas do setor são: i) promover o desenvolvimento; ii) condução da inovação no setor (apoio em pesquisas de interação otimizada de pneus/estradas e inovação em novos materiais sustentáveis) e; iii) regulamentos inteligentes (ROCHA, SOARES e COUTINHO, 2007; ETRMA, 2019).

O pneu é um sistema complexo formado por vários tipos de composições elastoméricas e outros itens sendo que seu desempenho depende das propriedades dos componentes e da interação entre eles bem como das condições de utilização. Uma vez atingidas as propriedades necessárias com as composições elastoméricas (vulcanizadas), é necessário evitar que estas mudem com o tempo do artefato em utilização. Em particular, alterações provenientes de oxidação da borracha podem alterar de forma significativa a vida útil do produto. Diante disso, um ou mais aditivos de proteção apropriados para minimizar a degradação do material devem estar presentes nas formulações das composições, sejam os mesmos antioxidantes, antiozonantes ou uma combinação de ambos, quando a peça será utilizada por um longo período de tempo em condições dinâmicas e estáticas a exemplo dos pneus (CARDOSO, 2010; VANDERBILT Jr., 2010).

O processo de difusão do oxigênio na rede elastomérica e o químico do oxigênio reagindo com a rede elastomérica são as duas etapas de um envelhecimento termo-oxidativo. De acordo com suas estruturas químicas, os antioxidantes são classificados como aminas, fenólicos, heterocíclicos, reativos, ceras entre outros. Ao contrário da oxidação, a degradação dos materiais por ataque do ozônio não é acelerada pelo aumento de temperatura. O ozônio reage diretamente com as ligações duplas das cadeias elastoméricas (ZHENG *et al.*, 2017).

O antioxidante 2,2,4-trimetil-1,2-di-hidroquinolina (TMQ) é considerado muito importante quando aplicado em composições de borracha, além de ser comercializado por um preço relativamente baixo. A principal matéria-prima utilizada na síntese do TMQ é a anilina que, por sua vez, é obtida por reações a partir do benzeno. Os principais antiozonantes, ou agentes protetores do ozônio, utilizados em borracha baseiam-se em p-fenilenodiaminas (PPDs) substituídas, a exemplo do N-1,3-dimetilbutil-N'-fenil-p-fenilenediamina (6PPD), também derivada da anilina (CATALDO, 2017; NOWICKI *et al.*, 2018).

Os agentes de proteção sintéticos como o TMQ e 6PPD advém de um componente petroquímico (benzeno), ou seja, provenientes de uma fonte não renovável. Este fator abre espaço para o estudo de substitutos naturais de fonte renovável.

Em 2018, as empresas associadas ao Instituto Brasileiro de Árvores (IBÁ) investiram R\$ 6,3 bilhões em pesquisa e inovação, em florestas e na indústria. O setor de árvores plantadas para fins industriais no Brasil é de extrema importância, sendo que além de exportação expressiva, é referência em sustentabilidade, produtividade e inovação. Com posição de

destaque no desenvolvimento de uma economia de baixo carbono, as árvores plantadas abastecem diferentes indústrias e permitem, por meio de investimentos, diversificar o uso da madeira de forma sustentável (IBÁ, 2019).

A área total de árvores plantadas no Brasil totalizou 7,83 milhões de hectares em 2019, mantendo-se praticamente estável com relação ao ano de 2018. Os plantios de eucalipto ocupam 5,7 milhões de hectares deste total e estão localizados principalmente nos Estados de Minas Gerais (24%), São Paulo (17%) e Mato Grosso do Sul (16%). Em 2018, o Brasil se consolidou como o segundo maior produtor de celulose, atrás apenas dos Estados Unidos da América (EUA) (IBÁ, 2019).

O processo kraft, cujo objetivo é separar a fibra celulósica da madeira, é empregado na indústria para a produção de papel. Neste contexto, um produto é gerado na etapa de polpação, conhecido como licor negro, uma mistura complexa que contém grandes quantidades de substâncias orgânicas, componentes inorgânicos, reagentes não convertidos no processo kraft e água. Um dos componentes do licor negro é a lignina, macromolécula orgânica com diversos grupos funcionais, que pode ser considerada uma boa alternativa para a substituição do TMQ em formulações elastoméricas como agente antioxidante: apresenta alta disponibilidade, preço competitivo e, como principal vantagem, é renovável e não prejudicial ao meio ambiente (GREGOROVÁ, KOSIKOVÁ e MORAVCIK, 2005; OLIVEIRA *et al.*, 2017)

Nesse sentido, composições elastoméricas mais sustentáveis podem ser desenvolvidas com o uso de lignina, que no caso do presente estudo, é proveniente de eucalipto.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o efeito antioxidante da lignina em composição de borracha como substituinte alternativo ao antioxidante comercial TMQ, de origem não renovável, visando a sua aplicação em bandas de rodagem de pneus.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar as possíveis diferenças de duas amostras de lignina quanto à distribuição granulométrica e morfologia;
- Realizar uma análise comparativa das propriedades térmicas das amostras de lignina com o antioxidante comercial (TMQ);
- Avaliar a dispersão de duas amostras de lignina em matriz elastomérica simples (“goma pura”) e em comparação ao TMQ;
- Analisar, através de ensaios reológicos, mecânicos, físicos e dinâmicos, a influência da substituição de TMQ por lignina em uma formulação de borracha para uso em banda de rodagem de pneus;
- Avaliar a eficácia da lignina como aditivo de proteção em composições elastoméricas para banda de rodagem de pneus em comparação ao TMQ.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada uma análise com base em obras da literatura, que abordam os temas envolvidos no escopo deste trabalho. Por questões organizacionais, a revisão bibliográfica é estruturada em três subcapítulos: (1) componentes do pneu, (2) composições de borracha para banda de rodagem (3) avaliações de envelhecimento.

#### 3.1 COMPONENTES DO PNEU

A indústria pneumática está em constante desenvolvimento para que seus produtos sejam mais seguros, duráveis, ecológicos e economicamente energéticos. O pneu é um componente essencial para a condução, conforto e segurança, atuando como interface entre o veículo e a pista. Acelerações e desacelerações, forças laterais, irregularidades da pista e impacto são algumas das condições dinâmicas as quais o pneu é submetido. Dessa forma, muitos são os parâmetros que influenciam o desempenho do pneu, como a força vertical, a velocidade de rolamento, a temperatura e o ângulo de deslizamento (LINDENMUTH, 2006; KLEE, 2015; MORESCO *et al.*, 2016; YUNTA *et al.*, 2019).

Em termos de estrutura, os pneus são classificados em diagonais e radiais. O pneu radial (Figura 1) é uma estrutura complexa e de alto desempenho, composta por vários tipos de materiais sendo que a borracha representa a matriz dessa estrutura. Além das composições elastoméricas visíveis da banda de rodagem e da parte lateral, existem mais de uma dúzia de composições especialmente formuladas que são usadas no interior do pneu, com propriedades físicas e químicas específicas. Vários estudos foram realizados para substituir componentes dessas formulações por aditivos renováveis e/ou menos prejudiciais ao meio ambiente, visando a adoção de uma produção mais limpa pelas indústrias de borracha (VIEIRA, 2013; MORESCO *et al.*, 2016; ALSHUKRI *et al.*, 2019).



**Figura 1. Partes de um pneu radial.**

*Fonte: OST, 2019*

### **3.1.1 Banda de Rodagem**

A capacidade dos veículos de dar partida, parar e virar curvas resulta do atrito entre a rodovia e os pneus. Vários desenvolvimentos de banda de rodagem de pneus são necessários para atender às demandas de distintas condições climáticas: superfícies secas, molhadas, cobertas de neve e geladas (LINDENMUTH, 2006).

A banda de rodagem dos pneus é formada a partir de mantas de material elastomérico moldadas em um padrão durante a vulcanização. Em conjunto, a composição elastomérica e o *design* desenvolvido para a banda de rodagem devem fornecer a aderência ou tração necessária para a condução, frenagem e desenvolvimento de curvas. Ainda, um equilíbrio entre as condições de condução do veículo (tração, ruído, dentre outros) e a qualidade do pneu (menor desgaste, menor resistência ao rolamento, maior tempo de vida útil, dentre outros) deve existir (MANCOSU, FLORAVANTI e MISANI, 2004; NICIURA, 2005; LINDENMUTH, 2006).

É desejável que os tipos de *design* desenvolvidos para banda de rodagem permitam que:

- i) a água escape da área de contato da estrada com o pneu para minimizar o efeito de aquaplanagem (canalizar a água para fora da área de contato);
- ii) o desgaste seja o menor possível e que ocorra de forma uniforme e;
- iii) o ruído em várias superfícies de estrada seja reduzido (LINDENMUTH, 2006).

Quanto à formulação, existem duas linhas principais de bandas de rodagem: para pneus convencionais e para pneus “verdes” (*Green Tires*). A principal diferença dos pneus “verdes” com relação aos pneus convencionais recai sobre as matérias-primas utilizadas na sua manufatura: substituição do negro-de-fumo por sílica de alta dispersão, adição de agentes compatibilizantes e uso de borracha de alto desempenho. Para a banda de rodagem, as formulações são desenvolvidas para se alcançar o máximo de tração com o mínimo de resistência ao rolamento (menor consumo de combustível), de desgaste, crescimento de fendas/corte e formação de sulcos (VANDERBILT Jr., 2010; MENSAH *et al.*, 2018).

### 3.2 COMPOSIÇÕES DE BORRACHA PARA BANDA DE RODAGEM

Considerando os muitos polímeros, cargas de reforço, plastificantes, agentes de proteção e curativos, além de materiais especiais, como promotores de adesão e endurecedores, há uma grande variedade de composições elastoméricas possíveis. Nesse sentido, uma composição elastomérica é constituída por polímeros (borrachas) e outras matérias-primas que tornam essas borrachas úteis para a fabricação de produtos industriais, a exemplo dos pneus (ROCHA, 2003; LINDENMUTH, 2006).

Um pneu de carro típico utiliza cerca de sessenta matérias-primas. As propriedades básicas requeridas do componente elastomérico para determinada aplicação, como resistência térmica e química, são essencialmente relacionadas à estrutura química dos polímeros presentes na composição. Já as propriedades físicas e mecânicas destes polímeros, por exemplo, são modificadas com a inserção de aditivos a estes polímeros (cargas, ativadores, auxiliares de processo, de proteção, de cura, aceleradores, dentre outros). Cada componente utilizado na mistura é denominado ingrediente/matéria-prima e possui uma finalidade na formulação, gerando impacto direto nas propriedades, processabilidade e custo da composição de borracha (GENT, 2001; ROCHA, 2003; LINDENMUTH, 2006).

No entanto, o desenvolvimento de formulações é complexo uma vez que o ajuste de uma das propriedades geralmente afeta outras áreas de desempenho. O melhor composto de banda de rodagem para tração e manuseio a seco pode ser o pior na tração em piso molhado e/ou neve, na resistência a rasgos ou na economia de combustível. Além da complexidade, a



composição desenvolvida deve ser competitiva em termos de custo e processável nas fábricas. (LINDENMUTH, 2006).

### **3.2.1 Formulação**

Uma formulação de borracha consiste em uma combinação entre borrachas(s) e demais matérias-primas, apresentadas em *phr* (*parts per hundred of rubber*: partes por cem de borracha). Os principais objetivos de se fazer uma formulação são assegurar ao produto final as propriedades necessárias para que se satisfaçam as exigências de uso, alcançar as características essenciais para a eficiente utilização dos equipamentos disponíveis e obter processabilidade e propriedades desejáveis com o menor custo possível (SANDSTROM, 2002; SANDSTROM, 2007).

Os polímeros formam a base das composições de borracha. As cargas utilizadas nestas composições, para a aplicação de banda de rodagem de pneus, têm a finalidade de proporcionar reforço e, os tipos utilizados se enquadram em negro de fumo e/ou sílica (no caso de pneus “verdes” – *Green Tires*). Os plastificantes, as resinas e as ceras são principalmente utilizadas para diminuir a viscosidade das composições ainda não vulcanizadas, facilitando o processamento delas. Agentes de proteção como os antioxidantes e antiozonantes são incorporados às composições de borracha com a finalidade de proteger os pneus contra a deterioração pelo ozônio, oxigênio e calor. O enxofre promove, em conjunto com os ativadores e aceleradores, as ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, transformando as composições viscosas em materiais viscoelásticos.

#### **3.2.1.1 Polímeros**

Os elastômeros de butadieno têm grande aplicação em composições para banda de rodagem de pneus através do uso de copolímero de butadieno-estireno (SBR), seja em emulsão (E-SBR) ou em solução (S-SBR), e de polibutadieno (BR) com alto teor de unidades 1,4-cis. Mundialmente, a borracha sintética mais utilizada é o SBR, principalmente em pneus. Já a borracha cis 1,4-polibutadieno (BR) é bastante empregada em formulações de banda de

rodagem com o objetivo de melhorar a resistência ao desgaste do produto (SANDSTROM, 2002; ROCHA, SOARES e COUTINHO, 2007; SHIVA e LAKHI, 2019).

Algumas borrachas de SBR são ofertadas ao mercado na presença de óleo extensor (geralmente óleo mineral com alta viscosidade e baixa volatilidade). Esta adição do óleo ao látex de SBR é realizada ainda na planta de polimerização com posteriores etapas de coagulação, lavagem, desidratação, secagem e embalagem. Algumas das razões para a adição dos óleos extensores são: redução de temperatura de mistura durante o processamento das composições de borracha com diminuição da possibilidade de degradação dos polímeros, diminuição da viscosidade da borracha para melhor processabilidade da composição e dispersão das cargas na matriz de borracha, dentre outras. Os óleos aromáticos de alta qualidade (tratados) têm sido os óleos extensores mais empregados em pneus devido à sua boa compatibilidade com as borrachas e seu baixo custo (JOIS, SMITH e POWERS, 2005; DASGUPTA *et al.*, 2007).

Misturas de diferentes polímeros em formulações são vantajosas em muitos casos, pois através disso, melhorias nas propriedades do material em relação a um polímero puro bem como melhorias de custo e processo de fabricação de um artefato podem ser atingidas (ROCHA, SOARES e COUTINHO, 2007).

### **3.2.1.2 Cargas**

Dependendo do grau de dispersão, a adição de cargas a composições de borracha tem um forte impacto no comportamento estático e dinâmico do artefato final. De um modo geral, os principais fatores da carga que influenciam no reforço do elastômero são: i) área de contato efetiva entre carga e polímero; ii) estrutura e/ou grau de irregularidade da carga que desempenha um papel essencial na restrição de movimento das cadeias poliméricas sob tensão e; iii) atividade superficial – fator predominante das interações carga-carga e/ou carga-polímero (FRÖHLICH, NIEDERMEIER e LUGINSLAND, 2005).

O negro de fumo e a sílica precipitada têm sido utilizadas como as principais cargas de reforço que aumentam a utilidade das borrachas, sendo o negro de fumo a carga de reforço mais utilizada na indústria pneumática, além de também aumentar a vida útil dos componentes (RATTANASOM, SAOWAPARK e DEEPRASERTKUL, 2007; LE *et al.*, 2004; GOPI *et al.*, 2011).

Ao contrário dos negros de fumo, as sílicas precipitadas são menos compatíveis com as borrachas utilizadas nas composições para banda de rodagem de pneus e, com isso, podem gerar um reforço inferior ao obtido com o uso de negro de fumo. O nível de reforço e as propriedades alcançadas para a composição elastomérica com o uso de negro de fumo podem ser obtidos com sílica e a utilização adequada de agentes de acoplamento – silano, porém, com um custo mais elevado de formulação e processo (BYERS, 2002; SHIVA e LAKHI, 2019).

Embora as bandas de rodagem com uso de sílica ofereçam vantagens de menor resistência ao rolamento e certo potencial para melhorar a tração, elas possuem custo mais elevado de produção do que as bandas de rodagem com apenas negro de fumo como carga de reforço na composição. O desenvolvimento de bandas de rodagem baseada em negro de fumo como carga pode ser uma opção mais econômica em alguns casos e o uso de uma mistura de cargas (sílica e negro de fumo) pode ser mais vantajosa em outros. Independente da carga de reforço selecionada para um determinado tipo de banda de rodagem (negro de fumo ou sílica), o negro de fumo sempre estará presente na formulação, mesmo que em pequeno teor no caso de bandas para pneus *Green Tire*, pelo fato de ser um material que confere proteção ao artefato com relação à fotodegradação pela incidência de luz ultravioleta (UV). O negro de fumo absorve a luz de todo alcance do espectro solar e protege o interior do artefato polimérico da penetração de alta energia dos fótons (BYERS, 2002; SAHU, SUDHAKAR e SARVIYA, 2020).

### **3.2.1.3 Auxiliares de Processo**

Os auxiliares de processo são matérias-primas utilizadas em pequena quantidade na composição de borracha que melhoram as características de processamento da mesma, sem alterar de forma relevante as propriedades físicas e mecânicas do material vulcanizado. Os auxiliares de processo trazem benefícios durante a etapa mistura com redução na viscosidade da composição de borracha, redução no tempo de mistura e melhoria na dispersão das cargas e demais matérias-primas, bem como na etapa de vulcanização com melhorias no fluxo da composição no interior da cavidade e desmoldagem da peça de borracha. Como resultante, o uso de auxiliares de processo propicia métodos de produção mais rápidos com melhorias em rendimento energético e qualidade de processos/produtos. Misturas de resinas, ésteres de ácidos

graxos, sabões metálicos, dentre outros, são exemplos de auxiliares de processo utilizados (GOMES, 2020).

#### **3.2.1.4 Plastificantes**

Os óleos plastificantes são amplamente utilizados nas formulações de borracha com o objetivo de melhorar processabilidade durante as diferentes etapas de produção, reduzir custos e melhorar as propriedades dos materiais. O tipo de plastificante a ser utilizado na formulação depende de sua compatibilidade com a(s) borracha(s). Óleos minerais, óleos vegetais e plastificantes sintéticos são basicamente empregados em composições de borracha para aumentar fluidez (diminuição de viscosidade), aumentar flexibilidade do artefato a baixas temperaturas (diminuição de concentração de forças intermoleculares e da temperatura de transição vítrea dos polímeros) e reduzir a dureza dos produtos de borracha (DASGUPTA *et al.*, 2009; SOUZA, 2011).

Os plastificantes podem ser divididos em dois grupos distintos, a depender da sua interação com a(s) borracha(s): primários e secundários. Os plastificantes primários se solubilizam na matriz polimérica provocando uma redução na viscosidade dela. Já os plastificantes secundários não se solubilizam no elastômero ou se solubilizam muito pouco, servindo como lubrificante entre as macromoléculas sendo normalmente exsudados com o tempo. O desempenho do plastificante na composição de borracha irá depender de suas características químicas e físicas bem como das características do material ao qual o mesmo é incorporado (SOUZA, 2011).

#### **3.2.1.5 Agentes de Proteção**

Os principais agentes de degradação para compostos elastoméricos são o calor, o oxigênio, o ozônio e a fadiga, que podem fazer parte das condições de armazenamento e/ou uso dos artefatos e até mesmo do processo de produção dos compostos. Por isso, o conhecimento da resistência dos materiais a esses agentes é de suma importância no controle da qualidade e na previsão do desempenho e da durabilidade (SANTOSO, GIESE e SCHUSTER, 2007;

CARPENEDO, CRESPO e PAOLI, 2017; ZAHER *et al.*, 2014; ZAHER *et al.*, 2018; SAMENI *et al.*, 2020).

As reações de degradação reduzem drasticamente as propriedades físicas e mecânicas dos elastômeros e, finalmente, levam à diminuição da confiabilidade e à falha anterior dos produtos elastoméricos, sendo o envelhecimento termo-oxidativo o tipo de degradação mais comum e grave (KOMETHI *et al.*, 2011; ZHONG *et al.*, 2015; ZHONG *et al.*, 2017; LIN *et al.*, 2018).

As borrachas de dienos, a exemplo da borracha natural (NR), da borracha de polibutadieno (BR) e da borracha de estireno-butadieno (SBR), são os principais materiais utilizados na indústria da borracha, principalmente por suas aplicações em pneus. Devido às ligações carbono-carbono não saturadas, são vulneráveis ao oxigênio e ao calor. (SANTOSO, GIESE e SCHUSTER, 2007; KOMETHI *et al.*, 2011; GUO *et al.*, 2013; ZAHER *et al.*, 2014; ZHONG *et al.*, 2017; SAMENI *et al.*, 2020).

Os artigos de borracha em geral, incluindo pneus, também são particularmente sensíveis ao ataque de ozônio. O ozônio induz o envelhecimento acelerado e introduz rachaduras nos artigos de borracha por meio do ataque às ligações duplas das unidades monoméricas do(s) polímero(s) presentes na composição elastomérica. Esses fenômenos são muito mais evidentes quando a borracha está sob tensão, sob compressão ou sujeita a deformação cíclica. Em condições estáticas, o ataque do ozônio é apenas superficial e não penetra no volume. No entanto, sob deformação cíclica, há uma renovação contínua da superfície e o ozônio é capaz de penetrar no volume causando rachaduras (SOMMER, 2009; CATALDO, 2018).

Prolongar a vida útil dos artefatos de borracha com o uso de agentes de proteção a fim de maximizar a durabilidade dos mesmos e até mesmo garantir a manutenção do cumprimento dos rigorosos requisitos de segurança para os pneus, por exemplo, com tal proteção é fundamental para a indústria da borracha e até agora, continua sendo um problema crítico notável para pesquisadores científicos e industriais (KOMETHI *et al.*, 2011; GUO *et al.*, 2013; ZAHER *et al.*, 2014; ZHONG *et al.*, 2017; SAMENI *et al.*, 2020).

Agentes de proteção são matérias-primas empregadas nas composições de borracha com o objetivo de evitar e/ou minimizar processos de degradação (processamento, armazenamento e aplicação) que, dependendo de suas estruturas moleculares e reatividades químicas, têm efeitos diferentes frente a ações de oxigênio, ozônio, térmicas, de fadiga ou da luz (SANTOSO

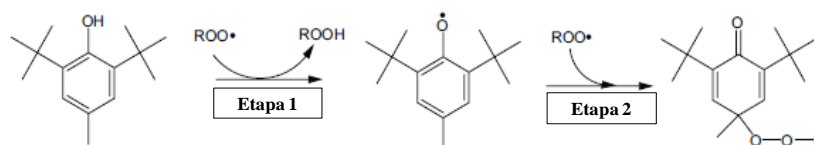
*et al.*, 2008; CIBULKOVÁ *et al.*, 2010; WU *et al.*, 2014; ZAHER *et al.*, 2018; LUO *et al.*, 2020).

A adição de antioxidantes no composto de borracha inibe os danos ao elastômero pelo oxigênio do ar (O<sub>2</sub>), luz solar e ozônio (O<sub>3</sub>). A maioria das borrachas, como SBR (borracha estireno-butadieno), NBR (borracha nitrílica) e BR (borracha de polibutadieno), endurecem durante a oxidação, enquanto que borrachas derivadas do isopreno como NR (borracha natural), IR (borracha de cis-poliisopreno) e IIR (borracha de isobutil-isopreno) amolecem com a oxidação devido à cisão em cadeia (USHMARIN e KAVUN, 2017).

Antioxidantes geralmente podem estabilizar borrachas contra o envelhecimento leve e térmico. A oxidação de polímeros pode levar à cisão da cadeia, reticulação ou formação de grupos funcionais contendo oxigênio nas cadeias poliméricas. A cisão da cadeia resulta na redução da massa molar, gerando cadeias de menor tamanho o que gera aumento no fluxo de calor e diminuição na tenacidade. A reticulação também leva ao aumento da massa molecular, diminuição do fluxo de calor e aumento da tenacidade na fase inicial (ZAHER *et al.*, 2014).

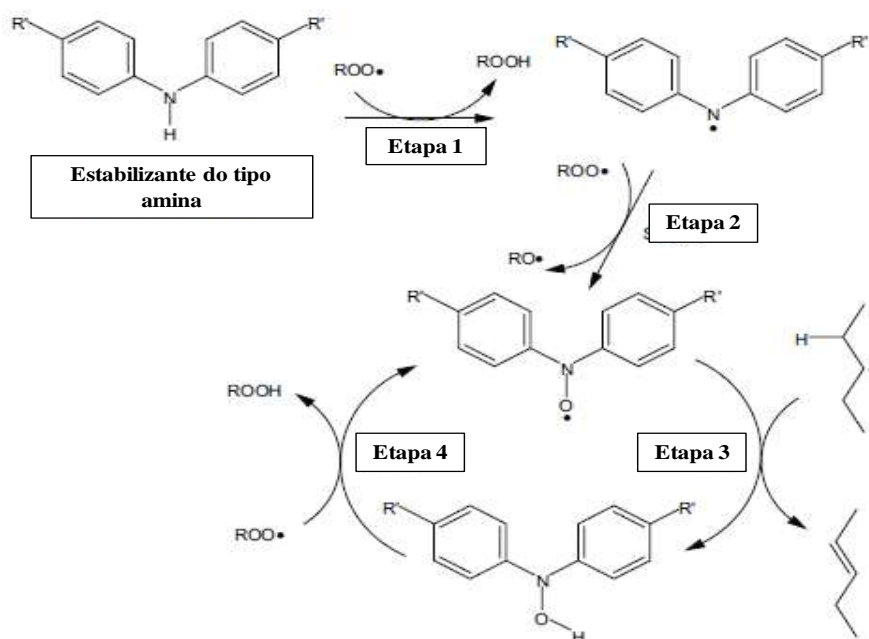
Os antioxidantes amplamente utilizados são fenóis estericamente impedidos, aminas aromáticas secundárias, compostos contendo éter tioéter ou fosfito. Na maioria das composições de borracha, as aminas são mais eficazes na prevenção da degradação oxidativa em longo prazo frente aos antioxidantes fenólicos. No entanto, a eficiência dos antioxidantes depende de diferentes fatores, como tipo de borracha, tipo de envelhecimento e natureza das matérias-primas utilizadas. A eficiência dos antioxidantes também depende muito de sua estrutura química, ou seja, um antioxidante que oferece excelente proteção a um tipo de borracha pode não ser o mais eficaz para outra borracha (ZAHER *et al.*, 2014).

Nas Figuras 2 e 3 são demonstrados esquematicamente como agentes de proteção do tipo fenólico e do tipo amina, respectivamente, retardam o processo de oxidação (VANDERBILT Jr., 2010).



**Figura 2. Como os antioxidantes do tipo fenólico retardam a oxidação.**

*Fonte: Adaptado de (VANDERBILT Jr., 2010)*



**Figura 3. Como antioxidantes do tipo amina retardam a oxidação.**

*Fonte: Adaptado de (VANDERBILT Jr., 2010)*

No entanto, a maioria deles apresenta algumas desvantagens, como volatilidade, baixa estabilidade térmica e baixas resistências de migração e extração, devido a suas baixas massas molares o que limita severamente suas aplicações. Para superar as desvantagens dos antioxidantes de baixa massa molar, antioxidantes imobilizados por partículas inorgânicas, antioxidantes reativos e antioxidantes macromoleculares têm sido investigados nos últimos anos. Entre eles, o antioxidante macromolecular é considerado um dos candidatos mais promissores (WU *et al.*, 2014; LIN *et al.*, 2015; TANG *et al.*, 2015; SBEGUE e VILLAR, 2016).

Os antioxidantes são tipicamente classificados como antioxidantes primários e secundários de acordo com seus mecanismos de atuação, sendo a finalidade de ambos a de impedir a propagação da reação em cadeia. Antioxidantes primários, incluindo derivados de amina ou fenol aromático, eliminam os radicais peroxídicos fornecendo átomos de hidrogênio, enquanto antioxidantes secundários, tipicamente compostos à base de enxofre ou fósforo, podem decompor o hidroperóxido para restringir o processo de oxidação autocatalítico. Quando uma combinação de antioxidantes primários e secundários é usada nas composições de

borracha, a estabilização termo-oxidativa pode ser drasticamente melhorada devido a um efeito de sinergia.

Do ponto de vista técnico, os antioxidantes primários são altamente eficazes e podem ser divididos em fenóis impedidos classificados como não-descolorantes e nos p-fenilenodiaminas (PPDs) e difenilaminas (DPA). Estudos direcionados sobre a correlação entre a estrutura molecular e a eficácia do PPD mostram que o grupo NH substituído por aril-alkuil é o principal responsável pelas reações com o ozônio. O efeito como proteção antioxidante e contra fadiga seria pela substituição do grupo NH por bis-aril. Comparados às p-fenilenodiaminas, os agentes antienvhecimento ligados aos polímeros mostram um efeito mais fraco, devido à falta de capacidade de migração (SANTOSO *et al.*, 2008; SBEGUE e VILLAR, 2016; LUO *et al.*, 2020).

O ozônio é um componente da atmosfera que é responsável pela formação de fendas/fissuras em componentes de borracha sob condições de tensão. Concentrações de ozônio têm sido encontradas nas variações de 0 a 100 *pphm* (*parts per hundred milion* – partes por cem milhões) em diferentes locais do mundo. O craqueamento do ozônio é uma reação eletrofílica e começa com o ataque do ozônio em um local com alta densidade de elétrons (Figura 4).

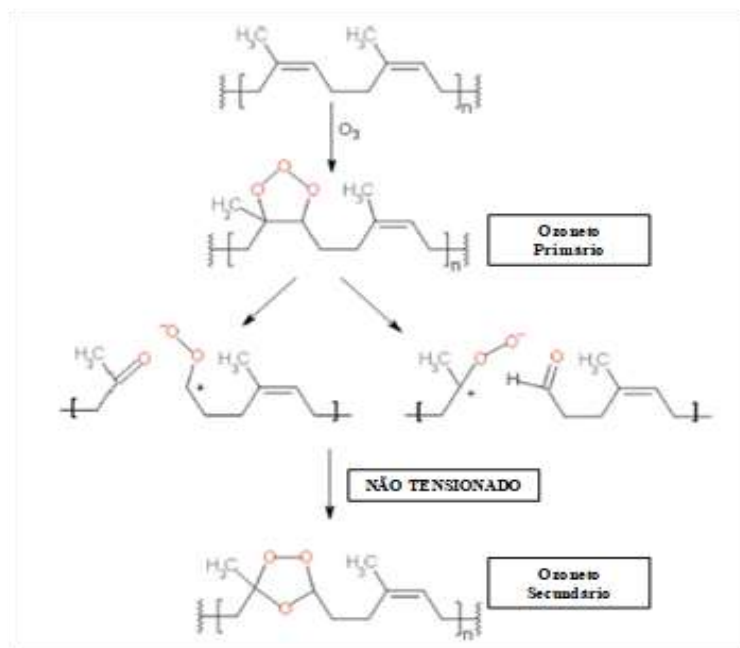


Figura 4. Reação de ozônio com poliiisopreno, levando ao anel 1,2,4-trioxolano, que pode hidrolisar em derivados de cetona pela ação da água.

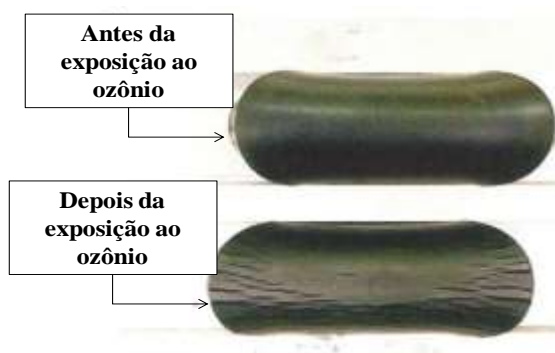
Fonte: Adaptado de (CATALDO, 2018)



Nesse sentido, compostos orgânicos insaturados, como a maioria das borrachas, são altamente reativos ao ozônio. Uma molécula de ozônio reage com uma ligação dupla da borracha para formar um ozoneto primário. À temperatura ambiente, esses ozonetos se quebram assim que são formados para resultar um aldeído ou cetona e um ozoneto secundário. Devido às forças de retração da borracha esticada, os fragmentos de aldeído e ozoneto secundário são separados à taxa de relaxação molecular. O resultado líquido é que, quando as cadeias de borracha são clivadas, elas se retraem na direção do estresse e expõem a insaturação subjacente. Quando a superfície endurecida do elastômero se torna incapaz de absorver o estresse externo, ocorrem rachaduras/fendas (Figura 5) próprias da deterioração frente ao ozônio e, finalmente, as microfissuras crescem, causando danos e destruição do artefato (CATALDO, 2018).

No entanto, as fissuras/fendas são observadas apenas quando o elastômero é esticado acima de um alongamento crítico. Dois fatores determinam tais falhas em condições estáticas: a tensão crítica necessária para a formação de trincas e a taxa de crescimento destas trincas. Acredita-se que o alongamento crítico seja aquele necessário para separar as duas superfícies de uma trinca em crescimento. Assim, dependendo da rigidez do polímero, as trincas são formadas acima de um certo alongamento de modo que as fendas só irão se formar e crescerão se os produtos de superfície ozonizados forem afastados para expor a insaturação subjacente (HUNTINK 2003).

Dessa forma, a deterioração pelo ozônio é uma reação química de superfície típica, de modo que a taxa de deterioração é lenta a baixas temperaturas e aumenta na presença de água, o que provavelmente está relacionado à formação de hidroperóxidos (HUNTINK, 2003; VANDERBILT, 2010).



**Figura 5. Formação de trincas/fendas características em borracha após exposição ao ozônio.**

*Fonte: Adaptado de (HUNTINK et al., 2005)*

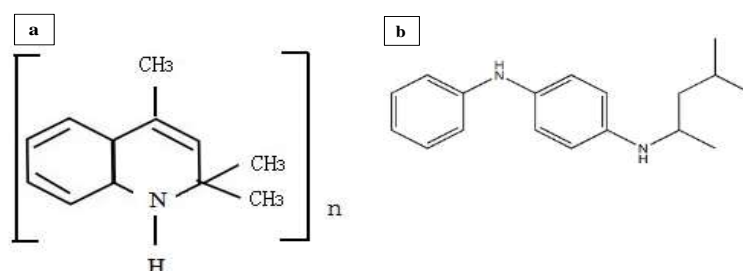
As borrachas podem ser protegidas contra o ozônio com a utilização de antiozonantes químicos e físicos. Os antiozonantes químicos protegem a borracha (mecanismo de eliminação) sob condições estáticas e dinâmicas, enquanto os métodos físicos (mecanismo de filme protetor) estão mais relacionados à proteção em condições estáticas. Ambos os tipos são capazes de migrar, isto é, mover-se do volume do composto de borracha para a superfície, a fim de estar pronto para reagir com o ozônio de entrada. Assim, os antiozonantes não devem ser muito solúveis na borracha e, de fato, as p-fenilenodiaminas não são. Além disso, as moléculas antiozonantes devem ser muito reativas com o ozônio para poder eliminar este antes que ele tenha tempo de atacar as ligações duplas do(s) polímero (s) (HUNTINK *et al.*, 2005; YUKA *et al.*, 2016; CATALDO, 2018).

No mecanismo de eliminação, os antiozonantes funcionam migrando para a superfície do elastômero e, devido à sua excepcional reatividade em relação ao ozônio, elimina o ozônio antes que ele possa reagir com a borracha. O mecanismo de eliminação baseia-se no fato de que todos os antiozonantes reagem muito mais rapidamente com o ozônio do que as ligações duplas das moléculas de borracha. Esse fato distingue antiozonantes de antioxidantes. Já para o mecanismo de filme protetor, a reação rápida do ozônio com o antiozonante produz um filme na superfície do elastômero constituído dos produtos da reação adicionados do próprio antiozonante, o que evita ataques ao componente elastomérico. O filme formado deve ser flexível para que não rompa com a flexão, como ocorre com as ceras (HUNTINK, 2003).

Os antiozonantes mais eficazes são os PPDs substituídos, onde o mecanismo de proteção contra o ozônio baseia-se na película protetora. O elastômero é protegido do ataque do ozônio até que o antiozonante da superfície se esgote e, como o ele é consumido continuamente por sua reação com o ozônio, a difusão do antiozonante das partes internas do material elastomérico para a superfície reabastece a concentração deste agente de proteção na superfície para fornecer resistência contínua ao fendilhamento. O filme obtido da reação de ozônio com p-fenileno diamina substituído consiste do antiozonante não reagido e de seus produtos ozonizados, e, como esses produtos ozonizados são polares, eles têm pouca solubilidade na borracha e se acumulam na superfície, auxiliando na proteção com diminuição do consumo de antiozonante com o tempo de exposição (HUNTINK, 2003).

Na produção de peças técnicas de borracha e pneus, agentes de proteção da classe p-fenilenodiamina (a exemplo do 6PPD: N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilenodiamina) combinados com um antioxidante da classe amina aromática secundária (a exemplo do TMQ:

2,2,4-trimetil-1,2-di-hidroquinolina) são usados como protetivos. A adição de cera pode auxiliar na proteção como barreira física enquanto o TMQ (Figura 6a) e o 6PPD (Figura 6b), por exemplo, atuam como barreira química uma vez que reagem como o oxigênio e o ozônio (CARPENEDO, CRESPO e PAOLI, 2017; USHMARIN e KAVUN, 2017).



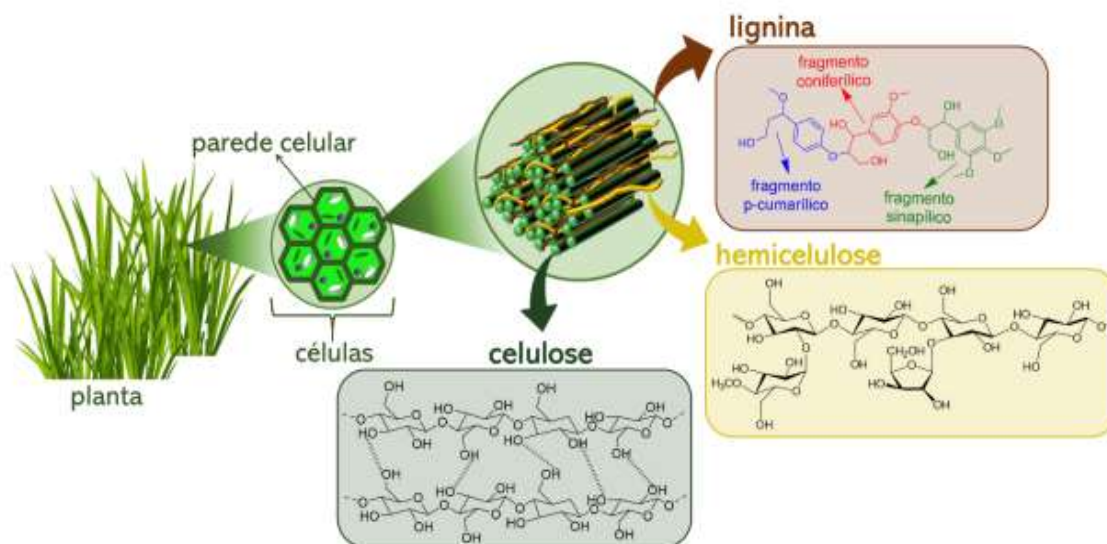
**Figura 6. Estruturas químicas dos agentes de proteção (a) TMQ e (b) 6PPD.**

A tendência de substituição de agentes de proteção sintéticos por naturais tem aumentado. A lignina, como polímero natural, vem sendo estudada em muitas aplicações industriais com a inclusão de avaliações como um antioxidante natural de baixo custo e ambientalmente seguro, uma vez que não forma compostos de risco durante a vulcanização. De acordo com estudos realizados, a lignina pode substituir agentes estabilizantes do tipo fenóis impedidos. Sua estrutura macromolecular, mesmo complexa, apresenta grupos fenólicos e propriedades antioxidantes similares aos aditivos antidegradantes classificados como primários no processo de degradação de elastômeros. Além dos benefícios da sustentabilidade e do uso de matérias-primas “verdes”, os polímeros dos recursos naturais oferecem grande potencial para a preparação de aplicações novas e avançadas (ZAHER *et al.*, 2014; CARPENEDO, CRESPO e PAOLI, 2017; ZAHER *et al.*, 2018; SAMENI *et al.*, 2020).

### *Lignina*

A lignocelulose deriva da madeira, grama, dentre outros, e é constituída de três polímeros: celulose, hemicelulose e lignina (Figura 7). Estes, por sua vez, são fortemente entrelaçados e ligados quimicamente por forças não covalentes e por ligações cruzadas covalentes. Como segundo polímero natural mais abundante nas plantas, atrás apenas da

celulose, a lignina corresponde em até 30% de massa seca da biomassa da planta e, tem a função, na parede celular, de fornecer rigidez e resistência a partir de compressão (PÉREZ *et al.*, 2002; WANG *et al.*, 2017).



**Figura 7. Representação esquemática da parede celular da célula vegetal.**

*Fonte: TREVISAN, 2019*

Os processos de conversão de lignocelulose ocorrem pela quebra de polissacarídeos em seus açúcares constituintes através de processos químicos, enzimáticos ou termomecânicos. Estes processos de conversão geralmente produzem lignina como produto secundário.

As ligninas são amplamente modificadas pelos processos industriais de obtenção à medida que são produzidas com uso de calor, pressão e produtos químicos nas etapas de separação da celulose e hemicelulose. Além disso, podem distinguir uma da outra por meio do uso de processos de separação variados, como kraft, organossolve, soda e sulfito. Devido às importantes modificações que ocorrem na estrutura nativa da lignina durante o procedimento de extração, a lignina pode ser classificada principalmente por métodos de separação (GILCA, POPA e CRESTINI, 2014; SAMENI *et al.*, 2020).

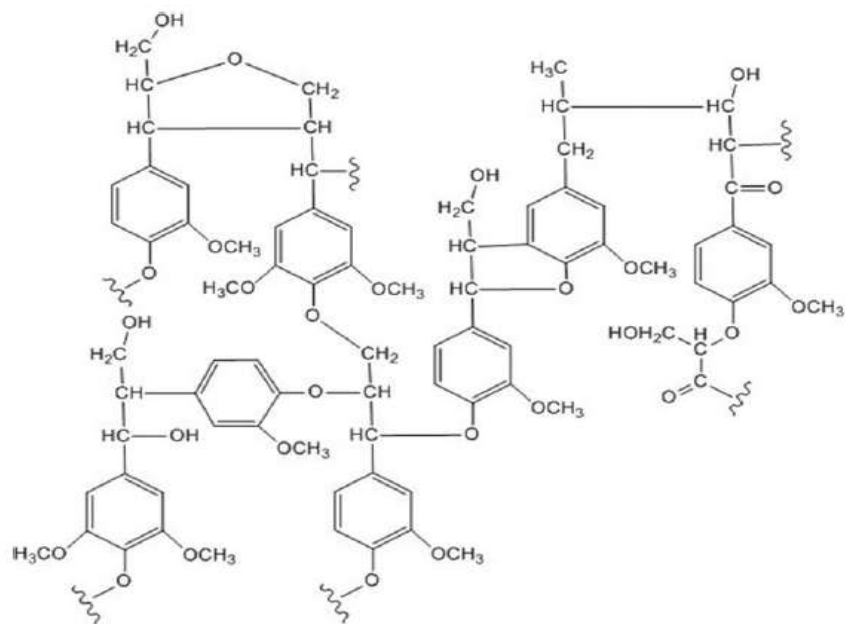
Pelo método kraft, o fracionamento da lignina ocorre por digestão química da parede celular com uma solução aquosa contendo hidróxido de sódio e sulfeto de sódio. A reação

ocorre em elevadas temperaturas (aproximadamente 160 °C) e gera fragmentos de baixa massa molecular com grupos tióis em suas estruturas (TREVISAN, 2019).

A lignina kraft é a forma mais comum de lignina industrial produzida, aproximadamente 42 milhões de toneladas por ano (cerca de 85% da produção de lignina no mundo). Nas modernas fábricas de celulose, a extração de lignina do licor negro gera energia excedente para as plantas industriais por queima nas caldeiras e, ainda, pode ser utilizada para a produção de produtos de maior valor agregado. A lignina kraft contém uma grande quantidade de grupos fenólicos e algumas bifenilas e outras estruturas condensadas devido à extensa clivagem das ligações  $\beta$ -aril durante severas condições de cozimento. Os grupos quinina, catecol e carboxila são formados devido a condições oxidativas durante o processo de deslignificação. O teor de cinzas da lignina do tipo kraft é de até 30%, o que é reduzido para cerca de 1 a 5% por tratamento e lavagem com ácido sulfúrico diluído para comercialização deste material como antioxidante (MATHEWS, GRUNDEN e PAWLAK, 2016; OLIVEIRA *et al.*, 2017; SAMENI *et al.*, 2020).

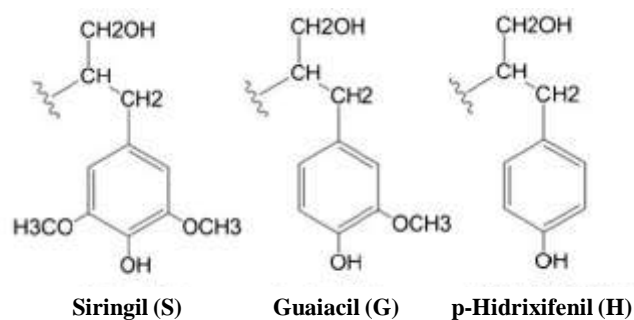
A lignina é um polímero de constituição difícil de ser estabelecida, por causa não somente da complexidade de sua formação como também porque sofre modificações estruturais durante seu isolamento das paredes celulares. Trata-se de um polímero natural amorfo tridimensional composto por unidades de fenilpropano com substituições de carbonila, hidroxila e metoxila (Figura 8) (SALIBA *et al.*, 2001; PÉREZ *et al.*, 2002; GREGOROVÁ, KOSÍKOVÁ e MORAVCÍK, 2006; TEJANO *et al.*, 2007).

A estrutura química da lignina é composta pelo álcool aromático de três unidades fenilpropanóides (Figura 9): siringil (S), guaiacil (G) e p-hidroxifenil (H). O grau de ligações carbono-carbono e a porcentagem de cada unidade fenilpropanóide variam em várias plantas, além da variação ainda, nas estruturas e funções das ligninas técnicas, a depender do processo de deslignificação durante o processo de polpação.



**Figura 8. Representação esquemática da estrutura da lignina.**

*Fonte: TEJANO et al., 2007*



**Figura 9. Representação esquemática das unidades estruturais da lignina.**

*Fonte: Adaptado de (TEJANO et al., 2007)*

Apesar de sua estrutura complexa, o que dificulta por vezes sua utilização, a lignina é considerada uma maravilhosa matéria-prima proveniente da biomassa e recebe muita atenção no campo dos materiais devido a suas variadas funcionalidades de grupo, degradabilidade, não toxicidade e baixo custo. É importante agregar valor à lignina na indústria de celulose e nas biorrefinarias porque desta forma há uma melhora na viabilidade econômica da produção de papel e biocombustível. Existem muitos produtos industrialmente relevantes que podem ser produzidos a partir de lignina despolimerizada, incluindo espuma, borracha, filmes, plásticos,

adesivos e agentes aromatizantes de alimentos (GILCA, POPA e CRESTINI, 2014; MATHEWS, GRUNDEN e PAWLAK, 2016; WANG *et al.*, 2017; SAMENI *et al.*, 2020).

A inovação na composição e processamento de materiais à base de lignina ainda é extremamente necessária. Sob a preocupação global pelo uso abrangente de fontes de biomassa (para substituir materiais baseados em combustíveis fósseis), a pesquisa e o desenvolvimento de novos materiais baseados em lignina estão enfrentando oportunidades e desafios. Melhorar o entendimento sobre a estrutura e propriedades da lignina é propício para aumentar o valor da aplicação da lignina no campo de materiais (WANG *et al.*, 2017).

Devido ao alto conteúdo de diversos grupos funcionais (hidroxilas fenólicas e alifáticas, carbonilas, dentre outros.) e sua estrutura fenilpropanóica, a lignina pode atuar como neutralizante ou inibidor nos processos de oxidação, estabilizando reações induzidas por radicais de oxigênio. No entanto, essa atividade depende muito do material lignocelulósico do qual a lignina é obtida, do método utilizado para sua extração e dos tratamentos aplicados durante seu isolamento e purificação (GARCIA *et al.*, 2010).

### **3.2.1.6 Ativadores**

A incorporação de óxido de zinco (ZnO) em composições de borracha foi inicialmente indicada em 1923 e completou o sistema de vulcanização comercial dos elastômeros. Adicionalmente, uma combinação de ácidos graxos com o óxido de zinco com o objetivo de melhorar a vulcanização foi patenteada por Russel (1923) (DAS, 2011).

Os ativadores são utilizados nas composições de borracha com o objetivo de tornar mais eficiente a ação dos aceleradores. Embora o papel do óxido de zinco em conjunto com o ácido esteárico na vulcanização das composições de borracha por enxofre tenha sido estabelecido por várias décadas, seu mecanismo exato não é completamente compreendido e continua sendo investigado. O ZnO é, em muitos sistemas de vulcanização, um precursor dos aceleradores derivados do zinco uma vez que reage com a maioria dos aceleradores para formar o sal de zinco, altamente ativo. A formação complexa do íon de zinco com diferentes aceleradores é fundamental para obter uma cura eficiente, com redução no tempo de vulcanização. Além disso, vários ácidos graxos são empregados em formulações de borracha como plastificante, mas para alguns deles, a exemplo do ácido esteárico, além de atuar como lubrificante interno tem um

papel adicional como co-ativador. Com a reação do ácido esteárico com o óxido de zinco há a formação de água e de estearato de zinco, sendo este de maior solubilidade e reatividade em comparação ao ZnO (DAS, 2011; TAGHVAEI-GANJALI *et al.*, 2011; MUSTO *et al.*, 2013; ROY *et al.*, 2015; ZAHER *et al.*, 2018).

O efeito do excesso de zinco nos organismos aquáticos tem concentrado preocupações ambientais das indústrias de pneumáticos no uso da matéria-prima óxido de zinco em suas formulações, o que levou a vários esforços para reduzir os níveis de zinco empregados. Até o momento, existem poucas alternativas ao óxido de zinco e a quantidade mesmo atualmente utilizada é de 3 a 5 *phr* em formulações envolvendo sistemas de cura por enxofre (DAS, 2011).

### **3.2.1.7 Agentes de Vulcanização e Aceleradores**

O enxofre elementar é o principal agente de vulcanização de borrachas insaturadas seguido da utilização de doadores orgânicos de enxofre como os tiurans (SANDSTROM, 2002; VIEIRA, 2013).

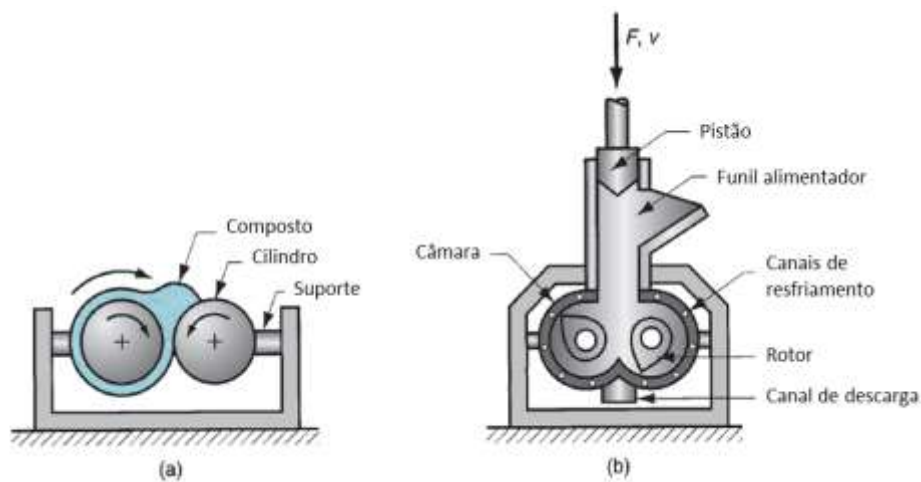
Os aceleradores são usados na formulação para controlar o tempo e/ou temperatura necessários para a vulcanização e melhorar as propriedades do vulcanizado. As classes mais importantes de aceleradores ofertadas no mercado são: sulfenamidas, mercaptobenzotiazóis, tiurans e aminas. A escolha de um acelerador ou uma combinação deles depende de fatores como a natureza da(s) borracha(s) usada(s) na composição, das propriedades finais do artefato a serem atingidas e, das condições de processamento (OLIVEIRA e SOARES, 2002; SANDSTROM, 2002).

Os sistemas de vulcanização, compostos pelo agente de vulcanização, acelerador(es) e ativadores, podem ser classificados de acordo com os teores de enxofre e acelerador(es) em *phr* na composição de borracha, como: i) eficiente (teor de enxofre de 0,3 a 1,0 *phr* e teor de acelerador(es) de 2,0 a 6,0 *phr*); ii) semieficiente (teor de enxofre de 1,0 a 2,0 *phr* e teor de acelerador(es) de 1,0 a 2,5 *phr*) e; iii) convencional (teor de enxofre de 2,0 a 3,5 *phr* e teor de acelerador(es) de 0,5 a 1,0 *phr*) (ANJOS, 2007).



### 3.2.2 Processo de Mistura

O processo de mistura envolve decidir qual equipamento usar e condições de velocidade, pressão, temperatura, tempos e ordens de adição e procedimentos necessários para misturar as matérias-primas selecionadas pelo formulador em um composto mais homogêneo possível. O objetivo é obter um produto que tenha os ingredientes dispersos e distribuídos o suficiente para permitir moldar rapidamente, curar com eficiência e fornecer as propriedades necessárias para a aplicação, compreendendo gasto mínimo de tempo e energia da(s) máquina(s). Para a produção dos compostos, as matérias-primas devem ser misturadas em equipamentos denominados misturadores (Figura 10), podendo ser estes abertos (cilindros) ou fechados/internos (câmaras de mistura) (BHOWMICK, HALL e BENAREY, 1994; SANDSTROM, 2002).



**Figura 10. Esquema ilustrativo do (a) misturador aberto (cilindros) e (b) misturador interno ou fechado (câmara de mistura).**

*Fonte: Adaptado de (CHENNU, 2017)*

O misturador aberto (cilindros), ilustrado na Figura 10a, é basicamente composto por dois cilindros rotativos que giram em sentidos opostos em velocidades diferentes e um suporte para direcionar o composto em rotação. Os cilindros podem ser aquecidos ou resfriados por uma circulação de um fluido na parte interna dos mesmos e guias laterais. O misturador interno, misturador fechado ou *banbury*, ilustrado na Figura 10b, contém uma câmara de mistura com dois rotores. O volume de material adicionado é limitado por um pilão que comprime o espaço dentro da câmara, mantendo a carga dentro da área de atuação dos rotores. Como no misturador

aberto, o misturador interno possui um sistema de refrigeração nas paredes da câmara, nos rotores, no pilão e na porta de descarga (ROCHA, 2007; ALEXANDRE, 2009).

Existem dois estágios principais envolvidos na operação de mistura: o denominado por “estágio não produtivo” (incorporação, dispersão, distribuição e plastificação ou redução da viscosidade) e o denominado por “estágio produtivo” (incorporação dos sistemas de vulcanização) (BHOWMICK, HALL e BENAREY, 1994; SANDSTROM, 2002).

O “estágio não produtivo” pode ser desmembrado em mais que uma etapa em processo, mas de qualquer forma compreende quatro fases sequenciais de mistura: incorporação, dispersão, distribuição e plastificação. A incorporação é a primeira fase da mistura, durante a qual as matérias-primas previamente separadas formam uma massa coesa. Dispersão é a fase durante a qual os aglomerados de cargas são reduzidos a agregados (tamanho final). A distribuição é uma homogeneização simples, no decorrer da qual os vários componentes da mistura são distribuídos de forma uniforme por toda a massa da mistura. Já na última fase, a plastificação, a mistura atinge sua viscosidade final à medida que os plastificantes lubrificam as cadeias poliméricas (BHOWMICK, HALL e BENAREY, 1994).

O sistema de vulcanização é tipicamente incorporado ao composto de borracha no estágio "produtivo" (estágio final) da mistura em cilindro, normalmente em temperatura inferior das empregadas nos processos de “estágio não produtivo”. É fundamental ter em atenção a temperatura do composto antes da incorporação do agente de vulcanização para evitar a indução da vulcanização nos cilindros. Após a introdução de todos os reagentes devem-se fazer cortes e dobras na banda, para que uma homogeneização mais completa seja atingida, retirando-se depois a mistura do equipamento (SANDSTROM, 2002; ALEXANDRE, 2009).

Para o caso de produção de compostos de pneus, as mantas de composição de borracha laminadas são unidas a outros componentes para a montagem do pneu cru, o qual é vulcanizado em um vaso de pressão (SOMMER, 2009).

### **3.2.3 Vulcanização**

A vulcanização, ou reação de reticulação/cura por enxofre, é um dos processos mais antigos e mais bem desenvolvidos na indústria da borracha. Desde sua descoberta por Goodyear

em 1839, sempre vem sendo estudado e desenvolvido pela introdução de novas matérias-primas na composição (aceleradores, ativadores, retardadores) a fim de melhorar as propriedades mecânicas do vulcanizado (MUSTO *et al.*, 2013).

A primeira etapa na vulcanização por enxofre com uso de aceleradores é a formação de um complexo ativo do acelerador pela reação entre o(s) acelerador(es) e o(s) ativador(es). Na sequência, esse complexo reage com o enxofre elementar para formar a distribuição dos tipos de sulfurantes. Esses sulfurantes ativos, por sua vez, reagem com os sítios insaturados das cadeias poliméricas da(s) borracha(s) presentes na composição para formar os precursores da ligação cruzada, que são os grupos pendentes de ligações polissulfídicas presos às cadeias da borracha. Então, esses precursores das ligações cruzadas reagem com sítios adicionais e insaturados nas cadeias da(s) borracha(s), resultando em ligações polissulfídicas (Figura 11). As ligações polissulfídicas podem se dessulfurar e formar ligações mais curtas, degradar e formar ligações cíclicas ou outras ligações modificadas na cadeia principal (GHOSH *et al.*, 2003; RONG *et al.*, 2014).

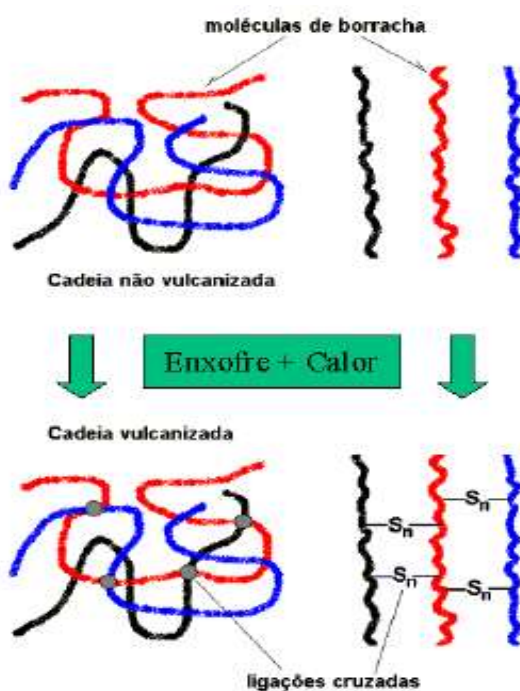
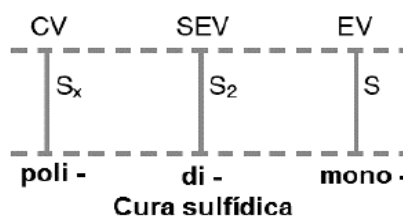


Figura 11. Representação esquemática do processo de reticulação: à direita a representação de segmentos poliméricos sem e com ligações cruzadas.

Fonte: PINHEIRO, 2001

Logo, as ligações formadas durante o processo de vulcanização podem ser: C-S-C (monossulfídicas), C-S<sub>2</sub>-C (dissulfídicas) e C-S<sub>x</sub>-C (polissulfídicas) (Figura 12). A densidade de reticulação e o tipo de ligações cruzadas são parâmetros muito importantes devido aos seus efeitos dominantes sobre as propriedades finais do elastômero. O tipo de ligação formada é dependente do sistema de vulcanização utilizado, do tempo e da temperatura de vulcanização. O sistema convencional (CV) forma ligações polissulfídicas e estruturas cíclicas sendo que, com isso, os vulcanizados apresentam maior resistência à tração e fadiga (habilidade das ligações S-S se quebrarem e se reorganizarem, aliviando altas tensões antes que se inicie a falha do material). Vulcanizados contendo predominantemente ligações monossulfídicas, como é o caso do sistema eficiente (EV), têm maior resistência ao calor, devido à estabilidade das ligações (C-S). O uso de um sistema semieficiente (SEV) para a vulcanização irá promover propriedades intermediárias entre o sistema convencional e o eficiente (OLIVEIRA *et al.*, 2016).



**Figura 12. Representação dos tipos de ligações químicas obtidas com os sistemas de cura sulfídica.**

*Fonte: Adaptado de (SOUZA, 2011)*

As peças elastoméricas podem ser obtidas através da formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, com estabilidade e propriedades. Devido à baixa condutividade térmica, o processo de cura de tais peças é realizado a altas temperaturas (normalmente de 120 a 200 °C) e por um tempo considerável. Além disso, ocorre um perfil de distribuição de temperatura e conseqüente distribuição dos estados de cura em diferentes pontos dentro de seções grossas da peça durante a vulcanização, que pode afetar a qualidade do artefato. O dimensionamento do período de vulcanização pode determinar o sucesso ou o insucesso de um pneu em qualidade e também do ponto de vista econômico, devido ao montante de energia consumida nesta fase do processo de produção (PINHEIRO, 2001; SANDSTROM, 2007; OLIVEIRA *et al.*, 2016; SHIVA e LAKHI, 2019).

A reometria é uma das técnicas mais utilizadas para a avaliação da evolução de uma vulcanização (OLIVEIRA *et al.*, 2016). Uma representação de curva reométrica pode ser visualizada na Figura 13 e, por meio deste tipo de curva, valores úteis são obtidos para a caracterização da composição de borracha em diferentes fases do sistema produtivo, onde os seguintes símbolos representam:

- $M_i$  - Torque Inicial;
- $M_L$  - Torque Mínimo;
- $M_H$  - Torque Máximo;
- $t_{s1}$  - tempo de segurança (tempo *scorch*): tempo que corresponde ao Torque Mínimo ( $M_L$ ) acrescido de uma unidade de torque;
- $t_{90}$  – tempo ótimo de cura, ou seja, tempo necessário para se atingir 90% de aumento de torque.

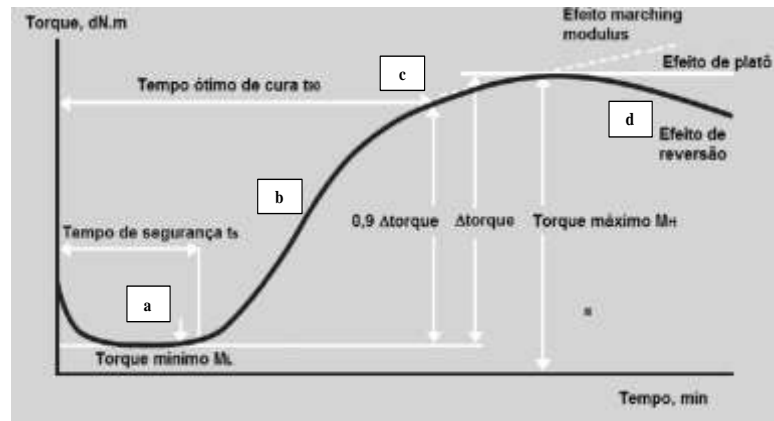


Figura 13. Representação de curva reométrica de vulcanização da borracha.

Fonte: Adaptado de (SOUZA, 2011)

Os intervalos da curva reométrica representam quatro estágios principais do processo de vulcanização (VIEIRA, 2013):

- Intervalo inicial: período em que ainda não há a reação de vulcanização. Nesta fase inicial, a composição de borracha tem comportamento de termoplástico,

apresentando redução de viscosidade frente à elevada temperatura imposta no ensaio;

- b) Fase de pré-cura: período em que o processo de cura é iniciado com mudança na forma física da composição de borracha: deixa de ser viscosa para se tornar elástica com incremento significativo de torque;
- c) Fase de cura ótima: se atinge o ponto máximo de reticulação e;
- d) Fase de sobrecura: tempo de aquecimento prolongado, além do tempo ótimo de cura onde o torque passa por um máximo e diminui - fenômeno esse conhecido como reversão. A reversão ocorre pela cisão de cadeias ou ligações sulfídicas. As ligações polissulfídicas são mais instáveis que as dissulfídicas e, ambas são transformadas em monossulfídicas. Esse fenômeno leva a uma redução das ligações cruzadas e das propriedades do material (OLIVEIRA et al., 2016; VIEIRA, 2013).

### 3.3 AVALIAÇÕES DE ENVELHECIMENTO

Conforme a norma DIN 50035, o envelhecimento para materiais poliméricos consiste em uma alteração significativa nas propriedades físicas e químicas destes materiais, dependendo do tempo. Macroscopicamente, esses processos de envelhecimento podem levar à fragilização e endurecimento de algumas composições de borrachas e, em outras, também pode ser observado um amolecimento e aderência da superfície. Ambos os fenômenos acabam levando ao fracasso de um componente (SANTOSO *et al.*, 2008).

O declínio nas propriedades físicas e mecânicas dependente do tempo, como resistência à tração, alongamento na ruptura, dureza e fadiga, e é muito investigado em envelhecimento acelerado sob condições definidas de laboratório. Tanto nos ensaios de envelhecimento ambiental como nos de envelhecimento acelerado, é necessário dispor de uma metodologia para acompanhar e avaliar as mudanças químicas e físicas que ocorrem no polímero em função do tempo de exposição às condições de envelhecimento. A metodologia escolhida vai depender somente do tipo de efeito que se quer acompanhar, portanto pode ir desde a simples observação visual até o uso das técnicas de laboratório mais sofisticadas (SANTOSO, GIESE e SCHUSTER, 2007).

A degradação termo-oxidativa geralmente ocorre em duas etapas: período de indução, onde aparentemente nenhuma reação química ocorre, e a oxidação propriamente dita. No final do período de indução, ocorre uma mudança repentina nas propriedades do material e, portanto, o comprimento deste período é frequentemente considerado uma medida da estabilidade do material. Para estimar a estabilidade dos materiais, testes de oxidação acelerados são frequentemente utilizados empregando métodos termoanalíticos. Em relação à calorimetria diferencial de varredura (DSC), o final do período de indução é determinado como o tempo de indução de oxidação (OIT) no caso de medições isotérmicas e a temperatura de início da oxidação (OOT) no caso de medições não isotérmicas com aquecimento linear. Os testes acelerados padrão são geralmente realizados em condições isotérmicas. Embora o papel desses métodos na análise do envelhecimento por oxidação térmica tenha sido amplamente observado, ainda há um desconhecimento sobre esses processos de envelhecimento muito complexos, como é o caso de composições elastoméricas (SANTOSO, GIESE e SCHUSTER, 2007; CIBULKOVÁ *et al.*, 2010; KOMETHI *et al.*, 2011).

O OIT é obtido em uma medida simples e é muito útil para ensaios comparativos entre diferentes formulações. Uma medida do OIT, que pode ser feita em algumas horas, pode ajudar a selecionar o melhor estabilizante para uma determinada composição em relação a outro já conhecido dispensando um demorado ensaio de envelhecimento. Porém essa medida tem as suas limitações: não é possível correlacionar o OIT com o tempo de oxidação em ensaios de envelhecimento, seja acelerado ou natural, e a temperatura do ensaio tem que ser cuidadosamente escolhida e mantida para não levar a resultados falsos. É importante lembrar que os materiais poliméricos, de um modo geral, são bons isolantes térmicos, com condução lenta de calor da superfície para o interior de uma amostra e, assim, os resultados das medidas com variação de temperatura são fortemente dependentes das dimensões da amostra e da velocidade de aquecimento a que ela está sendo submetida. Com os compostos de borracha, porque eles tendem a ter composições mais complexas e a conter uma proporção maior de espécies voláteis, esse tipo de trabalho de investigação pode ser mais difícil, porque uma mudança na capacidade de calor também pode ocorrer devido à volatilização de substâncias ou, se a amostra não é curada devido aos voláteis liberados durante a cura. O uso de recipientes de amostra selados pode ajudar a superar esses problemas, embora, no caso de cura, às vezes a pressão que se acumula dentro da panela seja muito grande e ela se abra (SANTOSO, GIESE e SCHUSTER, 2007; DE PAOLI, 2008; FORREST, 2018).

Na indústria de borrachas há outros ensaios de envelhecimento acelerado. De um modo geral o acompanhamento é feito por observação visual ou microscopia óptica, detectando-se a formação de fissuras superficiais. Em relação às suas propriedades mecânicas, preparam-se diversos conjuntos de corpos de prova, cujas dimensões são definidas segundo normas específicas. Um conjunto é mantido em sala climatizada e protegido da luz, os outros são envelhecidos, de forma acelerada ou natural. A variação das propriedades mecânicas é reportada em relação ao conjunto que não foi envelhecido (original). O tempo de exposição ao intemperismo pode ser definido de diferentes formas: por inspeção visual, em função do tempo de uso programado para uma peça feita com aquela formulação ou por comparação com outro ensaio não destrutivo. Variação das propriedades mecânicas fornece evidências indiretas do processo de degradação, pois muitas vezes não há interesse nas mudanças químicas que estão ocorrendo, ou não há como detectá-las diretamente (DE PAOLI, 2008).



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo os materiais e métodos utilizados durante a execução do trabalho são apresentados. A metodologia foi dividida em duas etapas principais: uma referente à caracterização dos agentes de proteção e outra relativa à preparação e caracterização dos compostos de borracha desenvolvidos para a aplicação de banda de rodagem de pneus com uso de diferentes agentes de proteção, isoladamente ou em combinação.

### 4.1 MATERIAIS

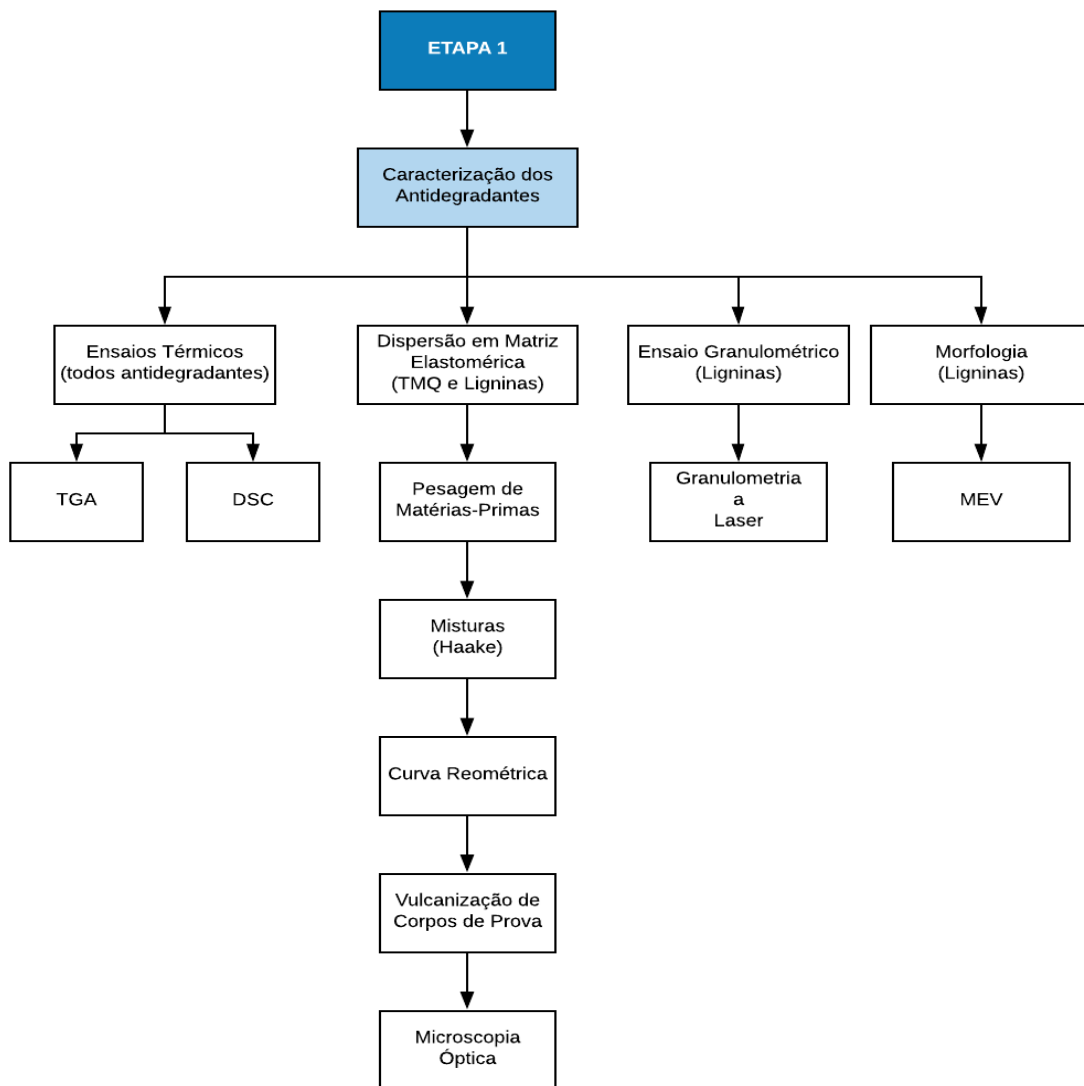
Foram utilizados os seguintes materiais para a execução do trabalho:

- Borracha Budene® 1280: borracha de 1,4-polibutadieno (BR) com alto teor de cis (maior que 96%). Fornecedor: Goodyear Tire Rubber Company.
- Borracha AFPOL® 1783: borracha copolímero de estireno-butadieno (SBR) polimerizada por emulsão a frio e estendida em 37,5 *phr* de óleo aromático tratado. Fornecedor: Karbochem.
- Borracha Buna® SE 1502L: borracha copolímero de estireno-butadieno (SBR) polimerizada por emulsão a frio, usando como emulsificante uma mistura de sabões graxos e resinosos. Fornecedor: Arlanxeo.
- Ativador óxido de zinco: óxido de zinco (ZnO) com 99,7% de pureza. Fornecedor: Global Powder.
- Ativador ácido esteárico: mistura de ácidos graxos sólidos obtidos de matérias graxas de origem animal. Fornecedor: Quimidrol.
- Carga de reforço N234: negro de fumo. Fornecedor: AdityaBirla.
- Auxiliar de processo Unilene® A90: resina hidrocarbônica – copolímero de estireno, indeno e homólogos. Fornecedor: Braskem.
- Antioxidante TMQ: 2,2,4-trimetil-1,2-di-hidroquinolina (TMQ) polimerizado. Fornecedor: Richon.

- Antiozonante/antioxidante 6PPD: N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilenodiamina (6PPD). Fornecedor: Cya Rubber.
- Antioxidante LIGK: “lignina kraft (LIGK)” com pureza de 97,67%, teor de hidroxila fenólica de 6,0 mmolOH/g e pH de 4,45. Fornecedor: Suzano.
- Antioxidante LIGKF: “lignina kraft (LIGKF)” com pureza de 98,68%, teor de hidroxila fenólica de 5,2 mmolOH/g e pH de 3,83. Fornecedor: Suzano.
- Agente de cura Enxofre: enxofre duplamente ventilado com pureza maior que 99,5%. Fornecedor: Cya Rubber.
- Acelerador CBS: acelerador de vulcanização N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida (CBS) (pó - 100% ativo). Fornecedor: Cya Rubber.
- Acelerador DPG: acelerador de vulcanização Difenilguanidina (DPG) (pó - 100% ativo). Fornecedor: Cya Rubber.

## 4.2 METODOLOGIA

A metodologia deste trabalho foi dividida em duas etapas principais (Etapas 1 e 2). A Etapa 1 compreende a caracterização dos aditivos de proteção (antidegradantes) por meio de ensaios térmicos (antioxidantes e antiozonante), dispersão em matriz elastomérica (TMQ e ligninas) e, ainda, distribuição granulométrica e avaliação morfológica (apenas para ligninas) (Figura 14).



**Figura 14. Fluxograma da metodologia para a Etapa 1.**

Os estágios de execução do trabalho quanto à avaliação dos aditivos de proteção em composições de borracha para a aplicação de banda de rodagem de pneus que englobam, dentre outros, o planejamento das formulações, produção das composições de borracha e ensaios dos mesmos (vulcanizados e não vulcanizados) foram realizados na Etapa 2 (Figura 15).

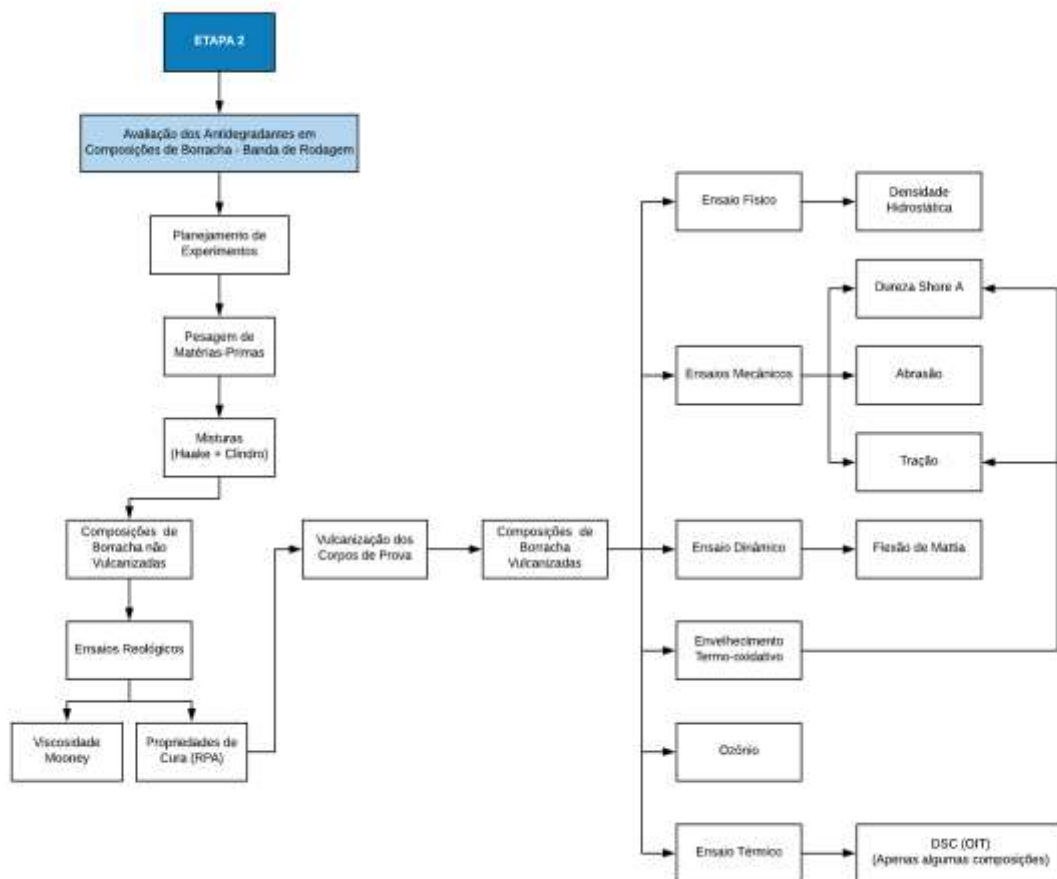


Figura 15. Fluxograma da metodologia para a Etapa 2.

#### 4.3 ETAPA 1: CARACTERIZAÇÃO DOS ADITIVOS DE PROTEÇÃO

Os aditivos de proteção estudados neste trabalho foram: duas amostras de lignina, a exemplo da Figura 16a, como antioxidante de fonte renovável (vegetal), TMQ (Figura 16b) como antioxidante de fonte fóssil e 6PPD (Figura 16c) como antioxidante/antiozonante de fonte fóssil. Tanto o TMQ quanto o 6PPD foram fornecidos e manipulados em grânulos enquanto as duas amostras de lignina, em pó. Dessa forma, as seguintes caracterizações foram realizadas, a depender da característica da amostra (função na composição de borracha, aspecto do insumo):

- Os três tipos de agentes de proteção utilizados nas composições de borracha (TMQ, ligninas e 6PPD) foram caracterizados quanto às suas propriedades térmicas;
- Os materiais a serem estudados e comparados como antioxidantes (TMQ e ligninas) foram caracterizados quanto à dispersão em matriz elastomérica;

- Caracterizações referentes à distribuição granulométrica e morfologia foram realizadas para as duas amostras de lignina utilizadas neste trabalho.



**Figura 16.** Imagens dos aditivos de proteção usados em estudo: a) Lignina como antioxidante; b) TMQ como antioxidante e; c) 6PPD como antiozonante/antioxidante.

#### 4.3.1 Ensaios Térmicos

A análise termogravimétrica (TGA) dos aditivos de proteção foi realizada com base na norma ASTM E1131-14 no equipamento *Discovery (TA Instruments)* com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , em cadinho de platina. A faixa de análise foi da temperatura de aproximadamente  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  até  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  em atmosfera inerte e, de  $800$  a  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  em atmosfera oxidante. Foram utilizados de 10 a 12 mg de amostra em pó.

As análises por calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram feitas de acordo com a norma ASTM D3418-15 no equipamento *Discovery 250 (TA Instruments)* em atmosfera de nitrogênio, na taxa de aquecimento e resfriamento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , em panelinha de alumínio não hermética. A faixa de análise foi da temperatura de aproximadamente  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  até  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Foram utilizados de 6 a 8 mg de amostra.

#### 4.3.2 Ensaios Granulométricos das Amostras de Lignina

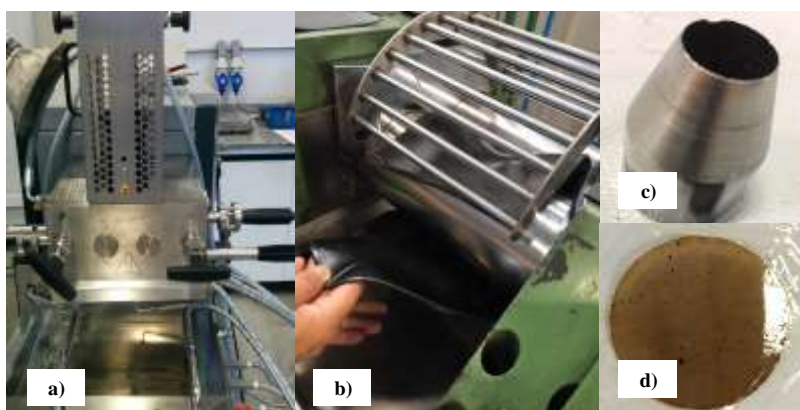
As análises de distribuição granulométrica das amostras de lignina foram realizadas em triplicata no equipamento Granulômetro a Laser CILAS 1090, método líquido (água sem uso de dispersante), tempo de ultrassom para dispersão de 60 segundos (antes das leituras).

### 4.3.3 Morfologia das Amostras de Lignina

A morfologia das amostras de lignina foi avaliada com base nas imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) nas aproximações de 1000 e 3000 vezes, Detector de Elétrons Secundários (SEI), aplicação de 15 kV de tensão, WD de 10 mm e SS de 30. Marca do Equipamento: JEOL, Modelo: JSM-6010LA.

### 4.3.4 Dispersão de Antioxidantes (TMQ e Ligninas) em Matriz Elastomérica

Quatro formulações simples de borracha (sem uso de carga de reforço) elaboradas para a avaliação da dispersão dos antioxidantes estão expostas na Tabela 1 e foram preparadas em misturador tipo Haake (Figura 17a) utilizando-se rotores tangenciais (*Banbury*) com posterior laminação em misturador aberto (Figura 17b), corte de pré-elaborado (Figura 17c) e posterior vulcanização de lâminas na temperatura de 160 °C sob pressão de 60 kgf/cm<sup>2</sup> (prensa hidráulica FKL) no tempo de aproximadamente 15 minutos ( $t_{90}$  obtido de curvas reométricas na mesma temperatura). A avaliação da dispersão dos antioxidantes em composição de borracha simples foi realizada por microscopia óptica com lente de aumento de 10 vezes (Equipamento Olympus SZX16) em corpos de prova no formato de lâmina de aproximadamente 0,3 mm de espessura (Figura 17d).



**Figura 17. Preparação das composições para avaliação de dispersão dos antioxidantes em matriz elastomérica: a) mistura em Haake; b) laminação da composição em cilindro; c) corte manual de corpos de prova pré-elaborados com faca de corte padrão e; d) corpo de prova em lâmina obtido por vulcanização de pré-elaborado.**

**Tabela 1. Composições de borracha simples (sem cargas) para avaliação de dispersão dos antioxidantes.**

Tipo	Insumos	BRANCO	LIGK	LIGKF	TMQ
		Quantidade (phr)			
Borracha	BR – Budene® 1280 <sup>(1)</sup>	25,00	25,00	25,00	25,00
	SBR – Buna® SE 1502L <sup>(2)</sup>	75,00	75,00	75,00	75,00
Ativador	Óxido de Zinco (ZnO)	2,50	2,50	2,50	2,50
	Ácido Esteárico	2,00	2,00	2,00	2,00
Aditivo de Proteção	LIGK <sup>(3)</sup>	0,00	2,00	0,00	0,00
	LIGKF <sup>(3)</sup>	0,00	0,00	2,00	0,00
	TMQ <sup>(4)</sup>	0,00	0,00	0,00	2,00
Agente de Cura	Enxofre	1,80	1,80	1,80	1,80
Acelerador	CBS <sup>(5)</sup>	1,68	1,68	1,68	1,68

(1) Borracha de 1,4-polibutadieno

(2) Borracha de copolímero estireno-butadieno.

(3) Lignina kraft de eucalipto

(4) 2,2,4-trimetil-1,2-di-hidroquinolina

(5) N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida – 100% material ativo.

As condições de processo no misturador Haake foram: temperatura inicial de 50 °C, rotação durante todo o processo de mistura de 70 rpm, fator de enchimento da câmara de 70%, ordens de adição de acordo com dados da Tabela 2 e temperatura aproximada de descarga dos compostos de 100 °C.

**Tabela 2. Detalhamento do processo de mistura em Haake (etapa única de mistura).**

Ordem de adição	Matérias-primas/Processo	Tempo acumulado, minutos
1	Borrachas	0,0
2	Ácido Esteárico + Óxido de Zinco + Agentes de Proteção (com exceção da amostra “BRANCO”)	1,0
3	CBS + Enxofre	3,0
-	Limpeza	3,5
-	Descarga/Tempo total de mistura	4,0

#### 4.4 ETAPA 2: AVALIAÇÃO DOS AGENTES DE PROTEÇÃO EM COMPOSIÇÕES DE BORRACHA

##### 4.4.1 Planejamento de Experimentos

Para a realização do estudo uma formulação base para a aplicação de banda de rodagem de pneus foi desenvolvida (Tabela 3). A partir desta formulação base, 16 composições de borracha com variações apenas do sistema de proteção foram criadas conforme o planejamento de experimentos apresentado na Tabela 4.

**Tabela 3. Formulação base – banda de rodagem de pneus.**

<b>Tipo</b>	<b>Insumos</b>	<b>Quantidade (<i>phr</i>)</b>
<b>Borracha</b>	BR – Budene <sup>®</sup> 1280 <sup>(1)</sup>	25,00
	SBR – AFPOL <sup>®</sup> 1783 <sup>(2)</sup>	103,20
<b>Ativador</b>	Óxido de Zinco (ZnO)	2,50
	Ácido Esteárico	2,00
<b>Carga</b>	Negro de Fumo N234	70,0
<b>Agente de Fluxo</b>	Resina – Unilene <sup>®</sup> A90 <sup>(3)</sup>	2,00
<b>Agente de Proteção</b>	Detalhamento na Tabela 4	
<b>Agente de Cura</b>	Enxofre	1,80
<b>Acelerador</b>	CBS <sup>(4)</sup>	1,68
	DPG <sup>(5)</sup>	1,00

(1) Borracha de 1,4-polibutadieno

(2) Borracha de copolímeroestireno-butadieno estendida em 37,5 *phr* de óleo aromático tratado.

(3) Resina hidrocarbônica – copolímero de estireno, indeno e homólogos.

(4) N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida – 100% material ativo.

(5) Difenilguanidina – 100% material ativo.



**Tabela 4. Detalhamento das composições de borracha pelo sistema de proteção utilizado.**

Composições de Borracha		Concentração de Antidegradante ( <i>phr</i> )			
Nº	Descrição	LIGK <sup>(1)</sup>	LIGKF <sup>(1)</sup>	TMQ <sup>(2)</sup>	6PPD <sup>(3)</sup>
1	SP	0,0	0,0	0,0	0,0
2	LIGK (2)	2,0	0,0	0,0	0,0
3	LIGKF (2)	0,0	2,0	0,0	0,0
4	TMQ (2)	0,0	0,0	2,0	0,0
5	6PPD (1)	0,0	0,0	0,0	1,0
6	6PPD (1,5)	0,0	0,0	0,0	1,5
7	6PPD (2)	0,0	0,0	0,0	2,0
8	6PPD (1) + LIGK (2)	2,0	0,0	0,0	1,0
9	6PPD (1,5) + LIGK (2)	2,0	0,0	0,0	1,5
10	6PPD (2) + LIGK (2)	2,0	0,0	0,0	2,0
11	6PPD (1) + LIGKF (2)	0,0	2,0	0,0	1,0
12	6PPD (1,5) + LIGKF (2)	0,0	2,0	0,0	1,5
13	6PPD (2) + LIGKF (2)	0,0	2,0	0,0	2,0
14	6PPD (1) + TMQ (2)	0,0	0,0	2,0	1,0
15	6PPD (1,5) + TMQ (2)	0,0	0,0	2,0	1,5
16	6PPD (2) + TMQ (2)	0,0	0,0	2,0	2,0

(1) Lignina kraft de eucalipto

(2) 2,2,4-trimetil-1,2-di-hidroquinolina

(3) N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilenodiamina

#### 4.4.2 Preparação das Composições de Borracha

Inicialmente as matérias-primas foram pesadas em balança semi-analítica com duas casas de precisão. A mistura dos insumos de cada composição foi realizada em duas fases:

- Fase 1: realizada em misturador interno do tipo Haake com uso de rotores tangenciais (*Banbury*). Condições: temperatura inicial de 50 °C, rotação durante todo o processo de 70 rpm, fator de enchimento de 68% e ordens de adição expostas na Tabela 5;
- Fase 2: realizada laminação da composição produzida na Fase 1 com posterior aceleração (adição de enxofre e aceleradores) em misturador aberto tipo cilindro (Marca: Copé) na temperatura de 50 °C.

**Tabela 5. Detalhamento do processo de mistura em Haake (Fase 1).**

Ordem de adição	Matérias-primas/Processo	Tempo acumulado, minutos
1	Borrachas	0,0
2	Ácido Esteárico + Óxido de Zinco + Agentes de Proteção (com exceção da amostra “SP”)	1,0
3	1/3 Negro de Fumo	2,0
4	1/3 Negro de Fumo	3,5
5	Resina Unilene® A90	5,0
6	1/3 Negro de Fumo	6,0
-	Limpeza	7,0
-	Descarga/Tempo total de mistura	9,0

#### **4.4.3 Caracterizações das Composições de Borracha não Vulcanizadas**

As composições de borracha não vulcanizadas foram caracterizadas quanto às propriedades reológicas de Viscosidade Mooney e de Cura.

##### **4.4.3.1 Ensaio Reológicos**

###### *Viscosidade Mooney*

Ensaio realizado conforme norma ASTM D 1646-17. Foi utilizado um filme de poliamida para isolar os corpos de prova da cavidade de ensaio. O corpo de prova foi vazado do composto após laminação e pré-condicionado a  $23 \pm 2$  °C por no mínimo 30 minutos. A Viscosidade Mooney foi obtida em Viscosímetro Mooney Alpha MV 2000 (*Alpha Technologies*), medida como CML 1+4 (100 °C), onde: C - indica composto de borracha; M - indica unidade Mooney; L - indica rotor utilizado grande com 38,1 mm de diâmetro (*Large*); 1 - indica o tempo de pré-aquecimento do corpo de prova (em minutos); 4 - indica o tempo no qual é medido o valor da viscosidade (em minutos) e 100 - indica a temperatura do teste (em °C).

## *Propriedades de Cura*

A avaliação das características de cura das composições de borracha foi realizada conforme a norma ASTM D 5289-17 utilizando-se um analisador tipo RPA (*Rubber Process Analyzer*) 2000 da *Alpha Technologies*. Para análise, foi utilizada a frequência de 100 cpm (ciclos por minuto), arco de + 0,5°, na temperatura de 160 °C por 15 minutos. Os parâmetros avaliados foram:  $t_{s1}$  – tempo de segurança (*scorch*) que caracteriza o início do processo de cura;  $t_{90}$  – tempo para alcance de 90% do torque da curva torque *versus* tempo; ML – torque mínimo que registra o valor mínimo de torque na curva; MH – torque máximo ou o maior valor de torque da curva reométrica e taxa máxima de cura. O corpo de prova foi vazado do composto não vulcanizado após laminação e foi pré-condicionado a  $23 \pm 2$  °C por no mínimo 60 minutos antes do ensaio.

### **4.4.4 Vulcanizações dos Corpos de Prova**

As vulcanizações das placas de 2 mm de espessura, batoques de abrasão, lâminas para análise de Tempo de Indução Oxidativa e corpos de prova para ensaio de Flexão de Mattia foram realizadas por compressão em prensa hidráulica FKL a 160 °C nos tempos de  $t_{90}$  de cura de cada amostra acrescidos de 2 minutos. Os corpos de prova para os ensaios de tração (originais e de envelhecimento em estufa) e ozônio foram obtidos a partir das placas vulcanizadas de 2 mm com uso de faca padronizada de corte e balancim para a obtenção das “gravatas” (ensaio de tração) e tesoura/estilete para obtenção de tiras de 2,5 cm de largura por 15 cm de comprimento para ensaio de ozônio.

### **4.4.5 Caracterizações das Composições de Borracha Vulcanizadas**

As composições elastoméricas foram caracterizadas quanto à: dureza, densidade hidrostática, desgaste por abrasão, resistência à tração (tensão de ruptura, alongamento na ruptura e módulo a 100% de deformação), flexão de Mattia, envelhecimento acelerado em estufa, resistência ao ozônio (estático) e tempo de indução oxidativa.

#### **4.4.5.1 Ensaio Físico**

##### *Densidade Hidrostática*

A densidade das amostras vulcanizadas foi determinada com base no método de Arquimedes, conforme norma ISO 2781-18 (Método A). Foi utilizada balança digital com precisão de 0,0001g e corpos de prova utilizados no ensaio de desgaste por abrasão. O resultado foi a média de cinco determinações.

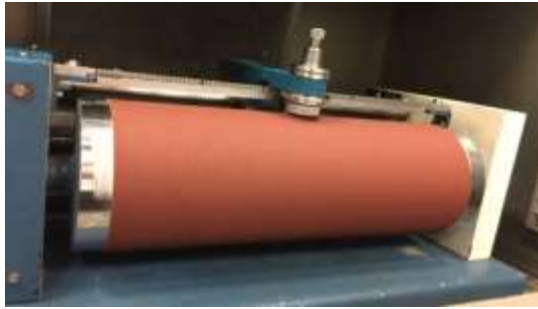
#### **4.4.5.2 Ensaio Mecânicos**

##### *Dureza Shore A*

A determinação da dureza das amostras vulcanizadas foi realizada conforme a norma ASTM D2240-15. O equipamento utilizado foi durômetro digital tipo Shore A (*Bareiss*), série 64662. A medida foi obtida com o auxílio de suporte para durômetro, com tempo de leitura em 1 segundo e utilizando-se três corpos de prova para tração empilhados totalizando a espessura aproximada de 6 mm. O resultado foi a média de cinco determinações.

##### *Abrasão*

A avaliação da resistência ao desgaste por abrasão das amostras vulcanizadas foi realizada segundo a norma ISO 4649-17 - Método A. Os corpos de prova foram moldados nas dimensões de  $16 \pm 0,2$  mm de diâmetro e espessura de 6 mm. A força aplicada sobre os corpos de prova foi de 10N com percurso de fricção de 40 metros em abrasímetro IBAMA 1 (Figura 18). Material de referência utilizado: CETEPO MRC 3-AB-1-2018a. O resultado foi a média de cinco determinações da perda de volume.



**Figura 18. Abrasímetro IBAMA 1.**

### *Tração*

A avaliação da resistência à tração das amostras vulcanizadas foi realizada conforme a norma ASTM D412-16, em Máquina Universal de Ensaios da marca EMIC (Figura 19). Foram utilizados corpos de prova do tipo C (“gravata”) de aproximadamente 2 mm de espessura e comprimento útil de 25 mm (afastamento do extensômetro). A velocidade de afastamento das garras utilizada foi de  $500 \pm 50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ . Foi reportado o módulo a 100 % de deformação além do alongamento e tensão na ruptura. O resultado foi a média de cinco determinações.



**Figura 19. Imagem do ensaio de tração de uma das amostras na máquina Universal de Ensaios EMIC.**

### **4.4.5.3 Ensaio Dinâmico**

### *Flexão de Mattia*

Ensaio utilizado para determinação de resistência de composições elastoméricas vulcanizadas flexíveis (corpo de prova em Figura 20a). A fenda inicial de cada corpo de prova foi realizada com uso de perfurador padrão de 2 mm (Figura 20b). A propagação de fendas nos corpos de prova quando submetidos a sucessivas flexões no equipamento denominado de Flexômetro de Mattia (Figura 20c) foi avaliada com base na norma ASTM D 813-14. Após registro inicial com 2.000 ciclos, a cada 1.000 ciclos de ensaio, os corpos de prova foram avaliados com auxílio de lente de aumento (7x) até fendilhamento de 500% (2 mm de fenda inicial até, no mínimo, 12 mm de fenda final). Cinco corpos de prova foram ensaiados com o reporte do valor final de ciclos e perfil de crescimento da fenda do corpo de prova mediano de cada amostra.



**Figura 20. Etapas de preparação para o ensaio de Flexão de Mattia: a) corpo de prova vulcanizado; b) entalhe padronizado na região de menor espessura do corpo de prova e; c) corpos de prova em ensaio no Flexômetro.**

#### **4.4.5.4 Envelhecimento Acelerado em Estufa**

Cinco corpos de prova de cada amostra foram submetidos ao envelhecimento acelerado na temperatura de 90 °C em uma estufa com circulação forçada de ar (Multitec) por períodos conhecidos e posteriormente foram medidas as variações das seguintes propriedades: dureza, tensão e alongamento na ruptura e módulo a 100 % de deformação. Ensaio realizado segundo

norma ASTM D573-15, com todas as amostras expostas no mesmo ambiente simultaneamente, nos seguintes períodos de tempo: 24, 70, 168 e 336 horas.

#### 4.4.5.5 Ozônio – Ensaio Estático

A duração total do ensaio de resistência das amostras elastoméricas ao ataque de ozônio foi de 70 horas, com concentração de ozônio na câmara de 25 *pphm* (*parts per hundred milion* – partes por cem milhões) e 40 °C de temperatura. Ensaio realizado conforme norma ASTM D 1149-16 – Método B (corpos de prova em tiras de 25 mm de largura, 150 mm de comprimento e 2 mm de espessura foram alongados em 20% sobre suporte de madeira, totalizando 60 mm de comprimento de região de análise – Figura 21). Câmara de ozônio: HAMPDEN. As observações de ocorrência ou não de fendas foram realizadas utilizando-se lente de aumento 7 vezes nos tempos transcorridos de ensaio de 2, 4, 6, 8, 24, 48 e 70 horas. Os corpos de prova das composições em estudo foram classificados quanto ao nível de fendilhamento – tamanho (menor ou maior que 0,5 mm) e quantidade (poucas ou muitas fendas, considerando poucas até 10 fendas) com complementação de imagens de microscopia óptica com aumento de também 7 vezes. Foram avaliados três corpos de prova para cada amostra sendo que todas foram expostas ao ozônio ao mesmo tempo visto que é permitida a variação de concentração de ozônio na câmara de  $\pm 10\%$  (22,5 a 27,5 *pphm* para a concentração utilizada).



**Figura 21. Corpos de prova alongados em 20% sobre suporte de madeira com região de análise demarcada na cor prata.**

#### 4.4.5.6 Tempo de Indução Oxidativa (OIT)

Ensaio realizado com utilização de placas de alumínio padrão sem a tampa em DSC modelo Discovery 250 (TA Instruments) com a seguinte programação: 1) isoterma de 5 minutos a 40 °C (atmosfera inerte – nitrogênio); 2) rampa de aquecimento de 40 a 170 °C na taxa de 10 °C.min<sup>-1</sup> (atmosfera inerte – nitrogênio); 3) isoterma de 5 minutos a 170 °C; 4) troca da atmosfera inerte (nitrogênio) para atmosfera oxidante (oxigênio); 5) isoterma de a 170 °C (atmosfera oxidante).

Os corpos de prova para os testes de oxidação foram retiradas das lâminas vulcanizadas de espessura aproximada de 0,3 mm das oito amostras a seguir: “SP”, “LIGK (2)”, “LIGKF (2)”, “TMQ (2)”, “6PPD (2)”, “6PPD (2) + LIGK (2)”, “6PPD (2) + LIGKF (2)” e “6PPD (2) + TMQ (2)”.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados com suas respectivas discussões estão apresentados neste capítulo e divididos em duas etapas. A primeira é referente às caracterizações dos aditivos de proteção. As caracterizações das composições elastoméricas não vulcanizadas e vulcanizadas com as variações de sistema de proteção utilizadas são expostas na segunda etapa.

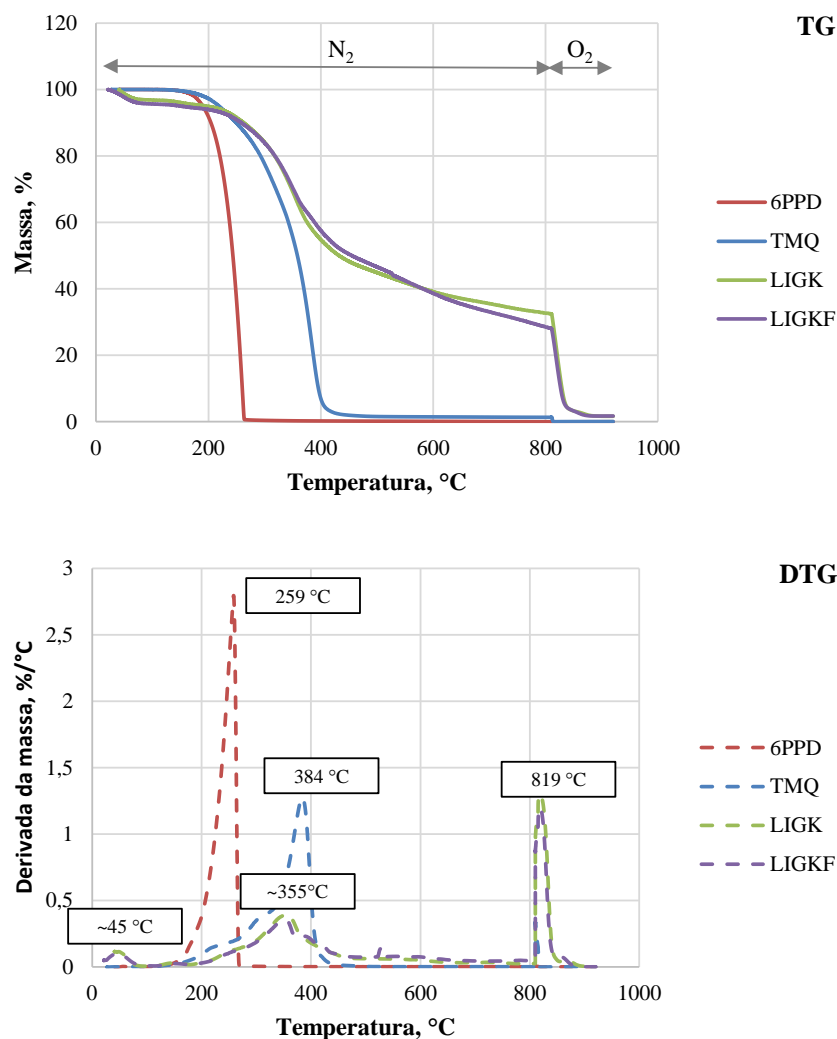
### 5.1 ETAPA1: CARACTERIZAÇÕES DOS AGENTES DE PROTEÇÃO

#### 5.1.1 Propriedades Térmicas

Os agentes de proteção foram caracterizados pelas análises de termogravimetria (TGA) e, calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Na Figura 22 são expostas as curvas de TG e DTG obtidas da análise de TGA dos quatro agentes de proteção avaliados e, na Tabela 7, os principais dados obtidos da curva TG. Baixos valores de perda de massa até a temperatura de 180 °C em atmosfera inerte foram detectadas para as amostras TMQ e 6PPD em comparação às amostras de lignina, que apresentaram em torno de 5% de perda devido, principalmente, à umidade presente nestas amostras. Os quatro agentes de proteção foram analisados na forma de pó, porém é importante destacar que as amostras de lignina, ao contrário das demais, foram já fornecidas nesta forma, o que contribui para maior absorção de umidade em estocagem devido à maior área superficial disponível.

Observa-se que os agentes de proteção 6PPD e TMQ apresentam um estágio de decomposição quando comparados às amostras de lignina que apresentam, por sua vez, dois estágios de decomposição. Também é possível verificar que as amostras de lignina apresentam maior estabilidade térmica do que as amostras 6PPD e TMQ. A temperatura onde a taxa de decomposição é máxima para a amostra 6PPD é de 259 °C (curva de DTG), sendo que para a amostra de TMQ esta temperatura é superior (384 °C). O mesmo comportamento térmico para o 6PPD foi evidenciado por Pan *et al.* (2013) ao estudar sílica funcionalizada com este material como carga de reforço em formulações com SBR.



**Figura 22. Curvas TG e DTG dos agentes de proteção.**

A amostra TMQ, ao fim da análise em atmosfera inerte, continha 1,3% da massa inicial que foi completamente oxidada com a troca de atmosfera de inerte para oxidante em 800 °C.

Nas amostras de lignina (LIGK e LIGKF) foram observadas curvas de TG e DTG similares, o que já era esperado visto que são oriundas da mesma fonte natural e apenas de lotes produtivos distintos. Para ambas as amostras foram verificados três estágios de perda de massa, sendo a segunda mais lenta cuja temperatura da DTG foi de 355 °C. Além disso, em 800 °C ao final do ensaio com atmosfera inerte, os agentes de proteção LIGK e LIGKF continham valores de 30,8 e 26,3 %, respectivamente, da massa inicial. Com a oxidação (troca de atmosfera), os valores de resíduos (cinzas) medidos foram de 1,6% para LIGK e 1,7% para LIGKF da massa inicial. Em estudo realizado por Köhnke *et al.* (2019), ligninas provenientes de diferentes tipos

de extração foram avaliadas em TGA e DSC. Os perfis térmicos obtidos se assemelham aos apresentados na Figura 22 para TGA e Figura 23 para DSC quanto a ligninas do tipo kraft.

Na Tabela 6 é apresentado um resumo das temperaturas de perdas de massa obtidas das amostras avaliadas, onde é possível verificar que as amostras de lignina, embora com detecção de umidade, possuem maior estabilidade térmica do que os outros agentes de proteção, como pode ser verificado pelas temperaturas relacionadas a 20% de perda de massa: as amostras de lignina são 25 °C superiores ao TMQ e 98 °C superiores ao 6PPD.

**Tabela 6. Dados extraídos das curvas de TG e DTG dos agentes de proteção.**

Amostra	TG					DTG		
	T <sub>20%</sub> <sup>(1)</sup> (°C)	M <sub>1</sub> <sup>(2)</sup> (%)	M <sub>2</sub> <sup>(3)</sup> (%)	M <sub>3</sub> <sup>(4)</sup> (%)	Cinzas <sup>(5)</sup> (%)	Tp1 (°C)	Tp2 (°C)	Tp3 (°C)
LIGK	318	4,7	62,9	30,8	1,6	45	355	819
LIGKF	318	5,6	66,4	26,3	1,7	45	355	819
TMQ	293	0,5	98,2	1,3	0,0	384	-	-
6PPD	220	0,3	99,7	0,0	0,0	259	-	-

(1) Temperatura, em °C, correspondente à perda de 20% de massa da amostra;

(2) Perda de massa da amostra em atmosfera inerte, em %, até 180°C relativa a voláteis/umidade;

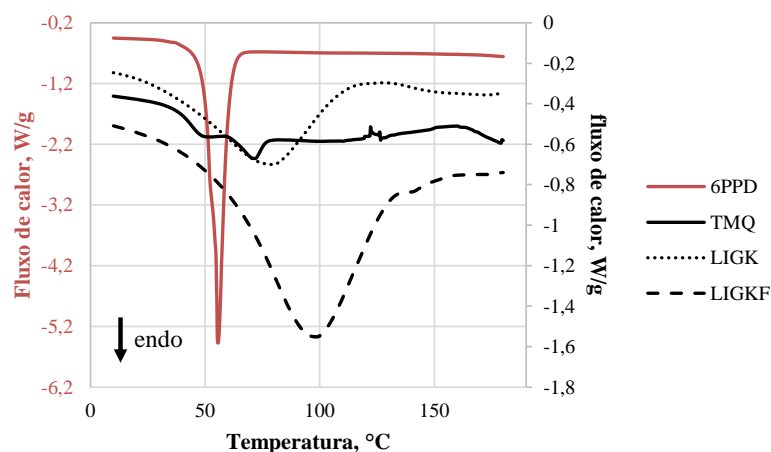
(3) Perda de massa da amostra em atmosfera inerte, em %, até 800 °C;

(4) Perda de massa da amostra em atmosfera oxidante, em %, de 800 a 900 °C;

(5) Percentual de resíduos da amostra ao final do ensaio.

Com base nos perfis de decomposição térmica dos agentes de proteção em TGA, observados na Figura 22, as avaliações térmicas dos mesmos materiais em DSC foram conduzidas até a temperatura de 180 °C para evitar degradação das amostras no interior do equipamento.

Na Figura 23 as curvas de fluxo de calor em função da temperatura para cada amostra de agente de proteção avaliada podem ser observadas. O único evento térmico detectado na faixa de temperatura de análise para o 6PPD foi um evento de primeira ordem endotérmico em 56 °C e, corresponde à fusão do material (KATAOKA, ZETTERLUND e YAMADA, 2003).



**Figura 23. Curvas DSC de primeira varredura das amostras de agentes de proteção.**

A amostra de TMQ gerou uma curva em DSC com um evento térmico de segunda ordem (temperatura de transição vítrea,  $T_g$ ) na temperatura média de 42 °C e um evento de primeira ordem endotérmico possivelmente relativo à fusão na temperatura aproximada de 71 °C. Já para cada amostra de lignina (LIGK e LIGKF), um evento endotérmico foi detectado, possivelmente atrelado à liberação de água (umidade) sendo maior a energia absorvida para a amostra com maior teor de umidade/voláteis (LIGKF) indicada na Tabela 6 em  $M_1$  (%) por análise de TGA.

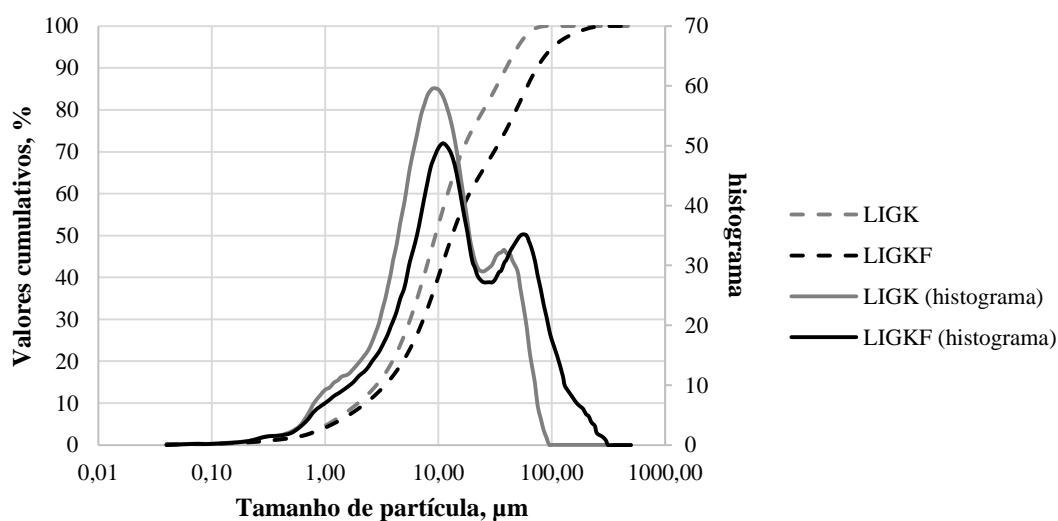
### 5.1.2 Ensaios Granulométricos das Amostras de Lignina

Na Tabela 7 são apresentados os dados médios obtidos da análise de granulometria realizada em triplicata e na Figura 24 são expostas as curvas de distribuição granulométrica para as amostras de lignina ensaiadas LIGK e LIGKF. Os perfis são similares, porém a amostra LIGKF apresentou tamanhos de partículas maiores que a amostra LIGK.

**Tabela 7. Resultados de ensaio granulométrico das amostras de lignina.**

Amostra	Tamanho de Partícula (diâmetro, $\mu\text{m}$ )			
	$\text{Ø}10^{(1)}$	$\text{Ø}50^{(2)}$	$\text{Ø}90^{(3)}$	$\text{Ø}_m^{(4)}$
LIGK	1,74	8,38	31,51	12,61
LIGKF	2,28	13,09	72,51	28,10

- (1) 10% da amostra, em volume, apresenta tamanho de partícula (diâmetro) menor ou igual ao valor indicado;  
 (2) 50% da amostra, em volume, apresenta tamanho de partícula (diâmetro) menor ou igual ao valor indicado;  
 (3) 90% da amostra, em volume, apresenta tamanho de partícula (diâmetro) menor ou igual ao valor indicado;  
 (4) Tamanho médio das partículas (diâmetro) com base no volume passante.



**Figura 24. Distribuições granulométricas das amostras LIGK e LIGKF.**

### 5.1.3 Morfologia das Amostras de Lignina

Na Figura 25 são mostradas as micrografias obtidas por MEV das amostras de lignina na forma de pó em duas ampliações: 1000 e 3000 vezes. É possível visualizar a morfologia das amostras de lignina LIGK e LIGKF, onde verifica-se que em comparação, as partículas da amostra LIGKF apresentam maior aglomeração de formato globular e as partículas da amostra LIGK apresentam uma morfologia mais planar. Em estudo com uso de lignina do tipo kraft em matriz polimérica (termoplástico) para produção de filamentos de impressão 3D (GKARTZOU, KOUMOULOS e CHARITIDIS, 2016), imagens de lignina em MEV foram obtidas e se assemelham às registradas neste trabalho.

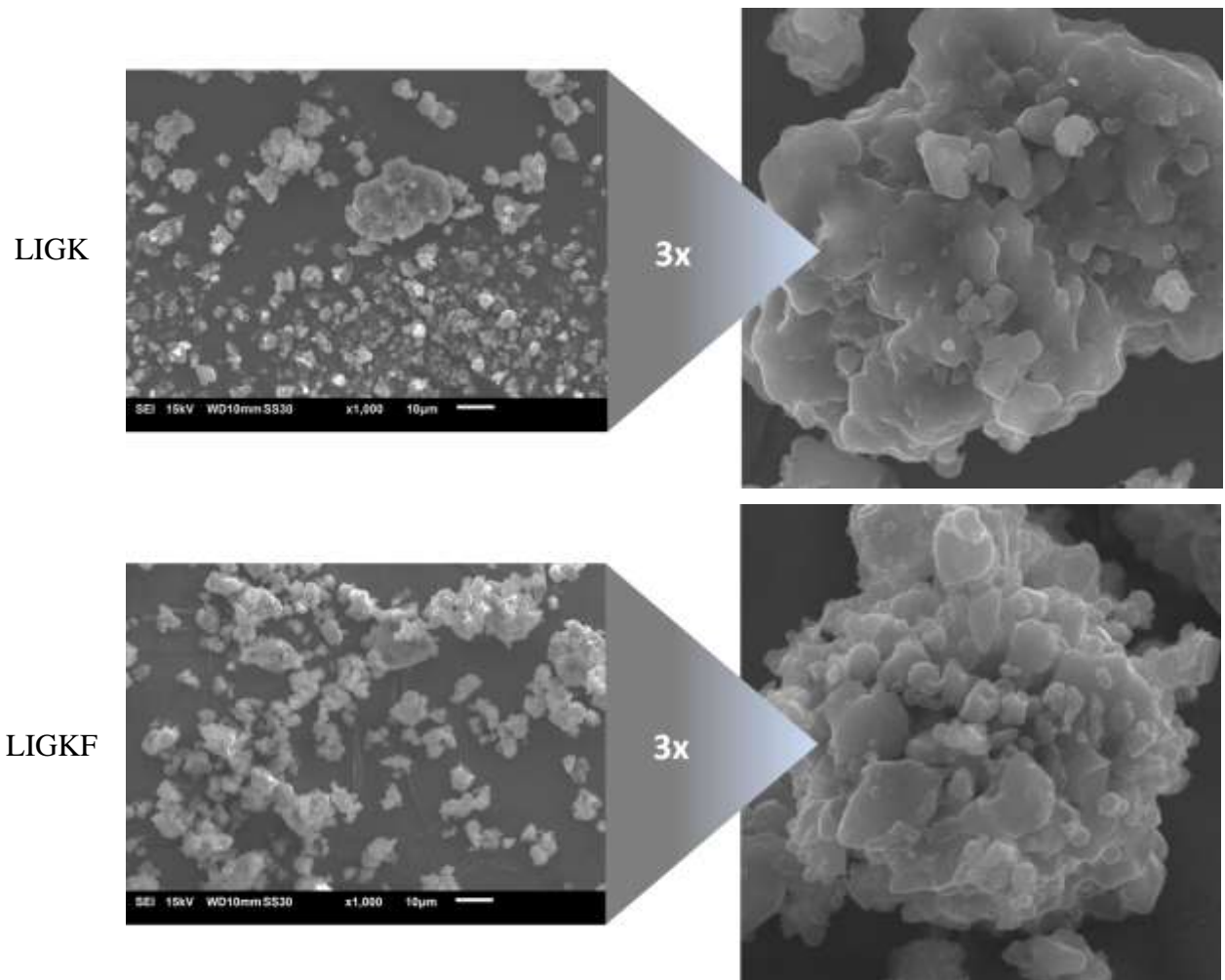
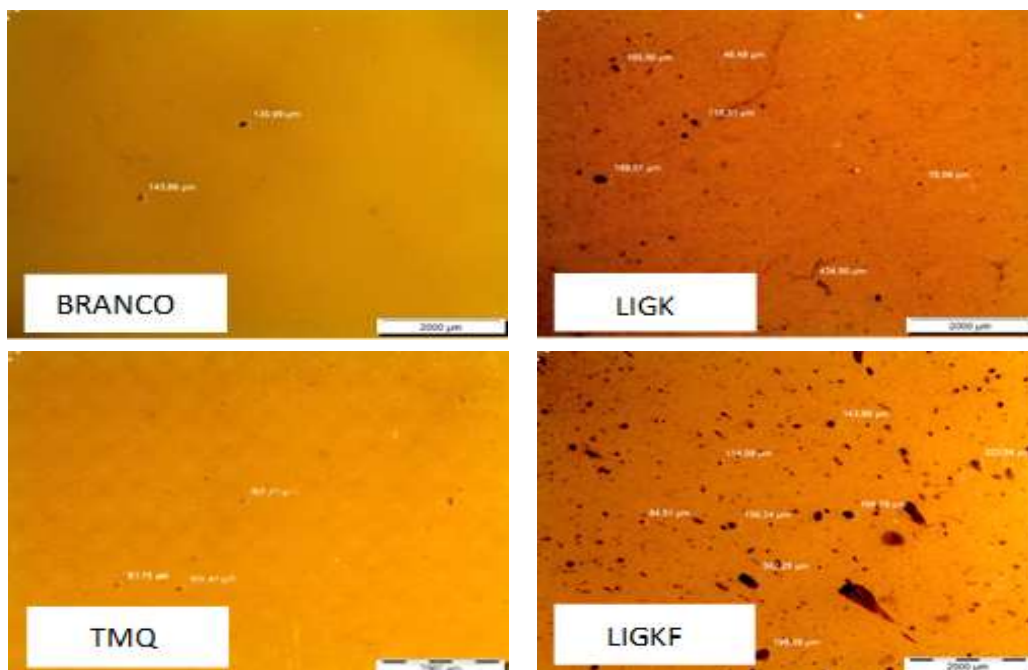


Figura 25. Imagens em MEV de partículas das amostras LIGK e LIGKF, ampliações de 1000x e 3000x.

#### 5.1.4 Dispersão de TMQ e Ligninas em Matriz Elastomérica

As dispersões das três amostras (ligninas “LIGK” e “LIGKF” e, “TMQ”) foram avaliadas em uma matriz elastomérica de composição simples e reticulada (sem carga e outros aditivos), distinta da formulação desenvolvida e utilizada para a aplicação de banda de rodagem de pneus, para possibilitar a avaliação da dispersão.

A amostra elastomérica de composição simples denominada como “BRANCO” não possui antioxidante em sua composição. As demais amostras foram nomeadas de acordo com o tipo de antioxidante presente em 2 *phr*: “LIGK”, “LIGKF” e “TMQ”. Micrografias oriundas de análise em microscópio óptico com lente de aumento de 10x destas quatro amostras em estudo nesta etapa são mostradas na Figura 26.



**Figura 26. Micrografias de composição de borracha simples sem antioxidante (“BRANCO”) e com os tipos de antioxidantes em avaliação (“LIGK”, “LIGKF” e “TMQ”) obtidas por microscopia óptica - ampliação de 10x.**

Observa-se na amostra nomeada “BRANCO” a presença de pequenos pontos escuros, indicando má dispersão, e que não são provenientes de antioxidante devido à inexistência deste tipo de matéria-prima na composição. Possivelmente, tais pontos pretos estão relacionados aos constituintes do sistema de cura.

Não são visíveis pontos de má dispersão na amostra nomeada “TMQ” que excedam os já visualizados na amostra “BRANCO”. De acordo com informações técnicas do antioxidante TMQ (CHEMBK, 2020), o material possui ponto de fusão na faixa de 72 a 94 °C, corroborando com a temperatura de 71°C obtida em análise térmica por DSC, sendo tais temperaturas alcançadas e excedidas durante o processamento da composição e vulcanização do corpo prova. Dessa forma, todo antioxidante se distribui na matriz de borracha.

Partículas de lignina com distribuição heterogênea foram observadas nas imagens das amostras vulcanizadas “LIGK” e “LIGKF”, indicando que este tipo de material não possui o mesmo comportamento térmico que o antioxidante TMQ. Um tom mais escuro de castanho foi observado na matriz elastomérica da amostra “LIGK” em conjunto com partículas de lignina em menor tamanho, quando estes mesmos fatores são comparados com a amostra “LIGKF”. Cabe ressaltar que a maior irregularidade de dispersão da lignina é observada na amostra

LIGKF, provavelmente pela sua morfologia de maior aglomeração globular observada na micrografia da Figura 25 e, pelos maiores tamanhos de partículas observados na distribuição granulométrica (Tabela 7). Segundo Chau *et al.* (2016), partículas de diferentes tipos lignina foram observadas na fratura frágil de compostos elastoméricos de NBR/lignina (análise em MEV), reforçando o comportamento térmico das ligninas observado neste estudo.

## 5.2 ETAPA 2: AVALIAÇÃO DOS AGENTES DE PROTEÇÃO EM COMPOSIÇÕES DE BORRACHA

### 5.2.1 Elaboração das Composições

Todas as composições de borracha, três de cada formulação, foram elaboradas em duas fases: uma em misturador fechado (Haake) e outra em misturador aberto (cilindro). O perfil de torque em função do tempo das misturas na primeira fase pode ser observado na Figura 27.

No Haake, o processo teve início com a incorporação das borrachas à câmara de mistura (1) seguida pelas seguintes incorporações, conforme detalhado na metodologia: (2) ativadores e agentes de proteção (quando aplicados), (3) 1/3 de carga, (4) 1/3 de carga, (5) auxiliar de processo e, (6) 1/3 de carga. É notório que as adições de carga no misturador promovem aumentos de torque, ou seja, necessidade de maior força aplicada aos rotores para que os mesmos rotacionassem na velocidade selecionada, o que é esperado uma vez que a carga adicionada à matriz polimérica é uma carga reforçante.

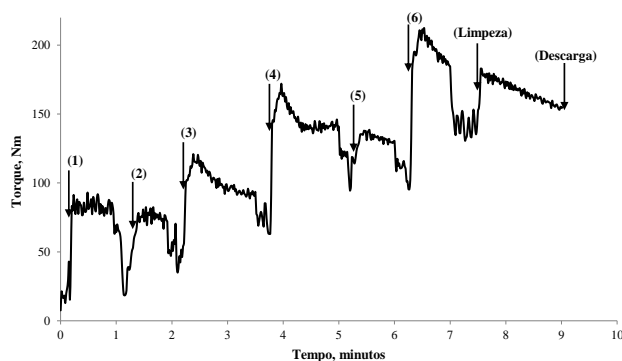


Figura 27. Perfil de torque em função do tempo de processamento das misturas em Haake.



A temperatura média das três misturas de borracha produzidas para cada formulação (amostra), ao final do processo em Haake, é mostrada na Tabela 8. Ao final de aproximadamente nove minutos de processamento em misturador fechado (primeira fase), cada composição foi descarregada do equipamento (Figura 28), tempo este em que o torque diminuiu e estabilizou, indicando a conclusão da mistura. As três misturas de cada formulação foram posteriormente unidas e aceleradas em cilindro (segunda fase).

**Tabela 8. Temperatura de cada composição de borracha na descarga da primeira fase de mistura.**

Amostra	Temperatura de descarga, °C
SP	140
LIGK (2)	144
LIGKF (2)	140
TMQ (2)	142
6PPD (1)	140
6PPD (1,5)	140
6PPD (2)	140
6PPD (1) + LIGK (2)	140
6PPD (1,5) + LIGK (2)	142
6PPD (2) + LIGK (2)	139
6PPD (1) + LIGKF (2)	140
6PPD (1,5) + LIGKF (2)	139
6PPD (2) + LIGKF (2)	136
6PPD (1) + TMQ (2)	138
6PPD (1,5) + TMQ (2)	138
6PPD (2) + TMQ (2)	138



**Figura 28. Descarregamento de uma composição de borracha após primeira fase de mistura em Haake.**

Os valores de temperatura das composições ao final da primeira fase de mistura (Tabela 9) bem como os perfis de torque em função do tempo de mistura em Haake (Figura 26) indicam homogeneidade neste processo, o que é de suma importância em estudos comparativos de formulações, como este que, ainda envolve pequenas diferenças composicionais entre as amostras (apenas quanto aos agentes de proteção).

## **5.2.2 Caracterização dos Compostos não Vulcanizados**

Com as duas fases de mistura das composições de borracha concluídas, as caracterizações das amostras ainda não vulcanizadas foram realizadas: viscosidade Mooney e propriedades de cura.

### **5.2.2.1 Viscosidade Mooney**

Entre os testes mais utilizados na indústria da borracha para avaliar a processabilidade das composições encontra-se a viscosidade Mooney, no entanto, a taxa de cisalhamento utilizada é baixa sendo este teste não apropriado para verificar a viscosidade da composição a altas taxas de cisalhamento. Este teste é realizado através de um viscosímetro de disco cisalhante e determina a viscosidade do elastômero puro e/ou da composição não vulcanizada, em função da resistência ao cisalhamento. A viscosidade de um composto de borracha depende da estrutura e do peso molecular do elastômero e dos constituintes não borracha que podem estar presentes. Quanto maior a viscosidade Mooney, menor será a fluidez da composição, o que influencia em todas as etapas de processamento desde a mistura até a vulcanização ou cura (ROCHA, 2003; VANDERBILT, 2010).

Na Figura 29 as viscosidades Mooney das composições de borracha estudadas, não vulcanizadas, são mostradas em formato de gráfico de barras. Observa-se que, em comparação à amostra sem agente protetivo (“SP”), a utilização de 2 *phr* de TMQ ou 6PPD (composições “TMQ (2)” e “6PPD (2)”, respectivamente) nas composições gerou similar e pequena diminuição de viscosidade. O aumento no teor de 6PPD na maior parte das composições, quando utilizado como único agente de proteção ou em combinação com outro (TMQ ou

lignina), influenciou diretamente na redução de viscosidade Mooney sendo que, nas combinações de 6PPD com LIGKF ou TMQ a viscosidade foi mantida com o aumento de 1,5 para 2,0 *phr* de 6PPD. As amostras onde lignina é utilizada como único ou um dos agentes protetivos apresentaram as maiores viscosidades em comparação às amostras com outros agentes de proteção. De acordo com Moresco (2013), com base em parâmetro de produção de uma empresa do setor, a viscosidade Mooney para extrusão de bandas de rodagem deve ser inferior a 80 unidades de viscosidade Mooney (80 UML1 + 4 (100 °C)), logo, todas as composições estudadas atendem ao requisito para este tipo de aplicação.

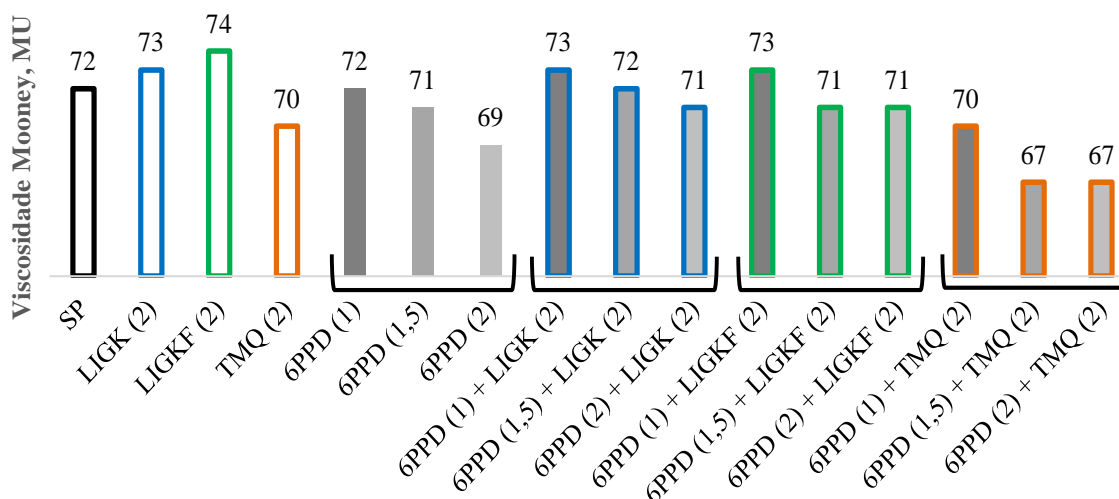


Figura 29. Viscosidade Mooney das composições de borracha.

### 5.2.2.2 Propriedades de Cura

Os resultados das propriedades de cura das composições de borracha na temperatura de 160 °C são mostrados na Tabela 9. O torque mínimo (ML) está relacionado à viscosidade da composição de borracha antes da vulcanização enquanto o torque máximo (MH) está relacionado à rigidez do material vulcanizado (COSTA *et al.*, 2014; MORESCO *et al.*, 2016).

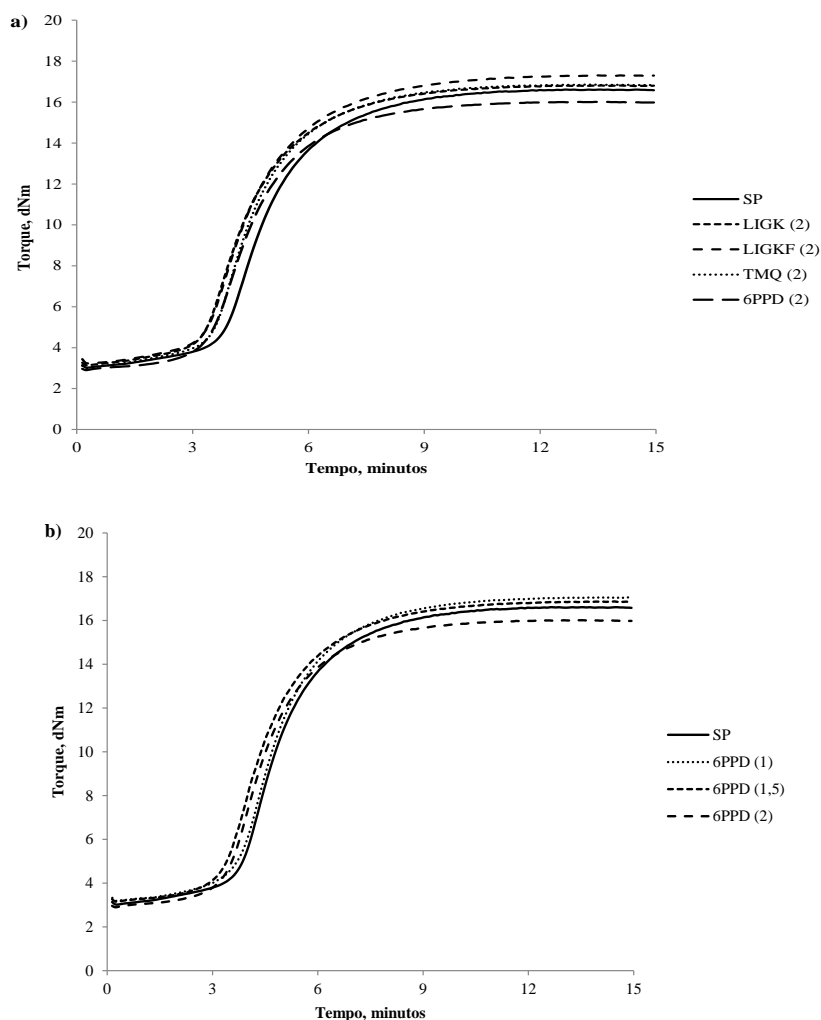
Em estudo realizado por Meghea e Giurginca (2001), apenas pequenas variações nas propriedades de cura entre composições de borracha com diferentes sistemas de proteção são esperadas. Os valores de torque mínimo encontrados corroboraram com os valores de viscosidade Mooney: i) as composições de borracha com menor torque mínimo foram “6PPD

(1,5) + TMQ (2)” e “6PPD (2) + TMQ (2)” e; ii) o aumento no teor de 6PPD nas formulações ocasionou uma diminuição de ML. Mesmo que pouco significativo, as ligninas promoveram maior aumento de rigidez aos compostos quando em comparação aos demais agentes de proteção em avaliação neste estudo.

**Tabela 9. Propriedades de cura das composições de borracha avaliadas a 160 °C.**

Amostra	Torque Mínimo (ML), dN.m	Torque Máximo (MH), dN.m	Delta Torque (MH-ML), dN.m	Tempo de <i>scorch</i> – $t_{s1}$ , min	Tempo ótimo de cura – $t_{90}$ , min	Taxa de cura máxima, dN.m/min
SP	3,02	16,62	13,60	3,33	4,75	7,30
LIGK (2)	3,14	16,81	13,67	2,98	4,28	6,88
LIGKF (2)	3,23	17,31	14,08	3,01	4,36	7,10
TMQ (2)	3,00	16,85	13,85	3,03	4,42	6,92
6PPD (1)	3,18	17,06	13,88	3,19	4,71	7,25
6PPD (1,5)	3,15	16,87	13,72	3,01	4,38	7,05
6PPD (2)	2,90	16,01	13,11	3,08	4,39	6,81
6PPD (1) + LIGK (2)	3,20	16,77	13,57	2,90	4,30	7,00
6PPD (1,5) + LIGK (2)	3,16	16,35	13,19	2,93	4,19	6,74
6PPD (2) + LIGK (2)	3,14	16,06	12,92	2,86	4,06	6,73
6PPD (1) + LIGKF (2)	3,19	16,74	13,55	3,16	4,48	7,16
6PPD (1,5) + LIGKF (2)	3,12	16,37	13,25	3,27	4,58	7,35
6PPD (2) + LIGKF (2)	3,08	16,12	13,04	3,18	4,42	7,04
6PPD (1) + TMQ (2)	2,91	16,19	13,28	3,05	4,32	6,80
6PPD (1,5) + TMQ (2)	2,89	15,70	12,81	3,06	4,37	6,74
6PPD (2) + TMQ (2)	2,86	15,76	12,90	3,01	4,35	6,68

Todos os agentes de proteção diminuíram o tempo de segurança (tempo de *scorch* –  $t_{s1}$ ) e o tempo ótimo de cura ( $t_{90}$ ) da composição de borracha utilizada, verificação possível quando as amostras com agentes protetivos são comparadas à amostra “SP”. Na Figura 30 as curvas reométricas das composições são mostradas e agrupadas de diferentes formas. A amostra de lignina LIGKF, incorporada nas composições, gerou curvas reométricas com tempos superiores de segurança e ótimo de cura quando comparada à amostra de lignina LIGK, o que pode estar atrelado ao seu menor pH (maior acidez). De acordo com Ciullo e Hewitt (1999), retardadores de vulcanização que tem a finalidade de diminuir a cinética de cura, com aumento nos tempos de segurança e ótimo de cura, são de característica ácida (pH menor que 7) e interferem na atividade dos aceleradores. Ainda, para complementação, segundo Vanderbilt (2010), materiais de característica ácida podem retardar a velocidade de cura.



**Figura 30. Curvas reométricas dos compostos vulcanizados.**

As características de cura foram semelhantes para todos os vulcanizados, o que possibilita a substituição de TMQ por lignina considerando esta avaliação para o tipo de composição de borracha estudado. As composições de borracha já vulcanizadas a 160 °C nas condições de tempo descritas na metodologia, a depender do tipo de corpo de prova, foram caracterizadas quanto a propriedades originais (sem envelhecimento) e propriedades após exposição ao ozônio e exposição termo-oxidativa, bem como com relação ao tempo de indução oxidativa por DSC.

## 5.2.3 Caracterização dos Compostos Vulcanizados

### 5.2.3.1 Propriedades Físicas e Mecânicas

Na Tabela 10 os resultados dos ensaios de densidade hidrostática e abrasão, em média com seus respectivos desvios-padrões, das amostras elastoméricas são mostrados.

**Tabela 10. Resultados das caracterizações de densidade e abrasão das amostras originais (não envelhecidas).**

Amostra	Densidade Hidrostática, g/cm <sup>3</sup>		Desgaste por Abrasão, mm <sup>3</sup>	
	Média	Desvio-Padrão	Média	Desvio-Padrão
SP	1,1470	± 0,0004	76,13	± 2,91
LIGK (2)	1,1484	± 0,0008	79,86	± 1,17
LIGKF (2)	1,1475	± 0,0008	73,12	± 2,75
TMQ (2)	1,1466	± 0,0005	72,60	± 2,58
6PPD (1)	1,1455	± 0,0012	67,19	± 0,62
6PPD (1,5)	1,1433	± 0,0006	74,16	± 3,51
6PPD (2)	1,1433	± 0,0005	68,69	± 2,49
6PPD (1) + LIGK (2)	1,1478	± 0,0004	82,17	± 0,45
6PPD (1,5) + LIGK (2)	1,1477	± 0,0006	80,34	± 2,09
6PPD (2) + LIGK (2)	1,1473	± 0,0006	77,99	± 1,74
6PPD (1) + LIGKF (2)	1,1477	± 0,0006	75,07	± 2,73
6PPD (1,5) + LIGKF (2)	1,1468	± 0,0006	74,31	± 0,96
6PPD (2) + LIGKF (2)	1,1461	± 0,0005	74,82	± 0,51
6PPD (1) + TMQ (2)	1,1442	± 0,0011	74,81	± 2,86
6PPD (1,5) + TMQ (2)	1,1440	± 0,0014	68,94	± 2,75
6PPD (2) + TMQ (2)	1,1445	± 0,0011	77,49	± 6,95

Com base nos valores apresentados, algumas considerações podem ser realizadas:

- Densidade Hidrostática: as composições elastoméricas possuem densidades similares, o que já era esperado visto que a variação entre as amostras é apenas no sistema de proteção que, por sua vez, corresponde a um pequeno teor de material na formulação;
- Desgaste por Abrasão: a resistência à abrasão pode ser definida como a resistência à fricção em uso, o que é de extrema importância para bandas de rodagem uma vez que quanto menor o desgaste (maior resistência), maior é a vida útil do pneu. Os valores de desgaste por abrasão são similares entre as amostras avaliadas. Em comparação à amostra “SP” (sem agente de proteção) e considerando os desvios-padrões, as demais amostras são muito similares, com sutil indicativo da amostra de lignina LIGK gerar pequeno aumento no desgaste da composição elastomérica onde ela foi incorporada, sendo único agente protetivo ou em combinação com 6PPD.

Na Tabela 11 os resultados das amostras elastoméricas, em média com seus respectivos desvios-padrões, dos ensaios de dureza Shore A são mostrados.

**Tabela 11. Resultados da caracterização de dureza das amostras originais (não envelhecidas).**

Amostra	Dureza Shore A, Pontos	
	Média	Desvio-Padrão
SP	63,2	± 0,2
LIGK (2)	65,7	± 0,7
LIGKF (2)	66,6	± 0,2
TMQ (2)	64,2	± 0,1
6PPD (1)	63,8	± 0,3
6PPD (1,5)	64,4	± 0,7
6PPD (2)	63,6	± 0,2
6PPD (1) + LIGK (2)	65,3	± 0,7
6PPD (1,5) + LIGK (2)	65,6	± 0,1
6PPD (2) + LIGK (2)	64,7	± 0,8
6PPD (1) + LIGKF (2)	66,5	± 0,1
6PPD (1,5) + LIGKF (2)	65,1	± 0,2
6PPD (2) + LIGKF (2)	65,2	± 0,2
6PPD (1) + TMQ (2)	64,0	± 0,5
6PPD (1,5) + TMQ (2)	62,5	± 0,2
6PPD (2) + TMQ (2)	62,9	± 0,2



Com base nos valores apresentados, algumas considerações podem ser realizadas:

- Dureza Shore A: a dureza é a resistência do material à indentação com indicação de um número com base na escala de medição utilizada, no caso Shore A, e é uma propriedade frequentemente utilizada em especificações de borracha. Considerando o valor médio de dureza com o desvio-padrão de cada amostra observa-se que todas as amostras, com exceção de “6PPD (1,5) + TMQ (2)” e “6PPD (2) + TMQ (2)”, possuem dureza superior à amostra sem agente de proteção “SP”. Considerando os agentes protetivos adicionados à composição isoladamente em 2 *phr* (não combinados), a lignina (LIGK ou LIGKF) confere maior dureza ao composto que TMQ e 6PPD.

Na Tabela 12 os resultados das amostras elastoméricas, em média com seus respectivos desvios-padrões, dos ensaios de tração são mostrados.

**Tabela 12. Resultados do ensaio de tração das amostras originais (não envelhecidas).**

Amostra	Tensão na Ruptura, MPa		Alongamento na Ruptura, %		Módulo a 100%, MPa	
	Média	Desvio-Padrão	Média	Desvio-Padrão	Média	Desvio-Padrão
SP	21,70	± 3,32	442	± 32	2,17	± 0,06
LIGK (2)	25,29	± 1,12	467	± 20	3,01	± 0,08
LIGKF (2)	25,63	± 2,14	473	± 28	3,20	± 0,04
TMQ (2)	24,88	± 1,24	470	± 21	2,92	± 0,06
6PPD (1)	17,80	± 0,33	438	± 13	2,22	± 0,06
6PPD (1,5)	18,89	± 0,85	440	± 10	2,29	± 0,14
6PPD (2)	24,51	± 0,31	466	± 11	2,80	± 0,15
6PPD (1) + LIGK (2)	24,99	± 0,27	470	± 8	3,10	± 0,12
6PPD (1,5) + LIGK (2)	27,25	± 1,54	494	± 32	3,04	± 0,10
6PPD (2) + LIGK (2)	24,64	± 1,72	465	± 29	2,94	± 0,12
6PPD (1) + LIGKF (2)	24,81	± 1,77	443	± 26	3,07	± 0,12
6PPD (1,5) + LIGKF (2)	22,68	± 1,38	439	± 28	2,90	± 0,14
6PPD (2) + LIGKF (2)	27,17	± 2,36	500	± 35	3,02	± 0,07
6PPD (1) + TMQ (2)	25,54	± 1,77	475	± 27	2,80	± 0,12
6PPD (1,5) + TMQ (2)	24,61	± 1,15	483	± 19	2,58	± 0,08
6PPD (2) + TMQ (2)	25,73	± 0,59	519	± 15	2,57	± 0,08

- Tensão na Ruptura: em média e, considerando o desvio-padrão, o uso de 1 *phr* ou 1,5 *phr* de 6PPD como único agente protetivo na composição de borracha em estudo ocasionou diminuição na tensão de ruptura frente à amostra sem agente de proteção “SP”. Para as demais amostras, com maiores teores de agente(s) protetivo(s), alterações significativas de tensão de ruptura não foram observadas em comparação à amostra “SP”, como também pode ser observado na Figura 31a. O valor mais alto desta propriedade para as amostras com lignina indica boa dispersão atingida deste insumo na borracha;
- Alongamento na Ruptura: considerando a média de cada amostra juntamente com os respectivos valores de desvios-padrões, as amostras não têm diferença significativa entre si quanto a esta propriedade;
- Módulo a 100% de deformação: é a razão entre a tensão e a deformação (100% de alongamento) e pode ser relacionado à rigidez ou resistência à extensão do elastômero. A inserção de 2 *phr* ou mais de agentes de proteção aos compostos promoveu incremento de rigidez das amostras vulcanizadas, observado pelo aumento do módulo (Figura 31b).

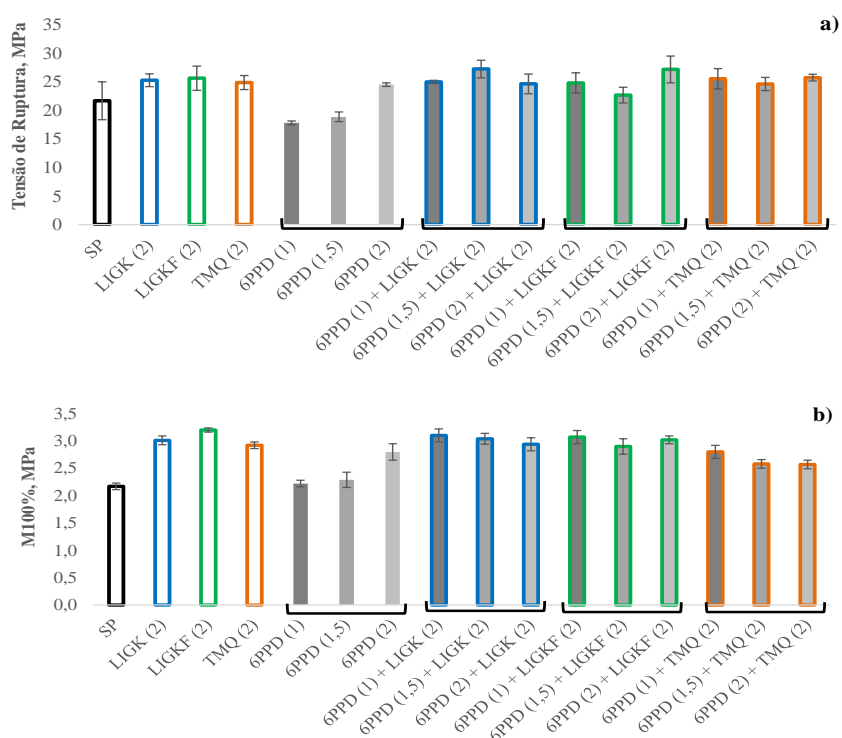


Figura 31. Resultados de tensão na ruptura e módulo a 100% de deformação das amostras vulcanizadas.

As pequenas variações nas propriedades de densidade, desgaste por abrasão, dureza, tensão e alongamento na ruptura e, módulo a 100% entre as amostras vulcanizadas é uma indicação positiva que confirma a possibilidade de substituir o TMQ por lignina no tipo de composição elastomérica para banda de rodagem avaliada neste trabalho.

### **5.2.3.2 Propriedade Dinâmica de Flexão de Mattia**

A resistência dos produtos de borracha à flexão sob esforço dinâmico está relacionada a condições de uso e à tendência em iniciação e/ou propagação de fendas. O crescimento destas fendas sob repetidas deformações pode levar a falhas catastróficas do artefato. As fraturas por fadiga em elastômeros têm origem em falhas minuciosas onde existem concentrações de tensões. Existem duas causas distintas para a formação de fendas em elastômeros: cisão das cadeias elastoméricas por ataque de ozônio e ruptura mecânico-oxidativa. Os efeitos destas causas podem ser reduzidos pelo desenvolvimento de artefatos com formulações que promovam maior resistência à fadiga e maior tempo de vida útil ou maior durabilidade em condições severas de operação. Os pneus estão sujeitos a repetidas flexões, as quais podem gerar uma falha de forma gradual. Vários testes padronizados têm sido criados e utilizados para testar os elastômeros. Um destes ensaios é a Flexão de Mattia para determinar o início de fendilhamento ou crescimento de um entalhe com dimensões padronizadas sob repetidas dobras e extensões em corpos de prova padrões, maximizando a tensão na área de análise (HUNTINK, 2003; VANDERBILT, 2010).

O ensaio realizado no Flexômetro de Mattia neste trabalho foi o de avaliação de crescimento de fenda/entalhe. O número mediano de ciclos necessário para o crescimento de 500% do entalhe (2 mm a 12 mm) foi determinado após avaliações de cinco corpos de prova para cada amostra realizadas a cada 1.000 ciclos com uso de lupa de aumento de 7x e paquímetro, sendo os resultados mostrados na Tabela 13. Os perfis medianos do crescimento das trincas podem ser visualizados nas Figuras 32 e 33.

A presença dos agentes protetivos na composição, em comparação à amostra “SP”, diminuiu a velocidade de crescimento do entalhe, ou seja, um número maior de ciclos foi necessário para que o tamanho do entalhe aumentasse em 500% do seu comprimento inicial. Para a maioria das amostras com uso da combinação de 6PPD com outro agente de proteção

(TMQ ou lignina), o número de ciclos necessários para o crescimento estipulado de 500% do entalhe foi maior que o obtido nas amostras com uso de cada um dos agentes de proteção isoladamente (Tabela 13).

**Tabela 13. Resultados do ensaio de Flexão de Mattia – ciclos para crescimento de 500% da fenda.**

Amostra	Ciclos
SP	9.000
LIGK (2)	15.000
LIGKF (2)	16.000
TMQ (2)	14.000
6PPD (1)	10.000
6PPD (1,5)	15.000
6PPD (2)	15.000
6PPD (1) + LIGK (2)	16.000
6PPD (1,5) + LIGK (2)	20.000
6PPD (2) + LIGK (2)	15.000
6PPD (1) + LIGKF (2)	15.000
6PPD (1,5) + LIGKF (2)	16.000
6PPD (2) + LIGKF (2)	19.000
6PPD (1) + TMQ (2)	20.000
6PPD (1,5) + TMQ (2)	17.000
6PPD (2) + TMQ (2)	19.000

Quando cada amostra com agente de proteção no teor de 2 *phr* é avaliada em número de ciclos necessários para 500% de crescimento do entalhe padrão, observa-se pelos dados da Tabela 13 que a amostra de lignina LIGKF proporcionou ao elastômero maior resistência ao crescimento da fenda (maior número de ciclos) e, em oposição, o TMQ com o pior desempenho. Já ao avaliarmos as curvas de crescimento da fenda/entalhe em função do número de ciclos (Figura 32a), a menor taxa de crescimento está relacionada à amostra “LIGKF”, devido à menos inclinação da curva em relação ao eixo das abcissas (ciclos) e a amostra elastomérica que permite a manutenção do entalhe sem crescimento por mais ciclos é a “6PPD (2)”. Ainda, foi possível observar que tanto o TMQ quanto o 6PPD retardaram o início do crescimento da fenda, o que não ocorreu com o uso das ligninas. Em um antigo estudo realizado com adição de diferentes teores de lignina (do tipo lignossulfonato, obtida pelo método de extração sulfito) em uma composição de borracha natural (KUMARAN e SADHAN, 1978), foi observada

melhoria significativa na resistência ao crescimento de fenda já com baixo teor do aditivo (5 *phr*).

Ao avaliarmos as amostras elastoméricas com uso de apenas 6PPD como agente de proteção na composição nos diferentes teores, através dos dados apresentados na Tabela 13 e dos perfis de crescimento dos entalhes (Figura 32b), pode-se inferir que o uso de 1 *phr* de 6PPD praticamente não promove melhoria nesta propriedade em relação à amostra sem protetivo e que as amostras com uso de 1,5 ou 2 *phr* de 6PPD apresentaram comportamentos similares e superiores à amostra com 1,0 *phr*.

Com base nos perfis de crescimento de fenda apresentados na Figura 33 e nos valores de ciclos mostrados na Tabela 13, as amostras com os melhores desempenhos quanto à resistência ao fendilhamento sob esforços dinâmicos foram “6PPD (1,5) + LIGK (2)” e “6PPD (1) + TMQ (2)”.

Em estudo realizado por Nilmini e Surej (2019), o número de ciclos necessários para o crescimento total da trinca para as amostras vulcanizadas com apenas lignina como agente protetivo foi muito baixo em comparação às vulcanizadas com 6PPD ou com uso da combinação 6PPD + lignina. Em oposição, neste estudo, o número de ciclos para a ocorrência do crescimento total da fenda (500%) foi similar entre as amostras vulcanizadas com apenas um agente de proteção: lignina, 6PPD ou ainda, TMQ (ambos em 2 *phr*). No entanto, verificou-se que as amostras com apenas lignina como agente de proteção apresentaram início do crescimento da fenda já nos primeiros ciclos e uma velocidade de crescimento menor em comparação à amostra vulcanizada com apenas 6PPD no teor de 2,0 *phr*.

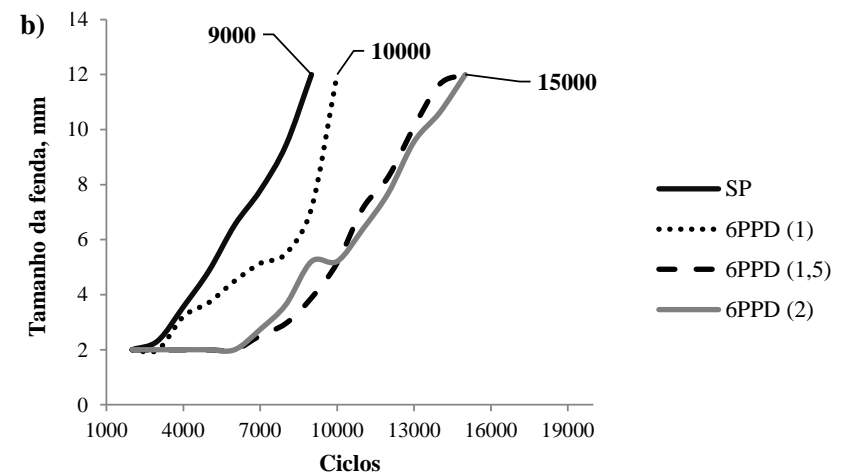
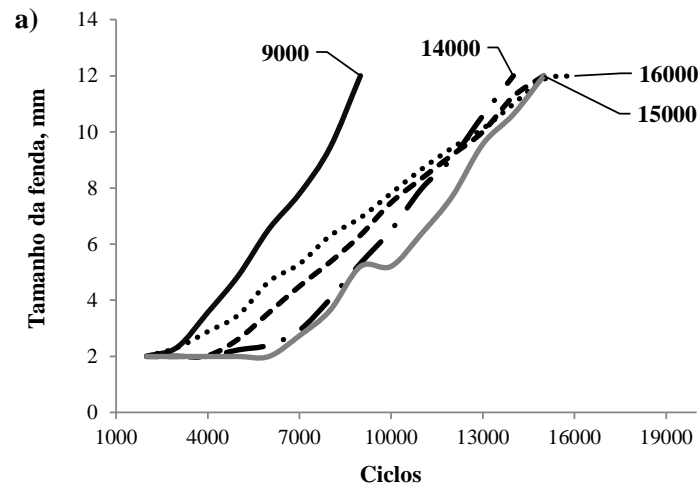


Figura 32. Perfis de crescimento da fenda/entalhe em ensaio de Flexão de Mattia: a) comparação da amostra sem agente protetivo (“SP”) com as amostras contendo apenas 2,0 *phr* de um único tipo de agente de proteção e; b) comparação da amostra sem agente protetivo (“SP”) com as amostras contendo apenas 6PPD como agente de proteção, em diferentes teores.

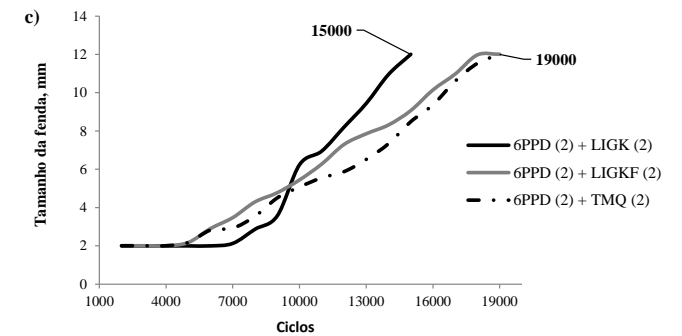
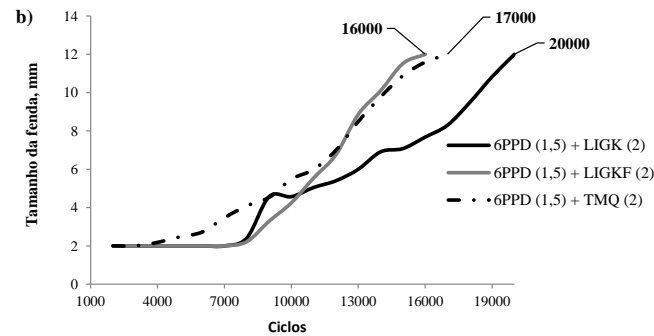
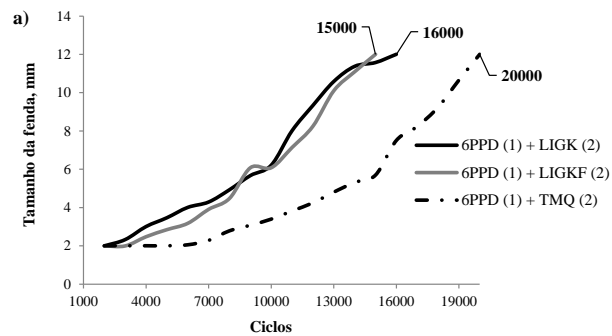


Figura 33. Perfis de crescimento da fenda/entalhe em ensaio de Flexão de Mattia: a) comparação das amostras com combinação de 1 *phr* de 6PPD + 2 *phr* de lignina ou TMQ; b) comparação das amostras com combinação de 1,5 *phr* de 6PPD + 2 *phr* de lignina ou TMQ e; c) comparação das amostras com combinação de 2 *phr* de 6PPD + 2 *phr* de lignina ou TMQ.

### 5.2.3.3 Envelhecimento Acelerado em Estufa

As mudanças nas propriedades observadas no envelhecimento oxidativo de diferentes elastômeros e seus vulcanizados, e de muitos outros materiais poliméricos, são resultantes de reações químicas iniciadas na superfície, penetrando na profundidade do artefato com o tempo. Antiozonantes e antioxidantes são empregados nas composições para limitar essas alterações. A degradação dos materiais elastoméricos por ação do oxigênio resulta em endurecimento ou amolecimento, a depender do(s) tipo(s) de borracha(s) utilizado(s) na formulação, em todo o artigo de borracha. Os vulcanizados obtidos a partir de composições de borracha com SBR e/ou BR, como as formulações em estudo neste trabalho, sofrem reações de ciclização e reticulação que levam ao endurecimento da parte envelhecida. Quando completamente oxidados, esses vulcanizados são transformados em produtos duros e quebradiços (HUNTINK, 2003; NILMINI e SUREJ, 2019).

Embora agentes de proteção convencionais como 6PPD (N-1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilenodiamina) forneçam proteção contra oxidação e ozonização, a proteção dura apenas a curto prazo. A proteção a longo prazo requer uma classe diferente de protetivos, sendo que a inibição completa da oxidação é raramente obtida. A busca de possíveis combinações sinérgicas de antioxidantes pode ser conduzida de forma mais atrativa nos pontos de vista econômico e de eficiência se procurarmos combinar os efeitos de diferentes modos de ação (MEGHEA e GIURGINCA, 2001; HUNTINK, 2003; DATTA, 2007; VANDERBILT, 2010).

Testes de laboratório que preveem o potencial tempo de vida útil dos produtos de borracha seguem procedimentos gerais de exposição dos materiais vulcanizados a ambientes agressivos, no sentido de provocar deterioração, em condições estáticas ou dinâmicas. As condições de ensaio utilizadas em laboratório normalmente são mais severas que as encontradas em uso. Tais ensaios geralmente são descritos como de envelhecimento acelerado uma vez que se pretende medir em um curto espaço de tempo mudanças nas propriedades que acontecem em um período extenso sob condições de uso.

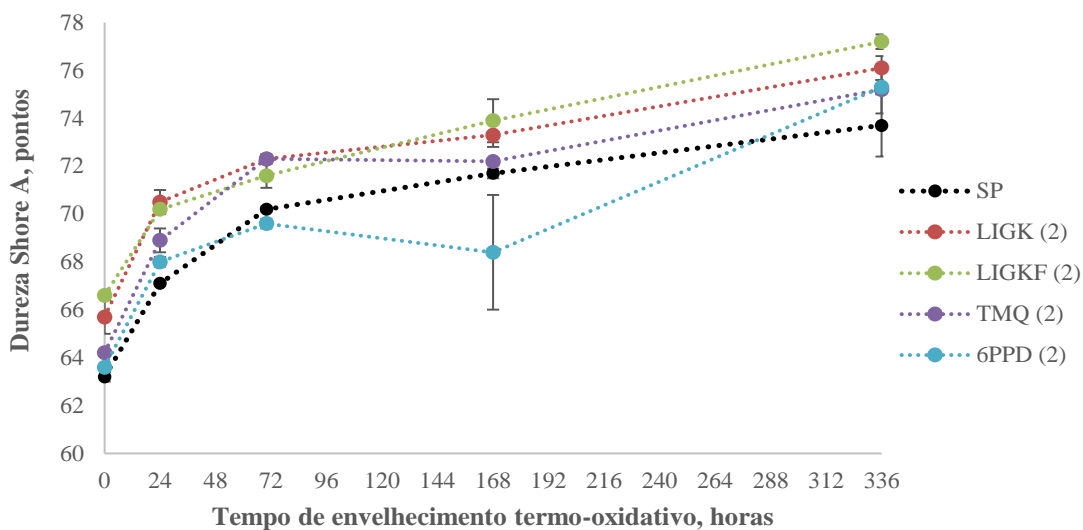
A correlação de resultados entre os ensaios de envelhecimento acelerado e natural é complicada de ser obtida na maioria dos casos, sendo o envelhecimento acelerado muito utilizado em especificações e comparações entre diferentes composições em um estudo, a

exemplo deste. O calor é uma das condições primárias que causam a deterioração do elastômero sendo que a presença de oxigênio serve para acelerar o envelhecimento causado pelo aquecimento do material. A resistência de um material elastomérico à oxidação é geralmente medida pela variação percentual nas várias propriedades físicas (por exemplo, resistência à tração, alongamento na ruptura, dureza, módulo). Para um elastômero que reage com o oxigênio, resultando em reticulação (geralmente elastômeros à base de butadieno, como BR e SBR), os testes acelerados resultam em aumentos no módulo e dureza, com uma diminuição correspondente no alongamento final (HUNTINK, 2003; DATTA, 2007; VANDERBILT, 2010).

O envelhecimento acelerado em estufa é um dos mais empregados pela indústria da borracha. Métodos de testes aceitáveis e estufas apropriadas para o envelhecimento de elastômeros são descritos na norma ASTM D573. O procedimento de envelhecimento é realizado pela exposição de corpos de prova no formato de “gravata”, extraídos de placas vulcanizadas com uso de faca de corte padronizada, em equipamento com circulação forçada de ar em uma temperatura elevada, determinada a depender do material, da aplicação e/ou da especificação. A temperatura utilizada normalmente nos ensaios é de 70 °C e os tempos de exposição de 2, 4, 7 e 14 dias. A grande vantagem deste ensaio é a facilidade de operação além de outros fatores como possibilidade de investigação de comportamento da amostra em diferentes temperaturas e exposição de vários corpos de prova ao mesmo tempo. No entanto, a desvantagem é que podem ocorrer contaminações de uma amostra para outra por volatilização de componentes das formulações.

Na Figura 34 os resultados das avaliações de dureza em diferentes tempos de exposição termo-oxidativo são mostrados para as amostras sem agente de proteção e com 2,0 *phr* de cada agente de proteção em isolado. É notório o incremento de dureza com o aumento do tempo de exposição das amostras em ambiente oxidativo (envelhecimento acelerado) e, que o aumento mais acentuado ocorre nas primeiras horas de envelhecimento.





**Figura 34.** Evolução da dureza Shore A para a amostra sem agente de proteção e as amostras com 2,0 *phr* de cada agente de proteção em isolado em função do tempo de envelhecimento termo-oxidativo a 90 °C.

Na Figura 35 as variações de dureza de todas as amostras em estudo são mostradas para cada período de avaliação (24, 70, 168 e 336 horas) a 90 °C. Em cada período, a variação foi calculada com base na dureza das amostras originais (não envelhecidas). A variação de dureza Shore A para a maioria dos casos, aumentou com o aumento do tempo de envelhecimento. Em 336 horas de exposição, a amostra com menor variação de dureza Shore A em relação ao valor original foi a “6PPD (1,5)”. Em todos os períodos de avaliações, as amostras com 2 *phr* de lignina (“LIGK (2)” ou “LIGKF (2)”) tiveram menores variações que a amostra “TMQ (2)”.

Nilmini e Surej (2019) também verificaram incremento de dureza no processo de envelhecimento em compostos de borracha à base de SBR com diferentes agentes de proteção. O aumento na dureza pode ser atribuído à formação de novas ligações cruzadas, como um processo de pós-cura.

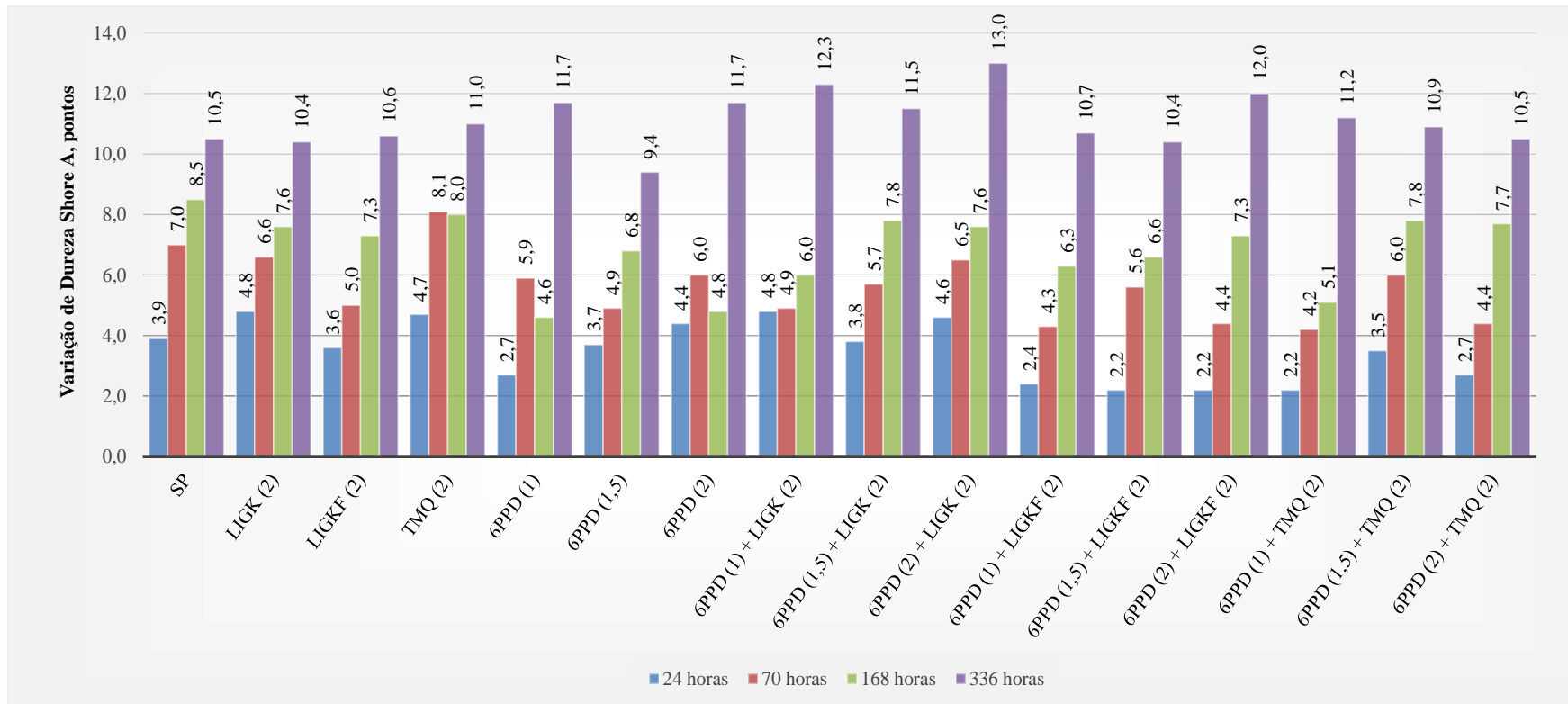
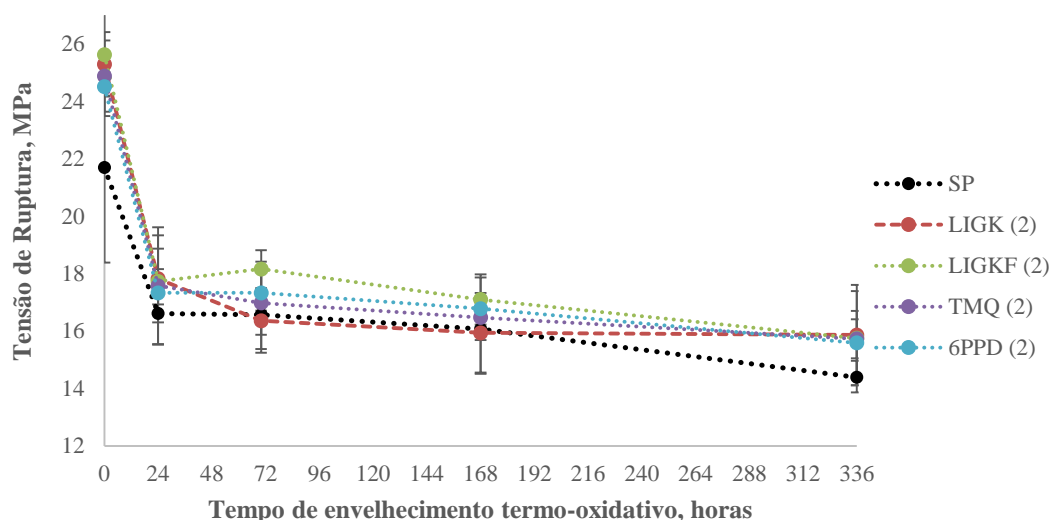


Figura 35. Variações dureza Shore A em função do tempo de envelhecimento termo-oxidativo a 90 °C, com relação às amostras originais.

Na Figura 36 os resultados das avaliações de tensão de ruptura em diferentes tempos de exposição termo-oxidativo são mostrados para as amostras sem agente de proteção e com 2,0 *phr* de cada agente de proteção em isolado. A diminuição mais acentuada da tensão de ruptura, assim como o maior aumento na dureza, ocorreu nas primeiras 24 horas de exposição termo-oxidativa. Comparando-se as amostras com 2 *phr* de lignina com a amostra com 2 *phr* de TMQ, pode-se observar que são muito similares e que a LIGK é o agente de proteção que a longo prazo tende a melhor estabilizar a amostra elastomérica nesta propriedade.



**Figura 36.** Evolução da tensão de ruptura para a amostra sem agente de proteção e as amostras com 2,0 *phr* de cada agente de proteção em isolado em função do tempo de envelhecimento termo-oxidativo a 90 °C.

Na Figura 37 as variações de tensão de ruptura, em percentual, de todas as amostras em estudo são mostradas para cada período de avaliação (24, 70, 168 e 336 horas). Em cada período, a variação foi calculada com base na tensão de ruptura das amostras originais (não envelhecidas). Para todas as amostras, o envelhecimento independente do tempo de exposição, causou diminuição da tensão de ruptura. As amostras “6PPD (1)” e “6PPD (1,5)” se diferenciaram das demais com as menores variações neste parâmetro nos períodos de envelhecimento estudados. A diminuição na tensão de ruptura é esperada com o envelhecimento devido à degradação por oxidação térmica das cadeias poliméricas (VANDERBILT, 2010; NILMINI e SUREJ, 2019).

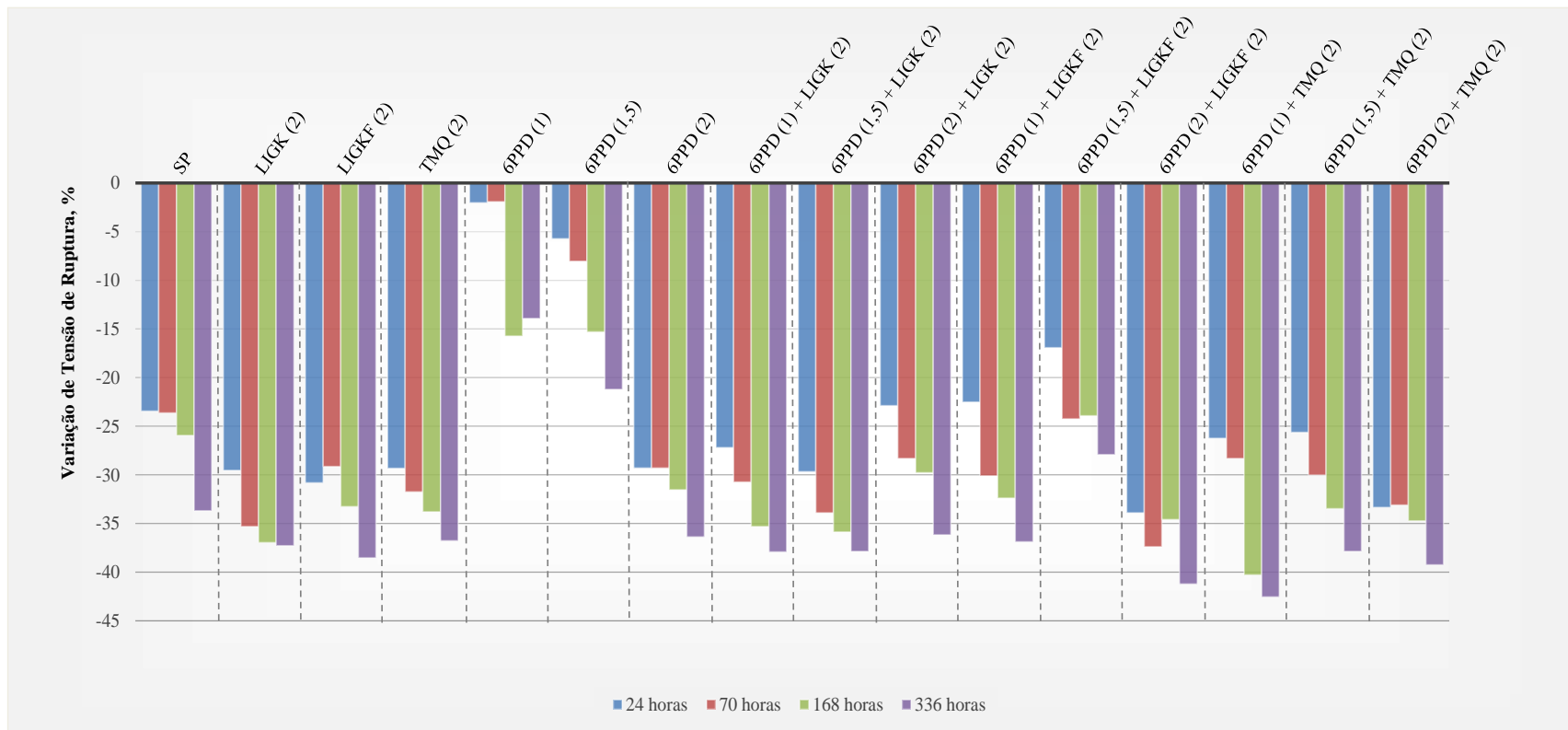
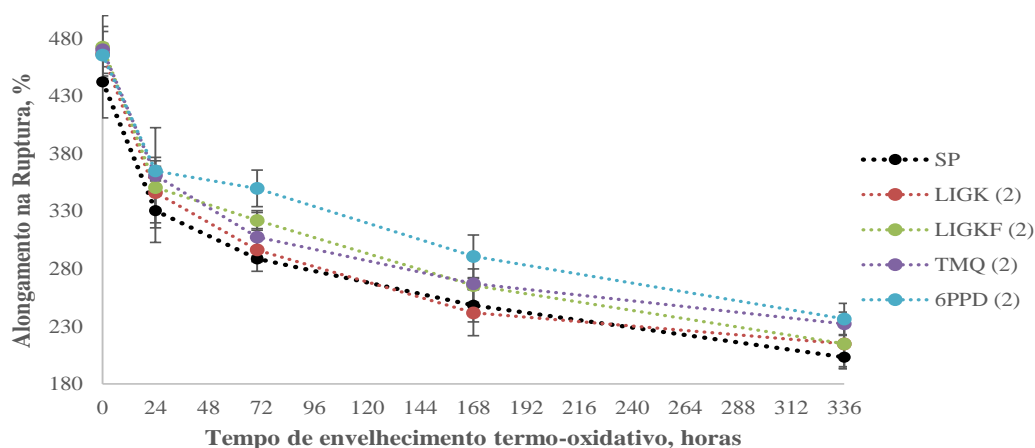


Figura 37. Variações de tensão de ruptura em função do tempo de envelhecimento termo-oxidativo a 90 °C, com relação às amostras originais.

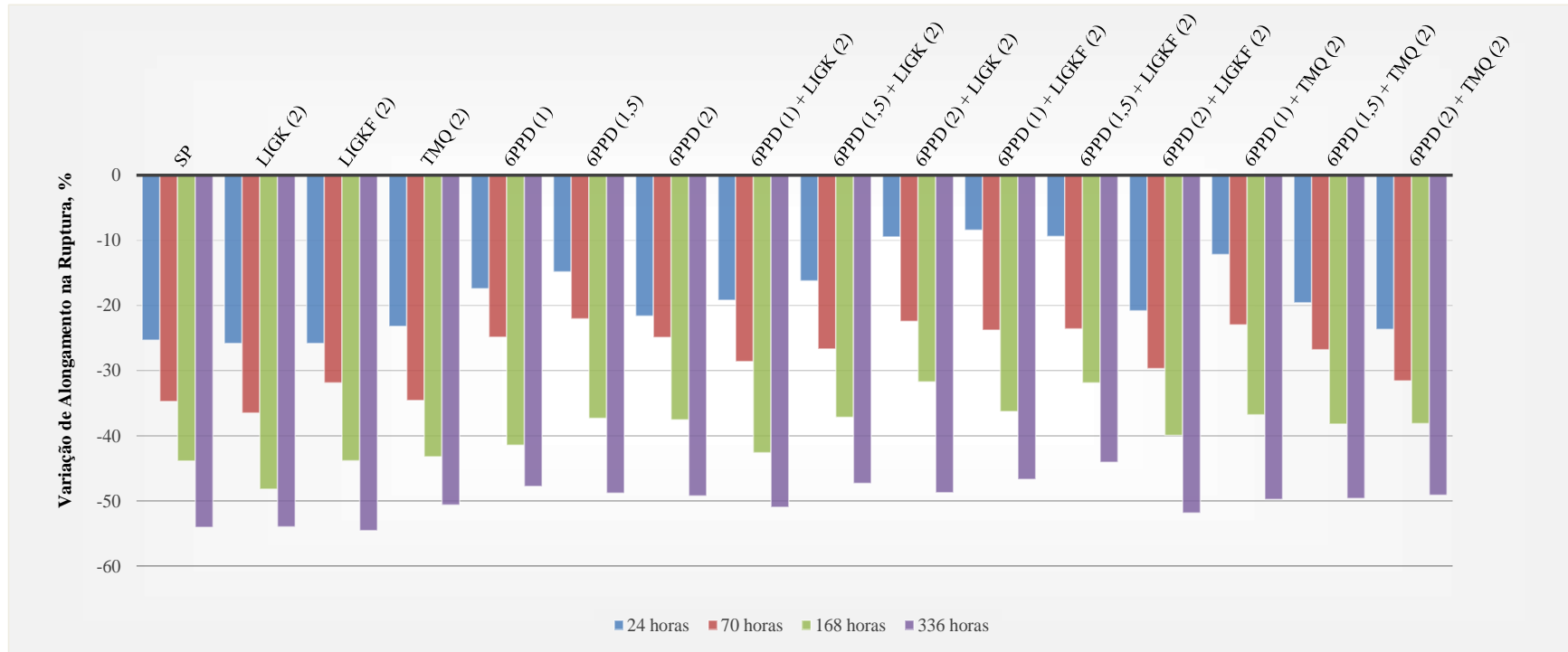
Na Figura 38 os resultados das avaliações de alongamento na ruptura, %, em diferentes tempos de exposição termo-oxidativo são mostrados para as amostras sem agente de proteção e com 2,0 *phr* de cada agente de proteção em isolado. A diminuição mais acentuada do alongamento na ruptura, assim como o maior aumento na dureza e maior diminuição de tensão de ruptura, ocorreu nas primeiras 24 horas de exposição termo-oxidativa.

38



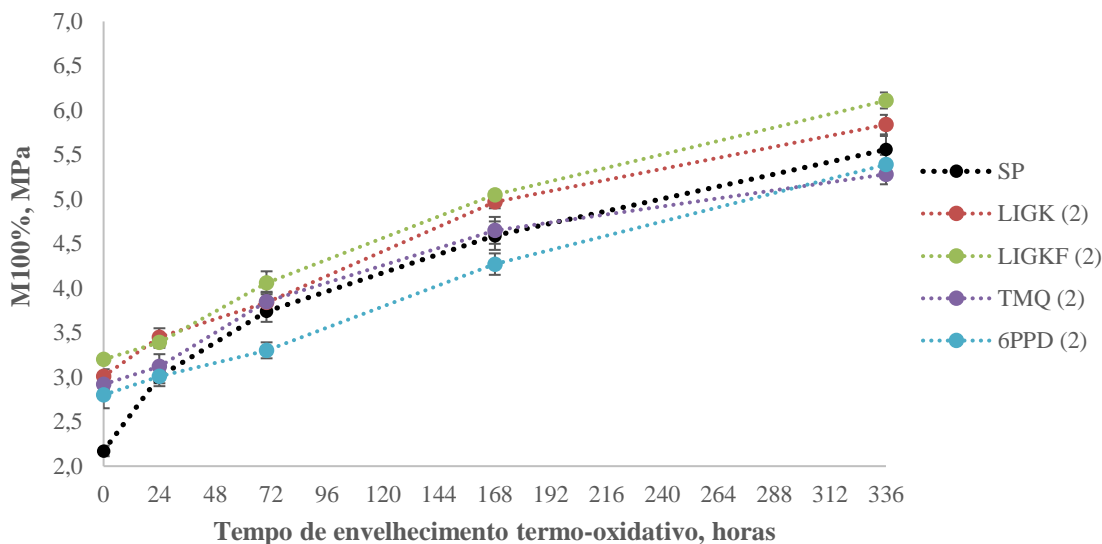
**Figura 38. Evolução do alongamento na ruptura para a amostra sem agente de proteção e as amostras com 2,0 *phr* de cada agente de proteção em isolado em função do tempo de envelhecimento termo-oxidativo a 90 °C.**

Na Figura 39 as variações de alongamento na ruptura, em percentual, de todas as amostras em estudo são mostradas para cada período de avaliação (24, 70, 168 e 336 horas). Em cada período, a variação foi calculada com base no alongamento na ruptura das amostras originais (não envelhecidas). Para todas as amostras o envelhecimento, independentemente do tempo de exposição, causou diminuição no alongamento na ruptura, resultado que corrobora o aumento da dureza das amostras após envelhecimento, mostrados anteriormente. A diminuição no alongamento na ruptura é esperada com o envelhecimento devido à degradação por oxidação térmica das cadeias poliméricas juntamente com a formação de novas ligações cruzadas (HUNTINK, 2003; VANDERBILT, 2010; NILMINI e SUREJ, 2019). A amostra com as menores variações em alongamento na ruptura foi a “6PPD (1,5) + LIGKF (2)”. Na grande parte das amostras elastoméricas onde a combinação de 6PPD com lignina ou TMQ foi utilizada, a lignina conferiu menores variações de alongamento na ruptura que o TMQ.



**Figura 39.** Variações de alongamento na ruptura em função do tempo de envelhecimento termo-oxidativo a 90 °C, com relação às amostras originais.

Na Figura 40 os resultados das avaliações de módulo a 100% de deformação em diferentes tempos de exposição termo-oxidativo são mostrados para as amostras sem agente de proteção e com 2,0 *phr* de cada agente de proteção em isolado.



**Figura 40.** Evolução do módulo a 100% para a amostra sem agente de proteção e as amostras com 2,0 *phr* de cada agente de proteção em isolado em função do tempo de envelhecimento termo-oxidativo a 90 °C.

Na Figura 41 as variações de módulo a 100% de alongamento, em percentual, de todas as amostras em estudo são mostradas para cada período de avaliação (24, 70, 168 e 336 horas). Em cada período, a variação foi calculada com base no módulo das amostras originais (não envelhecidas). Para todas as amostras o envelhecimento, no período de exposição de 24 horas ou mais de exposição, causou aumento no módulo. As variações em módulo das amostras com lignina, isoladamente ou em combinação com 6PPD, foram similares às variações desta propriedade encontradas para as amostras com TMQ. Isoladamente, a concentração de 6PPD ideal para menores variações, dentre os teores avaliados, foi o de 2 *phr*.

Acredita-se que a terminação dos radicais propagadores durante a reação oxidativa em cadeia seja o mecanismo dominante pelo qual os antioxidantes amínicos (6PPD e TMQ) e fenólicos (lignina) operam. Dentre os agentes de proteção individualmente, em 2 *phr*, o 6PPD foi o de maior eficiência. A mesma conclusão foi obtida ao se comparar IPPD e TMQ utilizados em uma composição elastomérica de borracha natural (MEGHEA e GIURGINCA, 2001).

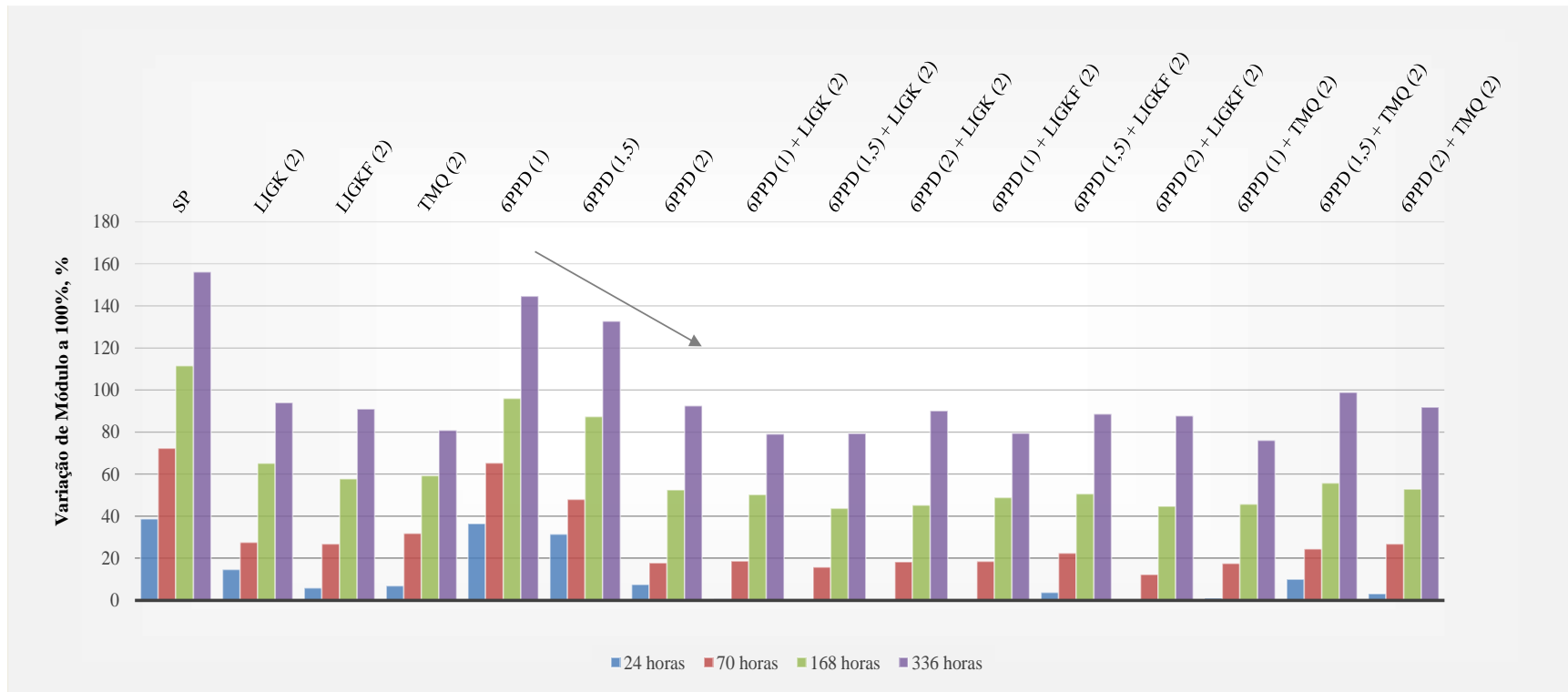


Figura 41. Variações de módulo a 100% em função do tempo de envelhecimento termo-oxidativo a 90 °C, com relação às amostras originais.










#### 5.2.3.4 Ozônio – Resultados do Ensaio Estático

A perda de antiozonantes, de maneira química ou física, parece ser o fator limitante no fornecimento de proteção a longo prazo dos produtos de borracha. A mobilidade da molécula, ou capacidade de migrar, por exemplo, é um dos parâmetros que determinam a eficiência da ação antiozonante. Como o ataque de ozônio ao elastômero é essencialmente um fenômeno de superfície, os métodos de teste envolvem a exposição das amostras sob tensão estática e /ou dinâmica, em uma câmara fechada a temperatura constante, a uma atmosfera contendo uma dada concentração de ozônio. No teste, os corpos de prova são examinados periodicamente quanto à presença de fendas. Esses são testes acelerados e devem ser usados para a comparação relativa de composições elastoméricas, e não para a previsão de vida útil de longo prazo (HUNTINK, 2003; DATTA *et al.*, 2007).

Três corpos de provas em formato de tiras, para cada amostra, foram alongados em 20% (tensionadas) e posteriormente condicionados em estufa na temperatura de 40 °C por 24 horas para migração dos constituintes de baixa massa molar presentes na formulação. Após, as amostras foram expostas ao ozônio na concentração de 25 *pphm* na mesma temperatura de pré-condicionamento (40 °C) e avaliadas nos períodos de 2, 4, 6, 8, 24, 48 e 70 horas de exposição. As avaliações em períodos mais curtos foram utilizadas para determinar as diferenças entre as amostras quanto ao início de fendilhamento.

No Quadro 1 são mostradas as seguintes informações obtidas das avaliações realizadas para as amostras elastoméricas sem proteção ou com apenas um tipo de agente de proteção: i) período de exposição para ocorrência do primeiro fendilhamento, sendo o valor indicado o tempo, em horas, em que se observou fendilhamento em pelo menos um dos três corpos de prova em avaliação (pior resultado de cada amostra); ii) descrição do corpo de prova de pior resultado quanto à quantidade (poucas = 10 fendas ou menos; muitas = mais que 10 fendas) e tamanho das fendas (maior ou menor que 0,5 mm); iii) imagem obtida em microscópio óptico do corpo de prova de pior resultado de cada amostra com aumento de 7x a fim de reproduzir condição de avaliação utilizada (lupa de 7x de aumento).

**Quadro 1. Avaliações das amostras expostas ao ozônio – sem proteção ou com um tipo de agente de proteção.**

Amostra	Avaliação		
	Verificação da(s) primeira(s) fenda(s), horas	Descrição do pior corpo de prova ao final do ensaio (70h)	Imagem do pior corpo de prova ao final do ensaio (70h) com ampliação de 7x
SP	4	Muitas fendas maiores que 0,5 mm (olho nú)	
LIGK (2)	4	Muitas fendas maiores que 0,5 mm (olho nú)	
LIGKF (2)	4	Muitas fendas maiores que 0,5 mm (olho nú)	
TMQ (2)	4	Muitas fendas maiores que 0,5 mm (olho nú)	
6PPD (1)	6	Muitas fendas maiores que 0,5 mm (olho nú)	
6PPD (1,5)	24	Poucas fendas maiores que 0,5 mm (olho nú)	
6PPD (2)	Não houve	Sem fendas (lupa 7x)	

Com base nas avaliações realizadas, é possível destacar que:

- As amostras elastoméricas “LIGK (2)”, “LIGKF (2)” e “TMQ (2)” onde 2 *phr* dos respectivos agentes de proteção (lignina LIGK, lignina LIGKF e TMQ) foram utilizados não apresentaram vantagens em comparação à amostra elastomérica sem agente protetivo “SP” em exposição ao ozônio, demonstrando

que tais agentes de proteção não possuem ação antiozonante (proteção ao ozônio);

- A utilização de 6PPD nos teores de 1, 1,5 ou 2 *phr* como único agente protetivo na composição elastomérica estudada trouxe vantagens em resistência ao ataque do elastômero pelo ozônio em comparação à amostra sem protetivo “SP” uma vez que nas amostras com 6PPD ou não houve fendilhamento ou este processo iniciou com maior tempo de exposição. No entanto, a amostra com o teor de 2 *phr* de 6PPD como agente de proteção foi a única aprovada no teste uma vez que fendilhamentos não foram observados em quaisquer corpos de prova ao final de 70 horas de exposição comprovando este ser um material considerado antiozonante (que traz proteção às composições de borracha quanto ao ataque de ozônio a depender do teor do mesmo utilizado na formulação);
- Mesmo o 6PPD sendo um agente de proteção antiozonante, uma concentração ideal para cada tipo de composição elastomérica deve ser estudada pois a migração desta matéria-prima é afetada pelos demais constituintes, a exemplo do teor de carga na formulação. Para a composição padrão para banda de rodagem de pneus com negro de fumo como carga de reforço estudada neste trabalho, a concentração de 6PPD como único agente de proteção para proteção do artefato contra o ataque do ozônio deve ser de 2 *phr*.

No Quadro 2 as mesmas avaliações exibidas no Quadro 1, porém referentes às amostras elastoméricas com o uso de combinações dos diferentes agentes de proteção são mostradas.

**Quadro 2. Avaliações das amostras expostas ao ozônio – combinação de dois tipos de agentes de proteção.**

Amostra	Avaliação		
	Verificação da(s) primeira(s) fenda(s), horas	Descrição do pior corpo de prova ao final do ensaio (70h)	Imagem do pior corpo de prova ao final do ensaio (70h) com ampliação de 7x
6PPD (1) + LIGK (2)	24	Poucas fendas maiores que 0,5 mm (olho nú)	
6PPD (1,5) + LIGK (2)	24	Poucas fendas maiores que 0,5 mm (olho nú)	
6PPD (2) + LIGK (2)	24	Poucas fendas maiores que 0,5 mm (olho nú)	
6PPD (1) + LIGKF (2)	8	Muitas fendas maiores que 0,5 mm (olho nú)	
6PPD (1,5) + LIGKF (2)	8	Poucas fendas maiores que 0,5 mm (olho nú)	
6PPD (2) + LIGKF (2)	24	Poucas fendas maiores que 0,5 mm (olho nú)	
6PPD (1) + TMQ (2)	24	Poucas fendas maiores que 0,5 mm (olho nú)	
6PPD (1,5) + TMQ (2)	Não houve	Sem fendas (lupa 7x)	
6PPD (2) + TMQ (2)	Não houve	Sem fendas (lupa 7x)	

Com base nas avaliações realizadas, é possível destacar que:

- Em combinação com 1, 1,5 ou 2 *phr* de 6PPD, a amostra de lignina que promoveu os melhores resultados foi a LIGK, o que pode estar atrelado aos menores tamanhos de partículas em comparação à amostra LIGKF;
- Tanto a combinação de TMQ com 2,0 *phr* de 6PPD (“6PPD (2) + TMQ (2)”) quanto a combinação de TMQ com 1,5 *phr* de 6PPD (“6PPD (1,5) + TMQ (2)”) promoveu proteção da amostra elastomérica ao ozônio. Tal constatação sugere um efeito sinérgico entre estes dois agentes de proteção uma vez que a resistência das amostras “TMQ (2)” e “6PPD (1.5)” não foi satisfatória ao ataque do ozônio. Ainda, a amostra “6PPD (1) + TMQ (2)” mesmo que não tenha apresentado resistência ao ozônio, teve melhor desempenho que as amostras com os agentes de proteção aplicados de forma isolada (“TMQ (2)” e “6PPD (1)”);
- O aumento no teor do agente de proteção 6PPD na composição aumenta a resistência do material ao ozônio, o que pode ser observado pela diminuição do número de fendas formadas;
- Ao contrário do TMQ, um efeito sinérgico da combinação de 6PPD com lignina (LIGK ou LIGKF) não foi observado. Ainda, foi constatado que a adição de lignina interfere de forma negativa a ação do 6PPD como antiozonante pois de forma isolada o 6PPD no teor de 2 *phr* na composição (“6PPD (2)”) promoveu resistência ao ozônio enquanto que o mesmo teor em conjunto com lignina (“6PPD (2) + LIGK (2)”) ou “6PPD (2) + LIGKF (2)”) não foi um sistema de proteção eficiente.

Algumas hipóteses podem ser relacionadas às diferenças observadas da combinação de lignina (LIGK ou LIGKF) ou TMQ com o 6PPD frente à exposição ao ozônio, com base em alguns fatores importantes citados para antiozonantes (VANDERBILT, 2010):

1. Impedimento físico: a lignina não funde, ao contrário do TMQ, e pode ser uma barreira física para que a migração do 6PPD para a superfície do elastômero ocorra em uma taxa similar quando o TMQ está sendo utilizado em combinação; Grandes partículas de lignina, podem ainda, ser pontos de maior tensão na superfície, facilitando o fendilhamento;
2. Reação química: a molécula de lignina é extremamente reativa e pode aumentar a interação química do 6PPD com a borracha, o que diminuiu o coeficiente de difusão do

antiozonante. Ainda, o produto de reação do ozônio com 6PPD pode estar sendo desestabilizado pela lignina, diminuindo a camada de proteção na superfície;

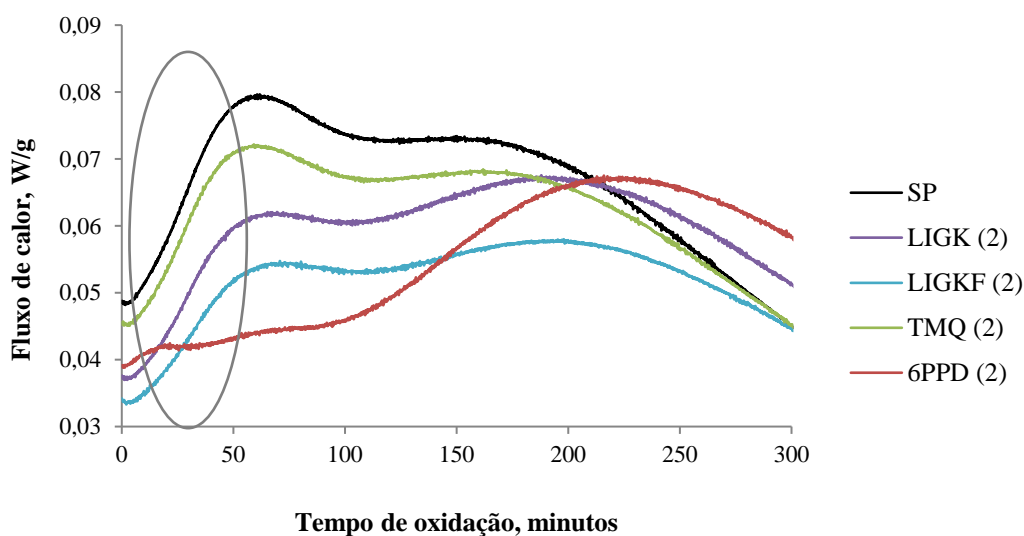
3. Em média, o TMQ possui massa molecular um pouco inferior à lignina, o que pode contribuir para uma combinação sinérgica com o 6PPD na superfície do elastômero.

Em estudo realizado por Meghea e Giurginca (2001) com diferentes agentes de proteção, incluindo TMQ e IPPD, em composições de borracha natural e polibutadieno, o conteúdo de IPPD determinou a resistência dos materiais ao ozônio e oxidação. Nas combinações estudadas, as amostras com bons resultados de resistência à oxidação e ao ozônio foram: “6PPD (1,5) + TMQ (2)” e “6PPD (2) + TMQ (2)”. As combinações de 6PPD com lignina foram compatíveis com as combinações de 6PPD com TMQ em oxidação, mas não apresentaram desempenho satisfatório quanto à resistência ao ozônio.

#### 5.2.3.5 OIT

Técnicas termoanalíticas como DSC e TGA têm sido amplamente utilizadas para estudar a oxidação de elastômeros. A estabilidade à oxidação dos elastômeros e a eficácia de vários antioxidantes podem ser avaliadas no equipamento DSC com base na mudança de calor (evento exotérmico de primeira ordem) durante a oxidação, o tempo de indução oxidativa (OIT), a temperatura de início da oxidação e a temperatura de pico de oxidação (HUNTINK, 2003).

Na Figura 42, curvas exotérmicas de oxidação das amostras elastoméricas obtidas em análises com DSC são mostradas. O intuito da análise era a determinação do tempo de indução oxidativa (OIT), mas a 160 °C eventos térmicos não foram detectados e a 170 °C (Figura 43) um platô não foi obtido para que o tempo de indução pudesse ser registrado.

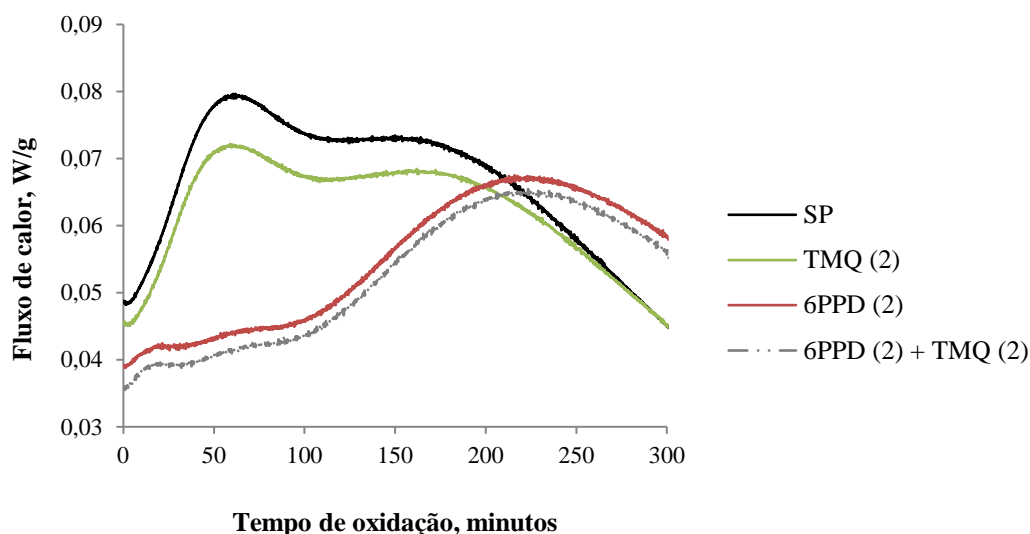


**Figura 42. Curvas térmicas da oxidação de amostras elastoméricas a 170 °C obtidas por DSC - sem proteção e com apenas um agente de proteção no teor de 2 phr.**

O emprego de OIT é normalmente limitado nas situações aonde são analisados materiais com pouca ou nenhuma estabilização, sendo que valores de OIT realmente significativos para se comparar diferentes sistemas devem ser maiores que 10 minutos (SCHIMID, RITTER e AFFOLTER, 2006; SANTOS e NASCENTE, 2009). Uma redução da temperatura de análise pode ser exponencial para o OIT, como foi observado em estudo de antioxidantes naturais em filmes de polipropileno realizado por Cerruti *et al.* (2007).

Avaliando-se as curvas exotérmicas de oxidação das amostras em DSC (Figura 43) é possível observar que o único agente de proteção que realmente retarda o início da oxidação a mais de 100 minutos frente à amostra sem agente de proteção (“SP”) é o 6PPD, o que pode ser explicado pela migração deste material para a superfície, indicando que atua como um excelente antioxidante. Os perfis das curvas exotérmicas de oxidação dos compostos elastoméricos sem agente de proteção, com lignina ou com TMQ foram bem similares em DSC. Com pouca variação, a inclinação na reta correspondente ao início da oxidação pode ser relacionada com a velocidade deste processo e, desta forma a taxa de oxidação inicial segue a seguinte ordem crescente: “LIGKF (2)”, “LIGK (2)”, “TMQ (2)” e “SP”. Em estudo realizado por Santoso, Giese e Schuster (2007), os ensaios de composições de borracha com diferentes tipos de SBR e sem uso de carga quanto ao OIT pela técnica de quimioluminescência geraram perfis de oxidação similares aos encontrados neste trabalho, também com uso de SBR como uma das borrachas da composição.

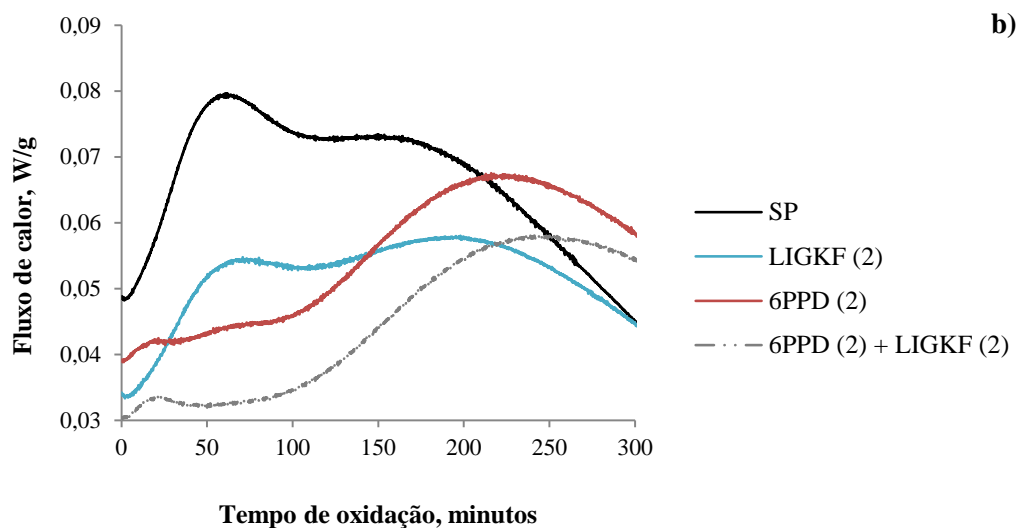
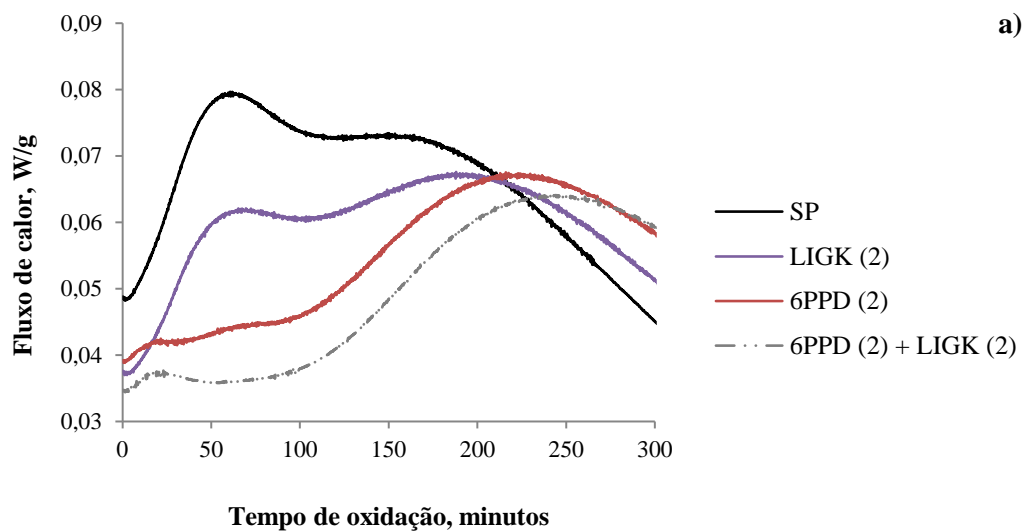
Na Figura 43 são mostradas as curvas de oxidação das amostras sem agente de proteção e com apenas 6PPD ou TMQ em 2 *phr* e, com a combinação de 2 *phr* de 6PPD com 2 *phr* de TMQ. A combinação destes agentes de proteção gerou um perfil de oxidação similar ao perfil que o 6PPD de forma isolada proporciona ao elastômero, indicando efeito preponderante do 6PPD no conjunto dos dois agentes de proteção avaliados.



**Figura 43. Curvas térmicas da oxidação de amostras elastoméricas a 170 °C obtidas por DSC - sem proteção, com TMQ ou 6PPD em 2 *phr* e, com a combinação de 2 *phr* de TMQ com 2 *phr* de 6PPD.**

Na Figura 44 a mesma comparação feita com TMQ apresentada na Figura 43 é apresentada para as ligninas LIGK (Figura 44a) e LIGKF (Figura 44b). A mesma tendência foi observada, ou seja, as amostras contendo a combinação de lignina ou TMQ com 6PPD têm perfis de curvas exotérmicas de oxidação similares ao perfil do 6PPD como único agente de proteção, indicando também efeito preponderante no 6PPD nas combinações de agentes de proteção.





**Figura 44.** Curvas térmicas da oxidação de amostras elastoméricas a 170 °C obtidas por DSC: a) sem proteção, com LIGK ou 6PPD em 2 *phr* e, com a combinação de 2 *phr* de LIGK com 2 *phr* de 6PPD e; b) sem proteção, com LIGKF ou 6PPD em 2 *phr* e, com a combinação de 2 *phr* de LIGKF com 2 *phr* de 6PPD.

## 6 CONCLUSÃO

No presente trabalho composições de borracha com diferentes agentes de proteção foram obtidas com base em uma formulação padrão para banda de rodagem de pneus. Estudou-se o efeito antioxidante de duas amostras de lignina em comparação ao TMQ, individualmente ou em combinação com 6PPD, e as diferenças em propriedades reológicas, físicas, mecânicas, dinâmicas e de resistência ao ozônio que a substituição de TMQ por lignina poderia ocasionar. Além disso, características térmicas, de dispersão em matriz elastomérica e de partículas foram avaliadas para os agentes de proteção de interesse. As principais conclusões deste trabalho são apresentadas a seguir.

- Em comparação ao TMQ, as amostras de lignina foram similares em efeito antioxidante, com pequena vantagem da lignina LIGKF, nas avaliações realizadas de envelhecimento termo-oxidativo e OIT. O TMQ, assim como as amostras de lignina, teve uma baixa atividade antioxidante no tipo de composição elastomérica avaliado, o que é bastante inesperado porque é amplamente utilizado como antioxidante pelas empresas pneumáticas.
- Os diferentes sistemas de proteção avaliados na formulação padrão para banda de rodagem de pneu não influenciaram significativamente no processamento e nas propriedades de cura, físicas e mecânicas das composições quando comparadas à composição “SP”, sem qualquer agente de proteção.
- A viscosidade Mooney das composições de borracha para banda de rodagem de pneus é influenciada pelo teor e característica térmica do(s) agente(s) de proteção presente(s), avaliadas em comparação à composição sem agente protetivo (“SP”). A lignina, por não fundir, promove um incremento de viscosidade Mooney. Já TMQ e/ou 6PPD diminuem a viscosidade Mooney da composição sendo maior tal diminuição quanto maior o teor utilizado, pois na temperatura de ensaio (100 °C) tais materiais estão fundidos.
- Em propriedade dinâmica, avaliada pelo crescimento de fenda em Flexão de Mattia, as amostras de lignina de forma isolada promovem um crescimento mais lento da fenda nas composições elastoméricas em comparação aos demais agentes de proteção avaliados, no entanto, com início de crescimento imediato, enquanto 6PPD e TMQ retardaram o início da propagação. Em combinação com 6PPD, para cada teor deste utilizado, LIGK, LIGKF ou TMQ foi mais apropriado.

- Quanto à resistência ao ozônio tanto lignina quanto TMQ não podem ser considerados agentes de proteção antiozonantes. Já em combinação com 6PPD o TMQ possivelmente promove efeito sinérgico com 6PPD enquanto a lignina influenciou de forma negativa a atuação do 6PPD na proteção da composição elastomérica.
- As amostras de lignina kraft de eucalipto avaliadas neste trabalho (LIGK e LIGKF) possuem características térmicas similares: são mais estáveis do que os agentes de proteção TMQ e 6PPD e degradam em mais etapas do que o TMQ e 6PPD.
- A amostra de lignina LIGK possui partículas menores, menos aglomeradas e mais planares do que a amostra de lignina LIGKF, sendo o diâmetro médio das partículas de LIGKF o dobro do diâmetro médio das partículas de LIGK.
- Na avaliação de dispersão em matriz elastomérica padrão (sem uso de carga de reforço) foi possível observar as partículas de lignina e, a melhor dispersão entre as duas amostras foi obtida com a LIGK possivelmente pelos menores tamanhos de partículas.

Os resultados gerais revelaram que a lignina possivelmente pode ser usada como um antioxidante nos compostos de banda de rodagem de pneus substituindo o TMQ em combinação com o 6PPD. No entanto, estudos mais aprofundados devem ser realizados quanto a ajustes da lignina kraft de eucalipto para que esta matéria-prima renovável não prejudique a característica das composições elastoméricas frente à ação do ozônio na combinação com 6PPD como antiozonante, bem como demais propriedades.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANJOS, M. R. O. dos. AVALIAÇÃO DO EMPREGO DE BORRACHAS SBR UTILIZADAS EM SOLAS DE CALÇADOS PRETOS DE USO DA MARINHA DO BRASIL. Dissertação de Mestrado em Ciências. Rio de Janeiro, 2007.

ALEXANDRE, J. H. P. A. SISTEMAS ELASTOMÉRICOS DE REDE ALEATÓRIA: CARACTERIZAÇÃO MOLECULAR, ESTRUTURAL E DINÂMICAS. Dissertação de Doutorado em Engenharia de Materiais. Lisboa, 2009.

ALSHUKRI, A. A. *et al.* Effect of Particle Size and Content of Crumb Rubber on the Dynamic Properties of Passenger Tyre Tread Using Finite Element Method. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, 2019.

BARBIERI, J. C. *et al.* Inovação e sustentabilidade: novos modelos e proposições. RAE , v. 50, n. 2, p. 146-154, 2010.

BHOWMICK, A. K.; HALL, M. M.; BENAREY, H. A. RUBBER PRODUCTS MANUFACTURING TECHNOLOGY. 1994.

BONINI, S.; GORNER, S.; JONES, A. How Companies Manage Sustainability. McKinsey Global Survey Result, 2010.

BYERS, J. T. Fillers for Balancing Passenger Tire Tread Properties. Chemistry and Technology, v. 75, p. 527-548, 2002.

CANELLAS, K. OS OBJETIVOS DE DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL (ODS) E SUAS METAS. Clima em Curso, 2020.

CARDOSO, F. A. Estudo de Desempenho de Compostos de Borracha Utilizados na Banda de Rodagem de Pneus Automotivos em Função do Pavimento das Rodovias. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica de São Paulo (USP). São Paulo, 2010.

CARPENEDO, A.; CRESPO, J. S.; DE PAOLI, M. A. AVALIAÇÃO DA LIGNINA COMO ADITIVO ESTABILIZANTE EM FORMULAÇÕES ELASTOMÉRICAS DE NR. XIV JORNADAS LATINOAMERICANAS DE TECNOLOGÍA DEL CAUCHO, 2017.

CATALDO, F. Early Stages of p-Phenylenodiamine Antiozonants Reaction with Ozone: Radical Cation and Nitroxyl Radical Formation. Polymer Degradation and Stability, 2017.

CATALDO, F. Protection Mechanism of Rubbers from Ozone Attack. The Journal of the International Ozone Association, 2018.

CERRUTI, P. *et al.* EFFECT OF SEVERAL NATURAL ANTIOXIDANTS ON POLYPROPYLENE FILMS OXIDATION. Anais do 9º Congresso Brasileiro de Polímeros. Campina Grande – PA. Novembro, 2007.

CHENNU, V. R. Shaping Processes for Rubber Products. ME Mechanical Engineering, 2017. Disponível em: <https://me-mechanicalengineering.com/shaping-processes/>. Acesso em: 18 de março de 2020.

CIBULKOVÁ, Z. *et al.* DSC study of the influence of p-substituted diphenyl amines on the thermooxidative stability of styrene-butadiene rubber. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 101, p. 679-684, 2010.

CIULLO, P. A.; HEWITT, N. THE RUBBER FORMULARY. New York, 1999.

COSTA, H. M. *et al.* Efeito do Óleo de Mamona em Composições de Borracha Natural Contendo Sílica. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 14, nº 1, p. 46-50, 2004.

DAS, A. *et al.* Preparation of zinc oxide free, transparent rubber nanocomposites using a layered double hydroxide filler. Journal of Materials Chemistry, v. 21, p. 7194-7200, 2011.

DASGUPTA, S. *et al.* Characterization of eco-friendly processing aids for rubber compound. Polymer Testing, v. 26, p. 489-500, 2007.

DATTA, R. N. *et al.* RUBBER VULCANIZATES DEGRADATION AND STABILIZATION. RUBBER CHEMISTRY AND TECHNOLOGY, v. 80, p. 436-480, 2007.

DE PAOLI, M. A. DEGRADAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DE POLÍMEROS. 2ª Ed. 2008.

ETRMA. The Rubber Good Industry at a Glance. Disponível em <http://www.etrma.org/rubber-goods/grg>. Acesso em 04/09/2019.

FORREST, M. Rubber Analysis: Characterization, Failure Diagnosis and Reverse Engineering. 2018.

FRÖHLICH, J.; NIEDERMEIER, W.; LUGINSLAND, H. -D. The effect of filler–filler and filler–elastomer interaction on rubber reinforcement. Composites: Part A, v. 36, p. 449-460, 2005.

GARCIA, A. *et al.* Study of the antioxidant capacity of *Miscanthus sinensis* lignins. *Process Biochemistry*, v. 45, p. 935-940, 2010.

GENT, A. N. *Engineering With Rubber: How To Design Rubber Components*, 2001.

GHOSH, P. *et al.* Sulfur Vulcanization of Natural Rubber for Benzothiazole Accelerated Formulations: From Reaction Mechanisms to a Rational Kinetic Model. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 76(3), p. 592–693, 2003.

GILCA, I. A.; POPA, V; I.; CRESTINI, C. Obtaining lignin nanoparticles by sonication. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2014.

GKARTZOU, E.; KOUMOULOS E. P.; CHARITIDIS, C. A. Production and 3D printing processing of bio-based thermoplastic filament. *Manufacturing*, 2017.

GOMES, M. M. Rubberpedia: SOBRE AUXILIARES DE PROCESSAMENTO. Disponível em <http://www.rubberpedia.com/auxiliares-processamento.php>. Acesso em 08/03/2020.

GOPI, J. A. *et al.* SBR-clay-carbon black hybrid nanocomposites for tire tread application. *J Polym Res*, v. 18, p. 1625-1634, 2011.

GREGOROVÁ, A.; KOSÍKOVÁ, B.; MORAVCÍK, R. Stabilization effect of lignin in natural rubber. *Polymer Degradation and Stability*, v. 91, p. 229-233, 2006.

GUO, L. *et al.* Synthesis of Nanosilica-Based Immobile Antioxidant and Its Antioxidative Efficiency in SBR Composites. *Polymer Composites*, p. 1856-1862, 2013.

IBÁ. Relatório Ibá 2019. Indústria Brasileira das Árvores, 2019.

JOIS, Y. H.; SMITH, M. P.; POWERS, J. R. PROCESS FOR THE PREPARATION OF RUBBER EXTENDER OL COMPOSITIONS. US 2005/0272850 A1.

KAEBERNICK, H.; KARA, S.; SUN, M. Sustainable product development and manufacturing by considering environmental requirements. *Robotics and Computer Integrated Manufacturing*, v. 19, p. 461-468, 2003.

KAHER K. S. A. *et al.* Utility of Zinc (Lignin/Silica/Fatty Acids) Complex Driven From Rice Straw as Antioxidant and Activator in Rubber Composites. *POLYMER ENGINEER & SCIENCE*, p. 1-10, 2018.

KATAOKA, T.; ZETTERLUND P. B.; YAMADA, B. PREVENTION OF RUBBER DEGRADATION BY USE OF MICROENCAPSULATED ANTIOXIDANTS. RUBBER CHEMISTRY AND TECHNOLOGY, v. 76, p. 948-956, 2003.

KLEE, H. Tire Industry Project: 10-year progress report (2005-2015). *WBCSD Tires*, Geneva, 2015.

KÖHNKE, J. *et al.* Comparison of Four Technical Lignins as a Resource for Electrically Conductive Carbon Particles. Technical lignins & conduction - Bioresources, v. 14, p. 1091-1109, 2019.

KOMETHI, M. *et al.* Comparative Study on Natural Antioxidant as an Aging Retardant for Natural Rubber Vulcanizates. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 124, p. 1490-1500, 2012.

LE, H. H. *et al.* ONLINE ELECTRICAL CONDUCTIVITY AS A MEASURE TO CHARACTERIZE THE CARBON BLACK DISPERSION IN OIL CONTAINING RUBBER COMPOUNDS WITH A DIFFERENT POLARITY OF RUBBER. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 77, p. 815-829, 2004.

LINDENMUTH, B. E. Chapter 1: An overview of tire technology. *The Pneumatic Tire*. U.S. Department of Transportation - National Highway Traffic Safety Administration, 2006.

LUO, K. *et al.* Antioxidation behavior of bonded primary-secondary antioxidant/ styrene-butadiene rubber composite: Experimental and molecular simulation investigations. *Polymer*, v. 188, p. 1-10, 2020.

MANCOSU, F.; FLORAVANTI, A. P.; MISANI, P. CONTROLLED VOLUME DEVICE AND METHOD FOR MOULDING AND VULCANIZING A TYRE. US 2004/0145083 A1. 2004.

MATHEWS, S. T.; GRUNDEN, A. M.; PAWLAK, J. Degradation of lignocellulose and lignin by *glucanolyticus*. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 110, p. 79-86, 2016.

MEGHEA, A.; GIURGINCA, M. Non-conventional antioxidants with a synergistic effect for protection of some elastomers and their vulcanizates. *Polymer Degradation and Stability*, v. 73, p. 481-483, 2001.

MENSAH, B. *et al.* Preparation and Characterization of Rubber Blends for Industrial Tire Tread Fabrication. *International Journal of Polymer Science*, ID 2473286, 2018.

MORESCO, S. DESENVOLVIMENTO DE BANDAS DE RODAGEM PARA PNEUS DE AUTOMÓVEL COM ADITIVOS ALTERNATIVOS. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais. Caxias do Sul, RS – Brasil, 2013.

MORESCO, S. *et al.* Development of passenger tire treads: reduction in zinc content and utilization of a bio-based lubricant. *Journal of Cleaner Production*, v. xxx, p. 1-8, 2016.

MUSTO, P. *et al.* Confocal Raman imaging, FTIR spectroscopy and kinetic modelling of the zinc oxide/stearic acid reaction in a vulcanizing rubber. *Polymer*, v. 54, p. 685-693, 2013.

NICIURA, C. L. Avaliação do uso da Banda de Rodagem de Pneus Inservíveis Triturada como suporte ao desenvolvimento de biofilmes em um Reator Anaeróbico de Leito Expansível. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2005.

NILMINI, A. H. L. R.; SUREJ, N. Study On Use Of Lignin As An Antioxidant In SBR Based Tire Tread Compound. *International Journal of Scientific & Technology Research*, v. 8, 2019.

NOWICKI, J. *et al.* Synthesis of 2,2,4-trimethyl-1,2-H-dihydroquinoline (TMQ) over selected organosulfonic acid silica catalysts: Selectivity aspects. *Molecular Catalysis*, v. 454, p. 94-103, 2018.

OLIVEIRA, C. P. M. de. *et al.* Extração da lignina presente no licor negro para a adsorção de íons de metais pesados. *Revista Interdisciplinar da PUC Minas no Barreiro, Belo Horizonte*, v. 7, nº 14, p. 468-482, 2017.

OLIVEIRA, M. A. S. *et al.* Influência do Sistema de Vulcanização nas Propriedades da Mistura NBR/EPDM. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 12, p. 11-19, 2002.

OLIVEIRA, M. G.; SOARES, B. G. Influência do método de vulcanização nas propriedades mecânicas e na densidade de ligações cruzadas da borracha natural. *Polímeros*, v. 26 (edição especial), p. 43-48, 2016.

OST. Conheça seu pneu. Disponível em <http://www.ost.ind.br/portal/institucional/conheca-seu-pneu>. Acesso em 26/02/2020.

PAN, Q. *et al.* Reinforcement and antioxidation effects of antioxidant functionalized silica in styrene–butadiene rubber. *Materials & Design*, v. 50, p. 558-565, 2013.

PERES, A. C. C. Uso de DSC na Determinação de Parâmetros de Vulcanização de Látex de Borracha Natural. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 16, p. 61-65, 2006.



PÉREZ, J. *et al.* Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview. *International Microbiology*, v. 5, p. 53-63, 2002.

PINHEIRO, E. G. MODELOS NUMÉRICOS APLICADOS À VULCANIZAÇÃO DE PNEUS. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica. São Paulo, 2001.

RATTANASOM, N.; SAOWAPARK, T.; DEEPRASERTKUL, C. Reinforcement of natural rubber with silica/carbon black hybrid filler. *Polymer Testing*, v. 26, p. 369-377, 2007.

ROCHA, E. C. Tecnologia de transformação dos elastômeros. Centro Tecnológico de Polímeros (SENAI), 1ª Ed., 2003.

ROCHA, E. C.; LOVISON, V. M. H.; PIEROZAN, N. J. Tecnologia de transformação dos elastômeros. Centro Tecnológico de Polímeros (SENAI), 1ª Ed., 2007.

ROCHA, T. C. J.; SOARES B. G.; COUTINHO F. M. B. Principais Copolímeros Elastoméricos à Base de Butadieno Utilizados na Indústria Automobilística. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 17, nº 4, p. 299-307, 2007.

RONG, G. *et al.* A Benzoxazole Sulfenamide Accelerator: Synthesis, Structure, Property, and Implication in Rubber Vulcanization Mechanism. *Journal of Applied Polymer Science*, 39699, p. 1-8, 2014.

ROY, K. *et al.* Preparation of zinc-oxide-free natural rubber nanocomposites using nanostructured magnesium oxide as cure activator. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 42705, p. 1-7, 2015.

ROZENFELD, H. *et al.* Gestão de Desenvolvimento de Produtos. Editora Saraiva, 2006.

RUSSEL, W. F. PROCESS ART OF VULCANIZING. US 1923/1467197A.

SAHU, A. K.; SUDHAKAR, K.; SARVIYA, R. M. U.V light effect on the mechanical behaviour of HDPE/Carbon black composites. *Materials Science and Engineering*, v. 788, 2020.

SALIBA, E. O. S. *et al.* LIGNINAS - MÉTODOS DE OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA. *Ciência Rural*, v. 31, nº 5, p. 917-928, 2001.

SAMENI, J. *et al.* Advanced Applications for Lignin Micro- and Nano-based Materials. *WOOD STRUCTURE AND FUNCTION*, 2020.

SANDSTROM, P. H. RUBBER CONTAINING STARCH REINFORCEMENT AND TIRE HAVING COMPONENT THEREOF. US 6,391,945 B2. 2002.

SANDSTROM, P. H. RUBBER COMPOSITION AND TIRE WITH COMPONENT OF DIENE-BASED ELASTOMER COMPOSITION WITH CORNCOB GRANULE DISPERSION. US 7,249,621 B2. 2007.

SANTOS, R. E. dos; NASCENTE, P. A. P. UTILIZAÇÃO DO ENSAIO DE OOT COMO ALTERNATIVA AO OIT PARA COMPOSTOS COM BAIXA ESTABILIDADE TERMO-OXIDATIVA. Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros. Foz do Iguaçu – PR. Outubro, 2009.

SANTOSO, M.; GIESE, U.; SCHUSTER, R. H. INVESTIGATIONS ON INITIAL STAGE OF AGING OF TIRE RUBBERS BY CHEMILUMINESCENCE SPECTROSCOPY. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 80, p. 762-776, 2007.

SANTOSO, M. *et al.* Untersuchung thermischer und oxidativer Alterungsprozesse von Elastomeren. Deutsches Institut für Kautschuktechnologie (DIK), p. 306-311, 2008.

SAVITZ, A. W. *The Triple Bottom Line: how today`s best-run companies are achieving economic, social and environmental success – and how you can too.* Jossey-Bass, 2006.

SBEGUE, L. F. C; VILLAR, L. D. Comparative Assessment of Stabilised Polybutadiene Binder under Accelerated Ageing. *Journal of Aerospace Technology and Management*, v. 8, nº 2, p. 122-129, 2016.

SCHMID, M.; RITTER, A.; AFFOLTER, S. DETERMINATION OF OXIDATION INDUCTION TIME AND TEMPERATURE BU DSC. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 83, p. 367-371, 2006.

SHIVA, M.; LAKHI, M. Studying the effects of silica/alumina and silica/boehmite binary filler on the mechanical properties and the non-isothermal curing time of carbon black filled tyre tread composite. *Composites Part B*, v. 175, 2019.

SOMMER, J. G. *Engineered Rubber Products - Introduction to Design, Manufacture and Testing.* 2009.

SOUZA, A. A. AVALIAÇÃO DE PLASTIFICANTES ALTERNATIVOS EM COMPOSIÇÕES DE BORRACHA. Dissertação de Mestrado em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), 2011.

TAGHVAEI-GANJALI, S. *et al.* Effect of Surface-Modified Zinc Oxide as Cure Activator on the Properties of a Rubber Compound Based on NR/SBR. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 122, p. 249-256, 2011.

TANG, M. *et al.* Graphene as a prominent antioxidant for diolefin elastomers. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 3, p. 5942-5948, 2015.

TEJADO, A. *et al.* Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis. *Bioresource Technology*, v. 98, p. 1655-1663, 2006.

TREVISAN, H. EXTRAÇÃO DE LIGNINA DO CAPIM ELEFANTE PARA PRODUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA. Dissertação de Mestrado em Química. Universidade Estadual de Campinas, 2019.

USHMARIN, N. F.; KAVUN, S. M. New antioxidants for rubber compounds based on oxyalkylated derivatives of 4-aminodiphenylamine. *International Polymer Science and Technology*, v. 44, n° 11, p. 29-36, 2017.

VANDERBILT Jr., H. B. *The Vanderbilt - Rubber Handbook*. Vanderbilt Company, 2010.

VIEIRA, E. R. Reticulação Peroxídica de Compostos Elastoméricos Utilizados na Indústria de Pneus. Tese de Doutorado. Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS. Porto Alegre, 2013.

WANG, Q. *et al.* Degradation of lignin in birch sawdust treated by a novel *Myrothecium verrucaria* coupled with ultrasound assistance. *Bioresource Technology*, v. 244, p. 969-974, 2017.

WU, W. *et al.* Synthesis and Characterization of A Novel Macromolecular Hindered Phenol Antioxidant and Its Thermo-Oxidative Aging Resistance for Natural Rubber. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, v. 53, p. 1244-1257, 2014.

YUKA, I. *et al.* Effect of Wax as an Antioxidant on Ozone Degradation of Vulcanized Rubber Under Low Temperature. *Revista da Associação de Borracha do Japão*, 2016.

YUNTA, J. *et al.* Influence of camber angle on tire tread behavior by an on-board strain-based system for intelligent tires. *Measurement*, v. 145, p. 631-639, 2019.

ZAHER, K. S. A. *et al.* Proper use of rice straw black liquor: lignin/silica derivatives as efficient green antioxidants for SBR rubber. *Pigment & Resin Technology*, v. 43, n° 3, p. 159-174, 2014.

ZAHER, K. S. A. *et al.* Utility of Zinc (Lignin/Silica/Fatty Acids) Complex Driven from Rice Straw as Antioxidant and Activator in Rubber Composites. POLYMER ENGINEER & SCIENCE, 2018.

ZHENG, W. *et al.* A Combined Experimental and Molecular Simulation Study of Factors Influencing the Selection of Antioxidants in Butadiene Rubber. The Journal of Physical Chemistry B, v. 121, p. 1413-1425, 2017.

ZHONG, B. *et al.* Characterization of effects of thermal- oxidative aging on styrene-butadiene rubber/silica composites with vitamin C-lanthanum complex. International Journal of Polymer Analysis and Characterization, 2015.

ZHONG, B. *et al.* Simultaneous reduction and functionalization of graphene oxide via antioxidant for highly aging resistant and thermal conductive elastomer composites. Composites Science and Technology, v. 151, p. 156-163, 2017.