



Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Instituto de Química

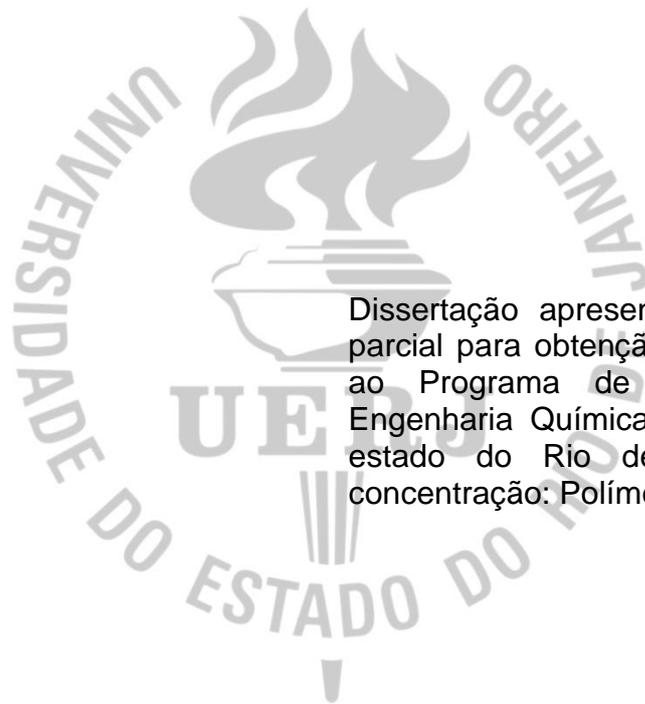
Nicolly Rosario da Costa

**Avaliação dos processos de incorporação da lignina em
composições de borracha nitrílica**

Rio de Janeiro
2024

Nicolly Rosario da Costa

**Avaliação dos processos de incorporação da lignina em composições de
borracha nitrílica**



Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Polímeros.

Orientadora: Prof^a. Dra. Ana Maria Furtado de Sousa

Coorientador: Prof. Dr. Elisson Brum Dutra da Rocha

Rio de Janeiro

2024

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

C837 Costa, Nicolý Rosario da .

Avaliação dos processos de incorporação da lignina em composições de borracha nitrílica. – 2024.

95 f.

Orientador (a): Ana Maria Furtado de Sousa
Elisson Brum Dutra da Rocha

Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
Instituto de Química.

1. Borracha nitrílica – Teses. 2. Lignina – Teses. I. Sousa, Ana Maria Furtado de . II. Rocha, Elisson Brum Dutra da. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 678.7

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

Nicolý Rosario da Costa

Avaliação dos processos de incorporação da lignina em composições de borracha nitrílica

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Polímeros.

Aprovada em 19 de setembro de 2024.

Banca examinadora:



Documento assinado digitalmente
ANA MARIA FURTADO DE SOUSA
Data: 17/04/2025 11:25:16-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dra. Ana Maria Furtado de Sousa (Orientadora)
Instituto de Química (IQ) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ)



Documento assinado digitalmente
ELISSON BRUM DUTRA DA ROCHA
Data: 23/04/2025 15:16:36-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. Elisson Brum Dutra da Rocha (Orientador)
Instituto de Química (IQ) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ)



Documento assinado digitalmente
ANDRE LUIS ALBERTON
Data: 24/04/2025 11:34:47-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. André Luis Alberton
Instituto de Química (IQ) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ)



Documento assinado digitalmente
FELIPE NUNES LINHARES
Data: 26/04/2025 12:09:14-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Dr. Felipe Nunes Linhares
Continental Reifen Deutschland GmbH



Documento assinado digitalmente
RAFAEL BARBOSA
Data: 26/04/2025 09:18:16-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. Rafael Barbosa
Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) – Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)

Rio de Janeiro
2024

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Rosangela e Nilton, que sob muito sol fizeram-me chegar até aqui, na sombra.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e aos Orixás por terem me dado essa oportunidade e força de vontade para superar todos os obstáculos.

À minha família, especialmente meus pais, e amigos por todo o apoio e paciência.

Aos professores Ana Maria Furtado de Sousa e Elisson Brum Dutra da Rocha pela orientação que foi fundamental para a conclusão deste trabalho

Ao aluno de doutorado Gustavo Ninho Campos que me incentivou e me ensinou ao longo de toda essa trajetória.

Aos meus amores Melzinha, Apolo, Thor e Nina por terem me acalmado em momentos de estresse.

Todas as pessoas do grupo de pesquisa e pessoal dos laboratórios que colaboraram para que este trabalho fosse concluído, principalmente Erickson Pereira e Arianne Silva.

À Nitriflex S/A indústria e comércio, Suzano, CNPq, FAPERJ e UERJ pelo apoio oferecido ao longo deste trabalho.

RESUMO

COSTA, N. R. *Avaliação dos processos de incorporação da lignina em composições de borracha nitrílica*. 2024. 95 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

A busca por materiais sustentáveis e com viabilidade econômica têm estimulado o desenvolvimento de soluções que fazem uso de recursos naturais e renováveis para diversas aplicações tecnológicas. No setor das borrachas, uma das principais preocupações é a substituição de cargas de reforço à base de petróleo em compósitos e a incorporação de matérias-primas renováveis e biodegradáveis em suas formulações. Nesse cenário, a lignina, considerada o segundo biopolímero mais abundante da Terra, ficando atrás apenas da celulose, tem se destacado como uma possível alternativa devido à sua disponibilidade, biodegradabilidade, propriedades mecânicas, baixa densidade e baixo custo. No presente trabalho foram estudadas formulações à base de NBR/Lignina e XNBR/Lignina contendo 40 phr (partes por cem de borracha) de lignina kraft e sendo utilizado o processo de co-coagulação do látex e mistura tradicional para adicionar a carga à matriz elatomérica. A borracha nitrílica carboxilada (XNBR) da formulação tem como objetivo promover a interação da carga com a borracha nitrílica (NBR), uma vez que a diferença de polaridade e afinidade entre a lignina e a NBR torna difícil a interação eficiente entre os dois materiais. As formulações obtidas foram avaliadas quanto as suas propriedades reológicas, reométricas, mecânicas e morfológicas a fim de avaliar se a interação da lignina com a borracha nitrílica produz vantagem técnica com relação às propriedades dos compósitos produzidos. A análise morfológica indicou uma melhora da dispersão da carga na matriz elastomérica com a presença da XNBR e com o uso do processo de mistura por co-coagulação (produção de *masterbatches*). O uso da lignina contribuiu de maneira geral para melhorias nas propriedades de resistência à tração, alongamento, módulo à 100% e viscosidade Mooney, sendo tais resultados mais expressivos na presença da XNBR. Com os resultados obtidos foi possível concluir que a borracha nitrílica carboxilada pode funcionar como um compatibilizante entre a borracha nitrílica e a lignina, indicando uma melhora da interação quando se utiliza XNBR nas formulações.

Palavras-chave: borracha nitrílica; borracha nitrílica carboxilada; lignina; compósito.

ABSTRACT

COSTA, N. R. *Evaluation of the incorporation processes of lignin in nitrile rubber compositions*. 2024. 95 p. Dissertation (Master in Chemical Engineering) – Chemistry Institute, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

The search for sustainable materials with economic viability has driven the development of solutions that utilize natural and renewable resources for various technological applications. In the rubber industry, one of the main concerns is the replacement of petroleum-based reinforcing fillers in composites and the incorporation of renewable and biodegradable raw materials into their formulations. In this context, lignin stands out as the second most abundant biopolymer on Earth, surpassed only by cellulose, and has emerged as a potential alternative due to its availability, biodegradability, mechanical properties, low density, and low cost. In this study, formulations based on NBR/Lignin and XNBR/Lignin with 40 phr (parts per hundred of rubber) of kraft lignin were investigated, using both latex co-coagulation and traditional mixing processes to incorporate the filler into the elastomeric matrix. Carboxylated nitrile rubber (XNBR) in the formulation aims to enhance interaction between the filler and nitrile rubber (NBR), as the difference in polarity and affinity between lignin and NBR makes efficient interaction challenging. The formulations were evaluated for their rheological, rheometric, mechanical, and morphological properties to assess whether the interaction of lignin with nitrile rubber provides technical advantages in composite properties. Morphological analysis indicated improved filler dispersion in the elastomeric matrix with the presence of XNBR and the use of the co-coagulation mixing process (masterbatch production). Overall, the use of lignin contributed to improvements in tensile strength, elongation at break, modulus at 100%, and Mooney viscosity, with more significant results observed in formulations with XNBR. Based on the results obtained, it was possible to conclude that carboxylated nitrile rubber can act as a compatibilizer between nitrile rubber and lignin, indicating enhanced interaction when XNBR is used in the formulations.

Keywords: nitrile rubber; carboxylated nitrile rubber; lignin; composite

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Reação de produção da borracha NBR.	18
Figura 2: Reação de produção da borracha XNBR	19
Figura 3: Reação de produção da borracha HNBR	19
Figura 4: Efeito da densidade de ligações cruzadas nas propriedades dos elastômeros vulcanizados.	20
Figura 5: Esquema de formação da rede de ligações cruzadas, sendo a) borracha não- reticulada; b) borracha reticulada. Os pontos mais escuros representam as ligações cruzadas.....	20
Figura 6: Curva de vulcanização obtida no ensaio de reometria.	22
Figura 7: Agentes de reforço derivados de resíduos de base biológica mais populares da atualidade.	24
Figura 8: Unidades que compõem a estrutura da lignina.	26
Figura 9: Análise dos principais artigos relacionados ao uso de lignina como carga de reforço em compostos elastoméricos. (a) Distribuição de artigos em ordem cronológica entre os anos 2024 e 2004; (b) Palavras-chave dos artigos.....	29
Figura 10: Análise dos principais artigos relacionados ao uso de lignina como carga de reforço em borracha nitrílica. (a) Distribuição de artigos em ordem cronológica entre os anos 2024 e 2004; (b) Palavras-chave dos artigos.	34
Figura 11: Esquema do preparo da suspensão aquosa de lignina	42
Figura 12: Foto de cada batelada no tempo de 10 minutos para visualização da espuma.....	42
Figura 13: Esquema do preparo dos <i>masterbatches</i> de NBR/Lignina e XNBR/Lignina	43
Figura 14: Esquema do preparo de composições	45
Figura 15: Corpo de prova cortado no modelo C segundo ASTM D412-15	51
Figura 16: Corpo de prova cortado no modelo C segundo ASTM D624.....	52
Figura 17: Dispositivo para ensaio de deformação permanente por compressão, método de teste B.	53
Figura 18: Distribuição de tamanho por número da lignina para cada batelada.....	56

Figura 19: Curva padrão para determinação da quantidade de lignina em <i>masterbatches</i>	59
Figura 20: Módulo complexo <i>versus</i> deformação real das amostras não curadas	62
Figura 21: Comparativo do Efeito Payne em amostras não curadas	63
Figura 22: Torque <i>versus</i> tempo das amostras não curadas	64
Figura 23: Módulo complexo <i>versus</i> deformação real das amostras curadas	67
Figura 24: Comparativo do Efeito Payne em amostras curadas	68
Figura 25: Projeção das médias para o ensaio de tensão na ruptura	71
Figura 26: Projeção das médias para o ensaio de alongamento	72
Figura 27: Projeção das médias para o ensaio de módulo 100%	72
Figura 28: Microscopia eletrônica de varredura para amostra NBR-L pó	74
Figura 29: Microscopia eletrônica de varredura para amostra XNBR-L pó.....	74
Figura 30: Microscopia eletrônica de varredura para amostra NBR-L master	75
Figura 31: Microscopia eletrônica de varredura para amostra XNBR-L master.....	75
Figura 32: Projeção das médias para o ensaio de dureza Shore A	76
Figura 33: Projeção das médias para o ensaio de rasgo	77
Figura 34: Relaxação de tensão por compressão – deformação 30%.....	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composições elastoméricas em phr	45
Tabela 2: Caracterização da suspensão de lignina obtida	56
Tabela 3: Formulações para a coagulação dos <i>masterbatches</i> com 135 phr de lignina	57
Tabela 4: Rendimento das coagulações.....	58
Tabela 5: Cálculo da Quantidade de lignina em phr usando Equação (8).....	59
Tabela 6: Quantidade da borracha e lignina em phr após correção das quantidades dos <i>masterbatches</i>	60
Tabela 7: Propriedades Mooney	60
Tabela 8: Dados de reometria.....	64
Tabela 9: Densidade de ligações cruzadas	66
Tabela 10: Ensaio de tração x deformação, dureza e rasgo das composições.....	71
Tabela 11: Relaxação de tensão por compressão - Parâmetros da Equação 7.....	79
Tabela 12: Ensaio de deformação permanente por compressão.....	82
Tabela 13: Relações de dependência com DPC	84

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	15
1 OBJETIVOS	17
1.1 Objetivo geral	17
1.2 Objetivos específicos	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 Borracha nitrílica (NBR)	18
2.2 Desenvolvimento de produtos de borracha nitrílica sustentáveis	23
2.3 Lignina	25
2.4 Desenvolvimento de produtos de borracha com lignina	27
2.4.1 <u>Borrachas nitrílicas</u>	33
3 MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1 Matéria-prima	40
3.2 Equipamentos	40
3.3 Planejamento da parte experimental	41
3.3.1 <u>Preparo da suspensão aquosa de lignina</u>	41
3.3.2 <u>Preparo dos <i>masterbatches</i></u>	43
3.3.3 <u>Preparo das composições</u>	44
3.4 Caracterizações	45
3.4.1 Antes da cura	46
3.4.2 Depois da cura	49
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
4.1 Caracterização da suspensão de lignina e dos <i>masterbatches</i>	56
4.2 Composições de NBR e XNBR com lignina	60
4.2.1 <u>Viscosidade e relaxação de tensão Mooney</u>	60

4.2.2 <u>Ensaio reológico por varredura de deformação antes da cura e efeito Payne</u>	61
4.2.3 <u>Reometria e densidade de ligação cruzada</u>	63
4.2.4 <u>Ensaio reológico por varredura de deformação após a cura e efeito Payne</u>	67
4.2.5 <u>Ensaio mecânicos e morfologia dos compósitos</u>	69
CONCLUSÕES	86
REFERÊNCIAS	88

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a necessidade de conscientização ambiental e práticas sustentáveis têm ganhado a atenção de pesquisadores e indústrias em todo o mundo. Com o desenvolvimento e crescimento populacional, o consumo de combustíveis fósseis aumentou consideravelmente e, com ele, as questões ambientais associadas, que vão desde poluição até aquecimento global. Em resposta, esforços consideráveis têm sido dedicados à busca por alternativas mais verdes e sustentáveis tanto para fontes de energia quanto para materiais. Uma área de destaque nesse estudo envolve o desenvolvimento de compósitos baseados em cargas de origem natural e renovável (matéria orgânica derivada de plantas), substituindo as fontes fósseis não renováveis (Fadlallah *et al.*, 2021; Kai *et al.*, 2016).

Compósitos são materiais multifásicos cujo objetivo é exibir um conjunto de propriedades não apresentado por nenhum material isolado, de modo a obter a melhor combinação das características de cada um dos componentes presentes. Um caso particular dessa categoria são os biocompósitos, que são materiais em que pelo menos uma das fases é de origem natural, isto é, matriz (fase contínua) ou carga (fase descontínua) ou ambos. Os componentes de origem biológica incluem uma vasta gama de fibras vegetais, biomassa e resíduos agrícolas, tais como casca de arroz, celulose, lignina e amido. Esses materiais derivados de resíduos são abundantes e têm grande potencial como carga de reforço para diferentes sistemas poliméricos, incluindo borracha (Chang *et al.*, 2021; William D. Callister e David G. Rethwisch, 2013).

Na indústria de borracha (ou elastômeros), o principal agente de reforço nos últimos anos tem sido o negro de fumo (NF). A técnica de reforçar borrachas por meio da aplicação de cargas se mostrou crucial para atender às exigências do mercado em diversas indústrias, como elementos de vedação, mangueiras, pneus e calçados. Contudo, o processamento do NF tem grande impacto nas emissões de gases do efeito estufa, e sua origem não renovável, derivada do petróleo, tem impulsionado a busca por alternativas ecologicamente sustentáveis para substituir sua aplicação como reforço em materiais elastoméricos (Roy; Debnath; Potiyaraj, 2020). Nesse contexto, cargas de base renovável como lignina, nanofibras de

celulose, amido e casca de ovo têm sido investigadas como alternativas de reforço em compósitos de borracha (Chang *et al.*, 2021).

Estudos voltados para a utilização de lignina como agente de reforço em materiais têm se revelado promissoras, principalmente na área dos polímeros. A lignina é o segundo biopolímero mais abundante na Terra depois da celulose, compondo de 15% a 36% das paredes celulares das plantas (Higuchi, 2006; Kai *et al.*, 2016). Potencialmente, sua utilização no reforço de materiais poderia ajudar na resolução de questões relacionadas ao esgotamento de recursos naturais e aquecimento global. Entretanto, apesar das perspectivas amplas que oferece, menos de 2% da lignina produzida é direcionada para produtos de maior valor agregado, como estabilizantes, aditivos de concreto, tensoativos e dispersantes. O restante é usado como combustível de baixa qualidade (Chang *et al.*, 2021; Roy; Debnath; Potiyaraj, 2020).

A lignina apresenta diversas propriedades atrativas, como alto teor de carbono, elevada estabilidade térmica, biodegradabilidade, atividade antioxidante e rigidez favorável. Essas características têm despertado o interesse no desenvolvimento de aplicações de maior valor agregado. No entanto, a dificuldade de compatibilização com outros sistemas poliméricos limita o sucesso na criação de materiais à base de lignina com alto desempenho. Nesse cenário, abordagens promissoras envolvem a modificação química da lignina e a síntese de copolímeros derivados dela (Chang *et al.*, 2021; Roy; Debnath; Potiyaraj, 2020)

Em função da crescente preocupação com o meio ambiente, aprimorar a interação da lignina com a borracha ganha uma relevância crucial no avanço de materiais sustentáveis e de alta performance. A lignina, como um recurso natural abundante e renovável, apresenta uma alternativa para diminuir a dependência de fontes não renováveis na indústria de elastômeros, no entanto, sua incorporação de maneira eficaz à matriz de borracha é um desafio a ser superado. No presente trabalho, serão exploradas estratégias para otimizar a interação entre a borracha nitrílica e a lignina, possibilitando uma utilização mais eficaz como agente de reforço.

1 OBJETIVOS

1.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem o objetivo geral de investigar a influência da interação da lignina com a borracha nitrílica sobre as propriedades do material obtido.

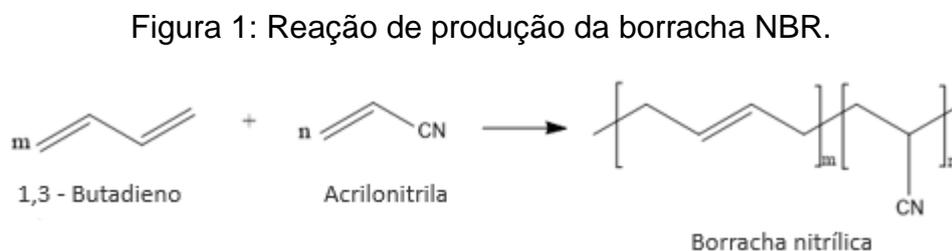
1.2 Objetivos específicos

- ✓ Investigar se a borracha nitrílica carboxilada (XNBR) melhora a interação da lignina com a borracha nitrílica (NBR).
- ✓ Desenvolver uma proposta de processo para produção de *masterbatches* de lignina a base de NBR e XNBR na proporção mínima em massa de Borracha:Lignina de 1:1 (min. de 100 partes por cem de borracha, 100 phr) pelo método de co-coagulação.
- ✓ Avaliar comparativamente o comportamento reométrico e reológico em utilizar os *masterbatches* na produção de compósitos de NBR com 40 phr de lignina, usando como base de comparação a formulação controle de NBR/Lignina pelo método tradicional e a goma pura.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Borracha nitrílica (NBR)

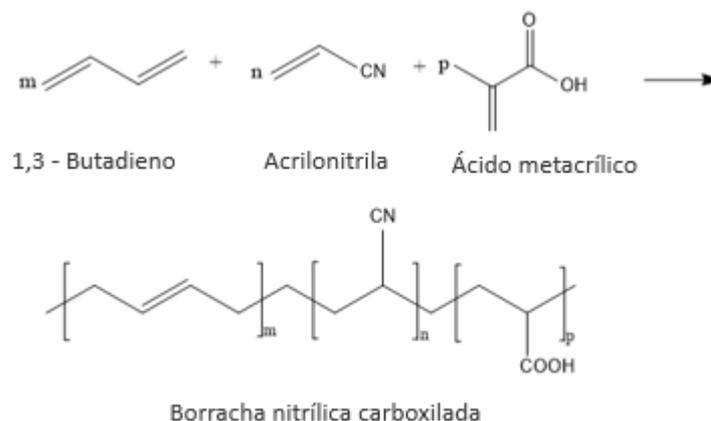
A borracha nitrílica, também conhecida como NBR, é um material elastomérico de origem sintética amplamente utilizado em diversos setores devido às suas notáveis propriedades e versatilidade. Esse material é um copolímero randômico, resultado da combinação de butadieno e acrilonitrila (Figura 1), sendo que o teor do último componente varia de 17% a 53%. Quanto maior a proporção de acrilonitrila, maior a resistência do polímero a óleos, gasolina e solventes aromáticos (Yasin *et al.*, 2003). Ela é classificada em diferentes tipos, sendo as mais conhecidas a borracha nitrílica convencional (NBR), a nitrílica carboxilada (XNBR) e a nitrílica hidrogenada (HNBR).



Fonte: A autora, 2024

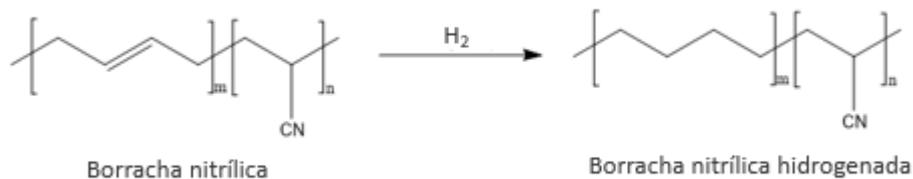
Cada tipo de borracha nitrílica, tanto a convencional quanto suas variações, apresentam propriedades específicas em função da diferença na estrutura. A XNBR é obtida a partir da polimerização em emulsão de butadieno, acrilonitrila e ácido metacrílico (Figura 2). A adição de grupos carboxila à estrutura molecular proporciona propriedades adicionais à borracha, como maior resistência à abrasão (Lim; Tan, 2022; Utrera-Barrios *et al.*, 2020). A HNBR, por sua vez, é produzida a partir do processo de hidrogenação da NBR (Figura 3), resultando em uma maior flexibilidade a baixas temperaturas, resistência ao envelhecimento por ozônio e ao calor (Yeo; Park; Lee, 2013).

Figura 2: Reação de produção da borracha XNBR



Fonte: A autora, 2024

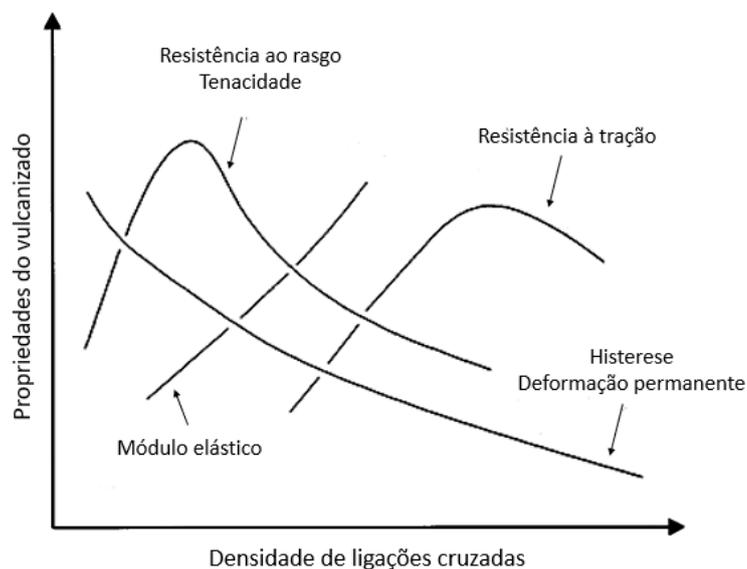
Figura 3: Reação de produção da borracha HNBR



Fonte: A autora, 2024

O elastômero em si não é o único fator determinante nas propriedades finais do produto de borracha. Este produto normalmente é composto por agentes de vulcanização, ativadores, aceleradores, retardadores, pigmentos, cargas de reforço e de enchimento, entre outros. No total, a norma ASTM D 5899 propõe dezoito categorias distintas para classificar os componentes das formulações elastoméricas, levando em consideração suas respectivas funções na composição. Vale destacar que algumas propriedades da composição elastomérica (Figura 4) somente se manifestam após a reação de cura do elastômero.

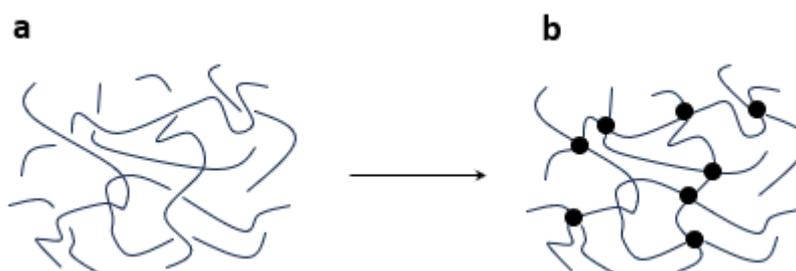
Figura 4: Efeito da densidade de ligações cruzadas nas propriedades dos elastômeros vulcanizados.



Fonte: Adaptado de Coran, 1994

Ao final dessa reação, as cadeias poliméricas estão ligadas entre si, isto é, reticuladas, formando uma estrutura tipo rede. O termo “cura” é utilizado quando o peróxido, resinas fenólicas ou qualquer outro que não o enxofre é o agente que promove as ligações cruzadas entre as macromoléculas dos elastômeros e “vulcanização” é usado para caracterizar a reação cujo agente de reticulação é o enxofre (Datta, 2002). A Figura 5 mostra uma esquematização das ligações cruzadas entre as macromoléculas da borracha.

Figura 5: Esquema de formação da rede de ligações cruzadas, sendo a) borracha não- reticulada; b) borracha reticulada. Os pontos mais escuros representam as ligações cruzadas.

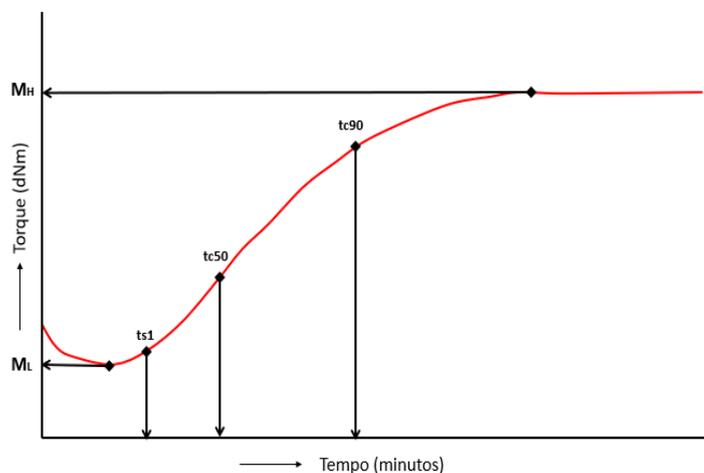


Fonte: Adaptado de Zhang et al., 2010.

Na indústria da borracha, é fundamental estudar como a borracha se reticula, pois isso influencia diretamente sua processabilidade, o tempo necessário para sua cura e as características finais do produto. Essa análise é determinada por meio da curva de cura (Figura 6) obtida do ensaio de reômetria. Esse ensaio é feito aquecendo sob pressão o compósito de borracha na temperatura de cura, enquanto é aplicada uma deformação cisalhante sobre o material. Conforme o material é reticulado, o torque necessário para cisalhar a borracha aumenta, e dessa forma a reticulação pode ser acompanhada. Os parâmetros típicos do processo de vulcanização registrados pelo reômetro são tempo de segurança (ts_x - *scorch time*, em inglês), tempo de cura (T_{cx}) e valores de torque (M_x). Eles podem ser descritos como ts_1 , tc_{50} , tc_{90} , M_H e M_L (Dick; Pawlowski, 2023; Grima, 2007).

- Torque Mínimo (M_L) – Conforme o composto é aquecido sob pressão, sua viscosidade e torque diminuem. O menor valor de torque registrado é conhecido como M_L e representa a rigidez e viscosidade do composto não vulcanizado.
- Torque Máximo (M_H) – Conforme a cura se inicia, o torque aumenta proporcionalmente. A inclinação desse aumento varia dependendo do tipo de composto. Após um período, o torque tende a atingir seu valor máximo, quando a vulcanização é concluída.
- ts_1 – Tempo que caracteriza o início do processo de vulcanização. É determinado como o tempo para que o torque do reômetro aumente em 1 unidade após o torque mínimo (M_L).
- tc_{50} – Tempo em que se atinge 50% da diferença entre o torque máximo (M_H) e o torque mínimo (M_L).
- tc_{90} – Tempo em que se atinge 90% da diferença entre o torque máximo (M_H) e o torque mínimo (M_L).

Figura 6: Curva de vulcanização obtida no ensaio de reometria.



Fonte: Adaptado de Dick; Pawlowski, 2023

A vasta aplicabilidade de borracha nitrílica nos mais diversos setores, desde peças automotivas até calçados, tem impulsionado o crescimento desse mercado nos últimos anos. No âmbito global, indústrias das regiões de Ásia-Pacífico e América Latina estão entre as mais relevantes do mercado de NBR como Nitriflex, Arlanxeo, Zeon Chemicals L.P., Sibur, Petrochina Company Limited e Dynasol Group. Segundo analistas de mercado, as indústrias médica e automotiva ganham destaque nesse cenário como uma das principais consumidoras do elastômero (Exactitude Consultancy, 2022). A procura crescente por luvas, especialmente no setor de saúde, em decorrência da pandemia de COVID-19, foi um dos principais impulsionadores do mercado. Além disso, a expansão desse mercado conta com a contribuição do progresso na indústria automotiva e o aumento no consumo de adesivos e selantes (Markets and Markets, 2018).

A demanda por borracha nitrílica tem se mantido estável devido à sua versatilidade e resistência. Ela continua a ser uma escolha popular para aplicações que exigem durabilidade e desempenho em condições adversas. Com o avanço da tecnologia e o desenvolvimento de novas formulações, espera-se que a utilização da borracha nitrílica continue a crescer em diversos setores industriais nos próximos anos (Grand View Research, 2023).

2.2 Desenvolvimento de produtos de borracha nitrílica sustentáveis

Na indústria de borracha, é comum a incorporação de aditivos de reforço para conferir propriedades diferenciadas ao elastômero conforme a necessidade da aplicação. Aprimorar as interações entre a borracha e a carga, além de otimizar a dispersão desse material, pode melhorar a resistência mecânica e a rigidez dos compósitos produzidos (Chang *et al.*, 2021). Atualmente, o negro de fumo é o principal material de reforço utilizado na indústria de elastômeros, sendo considerado o aditivo mais eficiente ao interagir com a borracha, conferindo características como alta resistência à tração. Entretanto, sua produção contribui significativamente para as emissões globais de CO₂, além de utilizar matéria-prima não renovável, tornando-o prejudicial ao meio ambiente. Com isso, o desenvolvimento de materiais alternativos, como derivados de biomassa, para atuar como carga em compósitos de borracha tem ganhado cada vez mais atenção (Fan; Fowler; Zhao, 2020).

Vale ressaltar que no momento atual, o descarte de resíduos poliméricos em aterros sanitários representa um desafio nos países em desenvolvimento, como o Brasil, uma vez que esses resíduos se tornam contaminantes persistentes no ecossistema local. Isso destaca a necessidade de promover o desenvolvimento de compósitos biodegradáveis. A busca por um equilíbrio entre o custo e a performance dos materiais produzidos destaca a utilização de cargas naturais e residuais na formulação polimérica (Bhagavatheswaran *et al.*, 2019).

Uma pesquisa feita em janeiro de 2024, filtrando-se os últimos 12 anos (2012-2024) na base de dados das revistas Science Direct, Springer Nature e Sage Journals Online, com a palavra-chave “nitrile rubber” aplicada no título, mostrou um crescimento em relação à quantidade de artigos ao longo dos anos sobre a utilização de cargas naturais em compósitos de borracha nitrílica. Os estudos destacaram a aplicação de alguns materiais provenientes de fontes biológicas e renováveis, como cinza da casca de arroz (Eissa *et al.*, 2023; Sethuramalingam; Prabakaran; Ganesan, 2021), casca de ovo (Munusamy; Kchaou, 2023; Tangboriboon *et al.*, 2013) e resíduos de coco (Albano *et al.*, 2012). Esses materiais buscam aprimorar as propriedades dos polímeros, contribuindo para a

sustentabilidade e minimizando o impacto ambiental vinculado ao descarte inadequado desses resíduos. Na Figura 7 são apresentados os resíduos biológicos mais populares da atualidade que podem ser usados como agentes de reforço para diversos polímeros, incluindo borracha (Bhagavatheswaran *et al.*, 2019).

Figura 7: Agentes de reforço derivados de resíduos de base biológica mais populares da atualidade.



Fonte: Adaptado de Bhagavatheswaran *et al.*, 2019.

Desde a década de 40 até os dias atuais, houve um crescimento na fabricação de produtos derivados dos químicos do petróleo, revelando uma forte dependência em relação às fontes de energia não renováveis. Em função da crescente preocupação com o meio ambiente, há uma tendência global pela busca por materiais ecologicamente sustentáveis. Nesse cenário, a biomassa lignocelulósica, sendo a fonte mais acessível de carbono renovável, tem sido considerada a matéria-prima à base de carbono mais lógica e promissora para uma variedade de materiais, como biocombustíveis e produtos químicos (Upton; Kasko, 2016).

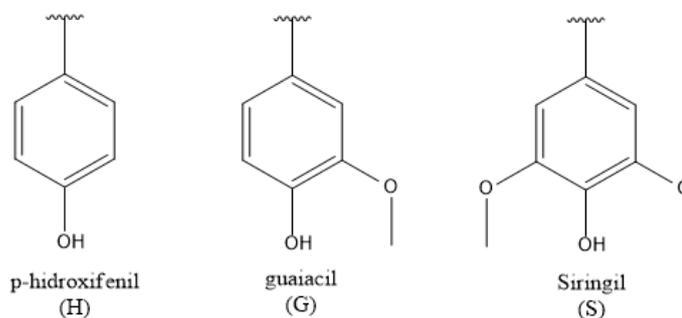
Sabe-se que a biomassa lignocelulósica é composta basicamente por lignina, hemicelulose e celulose. A lignina é gerada em grandes quantidades como subproduto na indústria de papel e celulose, sendo que, cerca de 98% do polímero é usado como combustível de baixa qualidade e apenas 2% da lignina produzida é direcionada para produtos de maior valor agregado, como estabilizantes, aditivos de

concreto, tensoativos e dispersantes. Essa subutilização desperta interesse de desenvolver produtos à base de lignina, objetivando sua valorização e a sustentabilidade dos bens produzidos (Chang *et al.*, 2021; Roy; Debnath; Potiyaraj, 2020; Sem; Patil; Argyropoulos, 2015).

2.3 Lignina

Materiais lignocelulósicos são aqueles compostos por lignina (15-30%*m/m*), celulose (30-50%*m/m*) e hemicelulose (20-35%*m/m*) (Upton; Kasko, 2016). A lignina é o segundo biopolímero mais abundante na Terra depois da celulose, compondo de 15% a 30% das paredes celulares das plantas. Além disso, incorpora propriedades atrativas como ser renovável, ter baixa densidade, propriedades antifúngicas, antimicrobianas e antioxidantes, biodegradabilidade, absorção de radiação UV e capacidade de reforço mecânico (Hosseinmardi *et al.*, 2021). Apresenta estrutura macromolecular formada por monômeros fenilpropanóides, composta por três unidades denominadas *p*-hidroxifenila (H), guaiacila (G) e siringila (S), conforme Figura 8. A proporção desses componentes varia de acordo com a origem da planta. Ligninas de madeiras macias (gimnospermas) contêm principalmente unidades de G e vestígios de unidades de S, ligninas de madeiras duras (dicotiledôneas, angiospermas) são formadas majoritariamente por unidades de G e S e as ligninas de gramíneas (monocotiledôneas, angiospermas) são constituídas por G, H e S. Além da origem da planta, o método de extração influencia na composição e nas propriedades da lignina (Doherty, Mousavioun e Fellows, 2011; Kai *et al.*, 2016; Roy, Debnath e Potiyaraj, 2020).

Figura 8: Unidades que compõem a estrutura da lignina.



Fonte: Adaptado de Mikkonen, 2020.

A lignina pode ser isolada de diversas maneiras e nesses processos ocorre a quebra de ligações químicas entre esses compostos devido a produtos químicos, alta temperatura ou alta pressão. Os principais métodos de extração são o processo soda, kraft, sulfito e organossolv (Fang *et al.*, 2017; Vishtal; Kraslawski, 2011).

O processo soda, patenteado em 1845, foi o primeiro método de polpação química. Nele, a biomassa na presença de um álcali, normalmente hidróxido de sódio, é aquecida em um reator pressurizado a 140-170°C. Esse método fornece um efluente fácil de realizar tratamento e apresenta baixo custo na recuperação dos reagentes. Predominantemente é usado para materiais não lenhosos, como bagaço, palha de trigo e sisal (Doherty *et al.*, 2011; Fang *et al.*, 2017).

No processo sulfito se usa solução aquosa aquecida de um sal sulfito ou bissulfito com contra-íons como sódio, amônio, magnésio ou cálcio (Upton; Kasko, 2016). Ao fim do processo é obtida lignina na forma de lignosulfonato, que é um produto solúvel em água e tem muitos usos industriais, podendo ser usada para produzir papel jornal, ligantes, adesivos de cimento e sua oxidação produz vanilina, que é o aroma artificial de baunilha (Kai *et al.*, 2016).

No processo organossolv, a biomassa é cozida em uma mistura de solventes orgânicos e água. Os solventes mais usados são etanol, metanol, ácido acético e ácido fórmico (Doherty; Mousavioun; Fellows, 2011; Vishtal; Kraslawski, 2011). A lignina produzida, chamada lignina organossolv, é mais vantajosa em relação às ligninas dos processos kraft e sulfito devido à ausência de enxofre, menor teor de cinzas, maior pureza ao separar de maneira eficiente a biomassa em celulose, hemicelulose e lignina, menor peso molecular e maior hidrofobicidade (Doherty *et*

al., 2011; Fang *et al.*, 2017). Nesse processo, a lignina é separada via solubilização, o que possibilita a obtenção de uma lignina menos modificada. Contudo, esse processo não é amplamente utilizado em algumas indústrias como a de papel, pois seu baixo peso molecular e teor hidrofóbico tornam a qualidade da polpa produzida inferior à do processo kraft (Kai *et al.*, 2016; Vishtal; Kraslawski, 2011).

O processo kraft é o mais utilizado atualmente e o que apresenta maior quantidade de lignina extraída. Esse método é similar ao processo soda, exceto pela presença de enxofre. Nele, a fonte de lignina é tratada sob pressão a 140-170°C com o licor de cozimento (ou licor branco) de alto teor alcalino ($\text{pH} \cong 13$), composto de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio. Após o cozimento, em torno de 40-50% do material orgânico presente no líquido de cozimento é lignina, sendo o restante produtos de degradação de polissacarídeos e pequenas quantidades de extrativos. A lignina pode ser recuperada do líquido alcalino remanescente após a extração da polpa por meio da redução do pH para 5 – 7,5 com ácido, geralmente ácido sulfúrico ou dióxido de carbono (Doherty *et al.*, 2011; Gellerstedt *et al.*, 2012; Kai *et al.*, 2016).

Estima-se que em 2018 foram recuperadas cerca de 265.000 toneladas de lignina kraft de fábricas de papel e celulose em todo o mundo (Wei *et al.*, 2023). A utilização da lignina como substituto parcial ou total do negro de fumo na indústria da borracha diminuiria a necessidade dessa indústria por combustíveis fósseis (Campos *et al.*, 2023). Na estrutura molecular, a lignina apresenta anéis aromáticos rígidos, cadeias laterais flexíveis e muitos grupos funcionais reativos, o que possibilita sua utilização como substituto do negro de fumo enquanto agente de reforço. Ao fazer um comparativo entre as propriedades de materiais de borracha contendo lignina e NF, observa-se que a lignina pode ser adicionada em grandes quantidades, resultando em um composto com baixa densidade. Além disso, em comparação à borracha com negro de fumo, a borracha com lignina tende a exibir melhores características de brilho, resistência ao desgaste, flexibilidade e resistência a solventes (Liu C *et al.*, 2019).

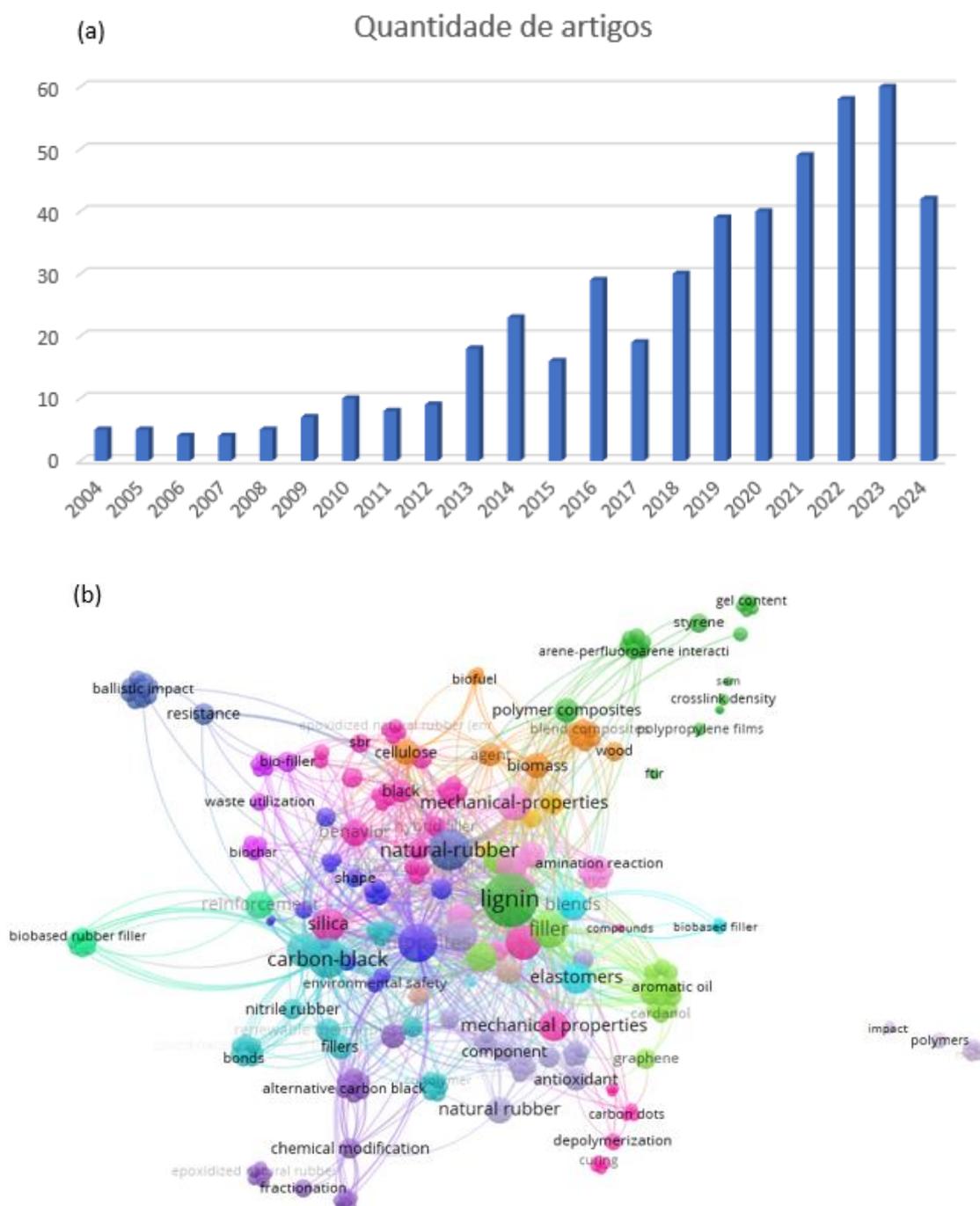
2.4 Desenvolvimento de produtos de borracha com lignina

Um composto de borracha que contém uma carga de reforço (como a lignina) por ser considerado um compósito. Compósitos são materiais que consistem em duas ou mais fases distintas, cujo objetivo é combinar as propriedades individuais de cada componente para obter um conjunto de propriedades que não estão presentes em nenhum dos materiais isolados. Essa combinação visa alcançar um equilíbrio que resulte em um material final com propriedades superiores às dos originais, de acordo com os objetivos pretendidos (Chang *et al.*, 2021; William D. Callister; David G. Rethwisch, 2013). São compostos por uma fase dispersa (reforço) e uma fase contínua (matriz), sendo a compatibilidade entre elas essencial para o desempenho e a durabilidade dos materiais compostos.

A lignina, dentre os materiais renováveis, é vista como um dos mais promissores no âmbito dos agentes de reforço elastoméricos. Aspectos como baixo custo, origem não alimentar, disponibilidade, baixa absorção de umidade e alta rigidez estrutural a tornam bastante atrativa nos estudos que buscam por alternativas sustentáveis para substituir o negro de fumo (Abid *et al.*, 2021). Entretanto, a lignina tem um caráter altamente polar, sendo assim apresenta fraca interação com borrachas apolares comuns, o que a torna um obstáculo para ser utilizada como carga de reforço. Além disso, suas partículas tendem a aglomerar-se, o que resulta em má dispersão e baixa compatibilidade na matriz de borracha. Diversas estratégias têm sido empregadas para evitar esse problema, incluindo mudanças no processamento da borracha, a modificação química da lignina e a utilização de aditivos de compatibilidade (Campos *et al.*, 2023; Wu *et al.*, 2023).

Uma pesquisa feita em abril de 2024 filtrando-se os últimos 20 anos (2004 - 2024) no banco de dados da Web of Science com as palavras-chave “Rubber” e “Lignin” aplicadas no tópico resultaram em 480 artigos. A Figura 9a revela um aumento progressivo no número de publicações, sendo o aumento nos últimos 6 anos bastante expressivo. Essa tendência sugere um crescimento rápido e significativo no interesse do uso da lignina na produção de composições de borracha. A Figura 9b mostra uma análise feita na Web of Science dos principais artigos e revela que o foco das pesquisas do uso de lignina em composições de borracha tem sido relacionado às propriedades mecânicas dos compósitos, capacidade de reforço e impacto ambiental.

Figura 9: Análise dos principais artigos relacionados ao uso de lignina como carga de reforço em compostos elastoméricos. (a) Distribuição de artigos em ordem cronológica entre os anos 2024 e 2004; (b) Palavras-chave dos artigos.



Fonte: A autora, 2024

Gregorová *et al.* (2006) estudaram o efeito de estabilização da lignina na borracha natural. Para isso, foram realizados testes em uma série de composições

de borracha natural contendo negro de fumo, em que foi adicionada lignina aos compostos para avaliar o envelhecimento termo-oxidativo. Propriedades mecânicas e a densidade de reticulação dos vulcanizados estabilizados com lignina foram medidas antes e depois do envelhecimento, sendo os resultados comparados com os dos vulcanizados de borracha natural estabilizados com o antioxidante comercial de borracha N-fenil-N-isopropil-p-fenilenodiamina (IPPD). Os testes indicam que a lignina tem um efeito estabilizador na borracha natural com negro de fumo, comparável ao do IPPD, e sua adição nos compostos aumentou o efeito estabilizador do antioxidante sintético convencional.

Ikeda *et al.* (2017) estudaram a produção de nanocompósitos de borracha natural incorporando diferentes quantidades de lignina derivada de lignossulfonato de sódio e látex de borracha natural, por meio da técnica de processamento *soft* (mistura dos componentes da formulação em fase líquida) com os compósitos sendo preparados por *casting*. Esse método é usado para garantir uma distribuição homogênea da lignina na matriz de borracha e promover a formação de uma estrutura de rede de lignina que contribui para as propriedades mecânicas melhoradas do material final. Os biocompósitos de borracha natural de alto desempenho foram criados adicionando 5, 10, 20 e 40 phr de lignina, sendo que, mesmo com altos teores de lignina, foram detectadas estruturas de lignina em rede ao redor das fases de borracha nos biocompósitos, indicando a capacidade da lignina de formar uma rede de reforço dentro da matriz de borracha natural. Os efeitos de reforço superiores da lignina foram evidentes em diferentes concentrações, resultando em um aumento significativo nas resistências à tração à medida que o teor de lignina aumentava. O teor de lignina não impactou significativamente a cristalização durante o alongamento nos biocompósitos. Em condições dinâmicas, esses materiais mostraram módulos de armazenamento mais altos, menor dissipação de energia e temperaturas de transição vítrea menores com o aumento da lignina.

Intapun *et al.* (2021) realizaram um estudo com o propósito de investigar como a lignina Klason, quando utilizada como carga em compósitos de borracha natural, influencia suas propriedades mecânicas e a estabilidade térmica. Antes e depois do envelhecimento termo-oxidativo, foram avaliados o módulo e a resistência à tração dos vulcanizados. Observou-se que a presença de lignina resultou em melhorias significativas nas propriedades mecânicas e na resistência ao

envelhecimento termo-oxidativo em comparação com as amostras controle, que continham apenas o aditivo antioxidante comercial BHT. A lignina aumentou o tempo de cura, melhorando a processabilidade, aumentou o torque, os módulos de 100% e 300% e a resistência à tração da borracha vulcanizada. Os resultados sugerem que a lignina Klason extraída da seringueira pode ser uma opção viável como antioxidante natural e como reforço em compósitos de borracha, oferecendo uma alternativa sustentável de alto desempenho.

Hosseinmardi *et al.* (2021) relataram o preparo e a incorporação de partículas de lignina organossolv (LOS) em escala nanométrica no látex de borracha natural para melhorar suas propriedades mecânicas, introduzindo a LOS como uma carga eficaz e promissora para o látex de borracha natural. A lignina organossolv em escala nanométrica foi preparada com sucesso e incorporada ao látex de borracha natural pré-vulcanizado. Em seguida, sua interação com a matriz de borracha e sua influência no desempenho químico, térmico e mecânico de nanocompósitos foram analisados. Foi demonstrado que a LOS em cargas menores é bem dispersa na matriz de borracha natural, resultando em um significativo aprimoramento das propriedades mecânicas. Por outro lado, não era completamente estável na matriz elastomérica em concentrações acima de 2% em massa. Isso ocorre devido à tendência de aglomeração das partículas de LOS em concentrações mais altas, o que pode levar a uma distribuição não homogênea na matriz. Essa aglomeração atua como um fator de estresse, resultando em uma diminuição das propriedades mecânicas, como a resistência à tração e alongamento na ruptura. O impacto de um processo de lixiviação com água quente comercial nas propriedades dos nanocompósitos foi examinado, revelando uma influência significativa nas propriedades térmicas e mecânicas finais da borracha natural e dos nanocompósitos LOS/borracha. Foi observado que após o processo em questão, a resistência à tração, o alongamento e a tenacidade do nanocompósito aumentaram em 27%, 9% e 32%, respectivamente, para uma carga de 1% em massa de LOS. A lixiviação também removeu proteínas e excesso de materiais da matriz de borracha, melhorando as propriedades de tração do filme. Além disso, a adição de 5% em massa de lignina organossolv a borracha natural resultou em um aumento de 39% na resistência à tração, 53% na tenacidade e 12 % na dureza Shore, em comparação com a amostra controle, mantendo um alto alongamento na ruptura de aproximadamente 1800%. Tais aprimoramentos mecânicos foram atribuídos à

dispersão melhorada em escala nanométrica do LOS e à boa adesão interfacial com a matriz de borracha natural.

Hait *et al.* (2021) investigaram o uso de lignina como carga em compostos de borracha polibutadieno, comparando seu desempenho com composições que utilizavam sílica e negro de fumo como agentes de reforço. Os compostos foram preparados utilizando um método de mistura em quatro etapas. Primeiramente, a borracha polibutadieno foi inserida em um misturador interno, seguida pela adição de óxido de zinco, ácido esteárico e óxido de magnésio. Em seguida, a lignina foi incorporada na mistura e o processo de mistura foi continuado. Posteriormente, o composto obtido foi cortado em pequenos pedaços e transferido de volta ao misturador interno, pré-aquecido a uma temperatura específica. Nesta etapa, um agente de acoplamento (TESPT) é adicionado à mistura e o composto é misturado por um período determinado. Na última etapa, o sistema de cura (CBS, DPG, enxofre) é adicionado à mistura obtida na etapa anterior usando um moinho rolos aberto e o composto é misturado novamente por um período específico. Em seguida, as propriedades reométricas do composto são analisadas e o tempo de cura ótimo é determinado. Os compostos são então vulcanizados em uma prensa de moldagem por compressão. Esse método permitiu a obtenção de uma dispersão homogênea da lignina na matriz de borracha, contribuindo para o reforço eficaz dos compostos. Com cargas equivalentes, a lignina superou a sílica e o negro de fumo em termos de desempenho mecânico. Além disso, a adição de lignina melhorou a resistência ao envelhecimento termo-oxidativo dos compostos elastoméricos. O estudo demonstrou que a lignina pode ser um agente reforçante promissor em compostos de borracha, sem a necessidade de alterações significativas nos equipamentos de mistura.

Liu *et al.* (2022) realizaram um estudo comparativo cujo objetivo era investigar o reforço da lignina em compósitos de borracha natural com lignina, negro de fumo e sílica. Os biocompósitos de borracha natural com diferentes teores de lignina foram preparados usando o método de co-precipitação de látex. Foi observado que a adição de lignina aumentou o ts_1 e o tempo de vulcanização (tc_{90}) dos compostos de borracha natural/NF/lignina vulcanizados com enxofre e diminuiu a densidade de ligações cruzadas. Além disso, a resistência à tração e a tensão na ruptura foram boas com teores de lignina inferiores a 30 phr, devido à melhor dispersão do negro de fumo e ao aumento da interação carga-borracha. No entanto, a adição de lignina

não foi benéfica para melhorar os módulos de elasticidade a 100% e 300%. Para os compostos de borracha natural/sílica/lignina, a adição de lignina se mostrou pouco significativa em relação aos efeitos na vulcanização e teve um efeito mínimo na resistência à tração e tensão na ruptura dos vulcanizados de borracha natural/sílica/lignina. Por outro lado, os módulos a 100% e 300% apresentaram melhora significativa. A dureza tendeu a aumentar ligeiramente com o aumento da lignina. No trabalho concluiu-se que a lignina mostrou um melhor potencial de reforço nos compósitos de borracha natural com sílica do que nos compósitos de borracha natural com negro de fumo.

Sekar *et al.* (2023) analisou o potencial da lignina hidrotermalmente tratada (HTT) como agente de reforço em uma mistura de borracha de estireno-butadieno em solução (SSBR) e borracha butadieno (BR). Os agentes de reforço comerciais N330 negro de fumo e sílica precipitada ULTRASIL 7000 foram usados como referência, sendo menor o potencial de reforço da lignina HTT não modificada no sistema SSBR/BR quando comparado às cargas mencionadas. Isso ocorre principalmente devido à sua baixa área superficial e à presença de grupos polares que podem interagir com os aceleradores básicos, exigindo ajustes no processo de vulcanização. Por outro lado, a modificação química *in situ* da lignina HTT com TESPT melhora sua interação com o polímero, alterando suas propriedades de superfície de forma que a carga interaja de forma mais eficaz com o polímero, tanto quimicamente quanto fisicamente.

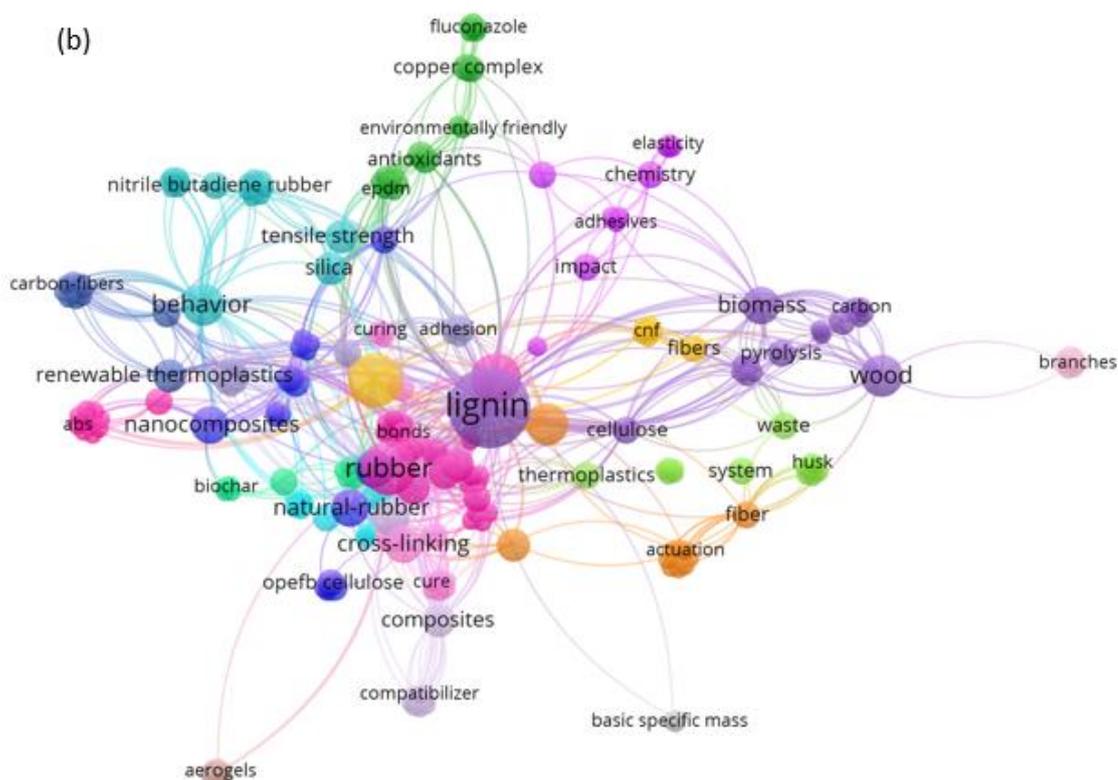
2.4.1 Borrachas nitrílicas

Uma pesquisa feita em abril de 2024 filtrando-se os últimos 20 anos (2004 - 2024) no banco de dados da Web of Science com as palavras-chave “Nitrile rubber”, “Nitrile butadiene rubber”, “nbr” e “Lignin” aplicadas no tópico resultou em somente 40 artigos. A Figura 10a revela um aumento progressivo no número de publicações, sendo o aumento nos últimos 6 anos bastante expressivo. Essa tendência sugere um crescimento rápido e significativo no interesse do uso da lignina na produção de composições de borracha nitrílica. A Figura 10b mostra uma análise feita na Web of

Science dos principais artigos e revela que o foco das pesquisas do uso de lignina em composições de borracha nitrílica tem sido relacionado à compatibilização, produção de nanocompósitos e impacto ambiental.

Figura 10: Análise dos principais artigos relacionados ao uso de lignina como carga de reforço em borracha nitrílica. (a) Distribuição de artigos em ordem cronológica entre os anos 2024 e 2004; (b) Palavras-chave dos artigos.





Fonte: A autora, 2024

Nillawong *et al.* (2010) discutem o impacto das cinzas volantes de lignito (CV) nas propriedades viscoelásticas e no mecanismo de reforço de compostos de borracha nitrílica quando comparados aos compostos de borracha natural (NR). Os resultados obtidos revelam que, com o aumento do CV, o módulo de armazenamento, principalmente em baixas deformações, aumenta e tem redução na amplitude da região viscoelástica linear. Em baixas deformações, a alta capacidade de reforço observada é atribuída à formação de uma pseudo-rede de interações CV-NBR e CV-CV. No entanto, em altas deformações, a pseudo-rede é desfeita, levando a um aumento no fluxo molecular, que é promovido pelo efeito de rolamento das partículas esféricas de cinzas volantes. A borracha natural, por ser apolar, tem a intensidade da estrutura da pseudo-rede formada pela interação entre a borracha natural e a CV relativamente baixa. Por outro lado, à medida que a deformação é aumentada, a pseudo-rede do composto de NBR, formada principalmente por interações dipolo-dipolo e de ligação de hidrogênio, é interrompida, e o efeito de rolamento de esferas se torna um elemento chave no controle das propriedades viscoelásticas do sistema de NBR.

Yu *et al.* (2016) fizeram um trabalho sobre o desenvolvimento de compósitos de NBR com desempenho aprimorado por meio da ligação entre resina epóxi e lignina na matriz de borracha. O *masterbatch* NBR/lignina foi preparado pelo método de co-coagulação e, em seguida, a resina epóxi (F51) foi misturada nos compostos de NBR/lignina juntamente com aditivos de borracha através do misturador de rolos. Comparadas com o compósito que usa apenas lignina como carga, as redes de lignina-F51 do NBR/lignina/F51 mostraram uma capacidade aprimorada de resistência ao óleo criando um material menos penetrável com uma maior densidade de ligações cruzadas. Além disso, o compósito NBR/lignina/F51 demonstrou maior resistência à tração, módulo e estabilidade térmica.

Wang *et al.* (2018) utilizaram lignina alcalina industrial, proveniente da palha de trigo, para reforçar borracha nitrílica. Neste estudo a lignina foi utilizada não apenas como um reforço para substituir metade da carga de negro de fumo na NBR, mas também como ligante natural para as ligações de coordenação à base de zinco. Essas ligações são formadas entre íons de zinco (Zn^{2+}) e grupos funcionais específicos, como grupos carboxilato presentes na lignina e a ligação com a NBR ocorre supostamente por meio de um complexo de $ZnCl_2$ com a acrilonitrila. As ligações de coordenação podem ser descritas como interações não covalentes que ocorrem devido à capacidade do íon de zinco de coordenar com os grupos doadores de elétrons na molécula de lignina. Uma rede de dupla ligação cruzada é construída sendo composta por ligações covalentes de enxofre e ligações de coordenação à base de zinco. Essas interações não covalentes podem ser dinâmicas, isto é, rompidas e reconstruídas durante a aplicação de uma carga ao material, atuando como ligações de sacrifício que contribuem para a dissipação de energia e melhoram as propriedades mecânicas dos elastômeros. A resistência à tração e o módulo elástico dos compostos de lignina/negro de fumo/NBR foram significativamente aumentados em comparação com aquele sem ligações de coordenação à base de zinco.

Şen *et al.* (2020) investigaram os impactos da radiação ionizante na estabilidade mecânica de elastômeros de borracha nitrílica reforçados e estabilizados por lignina. Para isso, com uma taxa de dose de 22 Gy/h, os elastômeros de NBR e NBR/Lignina foram irradiados com raios gama de até 80 kGy, em atmosfera de ar e temperatura ambiente. Foi observado que a irradiação gama teve um efeito significativo nas propriedades de tração da NBR contendo 0,5 phr de

lignina, levando a um aumento de 17% na resistência à tração após 80 kGy de irradiação. Por outro lado, com concentração de lignina na NBR superior a 1 phr, não foi verificado um efeito expressivo da radiação gama na resistência à tração. Vale ressaltar que quando a dose absorvida atingiu 80 kGy, a redução do alongamento na ruptura foi de 11% para 0,5 phr e de 19% para os compostos que continham 1 phr de lignina. Com o aumento da quantidade de energia absorvida pelo material devido à exposição à radiação ionizante, os valores de alongamento na ruptura de todos os compostos diminuíram. Essa tendência foi atribuída às reações adicionais de reticulação que ocorrem durante a irradiação com raios gama. As medições da densidade de ligações cruzadas e as propriedades mecânicas das amostras foram avaliadas em conjunto, concluindo-se que o principal efeito da radiação nos elastômeros de NBR são as reações de reticulação adicionais. Além disso, esse efeito pode ser dificultado pela incorporação de uma quantidade limitada de lignina de até 1 phr no composto, sendo algumas das reticulações previamente inibidas pela lignina durante a vulcanização. Esse efeito da lignina ocorre provavelmente em virtude de um mecanismo de eliminação de radicais, que diminui a combinação radical-radical nas cadeias de NBR. Por fim, concluiu-se que a lignina tem um efeito protetor sobre as propriedades mecânicas dos elastômeros de NBR, atuando como agente anti-rad, ou seja, inibindo as reações de reticulação induzidas pela radiação.

Zhang *et al.* (2022) desenvolveram uma estratégia para preparar compósitos elastoméricos ionoméricos baseados em borracha nitrílica carboxilada comercial e um alto teor de lignina sem purificação ou modificação química. Os compósitos de lignina/borracha foram preparados em uma misturadora Haake, sendo as quantidades desejadas de óxido de zinco e antioxidante adicionadas na matriz de XNBR a 60 rpm por 5 minutos. Em seguida, a lignina foi adicionada e misturada por 15 minutos a 170 °C e 80 rpm. Após a mistura, os compostos foram descarregados da misturador e moldados por 6 minutos a 160 °C sob uma pressão de 15 MPa, sendo obtidos os compósitos de lignina/XNBR. A ideia principal é usar óxido de zinco como precursor de compatibilizante devido à sua capacidade de formar ligações de coordenação metal-ligante entre os grupos carboxílicos nas cadeias de XNBR e os grupos oxigenados nas moléculas de lignina, além de atuar como um reticulante físico ao interagir com os grupos carboxílicos nas cadeias de XNBR para formar ligações iônicas que tendem a se agregar na matriz de XNBR. Assim, é

possível ajustar a morfologia e as propriedades dos compósitos de lignina/XNBR por meio dos teores de óxido de zinco e lignina. Além disso, a rede de reticulação iônica e as ligações de coordenação metal-ligante interfaciais são esperadas para conferir boa reciclabilidade, capacidade de autorreparo e memória de forma aos compósitos de lignina/XNBR.

Campos *et al.* (2023) estudaram o uso da lignina como agente de reforço em compósitos de borracha nitrílica carboxilada (XNBR). O elastômero em questão foi escolhido em virtude dos grupos carboxila presentes em sua estrutura, que podem formar ligações iônicas com o óxido de zinco, e possivelmente melhorar a compatibilidade com a lignina em comparação com borrachas apolares. Nessa análise não houve qualquer modificação química ou física, sendo empregado um método de mistura tradicional, o moinho de dois rolos, para incorporar lignina Kraft em XNBR comercial. Após misturados, todos os compósitos foram vulcanizados em placas de 1500 x 1500 x 2 mm a uma pressão de 18 MPa e temperatura de 160°C. No estudo a quantidade de lignina nos compósitos foi variada entre 0 e 40 phr e o teor de grupos carboxila, variando entre 1% e 7% nas misturas de XNBR, teve seu impacto investigado na compatibilidade de compósitos de XNBR/lignina. Na análise realizada, a interação e dispersão da lignina com XNBR 7% foram consideradas superiores. Segundo os resultados, ao adicionar 40 phr de lignina, houve um aumento considerável na tensão a 100% na XNBR 7% de 1,7 para 6,3 MPa e na XNBR 1% de 1,2 para 1,9 MPa. Além disso, o estudo observou uma perda de transição térmica na análise dinâmica mecânica (DMA), sugerindo interação por meio de grupos iônicos entre a borracha e a lignina. Isso mostra que a presença de grupos carboxila promove uma melhora nessa interação.

Esses resultados destacam que a presença de grupos carboxila na XNBR melhora a interação com lignina, abrindo possibilidades para a compatibilização de lignina em compósitos de borracha. Com isso, o projeto em questão visa analisar como o processo de incorporação e a escolha das matérias-primas podem influenciar no desempenho do produto voltado a aplicações técnicas. O trabalho está alinhado com a linha de pesquisa "Tecnologia em Elastômeros – Desenvolvimento e avaliação de formulações para aplicações técnicas", com um enfoque específico na avaliação dos processos de incorporação da lignina.

No estudo de Campos *et al.* (2023), a interação eficaz entre XNBR e lignina foi alcançada sem o uso de nenhum tipo de compatibilizante. Como observado no

tópico 2.1, NBR e XNBR tem estruturas semelhantes, sugerindo que são quimicamente compatíveis, sendo que a XNBR, devido à presença dos grupos carboxila, tem uma tendência a ser mais polar do que a NBR. A lignina, assim como a borracha nitrílica carboxilada, tem maior polaridade, sugerindo que as duas teriam boa compatibilidade. Nesse cenário, supõe-se que NBR/XNBR/lignina seria um composto com melhor interação do que um NBR/lignina. Os resultados da literatura indicam que o uso do processo de co-coagulação e a redução do tamanho de partícula da lignina podem contribuir para uma maior interação entre a lignina e a NBR. Além disso, Campos *et al.* (2023) observaram que o óxido de zinco desempenha um papel importante em seus resultados, pois pode interagir com os grupos carboxila da borracha nitrílica carboxilada para formar ligações iônicas. Essas interações entre os grupos carboxila da XNBR, o óxido de zinco e a lignina contribuem para melhorar a compatibilidade e a dispersão da lignina no compósito de borracha. Também, a presença do ZnO pode influenciar a interação entre a borracha e a lignina durante a vulcanização, contribuindo para as propriedades mecânicas e térmicas do compósito final.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Matéria-prima

As principais matérias-primas empregadas no desenvolvimento desta dissertação foram usadas como recebidas e estão relacionadas abaixo:

- Acelerador: 2-Mercaptobenzotiazol, acelerador (MBTS) e Dissulfeto de Tetrametil Tiuram (TMTD), doados Nitriflex.
- Ativadores: Óxido de Zinco (ZnO) e Ácido Esteárico (AE), doados pela Nitriflex
- Agente de vulcanização: Enxofre (S), doado pela Nitriflex
- Borracha de poli(butadieno-acrilonitrila) (NBR) N615 procedência Nitriflex, teor de acrilonitrila: 31-34%, viscosidade Money MML1+4 (100°C): 42-52.
- Látex de NBR N615 (suspensão aquosa), procedência Nitriflex (teor de acrilonitrila: 31-34%, teor de sólidos 26.2%, pH 9.60)
- Látex de XNBR N3330X (suspensão aquosa), procedência Nitriflex (teor de acrilonitrila: 31-34%, teor de ácido carboxílico: 7%, teor de sólidos 28.5%, pH 7.64)
- Hardwood Kraft Lignin Ecolig[®] (densidade: 1.4g.cm⁻³, e tamanho de partícula de 1 µm determinado por espalhamento dinâmico de luz) doada pela Suzano S.A.
- Banho coagulante para N615, procedência Nitriflex (pH 3.3) – formulação não descrita por motivos de confiabilidade
- Banho coagulante para N3330X, procedência Nitriflex (pH 6.5) – formulação não descrita por motivos de confiabilidade

3.2 Equipamentos

Além da vidraria normalmente utilizada na rotina de laboratório, foram empregados no desenvolvimento desta Dissertação os seguintes equipamentos:

- Analisador de tamanho de partículas Zetasizer Nano S90, Malvern
- Analisador termogravimétrico – TA instruments, modelo TGA Q50.
- Dinamômetro – EMIC, modelo DL2000.
- Durômetro Shore A – Parabor.
- Estufa com ventilação forçada de ar – FANEM, modelo 320-SE.
- Microscópio Eletrônico de Varredura – JEOL, modelo JSM 6510.
- Misturador de cilindros – Luxor, modelo BML 150. Aquecimento a vapor e resfriamento a água, 150mm de diâmetro e 300mm de comprimento.
- Molde tipo flash de 300 x 150 x 2mm.
- Prensa hidráulica – Luxor. Placas aquecidas eletricamente, capacidade 37 toneladas.
- Reômetro Modelo RPA 2000, Alpha Technologies.
- Ultraturrax
- Viscosímetro Mooney – Alpha Technologies, modelo MV2000.

3.3 Planejamento da parte experimental

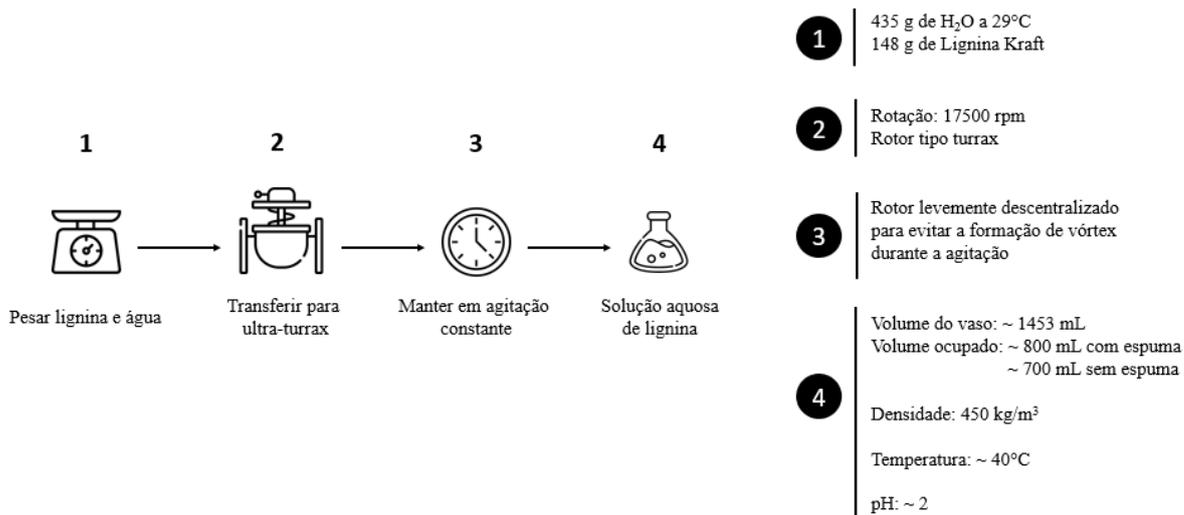
Esse trabalho foi dividido em 3 partes: (a) solução aquosa de lignina, (b) *masterbatches* e (c) composições de borracha com lignina

3.3.1 Preparo da suspensão aquosa de lignina

A Figura 11 apresenta o esquema do preparo da suspensão aquosa de lignina desenvolvida e utilizada neste trabalho. Para o preparo da suspensão, inicialmente, 435 g de água destilada à temperatura na temperatura de 29 °C e 148 g lignina kraft foram pesados e em seguida transferidos para um bécher de 1 L (L/D: 1,2). Esta mistura foi agitada por ultraturrax, com velocidade de 17500 rpm durante 10 minutos, resultando em suspensão aquosa de lignina com percentual de sólidos

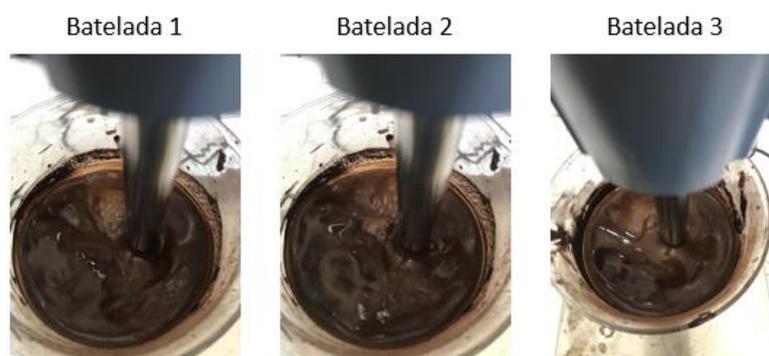
totais 25%. Obtida a suspensão, foi feita a caracterização para obter tamanho de partícula, teor de sólidos totais, temperatura e pH.

Figura 11: Esquema do preparo da suspensão aquosa de lignina



Fonte: A autora, 2024

Figura 12: Foto de cada batelada no tempo de 10 minutos para visualização da espuma



Fonte: A autora, 2024

3.3.2 Preparo dos *masterbatches*

A Figura 13 apresenta um esquema do preparo dos *masterbatches* de NBR/Lignina e XNBR/Lignina.

O *masterbatch* é uma mistura de borracha com um ou mais componentes da formulação (carga de reforço, nesse caso) em concentrações mais altas do que as que normalmente estariam presentes em um composto final. Esse processo é utilizado para garantir maior precisão e eficiência na dispersão durante a mistura, garantindo que os ingredientes sejam distribuídos uniformemente (Chandrasekaran, 2010).

Figura 13: Esquema do preparo dos *masterbatches* de NBR/Lignina e XNBR/Lignina



Fonte: A autora, 2024

A suspensão de lignina e o látex de NBR ou XNBR foram pesados de modo a produzir um *masterbatch* com 135 phr de lignina e deixados em agitação constante por 30 minutos. Após esse tempo, a mistura foi vertida em um vaso metálico aberto, sob agitação mecânica intensa, contendo o banho coagulante adequado a cada tipo de látex. Em seguida o material obtido foi filtrado, sendo que o de borracha nitrílica carboxilada gerou coágulos muito pequenos e por isso foi filtrado a vácuo, enquanto o de borracha nitrílica convencional foi filtrado na peneira. Ao final do processo foi feita a lavagem do material obtido e os *masterbatches* de NBR/lignina e XNBR/lignina foram secos em estufa com circulação de ar por 1 hora a 100 °C. Por fim, cada *masterbatch* foi caracterizado para que sua composição fosse conhecida. A composição dos banhos coagulantes aplicado a cada tipo de borracha não será reportada por motivo de confidencialidade.

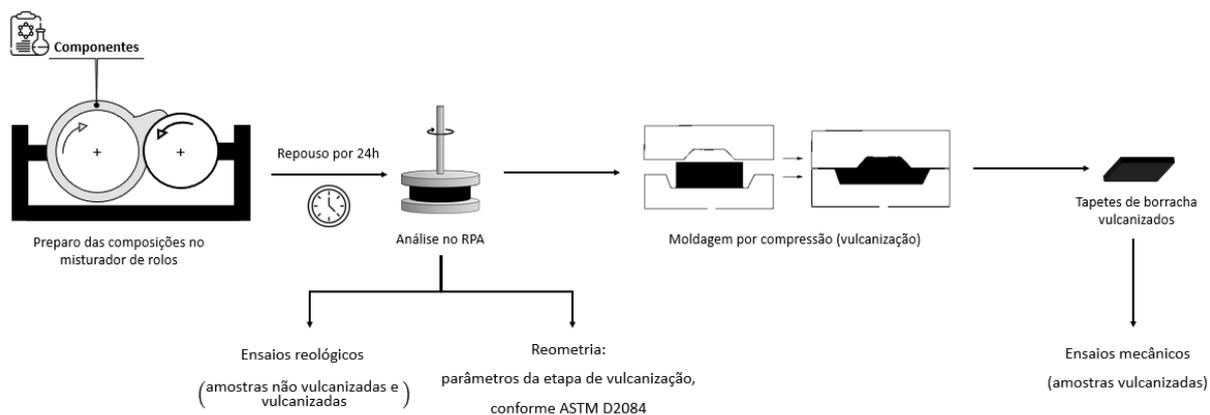
3.3.2.1 Cálculo do teor de lignina nos *masterbatches* (teórico e real)

Para a produção de padrões foi realizado o preparo de *masterbatches* de lignina e borracha em misturador interno. Nessa etapa, a lignina kraft e os fardos de borracha, com proporções de lignina em phr de 0, 40, 100, 130, 150, 175 e 200 phr foram pesados e inseridos no misturador interno de laboratório Haake Reomix. Essas amostras foram posteriormente submetidas a caracterização termogravimétrica para estudo da degradação térmica e posterior elaboração de uma curva de calibração (Figura 19) para determinação do teor de phr de lignina em *masterbatches*.

3.3.3 Preparo das composições

As formulações elastoméricas (Tabela 1) foram preparadas a uma temperatura de 50 ± 5 °C, utilizando um misturador aberto de rolos, com uma relação de fricção de 1:1,4 e seguindo a sequência de adição e o procedimento de corte conforme descritos na norma ASTM D-3187. Após o processo de mistura, as borrachas compostas foram armazenadas por 24 horas em uma sala com temperatura controlada de 23 ± 2 °C e umidade não superiores a 50%. Em seguida, os corpos de prova foram vulcanizados por moldagem por compressão em uma prensa hidráulica, com uma pressão de 180 kgf/cm² e temperatura de 160 °C, utilizando o tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) como parâmetro de tempo de vulcanização. O procedimento descrito pode ser visualizado na Figura 14. O código experimental adotado para identificação das composições com lignina é “A”-“B”, podendo “A” ser “N” (NBR) ou “X” (XNBR) e “B” ser “L master” (uso do *masterbatch*) e “L pó” (uso da lignina como recebida). Já o código para as misturas sem carga é unfilled N-N, que é a mistura da borracha NBR em fardo com NBR coagulada, e unfilled X-N, que é a mistura da borracha NBR em fardo com a XNBR coagulada.

Figura 14: Esquema do preparo de composições



Fonte: A autora, 2024

Foram obtidas 6 composições conforme descrito na Tabela 1:

Tabela 1: Composições elastoméricas em phr

Componentes	N-L master	X-L master	N-L pó	X-L pó	Unfilled-N-N	Unfilled-X-N
NBR (fardo)	70	70	70	70	70	70
NBR - coagulada	30	0	30	0	30	0
XNBR - coagulada	0,0	30	0	30	0	30
Lignina	40	40	40	40	0	0
ZnO	5	5	5	5	5	5
Ácido esteárico	1	1	1	1	1	1
Enxofre	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
MBTS	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
TMTD	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5

Abreviações: N = borracha nitrílica, X = borracha nitrílica carboxilada, L = lignina

Fonte: A autora, 2024

3.4 Caracterizações

Foram realizados ensaios de caracterização antes e depois da cura das composições elastoméricas.

3.4.1 Antes da cura

3.4.1.1 Reometria

O ensaio é feito conforme a norma ASTM D5289, utilizando um analisador de processamento de Borracha (RPA), modelo RPA 2000, marca Alpha Technologies. O RPA é um reômetro cônico de cisalhamento projetado para analisar elastômeros crus e compostos de borracha (Mirabedini; Karrabi; Ghasemi, 2013). O método foi realizado a temperatura de 160°C, arco de $\pm 0,5^\circ\text{C}$ e tempo de 30 minutos. A partir desse teste são obtidas as curvas de vulcanização, conforme descrito no item 2.1, e determinado os tempos t_{s1} e t_{90} e os torques M_L e M_H dos compostos de borracha. O índice de cura (CRI) foi calculado conforme a seguinte Equação (1).

$$CRI (min^{-1}) = \frac{100}{t_{90} - t_{s1}} \quad (1)$$

3.4.1.2 Viscosidade Mooney

O teste é realizado no viscosímetro Mooney – Alpha Technologies, modelo MV2000 e consiste em rotacionar um rotor serrilhado em uma amostra de borracha, contida em uma cavidade selada e pressurizada. O rotor, a velocidade constante, experimenta uma resistência específica à rotação, registrada como torque em N-m.

A viscosidade Mooney real a ser relatada é o valor anterior ao tempo especificado de leitura para compensar as variações na viscosidade do material devido à natureza tixotrópica dos elastômeros. A tixotropia é uma propriedade de

certos materiais, como a borracha, em que a viscosidade diminui com o tempo sob uma tensão constante.

O ensaio é feito conforme a norma ASTM D1646 – Parte A, que descreve o algoritmo utilizado para converter o torque medido em Unidades Mooney (MU), sendo comumente usados no caso de borrachas sintéticas para avaliar características relacionadas ao tamanho e tipo de cadeia.

A viscosidade Mooney foi determinada de acordo com os seguintes parâmetros: tempo de pré-acondicionamento de 1 minuto, rotação de $0,21 \text{ rad s}^{-1}$ (2 rpm), tempo de ensaio após a partida do rotor de 4 minutos, temperatura de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ e rotor tipo grande (L). Os resultados são expressos na forma X - CML 1+4@100°C, sendo:

X = Valor de viscosidade

C = Amostra de borracha composta

M = Mooney

L = rotor padrão grande (em inglês, *Large*)

1+4@100°C = 1 minuto de pré-aquecimento e 4 minutos de teste realizado na temperatura de $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.4.1.3 Relaxação de tensão Mooney

Após os 4 minutos do teste de viscosidade Mooney, a rotação do rotor é abruptamente interrompida. A análise é feita de acordo com a norma ASTM D1646 - Parte B. A diminuição do torque é monitorada ao longo do tempo para medir a relaxação de tensão da borracha. A taxa de relaxação de tensão é analisada para entender a resposta elástica e viscosa da borracha. Uma taxa de relaxação lenta indica predomínio de comportamento elástico e uma taxa rápida o predomínio de comportamento viscoso. A relaxação de tensão foi medida após a medição da viscosidade Mooney, registrando o decaimento do torque por 2 minutos.

A relaxação de tensão geralmente pode ser descrita por meio do modelo de lei de potência, como representado na Equação (2).

$$M = k (t)^a \quad (2)$$

Onde,

M = Unidades Mooney (torque) durante o teste de relaxação de tensão;

t = Tempo de relaxação (s);

k = Constante igual ao torque em unidades Mooney 1s após a interrupção do disco;

a = Um expoente que determina a taxa de relaxação de tensão.

A Equação (2) pode ser convertida em uma expressão logarítmica:

$$\log M = a(\log t) + \log k \quad (3)$$

Com os dados de relaxação em um gráfico logarítmico, e se a borracha estiver em conformidade com o modelo de lei de potência das Equações (2) e (3), a relaxação de tensão se torna uma linha reta, isto é, o logaritmo da relaxação é proporcional ao logaritmo do tempo. A inclinação “a” é então um método de quantificação da elasticidade da borracha não curada, sendo que uma inclinação íngreme indica menor elasticidade, o que pode significar melhor processamento (MALAC, 2009).

3.4.1.4 Varredura de deformação – Efeito Payne

Esse teste é realizado no RPA e utilizado para medir as propriedades viscoelásticas por meio do efeito Payne, que se refere ao amolecimento de materiais elastoméricos devido à deformação em baixas amplitudes. Esse fenômeno ocorre predominantemente em testes dinâmicos de baixa amplitude em borrachas com carga, sendo que o módulo diminui à medida que a amplitude de deformação aumenta. Esse módulo dinâmico em deformações de baixa amplitude é resultado da

interação entre polímeros, efeitos hidrodinâmicos e interações entre polímero-carga e carga-carga (Karrabi; Mohammadian-Gezaz, 2011; Mostafa *et al.*, 2010).

O perfil do efeito Payne, obtido a partir do módulo complexo G^* , pode ser influenciado pelos níveis de carga e pelo tamanho dessas partículas na estrutura da borracha. Quando um composto de borracha no estado não curado é submetido à análise em questão, é possível observar como a deformação afeta as propriedades viscoelásticas do material (Karrabi; Mohammadian-Gezaz, 2011).

O ensaio é feito conforme a ASTM D8059, com tempo de duração aproximado de 10 minutos e segue as seguintes etapas descritas a seguir:

→ Acondicionamento por 2 minutos - Temperatura: 60°C; Deformação: 0,7%;

Frequência: 0,1 Hz.

→ 1° Varredura de deformação - Temperatura: 60°C; Deformação: 0,70 / 0,87 / 1,08 / 1,35 / 1,68 / 2,09 / 2,60 / 3,23 / 4,02 / 5 / 10 / 20 / 30 / 40 / 50 / 60 / 70 / 80 / 90 / 100%; Frequência: 1 Hz.

3.4.2 Depois da cura

3.4.2.1 Densidade de ligações cruzadas – CLD

O teste de densidade de ligações cruzadas foi realizado com base na norma ASTM D297, pelo método de inchamento com solventes orgânicos. As redes de ligações cruzadas incham quando entram em contato com um solvente apropriado e impedem que as moléculas fiquem totalmente dispersas, restringindo a deformação da composição de borracha. A baixa penetração do solvente indica uma elevada CLD na composição analisada.

Inicialmente foi utilizado o princípio de Arquimedes, isto é, os corpos de prova de cada composição com dimensões 20 mm x 20 mm x 2 mm foram pesados no ar e

no tolueno e por fim a densidade foi calculada. Em seguida, os corpos de prova foram imersos em tolueno em recipientes vedados e protegidos da luz por uma 1 semana, até o equilíbrio do meio ser alcançado. Passado esse período, o tolueno é totalmente removido dos frascos e os corpos de prova são deixados para secar por 1 semana. Com isso é obtida a densidade de ligações cruzadas total. Depois, as amostras são mergulhadas em uma solução orgânica ácida de tolueno e ácido tricloroacético, que vai desfazer as ligações iônicas. Após 5 dias, essa solução é removida e os corpos de prova inseridos novamente no tolueno, repetindo o processo de imersão e secagem descrito anteriormente.

Por meio da equação (4) é determinado o volume de borracha presente na rede inchada e, com base na equação (5), desenvolvida por Flory-Rehner (Flory; Rehner, 1943), é possível estimar as ligações cruzadas do elastômero.

$$V_r = \frac{\left(\frac{M_1}{\rho_2} - \frac{M_c}{\rho_c}\right)}{\left\{\left(\frac{M_1}{\rho_2} - \frac{M_c}{\rho_c}\right) + \left[\frac{(M_2 - M_3)}{\rho_1}\right]\right\}} \quad (4)$$

Onde,

V_r = Volume de borracha inchada;

M_1 = Massa da amostra antes do inchamento;

M_2 = Massa da amostra inchada;

M_3 = Massa da amostra seca após o inchamento;

M_c = Massa da carga na amostra;

ρ_1 = Densidade do solvente;

ρ_2 = Densidade da amostra;

ρ_c = Densidade da carga.

$$\mu = \frac{-\ln(1 - v_r) + v_r + \alpha \cdot v_r^2}{\left[V_0 \left(v_r^{\frac{1}{3}} - \frac{v_r}{2}\right)\right]} \quad (5)$$

Onde,

μ = densidade de ligações cruzadas ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)

v_r = fração de volume da borracha no equilíbrio,

V_0 = volume molar do solvente ($106,3 \text{ mL}\cdot\text{mol}^{-1}$)

α = parâmetro de interação entre o elastômero e o solvente

(calculado para XNBR/Tolueno (Utrera-Barrios *et al.*, 2023) usando a expressão $0,4132 + 0,4341v_r$ e para NBR/Tolueno (Campos *et al.*, 2022) usando a expressão $0,3809 + 0,6707v_r$)

3.4.2.2 Tensão versus Deformação

O ensaio foi realizado conforme a norma ASTM D412-15, método A, no dinamômetro – EMIC, modelo DL2000 com célula de carga de 500 N e taxa de separação de garras de 500 mm/min. Para cada composição produzida a análise foi feita com 6 corpos de prova, cortados conforme o modelo C (Figura 15). Finalizado o teste, é gerado um gráfico de tensão *versus* deformação, sendo que a tensão resultante é registrada em função da deformação aplicada. Propriedades importantes de compostos de borracha são medidas com esse método: tensão em uma determinada deformação percentual, tensão quando a amostra se rompe ou resistência à tração máxima e a deformação máxima ou alongamento na ruptura.

Figura 15: Corpo de prova cortado no modelo C segundo ASTM D412-15



Fonte: A autora, 2024

3.4.2.3 Rasgo

A tensão de rasgamento e o esforço é aplicada a um corpo de prova por meio de uma máquina de ensaio de tração, com a garra sendo operada a uma taxa de movimento constante até que o espécime seja completamente rasgado. O ensaio foi realizado conforme a norma ASTM D624 no dinamômetro – EMIC, modelo DL2000 com célula de carga de 500 N e velocidade de separação das garras de 500 mm/min. Esse teste mede a força por unidade de espessura necessária para propagar um rasgo através da amostra na posição do entalhe. Para cada composição produzida a análise foi feita com 6 corpos de prova, cortados conforme o modelo C (Figura 16).

Figura 16: Corpo de prova cortado no modelo C segundo ASTM D624



Fonte: A autora, 2024

3.4.2.4 Dureza Shore A

O ensaio de dureza foi realizado conforme a norma ASTM D2240 utilizando o durômetro Shore A, marca Parabor. Para cada composição o teste foi feito em 3 corpos de prova no formato cilíndrico de aproximadamente 12,5 x 29,0 mm e para cada um foram feitas 5 medições em locais diferentes. A dureza é medida em unidades de dureza Shore A.

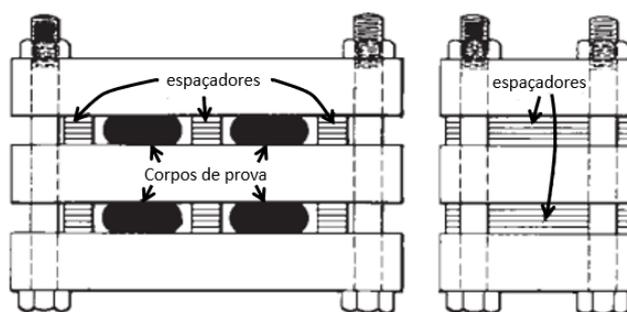
3.4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

O teste de microscopia eletrônica de varredura foi realizado no microscópio eletrônico de varredura – JEOL, modelo JSM 6510. Para isso as amostras fraturadas por criogenia foram colocadas em suportes contendo fita de carbono e em seguida metalizadas com ouro em um metalizador à vácuo.

3.4.2.6 Deformação permanente por compressão

O ensaio de deformação permanente por compressão foi realizado conforme a norma ASTM D395, método B, e tem por objetivo avaliar a capacidade de composições elastoméricas em manter propriedades elásticas depois da exposição contínua a uma força de compressão. Nesse teste o corpo de prova, durante um período de tempo de 22 h a 100°C, é comprimido por uma força ou até sofrer uma determinada deflexão. Removido o aparato de compressão (Figura 17), a deformação residual é medida depois de 30 minutos.

Figura 17: Dispositivo para ensaio de deformação permanente por compressão, método de teste B.



Fonte: Adaptado de ASTM D395-03

A deformação permanente por compressão é calculada de acordo com a equação (6).

$$C_B = [(t_0 - t_i)/(t_0 - t_n)] \times 100 \quad (6)$$

Onde,

C_B = deformação permanente por compressão (Método B) expresso em porcentagem de deflexão

t_0 = espessura original do corpo de prova

t_i = espessura final do corpo de prova

t_n = espessura das barras espaçadoras.

3.4.2.7 Relaxação de tensão por compressão

O ensaio foi realizado conforme a norma ASTM D-575 no dinamômetro – EMIC, modelo DL2000. Os corpos de prova, cilíndricos com dimensões de 28,6 mm de diâmetro e 12,5 mm de espessura, foram submetidos a uma determinada deformação por uma hora para monitorar a tensão, sendo utilizados os seguintes parâmetros para os testes:

- Acondicionamento: Deformar o corpo de prova com 12 mm/min de velocidade de aproximação dos pratos até atingir 30% deformação, voltar ao estado de deformação inicial e deformar novamente até 30% com a taxa de 12 mm/min.
- Deformar o corpo de prova até 30% com a taxa de 12 mm/min e monitorar a tensão por 1 hora.

Os dados de tensão (σ) versus tempo (t) são ajustados pelo modelo de decaimento de terceira ordem (MARIA *et al.*, 2014), conforme a Equação 7 .

$$\frac{\sigma(t)}{\sigma_0} = \frac{\sigma_\infty}{\sigma_0} + A_1 \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right) + A_3 \exp\left(\frac{-t}{\tau_3}\right) \quad (7)$$

Onde,

$\sigma(t)/\sigma_0$ é a fração da tensão retida no tempo t

σ^∞/σ_0 é a fração da tensão retida quando o tempo tende ao infinito, ou a fração da tensão residual no equilíbrio.

A_1, A_2, A_3 = parcelas de relaxação de tensão que ocorrem, respectivamente, associadas aos tempos de relaxação τ_1, τ_2 e τ_3 .

3.4.2.8 Varredura de deformação

Nesse teste a amostra deve ser um composto de borracha não curada contendo agentes de cura. Nele são medidas as mudanças viscoelásticas da composição elastomérica depois que ela cura. Para avaliar o efeito Payne usualmente duas varreduras de deformação podem ser programadas.

O teste foi realizado conforme a norma ASTM 6601 no reômetro modelo RPA 2000, marca Alpha Technologies, seguindo o protocolo a seguir:

- Curar a amostra a 160°C no t90.
- 1° Varredura de deformação – Ângulo: 0,70 / 0,87 / 1,08 / 1,35 / 1,68 / 2,09 / 2,60 / 3,23 / 4,02 / 5 / 10 / 20 / 30 / 40 / 50 / 60 / 70 / 80 / 90%;
Frequência: 1Hz; Temperatura: 60°C.
- 2° Varredura de deformação – Ângulo: 0,70 / 0,87 / 1,08 / 1,35 / 1,68 / 2,09 / 2,60 / 3,23 / 4,02 / 5 / 10 / 20 / 30 / 40 / 50 / 60 / 70 / 80 / 90%;
Frequência: 1Hz; Temperatura: 60°C.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização da suspensão de lignina e dos *masterbatches*

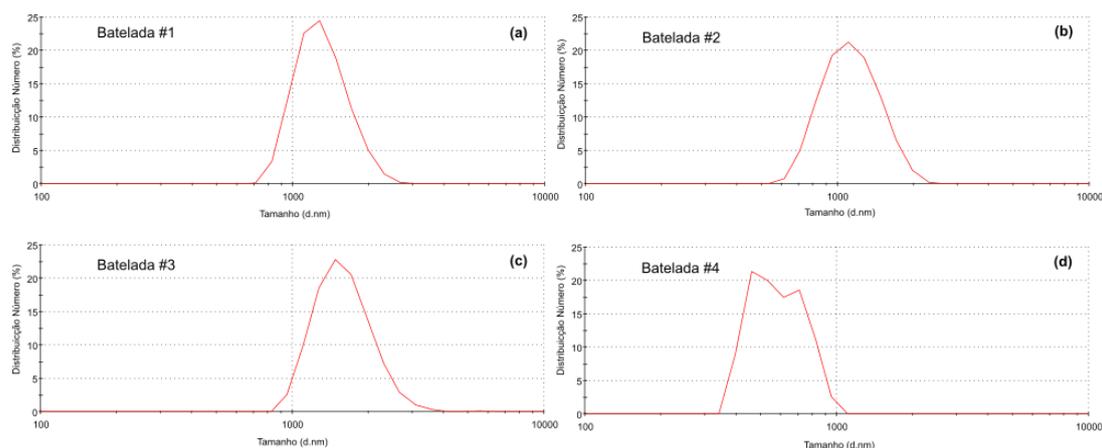
A Tabela 2 apresenta a caracterização das quatro bateladas de suspensão de lignina. A Figura 18 apresenta a distribuição de tamanho por por DLS (espalhamento dinâmico de luz) em cada batelada.

Tabela 2: Caracterização da suspensão de lignina obtida

Batelada	Espuma	Temperatura (°C)	Tamanho de partícula (µm)	pH
#1	Sim	39	1,326 ± 0,316	2
#2	Sim	40	1,162 ± 0,300	2
#3	Sim	41	1,633 ± 0,437	2
#4	Sim	37	0,512 ± 0,742 (57%) 0,716 ± 0,958 (43%)	2
Lignina (medição feita em outro equipamento)			1,633 ± 0,456	2

Fonte: A autora, 2024

Figura 18: Distribuição de tamanho por número da lignina para cada batelada



Fonte: A autora, 2024.

Todas as bateladas tiveram a formação de espuma, sendo necessário a adição de antiespumante. Observou-se um aumento de temperatura médio de 10 °C. O volume ocupado sem e com espuma foi aproximadamente 650 e 700 mL,

respectivamente. Observa-se que houve uma sutil redução no tamanho de partícula, exceto para a batelada #3, apesar de ter sido aplicado as mesmas condições de processamento. No entanto, vale ressaltar que a medição da lignina foi feita em outro equipamento. Esse resultado mostra que é necessário estudar melhor as condições de processamento no ultraturrax para melhor controle do tamanho de partícula.

A Tabela 3 apresenta as formulações das coagulações com a meta de preparar *masterbatches* de 135 phr de lignina. O processo foi feito usando os mesmos parâmetros da coagulação de cada tipo de borracha.

Tabela 3: Formulações para a coagulação dos *masterbatches* com 135 phr de lignina

Formulação master XNBR-L master					
Componente	Teor sólidos	Quantidade (g)	Componente	Quantidade (g)	quantidade (phr)
Látex XNBR	0,285	385	XNBR	110	100
Dispersão lignina	0,25	583	Lignina	148	135
Total		923	Total	258	235
Formulação master NBR-L master					
Componente	Teor sólidos	Quantidade (g)	Componente	Quantidade (g)	quantidade (phr)
Látex NBR	0,25	440	NBR	110	100
Dispersão lignina	0,25	583	Lignina	148	135
Total		1023	Total	258	235

Fonte: A autora, 2024

As bateladas #1 e #2 foram usadas para a coagulação da XNBR e as #3 e # 4 para a NBR. Tabela 4 apresenta as massas de *masterbatch* obtidas e rendimento com base na massa teórica. Para fins de comparação será apresentado o rendimento da coagulação das borrachas NBR e XNBR. Ao final do processo, as bateladas #1 e #2 de cada *masterbatch* foram misturadas em misturador aberto de rolos para homogeneização, e posterior uso no preparo das misturas.

Tabela 4: Rendimento das coagulações

Amostra	Batelada	Quantidade teórica (g)	Quantidade obtida (g)	Rendimento (%)
XNBR	#1	427,5	419,3	98
NBR	#1	375	343,0	91
XNBR-L master	#1	258	71,8 (*)	29
	#2	258	177,98	69
NBR-L master	#1	258	172,60	67
	#2	258	180,54	70

Fonte: A autora, 2024

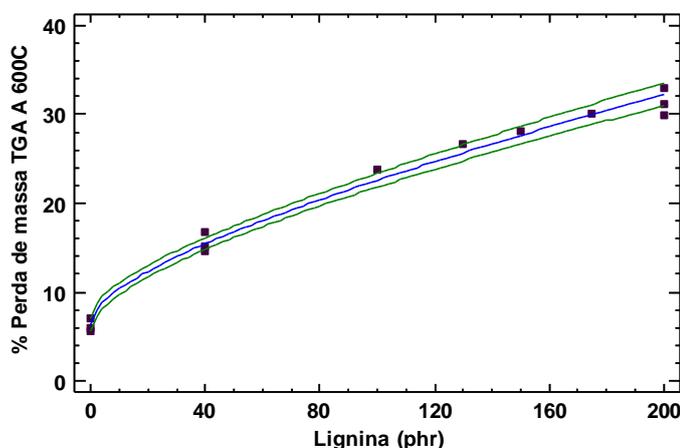
Exceto a primeira batelada do XNBR-L master que apresentou um rendimento de 29% devido a primeira tentativa de filtragem com a tela, as demais bateladas apresentaram um rendimento na coagulação perto de 70%, que é inferior ao rendimento de coagulação das borrachas XNBR e NBR. Observou-se que os grânulos formados nos *masterbatches* eram menores que os grânulos das respectivas borrachas. Ademais, foi necessário deixar a solução coagulada XNBR-L decantar e posteriormente filtrar em tecido. Estes resultados mostram que é necessário fazer ajuste nos parâmetros de processo para promover um aumento do rendimento.

Os dados de perda de massa a 600°C dos *masterbatches* da análise termogravimétrica foram ajustados com o auxílio do *software Statigraphic Centurion 18* para obter a curva padrão para determinação da quantidade de lignina (em phr). O modelo selecionado (Equação (8) e Figura 19) foi o que gerou o maior coeficiente de correlação (R^2 : 0,9906). Também foi feito o teste de *lack-of-fit* (falta de ajuste) para o modelo com o objetivo verificar se o ele era adequado para descrever os dados observados. Este teste produziu um *p-value* de 0,7864, mostrando que o modelo é adequado ao nível de confiança de 95,0%.

$$y = (2,51247 + 0,223981 * \sqrt{x})^2 \quad (8)$$

Onde y é a perda de massa a 600 °C obtida na análise de TGA e x é a quantidade de lignina em phr.

Figura 19: Curva padrão para determinação da quantidade de lignina em *masterbatches*



Fonte: A autora, 2024

A Tabela 5 apresenta os valores de lignina (em phr) dos *masterbatches* calculados com a Equação (8). Observa-se que as quantidades de lignina foram menores que o valor teórico de 135 phr. No entanto, o valor do XNBR-L master foi muito próximo ao teórico, o que projeta uma perda de aproximadamente 5 a 10% de lignina perdida na suspensão. O NBR-L master apresentou uma perda maior, correspondente a aproximadamente 20% de lignina. Esses resultados mostram que é necessário aprofundar o processo de coagulação de modo a garantir a total incorporação da lignina e o controle do tamanho dos grânulos produzidos no processo.

Tabela 5: Cálculo da Quantidade de lignina em phr usando Equação (8).

Amostra	Batelada	Perda de massa a 600°C (%)	Lignina (phr) experimental
XNBR-L master	#1	25,4	128
	#2	25,7	130
NBR-L master	#1	24,2	115
	#2	24,3	117

Fonte: A autora, 2024

A Tabela 6 apresenta o cálculo das quantidades de borracha e lignina nas formulações com base nas quantidades usadas e após correção da quantidade de lignina em phr para cada tipo de master. Observa-se que todas as formulações

contêm 40 phr de lignina, conforme o planejado, alterando somente um pouco a relação entre as borrachas.

Tabela 6: Quantidade da borracha e lignina em phr após correção das quantidades dos *masterbatches*.

Componentes	N-L master	X-L master	N-L pó	X-L pó	Unfilled N-N	Unfilled X-N
NBR (bale)	66	69	70	70	66	66
NBR-g	34	0	30	0	34	0
XNBR-g	0	31	0	30	0	34
Lignina (pó)	40	40	40	40	0	0

Fonte: A autora, 2024

4.2 Composições de NBR e XNBR com lignina

4.2.1 Viscosidade e relaxação de tensão Mooney

Na Tabela 7 estão apresentados os dados de viscosidade e relaxação de tensão Mooney das composições estudadas.

Tabela 7: Propriedades Mooney

Composições	Slope (a)	Intercept (k)	CML(1+4) @ 100°C	Área
Unfilled N-N	-0,53	20	39	355
Unfilled X-N	-0,53	19	36	331
N-L pó	-0,58	31	64	472
X-L pó	-0,56	28	61	460
N-L master	-0,56	27	57	441
X-L master	-0,53	24	53	435

Fonte: A autora, 2024

O valor da viscosidade Mooney (CML) sofreu aumento ao adicionar lignina. Esse parâmetro é uma medida da resistência à rotação e à deformação plástica da borracha e quanto maior for a viscosidade, menor a plasticidade do elastômero ou

da composição (Malac, 2009). Sendo assim, houve um aumento da resistência à deformação plástica ao adicionar carga.

Com relação aos processos, nota-se que os valores de CML das formulações com master são menores quando comparados aos resultados daquelas com lignina em pó. Esse comportamento sugere que as composições com a lignina em pó possuem maior rigidez, sendo assim o equipamento precisa fazer mais força para promover uma mesma deformação resultando em valores maiores de viscosidade Mooney. Deste modo, menor viscosidade Mooney pode indicar uma maior fluidez de processamento e, portanto, menor consumo de energia nas etapas de conformação (Malac, 2009). Essa diferença pode ser relacionada à melhor dispersão da carga na matriz de borracha no processo master, diminuindo a formação da rede de carga. No entanto, essa hipótese tem que ser confirmada no ensaio de varredura de deformação (Efeito Payne). Outro fator que pode ter contribuído para a redução da CML das misturas com master é o menor tamanho das partículas devido a etapa de preparo da suspensão aquosa de lignina em ultraturrax.

O ensaio de relaxação de tensão Mooney fornece uma ideia do comportamento elástico das composições, ou seja, quanto mais próximo o valor da taxa de relaxação (a) for de zero ou quanto maior for a área abaixo da curva, maior será o comportamento elástico do material (Malac, 2011; Ehab *et al*, 2009). O valor da taxa de relaxação (a), de maneira geral, não sofreu mudanças expressivas com a adição de lignina. Por outro lado, observa-se que o aumento da área abaixo da curva foi ligeiramente maior para as amostras produzidas com a da lignina em pó, o que significa que estas composições têm maior comportamento elástico. Deste modo, os resultados sugerem que composições feitas com o master devem apresentar diferenças de processamento quando comparadas as do processo pó.

4.2.2 Ensaio reológico por varredura de deformação antes da cura e efeito Payne

A Figura 20 apresenta as curvas de módulo complexo (G^*) versus deformação real dos 6 experimentos em um único gráfico. Nela é possível observar uma tendência de aumento no G^* com a presença da lignina, sendo esse aumento

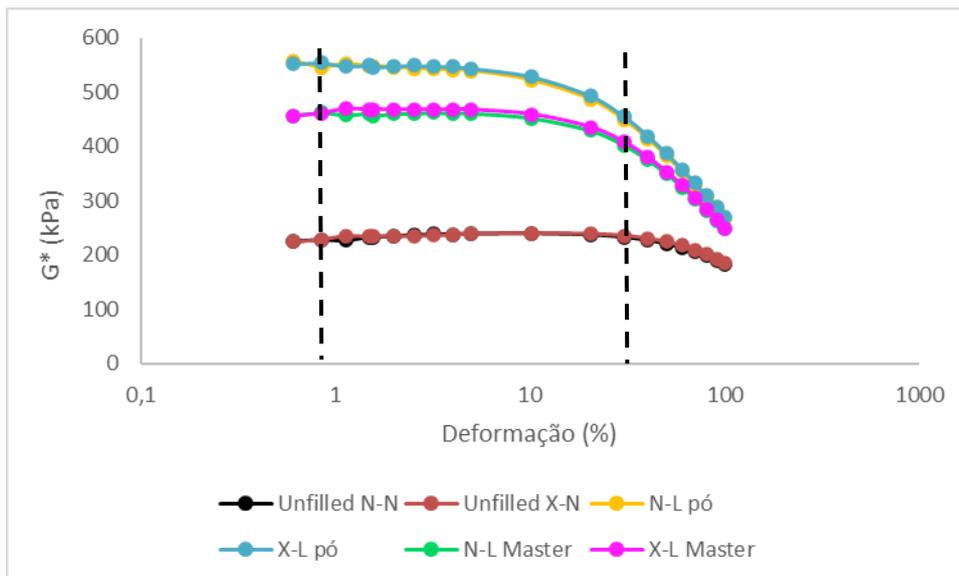
mais pronunciado nas misturas feitas com a adição da lignina em pó. Esse resultado mostra que a adição de 40 phr de lignina tornou as composições mais rígidas do que aquelas sem lignina (goma pura), porém com diferentes intensidades. Este resultado corrobora o comportamento observado na viscosidade Mooney e claramente demonstra que a lignina desempenha um papel no reforço da estrutura. Duas hipóteses, interação carga-carga e interação carga-borracha.

Kazemi *et al.* (2022) revelaram que a presença de lignina aumenta o efeito Payne em compostos elastoméricos de borracha natural não vulcanizados, sugerindo que a lignina contribui para a formação de redes de carga, o que afeta a resposta do material em relação à tensão aplicada. Campos *et al.* (2023) constataram que o efeito Payne dos compósitos de borracha XNBR em seu estado não vulcanizado são altamente dependentes da quantidade de lignina, de modo que, à medida que o teor de lignina aumenta, o efeito Payne também aumenta. Sendo assim, o efeito da interação carga-carga (rede de carga - dispersão) foi mais significativo para esses resultados do que a interação carga-borracha.

O efeito Payne é um fenômeno observado em compostos de borracha reforçados com cargas como negro de fumo e sílica. Ele se manifesta como uma queda do módulo complexo, ou elástico, quando submetido a uma deformação cíclica ou dinâmica em baixas deformações (Yang; Song; Zheng, 2017). Isso ocorre devido à quebra das interações na rede de carga, já que a carga não sofre deformação por ser uma partícula rígida (Drozdo; Dorfmann, 2002). Observa-se que o efeito Payne (Figura 21) é maior nas formulações com carga em pó do que nas com master. Isso ocorre devido a uma possível presença de aglomerados de partículas na composição, que foi minimizada devido à melhor dispersão da lignina no master. Partículas aglomeradas tendem a interagir e, com isso, formar uma rede de carga mais intensa, resultando em um material mais rígido. Este resultado comprova a hipótese levantada na viscosidade Mooney.

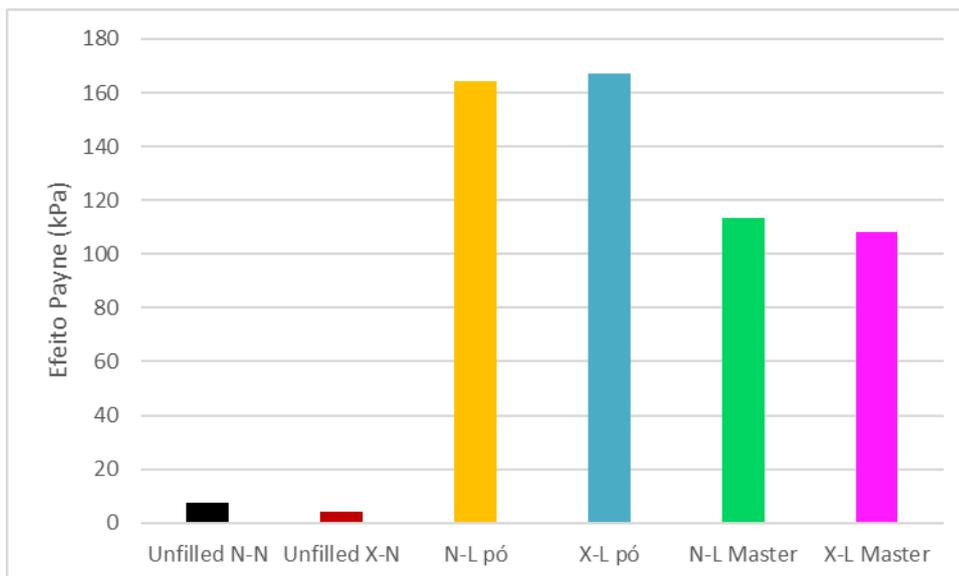
Nas composições sem carga, o efeito Payne pode surgir devido à interação entre as moléculas de borracha na matriz das formulações, porém em menor intensidade devido à falta de uma estrutura em rede rígida formada pelas partículas de carga.

Figura 20: Módulo complexo *versus* deformação real das amostras não curadas



Fonte: A autora, 2024

Figura 21: Comparativo do Efeito Payne em amostras não curadas



Fonte: A autora, 2024

4.2.3 Reometria e densidade de ligação cruzada

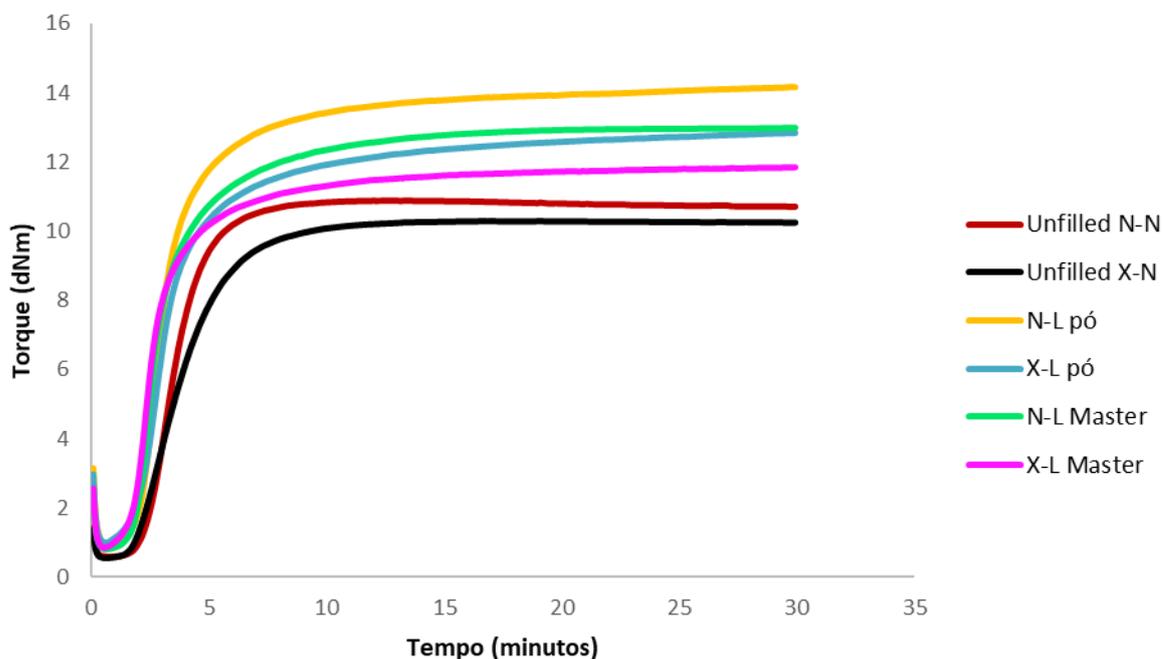
Os dados de reometria obtidos por meio do RPA estão apresentados na Tabela 8 e um comparativo das curvas de vulcanização podem ser observados na Figura 22.

Tabela 8: Dados de reometria

Parâmetro	Unidade	Unfilled N-N	Unfilled X-N	N-L pó	X-L pó	N-L Master	X-L Master
ts1	min	2,3	2,1	2,1	1,9	1,9	1,7
tc90	min	5,4	6,7	7,1	8,4	7,2	6,5
CRI (min ⁻¹)	%	33	22	20	16	19	22
Torque mínimo (ML)	dNm	0,59	0,54	0,97	0,98	0,83	0,85
Torque máximo (MH)	dNm	10,90	10,29	14,18	12,85	13,00	11,85
ΔM (MH-ML)	dNm	10,31	9,75	13,21	11,87	12,17	11,00

Fonte: A autora, 2024

Figura 22: Torque versus tempo das amostras não curadas



Fonte: A autora, 2024

Não são observadas diferenças significativas entre valores do tempo de início de cura (ts1) das composições. Isso indica que a adição de lignina, seja na forma de master, seja em pó, não modifica significativamente o ts1, cujo valor é de $2,0 \pm 0,2$

minutos. Com relação ao tempo ótimo de vulcanização (tc_{90}), parece que a presença da lignina produziu um pequeno atraso de aproximadamente 2 minutos para as composições contendo a NBR e para a composição de XNBR com lignina em pó. Esse comportamento também é evidenciado na redução dos valores do CRI, que é uma medida relativa da taxa de reação de cura. O CRI da NBR sem carga (Unfilled N-N) é significativamente maior dos que as composições N-L pó e N-L Master, indicando que a reação de cura da NBR ocorre de maneira mais lenta na presença da lignina. Ademais, não há diferença no valor do CRI entre as formulações N-L pó e N-L Master, mostrando que para a NBR o CRI independe da maneira como a lignina foi adicionada. Por outro lado, não se observa uma redução expressiva do CRI para a XNBR (Unfilled X-N) em comparação com a composição X-L pó, como há diferença entre a Unfilled X-N e X-L master. Esse resultado mostra que o efeito de retardo da lignina na taxa de vulcanização depende do tipo de borracha.

O ML é o menor valor de torque registrado e representa a rigidez e viscosidade do composto não vulcanizado. A adição de carga aumenta a rigidez e viscosidade do composto, sendo que no master esse efeito é menor do que nos compostos que utilizam carga em pó. Nesse caso independe o tipo de borracha utilizada. O MH é o valor máximo atingido pelo torque quando a vulcanização é concluída. Esse valor tende a ser maior quando há maior quantidade de ligações cruzadas (Dick; Pawlowski, 2023). O torque em que ocorre a cura completa das cadeias é ligeiramente superior quando se adiciona carga em todos os casos. Esse resultado mostra que a lignina aumentou a rigidez das composições. Campos *et al.* (2023) produziu compósitos de XNBR e constatou que, com adição de lignina, o ML e ΔM também se elevam e isso corrobora os resultados encontrados neste trabalho. O ΔM pode ser atribuído à densidade de ligações cruzadas, interação carga-carga e às interações entre a carga e a matriz de borracha. Wang *et al.* (2018) em suas análises de reômetria para formulações de NBR com 40 phr de lignina encontrou resultados similares aos deste trabalho em relação ao tc_{90} e ts_1 , mas o ML e o ΔM sofreram um decréscimo em relação à composição pura. Segundo os autores, isso ocorreu pela menor densidade de ligações cruzadas.

Assim como para a XNBR, o resultado encontrado neste estudo pode ser atribuído ao desenvolvimento da rede de carga e às interações entre a lignina e a

borracha. Isso mostra que independentemente do tipo de borracha, a lignina resultou em uma maior rigidez dos compostos elastoméricos, indicando que a redução do tamanho da carga em questão produz diferenças na composição.

A Tabela 9 apresenta os valores da densidade de ligações cruzadas das composições calculados pelo método do inchamento, cujo princípio se dá pela mudança na massa da amostra quando mergulhada em um solvente até atingir o equilíbrio inchado. Essencialmente, a capacidade de inchamento da borracha diminui à medida que a CLD aumenta devido à formação de uma rede de ligações cruzadas covalentes e iônicas no elastômero. Isso ocorre porque as ligações cruzadas formam uma rede tridimensional no interior do elastômero, o que restringe a movimentação das cadeias poliméricas, limitando a quantidade de solvente que pode penetrar e causar o inchaço do material (Valentín *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2022).

As ligações covalentes oferecem resistência e estabilidade ao material, enquanto as ligações iônicas, que são mais fracas e podem ser reversíveis, permitem propriedades dinâmicas como autorreparo e reprocessamento. Essa combinação proporciona aos compósitos características mecânicas aprimoradas, memória de forma e potencial reciclabilidade, destacando-se como materiais versáteis para diversas aplicações técnicas (Zhang *et al.*, 2022).

Tabela 9: Densidade de ligações cruzadas

Compósitos	[CLD] Total (mol/cm ³)*10 ⁻⁵	[CLD] Covalente (mol/cm ³)*10 ⁻⁵	[CLD] Iônica (mol/cm ³)*10 ⁻⁵	[CLD] Iônica (%)
N-L master	7,33 ± 0,05	6,62 ± 0,08	0,71	10%
X-L master	12,30 ± 2,94	7,67 ± 0,03	4,64	38%
N-L pó	7,52 ± 0,01	6,81 ± 0,01	0,71	9%
X-L pó	9,89 ± 0,35	7,83 ± 0,09	2,06	21%
Unfilled N-N	7,34 ± 0,01	7,20 ± 0,01	-	0%
Unfilled X-N	9,68 ± 0,11	9,06 ± 0,26	0,61	6%

Fonte: A autora, 2024

A lignina possui grupos funcionais, como hidroxila e carbonila, que podem interagir com íons metálicos, como o zinco, resultando em ligações iônicas. O óxido de zinco tem capacidade de interagir com grupos carboxílicos para formar ligações iônicas e formar ligações de coordenação metal-ligante entre os grupos carboxílicos existentes nas cadeias de XNBR e grupos oxigenados presentes nas moléculas de

lignina, atuando como um compatibilizante entre a borracha e a lignina. Essas interações ajudam a melhorar a compatibilidade e a dispersão da lignina na matriz de XNBR (Mohamad Aini *et al.*, 2020; Zhang *et al.*, 2022).

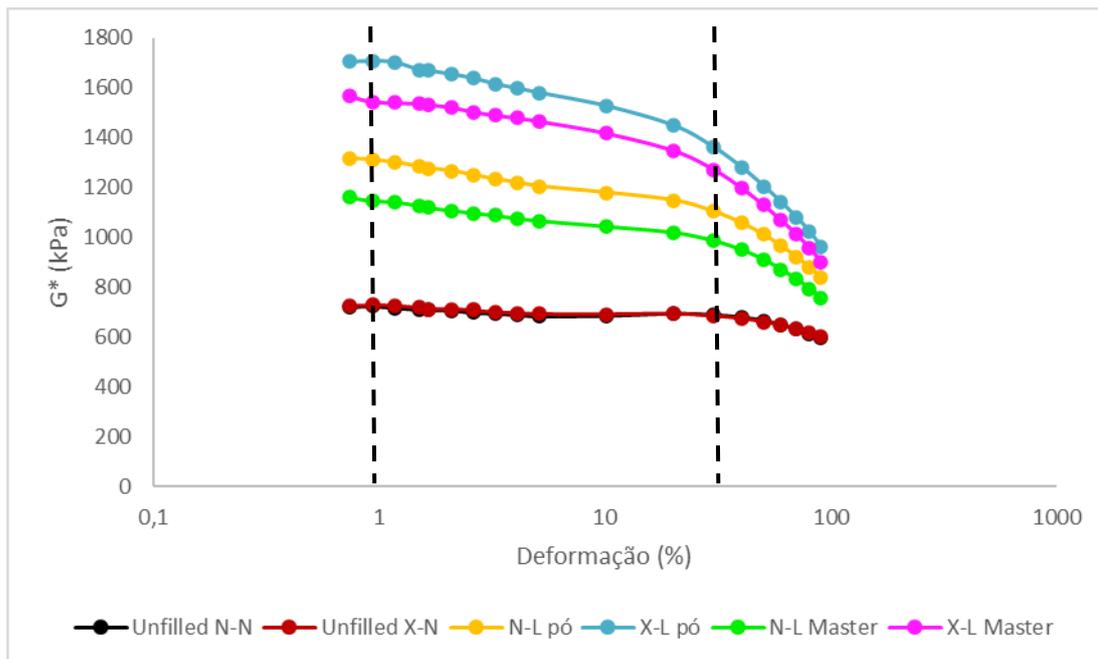
Ao analisar a Tabela 9 nota-se que houve um aumento da quantidade de ligações iônicas especialmente nas composições com borracha nitrílica carboxilada, sendo ele maior na composição em que a lignina foi adicionada na forma master. Isso pode ser explicado pelo menor tamanho de partícula e melhor dispersão na composição XNBR-L master, que pode ser observado nas análises de SEM no tópico 4.2.5. Quando a lignina é reduzida em tamanho, ela apresenta uma maior área superficial da carga por massa, o que aumenta sua capacidade de interagir com o material em que se encontra dispersa, sendo formadas mais ligações.

As ligações iônicas tem alguns efeitos sobre as propriedades das composições elastoméricas. Elas aumentam a rigidez e dureza do material ao atuar como pontos de estabilidade entre as cadeias poliméricas, restringindo seu movimento. O reforço proporcionado pela interação entre a borracha e lignina aprimoram também a estabilidade térmica, conferindo maior resistência ao calor e à degradação térmica. Essas ligações melhoram a resistência mecânica, permitindo que os materiais suportem tensões e deformações. Além disso, podem alterar o comportamento viscoelástico dos polímeros, aumentando a viscosidade e a capacidade de recuperação após a deformação (Campos *et al.*, 2023).

4.2.4 Ensaio reológico por varredura de deformação após a cura e efeito Payne

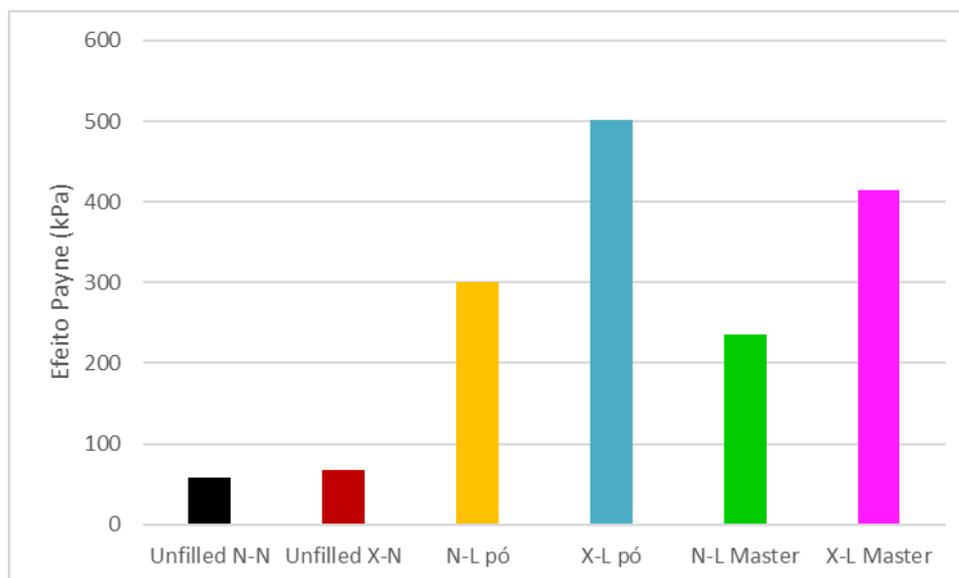
A Figura 23 apresenta as curvas de módulo complexo (G^*) versus deformação dos 6 experimentos em um único gráfico. Assim como no gráfico das amostras não curadas (Figura 20) há uma tendência de aumento no G^* devido à inserção da lignina, sendo esse aumento maior nas misturas feitas com a carga em pó. Isso mostra que a adição de 40 phr de lignina tornou as composições mais rígidas do que aquelas sem lignina (goma pura), porém com diferentes intensidades.

Figura 23: Módulo complexo versus deformação real das amostras curadas



Fonte: A autora, 2024

Figura 24: Comparativo do Efeito Payne em amostras curadas



Fonte: A autora, 2024

Shorey *et al.* (2021) relataram a influência da interação carga-polímero nas propriedades mecânicas e a rigidez do composto elastomérico utilizando 10, 5 e 2,5 phr de lignina como carga de reforço para borracha natural. Foi observado que o efeito Payne nos compósitos de NR preenchidos com lignina era significativamente maior nos compostos com maior teor de lignina. Segundo os autores, a melhor

dispersão ou a menor formação de aglomerados de lignina nas matrizes elastoméricas com menor preenchimento indicou interações mais fortes entre a borracha e a carga, além de interações mais fracas entre as partículas de lignina.

Campos *et al.* (2023) compararam formulações de lignina e XNBR com teores de 1% (XNBR1) e 7% (XNBR7) de grupos carboxílicos. De acordo com as análises realizadas, revelaram que o efeito Payne é mais complexo em compostos vulcanizados, sendo influenciado majoritariamente pela interação polímero-carga e densidade de ligações cruzadas. Ao comparar formulações XNBR1/lignina e XNBR7/lignina com a mesma quantidade de carga, o artigo conclui que se o efeito Payne fosse impactado principalmente por interações carga-carga nas amostras vulcanizadas, o impacto da rede de carga também deveria ser similar entre os elastômeros, o que não ocorreu. Os resultados indicam que para compósitos contendo maior teor de lignina e grupos carboxílicos, valores mais altos do efeito Payne são previstos, o que sugere uma interação mais forte entre a matriz elastomérica e a carga.

Na Figura 23 observa-se que o efeito Payne é maior nas formulações com carga em pó do que nas com master. Isso pode ser explicado pela provável presença de aglomerados de partículas de lignina, que foi minimizada devido à melhor dispersão da carga no master, como pode ser visto nas imagens SEM presentes no tópico 4.2.5. Partículas aglomeradas tendem a interagir entre si, formando redes de carga mais robustas, o que aumenta a rigidez do material. Esses resultados estão em concordância com o ensaio de tração (Tabela 10). Ao analisar a Figura 24 nota-se que as formulações com XNBR apresentam valores mais altos em relação a NBR, o que sugere a melhor interação com a borracha nitrílica carboxilada, como já foi discutido anteriormente.

4.2.5 Ensaio mecânicos e morfologia dos compósitos

A Tabela 10 mostra os dados de tensão *versus* deformação obtidos para as composições estudadas. A tensão na ruptura indica a tensão máxima que um material pode suportar antes de falhar ou romper, sendo observado que as

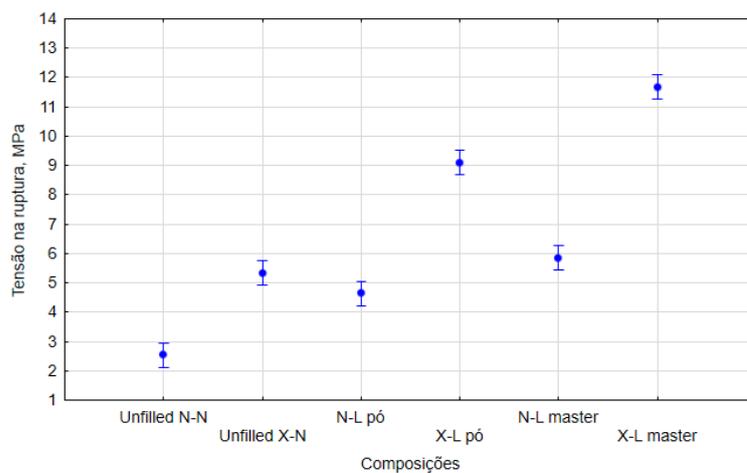
composições com XNBR tem valores maiores. Isso confirma o impacto positivo na tensão na ruptura dos compósitos de XNBR observado por Campos *et al.* (2023) , em que conforme o conteúdo de lignina aumentava, a tensão na ruptura seguia a mesma tendência, sendo essa resposta um indicativo da boa interação entre a lignina e a matriz de borracha, o que contribui para a resistência do material. Possivelmente tais compósitos são mais adequados em aplicações que exigem maior integridade estrutural, uma vez que suportam tensões mais elevadas antes de falhar. Em relação às composições com NBR e lignina, Agarwal DRDO *et al.* (2014) e Setua *et al.* (2000) relataram uma redução da tensão na ruptura, diferente dos resultados da Tabela 10. Segundo Agarwal DRDO *et al.* (2014), com a adição de lignina a utilização do enxofre para formar ligações cruzadas se torna ineficiente, isto é, a vulcanização não ocorre de maneira adequada, resultando em um material com rede polimérica menos eficaz, que não apresenta boa resistência. Mohamad Aini *et al.* (2020) afirmou que a lignina e a NBR apresentam baixa compatibilidade, sendo necessárias técnicas para melhorar a interação da carga com a matriz elastomérica. A lignina apresenta características hidrofílicas enquanto a NBR é um polímero sintético de estrutura predominantemente apolar, resultando em uma natureza hidrofóbica. Essa diferença nas polaridades dificulta a interação entre os dois materiais bem como a dispersão da lignina na matriz de borracha, tendendo a formar aglomerados. Isso pode criar pontos de fragilidade no material, afetando suas propriedades. Neste trabalho a lignina adicionada na forma de *masterbatch* passou por um processo de redução de tamanho, o que não ocorreu nos que foram citados. Isso pode ter contribuído para a interação e compatibilidade entre os compostos, uma vez que há um aumento da relação carga por massa, elevando o reforço mecânico.

Tabela 10: Ensaio de tração x deformação, dureza e rasgo das composições

Composições	Tensão máxima	Alongamento	Módulo 100%	Dureza	Rasgo
	MPa	%	Mpa	Shore A	kN/m
Unfilled N-N	2,5 ± 0,1	380 ± 19	1,1 ± 0,0	48 ± 0	16,6 ± 1,7
Unfilled X-N	5,4 ± 0,3	355 ± 13	1,6 ± 0,0	55 ± 0	26,7 ± 1,5
N-L pó	4,6 ± 0,2	541 ± 19	1,9 ± 0,0	60 ± 0	34,3 ± 1,5
X-L pó	9,1 ± 0,3	437 ± 16	4,3 ± 0,0	72 ± 0	56,0 ± 1,5
N-L master	5,9 ± 0,1	567 ± 7	2,1 ± 0,0	57 ± 0	36,3 ± 1,5
X-L master	11,7 ± 0,1	494 ± 8	4,4 ± 0,1	72 ± 0	61,7 ± 1,5

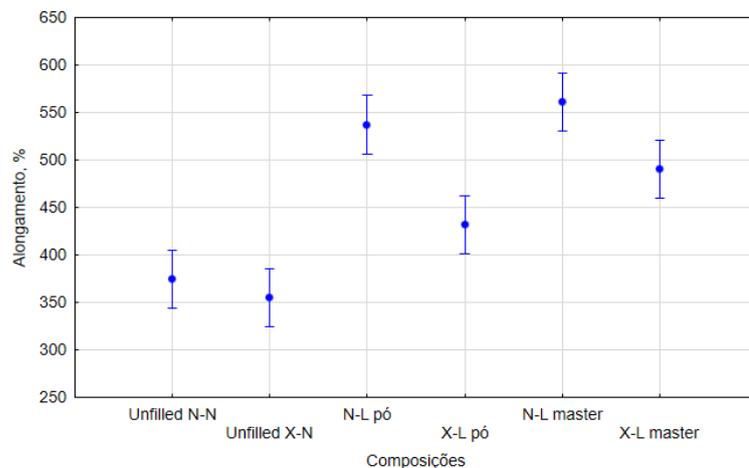
Fonte: A autora, 2024

Figura 25: Projeção das médias para o ensaio de tensão na ruptura



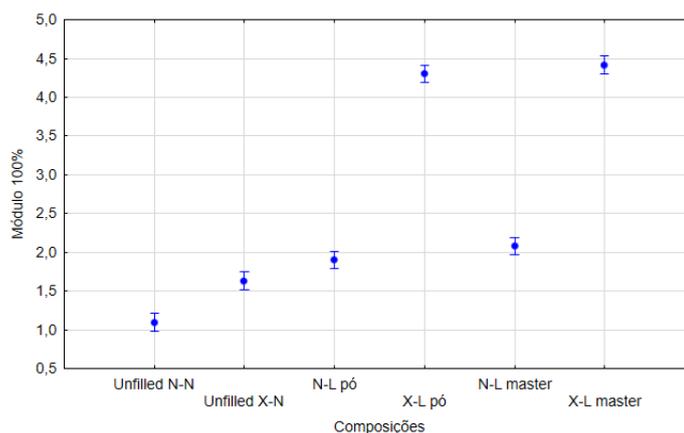
Fonte: A autora, 2024

Figura 26: Projeção das médias para o ensaio de alongamento



Fonte: A autora, 2024

Figura 27: Projeção das médias para o ensaio de módulo 100%



Fonte: A autora, 2024

O alongamento, expresso como uma porcentagem do comprimento original, é a deformação que um material pode sofrer antes de sofrer o rompimento. Usualmente a adição de materiais de reforço tendem a reduzir o alongamento, como reportado por Zhang *et al.* (2022). Contudo, Campos *et al.* (2023) também observou o mesmo comportamento atípico em uma de suas formulações. O compósito com menor quantidade de grupos carboxílicos apresentou esse desempenho e, segundo ele, isso pode resultar em uma interação diferente com a lignina, em que a carga pode atuar como um plastificante ou um agente de compatibilização, melhorando a capacidade de alongamento da composição. Segundo Zhang *et al.* (2022), as ligações iônicas e de coordenação do zinco podem atuar como ligações de sacrifício, que podem quebrar para dissipar energia durante o alongamento. Então, outra

hipótese a ser levantada é que a lignina pode criar uma rede de interações que distribui uniformemente as tensões durante a deformação, aumentando o alongamento, sendo assim as ligações iônicas não apenas reforçam a estrutura, mas também permitem uma certa mobilidade das cadeias poliméricas. Em relação às composições com NBR e lignina, Agarwal DRDO *et al.* (2014) e Setua *et al.* (2000) relataram uma redução no alongamento, diferente dos resultados mostrados neste trabalho. A lignina contém grupos funcionais, como hidroxilas e carbonilas, que podem formar interações intermoleculares com os grupos nitrílicos da NBR, além disso, o tamanho das partículas de lignina desempenha um papel importante na eficácia dessas interações, uma vez que partículas menores têm uma área superficial maior, facilitando a interação com a matriz de borracha. Então, assim como ocorreu com a tensão na ruptura, possivelmente a redução de tamanho das partículas de lignina afetaram de forma positiva essas interações e consequentemente as propriedades estudadas.

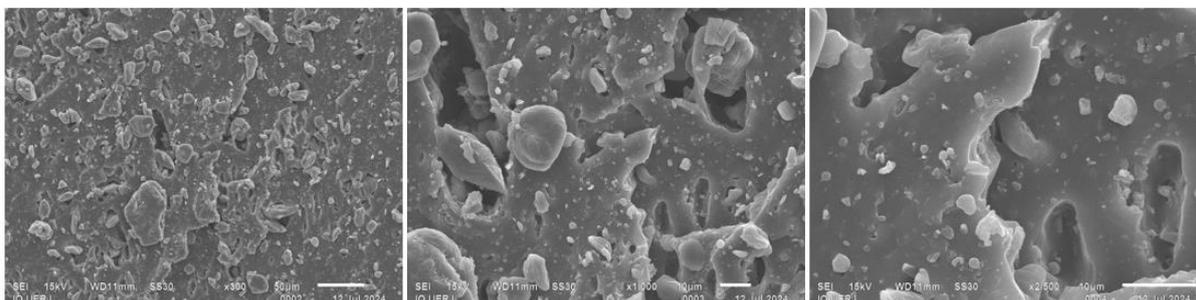
O módulo de tensão a 100% indica a resistência do material à deformação elástica quando submetido a uma carga. É uma medida da rigidez do material, representando a tensão apresentada ao sofrer uma deformação de 100% em relação ao comprimento original. Valores maiores de módulo indicam que o material é mais rígido e exige mais tensão para se deformar. Não foram observadas diferenças significativas entre formulações com o mesmo tipo de borracha e cargas diferentes, porém entre borrachas distintas e mesma carga essa diferença é observada. Campos *et al.* (2023) notou um aumento no módulo de tensão com a adição de lignina nos compósitos de XNBR, assim como, Agarwal DRDO *et al.* (2014) também observou esse aumento no módulo de tensão a 100% em composições de NBR reforçadas por lignina. Ao analisar a Tabela 10 é possível reparar a mesma tendência nas composições, indicando que a lignina tem um efeito de reforço na matriz de borracha.

A análise de variância, *ANOVA One-way*, revelou um efeito significativo do tipo de carga na Figura 25,

Figura 26 e Figura 27, dado que o *P-value* encontrado para todas as análises foi 0,000. Portanto, de maneira geral, a adição de lignina contribuiu com o aumento da tensão na ruptura, do alongamento e do módulo 100%, sendo ele mais significativo quando se compara formulações com o mesmo tipo de carga e borrachas diferentes, uma vez que a interação entre XNBR e lignina é melhor. Nota-se também que quando as cargas são diferentes e a borracha é igual, os compósitos com lignina na forma master apresentam resultados maiores. Isso se deve a melhor dispersão da carga na matriz de borracha (Figura 28 - Figura 31), uma vez que as partículas tem tamanhos menores e com isso uma interação mais eficaz.

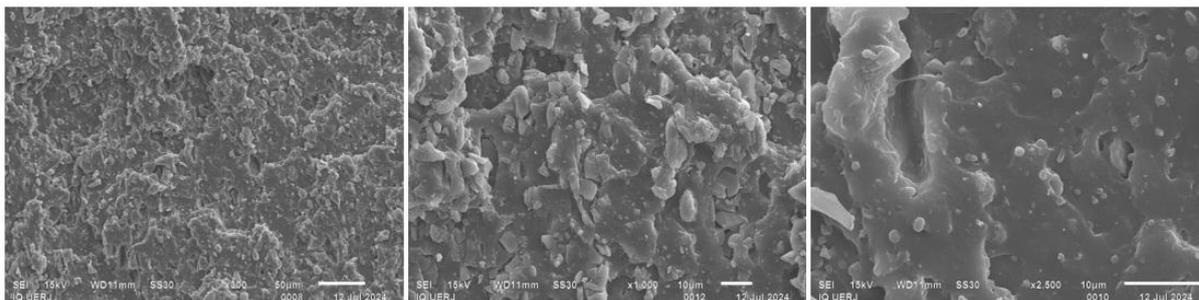
As Figura 28 - Figura 31 apresentam as imagens SEM de morfologia dos corpos de prova fraturados utilizados no ensaio de resistência à tração. Pode-se perceber que nos compósitos de NBR, aquele em que a lignina foi adicionada na forma master, a carga se encontra mais dispersa. Em relação às formulações de XNBR, é observado que tanto a lignina na forma master quanto em pó apresentaram boa dispersão na matriz elastomérica e tem uma menor tendência a formar aglomerados se comparados aos compósitos com NBR. Como mencionado anteriormente, isso ocorre possivelmente pela melhor interação entre XNBR e lignina em função da presença de grupos carboxílicos na borracha.

Figura 28: Microscopia eletrônica de varredura para amostra NBR-L pó



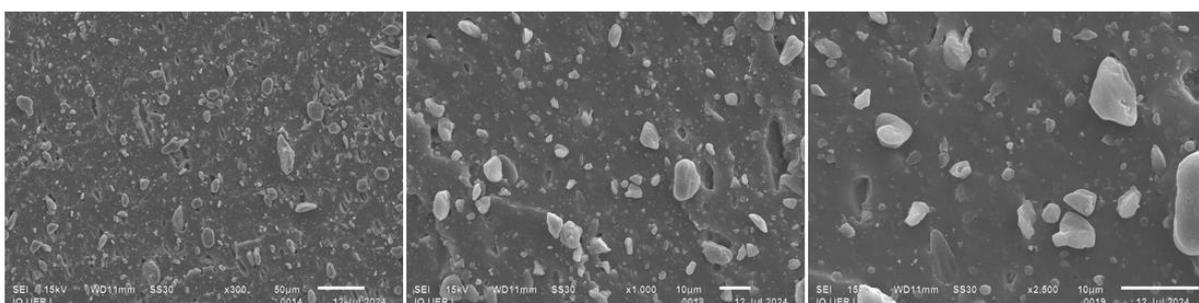
Fonte: A autora, 2024

Figura 29: Microscopia eletrônica de varredura para amostra XNBR-L pó



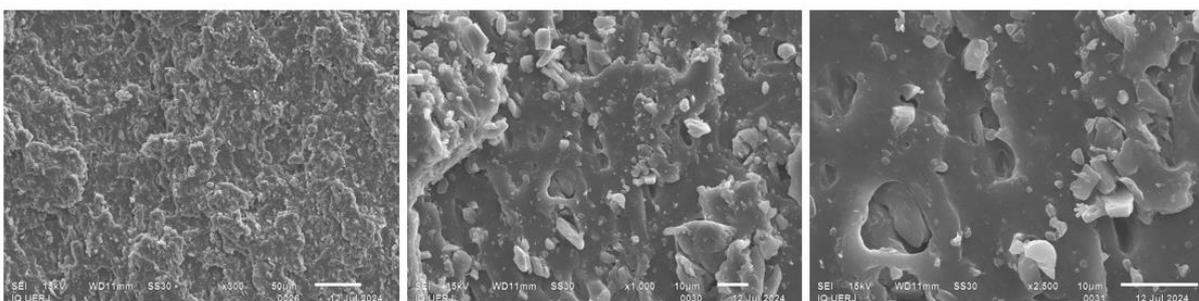
Fonte: A autora, 2024

Figura 30: Microscopia eletrônica de varredura para amostra NBR-L master



Fonte: A autora, 2024

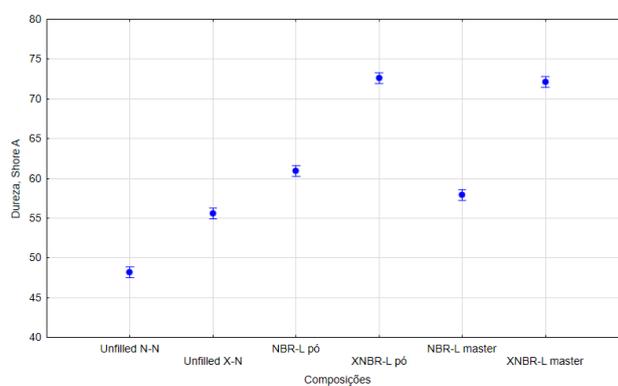
Figura 31: Microscopia eletrônica de varredura para amostra XNBR-L master



Fonte: A autora, 2024

Ao analisar a projeção das médias (Figura 32) foi possível verificar como a diferença entre cargas afeta a Dureza *Shore A*. A análise de variância, *ANOVA One-way*, aplicada à Dureza *Shore A* das composições revelou um efeito significativo do tipo de carga, dado que *P-value* encontrado foi 0,000. No gráfico nota-se uma tendência de aumento da dureza com a adição de lignina, não sendo notada grande diferença em relação as formas pó e master.

Figura 32: Projeção das médias para o ensaio de dureza Shore A



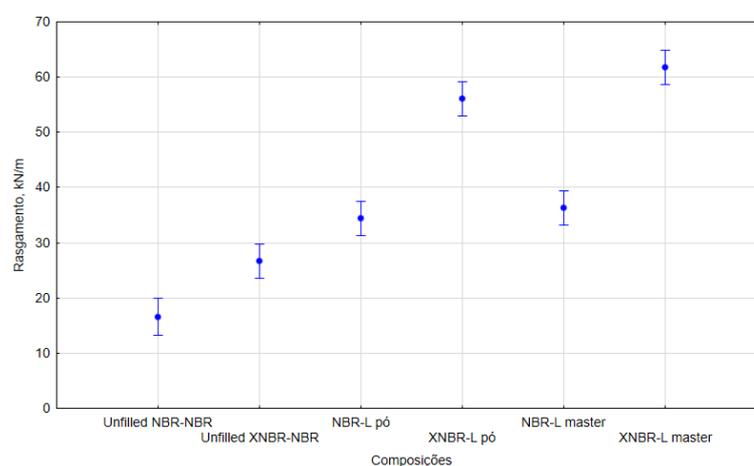
Fonte: A autora, 2024

A dureza varia conforme o tipo de borracha utilizada, sendo ela maior nas composições com XNBR, como pode ser observado na Tabela 10. Isso ocorre devido aos grupos carboxilados presentes no elastômero em questão que elevam a polaridade da cadeia polimérica. Além disso, há um aumento da dureza em virtude do reforço proporcionado pela maior interação da lignina com a matriz elastomérica. A presença de ligações iônicas também contribui para o aumento da dureza do material, uma vez que conectam as cadeias poliméricas de forma que elas fiquem com menor mobilidade para se mover (Campos *et al.*, 2023).

A Figura 33 mostra a projeção das médias e com isso é averiguado como a diferença entre cargas afeta a resistência ao rasgo das amostras. A análise de variância, *ANOVA One-way*, revelou um efeito significativo do tipo de carga, dado que o *P-value* encontrado foi 0,000. Percebe-se que há um aumento da resistência ao rasgamento com a adição de lignina, sendo ela maior nas formulações com

borracha nitrílica carboxilada. Por outro lado, apesar de também ter sido revelado um aumento da resistência com a inserção da carga, não houve distinção relevante de valores entre o pó e o master.

Figura 33: Projeção das médias para o ensaio de rasgo



Fonte: A autora, 2024

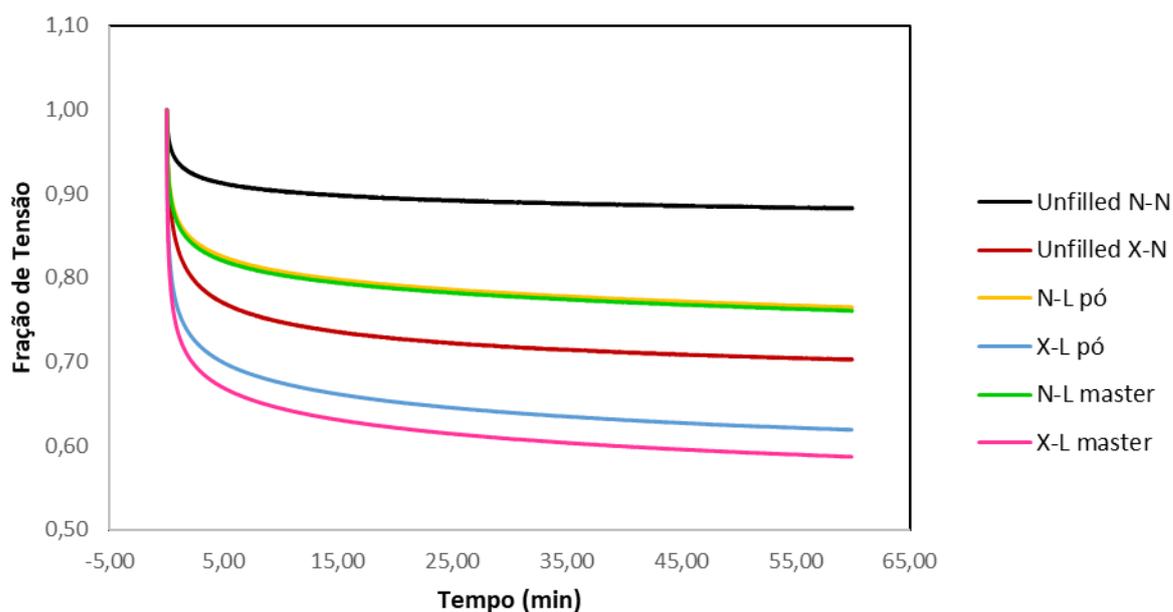
Conforme relata a ASTM D624, a resistência ao rasgo é uma propriedade mecânica que mede a capacidade da borracha de resistir à iniciação e propagação de uma fenda quando submetida a tensões. Campos *et al.* (2023) também observaram que a adição de lignina resultou em um aumento na resistência ao rasgamento das formulações de XNBR, sendo que aqueles com maior conteúdo de lignina e grupos carboxílicos apresentaram os melhores desempenhos. Isso mostra que a associação de lignina e borracha com grupos carboxílicos pode resultar em materiais com propriedades mecânicas aprimoradas, uma vez que o aumento da resistência ao rasgo pode ser atribuído à interação eficaz entre a lignina e a matriz de borracha. Possivelmente, as tensões são distribuídas de forma mais homogênea durante a deformação, reduzindo a concentração de tensão em pontos específicos, o que é crucial para a resistência ao rasgo.

Agarwal DRDO *et al.* (2014) não notaram diferença na resistência ao rasgo em formulações de NBR e lignina, porém, como mencionado anteriormente possivelmente as partículas de lignina com tamanho reduzido a tornaram um reforço mais eficaz, proporcionando com essas interações uma estrutura mais robusta e conseqüentemente melhorando a resistência ao rasgamento.

A borracha reticulada ideal funciona como se fosse uma mola perfeita, ou seja, quando submetida a deformação constante, a tensão resultante permanecerá constante enquanto estiver deformada, independentemente do tempo. Quando a deformação é removida, a tensão volta a zero instantaneamente e o material retoma suas dimensões originais. Dessa forma, não há relaxação de tensão para uma borracha reticulada ideal. No entanto, quando uma borracha real é deformada a uma taxa constante e rápida para atingir uma deformação fixa, a tensão apresentada em resposta a essa deformação fixa diminui com o tempo, caracterizando um comportamento viscoelástico (Abu-Abdeen, 2010). Em aplicações de engenharia, peças de borracha são submetidas a deformação contante devido a ação do peso dos componentes ou por carga aplicada na montagem. Com o passar do tempo, o aperto aplicado na montagem pode ser comprometido pelo processo de relaxação de tensão (Sukcharoen *et al.*, 2022), o que pode levar a falha do componente. A

Figura 34 apresenta a comparação das curvas de relaxação de tensão por compressão na deformação de 30% das composições estudadas. Os dados experimentais foram ajustados para o modelo apresentado na Equação 7 (ver tópico 3.4.2.7), sendo os resultados apresentados na Tabela 11.

Figura 34: Relaxação de tensão por compressão – deformação 30%



Fonte: A autora, 2024

Tabela 11: Relaxação de tensão por compressão - Parâmetros da Equação 7

Composições	σ_x/σ_0	A1	A2	A3	τ_1	τ_2	τ_3	R ²
					Minutos			
Unfilled N-N	0,88	0,04	0,04	0,03	0,24	2,4	24	1,00
Unfilled X-N	0,70	0,12	0,09	0,07	0,25	2,4	24	1,00
N-L pó	0,76	0,09	0,06	0,07	0,21	2,5	29	1,00
X-L pó	0,61	0,16	0,10	0,09	0,13	1,9	23	1,00
N-L master	0,75	0,09	0,06	0,07	0,19	2,4	30	1,00
X-L master	0,58	0,18	0,11	0,10	0,13	1,9	23	1,00

Fonte: A autora, 2024

Segundo Abu-Abdeen (2010), existem três processos que levam a ocorrência da relaxação de tensão de uma borracha vulcanizada: relaxação física, por envelhecimento (degradação) e por mudanças na densidade de ligações cruzadas.

A relaxação física ocorre devido ao deslocamento das cadeias de borracha e das cargas pela deformação aplicada e pelo efeito entrópico, ou seja, com o tempo as moléculas tendem a movimentar para conformação mais estável aumentando a entropia. O aumento da entropia é possível devido às interações intermoleculares fracas (forças de van der Waal), da natureza amorfa e da alta mobilidade das

cadeias flexíveis. Deste modo, uma reorientação da rede molecular ocorre com o desentrelaçamento e entrelaçamento das cadeias por meio da quebra das interações intermoleculares, entre a borracha-carga, como também a interação carga-carga (Efeito Payne). Como resultado, ocorre relaxamento interno, e assim a força (a tensão) necessária para sustentar a deformação constante diminui com o tempo. Como a reorganização molecular é dependente da temperatura, a relaxação é mais rápida em temperaturas mais altas (Abu-Abdeen, 2010).

A relaxação de tensão por degradação é causada pela ação do calor, luz, oxigênio/ar e produtos químicos, que resultam em quebra das ligações cruzadas e cisão da cadeia, que modificam a estrutura e, portanto, reduzem a força interna que sustenta a deformação aplicada (Abu-Abdeen, 2010). Apesar do autor não citar, existe também a contribuição do inchamento pelo produto químico, que afasta as cadeias, facilitando a sua movimentação. A contribuição deste processo não é considerada neste estudo visto que os fatores citados não foram simulados no ensaio.

O processo de relaxação por mudanças na densidade de ligações cruzadas ocorre por quebra e rearranjo das reticulações originadas por processo de degradação. No entanto, o aumento da densidade de ligações cruzadas que pode ocorrer no processo de degradação não contribui para a relaxação de tensão, uma vez que essas novas ligações são formadas na condição de carga e deformação aplicada (Abu-Abdeen, 2010). Vale ressaltar que o texto apresentado pelo autor foi escrito para ligações covalentes, por isso o texto associa ao processo de degradação, que não fez parte do presente estudo. No entanto, no presente estudo, as formulações com a borracha XNBR apresentam a combinação de ligações covalente e iônicas. Deste modo, este processo será considerado na análise.

Os parâmetros A1, A2 e A3 são as parcelas de perda de tensão e τ_1 , τ_2 e τ_3 são os respectivos tempos de relaxação. Com relação as amostras sem carga (unfilled), observa-se que a presença da XNBR contribuiu para um aumento na relaxação. Comparando os parâmetros do modelo (Tabela 11), observa-se que as parcelas de perda A1, A2 e A3 da amostra unfilled X-N são sempre superiores aos respectivos valores da amostra unfilled N-N, apesar de ambas terem o mesmo tempo de relaxação. Com a adição de lignina essas perdas aumentam e a diferença de intensidade de perda entre as amostras com XNBR e NBR se mantém.

De modo geral, nota-se que, independentemente da composição, o processo de relaxação de tensão se dá de forma mais intensa com relação ao par A1 e τ_1 , que é associado a perda instantânea. Vale ressaltar que os valores de τ_1 diminuíram com a adição de carga e são menores do que a goma pura.

As perdas de A2 e A3 são menores em todas as composições e quando se compara borrachas iguais, mesmo com processos de incorporação de lignina distintos, percebe-se que os valores de perda e tempo tendem a ficar próximos. Isso indica que possivelmente para essa propriedade o efeito estudado é maior no tipo de borracha utilizado do que no processo de adição de carga. Contudo, é possível inferir que a lignina tem alguma contribuição para o aumento da relaxação de tensão, uma vez que composições sem carga tem maior teor de tensão residual (σ_∞/σ_0).

Lipińska *et al.* (2021) estudaram a relaxação de tensão em relação ao comportamento viscoelástico dos compostos de XNBR carregados com hidróxidos duplos lamelares (Mg–Al-LDHs). No artigo foi investigado o efeito de diferentes proporções de magnésio e alumínio em cada composição, sendo elas MG5, MG30, MG63 e MG70, respectivamente com quantidades crescentes de magnésio. Os compósitos produzidos foram vulcanizados sem a presença do enxofre, sendo assim as ligações cruzadas iônicas são a principal forma de interação entre as cadeias elastoméricas. Os resultados mostraram que a relaxação de tensão inicial é rápida e diminui com o tempo conforme o sistema se aproxima do equilíbrio. Esse comportamento é influenciado pela mobilidade (reorganização) das cadeias poliméricas e pela destruição da estrutura de rede iônica formada no material. Tais resultados indicam que o rompimento das ligações iônicas influencia na perda de relaxação não apenas nos instantes iniciais, mas ao longo de todo o tempo de ensaio.

Ao analisar a Tabela 11 é possível reparar que, com a adição de carga, o tempo τ_1 sofreu redução, isto é, a perda de tensão foi acelerada. Vale salientar que o efeito da rede de carga (carga-dispersão) não deve ser tão significativo nos resultados obtidos já que não é possível apontar diferenças notáveis em relação a forma como a carga foi adicionada na matriz elastomérica. No presente estudo, o desempenho de relaxação pode ser atribuído à movimentação das cadeias de borracha e alterações nas ligações cruzadas iônicas promovida pela deformação aplicada

durante o ensaio. Além disso, como já discutido no item 4.3.5, as composições com lignina têm maior efeito Payne do que a goma pura, sendo que aqueles que contêm grupos carboxílicos em sua estrutura apresentam esse efeito de forma mais pronunciada, o que sugere a existência de uma interação mais forte entre a matriz elastomérica e a carga. Isso pode ser visto também na

Figura 34 em que as composições com maior teor de ligações iônicas (Tabela 9) tem um relaxamento mais pronunciado, indicando que a estrutura do material tem uma maior mobilidade e quantidade de ligações que podem ser desfeitas e refeitas com certa facilidade.

Compression set ou deformação permanente por compressão (DPC) é uma propriedade que mede a habilidade de um composto de borracha vulcanizado retornar a sua forma original após a remoção da deformação aplicada. Essa propriedade é amplamente utilizada na especificação de produtos de borracha para aplicação industrial. Por exemplo, peças de vedação para indústria automotiva devem ter estabilidade dimensional, ou seja, possuir baixa DPC e, com isso, características de vedação excepcionais em uma ampla gama de temperaturas (Ostad Movahed, Ansarifard e Mirzaie, 2015).

A borracha ideal é classificada como incompressível. Entretanto, a borracha real apresenta uma deformação permanente quando submetida à compressão constante após um determinado período, suficiente para que mudanças internas ocorram no material. Os ensaios de deformação permanente por compressão (DPC) foram realizados com o objetivo de avaliar a capacidade de composições elastoméricas de manter propriedades elásticas depois da exposição contínua a uma força de compressão sob temperatura. Quanto menor a DPC, maior a capacidade da composição elastomérica em preservar suas propriedades elásticas. A Tabela 12 apresenta os resultados de DPC.

Tabela 12: Ensaio de deformação permanente por compressão

Composição	DPC	[X] Total (mol/cm ³) 10 ⁻⁵	Ligações iônicas (%)
Unfilled N-N	9 ± 0%	7,34 ± 0,01	0%
Unfilled X-N	12 ± 0%	9,68 ± 0,11	6%
N-L pó	23 ± 0%	7,52 ± 0,01	9%
X-L pó	46 ± 2%	9,89 ± 0,35	21%

N-L Master	26 ± 1%	7,33 ± 0,05	10%
X-L Master	50 ± 1%	12,30 ± 2,94	38%

Fonte: A autora, 2024

Na Tabela 12 é observado que a composição unfilled X-N tem maior DPC que a unfilled N-N. Esse aumento era esperado, visto que já é reportado na literatura (Ibarra; Rodríguez; Mora-Barrantes, 2009) que a cura da XNBR com óxidos metálicos leva a formação de ligações iônicas na forma de aglomerados (*clusters*) e que essa estrutura contribui para o aumento da DPC. Para fins de comparação, a literatura reporta um valor de DPC entre 15 e 20% para a XNBR (Zainal *et al.*, 2024).

Para que a borracha tenha deformação permanente é necessário que ocorra uma mudança na sua estrutura que diminua a elasticidade. Essa mudança pode ser o aumento ou diminuição na densidade de ligação cruzada, por exemplo. Geralmente, compostos com alta densidade de ligações cruzadas covalentes tendem a ter menor DPC (He *et al.*, 2024). No entanto, não é somente a quantidade de ligação, mas também o tipo que afeta a DPC. Ostad Movahed *et al.* (2015) investigaram o efeito do sistema de vulcanização à base de TMTD (1,2 a 0,4 phr) e CBS (0,4 a 1,2 phr), na razão de CBS/TMTD de 0,33, 1 e 3, como também a quantidade de enxofre 0,335 e 0,5 phr na DPC de compostos de NBR com 60 phr de negro de fumo N330. Os autores reportaram valores de DPC variando de 5 a 59%. Considerando somente os dados das composições contendo 0,5 phr de enxofre, a correlação da densidade de ligações cruzadas com a DPC é de 0,7584. Incluindo a menor quantidade de enxofre, a correlação cai para 0,4921.

Adicionalmente, existe a contribuição das ligações cruzadas menos estáveis, que sofrem ruptura para aliviar a tensão (relaxação de tensão), fazendo com que haja uma redução da quantidade de ligações cruzadas necessárias para armazenar energia para recuperação da dimensão original. Com relação a contribuição da carga, a quebras das interações carga-borracha e borracha-borracha durante a relaxação de tensão também contribui para a redução da energia do sistema necessária a recuperação da amostra. Wang *et al.* (2021) estudaram o efeito da quantidade de um agente de acoplamento no sistema binário de carga (negro de fumo e sílica) nas propriedades de compostos de poli-isopreno. Os autores verificaram uma redução na DPC com o aditivo em relação a amostra sem o aditivo.

Os resultados foram atribuídos a uma interação mais forte da borracha-carga, melhor dispersão e aumento da densidade de ligações cruzadas.

Observa-se na Tabela 12 que o aumento da DPC com a presença da lignina independe do método de incorporação da carga. As composições contendo NBR e lignina apresentaram um incremento na DPC de 14 (N-L pó) e 17 (N-L Master) pontos em relação a composição sem carga (unfilled N-N). Já para as composições contendo a mistura de NBR/XNBR, esse incremento foi de 34 (X-L pó) e 38 (X-L Master) pontos em relação a composição sem carga (unfilled X-N). Esse resultado indica que a lignina contribuiu para o aumento da DPC, sendo esse efeito mais pronunciado para as composições com XNBR.

A Tabela 13 mostra que a DPC tem uma correlação forte com as ligações iônicas e média com a tensão retida. As ligações iônicas apresentam um comportamento dinâmico, o que resulta no efeito chamado memória de forma. No ensaio da DPC, a amostra está comprimida e exposta a alta temperatura. Nessa condição, as ligações iônicas que foram formadas na condição original são desfeitas e refeitas, porém as cadeias estão mais próximas, visto que nesse contexto a amostra está comprimida. Assim sendo, as ligações tendem a manter esse novo formato (memória de forma), o que faz com que a amostra não retorne à sua forma original.

Tabela 13: Relações de dependência com DPC

Variáveis	R ²
DPC X CLD iônicas	0,97
DPC X Tensão retida	0,74
DPC X CLD covalentes	0,44
DPC X CLD Total	0,39

Fonte: A autora, 2024

A correlação com a tensão retida é esperada, já que o fenômeno ocorre no ensaio de DPC. Parte da tensão aplicada na montagem é relaxada durante o ensaio e resulta em mudanças permanentes que influenciam a DPC.

Materiais com densidade de ligação cruzada covalente mais alta, isto é, menor quantidade de ligações iônicas, tendem a ter valores de deformação por compressão mais baixos porque as ligações covalentes restringem o movimento das cadeias poliméricas, reduzindo a deformação permanente que ocorre quando o

material é comprimido e depois liberado, enquanto as ligações iônicas, que são dinâmicas, são desfeitas e refeitas, contribuindo para que o material apresente um efeito de forma, o que resulta em menor retorno da forma original. Por outro lado, elastômeros com menor CLD covalente podem apresentar maiores valores de deformação por compressão devido ao aumento da mobilidade das cadeias poliméricas, permitindo deformações mais permanentes (Mohamad Aini *et al.*, 2020; Zhang *et al.*, 2022). Setua *et al.*, (2000) em suas análises obtiveram a mesma tendência de aumento de DPC para as amostras de NBR reforçadas com lignina quando comparadas à NBR pura. Como a XNBR apresenta em sua estrutura grupos carboxilados, que aumentam ainda mais essa interação com a carga, um resultado superior ao da NBR é esperado.

CONCLUSÕES

O presente trabalho mostrou que o processo de incorporação da lignina tem influência na sua interação com a NBR, sendo notada uma melhora dessa interação na presença da XNBR. Isso se deve às interações entre as cadeias de acrilonitrila e butadieno da NBR com os grupos carboxílicos da XNBR, que promovem uma melhor compatibilidade entre as duas borrachas. Além disso, a presença de óxido de zinco interagindo com grupos funcionais da lignina, como hidroxila e carbonila, forma ligações iônicas com íons de zinco, estabelecendo ligações de coordenação metal-ligante entre esses grupos carboxílicos na XNBR e os grupos oxigenados na lignina. Essas interações atuam como compatibilizantes, melhorando a interação e a dispersão da lignina na matriz de borracha.

A densidade de ligações cruzadas (CLD) foi uma das propriedades mais afetadas, influenciando diretamente as demais propriedades do material. Nesse contexto ganha destaque a proporção entre ligações cruzadas iônicas e covalentes, uma vez que conferem características diferentes a cada compósito. Em geral, materiais com maior CLD iônica tendem a ter uma estrutura menos rígida, enquanto as ligações covalentes, mais rígidas e fixas, proporcionam menos mobilidade às cadeias poliméricas. Com os resultados nota-se um maior teor de ligações iônicas formadas na presença da carga que, quando incorporada na forma de *masterbatch*, mostrou-se mais dispersa e com menos aglomerados do que a lignina em pó. Utilizar um *masterbatch* de lignina, especialmente com XNBR, pode apresentar vantagens devido à melhor integração da lignina na matriz de borracha.

Os compósitos produzidos demonstraram vantagens em relação à goma pura, com a adição de lignina aumentando propriedades como resistência à tração, módulo a 100% e alongamento. Esses resultados indicam que a lignina atua como um agente de reforço, melhorando a capacidade do material de resistir à propagação de fissuras sob tensão. O impacto nas propriedades foi mais significativo em formulações contendo XNBR, devido à interação mais positiva com a lignina. As maiores melhorias foram observadas nas formulações onde a lignina foi adicionada na forma de *masterbatch*, resultado de uma dispersão mais eficiente na matriz elastomérica.

Adicionalmente, o aumento do valor de viscosidade Mooney com a adição de lignina indica uma maior resistência à deformação plástica da borracha. O uso de lignina em pó resultou em maior rigidez do que a lignina na forma de *masterbatch*, provavelmente devido ao aglomerado das partículas, formando uma rede de carga mais intensa, como confirmado pelos ensaios de relaxação de tensão Mooney, reômetria e dureza. O efeito Payne foi mais pronunciado nas formulações com lignina em pó, reforçando a presença de aglomerados que aumentam a rigidez do material, enquanto o uso de master minimizou esse efeito devido à melhor dispersão da lignina.

Contudo, houve um aumento nos valores de DPC, o que pode limitar o uso das formulações em aplicações de vedação, devido à menor capacidade de recuperação elástica, principalmente em função do efeito de memória de forma. Deste modo, o desenvolvimento de soluções para minimização da maior DPC, ou o melhor conhecimento do impacto da memória de forma na aplicação de vedação, contribuirão para aumentar o potencial promissor uso da lignina como carga de reforço, especialmente ao utilizar XNBR, sugerindo uma melhoria nas interações e nas propriedades dos compósitos. A lignina, por ser um material abundante, renovável e de baixo custo, apresenta oportunidades significativas para o aprimoramento das propriedades dos compósitos produzidos, influenciando tanto a rigidez quanto o comportamento elástico, com variações notáveis entre formulações com lignina em pó e *master*.

Para o avanço desta pesquisa, é essencial otimizar o método de mistura para garantir que os benefícios da lignina sejam maximizados na incorporação à matriz elastomérica. O rendimento da coagulação das borrachas NBR-L master e XNBR-L master, em que a carga foi adicionada pelo método de coagulação, se mostrou consideravelmente inferior ao que normalmente é observado nas borrachas XNBR e NBR puras. Os grânulos formados nos *masterbatches* eram menores comparados aos das borrachas individuais, o que dificultou a obtenção do material, afetando seu rendimento. Além disso, as quantidades de lignina incorporadas foram menores do que o valor teórico. Esses resultados indicam que ajustes no processo são necessários para aumentar o rendimento e melhorar a eficácia da adição de lignina.

REFERÊNCIAS

ABID, U. *et al.* Potential applications of polycarbohydrates, lignin, proteins, polyacids, and other renewable materials for the formulation of green elastomers. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 181, p. 1–29, jun. 2021.

ABU-ABDEEN, M. Single and double-step stress relaxation and constitutive modeling of viscoelastic behavior of swelled and un-swelled natural rubber loaded with carbon black. **Materials & Design**, v. 31, n. 4, p. 2078–2084, abr. 2010.

AGARWAL DRDO, K. *et al.* **Novel Bio-Degradable Lignin Reinforced NBR Composites** *International Journal of Energy Engineering*. [S.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/298173634>>. Acesso em: 25 jul. 2024

ALBANO, C. *et al.* Study of the thermal stability of Nitrile rubber-coconut flour compounds. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 11, p. 2202–2211, nov. 2012.

BHAGAVATHESWARAN, E. S. *et al.* The Taste of Waste: The Edge of Eggshell Over Calcium Carbonate in Acrylonitrile Butadiene Rubber. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 27, n. 11, p. 2478–2489, 17 nov. 2019.

CAMPOS, G. N. *et al.* Cross-link density measurement of nitrile rubber vulcanizates using dynamic shear test. **Polímeros**, v. 32, n. 1, 2022.

CAMPOS, G. N. *et al.* Using carboxyl groups to improve the compatibility of XNBR/lignin composites. **Polymer Composites**, 20 dez. 2023a.

CAMPOS, G. N. *et al.* Using carboxyl groups to improve the compatibility of XNBR/lignin composites. **Polymer Composites**, 20 dez. 2023b.

CHANDRASEKARAN, V. C. Rubbers, Chemicals and Compounding for 'O' Rings and Seals. Em: **Rubber Seals for Fluid and Hydraulic Systems**. [S.l.]: Elsevier, 2010. p. 57–69.

CHANG, B. P. *et al.* Bioresourced fillers for rubber composite sustainability: current development and future opportunities. **Green Chemistry**, v. 23, n. 15, p. 5337–5378, 2021.

CORAN, A. Y. Vulcanization. **Science and Technology of Rubber**. [S.l.]: Elsevier, 1994. p. 339–385.

DATTA, R. N. **Rubber Curing Systems**. 12. ed. [S.l.]: Rapra Technology, 2002. v. 12

DICK, J.; PAWLOWSKI, H. **Practical Rubber Rheology and Dynamic Properties**. [S.l.]: Hanser Publishers, 2023.

DOHERTY, W. O. S.; MOUSAVIOUN, P.; FELLOWS, C. M. Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 2, p. 259–276, mar. 2011.

DROZDOV, A. D.; DORFMANN, A. The payne effect for particle-reinforced elastomers. **Polymer Engineering & Science**, v. 42, n. 3, p. 591–604, 7 mar. 2002.

EISSA, M. M. *et al.* Rice husk fibers and their extracted silica as promising bio-based fillers for EPDM/NBR rubber blend vulcanizates. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 25, n. 10, p. 3203–3218, 19 dez. 2023.

EXACTITUDE CONSULTANCY. **Tendências, tamanho e demanda do mercado de borracha nitrílica butadieno (NBR)**. Disponível em: <<https://exactitudeconsultancy.com/pt/reports/5683/nitrile-butadiene-rubber-nbr-market/#request-a-sample>>. Acesso em: 19 mar. 2024.

FADLALLAH, S. *et al.* Are lignin-derived monomers and polymers truly sustainable? An in-depth green metrics calculations approach. **Green Chemistry**, v. 23, n. 4, p. 1495–1535, 2021.

FAN, Y.; FOWLER, G. D.; ZHAO, M. The past, present and future of carbon black as a rubber reinforcing filler – A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 247, p. 119115, fev. 2020.

FANG, W. *et al.* Manufacture and application of lignin-based carbon fibers (LCFs) and lignin-based carbon nanofibers (LCNFs). **Green Chemistry**, v. 19, n. 8, p. 1794–1827, 2017.

FLORY, P. J.; REHNER, J. Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks I. Rubberlike Elasticity. **The Journal of Chemical Physics**, v. 11, n. 11, p. 512–520, 1 nov. 1943.

GELLERSTEDT, G. *et al.* Lignin Recovery and Lignin-Based Products. In: **Integrated Forest Biorefineries**. [S.l.] The Royal Society of Chemistry, 2012. p. 180–210.

GRAND VIEW RESEARCH. **Nitrile Butadiene Rubber Market Size & Share Report, 2030**. Disponível em: <<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/nitrile-butadiene-rubber-market#>>. Acesso em: 19 mar. 2024.

GREGOROVÁ, A.; KOŠÍKOVÁ, B.; MORAVČÍK, R. Stabilization effect of lignin in natural rubber. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 2, p. 229–233, fev. 2006.

GRIMA, M. M. A. **Novel Co-agents for Improved Properties in Peroxide Cure of Saturated Elastomers**. doctor degree—Enschede: University of Twente, 16 fev. 2007.

HAIT, S. *et al.* Treasuring waste lignin as superior reinforcing filler in high cis-polybutadiene rubber: A direct comparative study with standard reinforcing silica and carbon black. **Journal of Cleaner Production**, v. 299, p. 126841, maio 2021.

HE, C. *et al.* **Influence of environmentally friendly curing system on properties of railway rubber pad**. **Journal of Applied Polymer Science**. [S.l.]: John Wiley and Sons, 10 maio 2024.

HIGUCHI, T. Look back over the studies of lignin biochemistry. **Journal of Wood Science**, v. 52, n. 1, p. 2–8, fev. 2006.

HOSSEINMARDI, A. *et al.* Toughening of natural rubber nanocomposites by the incorporation of nanoscale lignin combined with an industrially relevant leaching process. **Industrial Crops and Products**, v. 159, p. 113063, jan. 2021.

IBARRA, L.; RODRÍGUEZ, A.; MORA-BARRANTES, I. Crosslinking of carboxylated nitrile rubber (XNBR) induced by coordination with anhydrous copper sulfate. **Polymer International**, v. 58, n. 2, p. 218–226, 29 fev. 2009.

IKEDA, Y. *et al.* Reinforcing biofiller “Lignin” for high performance green natural rubber nanocomposites. **RSC Advances**, v. 7, n. 9, p. 5222–5231, 2017.

INTAPUN, J. *et al.* The Characteristics of Natural Rubber Composites with Klason Lignin as a Green Reinforcing Filler: Thermal Stability, Mechanical and Dynamical Properties. **Polymers**, v. 13, n. 7, p. 1109, 31 mar. 2021.

KAI, D. *et al.* Towards lignin-based functional materials in a sustainable world. **Green Chemistry**, v. 18, n. 5, p. 1175–1200, 2016.

KARRABI, M.; MOHAMMADIAN-GEZAZ, S. **The Effects of Carbon Black-based Interactions on the Linear and Non-linear Viscoelasticity of Uncured and Cured SBR Compounds***Iranian Polymer Journal*. In *Iranian Polymer Journal* (Vol. 20, Issue 1).

KAZEMI, H. *et al.* Natural rubber biocomposites reinforced with cellulose nanocrystals/lignin hybrid fillers. **Polymer Composites**, v. 43, n. 8, p. 5442–5453, 30 ago. 2022.

LIM, H. M.; TAN, K. S. Carboxylated acrylonitrile butadiene-natural rubber latex blends with methyl methacrylate grafted natural rubber latex: mechanical properties and morphology. **Journal of Rubber Research**, v. 25, n. 5, p. 413–419, 26 nov. 2022.

LIPÍŃSKA, M.; GACA, M.; ZABORSKI, M. Curing kinetics and ionic interactions in layered double hydroxides–nitrile rubber Mg–Al-LDHs–XNBR composites. **Polymer Bulletin**, v. 78, n. 6, p. 3199–3226, 1 jun. 2021.

LIU C *et al.* Lignin-Modified Materials and Their Applications. In: **Lignin Chemistry and Applications**. [S.l.] Elsevier, 2019. p. 181–210.

LIU, R. *et al.* Comparative study on the synergistic reinforcement of lignin between carbon black/lignin and silica/lignin hybrid filled natural rubber composites. **Industrial Crops and Products**, v. 187, p. 115378, nov. 2022.

MALAC, J. Viscosity, Relaxation and Stability of Natural Rubber. **The Open Macromolecules Journal**, v. 3, n. 1, p. 41–44, 28 out. 2009.

MARIA, H. J. *et al.* Stress relaxation behavior of organically modified montmorillonite filled natural rubber/nitrile rubber nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 87, p. 120–128, jan. 2014.

MARKETS AND MARKETS. **NBR Market by Application (O-Rings & Seals, Hoses, Belts & Cables, Molded & Extruded Products, Adhesives & Sealants, Gloves)**. Disponível em: <<https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/nitrile-butadiene-rubber-nbr-market-47892110.html>>. Acesso em: 19 mar. 2024.

MIKKONEN, K. S. Strategies for structuring diverse emulsion systems by using wood lignocellulose-derived stabilizers. **Green Chemistry**, v. 22, n. 4, p. 1019–1037, 2020.

MIRABEDINI, A. S.; KARRABI, M.; GHASEMI, I. Viscoelastic behavior of NBR/phenolic compounds. **Iranian Polymer Journal (English Edition)**, v. 22, n. 1, p. 25–32, 1 jan. 2013.

MOHAMAD AINI, N. A. *et al.* Lignin as Alternative Reinforcing Filler in the Rubber Industry: A Review. **Frontiers in Materials**, v. 6, 8 jan. 2020.

MOSTAFA, A. *et al.* Rubber-Filler Interactions and Its Effect in Rheological and Mechanical Properties of Filled Compounds. **Journal of Testing and Evaluation**, v. 38, n. 3, p. 347–359, 1 maio 2010.

MUNUSAMY, Y.; KCHAOU, M. Usage of eggshell as potential bio-filler for acrylonitrile butadiene rubber (NBR) latex film for glove applications. **Ain Shams Engineering Journal**, v. 14, n. 11, p. 102512, nov. 2023.

NILLAWONG, M.; SOMBATSOMPOP, N.; SIRISINHA, C. Viscoelastic properties of nitrile rubber filled with lignite fly ash. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 116, n. 6, p. 3497–3502, 15 jun. 2010.

OSTAD MOVAHED, S.; ANSARIFAR, A.; MIRZAIE, F. Effect of various efficient vulcanization cure systems on the compression set of a nitrile rubber filled with different fillers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 8, 1 fev. 2015.

ROY, K.; DEBNATH, S. C.; POTIYARAJ, P. A Review on Recent Trends and Future Prospects of Lignin Based Green Rubber Composites. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 28, n. 2, p. 367–387, 9 fev. 2020.

SEKAR, P. *et al.* Hydrothermally Treated Lignin as a Sustainable Biobased Filler for Rubber Compounds. **ACS Applied Polymer Materials**, v. 5, n. 4, p. 2501–2512, 14 abr. 2023.

ŞEN, M.; AKSÜT, D.; KARAAĞAÇ, B. The effect of ionizing radiation on the mechanical properties of NBR elastomers reinforced by lignin. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 168, p. 108626, mar. 2020.

SEN, S.; PATIL, S.; ARGYROPOULOS, D. S. Thermal properties of lignin in copolymers, blends, and composites: a review. **Green Chemistry**, v. 17, n. 11, p. 4862–4887, 2015.

SETHURAMALINGAM, V. C.; PRABAGARAN, S.; GANESAN, K. Studies on influence of silica filler and rice husk ash on the mechanical properties of vulcanized hybrid rubber composite. **Materials Today: Proceedings**, v. 37, p. 2207–2213, 2021.

SETUA, D. K. *et al.* Lignin reinforced rubber composites. **Polymer Composites**, v. 21, n. 6, p. 988–995, 15 dez. 2000.

SHOREY, R.; GUPTA, A.; MEKONNEN, T. H. Hydrophobic modification of lignin for rubber composites. **Industrial Crops and Products**, v. 174, p. 114189, dez. 2021.

S.S. ROGERS (ED.). **The Vanderbilt Rubber Handbook**. 9. ed. New York, N.Y.: R. T. Vanderbilt Company, 1948.

SUKCHAROEN, K. *et al.* Experimental and Numerical Evaluations of Localized Stress Relaxation for Vulcanized Rubber. **Polymers**, v. 14, n. 5, p. 873, 23 fev. 2022.

TANGBORIBOON, N. *et al.* Removal of water extractable proteins from concentrated natural rubber latex by eggshells. **Journal of Elastomers & Plastics**, v. 45, n. 3, p. 253–269, 16 maio 2013.

UPTON, B. M.; KASKO, A. M. Strategies for the Conversion of Lignin to High-Value Polymeric Materials: Review and Perspective. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 4, p. 2275–2306, 24 fev. 2016.

UTRERA-BARRIOS, S. *et al.* An effective and sustainable approach for achieving self-healing in nitrile rubber. **European Polymer Journal**, v. 139, p. 110032, out. 2020.

UTRERA-BARRIOS, S. *et al.* New insights into the molecular structure and dynamics of a recyclable and ionically crosslinked carboxylated nitrile rubber (XNBR). **Materials & Design**, v. 233, p. 112273, set. 2023.

VALENTÍN, J. L. *et al.* Uncertainties in the Determination of Cross-Link Density by Equilibrium Swelling Experiments in Natural Rubber. **Macromolecules**, v. 41, n. 13, p. 4717–4729, 1 jul. 2008.

VISHTAL, A.; KRASLAWSKI, A. Challenges in industrial applications of technical lignins. **BioResources**, v. 6, n. 3, p. 3547–3568, 7 jun. 2011.

WANG, H. *et al.* Bioinspired Engineering towards Tailoring Advanced Lignin/Rubber Elastomers. **Polymers**, v. 10, n. 9, p. 1033, 18 set. 2018.

WANG, X. *et al.* Analysis of effect of modification of silica and carbon black co-filled rubber composite on mechanical properties. **E-Polymers**, v. 21, n. 1, p. 279–288, 1 jan. 2021.

WEI, R. *et al.* Role of thermo-alkaline-oxidized kraft lignin aided by concrete waste as a potential reinforcement material in botanical concrete. **Construction and Building Materials**, v. 406, p. 133434, nov. 2023.

WILLIAM D. CALLISTER, J.; DAVID G. RETHWISCH. **Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 2013.

WU, Z. *et al.* Recent Advances of Lignin Functionalization for High-Performance and Advanced Functional Rubber Composites. **Biomacromolecules**, v. 24, n. 11, p. 4553–4567, 13 nov. 2023.

YANG, R.; SONG, Y.; ZHENG, Q. Payne effect of silica-filled styrene-butadiene rubber. **Polymer**, v. 116, p. 304–313, maio 2017.

YASIN, T. *et al.* Effect of acrylonitrile content on physical properties of electron beam irradiated acrylonitrile–butadiene rubber. **Reactive and Functional Polymers**, v. 57, n. 2–3, p. 113–118, dez. 2003.

YEO, Y.-G.; PARK, H.-H.; LEE, C.-S. A study on the characteristics of a rubber blend of fluorocarbon rubber and hydrogenated nitrile rubber. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, n. 5, p. 1540–1548, set. 2013.

YU, P. *et al.* Enhanced oil resistance and mechanical properties of nitrile butadiene rubber/lignin composites modified by epoxy resin. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 4, 20 jan. 2016.

ZAINAL, S. A. *et al.* Preparation and Characterization of Activated Palm Kernel Shell/Carboxylated Nitrile Butadiene Rubber (APKS/XNBR) Vulcanizate. **Journal of Mechanical Engineering**, v. 21, n. 1, p. 235–1217, 2024.

ZHANG, G. *et al.* Mechanically Robust, Self-Repairable, Shape Memory and Recyclable Ionomeric Elastomer Composites with Renewable Lignin via Interfacial Metal–Ligand Interactions. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 14, n. 33, p. 38216–38227, 24 ago. 2022a.

ZHANG, G. *et al.* Mechanically Robust, Self-Repairable, Shape Memory and Recyclable Ionomeric Elastomer Composites with Renewable Lignin via Interfacial Metal–Ligand Interactions. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 14, n. 33, p. 38216–38227, 24 ago. 2022b.