

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP**  
**“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”**

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais  
**POSMAT**

Giovanni Barrera Torres

**“Compósitos de Termoplásticos com Borracha Natural  
reforçada com Cinzas de Bagaço de Cana”**



**PRESIDENTE PRUDENTE**

2017

Giovanni Barrera Torres

**“Compósitos de Termoplásticos com Borracha Natural  
Reforçada com Cinzas de Bagaço de Cana”**

Tese apresentada como requisito para a obtenção do título de Doutor à Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a Orientação do Prof. Dr. Aldo Eloizo Job, e Co-orientação do Prof. Dr. Silvio Rainho Teixeira.

PRESIDENTE PRUDENTE

2017

## FICHA CATALOGRÁFICA

Torres, Giovanni Barrera.  
T645c      Compósitos de termoplásticos com borracha natural reforçada com cinzas de bagaço de cana-Presidente Prudente / Giovanni Barrera Torres. - Presidente Prudente : [s.n.], 2017  
155 f. : il.

Orientador: Aldo Eloizo Job  
Co-orientador: Silvio Rainho Teixeira  
Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências e Tecnologia  
Inclui bibliografia

1. Elastômeros termoplásticos. 2. Borracha natural. 3. Polietileno de baixa densidade. 4. Cinzas de bagaço de cana. I. Job, Aldo Eloizo. II. Teixeira, Silvio Rainho. III. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências e Tecnologia. IV. Título.

**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE GIOVANNI BARRERA TORRES, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS.**

Aos 21 dias do mês de junho do ano de 2017, às 14:30 horas, no(a) Anfiteatro VII da Faculdade de Ciências e Tecnologia - UNESP/Presidente Prudente, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. ALDO ELOIZO JOB - Orientador(a) do(a) Departamento de Física, Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Profª Drª ELIDIANE CIPRIANO RANGEL do(a) Curso de Engenharia de Controle e Automação / ICTS/UNESP - Câmpus de Sorocaba, Profª Drª ROSARIO ELIDA SUMAN BRETAS do(a) Departamento de Engenharia de Materiais / Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia - UFSCar/São Carlos, Profª Drª MARIA ALICE MARTINS do(a) Chefia Adjunta de Pesquisa e Desenvolvimento / Embrapa Instrumentação Agropecuária, Prof. Dr. ELTON APARECIDO PRADO DOS REIS do(a) Engenharia de Produção / Toledo Centro Universitário, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de GIOVANNI BARRERA TORRES, intitulada Compósitos de Elastômeros Termoplásticos com Cinzas de Bagaço de Cana. Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final Aprovado. Registra-se que a Profa. Dra. ROSARIO ELIDA SUMAN BRETAS participou da Comissão Examinadora de forma não presencial. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

  
Prof. Dr. ALDO ELOIZO JOB

  
Profª Drª ELIDIANE CIPRIANO RANGEL

  
Profª Drª ROSARIO ELIDA SUMAN BRETAS

  
Profª Drª MARIA ALICE MARTINS

  
Prof. Dr. ELTON APARECIDO PRADO DOS REIS

MUDANÇA DO TÍTULO PARA:

" COMPOSITOS DE TERMOPLASTICOS COM BORRACHA NATURAL REFORCADA COM CINTAS DE BAGACO DE CANA".

PROF.

*Dedico esta conquista a minha adorada esposa Luz Helena, aos meus Filhos, presentes de Deus Gabriela, Isaac e Samuel e aos meus Pais Diego Federico e Gloria Helena.*

## AGRADECIMENTOS

–Agradeço a Deus por me dar as forças e motivos para perseguir os sonhos; A minha adorada esposa Lucecita, pelo incentivo e amor incondicional com que sempre fui escutado é com voz de alento motivado até o final... Agradeço a meus filhos Sarah Gabriela, pela compreensão, amor e alegria com o que sempre compartilho as estradas até a escola e até a casa; a Isaac e Samuel, pela grande companhia e profunda alegria com que foi presenteada a minha vida.

–Agradeço a meu pai Diego Federico por me dar a grande influência na dedicação e força para obter as coisas boas da vida, a minha mãe por me dar a luz com as suas orações e com suas palavras nunca desistir foi uma opção; a meus irmãos por acreditar em mim.

–Agradeço a meus sogros e todos os familiares que sempre me auxiliaram para a realização de este sonho.

–Agradeço ao meu orientador o professor Aldo Eloizo Job e a sua esposa Ângela pela ajuda durante o nascimento de meus filhos; agradeço pelo privilégio de fazer o doutorado e desses quatro anos no laboratório de Tecnologia de Borrachas e Aplicações LTBA, e por ter me ensinado o grande significado da palavra **parceria**, além de ter oportunidade de conhecer ao grupo de pesquisa conformado por pessoas de tão grande talento e qualidades humanas.

–Agradeço ao Instituto Tecnológico Metropolitano de Medellín(ITM), pela comissão de estudos e colaboração concedida durante este estágio no Brasil.

–Agradeço ao meu co-orientador professor Silvio Rainho Teixeira, por todo o suporte recebido durante o doutorado.

–Agradeço à senhora Jussara Arantes Antônio; pela amizade, suporte e enorme colaboração dispensada para mim e minha família nos momentos onde se precisava de uma mão amiga. Nunca esqueceremos desta amizade e apoio longe da nossa pátria.

–À profa. Dra. Rosário Bretas minha grande admiração e respeito, agradeço pela grande contribuição nas sugestões aportadas pela melhoria deste trabalho durante a qualificação.

–Agradeço ao professor Elton Prado dos Reis, pelo exemplo e as sugestões na disciplina, dedicação e perseverança na pesquisa e nas sugestões durante a qualificação deste trabalho.

–Às professoras. Dras. Elidiane Rangel e Maria Alice Martins meus agradecimentos pela grande contribuição nas sugestões aportadas à melhoria deste trabalho, durante a defesa.

–Agradeço a os colegas na enorme ajuda na revisão da escrita na língua Portuguesa deste documento, aos Doutores: Dalita Cavalcanti, Marcos Roberto Ruiz, Carol Silva Dana ao doutorando Guilherme Dognani e ao professor Silvio Rainho e a minha amiga Ana Cristina Mesas pelas boas sugestões para expor com o mínimo de erro a escrita desta Tese. Meus respeitos e infinita gratidão, tarefa nada fácil...

*–Agradeço ao prof. Dr. Joé Alexandrino de Souza pela colaboração em facilitar o laboratório de polímeros no DEMa da UFSCAR para a realização dos corpos de prova e das análises de reometria HAAKE.*

*–Agradeço ao prof. Dr. Carlos José Leopoldo Constantino (Casé) pela colaboração em facilitar o laboratório para análise e caracterização estrutural com as técnicas de espectroscopia iniciais (FTIR e RAMAN) junto ao estudante agora doutorando Rafael de Jesús Goncalves Rubira.*

*–Agradeço à Prof. Anca Duta pelas sugestões na etapa inicial da pesquisa.*

*–Aos meus colegas e amigos de trabalho, Guilherme Dognani pelo acompanhamento durante as análises, Alexandre Fioravante Siqueira(Jaguar) pelos bate papos científicos, Deuber Lincoln da Silva Agostini pelas sugestões ao início da minha estancia no Brasil, Renivaldo José dos Santos(Pirapó), Flavinho Camargo Cabrera(LEE), Fabio, a Giovanni, Dalita, Igor,Saulo, ao João pelos risos nos momentos de alegria e de tristeza.*

*–Á Glenda pela disposição e bom trabalho no MEV.*

*–A Ana Cristina Mesas pela grande colaboração no momento de chegada a Presidente Prudente.*

*–Ás famílias Araujo e Massi, pela amizade e companhia em todo momento especialmente nos momentos difíceis...*

*–À Asociación Iberoamericana de Posgrados (AUIP) e ao programa PAEDEX da UNESP pela bolsa concedida sem a qual não seria possível este sonho.*

*–A todas as muitas outras pessoas que prestaram-me ajuda e grande amizade no Brasil.*

*–Ao povo Brasileiro pela acolhida e magnífica experiência de vida...*

*– Agradeço a todos meus familiares e amigos pelo seu apoio.*



*Thank you all...*

**U**n día de verano cualquiera, en vacaciones...allá en medio de estudios de pregrado y entre surcos de tierra... al lado de mi padre...yo solía fruncir el ceño, debido a la poca paciencia que le tenía al azadón, pues a veces este rebotaba cuando intentaba cavar la tierra...

**M**i padre, entonces... con una sonrisa en el rostro y bajo aquel sombrero viejo, curtido por los años y arduos días soleados. Me dijo...

**M**ijo. Tiene que aprender a agarrar bien ese azadón!!! No sea que un día cuando sea Doctor, algún incauto, intentando reducirlo tenga las dudas, que usted también sabe agarrar una herramienta...

**M**emorias de juventud....

Giovanni Barrera Torres

## RESUMO

A presente pesquisa foi projetada para promover o desenvolvimento de compósitos poliméricos a partir da mistura de polietileno de baixa densidade (PEBD) com borracha natural (BN) reforçada com a cinza, resíduo da queima do bagaço, a cinza da cana de açúcar (CBC). Uma das propostas desta pesquisa foi direcionar uma aplicação ao resíduo, que é um material abundante e descartado, gerado no processo usual das usinas. A borracha natural empregada foi obtida a partir do látex de seringueira de *Hevea Brasiliensis*, Clone RRIM 600 muito cultivado no Brasil.

A fim de se estudar separadamente a interação entre a CBC junto a BN e os agentes de vulcanização. Foi estudada numa primeira etapa: a mistura de borracha natural com a cinza de bagaço da cana até desenvolver uma mistura chamada de master, com boas propriedades de tensão e deformação. Foram produzidos compósitos elastoméricos aplicando agente silano como sistema de acoplamento.

Numa segunda etapa o master compatibilizado foi misturado ao PEBD sem o uso de agentes de vulcanização; a finalidade destes compósitos foi de estudar a interação dos constituintes visando obter um compósito com o mínimo de agentes químicos e funcional para a indústria. Numa última etapa foram desenvolvidas blendas e compósitos termoplásticos vulcanizáveis (TPV); nesta etapa foram aplicados os agentes de vulcanização empregados na primeira etapa da pesquisa. As amostras foram estudadas por meio das técnicas de análises estruturais (FT-IR); físico-mecânicas (tensão e deformação; dinâmicas e mecânicas, DMA); térmicas (DSC e TG); dureza (Shore A).

Foram obtidos resultados sobressalientes em comparação com as amostras sem agentes de vulcanização nas amostras com 50 % de master e 50 % de PEBD na resposta de alongação e tensão; a dureza acima do Shore A 85 obtida, foi produto da porcentagem da fase de PEBD presente nas amostras; nas análises térmicas foi possível observar degradação acima dos 160 °C resultando uma boa característica para aplicações industriais. Com os resultados obtidos tornou-se possível direcionar tanto a CBC como os compósitos para aplicações tecnológicas a fim de serem utilizados na fabricação de cabos de ferramentas, amortecedores, produtos para o lar, entre outros.

**Palavras-chave:** Elastômeros Termoplásticos, Borracha Natural, Polietileno de Baixa Densidade, Blendas poliméricas, Cinza de Bagaço de Cana-de-açúcar, Compatibilização.

## ABSTRACT

The present research was aimed to promote the development of polymeric composites from the mixture of low density polyethylene (LDPE) with natural rubber reinforced with ash, residue of the burning of sugarcane bagasse (SCB). One of the proposals of this research was to direct an application to the residue, which is an abundant and discarded material, generated in the usual process of the plants. The natural rubber used was obtained from rubber latex clone of *Hevea Brasiliensis*, Clone RRIM 600 widely cultivated in Brazil.

In order to study separately the interaction between SCB with NR and vulcanization agents. It was developed in the first stage: the mixing of natural rubber with the sugarcane bagasse ash to develop a mixture called master, with good tensile and deformation properties. Elastomeric composites were produced by applying silane as a coupling agent.

In a second stage the compatibilized master was mixed to the LDPE without the use of vulcanization agents; the purpose of these composites was to study the interaction of the constituents in order to obtain a composite with the minimum of chemical and functional agents for the industry. In the latter stage vulcanizable thermoplastic blends and thermoplastic composites were developed; In this stage the vulcanization agents used in the first stage of the research were applied. The samples were studied using structural analysis techniques (FT-IR); Physical-mechanical (tension and deformation, dynamic and mechanical, DMA); (DSC and TG); Hardness (Shore A).

Sparing results were obtained in comparison with the samples without vulcanization agents in samples with 50 % of master and 50 % of LDPE in the strain and stress response; the hardness above Shore A 85, obtained was the product of the percentage of the LDPE phase present in the samples; In the thermal analyzes it was possible to observe degradation above 160 °C resulting in a good characteristic for industrial applications. With the results obtained, it became possible to target both SCB and composites for technological applications in order to be used in the manufacture of tool cables, shock absorbers, household products, among others.

**Keywords:** Thermoplastic Elastomers, Natural Rubber, Low Density Polyethylene, Polymer Blends, Sugarcane Bagasse Ash, Compatibility.

## RESUMEN

Esta investigación tuvo por objetivo promover el desarrollo de nuevos compuestos poliméricos a partir de la mezcla de polietileno de baja densidad (PEBD) con caucho natural (CN) reforzado con el residuo de la quema del bagazo de la caña de azúcar o ceniza de bagazo de cana (CBC). Una de las propuestas de esta investigación fue direccionar una aplicación a la CBC, que es un residuo abundante generado en el proceso habitual de la industria azucarera. El caucho natural utilizado fue obtenido a partir del látex de seringueira *Hevea Brasiliensis*, Clon RRIM 600 muy cultivado en Brasil.

A fin de estudiar separadamente la interacción entre la CBC, el CN y los agentes de vulcanización, en una primera etapa se estudió: la mezcla de CN con CBC hasta desarrollar una mezcla que para este estudio se denominó “master”, el cual presentó buenas propiedades de resistencia a la tensión y a la deformación. A partir del master se produjeron compuestos elastoméricos aplicando agente silano con un sistema de acoplamiento.

En una segunda etapa el master compatibilizado fue mezclado al polietileno de baja densidad (PEBD) sin uso de agentes de vulcanización; la finalidad de estos compuestos fue estudiar la interacción de los constituyentes visualizando obtener un compuesto con el mínimo de agentes químicos y funcional para su aplicación en la industria. En una última etapa se desarrollaron blendas e compuestos termoplásticos vulcanizables (TPV); donde fueron aplicados los agentes de vulcanización empleados en la primera etapa de la investigación. Las muestras fueron estudiadas por medio de las técnicas de análisis estructurales (FT-IR); físico- mecánicas (tracción y deformación; dinámicas e mecánicas, DMA); térmicas (DSC e TG); dureza (Shore A).

En la tercera etapa, Se obtuvieron resultados sobresalientes en las muestras 50 % master y 50 % PEBD en cuanto a las respuestas de: tracción y elongación; la dureza obtenida sobre Shore A 85, fue producto del porcentaje de la fase de PEBD presente en las muestras; en los análisis térmicos fue posible observar degradación por encima de los 160 °C resultando una buena característica para aplicaciones industriales. Con los resultados obtenidos fue posible direccionar la CBC junto con los compuestos para aplicaciones tecnológicas, con el fin de ser utilizados en la fabricación de asideros de herramientas, amortiguadores, productos para el hogar, entre otros.

**Palabras clave:** Elastómeros Termoplásticos, Borracha Natural, Polietileno de Baja Densidad, Blendas poliméricas, Ceniza de Bagazo de Caña de azúcar, Compatibilización.

## Contenido de la Tesis

**Capítulo 1. Resumen en español.** Este capítulo presenta un resumen extenso de la tesis en lengua castellana ya que será depositada también en el Instituto Tecnológico Metropolitano – ITM.

**Capítulo 2. Introducción.** En este capítulo se presenta una breve descripción del trabajo realizado y de la importancia en la investigación en esta área de la ciencia de los materiales para la industria.

**Capítulo 3. Objetivos.** En este capítulo es presentada la motivación principal para la realización de este trabajo de doctorado, un objetivo general que envuelve toda la investigación y dos objetivos específicos, los cuales aportan a la estructura de investigación y con los cuales será alcanzado el objetivo general.

**Capítulo 4. Fundamentación teórica.** En este capítulo se realizó la revisión de los conceptos generales y trabajos realizados a la fecha relacionados con los materiales y procesos abordados en esta tesis.

**Capítulo 5. Materiales y métodos experimentales.** En este capítulo son descritos los materiales y las técnicas de caracterización de los materiales de forma individual y como compuestos.

**Capítulo 6. Resultados y discusiones de etapa I.** En esta etapa son estudiados los materiales por métodos de caracterización físicos, mecánicos y estructurales. Luego del estudio preliminar es analizado el compuesto obtenido del caucho natural con la ceniza de bagazo de caña, este compuesto es llamado de master y será la materia prima para los siguientes compuestos con la mezcla de polietileno de baja densidad sin agentes de vulcanizado.

**Capítulo 7. Resultados y discusiones de etapa II. Compuestos de PEBD-master sin agentes de vulcanización.** En esta etapa se analizó el mejor comportamiento en cuanto a resistencia a la tensión-deformación, propiedades dinámicas y mecánicas de los compuestos generados a partir de la mezcla del master (PEBD /bn-CBC) con el polietileno de baja densidad sin agentes de vulcanización y con diferentes alternativas de mezcla para profundizar con la mejor respuesta de compatibilidad.

**Capítulo 8. Resultados e discusiones etapa III. Compuestos de PEBD -master y agentes de vulcanización.** En esta etapa fue estudiado el mejor comportamiento en cuanto a resistencia a la tensión-deformación, propiedades dinámicas y mecánicas. Fue

posible verificar la optimización de resultados aplicando agentes de vulcanización a los compuestos, luego de una comparación en las propiedades originadas.

**Capítulo 9. Comparación de las propiedades físico-mecánicas de los compuestos de PEBD -master con y sin agentes de cura.** En esta etapa son comparados los resultados de los dos últimos capítulos, fue importante para identificar la fortaleza en las diferentes estrategias para desarrollar los compuestos con elasticidad y con alto módulo, siendo posible el direccionamiento al desarrollo de productos.

**Capítulo 10. Conclusiones.** Se presentan las principales conclusiones de este trabajo.

**Capítulo 11. Posibles aplicaciones.** En esta etapa, luego de identificar algunas de las fortalezas de los diferentes compuestos se presentan opciones para el desarrollo de producto. También son presentados algunos de los resultados con el desarrollo de la tesis doctoral en la UNESP y de las parecerías realizadas durante el doctorado.

**Capítulo 12. Publicaciones, Productos y presentaciones en Congresos resultado de Este Trabajo Doctoral.**

## **Marco de la Tesis**

En esta sección se describen los contextos, científico e institucional en el cual se ha desarrollado ésta tesis doctoral.

## **Marco Institucional**

Esta tesis se enmarca dentro de la línea de investigación del Laboratorio de Tecnología de Borrachas e Aplicaciones (LTBA) de la Universidad Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho" (UNESP) de Brasil.

Las líneas de investigación del Laboratorio de Tecnología de Borrachas y Aplicaciones (LTBA) se enfocan fundamentalmente en el estudio y desarrollo de materiales basados en caucho natural.

El grupo de investigación tiene una amplia experiencia en la fabricación de diversos materiales compuestos, nanocompuestos y elastómeros termoplásticos. Algunos ejemplos de los materiales desarrollados por el grupo son: caucho natural con residuos de cuero, caucho natural con nano-partículas de plata, caucho natural con negro de humo, caucho natural con nanopartículas magnéticas y ferroeléctricas, Caucho natural, PEBD con residuos de cuero, etc. Sin embargo, en la línea de investigación recién creada "elastómeros termoplásticos" no se habían realizado estudios profundos con residuos de

ceniza de bagazo de caña (residuo abundante en Brasil), razón que motivo a estudiar la interacción de este residuo con el caucho y el polietileno de baja densidad.

### Marco Científico

En este trabajo se fabricaron y caracterizaron compuestos, partiendo de una matriz polimérica de elastómero termoplástico “polietileno de baja densidad” mezclado con caucho natural. Esta mezcla tuvo como actor principal la ceniza del bagazo de la caña de azúcar.

Dentro de las motivaciones para el desarrollo de esta investigación, se contempló: que los elastómeros termoplásticos de PEBD con el CN cubren un amplio rango de necesidades para la industria, tienen gran interés comercial y que las mezclas de este elastómero termoplástico han sido poco exploradas con refuerzos provenientes de la naturaleza como lo es un residuo obtenido de la caña de azúcar.

Los elastómeros termoplásticos tienen gran espectro de propiedades físico mecánicas, las cuales dependen de los porcentajes del elastómero y del termoplástico presentes en la mezcla; al igual que las posibilidades de procesamiento aplicando agentes de vulcanizado.

Además de su gran potencial de aplicación, otra razón por la que fueron estudiados y desarrollados estos compuestos fue precisamente la necesidad de comprender y controlar los distintos mecanismos que gobiernan el proceso de fabricación de estos materiales en presencia de ceniza de bagazo de caña de azúcar. El control sobre el proceso de adhesión Interfacial entre la ceniza de bagazo de caña y el caucho natural es clave para obtener materiales compuestos para las diversas aplicaciones a las cuales puede adaptarse el material a la hora de desarrollar un producto con diseño industrial. En la imagen A. Se observa el proceso realizado para la obtención de los compuestos.

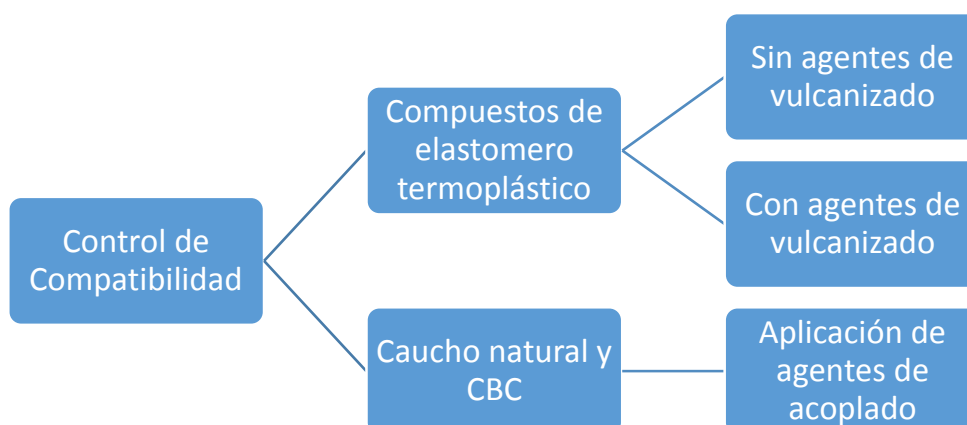


Imagen A. Proceso de Obtención de los compuestos estudiados en esta tesis.  
Fuente. El autor

En los análisis realizados en esta tesis se utilizó la estrategia de estudiar la ceniza de bagazo de caña en diferentes granulometrías para la aplicación en la matriz de caucho natural y posteriormente con el PEBD.

Para este estudio se realizaron varias mezclas con diferentes proporciones de CBC en el caucho natural, luego se realizó el estudio de las propiedades físico mecánicas con la aplicación de un agente de acoplamiento Interfacial (silano) donde, los resultados obtenidos marcaron el rumbo de la investigación una vez identificada la influencia del proceso de acoplamiento en las respuestas físico mecánicas del compuesto elastomérico.

Se encontró que el mayor porcentaje funcional en cuanto a tensión y deformación de CBC en la mezcla con caucho natural fue del 25 *phr* (*per hundred rubber*) con el proceso de silanización.

Se tomó la decisión de continuar la tesis con este porcentaje de ceniza, proyectando identificar el mejor sistema de elaboración de los elastómeros termoplásticos con y sin agentes de vulcanización, al igual que, fue posible conocer la influencia de la velocidad de procesamiento en la mezcla de los materiales.

Por otro lado, los agentes de cura permitieron comprender una estrategia de fabricación de los elastómeros termoplásticos con mejores propiedades mecánicas en comparación con los mismos compuestos sin agentes de vulcanizado.

### **Objetivo General**

Desarrollar de un material polimérico, a través de la mezcla la ceniza del bagazo de caña con caucho natural y polietileno de baja densidad, proyectando obtener propiedades físico-químicas y mecánicas para la aplicación tecnológica.

### **Objetivos Específicos**

- Caracterización de los materiales antes de las mezclas para conocer las propiedades físicas, mecánicas y químicas individuales para posteriormente comparar los resultados con los compuestos obtenidos y de esa forma especificar los cambios ocurridos.

- Estudio de las condiciones y de los parámetros adecuados para la obtención de los compuestos junto con la orientación para un uso de la ceniza del bagazo de caña, así mismo plantear la reducción en el desperdicio de este importante recurso a través de soluciones a problemas reales con protección ambiental.



-Estudio de la granulometría, cristalinidad y de la composición de la ceniza obtenida del proceso de tamizado utilizando las mallas ASTM 120, 325, 400.

-Estudio de tracción y deformación del master obtenido de la mezcla de CBC con el CN con y sin aplicación de agentes de silanización.

-Caracterización térmica, mecánica y de reología de los compuestos obtenidos de la mezcla de PEBD con el master sin agentes de silanización y con agentes de silanización y mezclados con el agente de injerto PE-g-AM.

- Caracterización térmica, mecánica y de reología de los compuestos obtenidos de la mezcla de PEBD con el master sin agentes de silanización y con agentes de silanización aplicando agentes de vulcanización.

## Desarrollo de la Investigación

Esta tesis se dividió en tres etapas principales; las cuales fueron desarrolladas a lo largo de la investigación con énfasis en la fabricación de compuestos a partir de la mezcla de elastómeros termoplásticos con ceniza de bagazo de caña de azúcar. En la imagen B, se muestra el flujograma de las etapas de la investigación.

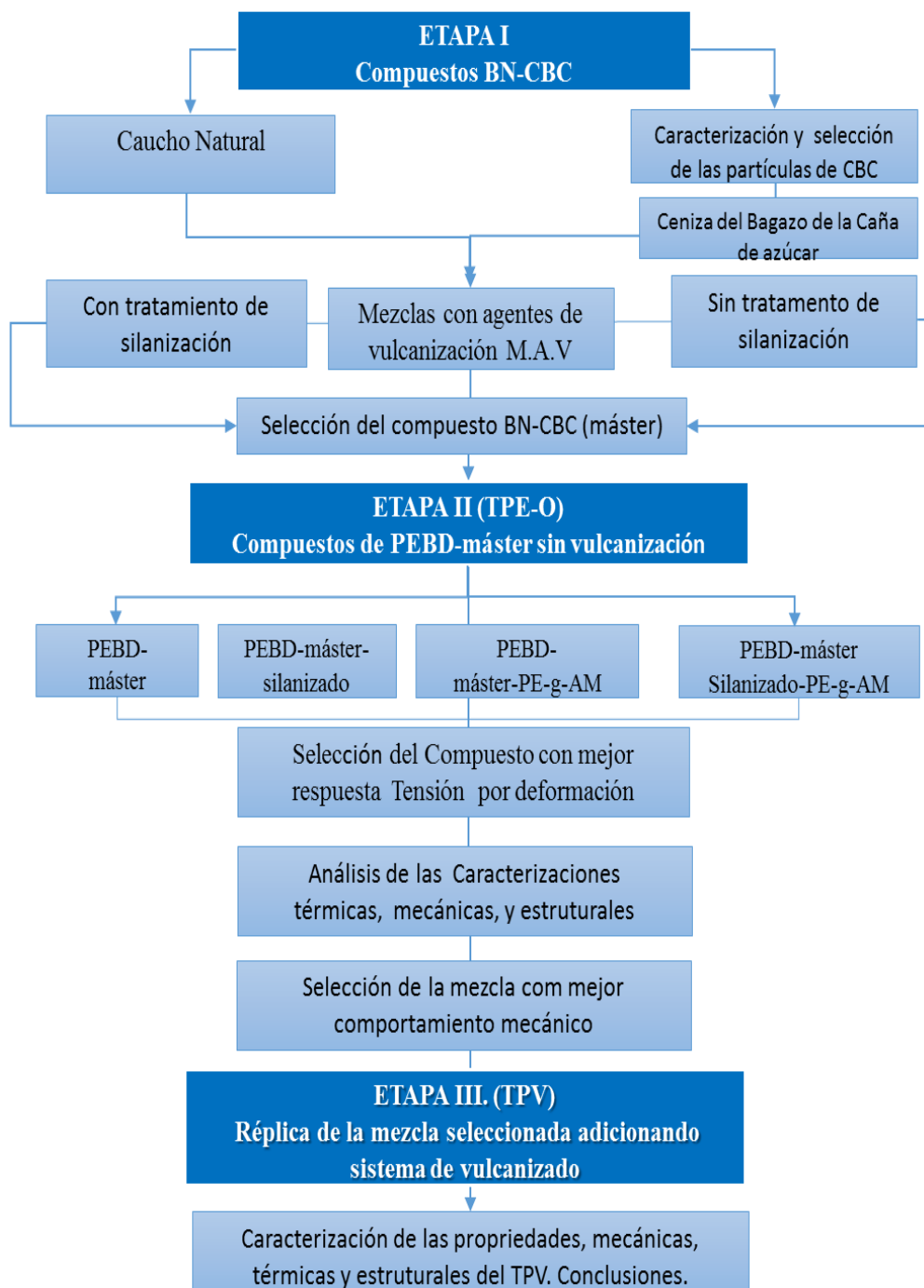


Imagen B: Flujograma de las etapas de la investigación.

Fuente. El autor.

### **Etapa I. Compuestos de Caucho Natural y CBC.**

En esta etapa, se caracterizó la ceniza de bagazo de caña y se seleccionó el tamaño de partícula con mayor proporción de sílice entre los constituyentes para identificar la fabricación y caracterizaron de tres sistemas de mezcla del caucho natural con las partículas seleccionadas. La primera mezcla fue obtenida sin agentes de acople Interfacial donde se estudiaron los porcentajes de: 5 *phr* en 5 *phr* hasta 30 *phr* llegando a resultados de tensión y deformación cercanos a los del caucho natural sin partículas.

Una segunda mezcla fue realizada replicando los porcentajes en estudio pero aplicando el silano directamente durante sobre el caucho durante el proceso de plastificación en el mezclador de cilindros, el resultado frente a la tensión fue ligeramente superior al obtenido sin silano, pero la elongación fue inferior.

Se realizó una tercera mezcla, sumergiendo las partículas en una solución de silano en etanol (silanización optimizada), donde se mejoró la respuesta en cuanto a resistencia a la tensión y deformación; a partir de este resultado se realizó un análisis estructural aplicando la técnica de FT-IR, donde se evidenció un cambio en los picos del espectro, mediante referencias se pudo determinar que el proceso de silanizado fue realizado exitosamente. El porcentaje de 25 *phr* de CBC fue seleccionado debido a que fue el valor más alto con el cual se observaron mejores respuestas en tensión y deformación.

### **Etapa II. Compuestos de PEBD con el master desarrollado en la etapa I**

Se identificó el proceso de fabricación sobresaliente para obtener el compuesto con mejores propiedades para la aplicación en la industria, donde fueron comparadas las siguientes mezclas:

- A) compuesto de (PEBD/ master) sin agentes de acople Interfacial.
- B) compuestos de (PEBD/ master silanizado).
- C) compuestos de (PEBD/ master) con 2,5 (*%m*) PE-g-AM.
- D) compuestos (PEBD/ master) combinando los dos sistemas de acoplamiento (el silano en el master junto con el PE-g-AM).

Para la elaboración de los compuestos fue utilizado el reometro de torque tipo Haake utilizando rotores tipo Roller, en una temperatura de 160 °C y una velocidad de 80 rpm, con posterior proceso de compresión a 150 °C por 10 minutos. Posteriormente se

realizó: la caracterización mecánica, química y morfológica para comparar las diferentes formulaciones de los materiales y sus respuestas en las distintas caracterizaciones.

El compuesto de PEBD/ master silanizado obtuvo la formulación más homogénea de las mezclas, con mejores propiedades mecánicas, evidenciando mejoras en los resultados de tracción y deformación en el porcentaje 70/30 (%m) sin agentes de vulcanización y con 25 % de partículas de ceniza sobre el comportamiento de las muestras base de PEBD/CN, confirmando el aporte positivo de las partículas en las mezclas.

El resultado obtenido por la muestra PEBD/( master) arrojó una elongación del 55 % con lo cual se puede concluir que el sistema de compatibilización de PE-g-AM no tiene representatividad en los resultados del comportamiento elástico; sin embargo la muestra presentó el segundo resultado más alto en el módulo de elasticidad. El comportamiento de las mezclas con el polímero grafitizado PE-g-AM como agente de acoplamiento fue más elástico que plástico, comparado con las curvas obtenidas de las mezclas sin la presencia de este componente.

Hasta esta etapa de la investigación fue posible observar los resultados fundamentales de la ceniza de bagazo de caña como material de refuerzo en la industria de compuestos con elastómeros termoplásticos.

### **Etapa III. Compuestos de PEBD - master aplicando agentes de vulcanizado.**

Se identificó el proceso de fabricación sobresaliente para obtener el compuesto con mejores propiedades para la aplicación en la industria, donde fueron comparadas las siguientes mezclas:

- A) compuestos de (PEBD/ master silanizado).
- B) compuestos de (PEBD/ master).

Fueron realizadas estas combinaciones debido a que fue obtenida la respuesta más alta en cuanto a tensión y elongación, sobresaliendo las proporciones 70/30(%m). La mezcla fue realizada en el reómetro de torque tipo Haake, a 126 °C por un tiempo de 7 minutos y posterior termo conformado a 150 °C, a 80 rpm y 40 rpm. Los agentes de vulcanizado fueron los mismos utilizados en la etapa I para la obtención del master.

Fue obtenida una respuesta de elastómero termoplástico en la proporción 50/50 (%m) con un comportamiento elástico predominante entre las muestras. En las proporciones con PEBD predominante en el compuesto, el comportamiento fue el de blendas poliméricas, mas con alta dureza, módulo de elasticidad. La velocidad de mezcla

fue representativa solamente en las proporciones de 50/50 (%m), hallando mejor respuesta con la mayor velocidad de procesamiento.

### **Conclusiones**

A través de los resultados obtenidos en esta tesis, es posible concluir que:

La ceniza de bagazo de caña es un excelente residuo que puede ser empleado tanto en la industria de los elastómeros como sistema de refuerzo al igual que en la industria de los elastómeros termoplásticos como material de refuerzo en propiedades térmicas y mecánicas.

Los compuestos desarrollados presentaron buena interacción física, por lo tanto; se puede decir que fueron obtenidas blendas poliméricas, debido a que no fueron detectadas conexiones químicas.

Los compuestos desarrollados tienen un gran potencial de uso para la industria en general.

### **Posibles aplicaciones**

Entre las posibles aplicaciones para los compuestos desarrollados, se destacan:

Superficies antideslizantes en recipientes metálicos y aparatos multiusos, productos de corta duración como son los descartables con que fijan el papel de lija en las pulidoras electromecánicas, entre otros.

Con la producción de estos nuevos materiales será minimizado el impacto ambiental y económico causado por los residuos de las empresas que procesan caña de azúcar.

Con los buenos resultados obtenidos, es necesario trabajar en la profundización y realización de compuestos con porcentajes menores de CBC, ampliando la presencia de CN en las mezclas a fin de obtener nuevos elastómeros termoplásticos.

Como producto de esta investigación se tiene cuatro pedidos de patente. Un primero de la metodología para obtener elastómeros termoplásticos a partir de PEBD-CN y la ceniza de bagazo de caña de azúcar. Un segundo y tercero pedidos son desarrollos de producto a través de la aplicación de los materiales desarrollados. Los pedidos están siendo evaluados por la Agencia de Innovación de la UNESP, AUIN.

Es de resaltar que como resultado de esta tesis doctoral se está avanzando para establecer tres convenios de cooperación Internacional entre el Instituto Tecnológico

metropolitano de Medellín (Colombia) y la Universidad Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" UNESP, Universidad federal de San Carlos UFSCAR y empresa Brasileira de investigación Agropecuaria EMBRAPA (instituciones brasileras), una vez firmados estos convenios permitirán desarrollar proyectos de profundización de carácter multidisciplinar.

### **Divulgación Científica**

Los resultados obtenidos en este trabajo de investigación se han divulgado mediante presentaciones en congresos nacionales e internacionales. Se sometió ante la AUIN tres procesos de patente de los cuales los dos primeros se encuentran muy adelantados y estan relacionados con la esencia de la investigación, esta situación restringió la publicación de artículos y divulgación en general, por tanto, recientemente se sometieron dos artículos científicos los cuales se encuentran en proceso de publicación (enviado).

### **Congresos.**

- G.BARRERA TORRES, A.E. JOB. “composites prepared from sugarcane bagasse ashes with thermoplastic elastomers obtained through the compatibility of low density polyethylene with natural rubber”. IV Reunião Técnica da POSMAT – Parque Tecnológico de Sorocaba, Sorocaba, 13 e 14 de Março de 2014.
- G.BARRERA TORRES, A.E.JOB. "perspectives of polymer blends as resource for industrial design". Porto de Galinhas, PE,Brazil. October12-16 2014.
- G.BARRERA T., A.E.JOB, S.R. TEIXEIRA.“rheological and morphologic study of the compatibilization of nr/ldpe reinforced with sugar cane bagasse ashes”. III Congresso Brasileiro de Reologia, Campinas-SP. Maio 25-27,2015.
- G.BARRERA T., A.E.JOB, S.R. TEIXEIRA .“avaliação dinâmico–mecânica da adição de silano em misturas de borracha natural com cinza de bagaço da cana”. 13 congresso brasileiro de polímeros, Natal-RN. Outubro 18-22,2015.
- G.BARRERA T., A.E.JOB, S.R.TEIXEIRA. “caracterização estrutural de compósitos termoplásticos a base de resíduo industrial de couro e borracha natural” 13 congresso brasileiro de polímeros. Natal-RN. Outubro 18-22,2015.
- G.BARRERA T., A.E.JOB, S.R. TEIXEIRA “ structural characterization of natural rubber with sugar cane bagasse ashes and low density polyethylene blends”. NATAL.RN. Outubro 18-22,2015.

- G.BARRERA T.,G. DOGNANI, Deuber L. DA SILVA, A.E.JOB, S.RAINHO\_TEIXEIRA. dynamics-mechanics characterization of application silane(tespt) in NR with sugar cane bagasse ash. Rio, September27-October 01,2015.
- A Pós Graduação em Materiais na Unesp Evolução e Tendências. Workshop. Bauru, Outubro 5-6 de 2015.
- G.DOGNANI, G.BARRERA T., A.E.JOB. “estudo da interação de polianilina em mantas eletrofiadas de borracha natural”. Rio de Janeiro-RN. Outubro 18-22,2015.
- G.BARRERA T., G.DOGNANI, A.E.JOB, S.R. TEIXEIRA. “avaliação da influência da cinza de bagaço de cana nas propriedades de compósito com borracha natural“. Segundo fórum nacional de meio ambiente. Presidente Prudente-SP. Maio 28-29-2015.
- G.BARRERA T., Dalita C., G.DOGNANI, A.E.JOB, S.R. TEIXEIRA. Improvement of interaction composites "natural rubber with sugar cane bagasse ash". Engineering and technology. International Science Index, Environmental and Ecological Engineering. WASET. Sydney Australia.2015.
- Workshop. *ENTREPRENEURSHIP FOR SCIENTISTS AND ENGINEERS IN BRAZIL. IOP*, Institute of Physics. Instituto de física teorica-UNESP,17-21 October,2016.
- BARRERA, Giovanni Torres; DOGNANI, Guilherme; TEIXEIRA, Silvio Rainho; de SOUZA J. Alexandrino, Alzate, Júlio C. , JOB, Aldo Eloizo. Dynamics-mechanics characterization of composites of natural rubber with ldpe and sugar cane bagasse ash. SBP MAT. Aceito. Gramado. Setembro 10-14,2017.

### **Pedidos de Patente**

- Pedido de Patente de Invención: **BR 10 2017 013429 6**, depositada en la oficina de la INPI. Título: **PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ELASTÔMERO TERMOPLÁSTICO E RESPECTIVO ELASTÔMERO TERMOPLÁSTICO OBTIDO.**
- Código de estudo 16CL053. Modulo para proteção de impactos em portas de feche paralelo. G.BARRERA T., A.E.JOB, S.RAINHO TEIXEIRA. (AUIN).
- Código de estudo 17CI041. Tijolo para Construção Antissísmica. G.BARRERA T., A.E.JOB, S.RAINHO TEIXEIRA. (En proceso AUIN).

**Artículos**

- G. BARRERA T., G. DOGNANI, D. LINCOLN DA SILVA A., R. JOSÉ DOS SANTOS, F. CAMARGO C., S. RAINHO T., ALDO E. JOB. Natural Rubber-based composites reinforced with Sugar Cane Bagasse Ash: Effect of Silane Coupling Agent Application. *Polymer Composites*. 2017. (en análisis)
- G. BARRERA T., G. DOGNANI, F. CAMARGO C., J. C. ALZATE, A. DE SOUZA, ELTON P. DOS REIS, S. RAINHO TEIXEIRA, A. E. JOB. Sustainable Blends: LDPE/NR and Sugar Cane Bagasse Ashes with PE-g-MA Thermo-Mechanical Relationships. *Journal of Applied Polymer Science*. 2017 (en análisis).



## INDICE DE FIGURAS

Figura 1	Consumo mundial dos polímeros por classificação.....	4
Figura 2.	Ilustração de parte dos resíduos gerados na usina Santo Inácio S.P. ....	7
Figura 3.	Representação do PEBD: A) ramificação, B) estrutura.....	8
Figura 4.	Representação da estrutura química da Cis-1,4-Poli- Isopreno. ....	9
Figura 5.	Evolução da borracha natural durante o processo de vulcanização. ....	10
Figura 6.	Classificação de elastômeros termoplásticos. ....	13
Figura 7.	Mecanismo de reação da silanização em partículas de sílica.....	20
Figura 8.	Fluxograma das etapas da pesquisa. ....	26
Figura 9.	Peneira vibratória eletromecânica e a cinza obtida da peneira 115 mesh. ....	27
Figura 10.	Misturador aberto de rolos.....	27
Figura 11.	Reômetro de torque tipo Haake. ....	28
Figura 12.	Permeômetro utilizado para realização da técnica de absorção de água.....	34
Figura 13.	Permeabilímetro utilizado para realização da técnica.....	35
Figura 14.	Difratograma obtido por difração de raios X (DRX). ....	38
Figura 15.	Curvas termogravimétricas da CBC. ....	39
Figura 16:	DSC comparativo, correspondente à cinza de bagaço da cana. ....	40
Figura 17.	Espectro obtido pela técnica FTIR da Cinza de Bagaço da Cana. ....	41
Figura 18.	Microfotografia da CBC no 100x do aumento. ....	43
Figura 19.	Microfotografias da CBC com 5Kx do aumento. ....	43
Figura 20.	Master obtido para a segunda etapa da pesquisa. ....	44
Figura 21:	Curvas de tensão-deformação dos Compósitos BN/CBC, sem e com processo de silanizado.....	46
Figura 22:	Micrografias da superfície transversal da Borracha Natural com 25 ( <i>phr</i> ) de CBC, 10000x aumentos, micrografia A Amostra sem silano; micrografia B Amostra com silano In situ; imagem C Amostra com silanização B.....	48
Figura 23:	Espectros de EDS da superfície (acima) e o espectro da superfície transversal da borracha natural e CBC em uma proporção de 25 <i>phr</i> , com presença do agente silano(embaixo).....	48
Figura 24:	Módulo de armazenamento dos compósitos de BN e com 25 <i>phr</i> de CBC.....	50
Figura 25:	Curvas do módulo de perda $E''$ dos compósitos de BN e com 25 <i>phr</i> de CBC. ....	51
Figura 26:	Curvas $\tan \delta$ dos compósitos de BN e com 25 <i>phr</i> de CBC. ....	52
Figura 27:	Espectros obtidos dos diferentes tratamentos de silanização da mistura de Borracha natural e Cinza de Bagaço da cana. ....	55
Figura 28:	Curvas de reometria Haake das misturas (PEBD /master silanizado) -PE-g-AM. ...	58
Figura 29:	Curvas de reometria Haake das misturas (PEBD /master) -PE-g-AM. ....	59

Figura 30: Curvas de reometria Haake das misturas (PEBD/master). .....	60
Figura 31: Curvas obtidas da reometria no Haake, das misturas (PEBD/master silanizado).....	61
Figura 32: Corpos de prova para análise de tensão e deformação norma ASTM D 412. ....	62
Figura 33: Curvas de tensão e deformação das misturas PEBD /BN sem agentes de vulcanização.....	63
Figura 34: Curvas de tensão e deformação do PEBD/(master silanizado) -PE-g-AM.....	64
Figura 35: Curvas de tensão e deformação do PEBD / (master)-PE-g-AM.....	65
Figura 36: Curvas de Tensão deformação do PEBD / master. ....	66
Figura 37: Curvas de tensão e deformação das misturas do PEBD / (master silanizado). ....	67
Figura 38: Curvas obtidas do analise DSC, dos materiais antes do processo de mistura.....	70
Figura 39: Curvas DSC das misturas (PEBD/master silanizado)-PE-g-AM.....	71
Figura 40: Curvas DSC das misturas (PEBD/master)-PE-g-AM.....	71
Figura 41: Curvas DSC das misturas (PEBD /master).....	72
Figura 42: Curvas DSC das misturas PEBD/master silanizado. ....	72
Figura 43: Valores de cristalinidade ( $X_c$ ) das misturas PEBD/master, com os diferentes tratamentos na proporção 70/30 (%m). ....	74
Figura 44: Curvas TG obtidas dos materiais puros. ....	75
Figura 45: Curvas termogravimétricas obtidas das amostras de (PEBD/ master silanizado) -PE-g-AM.....	76
Figura 46: Curvas termogravimétricas obtidas das amostras de (PEBD/master) PE-g-AM.....	77
Figura 47: Curvas termogravimétricas obtidas das amostras de PEBD/master. ....	77
Figura 48: Curvas termogravimétricas obtidas das misturas de (PEBD /master silanizado). ....	78
Figura 49: Curvas Tan $\delta$ obtidas do PEBD da BN.....	79
Figura 50: Curvas representativas do módulo de Armazenamento obtido do PEBD e da BN. .	80
Figura 51: Curvas Tan $\delta$ das misturas (PEBD/master silanizado)-PE-g-MA. ....	81
Figura 52: Curvas do módulo de Armazenamento de (PEBD /master silanizado)-PE-g-AM. ..	82
Figura 53: Curvas correspondentes ao Tan $\delta$ das misturas (PEBD/master)-PE-g-AM.....	83
Figura 54: Curvas representativas do módulo de armazenamento do (PEBD /master)-PE-g- AM. ....	83
Figura 55: Curvas correspondentes ao Tan $\delta$ das misturas de PEBD /master.....	84
Figura 56: Curvas correspondentes ao módulo de armazenamento para PEBD/master. ....	85
Figura 57: Curvas correspondentes ao Tan $\delta$ das misturas de PEBD /master silanizado.....	86
Figura 58: Curvas correspondentes ao Módulo das misturas de (PEBD/master silanizado). ....	87
Figura 59: Comparação do resultado do Tan $\delta$ para as misturas com 90/10 (%m).....	88
Figura 60: Comparação do resultado do Tan $\delta$ para as misturas com 70/30 (%m).....	88
Figura 61: Comparação do resultado do Tan $\delta$ para as misturas com 50/50 (%m).....	89
Figura 62: Módulo de armazenamento das misturas com 90/10(%m) a 25°C. ....	90

Figura 63: Comparação do resultado do Módulo das misturas com 70/30 (%m) a 25°C. ....	90
Figura 64: Comparação do Módulo obtido das misturas com 50/50(%m) a 25°C.....	91
Figura 65: Espectros de FT-IR dos materiais individuais para a fabricação dos compósitos. ...	94
Figura 66: Espectro de FT-IR para as amostras (PEBD)/(master silanizado)-PE-g-AM), proporções 50/50, 70/30 e 90/10(%m). ....	95
Figura 67: Espectro FT-IR (PEBD/master) nas proporções 50/50, 70/30 e 90/10 (%m).....	96
Figura 68: Espectro FT-IR (PEBD /master)-PE-g-AM, proporções 50/50, 70/30 e 90/10 (%m).....	96
Figura 69: Bandas obtidas da mistura de (PEBD /master silanizado) nas proporções 90/10, 70/30 e 50/50 (%m).....	97
Figura 70: Espectros de espalhamento Raman dos materiais puros utilizados na mistura.....	99
Figura 71: Espectros de espalhamento Raman das misturas PEBD /(master silanizado)- PE- g-AM nas proporções 90/10, 70/30 e 50/50 (%m) .....	100
Figura 72: Espectros de espalhamento Raman das misturas (PEBD /master) -PE-g-AM em proporções de massa 90/10,70/30 e 50/50 (%m). ....	101
Figura 73: Espectros de espalhamento Raman das misturas PEBD /master em porcentagem de massa 90/10,70/30 e 50/50 (%m). ....	101
Figura 74: Espectros de espalhamento Raman das misturas PEBD /master silanizado em porcentagem de massa 90/10, 70/30 e 50/50 (%m).....	102
Figura 75: Valores de absorção de água dos compósitos PEBD/master e produzidos na proporção 70/30 (%m), com diferentes tratamentos de mistura.....	103
Figura 76: Valor percentual de incremento de peso dos elastômeros termoplásticos (PEBD /BN-CBC) produzidos em proporções em massa 70/30 (%m). ....	104
Figura 77: Valores de água de permeabilidade ao vapor de água dos compósitos PEBD/ master produzidos na proporção 70/30 (%m). ....	105
Figura 78: Microscopia eletrônica de varredura de corte transversal com 3000X de amplificação, micrografia 1 da proporção 90/10; micrografia 2 da proporção 70/30 e micrografia 3 da proporção 50/50 das amostras de (PEBD /master silanizado) -PE-g-AM. ....	107
Figura 79: Microscopia eletrônica de varredura com 3000X do corte transversal nas proporções 90/10;70/30 e 50/50 das amostras de (PEBD /master)-PE-g-AM. ....	109
Figura 80: Microscopia eletrônica de varredura com 3000X de ampliação do corte transversal, nas proporções 90/10; 70/30 e 50/50 das amostras (PEBD/ master). ..	110
Figura 81: Microscopia eletrônica de varredura com 3000X de ampliação da superfície e de fratura transversal, nas proporções 90/10; 70/30 e 50/50 das amostras PEBD / master silanizado. ....	111
Figura 82: Curvas de reologia do PEBD e da BN obtidas no Haake a 40rpm. ....	115

Figura 83: Curvas de reologia das misturas PEBD/BN obtidas no Haake a 80 rpm.....	116
Figura 84: Curvas obtidas das misturas de PEBD /BN com agentes de cura a 40rpm. ....	119
Figura 85: Curvas obtidas das misturas de PEBD /master silanizado e misturado com agentes de cura a 80 rpm. ....	119
Figura 86: Curvas Tan $\delta$ da mistura de PEBD /master obtidas a 80 rpm.....	122
Figura 87: Curvas Tan $\delta$ dos compósitos PEBD /master silanizado. ....	123
Figura 88: Curvas modulo de perda E''compósitos PEBD /master silanizado.....	124
Figura 89: Curvas termogravimétricas obtidas das misturas PEBD /(Master-silanizado) com agentes de cura, BN e PEBD.....	125
Figura 90. Curvas obtidas do análise DSC das amostras da BN, do PEBD e das misturas de PEBD /BN vulcanizadas.....	126
Figura 91: Curvas obtidas do análise DSC, das misturas PEBD /master com agentes de cura.....	127
Figura 92: Espectros detectados da mistura de PEBD/ BN obtidas com sistema de vulcanização.....	128
Figura 93: Espectros detectados da mistura de PEBD/ master obtidas com sistema de vulcanização.....	129
Figura 94. Micrografias de MEV da fratura das proporções 90/10, 70/30 e 50/50 (%m) de PEBD/BN com agentes de vulcanização.....	130
Figura 95: Micrografias de MEV da fratura de tração superficial nas proporções 90/10, 70/30 e 50/50 (%m) de PEBD /master com agentes de vulcanização.....	132
Figura 96: Comparação elasticidade das misturas sem e com vulcanizado. ....	134
Figura 97: Comparação resistência a tensão das misturas sem e com vulcanização.....	135
Figura 98: Comparação da Dureza das misturas sem e com agentes de vulcanização. ....	137
Figura 99: Comparação do modulo de armazenamento a 25 °C nos compósitos obtidos.....	139
Figura 100: Comparação da altura do pico doTan delta dos compósitos obtidos. ....	140

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades representativas do PEBD.....	8
Tabela 2: Constantes físicas da BN.....	9
Tabela 3: Isopreno Formulação, em <i>phr</i> do sistema de cura com enxofre.....	11
Tabela 4: Proporção acelerador-enxofre nos sistemas de vulcanização.....	11
Tabela 5: Formulação em porcentagens da mistura utilizada para os compósitos.....	28
Tabela 6: Tamanho de grão obtido do processo de peneirado. ....	37
Tabela 7: Composição química da cinzas obtidas da peneira <i>mesh</i> 115 e 400. ....	40
Tabela 8: Números de Onda da CBC Detectados pelo infravermelho.....	42
Tabela 9: Comparação dos resultados obtidos dos análises de tração e alongação.....	45
Tabela 10: Composição superficial obtida pela técnica EDS dos corpos de prova.....	49
Tabela 11: Bandas características observadas nos corpos de prova.....	55
Tabela 12: Resultados da análise de tração e deformação. ....	68
Tabela 13: Dureza Shore A.....	69
Tabela 14: Dados de cristalinidade obtidos através da técnica DSC.....	73
Tabela 15: Dados de temperatura de degradação térmica.....	76
Tabela 16: Resultados obtidos do módulo de armazenamento (MPa) a 25°C.....	92
Tabela 17: bandas observadas nos espectros de Infravermelho dos materiais utilizados na pesquisa.....	98
Tabela 18: Espectros detectados com a Técnica Raman dos materiais.....	102
Tabela 19: Formulação do sistema de vulcanização utilizado em <i>phr</i> . ....	113
Tabela 20: Resultados obtidos da reometria no Haake dos TPV. ....	117
Tabela 21: Resultados da caracterização no tensão e deformação. ....	120
Tabela 22: Comparação de dureza das misturas.....	136

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

<b>AA</b> –	Absorção de água
<b>ABNT</b> –	Associação Brasileira de Normas Técnicas
<b>ASTM</b> –	American Society for Testing and Materials
<b>ATR</b> –	attenuated total reflection (reflexão total atenuada)
<b>BN</b> –	Borracha Natural
<b>CBC</b> -	Cinza de bagaço da cana
<b>CBS</b> –	N-ciclohexil-2-benzotiazol-2-sulfenamida
<b>DSC</b> –	Calorimetria exploratória diferencial
<b>EDS</b> –	Energy dispersive spectroscopy (espectroscopia de energia dispersiva de raio-X)
<b>EPDM</b> –	ethylene propylene diene monomer
<b>FT-IR</b> –	Espectroscopia na região do infravermelho com
<b>HDPE</b> –	High density polyethylene
<b>PEBD</b> -	Polietileno de baixa densidade
<b>MA</b> –	Anidrido maleico
<b>Master</b>	Mistura de BN e cinza de bagaço da cana
<b>MEV</b> –	Microscopia eletrônica de varredura
<b>NBR</b> –	Norma brasileira
<b>NR</b> –	Nitrile rubber
<b>phr</b> –	Parts of hundred of rubber
<b>rpm</b> –	Revoluções por minuto
<b>S69</b> -	(Nome comercial Agente de silanização)
<b>TESPT</b> -	Trietoxililpropil-Tetrasulfano
<b>TG</b> –	Análise termogravimétrica
<b>TMTD</b>	Dissulfeto de tetrametiltiuram
<b>TPE</b> –	Elastômero termoplástico
<b>TPE-O</b> -	Elastômero termoplástico olefinico
<b>TPE-V</b>	Elastômero termoplástico vulcanizado
<b>TPV</b> –	Elastômero termoplástico vulcanizável
<b>ZnO</b> –	Óxido de Zinco
<b>(%m)</b> -	Porcentagem da massa

**Sumario**

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>6</b>
2.1	Objetivo Geral	6
2.2	Objetivos Específicos	6
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO</b>	<b>7</b>
3.1	Polietileno de baixa densidade	8
3.2	Borracha natural (Cis-1,4-Poli-Isopreno)	9
3.2.1	Sistemas Convencionais de reticulação em Borracha Natural	10
3.3	Elastômeros Termoplásticos	12
3.3.1	Classificação de Elastômeros Termoplásticos	13
3.4	Sistema de Reforço	14
3.4.1	Sílica	16
3.4.2	Cinza Natural Como Reforço	16
3.4.3	Partículas de Cinza de Bagaço de Cana	17
3.5	Compatibilização Matriz e Reforço	18
3.6	Compatibilização entre Termoplásticos e Elastômeros	19
3.6.1	Extrusão Reativa	22
3.7	Mistura de Polietileno de Baixa Densidade com a Borracha Natural	23
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E METODOS EXPERIMENTAIS</b>	<b>24</b>
4.1	Materiais	24
4.2	Métodos Experimentais	25
4.3	Métodos de Caracterização	29
4.3.1	Análise de Área Superficial	29
4.3.2	Difração de raios X	30
4.3.3	Espectrometria de fluorescência de raios X	30
4.3.4	Caracterização Térmica	30
4.4	Espectroscopias	31
4.4.1	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier	31
4.4.2	Espectroscopia Raman	31
4.5	Ensaio Mecânicos	32
4.5.1	Análise de resistência à tração e deformação	32
4.5.2	Análise dinâmico mecânica	32
4.5.3	Reometria de Torque	32
4.6	Microscopia Eletrônica de Varredura	33
4.7	Determinação de Absorção de Água	34
4.8	Análise de Permeabilidade ao Vapor de Água	35
4.9	Teste Padrão para Absorção de Água	35
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO ETAPA I</b>	<b>37</b>
5.1	Caracterização dos materiais utilizados	37
5.1.1	Caracterização Cinza de Bagaço da Cana	37

5.1.2	Estrutura Cristalina.....	37
5.1.3	Análise Termogravimétrica .....	38
5.1.4	Calorimetria Exploratória Diferencial .....	39
5.1.5	Espectrometria de Fluorescência de Raios X .....	40
5.1.6	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier .....	41
5.1.7	Área Superficial (Braunauer, Emmet e Teller).....	42
5.1.8	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	42
5.2	Etapa I. Compósitos de Cinza de Bagaço da Cana com Borracha Natural .....	43
5.2.1	Preparação das Amostras Com o Processo B de Silanização .....	44
5.2.2	Ensaio de Resistência à Tração .....	45
5.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	47
5.2.4	Análise Dinâmica-Mecânica do Composto obtido com Agente Silano. ....	49
5.2.5	Espectroscopia na Região de Infravermelho com Transformada de Fourier.....	53
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO ETAPA II.....</b>	<b>57</b>
6.1	Obtenção de Compósitos de PEBD -Master sem Agentes de Vulcanização.....	57
6.1.1	Processabilidade dos compósitos termoplásticos .....	57
6.1.2	Ensaio de resistência à tração .....	61
6.1.3	Dureza Shore A .....	69
6.1.4	Calorimetria Diferencial de Varredura.....	70
6.1.5	Resultados da Termogravimetria (TG).....	74
6.1.6	Análise Dinâmico Mecânica .....	78
6.1.7	Espectroscopia na Região de Infravermelho com Transformada de Fourier.....	92
6.1.8	Micro Raman.....	99
6.1.9	Determinação de Absorção D'água.....	103
6.1.10	Teste Padrão para Absorção de Água.....	104
6.1.11	Análise de Permeabilidade ao Vapor de Água .....	105
6.1.12	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	105
<b>7</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSÕES ETAPA III.....</b>	<b>113</b>
7.1	Compósitos de PEBD -master e Agentes de Vulcanização.....	113
7.2	Metodologia de Fabricação .....	113
7.3	Reologia Haake .....	115
7.3.1	Ensaio de resistência à tração .....	118
7.3.2	Análises Dinâmico-Mecânicas .....	120
7.3.3	Termogravimetria.....	124
7.3.4	Calorimetria Diferencial de Varredura.....	125
7.3.5	Análise estrutural (FTIR) .....	127
7.3.6	Microscopia eletrônica de varredura .....	129
<b>8</b>	<b>COMPARAÇÃO DAS PROPRIEDADES FISICO MECANICAS DOS.....</b>	<b>.....</b>
	<b>COMPÓSITOS PEBD-MASTER COM E SEM AGENTES DE CURA .....</b>	<b>133</b>
8.1	Tensão e Deformação dos Compósitos. ....	133



8.2	Dureza .....	136
8.3	Comparação Resultados da Análises Dinâmicas e Mecânicas. ....	138
8.3.1	Módulo de armazenamento .....	138
8.3.2	Comparação do Tan delta dos compósitos obtidos .....	139
<b>9</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>141</b>
<b>10</b>	<b>POSSÍVEIS APLICAÇÕES.....</b>	<b>143</b>
<b>11</b>	<b>PRODUÇÃO CIENTIFICA .....</b>	<b>144</b>
11.1	Publicações.....	144
11.2	Congresos.....	144
11.3	Pedidos de Patente derivadas da pesquisa. ....	145
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>146</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Um polímero é um material que tem unidades repetidas ao longo da cadeia, essas unidades se chamam “*meros*”, desta forma o termo polímero significa a união de muitas desses meros<sup>[1]</sup> resultando então numa molécula de elevada massa molar, ou macromolécula. Dentro dos materiais poliméricos existem grupos muito importantes, os que se classificam como polímeros termofixos, os quais são rígidos e não são reprocessáveis após conformados. Os termoplásticos que podem ser reprocessados após serem utilizados. Outro grupo de materiais são os polímeros elastoméricos, os quais tem baixa cristalinidade e são altamente deformáveis <sup>[2]</sup>.

Os polímeros têm sido utilizados na fabricação de milhões de produtos devido à baixa densidade, alta resistência mecânica e facilidade de produção<sup>[3]</sup>; entre estes polímeros, encontra-se o polietileno de baixa densidade. No entanto, o processamento deste polímero gera um problema para o meio ambiente, devido a sua utilização nas aplicações a nível global, (ilustrado na Figura 1<sup>[4]</sup>) aumentando o efeito estufa.

Se torna necessário apresentar propostas de polímeros híbridos, que sejam mais sustentáveis frente a natureza e que possam conservar ou otimizar as propriedades mecânicas, físicas ou químicas requeridas pela indústria; é possível obter compósitos ou blendas com o uso de polímeros reciclados ou com resíduos naturais ou industriais provenientes dos processos, comumente são fabricados por injeção <sup>[5]</sup>, compressão ou extrusão <sup>[6]</sup>.

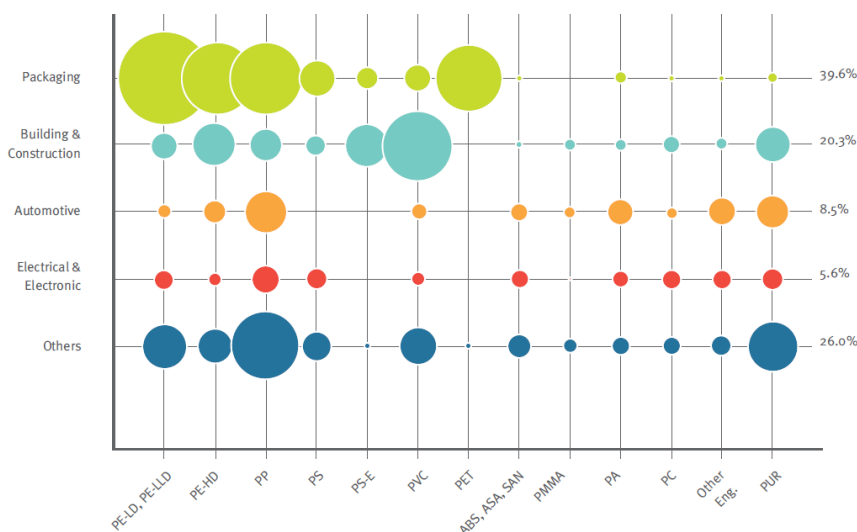


Figura 1 Consumo mundial dos polímeros por classificação  
 . Fonte: plasticsEurope.org<sup>[7]</sup>

Um caso muito citado na literatura são os biopolímeros<sup>[8]</sup> que são materiais desenvolvidos de fontes orgânicas, geralmente resíduos vegetais em forma de fibras ou partículas.

Outro caso são compósitos os quais são polímeros que têm sido misturados por diferentes métodos físicos e/ou químicos, para melhorar a adesão interfacial entre a matriz e o material de reforço; estes materiais têm sido desenvolvidos para que se possam obter materiais com uma degradação mais rápida ou com menor gasto energético durante a produção, diminuindo o impacto ambiental e conservando as propriedades mecânicas do polímero convencional<sup>[9-13]</sup>.

Este projeto tem por objetivo o desenvolvimento de compósitos feitos de uma matriz polimérica termoplástica vulcanizável como é o caso do PEBD e da borracha natural (BN), processada e extraída do látex de *Hevea brasiliensis*<sup>[13]</sup>, com a cinza de bagaço da cana (CBC) <sup>[14]</sup> como terceira fase, a qual é um resíduo abundante e descartado de forma inadequada como aterros nas usinas açucareiras. Nesta pesquisa a CBC foi tratada com silano para melhorar a adesão partícula-matriz.

Foram gerados compósitos com propriedades físicas e químicas que podem vir a ser utilizados na fabricação de produtos antes fabricados com o PEBD (amortecedores, produtos para uso no lar, na jardinaria e para indústria em geral)<sup>[15]</sup>.

A identificação das propriedades químicas, físicas e mecânicas<sup>[16]</sup> foram obtidas por métodos de caracterização tais como: espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopia micro Raman, ensaios mecânicos (tração e deformação em tração), reometria de torque (HAAKE); análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC); análise dinâmico mecânica (DMA) e termogravimetria (TG); com a análise morfológica utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV), desta forma foi possível complementar os estudos para conhecer a interação e compatibilidade dos constituintes.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

O desenvolvimento de um material polimérico, através da mistura de cinza do bagaço de cana com borracha natural e o polietileno de baixa densidade, visando obter propriedades físico-químicas e mecânicas para aplicação tecnológica.

### **2.2 Objetivos Específicos**

-Caracterização dos materiais individualmente visando conhecer as propriedades físicas e mecânicas dos mesmos para que posteriormente se possam comparar os resultados dos compósitos com os mesmos e dessa forma especificar as mudanças ocorridas.

-Estudo das condições e dos parâmetros adequados para a obtenção dos compósitos; caracterização dos compósitos produzidos, visando direcioná-los a aplicações industriais. Direcionar o uso da cinza do bagaço de cana, evitando assim o desperdício desse importante recurso; gerando soluções para problemas reais com redução de custos e evitando a degradação ambiental.

-Estudo da granulometria, cristalinidade e composição da cinza obtida do processo de peneiramento utilizando peneiras ASTM 120, 325, 400.

-Estudo de tensão e alongação do master obtido da mistura de CBC com BN com e sem aplicação de agentes de silanização.

-Caracterização térmica e mecânica e de reologia dos compósitos obtidos da mistura de PEBD com o master sem agentes de silanização e com agentes de silanização e misturado com agente de enxertado PE-g-AM.

- Caracterização térmica e mecânica e de reologia dos compósitos obtidos da mistura de PEBD com o master sem agentes de silanização e com agentes de silanização aplicando agentes de vulcanização.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO

Para desenvolver esta pesquisa foi necessário conhecer fatores tais como: caracterização da CBC proveniente da queima da cana de açúcar processada nas usinas açucareiras (ilustração da dimensão dos resíduos numa usina é a fotografia na Figura 4);

As cinzas obtidas são o material sólido que é removido dos gases que deixam a caldeira nas chaminés da indústria. Em geral, consiste em uma mistura de materiais inorgânicos, carvão e material parcialmente pirolisado (restos de bagaço).

Dependendo da fonte e da composição do material queimado, os componentes da cinza volante produzida variam consideravelmente. A sua composição inclui quantidades substanciais de substâncias inorgânicas (geralmente óxidos e carbonatos) e matéria carbonosa (material orgânico), que podem ser detectados por perda em ignição ou por análises termogravimétricas <sup>[17]</sup>.

Conjuntamente serão estudados os possíveis processos de fabricação e de caracterização dos compósitos obtidos, entre estes, processos com os elastômeros, com os elastômeros termoplásticos e os métodos de compatibilização das misturas de PEBD com a BN, para que a CBC possa ser utilizada como reforço nesta mistura.



Figura 2. Ilustração de parte dos resíduos gerados na usina Santo Inácio S.P.  
Fonte. O Autor.

### 3.1 Polietileno de baixa densidade

O polietileno de baixa densidade (PEBD) possui uma cristalinidade entre 40 a 50%<sup>[18]</sup> e apresenta propriedades reológicas únicas em comparação ao PE linear e de alta densidade, devido as suas longas cadeias altamente ramificadas que influenciam diretamente a cristalinidade; na Figura 3 se observa o esquema da estrutura do PEBD<sup>[19]</sup>.

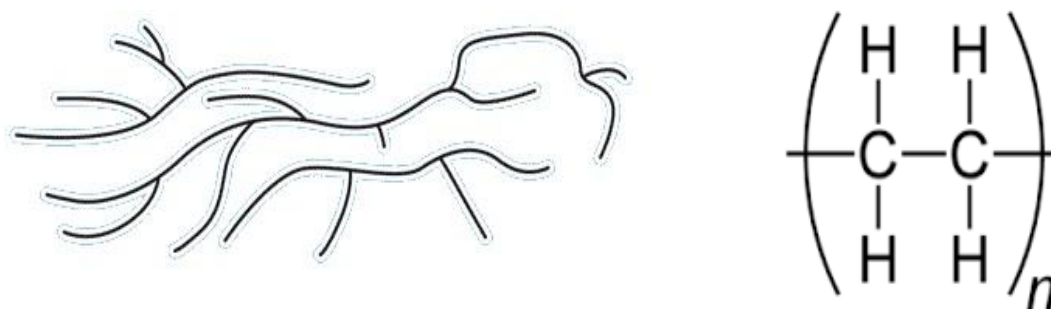


Figura 3. Representação do PEBD: A) ramificação, B) estrutura.  
Fonte. The effect of temperature and other factors on plastics and elastomers<sup>[20]</sup>.

São exibidas algumas das propriedades físico mecânicas ilustradas na Tabela 1<sup>[21,22]</sup>; o PEBD é utilizado na indústria dos embalagens, brinquedos, utensílios de uso doméstico<sup>[23]</sup>, equipamentos de uso médico, até isolamento para fios<sup>[24]</sup> entre outros.

Tabela 1: Propriedades representativas do PEBD

Propriedades	Unidades	Condições	Cifras
Densidade, ASTM D 792	g/cm <sup>3</sup>	-	0,917
		20°C	0,932
Limite de alongamento,	%	Alongament	100 – 650
Temperatura de transição	°C	----	-20 até -30
Ponto de fusão (T <sub>m</sub> )	°C	-----	105 -115
Dureza, Shore D ASTM D			40 – 60
Módulo Elástico ASTM	MPa		102 – 240
Resistência à tração ASTM-D 638	MPa	Sem tratamentos	6,9 – 16

### 3.2 Borracha natural (Cis-1,4-Poli-Isopreno)

A borracha natural é obtida a partir do látex presente nos tecidos de uma variedade de plantas de regiões tropicais e subtropicais, descobertas pelos índios americanos 400 anos atrás. Em 1840 foi patenteado um processo chamado vulcanização por Charles Goodyear nos Estados Unidos <sup>[25]</sup> e por Thomas Hancock na Inglaterra <sup>[26]</sup>; processo com que são melhoradas as propriedades da borracha natural para uso industrial.

A fonte comercial da borracha é extraída da árvore *Hevea Brasilienses* <sup>[27]</sup>. A BN e os elastômeros pertencem ao mesmo grupo de materiais conhecidos como polímeros de elevado peso molecular pela "*International Organization for Standarization*" (ISO). Um elastômero é um material macromolecular, que retorna rapidamente à dimensão inicial em seguida de ter uma deformação causada pela tração e posterior liberação da tração inicial. A estrutura da borracha natural é ilustrada na Figura 4 <sup>[28]</sup>.

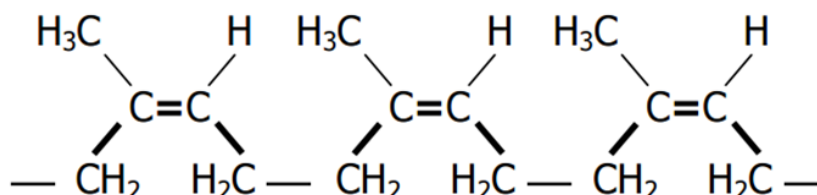


Figura 4. Representação da estrutura química da Cis-1,4-Poli- Isopreno.  
Fonte. Natural Rubber Materials Volume 2.

Foram identificadas algumas das propriedades mecânicas mais representativas do material, citadas na Tabela 2 <sup>[29]</sup>; com base nessas propriedades são desenvolvidos atualmente alguns produtos como: pneus, calçados, artigos esportivos, mangueiras e alguns muito específicos, como borracha ou espuma de borracha com alta porosidade <sup>[30]</sup>.

Tabela 2: Constantes físicas da BN

Propriedades	Unidades	Condições	Valor
Densidade	g/cm <sup>3</sup>	0°C	0,92
		20°C	0,90
Temperatura de transição vítrea (Tg)	°C	-----	-69 a -74
Ponto de fusão (Tm) sem processo de reticulação.	°C		25-35
Módulo E <sup>[31]</sup> (300-400% alongação)	MPa	Sem processar	2,76
		Vulcanizada Com reforço	17,23
Resistência à tração	MPa	Sem processar	2
		Vulcanizada	20,68

Para melhorar as propriedades físicas e mecânicas, é misturada na BN um agente de cura, o mais utilizado atualmente é o enxofre, cuja eficiência se deve à formação de ligações cruzadas que apresentam no elastômero, alta flexibilidade durante a compostagem, alta resistência a fadiga e abrasão, entre outras.

### 3.2.1 Sistemas Convencionais de reticulação em Borracha Natural

É o processo pelo qual um elastômero, que consiste em polímeros lineares, torna-se uma rede tridimensional pela construção de reticulados, (ilustrado na Figura 5) [32].

Tem sido demonstrado que a magnitude do módulo de elasticidade é diretamente proporcional à densidade das ligações<sup>[33, 34]</sup> que são classificadas como: monossulfídicas, dissulfídicas, polissulfídicas e mono e dissulfídicas cíclicas.

O processo de cura pode acontecer na borracha natural com os mais diversos agentes reticulantes; atualmente o mais usado é o enxofre<sup>[35,36]</sup> devido a sua eficiência na formação de ligações cruzadas dentro de um curto intervalo de tempo. O uso de enxofre tem vantagens como: fácil ajuste no controle do início da vulcanização; melhores propriedades mecânicas e baixo custo. Outros agentes de reticulação utilizados são: selênio, telúrio, polissulfetos e peróxidos entre outros.

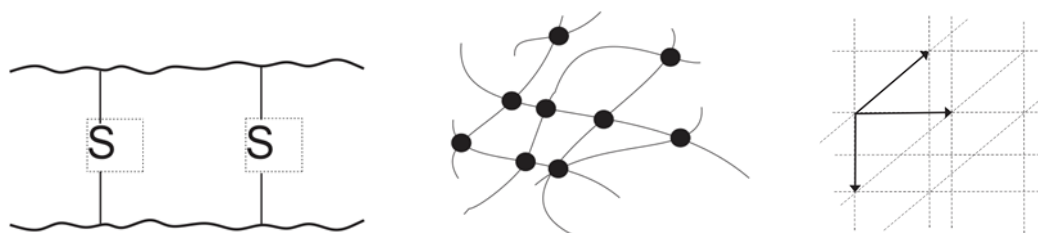


Figura 5. Evolução da borracha natural durante o processo de vulcanização.  
Fonte. Callister W.

Durante o processo de vulcanização é preciso fornecer à reação agentes oxidantes que podem ser: selênio, telúrio, peróxidos orgânicos, compostos nitro. Outros são os geradores de radicais livres, peróxidos orgânicos. Os aceleradores de cura que aumentam a resistência a tração e o módulo de elasticidade.

Além desses aditivos, tem-se materiais de reforço os quais melhoram propriedades físico mecânicas. A formulação da vulcanização da borracha natural segue a seguinte ordem de adição durante o processo: ativadores, cargas, enxofre em proporções de acordo a função do produto a fabricar e os aceleradores. Se têm como exemplo a formulação apresentada na Tabela 3, a qual é uma formulação básica onde o enxofre foi substituído



por dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD) que é um acelerador do processo de cura, além de atuar como doador de enxofre para obter a reticulação um tempo maior em comparação com o enxofre puro.

Tabela 3: Formulação, em *phr* do sistema de cura com enxofre.

Função	Materiais	<i>Phr</i>
<b>Estrutura</b>	BN	100,0
<b>Carga</b>	*CBC	X
<b>Ativador</b>	Óxido de Zinco	3,0
<b>Agente de cura</b>	TMTD***	2,0
<b>Lubrificante</b>	Ácido Esteárico	2,0
<b>Acelerador</b>	**CBS	1,0

\*cinza de bagaço da cana, \*\*N-ciclohexil-2-benzotiazol-2-sulfemamida,\*\*\*Dissulfeto de tetrametiltiuram, (*phr*) per hundred rubber.

Os sistemas de vulcanização são classificados de acordo com a proporção entre o acelerador (A) e enxofre (S), a qual está exposta na Tabela 4. Os sistemas de cura são os que conferem ao reticulado propriedades como, baixa resistência à reversão e ao envelhecimento, mas com alta resistência a fadiga e ao rasgamento.

Tabela 4: Proporção acelerador-enxofre nos sistemas de vulcanização

Características	Convencional	Semi-	Eficiente
Razão * (A)/(S)	0,1 – 0,6	0,7 – 2,5	2,5 – 12,0

\*A acelerador, S enxofre.

Fatores importantes para o processo de mistura são: a velocidade de rotação dos cilindros durante o processo de mastigação para posterior vulcanização da borracha natural opcionalmente entre 24 a 40 revoluções por minuto (rpm) e um tempo de mistura aproximado de 30 minutos; a temperatura final da massa entre 45 e 60 °C; a temperatura de vulcanização de 150 °C. Para a determinação do tempo ótimo de cura foi utilizada a técnica de reometria de discos oscilatórios, seguindo as normas ASTM D 2084 e ASTM D 5289 [37].

Posteriormente para obter as amostras e fazer as análises de tensão e deformação, foi feita a conformação da massa utilizando uma prensa termo mecânica com capacidade de 10 toneladas <sup>[38]</sup>, seguindo as dimensões da norma ASTM D-412. O processo de mastigação foi feito com um misturador de cilindros aberto, utilizado pelo grupo do laboratório de Tecnologia em Borrachas e Aplicações do Departamento de Ciências, Física da UNESP, Presidente Prudente.

Outro sistema de reticulação empregado é o peróxido; uma das primeiras publicações foi reportada no ano 1915 por Ostromislensky <sup>[39]</sup> que entrecruzou borracha natural empregando o peróxido de benzoíla. No início da década de 50, surgiu o peróxido de dicumila (DPC) e iniciou-se sua utilização na reticulação da borracha de silicone e polímeros saturados tipo EPM e o polietileno<sup>[40]</sup>.

O emprego do peróxido de dicumila permitiu dispor de boas combinações de propriedades físicas e químicas das borrachas para a indústria. A força que gera a cura com os peróxidos é dos radicais livres que são formados com a decomposição térmica do peróxido; sem outros aditivos, a reticulação com peróxidos consiste exclusivamente na criação de uma ligação carbono-carbono entre as cadeias do polímero.

### **3.3 Elastômeros Termoplásticos**

No último quarto do século XX, tornou-se progressivamente mais importante, do ponto de vista econômico o desenvolvimento de misturas poliméricas em vez do emprego de novas estruturas químicas. A necessidade de preservação ambiental encaminha implacavelmente a indústria no sentido da reciclagem dos materiais poliméricos <sup>[41]</sup>; assim, tornam-se cada vez mais variados os sistemas empregados na confecção de peças e artefatos de uso geral<sup>[42]</sup>.

Podem-se citar os elastômeros termoplásticos (TPE) os quais possuem características de processamento de um material termoplástico e as propriedades funcionais de um elastômero. Estes materiais são macromoléculas lineares que podem conter ou não ramificações, são fusíveis e solúveis em solventes orgânicos comuns, além disso, tem alta reciclabilidade <sup>[43, 44]</sup> sendo materiais muito explorados em nível científico e tecnológico.

Nos termoplásticos modificados com elastômeros, o papel do elastômero é melhorar a resistência ao impacto e ductilidade do termoplástico; normalmente TPE são sistemas de polímeros multifásicos constituídos por domínios rígidos e flexíveis, os quais podem ser copolímeros <sup>[45]</sup> ou blendas poliméricas <sup>[46,47]</sup>.

Os TPE têm algumas vantagens e desvantagens frente aos elastômeros vulcanizados convencionalmente, nomeadas a seguir: a) o material não precisa de etapas de mistura determinadas, diferente das borrachas que precisam misturar de forma sequencial os agentes de vulcanização; assim o termoplástico gerado durante o processamento pode ser reciclado sem perda de propriedades funcionais<sup>[48]</sup>; b) a mistura dos componentes e conformação no equipamento; c) pode ser utilizado o processamento típico da produção dos termoplásticos; d) não precisa da vulcanização.

### 3.3.1 Classificação de Elastômeros Termoplásticos

Os TPE podem se dividir em dois grupos principais, os copolímeros em bloco e as blendas poliméricas; os copolímeros são sistemas com separação de fases, consistente de estrutura de fases múltiplas com regiões macias e duras, onde o responsável pela elasticidade é a borracha e a responsável pela resistência térmica é a fase termoplástica; as fases geralmente são termodinamicamente imiscíveis. Na Figura 6, pode-se ver a classificação mais geral dos TPE, anteriormente mencionada <sup>[49]</sup>.

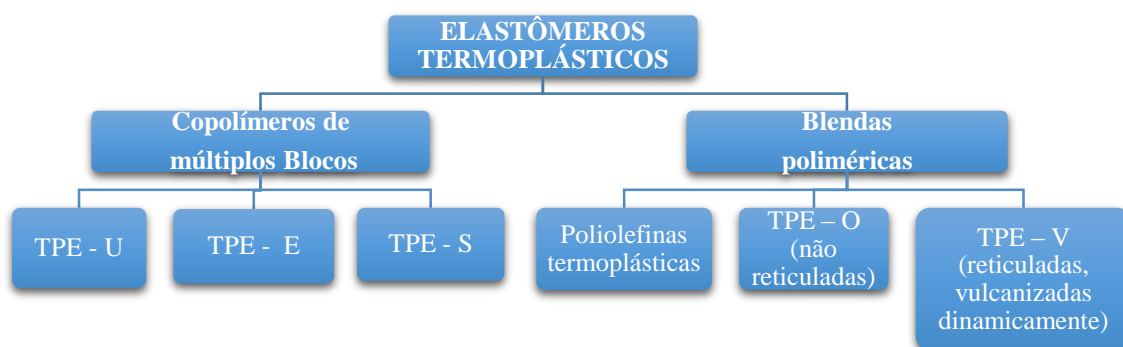


Figura 6. Classificação de elastômeros termoplásticos.  
Fonte. Referência 50.

O primeiro grupo são os copolímeros em bloco, os quais consistem de blocos constituídos por monômeros de estrutura química rígida e de estrutura química flexível. Um exemplo são os copolímeros de bloco tipo estireno (TPE-S), utilizados preferivelmente a baixas temperaturas e tensões mecânicas; apresentam uma abundante gama de aplicações produto das propriedades tais como a dureza, a aderência e o rebote devido à fase da borracha não reticulada dentro da mistura.

Os copolímeros de bloco poliéster (TPE-E) apresentam boas propriedades mecânicas até 160 °C, resistência ao óleo. O elastômero de copolímero de bloco tipo uretano (TPE-U) apresenta boas propriedades mecânicas e uma alta resistência ao desgaste. A mistura

funcional de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), através de uma ligação com uma fase de borracha, desta forma melhora a resistência ao impacto das fases separadas <sup>[50]</sup>.

Neste processo os aditivos tais como o negro de fumo e a sílica apresentam um bom aporte aos resultados finais como materiais de reforço <sup>[51]</sup>. No segundo grupo, as blendas poliméricas se podem dividir em TPE-O <sup>[52, 53]</sup> (elastômeros que contém uma fase de borracha não reticulada) e TPE-V (mistura que contém uma fase de borracha reticulada). Os TPE apresentam geralmente baixa densidade e como inconveniente apresentam alto encolhimento. Algumas misturas que apresentam algum grau de reticulação e baixa dureza, podem ter resistência a temperatura superior aos 100 °C.

A borracha reticulada promove maior elasticidade; a vulcanização permite obter propriedades mecânicas superiores às obtidas com compósitos sem reticulação, mais tem como limitação a produção de resíduos não reprocessáveis facilmente. Os componentes adicionais para a cura dos elastômeros da blenda vulcanizada dinamicamente são adicionados durante a mistura; geralmente as adições são feitas abaixo da temperatura para a cura; ao final da mistura esta é vulcanizada, quando o material é conformado dentro do molde.

A vulcanização dinâmica fornece ao material melhorias em resistência à fadiga, resistência ao óleo quente, estabilidade morfológica de fases na fusão, entre outras <sup>[54]</sup>. As misturas de elastômeros termoplásticos entre a borracha natural com poliolefinas tais como o polietileno de baixa densidade, resultam em boas propriedades a baixo custo<sup>[55]</sup>.

Com a aplicação de um resíduo industrial como reforço, neste caso a cinza do bagaço da cana de açúcar, um resíduo natural desvalorizado antigamente, apresenta-se uma alternativa para fornecer a indústria um material com propriedades físicas e mecânicas competitivas. Nas seguintes páginas são relatadas algumas das características representativas dos componentes para desenvolver a pesquisa.

### **3.4 Sistema de Reforço**

Para melhorar as propriedades mecânicas tais como resistência à compressão, resistência à tração, resistência à abrasão, e aumentar entre outros fatores a dureza nos elastômeros são utilizados agentes denominados de carga.

Tais propriedades nos compósitos são obtidas com uma boa interação da dupla partícula e matriz elastomérica, através do controle de fatores que possibilitam este fato tais como, quantidade e morfologia das partículas agregadas<sup>[56,57]</sup>; uma boa interação

interfacial da dupla partícula-elastômero obtida geralmente com sistemas de modificação superficial chamados compatibilizantes [58].

Para melhorar as propriedades físico mecânicas e reduzir custos dos materiais foram identificados sistemas orgânicos e inorgânicos que têm a função de interagir com a matriz num compósito [59,60]; no caso dos elastômeros, um dos materiais que mais contribui ao melhoramento frente a fenômenos de impacto, fricção, tração e dureza é o negro de fumo que é um material desenvolvido a partir da queima de carvão, muito utilizado na indústria de fabricação de pneus apresentando bons resultados publicados com adições de até 30 *phr* [61,62].

Uma das características é a cor preta; ainda tem-se outro material utilizado como reforço: é a sílica a qual pode ser aplicada nos múltiplos produtos com possibilidade da aplicação de diversas cores além de boas propriedades físicas e mecânicas [63].

O uso da sílica misturada com negro de fumo foi apresentado como um substituto em porcentagens menores a 20 *phr* nos compósitos para pneus na indústria automobilística. O material apresentou diminuição das propriedades de abrasão mas com a melhora significativa na resistência à fadiga; assim também foram melhoradas, a resistência na rodagem e redução no acúmulo de calor.

Outra característica encontrada foi que ao incrementar as porcentagens da sílica na borracha natural verificou-se a diminuição do módulo de elasticidade comparado com aplicação do negro de fumo [64]. Outro material é o silicato de alumínio (Kaolin); demonstrou boa resistência a tração com aplicações adicionais de negro de fumo [65, 66].

Santos e colaboradores [67] na Embrapa detectaram boa resposta das propriedades elétricas e na resistência a tração até 25 *phr* aplicando negro de fumo e polímeros condutores; com 30 *phr* apresentou uma redução no incremento da resistência, mas, com igual resultado do que a BN sem reforço

Nos fatores que determinam a capacidade de reforço estão as forças de van der Waals entre a carga e o polímero que podem apresentar adesão do polímero na superfície da carga [68].

Na continuação são abordados os tópicos principais da sílica, a qual é classificada como um dos agentes de reforço mais utilizados em materiais termoplásticos e elastômeros. A sílica é uma fase predominante da composição da cinza do bagaço da cana objeto desta pesquisa.

### 3.4.1 Sílica

A sílica tem diversas aplicações industriais<sup>[69]</sup> entre elas, atuação nas propriedades dos materiais, desta forma, as propriedades que são melhoradas estão: a redução da contração e da formação de fraturas; o incremento das propriedades mecânicas <sup>[70]</sup>; a melhoria na estabilidade dimensional sob aquecimento; a redução do coeficiente de expansão linear; as propriedades elétricas; o aumento da dureza; a redução de inchamento na matriz e melhora do comportamento reológico <sup>[71]</sup>.

Faz-se ênfase no uso da CBC pela grande proporção de sílica cristalina presente, que pode ser utilizada como material de reforço, devido ao fato de ser utilizada cada vez mais na indústria dos elastômeros <sup>[72,73]</sup>, igualmente que em materiais elastômeros substituindo o negro de fumo. Além de manter as propriedades físicas e mecânicas, podem ser obtidos produtos com diferentes cores e devido ao reduzido uso de produtos químicos durante sua produção; estes compósitos são chamados como “verdes” <sup>[74]</sup> pelo caráter de reforço ecológicos<sup>[75,76, 77]</sup>.

A morfologia é um fator importante nas partículas que atuam como reforço nos compósitos; foi realizado um estudo das morfologias irregulares, cúbica e alongada das partículas de sílica ultrafinas com tamanhos entre 0,5 até 5 µm do diâmetro. Foi concluído que a forma irregular apresentou a melhor adesão à matriz e também o melhor comportamento mecânico (tração, dureza e alongação) que as outras duas morfologias <sup>[78]</sup>.

Na pesquisa de Winya e Pittayaprasertkul foi medida a resistência à tração e a dureza dos compósitos de borracha natural misturada com sílica; as porcentagens das partículas foram variadas de 5 até 60 *phr*. Os resultados mostraram que a adição de 10 *phr* de sílica permite obter a máxima resistência na tração junto com a dureza, enquanto para porcentagens superiores, a resistência na tração diminuiu mas com incremento no módulo <sup>[79]</sup>.

### 3.4.2 Cinza Natural como Reforço

Foi utilizada a sílica natural na pesquisa do grupo de Sirichai<sup>[80]</sup> como substituição da sílica comercial e do negro de fumo com aplicação de até 15 *phr* como reforço na borracha natural; foram obtidos bons resultados na interação com o negro de fumo. Os valores obtidos de resistência a tração foram até 19 MPa frente aos valores das cinzas com sílica comercial.

As sílicas obtidas de outros recursos naturais como a cinza de bambu <sup>[81]</sup> e a cinza obtida da casca de arroz <sup>[82,83]</sup> apresentaram alto desempenho nas misturas. Estas partículas

são uma alternativa de reforço em sistemas compósitos e materiais elastômeros<sup>[84-85]</sup> com excelentes resultados enquanto a resistência à tração<sup>[86]</sup>, módulo e dureza.

Pesquisadores da universidade de Nigéria<sup>[87]</sup> demonstraram que a resistência à compressão e a porcentagem da alongação decrescem à medida que aumenta a porcentagem da carga de sílica natural nos compósitos de borracha<sup>[88]</sup>; nas misturas entre 10 até 30 *phr* obtiveram bons resultados na resistência à tração ao rasgamento e à abrasão.

Os bons resultados obtidos com cinzas naturais geralmente são ligeiramente inferiores aos obtidos com as partículas comerciais mas, acima do 30 *phr* estes valores foram inapropriados para competir com produtos de reforço tais como o negro de fumo e a sílica comercial devido à baixa interação matriz-polímero<sup>[89]</sup>.

Os resultados foram otimizados realizando mistura entre reforços comerciais e partículas naturais com bons resultados na resistência a tração e a alongação até a ruptura<sup>[90]</sup> mas aplicando sistemas para melhorar o acoplamento entre a matriz e as partículas. Assim é possível visar o uso da CBC para gerar um impacto positivo com a produção de compósitos ambientalmente sustentáveis.

### 3.4.3 Partículas de Cinza de Bagaço de Cana

A cana de açúcar no setor sucro alcooleiro movimenta mais de 20 bilhões de dólares por ano no Brasil. A economia da safra nos anos 2010/11 a produção de cana de açúcar no centro e Sul do país cresceu 8,8% atingindo 590 milhões de toneladas e tem-se uma projeção de 1038 milhões de toneladas para o ano 2020<sup>[91,92]</sup>.

Com essa grande produção de açúcar e álcool pelas usinas tem-se como consequência, a geração de enormes quantidades de resíduos, entre eles o bagaço da cana<sup>[93]</sup>. O bagaço de cana é um material constituído principalmente de celulose, hemicelulose e lignina<sup>[94]</sup>, que são responsáveis pelo seu elevado teor energético quando é recém moído possui cerca de 50% de umidade, 45% de fibras lignocelulósicas, de 2 a 3 % de sólidos insolúveis e de sólidos solúveis<sup>[95,96]</sup>.

O bagaço da cana produz abundante resíduo que na maioria dos casos não possui nenhuma destinação favorável; as cinzas resultantes da queima são descartadas em aterros ou lançadas em plantações de cana de açúcar como adubo, gerando contaminação ou assoreamento de rios, com a chuva torna-se um sério problema ambiental, pois, para cada tonelada de bagaço queimado nas usinas são produzidos cerca de 25 kg de cinzas<sup>[97]</sup>.

A cinza do bagaço de cana tem como principal componente a sílica<sup>[99-102]</sup> a qual se encontra em estado cristalino, que é uma característica que pode facilitar o emprego deste resíduo como reforço nos diferentes materiais elastômeros.

É preciso melhorar a adesão e interação das partículas de CBC com a fase polimérica, para isto é necessário aplicar agentes de acoplagem tipo silano na mistura<sup>[101, 102]</sup>. Sem a aplicação de algum agente de acoplamento as propriedades físicas e mecânicas não tornam-se competitivas quando comparadas com a sílica ou o negro de fumo de tipo comercial<sup>[103]</sup>.

Neste momento têm-se resultados incipientes da aplicação de partículas de CBC como reforço em elastômeros termoplásticos, mais com alta possibilidade de melhoramento nos resultados<sup>[104]</sup>.

### 3.5 Compatibilização Matriz e Reforço

Em blendas e materiais compósitos o comportamento físico-mecânico depende da estrutura química, distribuição de massa molar e da arquitetura molecular das fases presentes e dos processos de manufatura. A presença de uma fase pode ser determinada por técnicas de caracterização tais como, análise dinâmico mecânica (DMA), análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC), entre outras<sup>[105]</sup>.

Existem alguns fatores chave que se devem conhecer no momento de pensar em realizar uma compatibilização, a fim de melhorar a probabilidade de alcançar o sucesso técnico e comercial do material obtido. Citam-se cinco fatores: (1) o rendimento em comparação com os preços; (2) o diagrama de fases de equilíbrio termodinâmico; (3) morfologias metaestáveis induzidas pelas condições de processamento; (4) as implicações práticas das barreiras cinéticas de equilíbrio e (5) a morfologia e propriedades<sup>[106]</sup>.

Na literatura só um pequeno número de pares de polímeros que mostram as interações específicas que formam misturas miscíveis caracterizadas pela presença de só uma temperatura de transição vítrea ou de uma resposta homogênea ao comportamento térmico dos componentes<sup>[107]</sup>.

Se define a blenda como *incompatível* quando apresenta principalmente baixo desempenho físico-mecânico quando comparado com os materiais individuais antes da mistura; um compósito que mostra baixa compatibilidade apresenta uma estrutura de fase áspera e de fraca adesão interfacial, na busca de melhorar essa resposta negativa é adicionado um terceiro componente à mistura a fim de aumentar a coesão interfacial, este



é o agente coesivo chamado *compatibilizador*<sup>[108]</sup>. Um exemplo de aplicação do agente compatibilizador ocorre nas adições de partículas de sílica, desta forma, se melhoram algumas propriedades quando são misturadas com a borracha natural <sup>[109-112]</sup>.

### 3.6 Compatibilização entre Termoplásticos e Elastômeros

Para adicionar partículas de reforço polares como as sílicas de natureza hidrofílica em materiais poliméricos apolares e hidrofóbicos, tais como as poliolefinas (PEBD) se precisa da ação de agentes de acoplamento para melhorar o ancoramento superficial <sup>[113]</sup>.

Um dos agentes mais empregados na indústria é o agente de acoplamento do tipo silano bis-(trietoxisililpropil)tetrasulfano (TESPT) que é empregado para melhorar a interação, gerando ligações químicas superficiais entre partículas de sílica e a borracha natural<sup>[114,115]</sup>. Foram tratadas partículas de sílica com organosilanos bifuncionais como agentes de acoplamento para melhorar o reforço; os agentes silanos (S-69) <sup>[116]</sup> e o agente 3-Aminopropiltriétoxissilano (APTES), atuam como bons acoplantes nos sistemas híbridos, mas só até uma porcentagem agregado de 6%; acima deste valor se obtém redução nas propriedades mecânicas do compósito <sup>[117]</sup>.

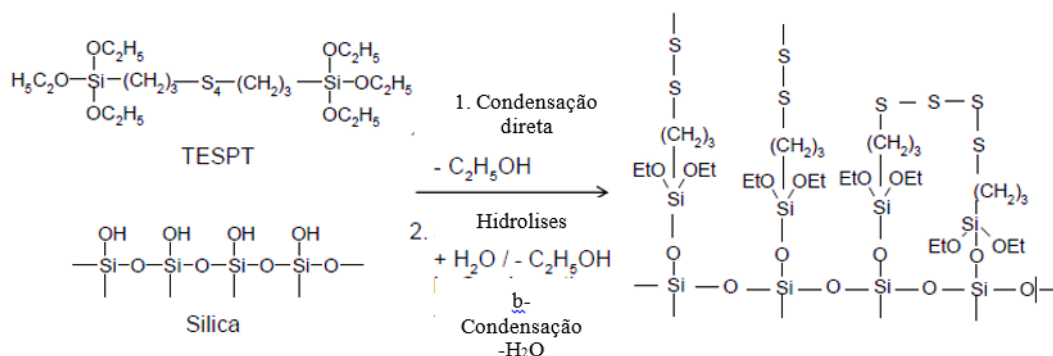
Um agente de acoplamento silano é uma molécula bifuncional, onde num extremo tem a capacidade de reagir quimicamente com a sílica formando ligações sílica-silano e no outro extremo atua acoplando-se com o polímero; um exemplo é a borracha natural na qual o silano participa com o processo de vulcanização, e melhora o processo de compatibilidade entre a sílica polar e a borracha não polar <sup>[118, 119]</sup>.

A interação entre partícula-matriz-agente de acoplagem, onde o silano recobre a superfície das partículas e estas atingem ancoramento na matriz polimérica através de pontes de hidrogênio entre os silanos e os grupos hidroxil da superfície das partículas. Se têm a possibilidade da formação de enlaces covalentes e uma posterior liberação da água.

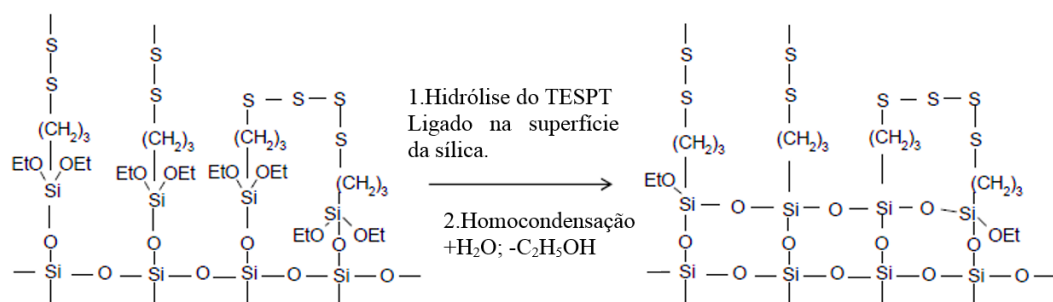
Para ocorrer o acoplamento do silano nas partículas da sílica e na borracha tem-se que fazer o processo de silanização que acontece na faixa dos 120 °C. Inicialmente a sílica sofre um processo de hidrólise, ocasionado pelo silano, e este sofre, na superfície da sílica, uma reação de condensação. <sup>[120]</sup>

O processo consiste em: A química do silano é complexa devido à presença dos dois locais reativos, como os grupos etoxi e o poli-sulfureto em TESPT. A reação entre silano e a sílica, a chamada silanização. Seu mecanismo de reação da silanização é resumido esquematicamente na Figura 7 (A) e (B). O passo primário é a reação do primeiro grupo

alcoxi do silano com grupos silanol na superfície da sílica. Dois mecanismos possíveis são ilustrados na Figura 7 (A): Reação direta dos grupos silanol (1) no silício com o grupo alcoxi do TESPT e hidrólise do grupo alcoxi (2) para formar um silanol reactivo com a liberação de etanol.



- Reação primária da sílica com o silano (A).



- Reação secundária da sílica com o silano (B).

Figura 7. Mecanismo de reação da silanização em partículas de sílica.  
Fonte. Satoshi Mihara. PhD tese. Universidade de Twente. 2009.

Estas reações ocorrem lentamente na superfície da sílica na presença de água. A taxa constante de hidrólise aumenta com o aumento da temperatura, e adicionalmente, utilizando um agente catalítico, tal como um meio ácido ou alcalino. Após da hidrólise, o silano ativado é capaz de reagir com grupos de silanol na sílica. A taxa constante de velocidade desta reação é relativamente rápida em comparação com a hidrólise. Isto significa que a reação de hidrólise é o passo de determinação da taxa para o silanização.

Após a reação primária, uma condensação intermolecular entre silanos na superfície da sílica, ocorre a chamada reação secundária como mostra a Figura 7 (B), causada por

grupos etoxi não reagidos dos silanos. A taxa de reação da reação secundária é bastante lenta em comparação com a da reação primária.

A reação secundária também é acelerada pela água e um aumento de temperatura. Um baixo grau de condensação intermolecular é necessário, caso exista, será obtido uma propriedade de reforço ideal <sup>[121]</sup>.

Durante a preparação de elastômeros termoplásticos vulcanizados (TPV), além da reticulação se desejam melhorar fatores como: a dispersão da carga, a adesão aos diferentes substratos e superiores propriedades mecânicas <sup>[122,123]</sup>.

Como recurso para melhorar a dispersão de uma carga em um polímero, pode-se mencionar o processo de “grafitização” do polímero, que é utilizado anidrido maleico para aumentar a polaridade e a miscibilidade <sup>[124]</sup>. Este processo foi estudado amplamente para a compatibilização entre polímeros não miscíveis misturados diretamente através do processo de extrusão reativa <sup>[125]</sup>. Foi comprovado que o agente compatibilizante anidrido maleico <sup>[126,127]</sup> em misturas com a borracha natural pode melhorar algumas propriedades mecânicas e aumentar a interação com a matriz <sup>[128,129]</sup>.

O polietileno enxertado com anidrido maleico (PE-g-AM) foi aplicado em materiais compósitos para melhorar a compatibilidade e a resistência na tração em misturas de PEBD/fibras da planta de kenaf (*Hibiscus cannabinus*) e de polipropileno com bambu particulado. Foi aplicado o agente de acoplagem em porcentagens menores que 10% do total da mistura. O material apresentou reações como um compatibilizador e como separador de aglomerações que foram produzidas no interior do compósito <sup>[130]</sup>.

Foi reportado no compósito de polietileno de alta densidade e partículas de sílica que, o uso do agente grafitizado em porcentagens de 5 % na mistura, apresentou modificação da interface entre a sílica e o polímero junto com o aumento no módulo de elasticidade<sup>[131-132]</sup>. Uma resposta similar foi obtida nos compósitos de PEBD e amido de milho <sup>[133]</sup> e otimização propriedades de resistência à tração <sup>[134]</sup>.

Existem dois processos principais para fazer compatibilização entre materiais que são compatibilização não reativa e compatibilização reativa. Na compatibilização não reativa um terceiro componente é adicionado geralmente é um bloco ou copolímero enxertado que contém blocos que são idênticos, miscíveis ou pelo menos compatíveis com os componentes relacionados na mistura. Estes blocos atuam para criar um aumento da estabilidade na interface dos componentes da mistura. Esta estabilidade interfacial é conseguida pela capacidade dos copolímeros em bloco de aumentar o grau de dispersão entre as fases.

A “*compatibilização reativa*” é um procedimento que funciona como um reator utilizando-se de um o processo químico que permite o melhoramento da compatibilização das misturas imiscíveis. Durante essa reação é reduzida a tração interfacial e se promove a adesão entre componentes <sup>[135,136]</sup> obtendo como resultado uma só fase dispersa, com boa resistência à separação e propriedades mecânicas melhoradas <sup>[137],[138]</sup>.

### 3.6.1 Extrusão Reativa

É abordada a extrusão reativa como um exemplo de o possível método de mistura do polietileno de baixa densidade com a borracha natural misturada com a cinza de bagaço da cana. É possível explicar a extrusão reativa como uma mistura de dois polímeros onde um destes é dirigido a ser reticulado (fase de menor proporção) enquanto que o outro polímero pode ou não ser reticulado.

Com o processo de extrusão é produzida a dispersão do polímero reticulado em menor proporção na fase continua do polímero não reticulado, o material resultante é chamado de uma resina termoplástica. No caso contrário, se existe uma proporção suficientemente grande da borracha na composição, esta pode ser adequadamente usada como elastômero termoplástico (TPE).

A vulcanização dinâmica utiliza a borracha parcialmente vulcanizada; a vulcanização da fase da borracha ocorre com a mistura em processo; logo após resfriada a blenda é retirada da misturador para ser processada. Tal composição é descrita como a dispersão de pequenas partículas de borracha vulcanizada em uma matriz termoplástica; a vulcanização dinâmica contribui para melhorar as propriedades como: resistência a fadiga, resistência térmica, estabilidade morfológica das fases em fusão, entre outras <sup>[139]</sup>.

Para realizar a simulação do processo de extrusão reativa se faz o processo no reômetro de torque de câmara fechada tipo Haake <sup>[140]</sup> que simula processamentos industriais no tempo real nos quais inclui o volume dos componentes, a temperatura de aquecimento, do processo e a velocidade de rotação dos rotores os quais são fatores para a compatibilidade em uma blenda polimérica.

A temperatura geral para um bom processo de extrusão nos termoplásticos fica acima da temperatura de fusão, devido ao favorecimento na redução da viscosidade e melhor emaranhamento entre cadeias moleculares que participam durante o processamento industrial; no caso do PEBD <sup>[141]</sup> a temperatura máxima permissível vai até aproximadamente 220 °C, temperatura na qual estes polímeros podem começar a degradar-se no processo.

### 3.7 Mistura de Polietileno de Baixa Densidade com a Borracha Natural

A principal vantagem do PEBD para poder ser misturado com a BN consiste no fato de possuir muitas ramificações, que é uma vantagem <sup>[142]</sup>. No caso de elastômeros termoplásticos a base de PE /BN a mistura pode ser feita com alguns dos seguintes procedimentos: alta velocidade do parafuso, utilizado no misturador de rotor contínuo, extrusora de duplo ou com rotor único; a mistura dos componentes acima da temperatura de fusão do 150 °C e até por um tempo de 4 minutos <sup>[143]</sup>.

Durante o processo de compatibilização da mistura, existem dois fatores principais: um é a alta velocidade dos rotores e o outro envolve as baixas concentrações do agente compatibilizador.

O tempo da mistura a baixa velocidade dos rotores com o aumento das concentrações de agente compatibilizante, resultará possivelmente num aumento na grafitação devido à alta concentração de radicais formados, no caso da utilização de um agente compatibilizador grafitado <sup>[144]</sup>.

Foram obtidas boas propriedades mecânicas da mistura de PEBD/BN e fibras da planta de jacinto (*Hyacinthus orientalis*). Essa mistura foi feita a uma temperatura de 180 °C e uma velocidade de mistura de 50 rpm<sup>[145]</sup> com a adição do agente compatibilizador polietileno enxertado com o anidrido maleico (PE-g-AM). A resposta física-mecânica e térmica foi melhorada, além da distribuição das partículas com relação as misturas sem o agente de acoplagem <sup>[146]</sup>.

Na mistura de BN e polietileno tereftalato com fibras de madeira, foi utilizado o agente compatibilizador PE-g-AM <sup>[147]</sup>. Foram obtidas a melhora no módulo de Young e uma redução na elongação em comparação as amostras sem agente compatibilizador <sup>[148]</sup>.

E esperada a acoplagem utilizando polietileno enxertado com anidrido maleico ao verificar a criação de enlaces do grupo ester e carbonilo ester, observadas nas bandas a 1741 cm<sup>-1</sup> e 1739 cm<sup>-1</sup> respectivamente <sup>[149]</sup>.

Na análise da mistura de BN/PEBD foi utilizado o sistema peróxido como agente de cura; os resultados nas propriedades de tensão e deformação e na degradação térmica <sup>[150]</sup> foram superiores com 5% de peróxido <sup>[151, 152]</sup>. Numa pesquisa preliminar do nosso grupo de pesquisa, foi feita uma mistura da CBC em elastômeros termoplásticos. Foi explorada a mistura de PEBD (50 %m) com BN (50 %m) e proporções de CBC misturadas junto com partículas de sílica comercial <sup>[153]</sup>; o teor máximo de CBC nesta exploração foi de 10 %, foi possível focalizar a CBC como uma boa alternativa para a indústria.

## 4 MATERIAIS E METODOS EXPERIMENTAIS

### 4.1 Materiais

Para a elaboração da pesquisa e a formulação do elastômero termoplástico foram necessários os seguintes materiais: polietileno de baixa densidade, borracha natural e a cinza de bagaço da cana de açúcar. Em seguida são mencionados os materiais utilizados na pesquisa.

- **Polietileno de Baixa Densidade.** Densidade  $0.92 \text{ g/cm}^3$ , índice de fluidez  $2.7 \text{ g/10 min}$ . Tm:  $112\text{-}115^\circ\text{C}$ , Tg:  $-20\text{-}30^\circ\text{C}$ .
- **Borracha Natural (BN)** utilizada como fase elastomérica a borracha natural tipo clon crepe claro brasileiro RRIM 600; utilizada na confecção de inúmeros produtos para a indústria em geral <sup>[154]</sup>.
- **Cinza de Bagaço da Cana.** Fornecida pela Usina Alto Alegre, Santo Inácio, Pr-S.P.
- **Sistemas de Vulcanização.** (ativador) óxido do zinco, (acelerante) N-ciclohexil-2-benzotiazol-2-sulfemamida (CBS), (doador de enxofre) Dissulfeto de tetrametiluram (TMTD), é utilizado nesta pesquisa para fornecer à mistura tempos mais prolongados quando comparado com enxofre buscando obter a vulcanização, com os quais é possível fazer a mistura no reometro de torque para uma posterior termo prensagem.
  - **Agente Silano TESPT/ (S69).** Bis-3, Trietoxililpropil-Tetrasulfano. Como a compatibilidade entre sílica e polímeros é baixa, é necessária uma redução das diferenças na polaridade superficial. Isto pode ser feito aplicando nas partículas agentes de acoplamento silano, tais como o TESPT, que é capaz de reagir com a superfície da sílica e o polímero é geralmente aplicado em misturas de sílica com borracha. O TESPT é composto por uma parte de poli-sulfureto que pode reagir com o polímero e grupos etoxy silil no átomo de silício, que podem reagir com os grupos hidroxilo presente na sílica. A classificação média de enxofre do poli-sulfureto é de 3,86. A parte de poli-sulfureto de TESPT libera porções de enxofre reativas em compostos cheios de sílica durante o processamento da borracha devido à divisão do TESPT<sup>[155]</sup>.

- **Polietileno Grafítizado com Anidrido Maleico.** Utilizado para compatibilização de amostras poliméricas com cargas inorgânicas e fibras naturais geralmente. Densidade 0,92 g/cm<sup>3</sup> a 25 °C, viscosidade 500 cp (140 °C) /(L); índice de fluidez 2,5 g/10 min. (190°C/ 2,16 kg).

## 4.2 Métodos Experimentais

Para analisar os resultados e conhecer as propriedades físico mecânicas das misturas foi necessário planejar a pesquisa em três etapas, que são ilustradas na Figura 8. Numa primeira etapa, teve por objetivo obter um compósito de BN e a CBC com um sistema básico de vulcanizado. Foi possível identificar o comportamento da cinza de bagaço como material de reforço da borracha natural. Como agente de acoplamento foi utilizado o agente de acoplamento Silano Bis-3, Trietoxililpropil-Tetrasulfano (TESPT), logo de fazer a caracterização com as porcentagens de cinza na mistura com 25 *phr*.

Para tanto foram realizados três diferentes tipos de misturas; uma primeira sem sistema de acoplamento; uma segunda mistura aplicando o silano (TESPT) (tratamento A) durante o processo de mistura com a BN no misturador aberto de rolos.

Foi otimizada a forma de aplicação do silano nas partículas, explicado ao iniciar a etapa I. Foram comparados os resultados obtidos pela análise de tração – alongação das amostras mencionadas no parágrafo anterior. O melhor comportamento mecânico do compósito foi obtido com o tratamento B de aplicação do silano.

Na etapa II da pesquisa, foi explorada a obtenção de um compósito livre de agentes de vulcanização, que foi obtido da mistura de PEBD com o master feito da mistura de BN e CBC.

Foram exploradas 4 misturas chamadas: A primeira PEBD-master; a segunda PEBD-master-silanizado; a terceira mistura o PEBD-master com o sistema de acoplamento polietileno enxertado com anidrido maleico(PE-g-AM); na quarta foi estudada a mistura PEBD-master silanizado com o enxertado(PE-g-AM) para comparar resultados nas propriedades finais.

Na etapa final III foi selecionada a mistura com melhor comportamento físico-mecânico com a qual foi replicado o processo de fabricação, adicionando agentes de vulcanização para obter um elastômero termoplástico vulcanizado (TPV) e compreender o comportamento das misturas com a cinza de bagaço da cana.

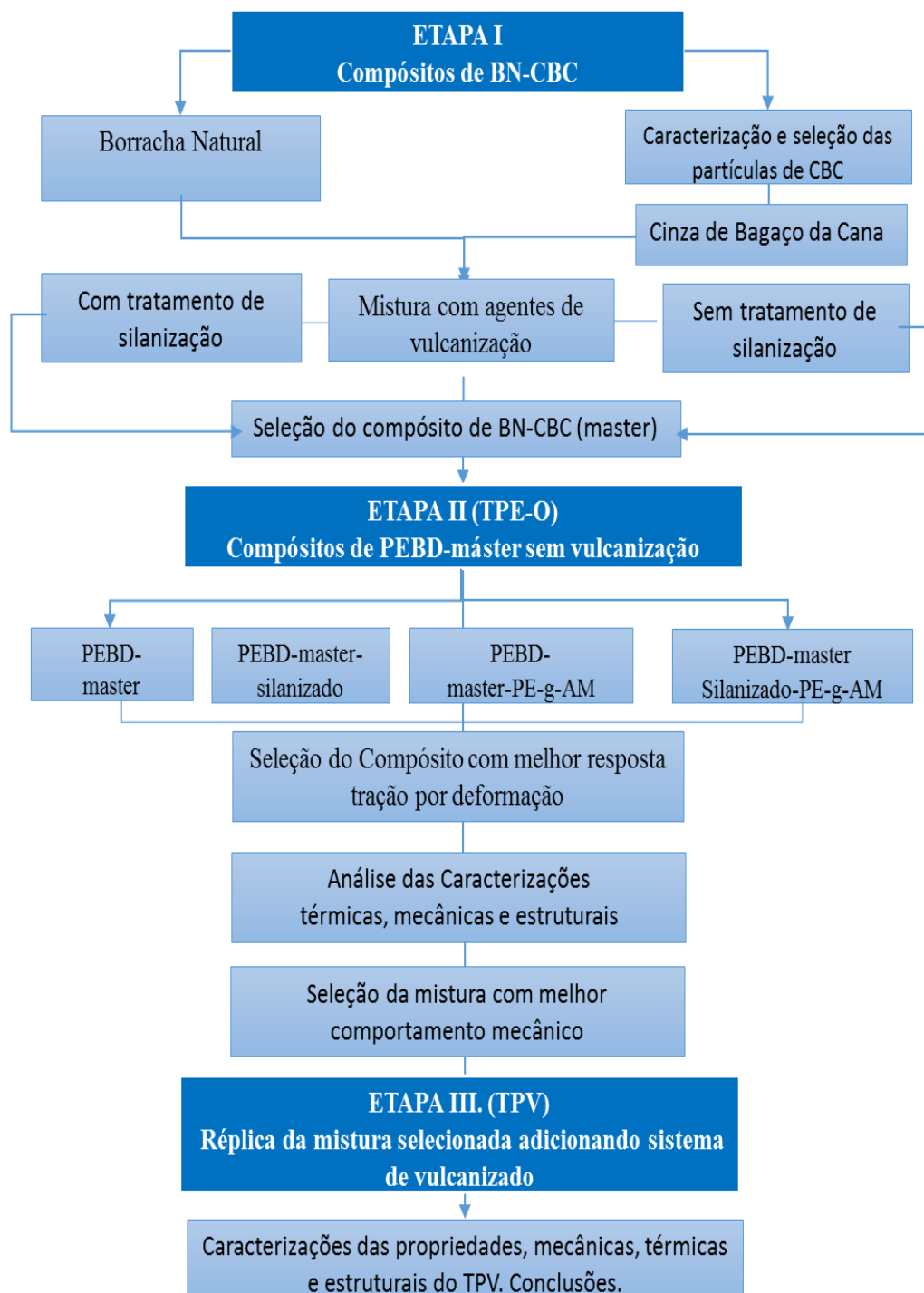


Figura 8. Fluxograma das etapas da pesquisa.  
Fonte. O autor.

Neste capítulo são apresenta as condições e parâmetros com os quais foi fabricado o compósito elastomérico chamado nas etapas 2 e 3 como master. Primeiramente a caracterização das cinzas obtidas foi iniciada utilizando a peneira vibratória (ilustrada na



Figura 9) eletromecânica a 1Hz de frequência por tempos processo de 30 minutos até atingir 100 gramas de massa para fazer a caracterização das partículas.

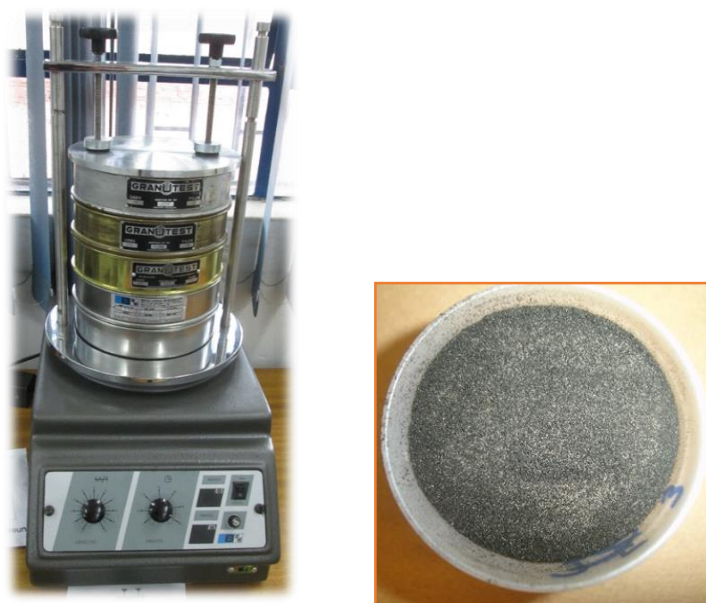


Figura 9. Peneira vibratória eletromecânica e a cinza obtida da peneira 115 mesh.  
Fonte. O Autor

Para o processo de elaboração dos compósitos da etapa I foi utilizado um misturador aberto de rolos da marca Makintec, ilustrado na Figura 10.



Figura 10. Misturador aberto de rolos.  
Fonte. O autor.

Na etapa II o master foi misturado com o PEBD num reômetro de torque tipo HAAKE, (ilustrado na Figura 11) para obter uma blenda polimérica simulando o processo de extrusão reativa. Posteriormente foram feitas as caracterizações térmicas, mecânicas,

químicas e morfológicas dos sistemas obtidos. O seguinte é o método passo-a-passo para a obtenção do elastômero termoplástico (PEBD/master) apresentado na etapa II.



Figura 11. Reômetro de torque tipo Haake.  
Fonte. [www.thermo.com/mc-autor](http://www.thermo.com/mc-autor).

As misturas de PEBD/master foram feitas com as porcentagens 90/10, 70/30 e 50/50 (%m) junto com 25 (%m) de CBC de porcentagem fixa nas misturas, devido a que foi o máximo valor de CBC com que foi obtido uma resposta a tração e deformação com características ótimas para aplicação industrial no master durante a etapa I desta pesquisa; o volume da massa total foi determinada pela capacidade da câmara de mistura do reômetro de torque (45 gramas), visando obter o elastômero termoplástico (TPE-O) sem agentes de vulcanização. A formulação para a preparação das amostras é apresentada na seguinte Tabela 5.

Tabela 5: Formulação em porcentagens da mistura utilizada para os compósitos.

PEBD	BN	CBC	Silano (TESPT)	Pe-g-AM
<b>90</b>	10	25 (%m)	com/sem	0/2,5 (%m)
<b>70</b>	30			
<b>50</b>	50			

A mistura dos componentes foi feita utilizando a técnica de reometria de torque. Tem-se como fatores de análise predominantes: a temperatura (160 °C); o tempo (6 minutos) e frequência de rotação 80 rpm. Sendo estes fatores determinados por embasamento bibliográfico analisado nas páginas 19 até 24. Durante o processo de mistura e fusão é provocado o desemaranhamento das cadeias poliméricas; neste foi possível conhecer a influência dos parâmetros da reometria na compatibilização da mistura obtendo

como resultado uma boa dispersão. O processo de extrusão reativa é geralmente realizado em uma extrusora de dupla rosca. As misturas foram feitas de acordo com a metodologia:

Misturas PEBD/master, sem sistemas de acoplagem. O PEBD foi primeiramente adicionado ao reômetro de torque o PEBD que foi misturado por um tempo de um minuto com objetivo de provocar cisalhamento nas cadeias e amolecimento, assim permitir a melhor mistura com o master que foi adicionado no terceiro minuto da reometria até equilibrar o torque no equipamento.

Misturas (PEBD/master) com a aplicação do agente de acoplagem tipo silano TESPT. Foi seguida a mesma sequência da mistura anterior modificando apenas a presença do silano no master previamente misturado.

Misturas (PEBD/master) com o copolímero (PE-g-AM). Foi adicionado no primeiro minuto ao reômetro de torque o PEBD misturado com o PE-g-AM, logo no terceiro minuto adicionou-se o master até atingir o equilíbrio do torque.

Misturas (PEBD/master) obtidas com a combinação dos dois sistemas de acoplagem; do tipo silano TESPT e do tipo PE-g-AM. O PEBD adicionado foi adicionado com o PE-g-AM ao reômetro de torque no primeiro minuto. Após o terceiro minuto adicionou-se o master até equilibrar o torque.

A conformação do material foi realizada utilizando uma prensa termo hidráulica com pressão aplicada de 5 MPa a uma temperatura de 150 °C por um tempo de 6 minutos; foram utilizadas placas retangulares com dimensões internas de 150 mm x 110 mm x 2 mm; posteriormente as amostras foram resfriadas em água corrente à temperatura ambiente por um tempo de 3 minutos. Para identificar a mistura com melhor interação carga-polímero do compósito competitivo no mercado e com sustentabilidade ambiental, foram utilizadas as seguintes técnicas de caracterização.

### **4.3 Métodos de Caracterização**

Neste item serão apresentadas as técnicas utilizadas na caracterização dos materiais constituintes e das misturas obtidas.

#### **4.3.1 Análise de Área Superficial**

A análise foi feita para determinar a área superficial específica ( $m^2/g$ ) que contém as partículas de CBC. Estas análises foram feitas por impregnação de nitrogênio.

O método de adsorção de B.E.T. é o procedimento mais utilizado para a determinação da área superficial específica total. Foi realizada a secagem da amostra de CBC coletada da peneira *mesh* 115 com posterior secagem em estufa elétrica a 60 °C durante 24 horas. Após a secagem, as amostras foram desagregadas até a passagem completa pela peneira ASTM #60. Posteriormente foi feita a pesagem e registro da massa das amostras na balança analítica.

Por último foi introduzida a amostra no equipamento modelo ASAP 2020 fabricado pela Micrometrics. O equipamento foi programado para realizar três ciclos de adsorção-deserção, utilizando N<sub>2</sub> gasoso. No ensaio foi utilizada a equação de B.E.T, após de determinar o volume de nitrogênio necessário para recobrir a superfície adsorvente com uma monocamada.

#### **4.3.2 Difração de raios X**

Os espectros de difração de raios X foram obtidos utilizando um difratômetro da marca Shimadzu modelo DRX-6000 e fonte de radiação Cu-K $\alpha$  (0.1542 nm) em um intervalo de 10 até 80 graus. A análise foi feita utilizando o software Search-Match®.

#### **4.3.3 Espectrometria de fluorescência de raios X**

Foi preciso realizar a análise química para saber a composição das amostras selecionadas; a amostra que apresentou a maior e a menor quantidade de massa residual na análise termogravimétrica; neste caso foram, a cinza obtida da peneira número 115 e da peneira número 400. A análise realizada foi quantitativa por Espectrometria de Fluorescência de Raios X (XRF), no equipamento Shimadzu XRF 1800. O material foi submetido a uma temperatura da perda ao fogo  $950 \pm 50$  °C, e a temperatura de secagem foi de  $110 \pm 5$  °C, seguindo a metodologia técnica PE-LEQ007 e PE-LE008, norma ASTM 323-56 e ABNT-NBR-NM-18.

#### **4.3.4 Caracterização Térmica**

O conhecimento do comportamento térmico dos polímeros é muito importante, pois suas propriedades físicas e químicas são influenciadas pela temperatura. Informações a respeito das temperaturas de transição, cristalização, fusão, amolecimento e estabilidade térmica ou degradação influem na avaliação do potencial tecnológico destes materiais. Também é importante a técnica para identificar o comportamento térmico das cinzas e determinar na amostra quanto tem de carvão e de sílica. As análises térmicas dos materiais

obtidos neste trabalho foram realizadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC); análise termogravimétrica (TG) e análise dinâmico-mecânica (DMA).

#### **4.3.4.1 Calorimetria exploratória diferencial**

A miscibilidade dos componentes das misturas foram estudadas pelas medidas de DSC e foram evidenciadas pelos deslocamentos da transição vítrea ( $T_g$ ) e da temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ). As análises foram realizadas em um equipamento da marca NETZCH modelo 209. As medidas foram realizadas com razão de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  na faixa de  $-100$  a  $600^\circ\text{C}$ , em atmosfera de Nitrogênio com fluxo de  $25\text{ mL}/\text{min}$ .

#### **4.3.4.2 Análise termogravimétrica**

As medidas da perda de massa pela evaporação e degradação dos materiais foram obtidas pela análise termogravimétrica; esta técnica também indicou a estabilidade térmica do material a qual é uma propriedade de suma importância para o estudo dos materiais produzidos. As análises foram realizadas num equipamento da marca NETZSCH modelo 242C, com faixa de temperatura de ambiente até  $900^\circ\text{C}$ , com razão de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  em atmosfera de Nitrogênio e fluxo de  $20\text{ mL}/\text{min}$ .

### **4.4 Espectroscopias**

O estudo da estrutura de cada elemento constituinte e as interações entre os mesmos materiais produzidos foram realizados utilizando as técnicas de espectroscopias por FT-IR e micro RAMAN.

#### **4.4.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier.**

A espectroscopia FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) é a técnica mais utilizada para o estudo da estrutura química e da variação da estrutura em materiais orgânicos e poliméricos<sup>[156,157]</sup>. As análises foram realizadas em um equipamento da marca Bruker modelo Vector 22, na região entre  $4000$  e  $400\text{ cm}^{-1}$ . O espectro de FT-IR vem a contribuir no complemento das análises dos materiais onde este espectro indicará a presença das estruturas químicas que constituem os materiais utilizados, neste caso foi utilizado o modo ATR devido às características do material sólido.

#### **4.4.2 Espectroscopia Raman**

As análises foram realizadas utilizando o espectrógrafo micro-Raman Remishaw modelo in-via equipado com: a) lasers no  $785$  e  $514,5\text{ nm}$ , b) CCD detector,

c) microscópio Leica com lentes de 5x, 20x e 50x, o que permite focalizar o laser sobre a amostra em regiões de até  $1\mu\text{m}^2$ , d) plataforma motorizada (suporte p/a amostra) com passo de  $0,1\mu\text{m}$ .

## **4.5 Ensaios Mecânicos**

O estudo das propriedades mecânicas foi realizado por meio das técnicas descritas a seguir.

### **4.5.1 Análise de resistência à tração e deformação**

As propriedades mecânicas foram avaliadas pelo teste de tração e deformação, com medida do módulo de Young e a elongação até a ruptura. Através desta técnica foi possível avaliar as propriedades mecânicas dos compósitos, possibilitando averiguar as influências dos constituintes, os quais são, a borracha natural, o polietileno de baixa densidade e a cinza de bagaço de cana no produto final. Para realização das medidas foi utilizado um equipamento da marca EMIC modelo DL 2000, seguindo a norma ASTM D 412 06a, utilizando a gravata tipo C, com uma velocidade de deslocamento de 500 mm/min. (Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers)<sup>[158]</sup>.

### **4.5.2 Análise dinâmico mecânica**

A análise dinâmico mecânica (DMA) forneceu informações sobre o módulo de armazenamento de energia ( $E'$ ), o módulo de perda ( $E''$ ) e Tan delta ( $\delta$ ); com esta técnica também foi evidenciado o  $T_g$  e o  $T_m$ , nos materiais envolvidos. As análises foram realizadas em um equipamento da marca NETZSCH modelo 242C.

As condições para os ensaios da tração foram: 5,0 Hz de frequência, uma faixa de temperatura de -120 a 150 °C, velocidade de aquecimento de 5 °C/min, com resfriamento em atmosfera de nitrogênio, força dinâmica máxima de 5,0 N e força estática de 1,5 N. As dimensões das amostras para o compósito BN-CBC foram 6,0 mm de comprimento, 3,0 mm de largura, e 2,0 mm de espessura. Para os TPE, as dimensões dos corpos de prova foram (10 x 6.0 x 1.0) mm e foi feita a análise utilizando-se o modo de flexão de três pontos.

### **4.5.3 Reometria de Torque**

Para realizar uma análise reológica é necessário conhecer as propriedades reológicas que podem influenciar os resultados da homogeneidade nas amostras, estas são: a temperatura, a pressão e vazão; assim como as propriedades estruturais, peso e distribuição

molecular dos materiais são muito importantes. Quando se faz uma mistura utilizando um reômetro de torque é possível estudar e observar as condições próprias dos polímeros como a degradação ou formações de ligações cruzadas do material com a redução ou aumento no torque.

Um dos métodos empregados para avaliar a redução ou o incremento na massa molar após da degradação termomecânica é a medição da variação do torque em função do tempo do processo. Em um reômetro de torque acoplado com um misturador interno, sob condições constantes de temperatura e velocidade de rotação; a variação de torque é uma medida indireta da variação da massa molar. É possível observar três possibilidades no reômetro: primeira, um incremento do torque (a maior resistência ao movimento dos rotores), significa que estão acontecendo possivelmente reações de reticulação com aumento na massa molar e viscosidade.

Segundo, uma redução no torque (menor resistência ao movimento dos rotores), significa a cisão da cadeia e conseqüente redução da massa molar e viscosidade. Terceira possibilidade é uma manutenção no torque, (nenhuma resistência ao movimento dos rotores), nenhuma degradação termomecânica significativa ou reações de reticulação e cisão ocorrem conjuntamente <sup>[159]</sup>.

Os parâmetros utilizados para a produção das amostras no reometro Haake foram: uma temperatura de 160 °C e uma velocidade mistura de 80 rpm, com posterior processo de compressão a 150 °C por um tempo de 10 minutos.

#### **4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura**

Para avaliar mais detalhadamente a interação entre os constituintes, a morfologia, homogeneidade e dispersão, as misturas foram analisadas utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV) <sup>[160]</sup>. O Microscópio utilizado foi da marca Carls Zeiss modelo EVO LS15, para análises das amostras foi utilizado o detector de elétrons secundários (SE) em alto vácuo e temperatura constante. Para obter as amostras estas foram mergulhadas em nitrogênio líquido por um tempo de quatro minutos, posteriormente foram fraturadas. As amostras foram fixadas em fita condutora dupla face de carbono no porta amostra. Na sequência, metalizou-se a amostra com uma fina camada de ouro utilizando um *Sputtering* da marca Quorum modelo Q 150R ES.

A técnica de energia dispersiva de raios X (EDX) foi realizada no detector de elétrons EDAX Genesis com o objetivo de identificar as regiões que aparecem nas

micrografias de (MEV), que podem estar associadas a elementos químicos que não reagiram no processo de vulcanização ou falha na dispersão física dos componentes na mistura. Quando o feixe de elétrons incide sobre o compósito, ocorre excitação dos elétrons mais externos ocorrendo mudança no nível de energia e ao retornar esta energia é liberada e captada pelo detector. Como cada elemento químico possui um espectro de energia é possível a sua identificação.

#### 4.7 Determinação de Absorção de Água

Esta técnica foi utilizada com o objetivo de avaliar a porcentagem de massa ganha pelo corpo de prova devido à absorção de água simulando o contato do material com superfícies úmidas. A absorção de água pelos compósitos é um fator muito importante, pois, podem ocorrer dificuldades como tempo de secagem e absorção excessiva de água. A determinação da absorção foi realizada de acordo com a norma NBR-11130/2006 [161].

Foi utilizado um permeômetro da marca MAQTEST, ilustrado na Figura 12; de acordo com a norma foi realizado o ensaio de água absorvida e água transmitida. Os corpos de prova foram feitos em formato retangular e presos na base do equipamento; logo através de um movimento constante de um rolo que promove pressão é adicionada água durante um tempo pré-determinado, a quantidade de água absorvida é determinada pela diferença de massa do corpo de prova, antes e após a exposição à água.

Para determinar a água transmitida foi utilizado papel com a mesma dimensão da amostra colocado abaixo da mesma; desta forma, se a água atravessar a amostra ela será absorvida pelo papel. Determina-se a quantidade de água transmitida, pela diferença das massas do papel úmido e seco.



Figura 12. Permeômetro utilizado para realização da técnica de absorção de água.  
Fonte. O autor.



#### 4.8 Análise de Permeabilidade ao Vapor de Água

A técnica para quantificar a permeabilidade ao vapor de água é complementar a absorção de água, que também é importante para verificar o comportamento do material quando é exposto a uma corrente de ar com umidade. O ensaio foi desenvolvido de acordo com a norma NBR 12834/2005 <sup>[162]</sup>, sendo utilizado o permeabilímetro da marca MAQTEST com seis copos, ilustrado na Figura 13. Nesta técnica os corpos de prova foram colocados nas bordas dos copos que contém em seu interior sílica-gel. Em seguida os copos foram fixados no suporte do equipamento. Por fim expostos a uma forte corrente de ar e em uma atmosfera padrão de temperatura e de umidade. O ar e o dessecante dentro do copo estão em movimento constante; a umidade que atravessa o corpo de prova é absorvida pelo dessecante, sendo determinada pela diferença de massa do copo entre o final e o início do teste.

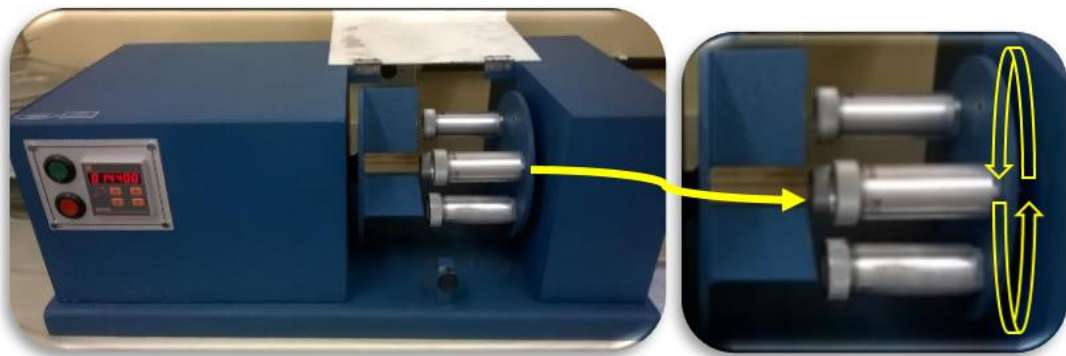


Figura 13. Permeabilímetro utilizado para realização da técnica.

Fonte. O autor.

#### 4.9 Teste Padrão para Absorção de Água

O teste padrão para absorção de água foi realizado de acordo com a norma ASTM D 570-98, <sup>[163]</sup>, com intuito de se avaliar o aumento de peso dos materiais devido a sua imersão em água. Os testes foram realizados em triplicatas nos compósitos obtidos com PEBD/BN na proporção em massa 70 % PEBD/ 30 % BN com 25 % de CBC. Para realização dos ensaios, feito em triplicata, utilizou-se os corpos de prova cilíndricos (25 mm de diâmetro). Desta forma foi possível avaliar a impermeabilidade dos compósitos devido ao contato do líquido com as camadas mais internas das amostras.

As amostras foram previamente aquecidas na temperatura de 110 °C durante o tempo de 24 horas e posteriormente pesadas a fim de se determinar o peso condicionado.

Após a pesagem as amostras foram imersas em água destilada e retiradas após o tempo de 01, 02, 04, 11, 18 e 25 dias. Posteriormente foi feita a secagem das superfícies com papel absorvente para a medição da massa, continuando com a pesagem e novamente a imersão. Após o término do processo de pesagem em uma balança analítica da marca SHIMADZU modelo AUY220, efetuou-se o cálculo do percentual de aumento de peso, para cada tempo imersão foi utilizado o seguinte cálculo. Aumento de Peso (%) =  $(\text{Peso úmido} - \text{peso condicionado}) / (\text{Peso condicionado}) \times 100$ .

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO ETAPA I

### 5.1 Caracterização dos materiais utilizados

Para desenvolver a pesquisa e obter o cumprimento dos objetivos foi realizado primeiramente, a caracterização dos materiais individualmente com os quais foi feita a mistura chamada de master (BN-CBC); e objetivo do master foi obter o material base para a mistura posterior com o PEBD e obter os compósitos de termoplásticos objetivos deste trabalho. A continuação prossegue-se com a caracterização mencionada.

#### 5.1.1 Caracterização Cinza de Bagaço da Cana

O primeiro passo foi a separação de amostras por tamanho de grão. Após 3,5 horas de peneiramento contínuo para cada 100 gramas de cinza foram obtidas mais da metade de cinzas com tamanho superior a 125 microns, a outra parte do material é composta por: 36% das partículas que foram coletadas da peneira 115 mesh com tamanhos ( $\leq 125 \geq 44$  microns); o material obtido da peneira 325 mesh ( $\leq 44 \geq 44$ ) (6%); o material coletado da peneira mesh 400 com 7 %. As porcentagens coletadas são expostas na Tabela 6.

Tabela 6: Tamanho de grão obtido do processo de peneirado.

Número de peneira	Tamanho de grão obtido	Massa coletada (gramas)
<b>120 (mesh 115)</b>	$\leq 125 \geq 44$	<b>36</b>
325 (mesh 325)	$\leq 44 \geq 38$	6
<b>400 (mesh 400)</b>	$\geq 38$	<b>7</b>
<b>Resíduos mesh 115</b>	$\geq 125$	<b>51</b>

#### 5.1.2 Estrutura Cristalina

Os espectros de difração de raios X obtidos são exibidos na Figura 14.

As amostras de cinza do bagaço de cana (CBC) foram comparadas com os dados indexados na biblioteca de materiais do software. Foi encontrado que as amostras desta cinza corresponde à sílica em forma de quartzo como a fase cristalina representativa nas amostras de CBC (bruta); observam-se os picos obtidos das análises das três amostras (peneiras mesh 115, 325 e 400), onde a cinza de bagaço obtida da peneira *mesh* 115 com granulometria entre 44 até 125 microns, foi a que apresentou o pico com mais alta intensidade, a qual corresponde à maior presença de cristalinidade entre as amostras analisadas.

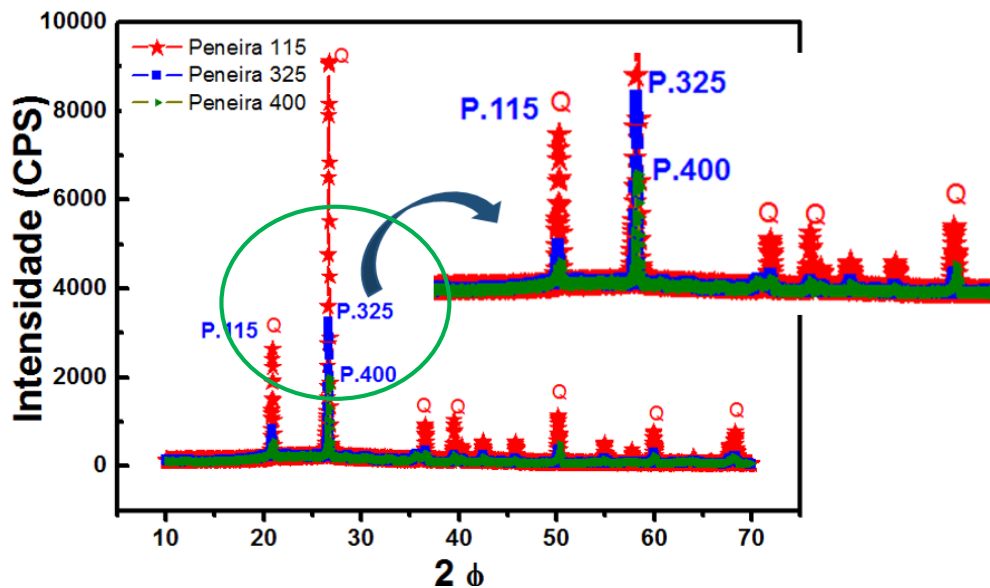


Figura 14. Difratoograma obtido por difração de raios X (DRX).  
Fonte. O autor.

Foi possível concluir desta análise que estas partículas de CBC tem o potencial como material de reforço nos materiais elastômeros e compósitos termoplásticos [164], devido a sílica ser um dos materiais mais utilizados na indústria das borrachas como partícula eficiente de reforço.

### 5.1.3 Análise Termogravimétrica

As partículas obtidas das peneiras número *mesh* 115, 325 e 400 foram analisadas termicamente utilizando Termogravimetria (TG). As curvas expostas na Figura 15 mostram que o material obtido da peneira *mesh* 115 com tamanho de partícula  $\geq 44$  e  $\leq 125$   $\mu\text{m}$ , foi o que apresentou a maior estabilidade térmica até 450 °C aproximadamente. Pode-se observar a maior quantidade de resíduo (95 %m) dentro das amostras analisadas, correspondente ao material inorgânico (sílica) presente na amostra. A redução inicial de 5% de massa é relativa ao material orgânico ainda presente na amostra.

As amostras obtidas das peneiras 325 *mesh* com partículas de tamanhos entre  $\leq 44$   $\mu\text{m}$  e  $\geq 38$   $\mu\text{m}$  (peneira 400 *mesh*) apresentaram menores quantidades residuais, portanto, menores quantidades do sílica e maior material orgânico das amostras.

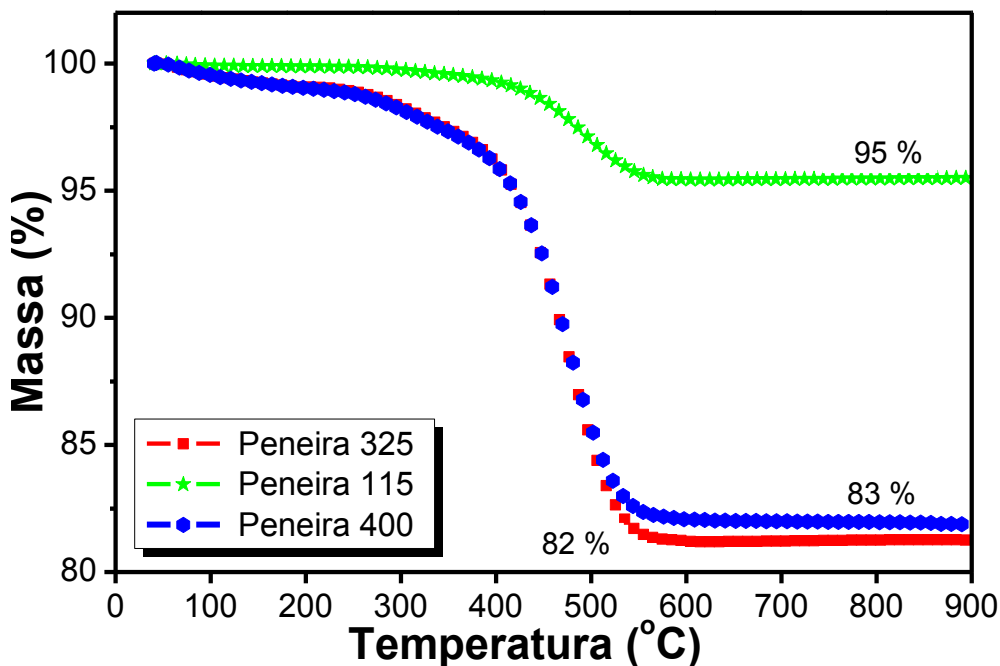


Figura 15. Curvas termogravimétricas da CBC.

Fonte. O autor.

Conclui-se que, a estabilidade térmica da cinza está associada à quantidade de material inorgânico presente, conforme mostram as curvas termogravimétricas. Foi observado que a granulometria da cinza é inversamente proporcional a quantidade de matéria inorgânica. Estes valores apontam que é interessante utilizar as partículas obtidas da 115 *mesh* como partículas de reforço porque apresentam a maior quantidade de sílica dentro das partículas analisadas e seria muito bom estudar o impacto nos compósitos a desenvolver.

#### 5.1.4 Calorimetria Exploratória Diferencial

É possível observar na Figura 16 a representação da deflexão inicial causada pela capacidade calorífica da amostra durante o aquecimento. Observa-se um aumento na curva causada pela fusão da fase orgânica presente na cinza. Posteriormente, se observa um pico maior da curva em comportamento exotérmico, causado na faixa entre os 475 aos 487 °C, onde pode-se definir a decomposição do material; posteriormente a curva decresce como parte do comportamento da degradação das cinzas, são ilustrados os picos de temperatura onde a amostra apresentou perda de massa, concordando com os resultados obtidos com as análises Termogravimétricas.

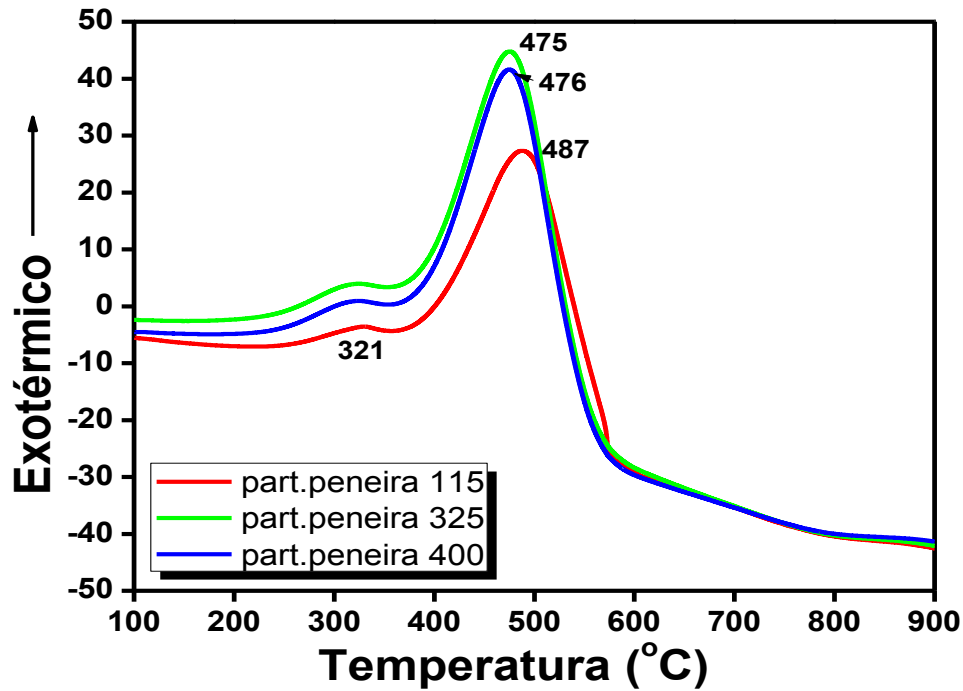


Figura 16: DSC comparativo, correspondente à cinza de bagaço da cana.  
Fonte: O autor.

### 5.1.5 Espectrometria de Fluorescência de Raios X

Após identificar as partículas coletadas na peneira *mesh* 115, com 125  $\mu\text{m}$  de abertura, como a que apresentou maior porcentagem de sílica na análise Termogravimétrica, além da fase com maior pureza registrada na análise DRX; foi preciso fazer a análise química para confirmar a presença e a quantidade de sílica na composição.

Foi feita a análise química também para conhecer a porcentagem de sílica nas partículas menores do estudo, que foram obtidas da peneira *mesh* 400 com abertura de 38 $\mu\text{m}$ . o resultado das fases relevantes para esta pesquisa é exibido na Tabela 7.

Tabela 7: Composição química da cinzas obtidas da peneira *mesh* 115 e 400.

Peneira 115		Peneira 400	
FASE	Peso %	FASE	Peso %
SiO <sub>2</sub>	84,16	SiO <sub>2</sub>	53,07
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,68	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,30
Perda ao fogo	6,04	Perda ao fogo	19,24

Com estes resultados confirma-se a aplicação da cinza com a granulometria  $\geq 44 \mu\text{m}$  e  $\leq 125 \mu\text{m}$  obtida da peneira *mesh* 115 como a cinza com maior presença de sílica, razão pela qual é direcionada como a partícula a ser avaliada como material do reforço.

Confirmando as leituras analisadas no item 4.4 deste trabalho; a partir desta análise se continua com o estudo das propriedades mecânicas da mistura CBC-BN.

### 5.1.6 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

Na Figura 19 são apresentados os espectros de infravermelho (FTIR) da CBC. A análise foi realizada no intervalo da faixa dos  $1600 - 400 \text{ cm}^{-1}$  números de onda. Pelas amostras em pó de CBC foi preciso realizar pastilhas com o sedimento misturado com KBr.

Podem-se observar os picos característicos da CBC; os picos de absorção com os número de onda  $1033 \text{ cm}^{-1}$  a  $1090 \text{ cm}^{-1}$  vibração assimétrica de alongamento das ligações Si-O-Si presente na cinza. Além disso, foram verificadas as bandas nos  $786, 690 \text{ cm}^{-1}$  como os picos correspondentes ao quartzo e à presença de matéria orgânica nas cinzas, provavelmente devido à vibração da ligação C-O em grupos álcool ou outros grupos funcionais contendo oxigênio, para fora do plano da ligação C = C-H <sup>[165]</sup>. Os números de onda das mesmas são apresentadas na Tabela 8.

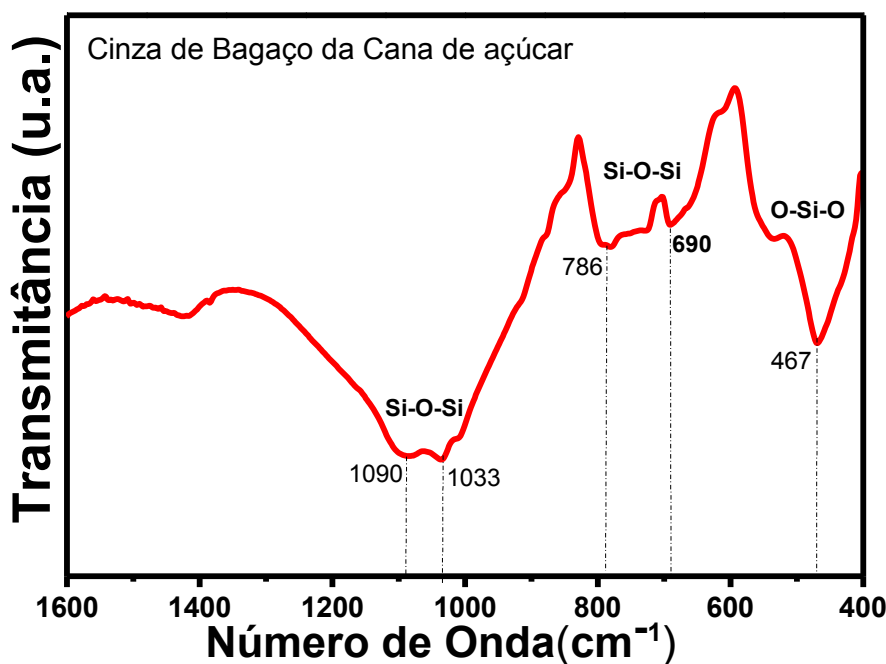


Figura 17. Espectro obtido pela técnica FTIR da Cinza de Bagaço da Cana.  
Fonte. O autor.

Tabela 8: Números de onda da CBC detectados pelo infravermelho.

Espectros observados		
Material	Número de Banda $\text{cm}^{-1}$	Grupo Possível
CBC	800- 1066	Vibração Si-O
	467	Flexão pela vibração O-Si-O
	690-786	Modos de estreitamento de Si-O-Si

Com as bandas registradas foi possível assegurar a presença da sílica encontrada na análise de Espectrometria de Fluorescência de Raios X, junto com as bandas correspondentes à porcentagem de partículas orgânicas ou carvão presente na amostra.

### 5.1.7 Área Superficial (Braunauer, Emmet e Teller)

A análise realizada para determinar a massa superficial específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) foi feita com o procedimento mencionado no capítulo de métodos. O resultado final foi apresentado como área superficial referente ao valor médio das três análises realizadas por amostra. Da cinza coletada da peneira *mesh* 115 foi obtida a análise da área superficial com ângulo 8,22  $\text{m}^2/\text{g}$ , sendo um valor similar ao resultado ao apresentado pelo negro de fumo comercial referencia N990, que apresenta uma área superficial de 6  $\text{m}^2/\text{g}$  e um tamanho médio de partícula entre 250 a 350  $\mu\text{m}$ <sup>[166]</sup> utilizado na indústria da borracha.

### 5.1.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na micrografia da Figura 18 observar-se a morfologia irregular e grossa da amostra de CBC, onde se pode verificar a presença abundante de fibras possivelmente de lignina dispersas que apresentaram morfologia heterogênea ao longo da amostra.

Na Figura 19, observar-se as fibras distribuídas aleatoriamente na cinza peneirada. Pode-se ver a largura da fibra com 126  $\mu\text{m}$ , além disso, algumas partículas da sílica cristalina com dimensões entre 57 e 70  $\mu\text{m}$  de largura presentes na amostra, as dimensões foram medidas utilizando o software de análise de imagens J.



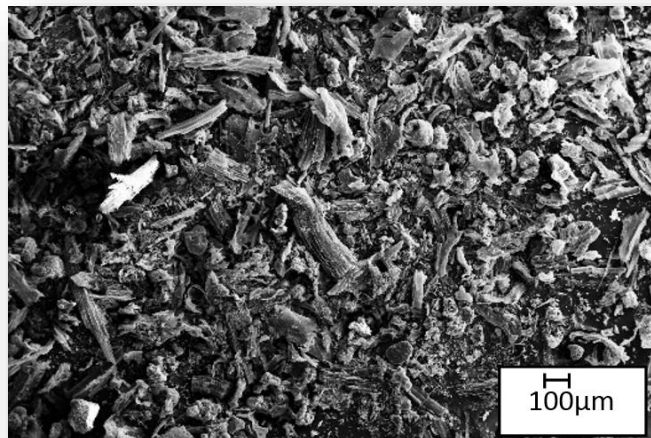


Figura 18. Microfotografia da CBC no 100x do aumento.  
Fonte. O autor

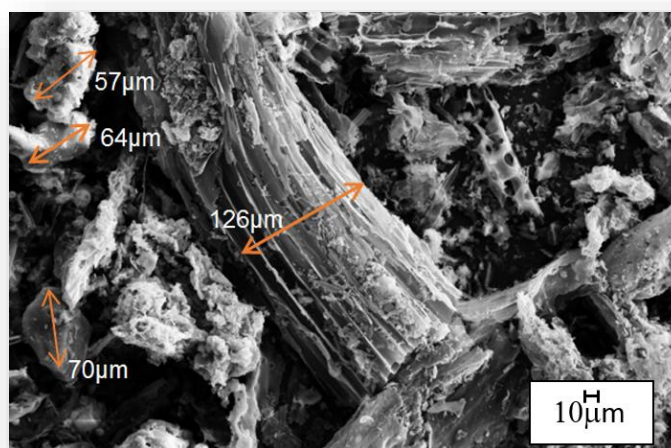


Figura 19. Microfotografias da CBC com 5Kx do aumento.  
Fonte. O autor.

Do ponto de vista econômico resultou mais atrativa a possibilidade de estudar a funcionalização da cinza obtida da peneira 115 *mesh* devido à alta pureza da fase e à alta porcentagem de sílica presente na amostra. Com a CBC *mesh* 115 também foi obtida a maior porcentagem de partículas do processo de peneirado. A cinza avaliada tem uma porcentagem superior a 80% de sílica em forma de quartzo e um tamanho de grão na faixa de 44 até 125  $\mu\text{m}$ .

## 5.2 Etapa I. Compósitos de Cinza de Bagaço da Cana com Borracha Natural

Nesta etapa da pesquisa será mostrado o processo com que foi obtido o master através da mistura de BN com a CBC. Foram realizadas massas como 5, 15 e 25 *phr*. Com

o objetivo de sintetizar a apresentação dos resultados só são mostrados os resultados com 25 *phr* de CBC focando a pesquisa com o uso da maior quantidade de CBC com resposta de resistência à tração e deformação funcionais para aplicações industriais.

Foram utilizadas três sistemas diferentes de mistura que tiveram como centro de interesse o sistema de acoplagem com os melhores resultados na caracterização mecânica.

Foram analisados os compósitos de BN com a CBC e com dois métodos de aplicação do sistema de acoplamento silano TESPT; a formulação utilizada para a elaboração das amostras e vulcanização é ilustrada na tabela 3 deste trabalho.

Inicialmente foi analisada a mistura aplicando com uma pipeta diretamente sobre a mistura (BN-CBC), 2 *phr* de agente silano quando era mastigada no misturador aberto de rolos, chamado em adiante processo A. A aplicação foi anterior à aplicação dos agentes de vulcanização na BN.

Posteriormente foi aplicado um segundo método de silanização, que consistiu em fazer a homogeneização do contato da CBC com o silano o qual é descrito no item seguinte. O master obtido é ilustrado na Figura 20.

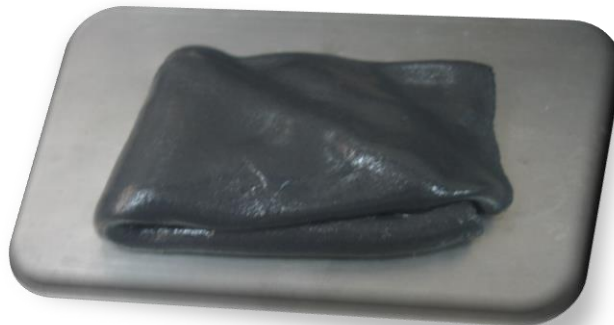


Figura 20. Master obtido para a segunda etapa da pesquisa.  
Fonte. O autor.

### 5.2.1 Preparação das Amostras Com o Processo B de Silanização

Após obter os dados da análise das misturas de CBC com BN sem silano e com aplicação de silano (*in situ*) diretamente no processo, foi tomada a decisão de comparar os resultados com um processo silanizado adicional que consistiu em diluir 1% do silano previamente em 100 mL de etanol com um prévio equilíbrio do pH entre 4,5 a 5,5, através da aplicação do ácido acético diretamente na solução até atingir o pH mencionado.

Posteriormente, foi submergida a cinza na solução silanizada, misturada a 80 rpm por um tempo de 30 minutos, para logo fazer o processo de secagem no forno a 100 °C por 12 horas [167,168].

Por último foi feita a mistura da BN com CBC no misturador aberto de rolos, seguindo o procedimento tradicional; primeiramente foi feito um amolecimento da BN durante o cilindragem por um tempo de 3 minutos para permitir a quebra das cadeias e obter uma melhor interação matriz e reforço; posteriormente foi incluída a CBC na massa de BN no processamento de calandragem obtendo uma dispersão ótima da cinza silanizada na matriz de BN. Por último foram adicionados os ativadores e aceleradores de reticulação.

Foram selecionadas para as análises as amostras com 25 *phr* de CBC, com o objetivo de conhecer as diferenças nas respostas mecânicas, dinâmico-mecânicas e morfológica dos tratamentos.

### 5.2.2 Ensaio de Resistência à Tração

As propriedades mecânicas foram avaliadas através da média de análises em triplicata dos compósitos estudados pelo ensaio de resistência à tração e deformação, com medida do módulo de elasticidade e a elongação até a ruptura. Os resultados são mostrados na Figura 21 e condensados na Tabela 9. Pode-se observar que os resultados mais significativos na resistência à tração foram obtidos na amostra com a CBC com processo de silanização B.

Tabela 9: Comparação dos resultados obtidos dos análises de tração e elongação.

Propriedades	BNV	25 <i>phr</i> CBC sem silano	25 <i>phr</i> CBC silano <i>in situ</i>	25 <i>phr</i> CBC silano B
<b>Tração (MPa)</b>	4,02	4,23	4,96	<b>11,47</b>
<b>Módulo E (MPa) a 150 %</b>	0,27	0,36	0,7	<b>0,55</b>
<b>Deformação (%)</b>	974	625	442	<b>857,4</b>

Na Figura 21 estão ilustradas as curvas obtidas após a análise de tração para os compósitos CBC/BN sem tratamento, com o tratamento de aplicação de silano *in situ* e tratamento de aplicação do silano B, com que foi obtido o melhor comportamento na tração de 11,47 MPa e 857,4 % de deformação sobre o comprimento inicial da amostra. A resposta

foi originada pela melhoria da adesão interfacial e a melhor relação carga-matriz no compósito. A comparação com as amostras desenvolvidas com o primeiro processo de silanização (in situ) e o processo B são mostrados na Tabela 9.

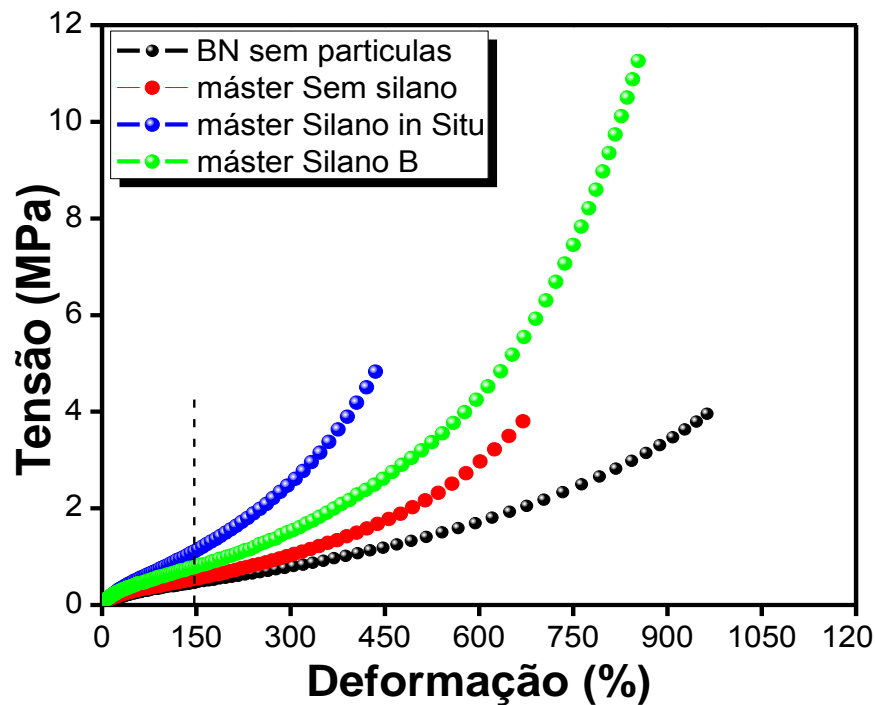


Figura 21: Curvas de tensão-deformação dos Compósitos BN/CBC, sem e com processo de silanizado.  
Fonte: O autor.

Todos os compósitos foram submetidos ao mesmo tipo de processo de vulcanização, com a mesma quantidade de carga (25 *phr*), a variação nos valores da tração de ruptura se deve ao tipo de processo pelo qual a BN interage com a CBC. A Figura 22, permite observar que a curva obtida com o processo com o silano B, o qual obteve maior resistência na tração até a ruptura. Este comportamento comprova que houve a silanização, promovendo efetiva interação entre a carga e a matriz.

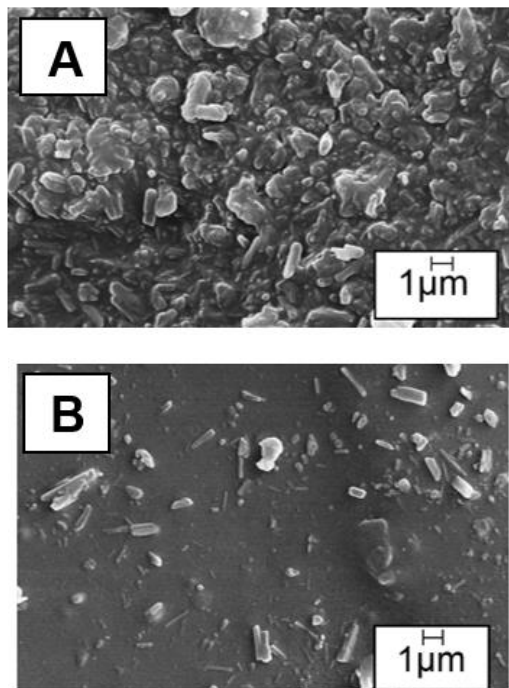
Com o processo de silanização B, resultou em uma melhor adesão interfacial entre o CBC/BN obtendo uma otimização do emaranhamento mecânico obtendo como resultado uma melhor cobertura das partículas CBC no meio silanizado com que foi misturado. O nível de compatibilização originou a resposta ao aumento da resistência a tração e à deformação. A resposta também originou o melhoramento do módulo de elasticidade em comparação com o sistema inicial sem silano, os resultados são expostos na Tabela 9.

### 5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Este método tem sido utilizado para avaliar a interação interfacial da BN/CBC, a fim de estudar a morfologia e conectar esta análise com os resultados das análises mecânicas. Na Figura 22 pode-se observar as diferenças entre as amostras que apresentam distribuição de partículas dependendo do processamento de dispersão; na micrografia A se observa a CBC com maior concentração de partículas, devido à diferença polar com a fase de BN, que origina a adesão entre as mesmas, originando a baixa resposta mecânica. O aglomeramento torna-se claro nesta amostra.

Na micrografia B corresponde à amostra onde foi aplicado o agente de acoplamento silano TESPT diretamente no processo de mistura (*in situ*). Observa-se uma distribuição com menos aglomeramento de partículas comparada com a amostra A, possivelmente pela baixa distribuição entre o agente silano nas partículas. Os resultados obtidos das análises mecânicas de tração e dinâmico mecânicas não apresentaram respostas sobressalientes, devido a que durante a mistura do silano nas partículas da cinza (na borracha) não obteve boa dispersão; só em algumas partes, de forma que as respostas das análises foram também heterogêneas.

Enquanto na micrografia C. Pode-se observar que a distribuição das partículas foi mais homogênea, mais do que as amostras sem silano A e com silano *in situ* B; obtendo-se otimização nos resultados de análise de tração contra deformação e dinâmicas mecânicas.



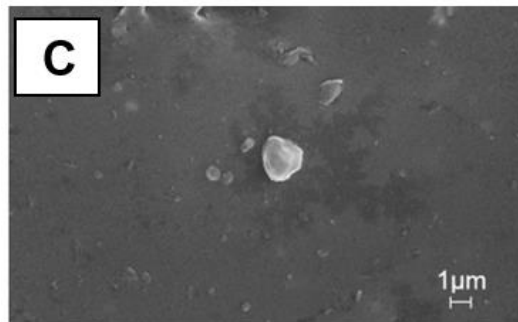


Figura 22: Micrografias da superfície transversal da Borracha Natural com 25 (*phr*) de CBC, 10000x aumentos, micrografia A Amostra sem silano; micrografia B Amostra com silano In situ; imagem C Amostra com silanização B.

Fonte. O autor.

Foi possível observar que a resposta mecânica foi melhorada devido a que a CBC mostrou uma melhor distribuição na matriz da BN a qual foi provocada pela melhor interação na interface da partícula com o elastômero que demonstrou um aumento significativo nos testes mecânicos. Análise da composição superficial das amostras na Figura 23 apresenta os componentes presentes na superfície das amostras com 25 *phr* de cinza com e sem o agente silano no compósito.

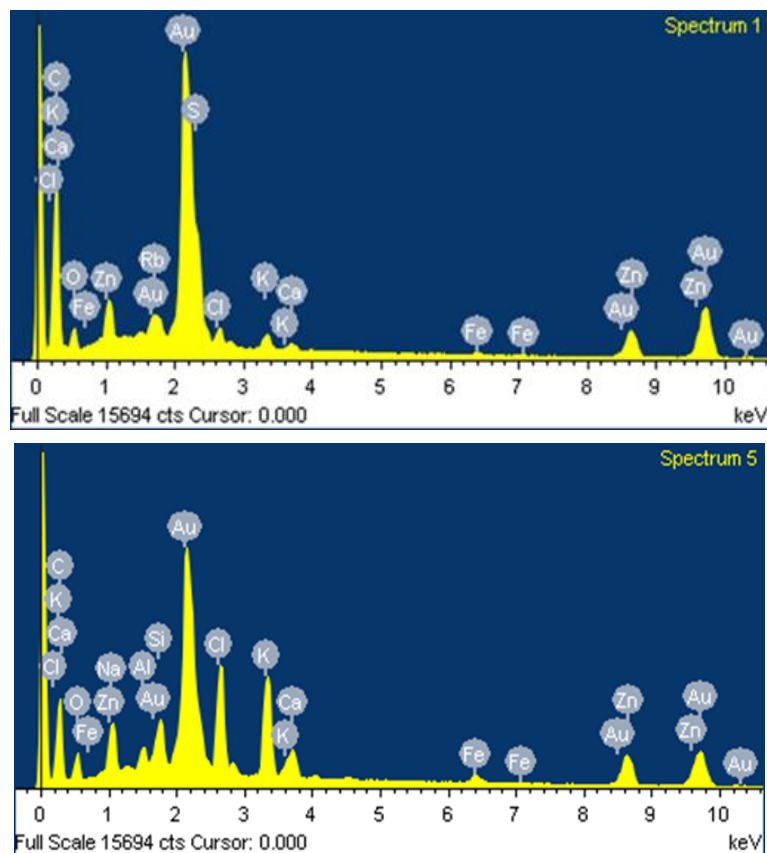


Figura 23: Espectros de EDS da superfície (acima) e o espectro da superfície transversal da borracha natural e CBC em uma proporção de 25 *phr*, com presença do agente silano(embaixo).

Fonte. O autor.

A fim de se identificar os elementos a quais tais aglomerados correspondem, realizou-se a técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Os elementos presentes nas amostras são ilustrados na Tabela 10.

Tabela 10: Composição superficial obtida pela técnica EDS dos corpos de prova.

Elemento presente	Corte Transversal Amostra sem Silano (%m)	Corte transversal com Silano (%m)	Superfície sem Silano (%m)	Superfície com Silano (%m)
C	67,06	47,87	67,84	66,72
O	24,49	28,34	11,12	11,63
Si	-----	<b>1,92</b>	0,97	0,85
Al	-----	1,22	-----	0,28
S	3,56	3,42	11,57	12,13
Fe	0,18	0,68	0,22	0,20
Zn	4,11	5,19	7,98	7,69

Observa-se nos resultados da Tabela 10 o predomínio dos agentes de vulcanização e da cinza de bagaço da cana de açúcar na superfície das amostras; estes elementos foram confirmados na caracterização com espectrometria de fluorescência de raios X, os valores são expostos na Tabela 7.

Pode-se observar picos representativos de Si, Al, Fe, Zn no corte transversal que correspondem ao agentes de mistura e da CBC que apresentaram afloramento nas amostras. É possível expor que as partículas de reforço da CBC foram mais cobertas pela matriz elastomérica do que as partículas utilizadas no sistema sem silano; refletindo esta análise nas amostras com o sistema otimizado de silanização com a interação CBC e BN.

#### 5.2.4 Análise Dinâmica-Mecânica do Composto obtido com Agente Silano.

Foi realizado o estudo através da técnica de DMA para a BN e para os compósitos com as proporções em massa de 25 *phr* de CBC, sem tratamento de silanização, com tratamento *in situ* e com o tratamento otimizado para identificar o comportamento com melhor resposta dinâmico mecânica. As curvas estudadas correspondem da Figura 24 até 26.

As curvas obtidas de módulo de armazenamento E' na Figura 24 mostram que na de temperatura de -75 °C a borracha com 25 *phr* de cinza apresenta maior valor do módulo, atingiu 2.910 MPa; a mistura com tratamento silanizado *in situ* apresentou 2.819 MPa. O



valor atingido pela mistura sem tratamentos de acoplamento apresentou um valor de módulo de 2.330 MPa; resultado menor do que os expostos das misturas com tratamento e inferior ao valor do módulo da goma pura; que confirma o melhoramento da interação entre as partículas da cinza e a matriz da borracha natural.

Na temperatura  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2$  correspondente à temperatura de transição vítrea nos compósitos. A amostra com tratamento de silanização B, apresentou um módulo superior respeito às outras amostras com 975,8 MPa, 25 % maior do que a amostra com tratamento silano in situ com 733,8 MPa o qual foi superior com respeito a amostra sem tratamento de acoplamento o qual atingiu o valor de 123,7 MPa.

Assim, pôde-se observar na comparação dos resultados, que no processo de silanização B, apresentou maior homogeneização da mistura, melhorando significativamente os resultados obtidos da amostra sem e com o tratamento de silanização in situ. As partículas da cinza obtiveram um emaranhamento superior ao melhorar o contato com o silano, porém significativamente na interface elastômero-partículas CBC; refletindo nas propriedades de armazenamento de energia, durante a caracterização dinâmica.

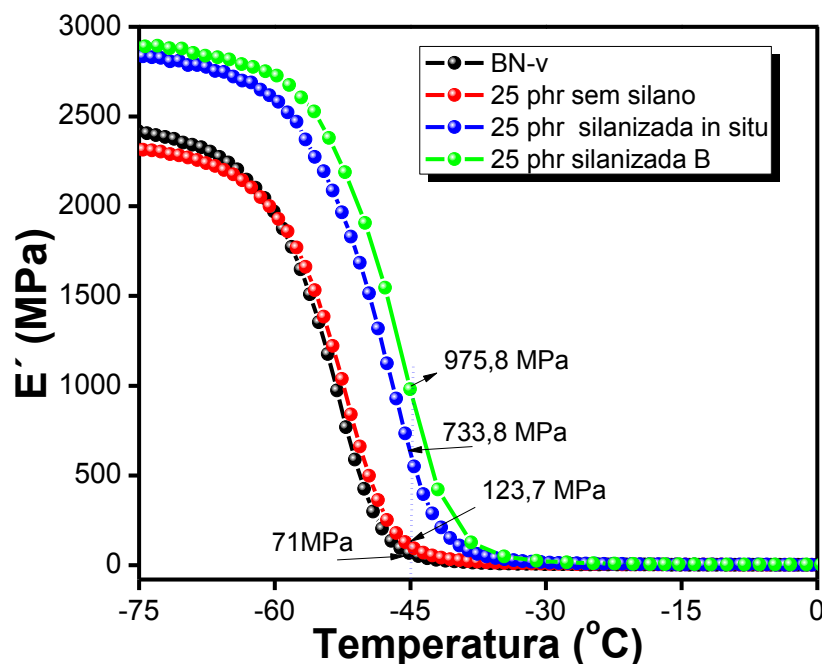


Figura 24: Módulo de armazenamento dos compósitos de BN e com 25 phr de CBC.

Fonte. O autor.

Na Figura 25, através dos valores de módulo de perda ( $E''$ ); pode-se observar nas temperaturas de  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  até  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$  que as amostras apresentaram a maior rigidez e capacidade para dissipar energia. Neste patamar as cadeias poliméricas dos compósitos misturados com a CBC silanizada têm a resposta predominante devido à melhor interação



das partículas da sílica com a fase elastomérica. Fato confirmado no Tan delta e o módulo de armazenamento  $E''$ .

Na temperatura de  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  a amostra fabricada com o processo de silanização in situ apresentou 547 MPa. A amostra com silanizado B apresentou 500 MPa e a amostra de BN-v apresentou 270 MPa junto à amostra sem silano 253 MPa.

Pode-se concluir que o agente de acoplamento tipo silano na CBC contribui significativamente, incrementando a interação com a borracha natural e a cinza de bagaço como agente de reforço nas propriedades mecânicas do material, fornecendo bons valores no módulo.

A área coberta pela curva do módulo  $E''$  é incrementada com a presença do silano na CBC, assim é aumentado o porcentagem de energia que pode ser absorvida pelo material e não é retornada na resposta elástica do mesmo. Resultados altos obtidos também nas análises de tração e deformação confirmam a otimização com os tratamentos de silanização.

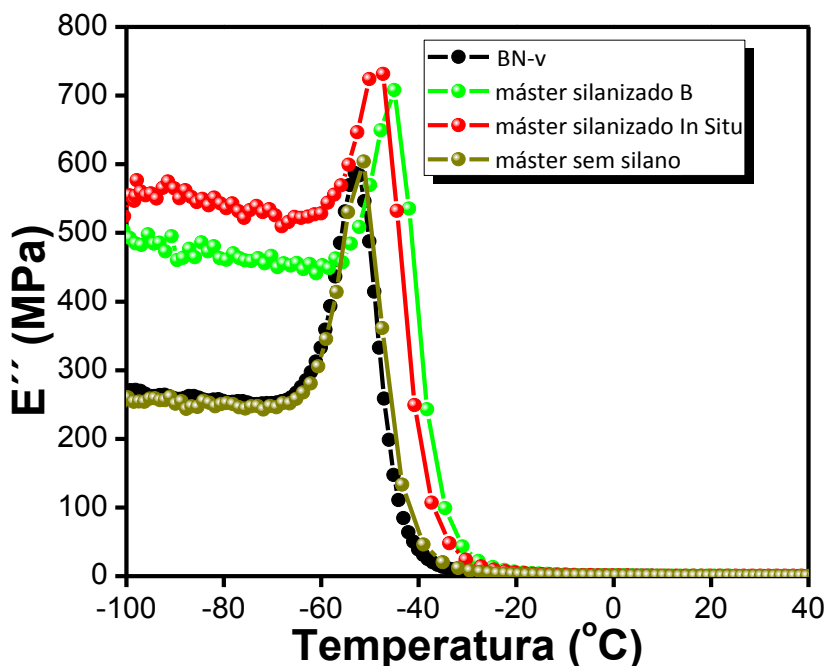


Figura 25: Curvas do módulo de perda  $E''$  dos compósitos de BN e com 25 *phr* de CBC.  
Fonte. O autor

Na Figura 26, pode-se observar uma mudança leve na temperatura de  $T_g$ , a qual é comparativamente pequena e muda a medida que a borracha melhora a interação com a CBC; para a BN foi obtida a  $T_g$  entorno aos  $-44\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ainda se apresentou um mudança até

os  $-34\text{ }^{\circ}\text{C}$  para a amostra com 25 *phr* de CBC com o processo de silanizado B; a amostra com 25 *phr* sem silano apresentou o Tg nos  $-42\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

O incremento da interação com o acoplamento observado na caracterização na mistura BN e CBC com tratamento de silanização apresentarem um comportamento menos elástico perto dos  $-37\text{ }^{\circ}\text{C}$  refletido pela redução do pico no Tan  $\delta$ ; o pico da BN foi obtido em torno dos  $-44\text{ }^{\circ}\text{C}$ . O efeito reforçante das partículas da cinza com o agente silano é mais significativo na medida em que a molhagem do silano é feita nas partículas de cinza.

O mecanismo de reforço por melhoramento na interação das partículas na borracha natural foi atribuído ao fenômeno de emaranhamento mecânico derivado do melhoramento da resposta física (interface) da adesão CBC/BN. O mecanismo foi observado nas respostas do teste de tração e estruturais obtidas durante as análises ao compósito com silanização otimizada. As interações desenvolvidas causaram o aumento na flexibilidade da cadeia e a movimentação do segmento flexível e consequentemente o aumento da Tg, com a otimização nas respostas mecânicas.

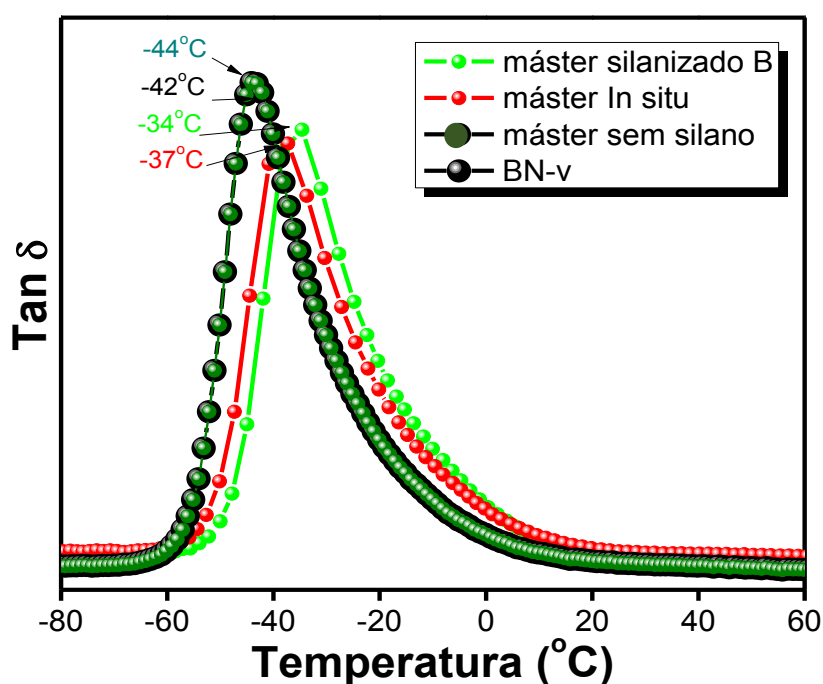


Figura 26: Curvas Tan  $\delta$  dos compósitos de BN e com 25 *phr* de CBC.  
Fonte. O autor.

Conclusões da análise DMA: nesta análise foi observado que o comportamento da CBC com tratamento de silanização B, apresentou uma maior rigidez nas cadeias poliméricas na faixa de temperatura maior ao Tg, com a qual refletiu numa maior capacidade de armazenar energia, refletida na curva do módulo de armazenamento; o

resultado foi favorecido pela otimização na interação entre adesão superficial das partículas de CBC com a BN.

O resultado do comportamento foi similar no módulo de dissipação de energia ( $E''$ ) tanto assim para a mistura com silano *in situ* como para a mistura com tratamento B, onde o resultado foi superior do que o atingido pelas amostras sem tratamento silano.

Outro fato observado foi o deslocamento na temperatura de transição vítrea, onde com a presença do silano e a otimização na interação, a temperatura foi deslocada de  $-42$  °C do master sem silano para  $-34$  °C com a CBC com tratamento otimizado; este fato corrobora que a CBC tem influência direta na resposta térmica da mistura, melhorando a resposta dinâmica mecânica da mistura em relação aos módulos  $E'$  e o módulo  $E''$ , mas, reduzindo o comportamento elástico sem prejudicar o comportamento elástico da BN.

### 5.2.5 Espectroscopia na Região de Infravermelho com Transformada de Fourier

Na Figura 27 são mostrados os gráficos A e B obtidos da espectroscopia na região de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A análise foi obtida no intervalo da faixa geral dos  $4000-500$   $\text{cm}^{-1}$  e dos  $1600$  a  $600$   $\text{cm}^{-1}$  números de onda para aprofundar nas análises; para as amostras de CBC foi feito uma pastilha com KBr.

No gráfico A são mostrados os picos característicos na absorção de intensidade entre  $1033$   $\text{cm}^{-1}$  a  $1090$   $\text{cm}^{-1}$  (assimétrica vibração de alongamento das ligações Si-O-Si, os quais são relacionados com o Si da rede Si-O-Si presente na cinza; os picos correspondentes ao quartzo foram verificados a  $796$  e  $690$   $\text{cm}^{-1}$ . Os picos  $1083$ ,  $1063$  e  $796$   $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídos à presença de matéria inorgânica presente nas cinzas, provavelmente devido ao enlace C-O com alongamento em grupos álcool ou outros grupos funcionais que contêm oxigênio<sup>[169,170]</sup>.

As bandas obtidas dos compósitos de CBC/BN com a presença do agente silano TESPT (Bis[3-(triethoxysilyl) propyl] tetrasulfano) foram apresentadas na imagem B da Figura 27. As atribuições correspondentes às principais bandas são: os primeiros picos em torno à banda  $780$   $\text{cm}^{-1}$  podem ser assignados à banda da vibração possivelmente ao enlace Si-O presente na CBC; o correspondente a BN na região de vibração estreita da sílica entre  $1350$  e  $1450$   $\text{cm}^{-1}$ ; observa-se um estiramento da ligação C = C na região de  $840$   $\text{cm}^{-1}$  esta banda é atribuída à flexão da ligação C-H típica do encadeamento cis-1,4 poli-isopreno<sup>[171]</sup>.

Na região entre 950–1510  $\text{cm}^{-1}$  ocorrem vibrações de balanço do grupo  $\text{CH}_3$ , outro pico encontrado entorno a 1540  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído geralmente à presença de impurezas na borracha natural ( $\text{COO}^-$  para proteínas e aminoácidos), ou as vibrações do tipo estiramento axial da ligação  $\text{C}=\text{C}$ ; o pico encontrado do 2852  $\text{cm}^{-1}$  corresponde possivelmente ao banda de estiramento da ligação  $\text{C-H}$  do carbono.

As bandas presentes entre 2730 – 3040  $\text{cm}^{-1}$  são características dos grupos funcionais da borracha natural, sendo que a banda centrada em 2850  $\text{cm}^{-1}$  refere-se respectivamente às vibrações simétricas  $\text{C-H}$  no  $\text{CH}_2$  e vibrações assimétricas  $\text{C-H}$  no  $\text{CH}_3$  e estiramento  $=\text{CH}$  [172]. Foi observado um pico próximo a 2360  $\text{cm}^{-1}$  que é atribuído à liberação do  $\text{CO}_2$  durante a análise.

No gráfico B, é observado o espectro que corresponde ao composto silanizado *in situ*, tem a vibração do metileno  $\text{CH}_2$  a qual foi observada na banda 1538  $\text{cm}^{-1}$ . Foi observada a banda correspondente a ligação característica  $\text{O-Si-O}$  a 974  $\text{cm}^{-1}$  na mistura sem silano.

No espectro do silano foi observada a banda do grupos funcionais ( $\text{Si-H}_4$ ) da ligação  $\text{Si-OH}$  em 780  $\text{cm}^{-1}$ . Observa-se no espectro apresentado para a análise da mistura com silanizado B, que a banda 1083  $\text{cm}^{-1}$  corresponde aos enlaces  $\text{C-O}$ ; além disso, foram observados os picos característicos da CBC nas intensidade 1033  $\text{cm}^{-1}$  a 1090  $\text{cm}^{-1}$  relacionados com o Si da rede  $\text{Si-O-Si}$  presente na CBC, junto com os picos correspondentes ao quartzo verificados entre 796 e 690  $\text{cm}^{-1}$ .

São observados picos do  $\text{Si-OH}$  na bandas 834 e 974  $\text{cm}^{-1}$  os quais são relacionados ao siloxano  $\text{Si-O-Si}$  1150  $\text{cm}^{-1}$  que estão presentes na mistura obtida com o processo de silanizado B. Foi observada a redução significativa do grupo  $\text{OH}$  na banda 3400  $\text{cm}^{-1}$  na amostra com partículas silanizadas com o processo B, sendo originada pela hidrofobicidade das partículas na amostra que foram cobertas e interagiram com o silano. Com este resultado e as análises de tensão e deformação melhorados é possível concluir que houve formação de ancoras de silano com a sílica com o resultado previsto na literatura, as bandas representativas estão consignadas na Tabela 11.

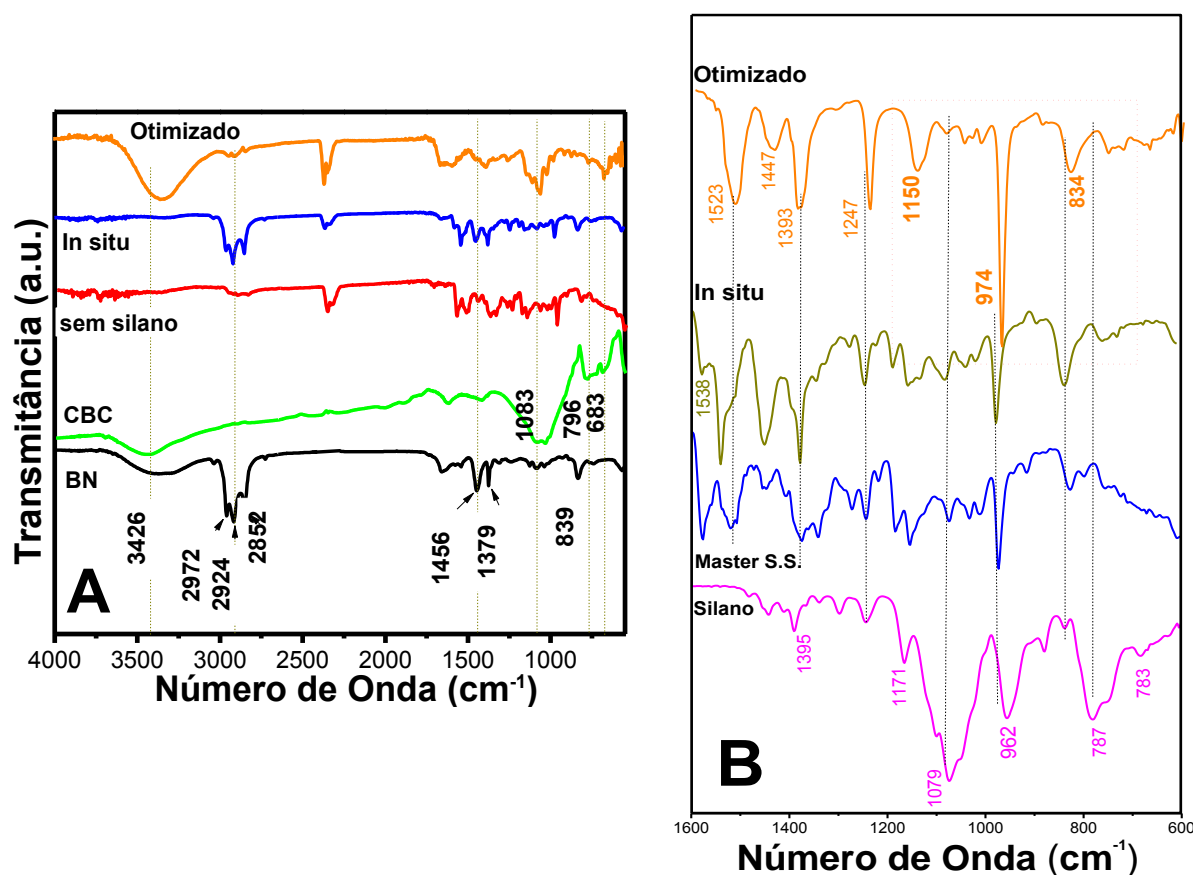


Figura 27: Espectros obtidos dos diferentes tratamentos de silanização da mistura de Borracha natural e Cinza de Bagaço da cana.

Fonte. O autor.

Tabela 11: Bandas características observadas nos corpos de prova.

Espectroscopia FT-IR modo ATR		
Material	Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupo
NR	832	Dobramento do dobre enlace do isopreno
	1680	Grupos funcionais presentes no cis-1,4-poli-isopreno.
NR	1448	C=C
	2850, 2917	Vibração do metileno CH <sub>2</sub>
	3401	Bandas de absorção do características da BN, Vibração relacionada no estreitamento CH.
		Grupos Hidroxila (OH), agua absorbida e aos grupos OH superficiais nas amostras.
CBC	800- 1066	Vibração Si e Si-O
	950	Si-OH
	1110-1190	Si-O-Si
Tespt	738-935	Silano Si-OH
	1077-1174	Siloxano Si-O-Si
	1455;	Grupos funcionais silano (Si-H <sub>4</sub> )
	2800 até 2900	

Devido ao uso do silano pode-se sugerir de uma boa interação química entre a superfície silanizada das partículas de CBC e a BN a qual apresentou o melhoramento observado nas análises mecânicas e dinâmico-mecânicas através das técnicas DMA e tração-deformação, assim foi comprovado que possivelmente houve formação de ancoras de silano com a sílica com o resultado previsto na literatura.

Assim, o processo para obter o master (BN/CBC) foi determinado pelo processamento de silanização B, sendo o tratamento com melhores propriedades para a aplicação da CBC, e seguir para o processo de mistura com o PEBD. Pode-se assegurar através desta análise que, a cinza de bagaço da cana tem o potencial para ser utilizada na indústria da borracha natural e possivelmente na indústria dos termo-elastômeros; desta forma será possível propor um elastômero termoplástico altamente reutilizável com baixo desperdício e com propriedades físico mecânicas ótimas para a indústria.

## **6 RESULTADOS E DISCUSSÃO ETAPA II**

O objetivo principal desta etapa é identificar a mistura com o melhor comportamento físico mecânico sem agentes de vulcanização, para logo comparar as propriedades com a mistura com agentes de cura. Ao final classificar os compósitos obtidos e direcionar os resultados para aplicações industriais.

### **6.1 Obtenção de Compósitos de PEBD -Master sem Agentes de Vulcanização.**

Lembrando da introdução, nesta etapa da pesquisa foi realizado o estudo de compatibilização entre o master (BN/CBC) e o PEBD. O master preparado para todas as misturas contém 11,25 g de CBC equivalentes a 25 % da massa total de 45 g por amostra. A massa corresponde à capacidade total da câmara de mistura no reômetro de torque tipo Haake utilizado nesta etapa da pesquisa.

Visando identificar o melhor sistema de compatibilização para obter o compósito com boas propriedades para aplicação na indústria, foram comparados quatro sistemas de acoplamento mencionados abaixo:

- A) misturas de (PEBD/master) sem sistemas de acoplagem;
- B) misturas (PEBD/master silanizado);
- C) misturas (PEBD/master) com 2,5 (%m) PE-g-AM;
- D) misturas (PEBD /master silanizado) com o PE-g-AM.

Para a produção das amostras foi utilizado o reômetro em uma temperatura de 160 °C e uma velocidade mistura de 80 rpm, com posterior processo de compressão a 150 °C por 10 minutos. Posteriormente realizou-se a caracterização mecânica, química e morfológica para comparar as diferentes formulações de compatibilização dos materiais e suas respostas nos diferentes testes, refletidos para a resposta física e mecânica.

#### **6.1.1 Processabilidade dos compósitos termoplásticos**

Durante a fabricação dos compósitos feitos com polímeros é favorável para o processamento conhecer suas propriedades reológicas, tais como: a temperatura, a pressão e a vazão. Assim como as propriedades estruturais e em posse deste conhecimento pode-se traçar rotas e direcionar estes materiais para o produto final. Foram obtidos os resultados de torque aplicando alta temperatura e tempo nas misturas empregadas para a produção dos compósitos termoplásticos.

Nas Figuras 28 até 31 são mostradas as curvas do comportamento do torque em relação ao tempo, das amostras de (PEBD /BN) em porcentagens de massa (%m) 90/10; 70/30 e 50/50 com 25 % de CBC. Para todas as amostras, o primeiro pico corresponde à adição do PEBD durante o primeiro minuto do processo, a elevação dos valores de torque são originados pelo início do processo de fusão do material.

Durante o início do segundo minuto foi adicionado o polietileno grafitizado sem mostrar mudanças no torque, no terceiro minuto é observado o amolecimento e desemaranhamento das cadeias como resultado do movimento dos rotores e a temperatura do processo. O pico negativo corresponde à adição do master, neste momento é evidenciada a fusão do material com a queda do torque.

Com o acréscimo do torque na etapa final do processamento e a maior resistência ao movimento dos rotores indica que estão acontecendo reações de reticulação com aumento na massa molar e viscosidade <sup>[173]</sup>. Na Figura 28, são apresentadas as curvas do torque das misturas (PEBD/master-silanizado) -PE-g-AM.

Após 4 minutos de mistura se apresenta a nivelção final do torque aos 13 Nm para a mistura 90/10 (%m); o torque não apresenta tendência a queda para as amostras com 70/30 e 50/50 respectivamente. Assim é observado o menor gasto energético indicando a plena fusão do PEBD, sendo um indicativo de baixa interação e emaranhamento entre as cadeias de BN com a CBC na cadeia do PEBD dentro do processamento.

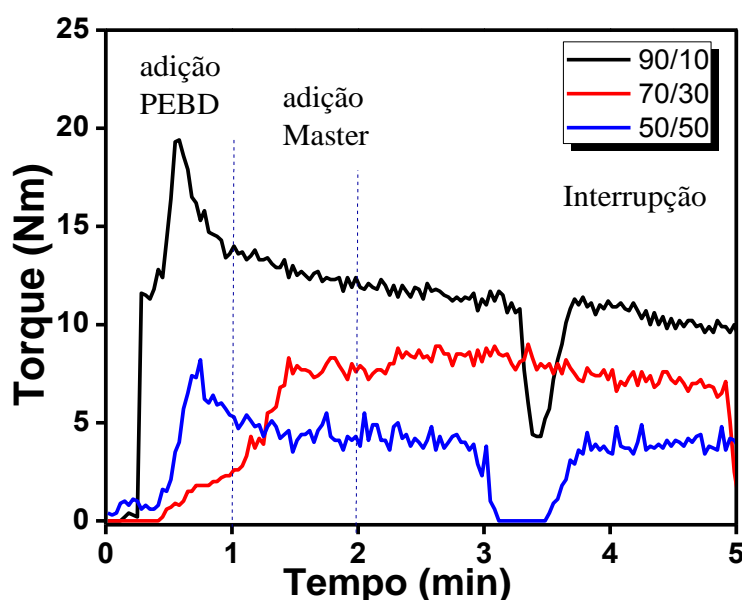


Figura 28: Curvas de reometria Haake das misturas (PEBD /master silanizado) -PE-g-AM.  
Fonte. O autor.



Na Figura 29 pode-se observar o resultado da mistura entre (PEBD /master) e PE-g-AM. O torque atingiu os 16 Nm para a mistura 90/10 (%m) e 9 Nm para as amostras com 70/30 e 50/50. Foi finalizado o torque aos 13 Nm para a mistura 90/10 (%m) em 7 Nm para as amostras com 70/30 e 50/50, indicando a alta movimentação das cadeias poliméricas obtidas do processo de amolecimento e alta temperatura do processo.

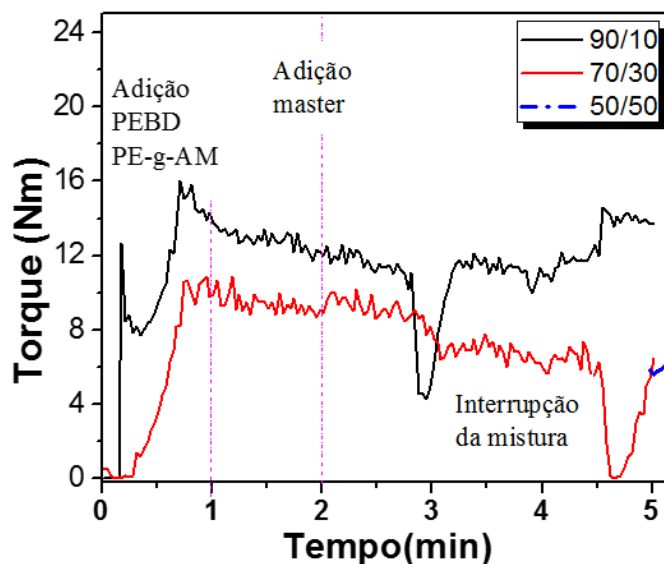


Figura 29: Curvas de reometria Haake das misturas (PEBD /master) -PE-g-AM.  
Fonte. O autor.

Na Figura 30 têm-se as curvas do comportamento reológico das misturas (PEBD/master) sem agentes para compatibilização e na Figura 31 as misturas (PEBD/master silanizado).

Foi obtido o torque mais alto das análises na amostra 90/10 (%m) com 21 Nm devido ao alto requerimento de energia do equipamento para desemaranhar e cisalhar as cadeias do PEBD antes de ser misturado com o master, que no momento da mistura caiu para 11 Nm aproximadamente; este resultado foi obtido pela quantidade de polietileno na mistura a qual direcionou o comportamento do torque no equipamento.

Posteriormente foi apresentado o equilíbrio no comportamento do torque com 13 Nm para a mistura 90/10 (%m) até a interrupção do processo. Para as massa 70/30 e 50/50 o comportamento foi similar, atingindo os 8 Nm até a interrupção da mistura.

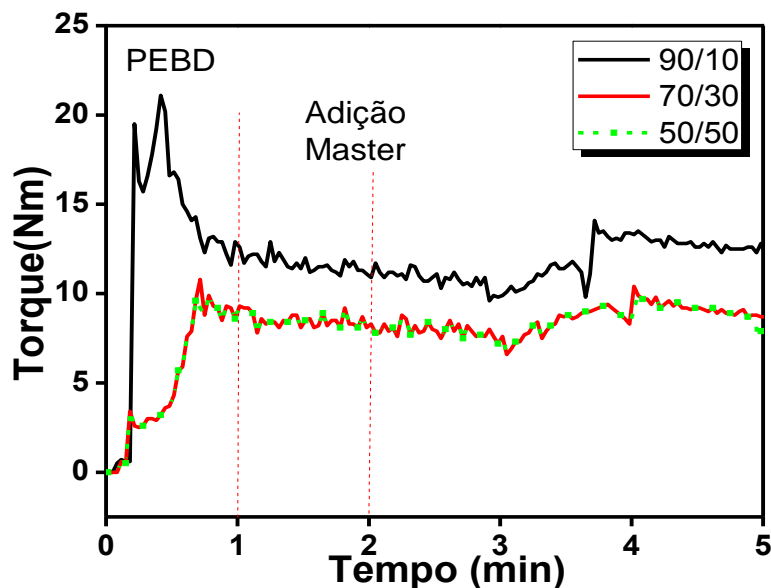


Figura 30: Curvas de reometria Haake das misturas (PEBD/master).  
Fonte. O autor.

A Figura 31 apresenta as curvas obtidas do torque para a mistura PEBD/master silanizado. Foi observado o aumento do torque na mistura 90/10 (%m) até os 10 Nm na etapa final da mistura.

Aos três minutos foi apresentado um aumento do torque até atingir os 13 Nm, este aumento se deve a que estão acontecendo reações de reticulação com aumento na viscosidade até a interrupção da mistura aos 5 minutos.

O fenômeno não foi visualizado nas amostras anteriores. Para as amostras com 70/30 e 50/50 o torque iniciou o acréscimo após do primeiro minuto de mistura.

Foi mantido o equilíbrio do torque até a interrupção da mistura atingindo os 8 Nm, produto da boa interação dos constituintes originado do bom emaranhamento das cadeias da BN e do PEBD em presença das partículas de CBC silanizadas. A interação foi confirmada com os testes de resistência a tração e módulo de elasticidade obtidos.

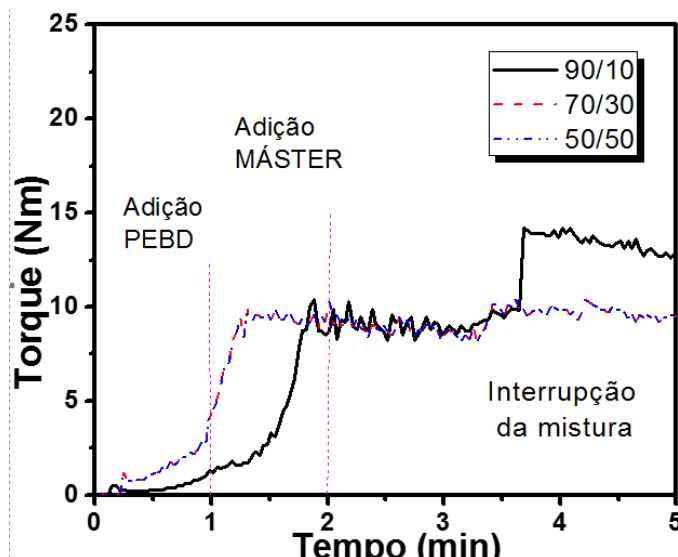


Figura 31: Curvas obtidas da reometria no Haake, das misturas (PEBD/master silanizado).  
Fonte. O autor.

**Conclusões.** Pode-se concluir que a presença do agente de acoplamento silano reagiu com os constituintes para facilitar a interação interfacial, obtendo-se como resultado, um menor requerimento de energia para produção das misturas. O torque apresentou um patamar equilibrado ainda no momento da inclusão na câmara de mistura para as amostras com 70/30 e 50/50 e um incremento no torque para as amostras com 90/10 que favoreceu as propriedades mecânicas como resultado da possível otimização no processo.

### 6.1.2 Ensaio de resistência à tração

Os compostos analisados nesta etapa foram desenvolvidos sem um processo de reticulação; foi observado que apresentaram propriedades que poderiam ter muitas aplicações na indústria. Na Figura 32 é mostrada a forma das amostras para o teste de tração e deformação seguindo a norma ASTM D 412. Pode-se observar nas Figuras 33 até 37 os diferentes comportamentos obtidos pela análise de tração versus deformação das misturas.



Figura 32: Corpos de prova para análise de tensão e deformação norma ASTM D 412.  
Fonte. O autor.

Na Figura 33 podem-se observar o resultados das curvas de resistência à tração e deformação das misturas feitas com PEBD /BN sem CBC e sem agentes de vulcanização.

As porcentagens da massa nas amostras foram 90/10; 70/30 e 50/50 (%m). Estas amostras foram feitas com o objetivo de ter um ponto de início para observar as diferenças com as misturas com cinza e com os diferentes sistemas de mistura explorados.

A resposta da resistência à tração mais alta foi para a amostra 90/10 onde a curva apresentou um comportamento característico dos termoplásticos, com uma região da zona elástica linear atingindo quase os 8 MPa até chegar ao limite de ruptura e romper com 40 (%m) de alongamento.

O comportamento do PEBD foi similar até atingir o limite de escoamento ao final do comportamento linear nos 4 MPa, a amostra apresentou uma deformação superior dentre as amostras em análise até quase 80 % de deformação acima da amostra com a porcentagem de 50/50 (%m) que apresentou só 27 % de alongamento.

Pode-se concluir, que a resistência à tração e comportamento de alongação até a ruptura do PEBD utilizado apresentou comportamento esperado, mas com a adição da BN em 30 e 50 % da massa total da mistura perdeu-se capacidade elástica, devido ao baixo nível de adesão e emaranhamento entre as cadeias amorfas da BN e o PEBD; fato originado pela falta de um terceiro elemento que permita a criação de sítios de ligação que ajudem ao emaranhamento das cadeias na mistura.

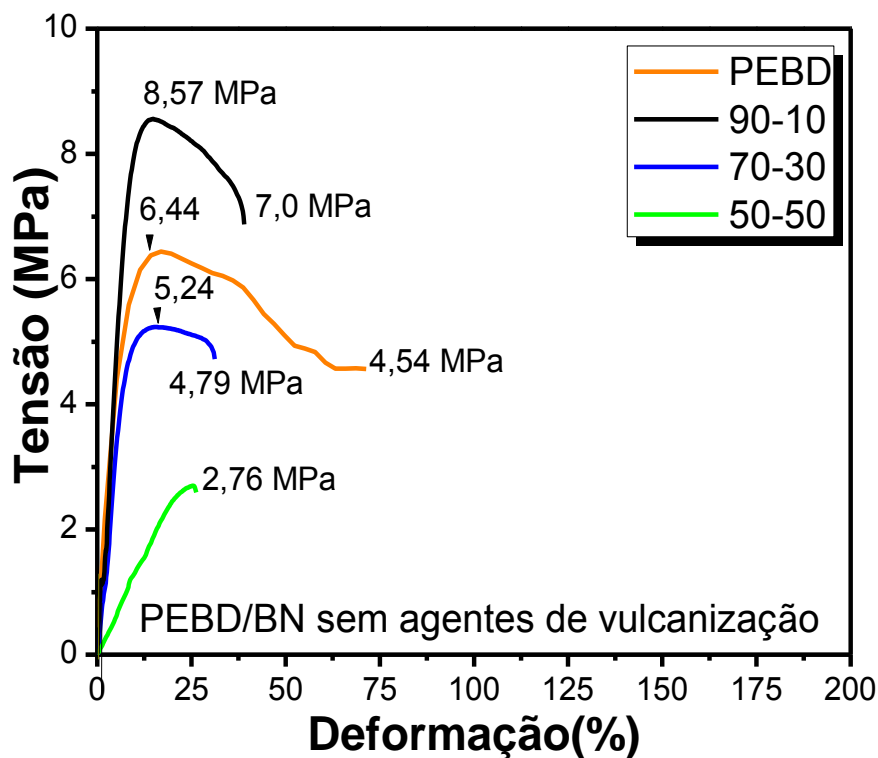


Figura 33: Curvas de tensão e deformação das misturas PEBD /BN sem agentes de vulcanização.  
Fonte. O autor.

Na Figura 34 são apresentadas as curvas resultantes das misturas (PEBD/master silanizado)-PE-g-AM. Pode ser observado que as curvas para as amostras com 90/10 e 70/30 (%m) em proporção de massa apresentaram o melhor comportamento à deformação e frente a tração até ruptura, apresentaram 23 % de alongação sobre o comprimento inicial do corpo de prova junto com 7,91 e 5,19 MPa de resistência a tração, respectivamente, estes resultados foram seguidos pela amostra 50/50 com uma alongação até a ruptura de 19 % e de 1,8 MPa de resistência à tração.

Finalmente foi possível observar que a adição da CBC na mistura não forneceu aumento às amostras, e a redução na capacidade mecânica foi mínima comparada com as amostras sem CBC. Fato acontecido pela baixa interação interfacial entre as partículas da CBC e os polímeros na mistura.

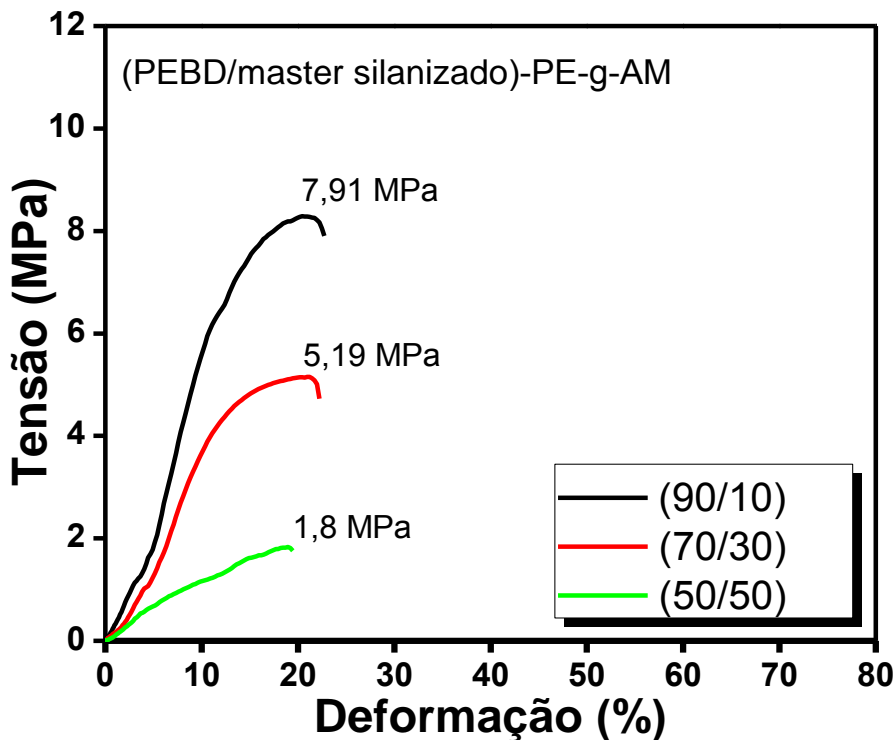


Figura 34: Curvas de tensão e deformação do PEBD/(master silanizado) -PE-g-AM.  
Fonte. O autor.

O sistema PEBD/(master\_silanizado)-PE-g-AM, 90-10 (%m) teve um comportamento superior dentre as amostras determinado pelo alto porcentagem de polietileno na mistura. O comportamento limitado de alongação foi característico de uma blenda polimérica.

Na Figura 35, são apresentadas as curvas resultantes das misturas (PEBD/master sem silano)-PE-g-AM. Pode ser observado que as curvas para as amostras com 90/10 e 50/50 (%m) apresentaram o melhor comportamento à deformação e frente a tração até ruptura, foram apresentados 28 % e 23 % de alongação sobre o comprimento inicial do corpo de prova junto com 7,55 e 2,63 MPa de resistência a tração respectivamente. Os resultados obtidos da porcentagem 70/30 (%m) na alongação até a ruptura foi de 17 % e de 5,96 MPa de resistência a tração, foi apresentado um aumento no comportamento à tensão comparada com a amostra sem CBC e ao mesmo PEBD. Fato originado pela melhor distribuição de cargas entre a CBC e o composto de PEBD /BN.

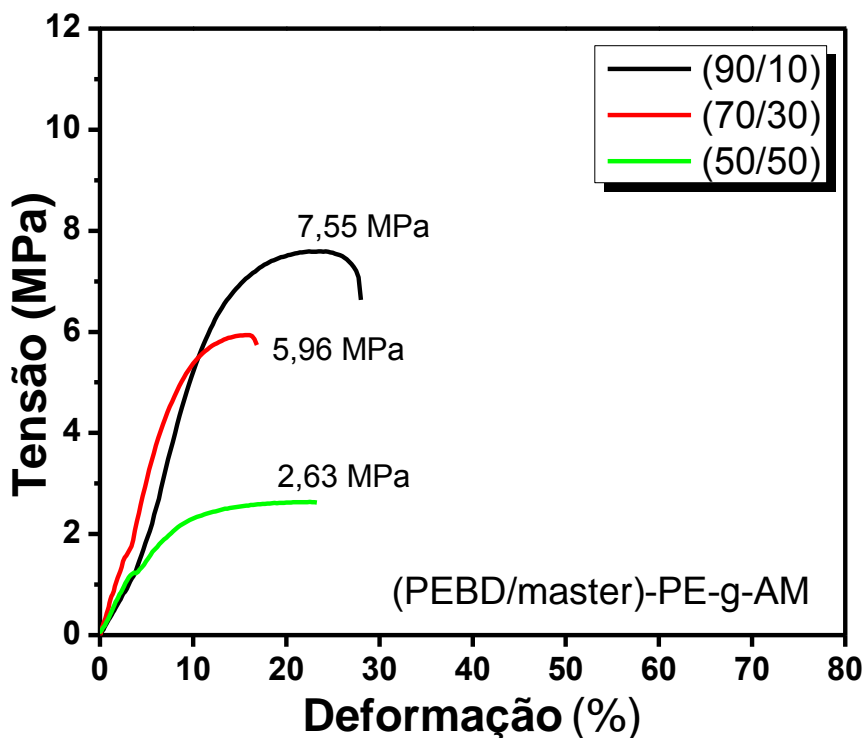


Figura 35: Curvas de tensão e deformação do PEBD / (master)-PE-g-AM.  
Fonte. O autor.

Pode-se observar o comportamento com menos rigidez quando comparado com as amostras puras mostradas na Figura 33. A Figura 36 apresenta as curvas resultantes das misturas sem agente de compatibilização (PEBD /master), pode-se observar que as curvas para as amostras com 70/30 (%m) apresentaram o melhor comportamento à deformação, na tração até ruptura foi obtida uma elongação de 57 % sobre o comprimento inicial do corpo de prova, que apresentou uma resistência a tração de 5,40 MPa.

As curvas obtidas das amostras com 50/50 (%m) apresentaram uma elongação de 38 % sobre o comprimento inicial do corpo de prova e uma resistência a tração de 2,37 MPa; o resultado para a amostra com 90/10 (%m) da elongação foi de 32% e uma resistência de 7,38 MPa.

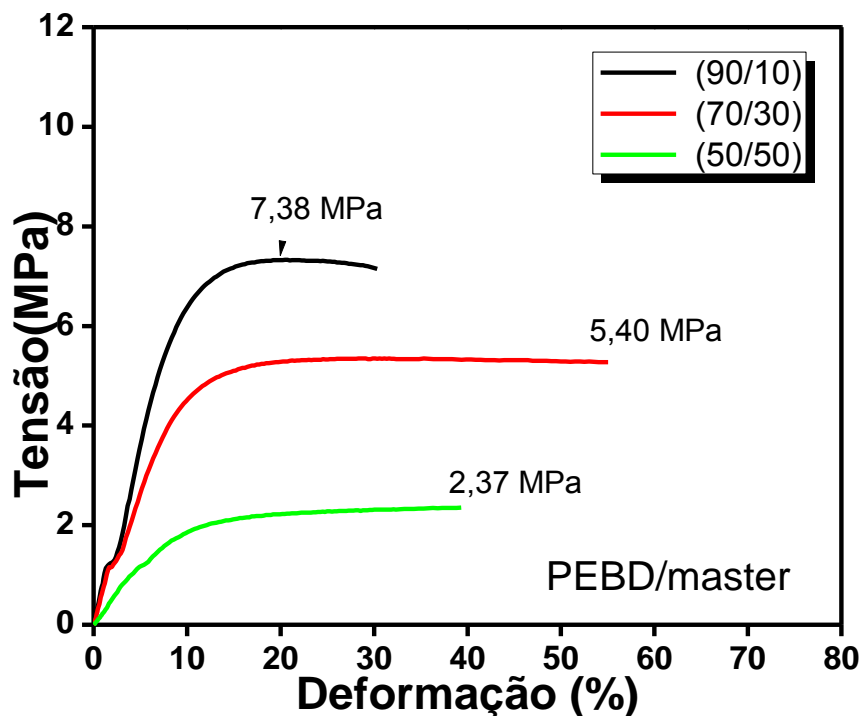


Figura 36: Curvas de Tensão deformação do PEBD / master.  
Fonte. O autor.

Dos resultados do cálculo do módulo de elasticidade obtidos das análises pode-se constatar que o maior valor do módulo obtido foi de 87,3 MPa para a proporção em massa de 90/10. O segundo resultado mais elevado de módulo com 66,3 MPa para a proporção em massa de 70/30; e o terceiro resultado foi para a proporção em massa de 50/50 com 23,9 MPa. Assim foi possível comprovar que a predominância para as respostas é diretamente proporcional a porcentagem de PEBD nas amostras.

São apresentadas as curvas resultantes das misturas com o agente de compatibilização (PEBD/master silanizado) na Figura 37. Pode-se observar que as curvas para as amostras com 70/30 em proporção de massa apresentaram o melhor comportamento à deformação e frente a tração com uma elongação de 67 % sobre o comprimento inicial e uma resistência a tração de 5,36 MPa.

Nas amostras com 90/10 em proporção de massa apresentaram um comportamento à deformação com uma elongação de 28 % sobre o comprimento inicial do corpo de prova e uma resistência a tração de 7,1 MPa.

O resultado para a amostra com 50/50 (%m) na elongação foi de 22 % de estiramento junto a uma resistência de 2,54 MPa, esse fato ocorre pela baixa adesão interfacial obtida



com a aplicação do agente silano no master. Por enquanto as amostras com a proporção 70/30 (%m) apresentaram bons resultados na elongação, obtidos da boa adesão interfacial dos materiais misturados, refletido na resistência a tração e deformação sem agentes de vulcanização.

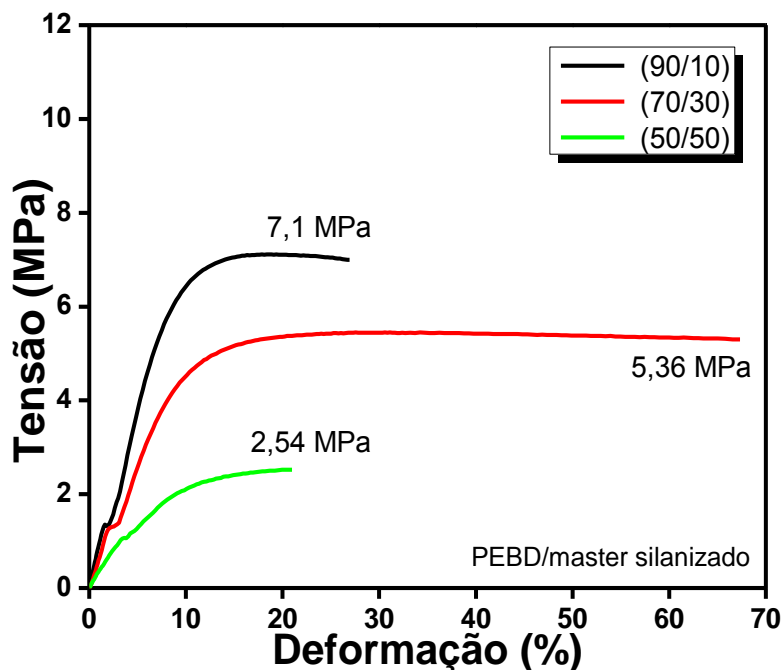


Figura 37: Curvas de tensão e deformação das misturas do PEBD / (master silanizado).  
Fonte. O autor.

Pode-se concluir das análises da mistura PEBD / (master silanizado), que o maior valor obtido pelo módulo de elasticidade foi de 90 MPa para a amostra 90/10 (%m); o segundo maior resultado de módulo com 72,1 MPa para a amostra 70/30; deixando a amostra 50/50 com 35 MPa. Assim foi comprovada que as respostas estão diretamente proporcionais ao volume de PEBD nas amostras, estes resultados foram superiores dos materiais sem agente de acoplagem.

Quanto ao correspondente ao módulo de elasticidade obtido das amostras com a proporção em massa de 70/30 pode-se concluir que o maior resultado obtido foi de 71,6 MPa para a mistura PEBD/master silanizado mostrado na Figura 37.

O segundo maior resultado do módulo foi 66,3 MPa obtido pela amostra PEBD/master 70/30 sem adição de sistemas compatibilizantes. O terceiro melhor resultado foi obtido pelo compósito (PEBD/master)-PE-g-AM que obteve um módulo de 52 MPa. Na Tabela 12 se apresentam as respostas do comportamento dos compósitos a fim de facilitar a comparação dos resultados.

Tabela 12: Resultados da análise de tensão e deformação.

MISTURA	Proporção (%m)	Tensão de ruptura (MPa)	Elongação de Ruptura (%)	Módulo E (MPa)
PEBD	----	4,54	72	106
PEBD-BN	90/10	8,57	39	136
	70/30	5,24	32	68
	50/50	2,76	26	1
A) PEBD/(master silanizado) -PE-g-MA	90/10	7,91	22	34
	70/30	5,19	22	12
	50/50	1,8	19	6
B) PEBD/(master) PE-g-MA	90/10	7,55	27	34
	70/30	5,96	16	52
	50/50	2,63	23	26
C) PEBD/(master)	90/10	7,38	28	87
	70/30	5,40	55	66
	50/50	2,37	23	24
D) PEBD/master silanizado	90/10	7,1	27	<b>90</b>
	70/30	5,36	68	<b>72</b>
	50/50	2,54	21	<b>35</b>

**Conclusões.** O compósito de PEBD/master silanizado obtém a fase mais estável das misturas, resultando nas propriedades mecânicas mais homogêneas, onde foi possível observar a melhora nos resultados de tração e deformação nas amostras 70/30 sem agentes de vulcanização e com 25 % de CBC sobre o comportamento das amostras base de PEBD/BN, confirmando o aporte das partículas na mistura.

O resultado obtido pela amostra PEBD/(master) mostrou uma elongação de 55 %, com que pode-se concluir também que o sistema de compatibilização de PE-g-AM não tem representatividade nos resultados de comportamento elástico, mas apresentou o segundo maior resultado no módulo obtido entre as amostras mostradas na Tabela 12. O comportamento das misturas com o polímero grafitizado PE-g-AM foi mais elástico do que plástico comparado com as curvas obtidas das misturas sem a presença deste componente.

Até esta etapa da pesquisa foi possível observar os resultados fundamentais da cinza de bagaço da cana como material de reforço na indústria dos elastômeros termoplásticos,

evoluindo a partir do desempenho com a borracha natural com a qual se obteve o master para a elaboração do elastômero termoplástico.

### 6.1.3 Dureza Shore A

A dureza dos compósitos foi influenciada pela quantidade de PEBD nas amostras, relacionada também com a rigidez causada pelas partículas de CBC presentes na cadeia polimérica, a qual contribui significativamente para a resposta mecânica da blenda. Verifica-se na Tabela 13 que os compósitos com 90 (%m) do PEBD e 10 (%m) do master apresentaram os maiores valores de dureza Shore A.

**Conclusões.** O aumento na dureza mais significativo entre as amostras processadas foi no master silanizado, que foi obtido da boa interação BN-CBC. A mistura PEBD/(master silanizado)-PE-g-AM apresentou resultados similares do estudo da dureza na porcentagem 70/30. Já na porcentagem 90/10 foi superior em dureza comparado com as outras misturas estudadas. O resultado foi originado pela maior interação interfacial entre as partículas de CBC presentes no master, possivelmente a presença do TESPT favoreceu a formação das pontes de ancoramento entre os materiais.

Tabela 13: Dureza Shore A

Misturas	Dureza Shore A		
	90/10	70/30	50/50
Porcentagem em massa (%m).			
A) PEBD/(master-silanizado) - PE-g-AM	97	86	68
B) PEBD/(master) -PE-g-AM	86	88	80
C) PEBD/(master)	92	92	82
D) PEBD /(master-Silanizado)	94	89	86

De acordo com informações prestadas pela Grupo APIPLAST Pessin©, que fabrica e fornece elastômeros termoplásticos para indústria em geral, como por exemplo utensílios do banheiro tipo TPO Compounds APIGO P BIO PM 120®, a dureza Shore A pode variar entre 50 até 90 e resistência a tração de 6,3 MPa; dependendo da aplicação na qual os materiais são 100% reprocessáveis <sup>[174]</sup>. Pode-se concluir que o material desenvolvido até

esta etapa é atrativo industrialmente para produtos que não precisem de altas solicitações mecânicas, acima de 5 MPa, entre estes, produtos para uso no lar.

#### 6.1.4 Calorimetria Diferencial de Varredura

Neste item serão mostradas as curvas para os materiais puros e os compósitos obtidos. De acordo com os resultados apresentados na Figura 40, verifica-se que a transição vítrea da borracha natural ocorre na temperatura de  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sendo observado na literatura estudada na fundamentação, se tem valores similares de  $T_g$ . A curva obtida para a CBC mantém o caráter linear devido a quantidade de sílica presente na amostra que apresentou o comportamento esperado até  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  obtido como resposta da CBC que tem resistência a altas temperaturas.

Para o PEBD é registrada uma transição de primeira ordem em  $115\text{ }^{\circ}\text{C}$  junto com o PE-g-AM decorrentes da fusão do material, fato que corrobora com os valores obtidos durante as análises de reometria na etapa inicial do estudo. A largura do pico observada faz referência a transição a qual está ligada à larga distribuição de sua massa molar devido as ramificações e pela distribuição e variação dos tamanhos dos cristais <sup>[175]</sup>.

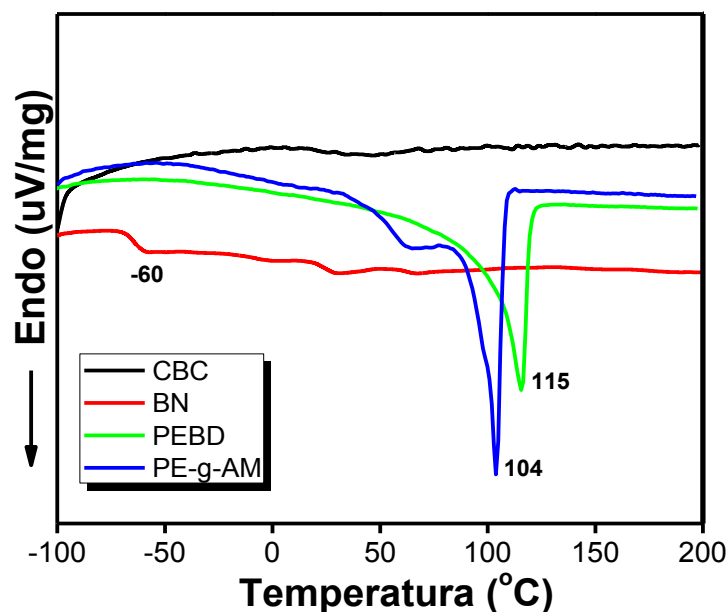


Figura 38: Curvas obtidas do análise DSC, dos materiais antes do processo de mistura.  
Fonte. O autor.

Nas Figura 39 a 42 são apresentadas as curvas de DSC das proporções de massa 90/10, 70/30 e 50/50 (%m) dos diferentes sistemas de compatibilização em estudo. Observa-se nas curvas de DSC das misturas que o desnível da linha de base característica da transição vítrea da BN diminui com o aumento de PEBD na mistura. Este comportamento corrobora com os resultados de ensaio de resistência à tração, onde se

constatou que o polímero em maior proporção atua como fase contínua nas amostras, prevalecendo suas propriedades no novo material.

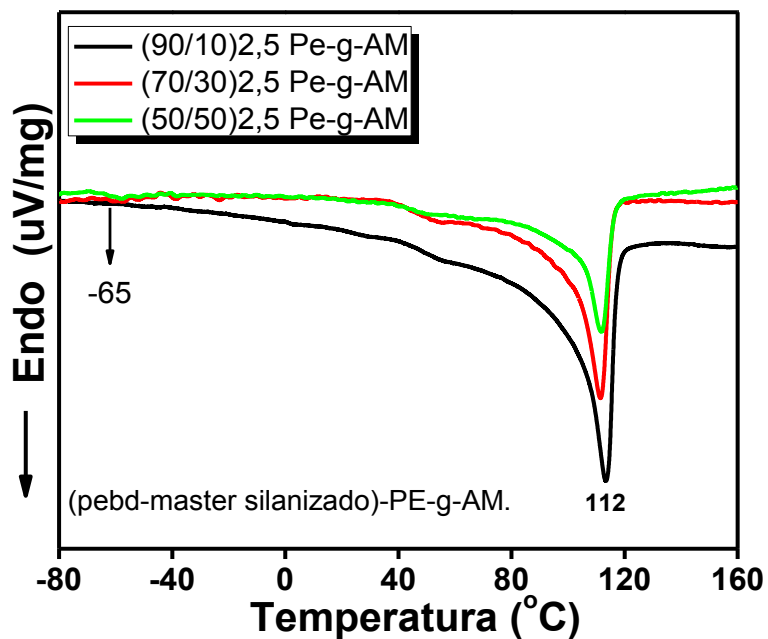


Figura 39: Curvas DSC das misturas (PEBD/master silanizado)-PE-g-AM.  
Fonte. O autor.

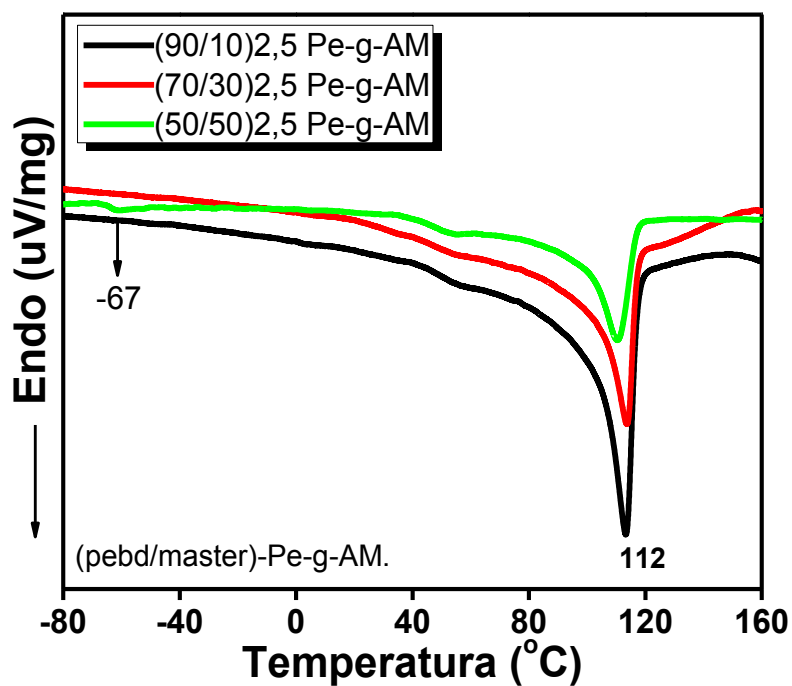


Figura 40: Curvas DSC das misturas (PEBD/master)-PE-g-AM.  
Fonte. O autor.

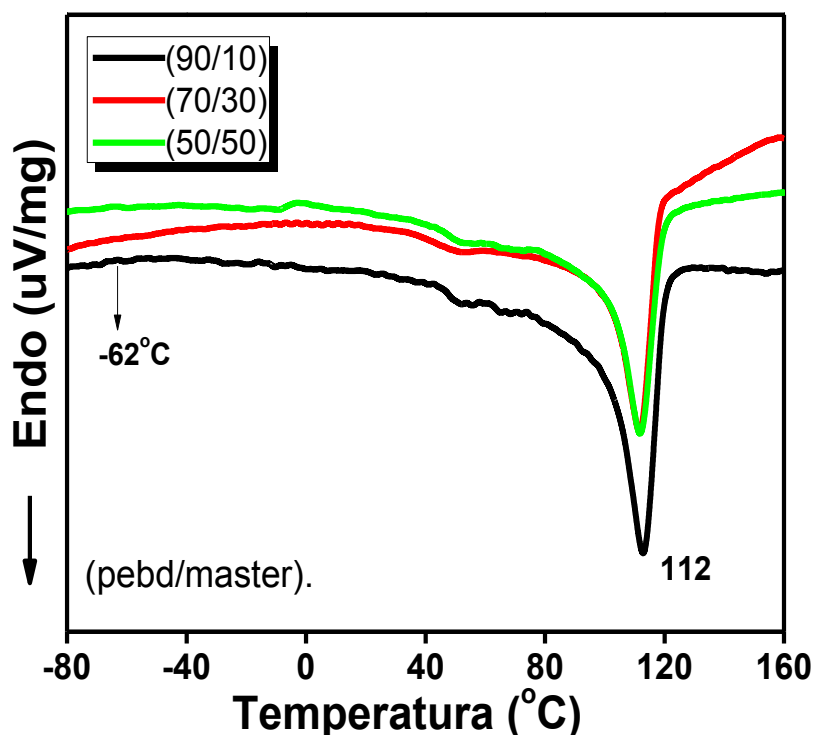


Figura 41: Curvas DSC das misturas (PEBD /master).  
Fonte. O autor.

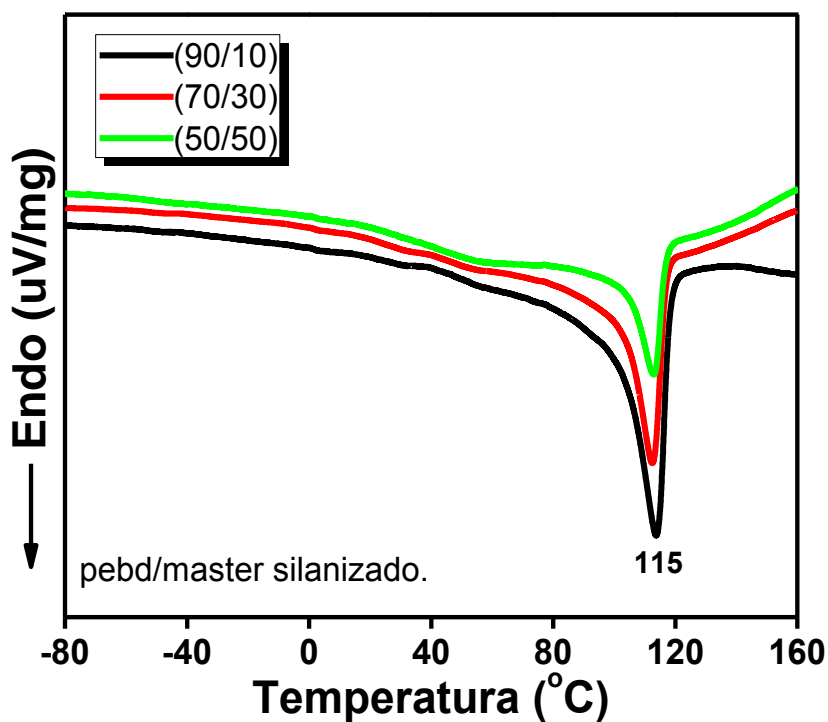


Figura 42: Curvas DSC das misturas PEBD/master silanizado.  
Fonte. O autor.

Como foi observado nas figuras obtidas do DSC, as transições da BN e do PEBD foram mantidas e estão presentes em todas as misturas. Todas as transições térmicas do

material são mantidas ao longo do estudo. Por meio dos valores obtidos pela técnica de DSC foram calculados os valores de cristalinidade do PEBD utilizado e das misturas produzidas com a porcentagem em massa 70 % (PEBD)- 30 % (master), devido a que estas amostras apresentaram valores predominantes de resistência à tensão e deformação, entre as análises feitas.

Para o cálculo da cristalinidade ( $X_c$ ) foi considerado o valor da entalpia de fusão do polietileno com a cristalinidade obtida da literatura neste caso 290 J/g [176]. Os valores de entalpia das amostras foram obtidos das curvas de DSC das mesmas, sendo a determinação do valor feita por meio do software Proteus®. O cálculo da cristalinidade ( $X_c$ ) para o PEBD foi realizado utilizando-se a Equação (01).

$$X_c = \frac{(\Delta H_m)}{(\Delta H_{mc})} \times 100 \quad (01)$$

$$X_c = \frac{(\Delta H_m)}{(\%mp)(\Delta H_{mc})} \times 100 \quad (02)$$

Para os compósitos foi utilizada a equação 02. Onde  $\Delta H_m$  e  $\Delta H_{mc}$  são respectivamente, os valores de entalpia de fusão da amostra e entalpia do PEBD totalmente cristalino, ( $\%mp$ ) é o valor da proporção do material semicristalino presente no compósito. O cálculo da cristalinidade foi feito utilizando a equação 01, onde foi preciso tomar os dados do calor específico (J/g) das amostras, os valores foram organizados na Tabela 14, seguindo a norma ASTM D 3417.

Tabela 14: Dados de cristalinidade obtidos através da técnica DSC.

AMOSTRAS	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_c$ (%)
PEBD	75	26
A) PEBD/(master silanizado)-PE-g-AM	41	14
B) PEBD/(master)-PE-g-AM	45	15
C) PEBD/(master)	44	15
D) PEBD/(master silanizado)	45	<b>15</b>

Na Figura 43 são apresentados os valores de cristalinidade do PEBD e das misturas produzidas na proporção de 70/30 de PEBD /master, diferenciadas pelas letras A, B, C, D para os diferentes tratamentos com que foram elaboradas.

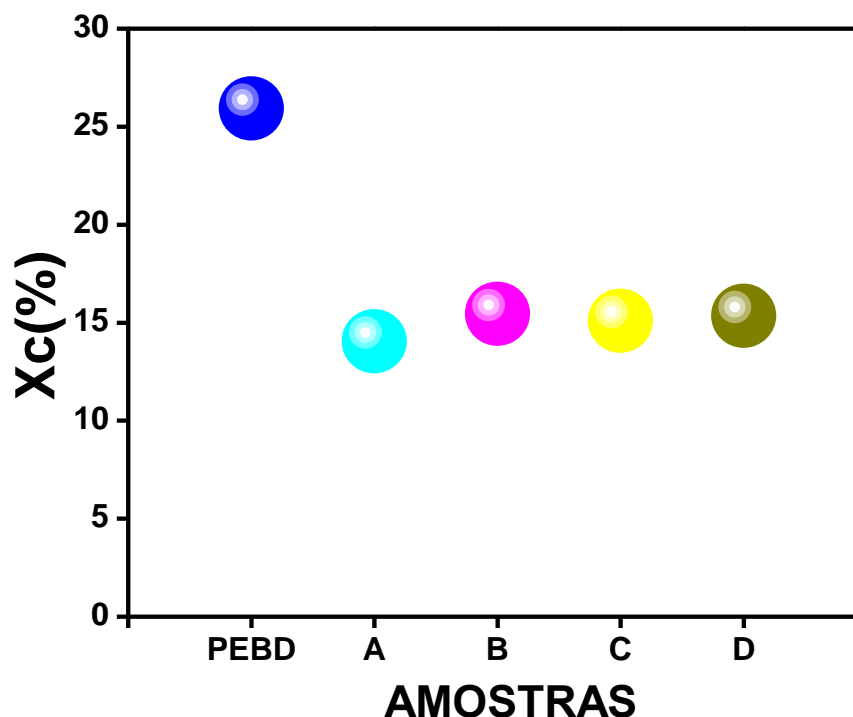


Figura 43: Valores de cristalinidade ( $X_c$ ) das misturas PEBD/master, com os diferentes tratamentos na proporção 70/30 (%m).

Fonte. O autor.

Pode-se concluir que a cristalinidade das amostras mantêm um valor de cristalinidade muito próximo, porém mais baixo do PEBD puro. Pode-se concluir que este valor foi modificado pela alta concentração de partículas de CBC e de BN nas amostras, que originaram o material amorfo com as propriedades obtidas.

### 6.1.5 Resultados da Termogravimetria (TG)

Pode-se observar as curvas resultantes do comportamento dos materiais puros na Figura 44. A borracha natural apresentou uma perda de massa de 97,2 % na faixa de 280 °C até 450 °C sendo esta atribuída à degradação de suas cadeias poliméricas <sup>[177]</sup>. Em relação a cinza de bagaço da cana, verifica-se que este material apresentou uma massa residual de 88,9 (%m) relacionada à sílica presente na amostra e a qual possui uma temperatura de degradação superior a 900 °C em relação ao PEBD.

Nota-se que o mesmo apresentou somente um único estágio de perda entre 420 até 440 °C, relacionado à degradação das cadeias de etileno que compõem o polímero, também se ressalta o fato da degradação estrutural do material, não sendo observada massa residual, comprovando-se o grau de pureza do material utilizado, um comportamento similar e apresentado pelo polietileno grafitizado com anidrido maleico.



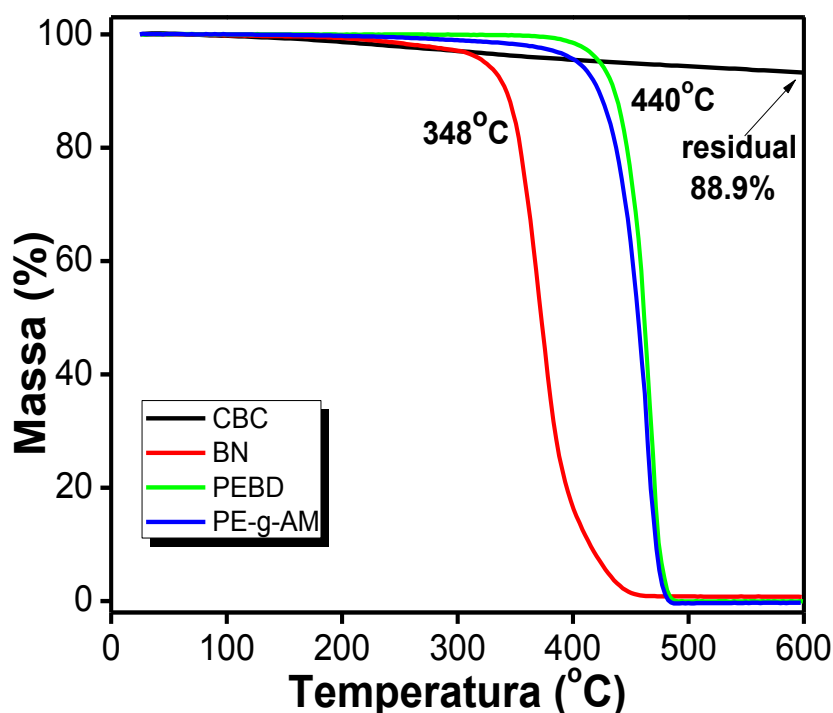


Figura 44: Curvas TG obtidas dos materiais puros.  
Fonte. O autor.

No comportamento das amostras: PEBD/(master silanizado)-PE-g-AM; (PEBD/master)-PE-g-AM; PEBD/(master) e PEBD/master silanizado frente à degradação térmica pela técnica TG, é apresentado nas Figuras 45 até 48 onde podem ser observadas mudanças na massa representadas nas curvas. O comportamento da degradação das amostras foram consignadas na Tabela 15; foi identificado como material predominante nas misturas ao PEBD que nas amostras compostas por 90 % de PEBD e o 10 % de master apresentaram um estágio de perda maior na temperatura entre 400°C até 500 °C.

Nas amostras com 70/30 (%m) o comportamento foi menos estável que a amostra anterior, aqui foram observados dois estágios de perda de massa, uma de 22 %±2 entre 100 até 400 °C e uma segunda perda de massa de 50 %±2 entre 400 °C até 500 °C, as amostras apresentaram em média uma massa residual de 14 %±2.

Nas amostras com porcentagens 50/50 (%m) observou-se também dois estágios de perda de massa, uma de 23 %±2 entre 100 até 400 °C e a outra de 45% entre 400 °C até 500 °C apresentando uma massa residual de 43 %±2. A massa residual nas amostras correspondeu à sílica presente na cinza de bagaço da cana, a qual possui resistência à degradação superior aos 900 °C. Foi observado que as amostras que apresentaram uma maior porcentagem de perda foram as amostras com 50 (%m) de master no conteúdo na mistura, devido à maior quantidade de BN presente e com a qual foi originado o

comportamento típico de degradação das cadeias poliméricas. Ao final do estudo a massa residual foi similar nos estudos devido à mesma porcentagem de CBC presente nas misturas.

Tabela 15: Dados de temperatura de degradação térmica

Amostra	Massa (%)	Perda de Massa (%) $\pm 3$		Massa residual (%m) $\pm 2$
		100-400	400-500	
PEBD/(master silanizado)-PE-g-AM	90/10	12	49	14
	70/30	22	52	14
	50/50	23	43	14
PEBD/(master)-PE-g-AM	90/10	11	55	13
	70/30	16	48	14
	50/50	20	45	14
PEBD/master	90/10	11	50	12
	70/30	21	41	16
	50/50	25	49	14
PEBD/master silanizado	90/10	9	46	14
	70/30	16	46	12
	50/50	24	38	14

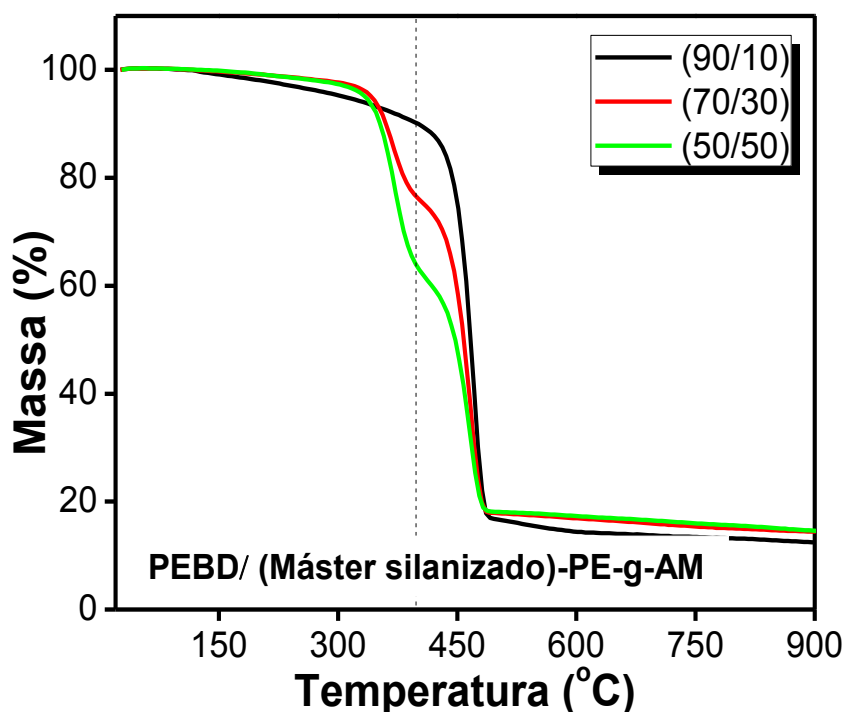


Figura 45: Curvas termogravimétricas obtidas das amostras de (PEBD/ master silanizado) -PE-g-AM.

Fonte. O autor.

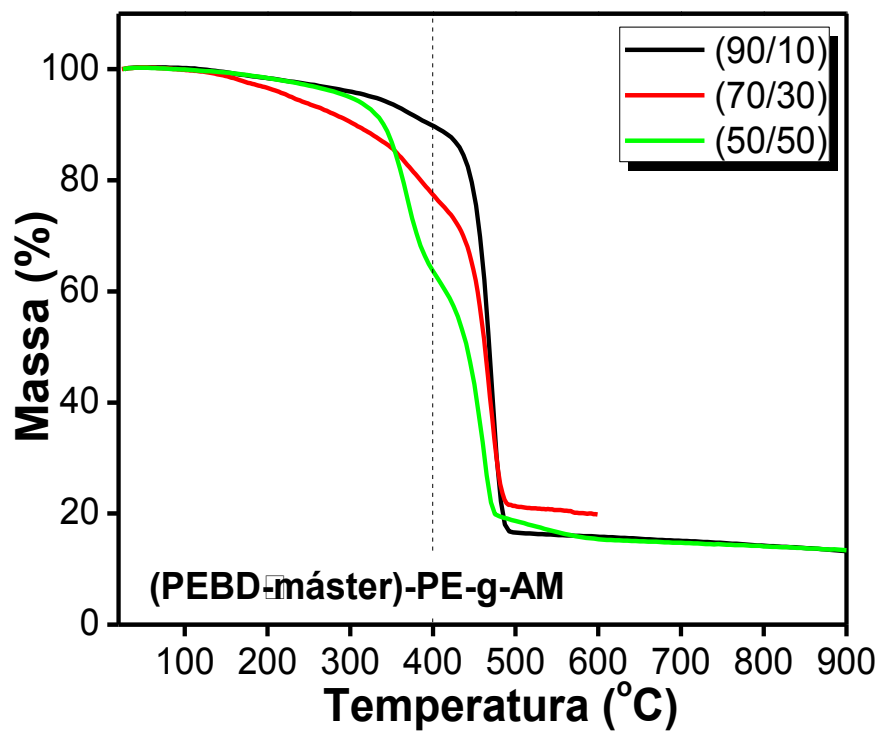


Figura 46: Curvas termogravimétricas obtidas das amostras de (PEBD/máster)-PE-g-AM.  
Fonte. O autor.

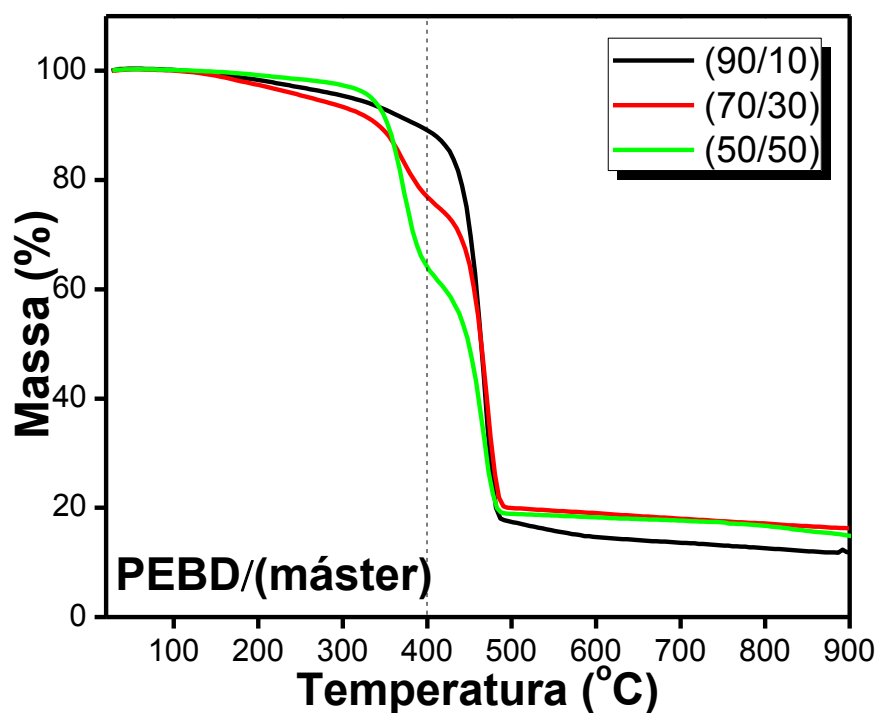


Figura 47: Curvas termogravimétricas obtidas das amostras de PEBD/(máster).  
Fonte. O autor.

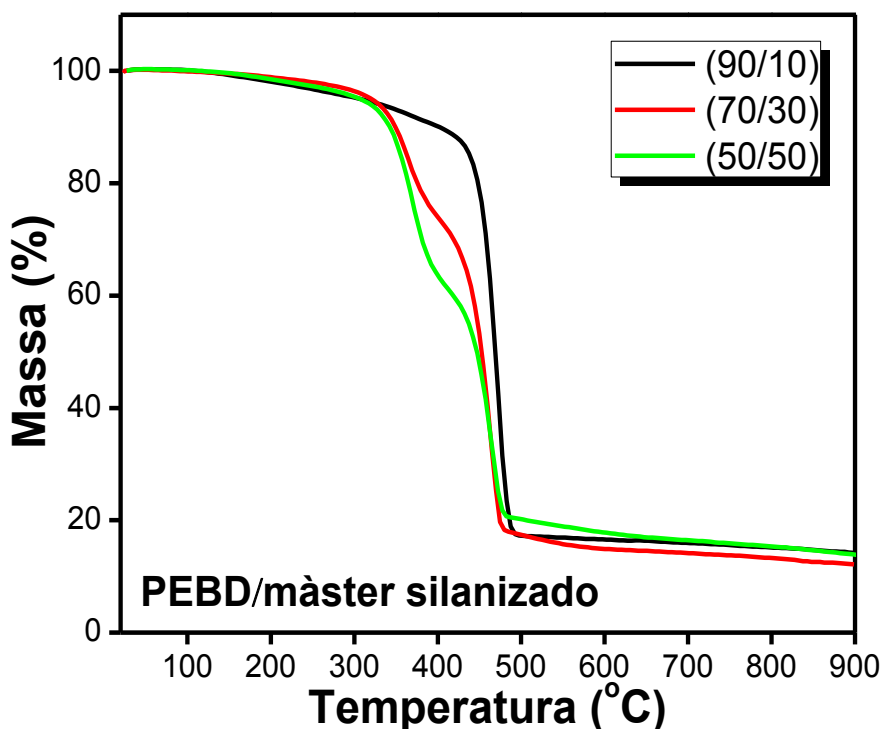


Figura 48: Curvas termogravimétricas obtidas das misturas de (PEBD /màster silanizado).  
Fonte. O autor.

Pode-se concluir das análises que os materiais possuem estabilidade frente a degradação térmica até os 100 °C e é diretamente relacionada com a estabilidade apresentada por os materiais constituintes. Assim os materiais desenvolvidos podem ser empregados na indústria dos recipientes multiusos e na indústria de amortecedores entre outros usos. É confirmado que a estabilidade térmica foi obtida pelo processo de fabricação com que foi originada uma boa distribuição física dos constituintes, a qual não ocasionou perdas de estabilidade térmica da mistura final.

### 6.1.6 Análise Dinâmico Mecânica

Da Figura 49 até a Figura 51 têm-se as curvas representativas do  $\text{Tan } \delta$  e do módulo de armazenamento ( $E'$ ) dos diferentes sistemas estudados para reconhecer a melhor forma de obter a compatibilização dos materiais e identificar os parâmetros representativos de cada amostra.

#### 6.1.6.1 $\text{Tan } \delta$

Na Figura 49 pode-se observar as curvas do  $\text{Tan } \delta$  do PEBD e da BN. Pode-se resaltar na curva correspondente a BN o pico da transição vítrea do material em -45 °C, iniciando a curva em -60 °C e terminando perto aos -30 °C; sendo as temperaturas onde o material apresenta rigidez devido à baixa mobilidade das cadeias poliméricas; a medida que a

temperatura é incrementada as cadeias apresentam o desemaranhamento e incrementam de igual forma a mobilidade. Quanto a curva do PEBD é possível observar, devido a seu caráter semicristalino, um único incremento na mobilidade das cadeias, próximo da temperatura de fusão (115°C).

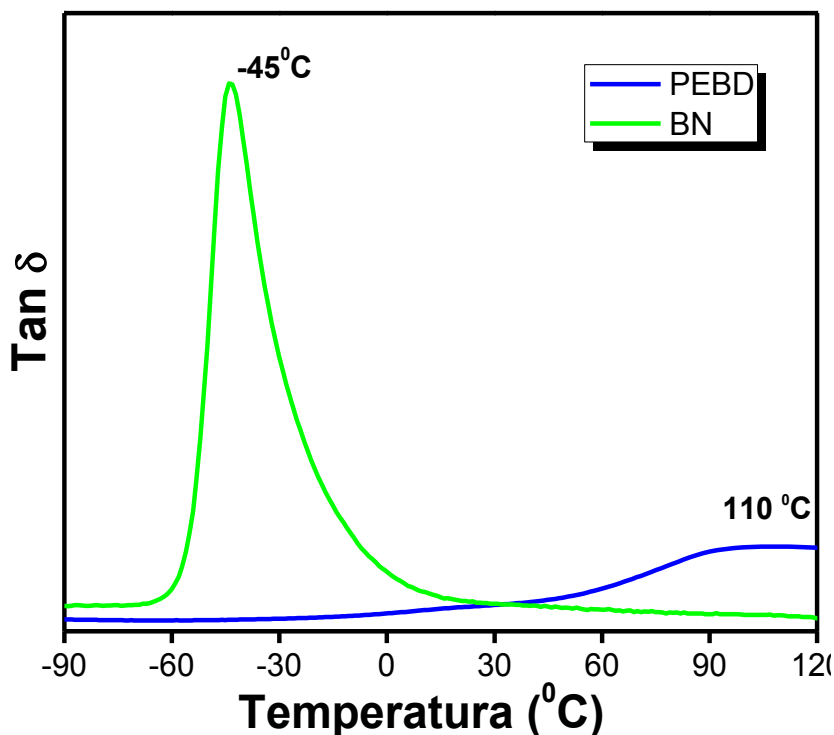


Figura 49: Curvas  $\text{Tan } \delta$  obtidas do PEBD da BN.  
Fonte: O autor.

#### 6.1.6.2 *Módulo de Armazenamento*

Como observado na Figura 50, para baixas temperaturas ( $-100^\circ\text{C}$ ) o PEBD apresentou um valor elevado de módulo de armazenamento de energia de 2.226 MPa, mas com menor módulo do que a BN. Este resultado foi obtido possivelmente pelo fato da proximidade da  $T_g$  do material que origina um comportamento mais frágil e com menor movimentação nas cadeias poliméricas. Enquanto que a BN apresentou um valor de 2.573 MPa, obtido possivelmente pelo grau de rigidez nas cadeias da BN nesta temperatura próxima a  $T_g$  da BN. Para conhecer o comportamento em outra temperatura foi tomado o valor do módulo em  $-45^\circ\text{C}$  onde o resultado para a BN foi de 84,92 MPa. Para o PEBD o valor foi de 1.889 MPa; a resposta obtida possivelmente pelo grau de cristalinidade comparada com a BN que favoreceu o comportamento mais rígido das cadeias com respeito ao incremento na temperatura da análise.

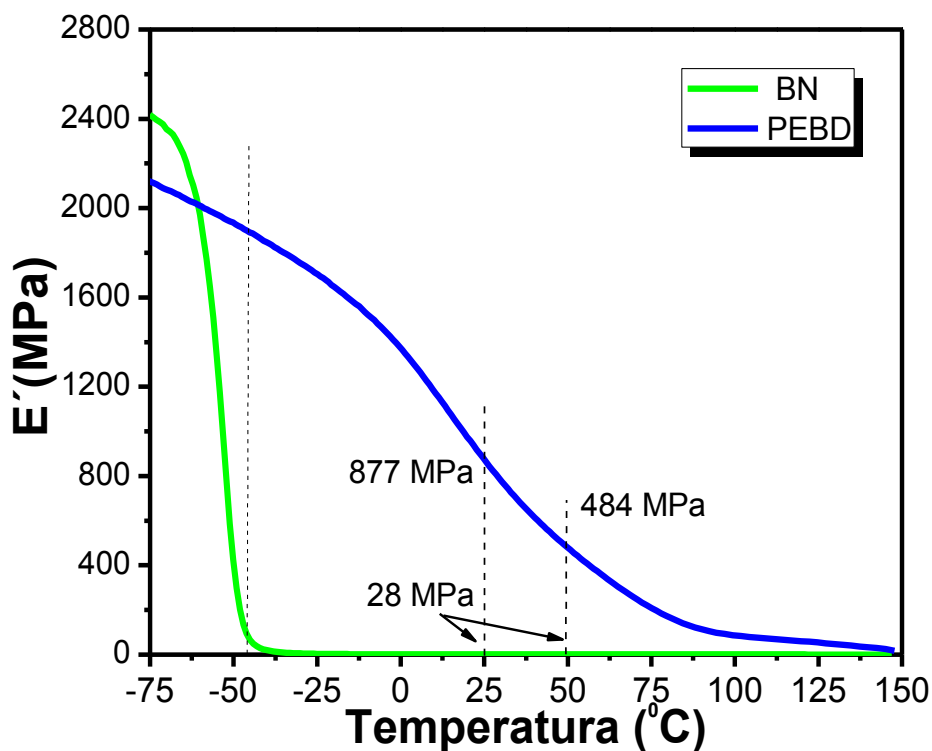


Figura 50: Curvas representativas do módulo de Armazenamento obtido do PEBD e da BN.  
Fonte: O autor.

Foram obtidas as curvas do  $\text{Tan } \delta$  das amostras (PEBD/master silanizado)-PE-g-AM, ilustradas na Figura 51. É possível verificar a presença do pico centrado em  $-25^{\circ}\text{C}$  para porcentagem 50/50, em  $-27^{\circ}\text{C}$  para o compósito 70/30, e em  $-28^{\circ}\text{C}$  o pico para o compósito com a proporção 90/10; tais picos estão relacionados a maior porcentagem de PEBD na amostra a qual deslocou levemente o pico representativo à  $T_g$  da BN a qual foi deslocada pelo polimorfismo da mistura.

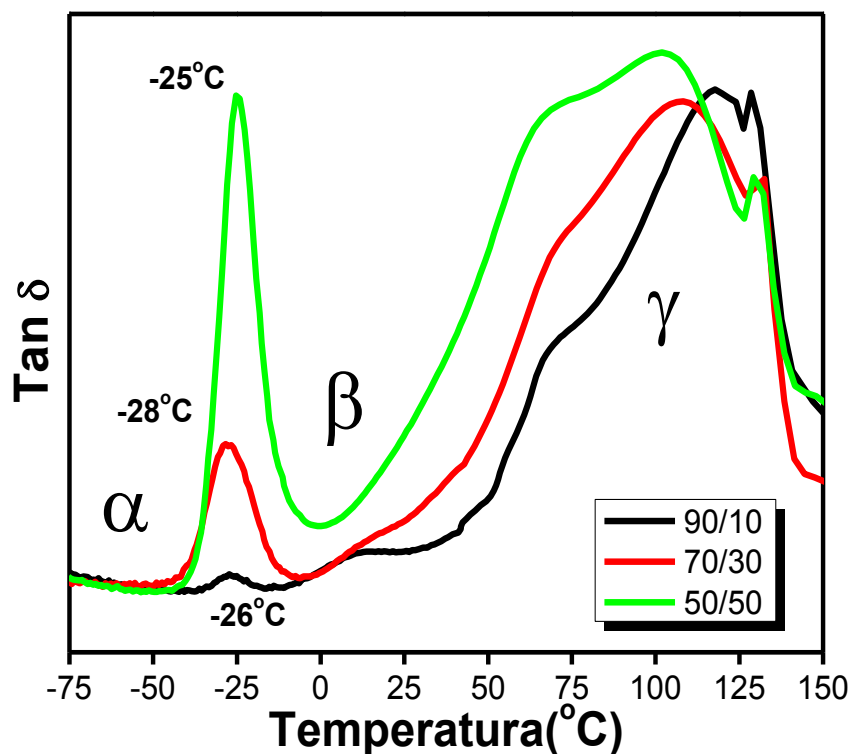


Figura 51: Curvas Tan  $\delta$  das misturas (PEBD/master silanizado)-PE-g-MA.  
Fonte. O autor.

Em relação ao PEBD, o comportamento apresentado está relacionado ao fato de que em baixas temperaturas as cadeias estão muito estreitas, pode-se assumir que a estrutura neste estágio possui pouco volume livre para movimento. Com o aumento da temperatura há um acréscimo do volume livre proveniente da expansão térmica, o que acarreta um aumento do grau de liberdade das cadeias. Estes fatos podem ser observados nas curvas obtidas do módulo de armazenamento, e também como foi verificado por meio da técnica de DSC.

A temperatura de transição dos materiais produzidos ocorre nos valores perto de  $-62^{\circ}\text{C}$ , desta forma a  $-75^{\circ}\text{C}$  a BN apresenta baixa mobilidade molecular, precisando de um alto valor de energia para gerar sua deformação. Com o aumento da temperatura, o fornecimento de energia calorífica gera o aumento do grau de mobilidade molecular ao material, originando a transição do estado vítreo para o estado elastômero, o que possibilita sua maior deformação.

Como é observado na Figura 52 na mistura (PEBD /master silanizado)-PE-g-MA para baixas temperaturas ( $-75^{\circ}\text{C}$ ), as misturas desenvolvidas apresentam altos valores de módulo de armazenamento de energia, onde o elastômero termoplástico com a proporção 50/50 apresentou o valor de 3.531 MPa. Enquanto que os compósitos com 70/30 e 90/10

apresentaram os valores de 2.145 MPa e 2.976 MPa respectivamente. Foi observado que os valores de  $E'$  diminuem proporcionalmente com a elevação da temperatura durante a análise, convergindo em 120 °C para o valor de aproximadamente 24 MPa para todas as misturas analisadas.

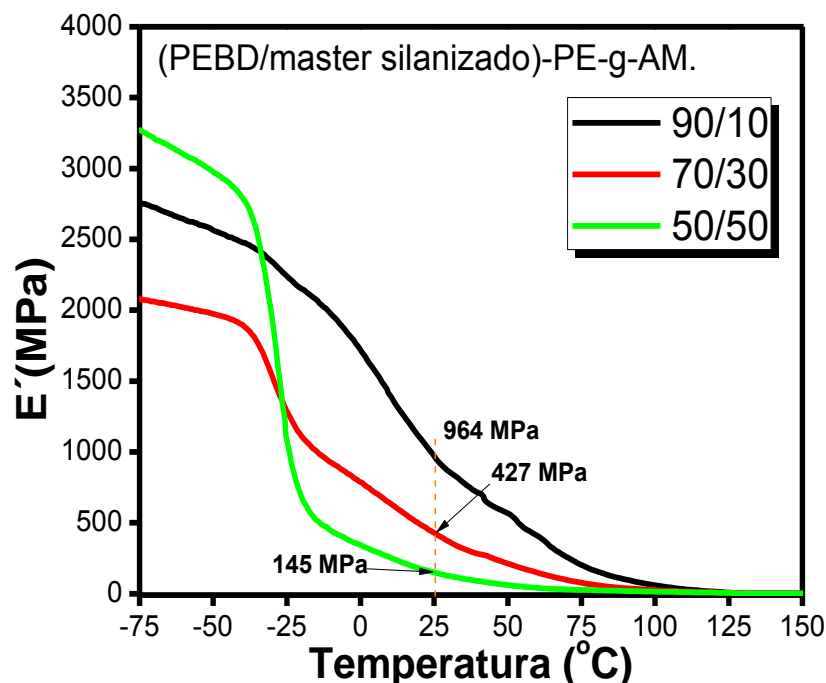


Figura 52: Curvas do módulo de Armazenamento de (PEBD /master silanizado)-PE-g-AM.

Fonte. O autor.

Em relação às curvas  $\text{Tan } \delta$  das amostras (PEBD / master) -PE-g-AM observadas na Figura 53, verifica-se a presença do pico centrado em  $-19$  °C para a proporção 50/50; na temperatura de  $-21$  °C foi observado o pico para o compósito 70/30, e em  $-21$  °C para o compósito com a proporção 90/10. Os picos observados estão relacionados ao aumento na proporção de PEBD a qual evidenciou a rigidez dos compósitos, o que originou o aumento no módulo de armazenamento das misturas.



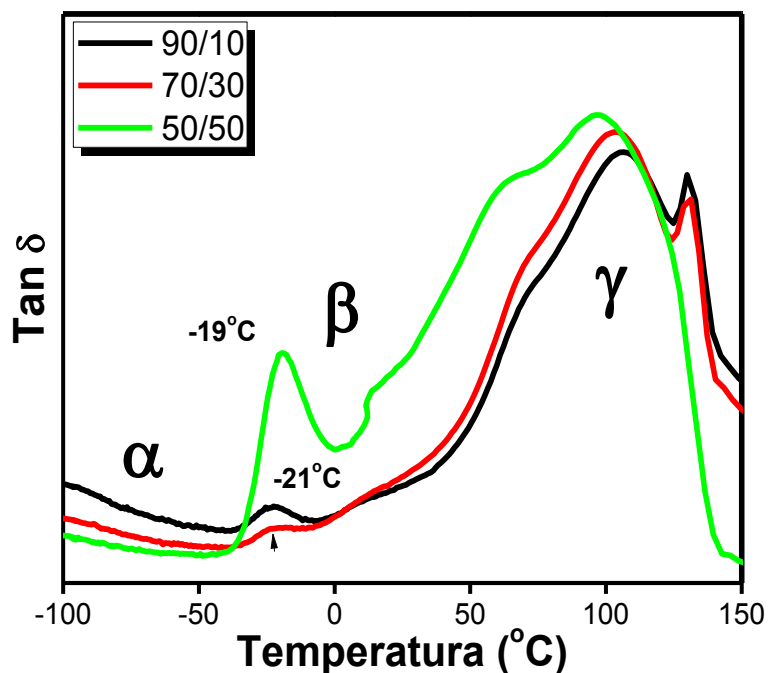


Figura 53: Curvas correspondentes ao Tan  $\delta$  das misturas (PEBD/master)-PE-g-AM.  
Fonte. O autor.

Na Figura 54 pode-se ver as curvas do módulo de armazenamento para as misturas (PEBD /master)-PE-g-AM. Foi observado que os valores de  $E'$  diminuem proporcionalmente com a elevação da temperatura, para os compósitos com predominância da BN, onde os valores obtidos convergem em  $100^{\circ}\text{C}$  no valor de  $9,85\text{ MPa}$ , ocorrendo o contrário com o aumento da proporção do PEBD nas amostras.

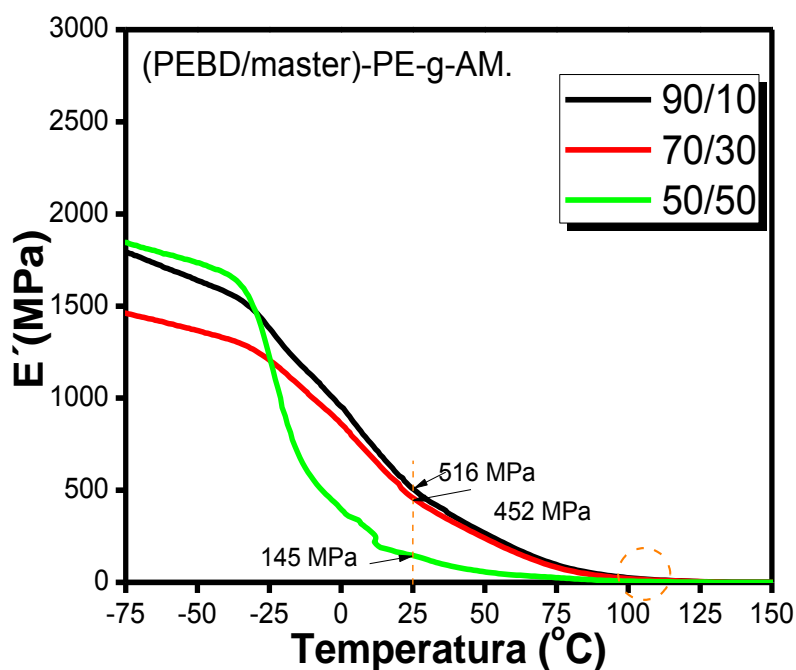


Figura 54: Curvas representativas do módulo de armazenamento do (PEBD /master)-PE-g-AM.  
Fonte. O autor.

Em relação às curvas  $\text{Tan } \delta$  obtidas das misturas de PEBD /master na Figura 55 verifica-se a presença do pico centrado em  $-21^\circ\text{C}$  para TPE 50/50; em  $-26,16^\circ\text{C}$  para o compósito 70/30 e em  $-21,4^\circ\text{C}$  para 90/10. Os picos observados estão relacionados à transição vítrea da BN os quais foram movimentados pelo polimorfismo da mistura com a CBC e o PEBD. Onde pode-se assinalar que os compósitos apresentam menor elasticidade do que a borracha pura, com o aumento da temperatura. Este comportamento é originado pelo aumento da proporção de PEBD, que com a interação com a BN e o reforço, fornecem aumento na rigidez e assim o aumento no módulo em temperaturas superiores a  $0^\circ\text{C}$ .

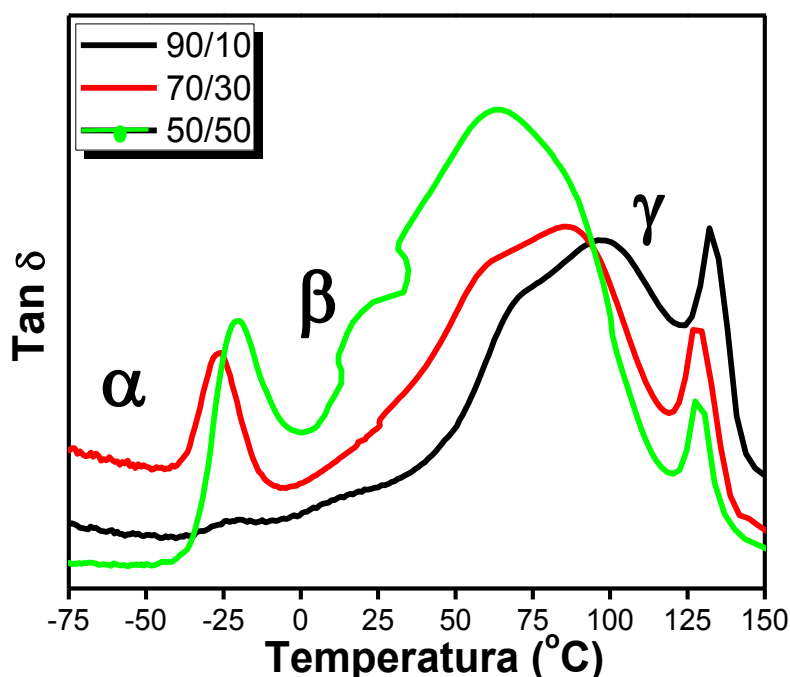


Figura 55: Curvas correspondentes ao  $\text{Tan } \delta$  das misturas de PEBD /master.  
Fonte. O autor.

Na Figura 56 pode-se observar as curvas geradas para o estudo do módulo das misturas PEBD/master onde para baixas temperaturas ( $-75^\circ\text{C}$ ), as misturas desenvolvidas apresentam altos valores de módulo de armazenamento de energia, onde o elastômero termoplástico com a proporção 50/50 apresentou o valor de 2.644 MPa, enquanto que os compósitos com 70/30 e 90/10 apresentaram os valores de 2.271 MPa e 2.436 MPa, respectivamente. Os valores de  $E'$  diminuem proporcionalmente com a elevação da temperatura durante a análise, convergindo, em  $109^\circ\text{C}$ , para o valor de aproximadamente 9,54 MPa para todas as misturas analisadas.

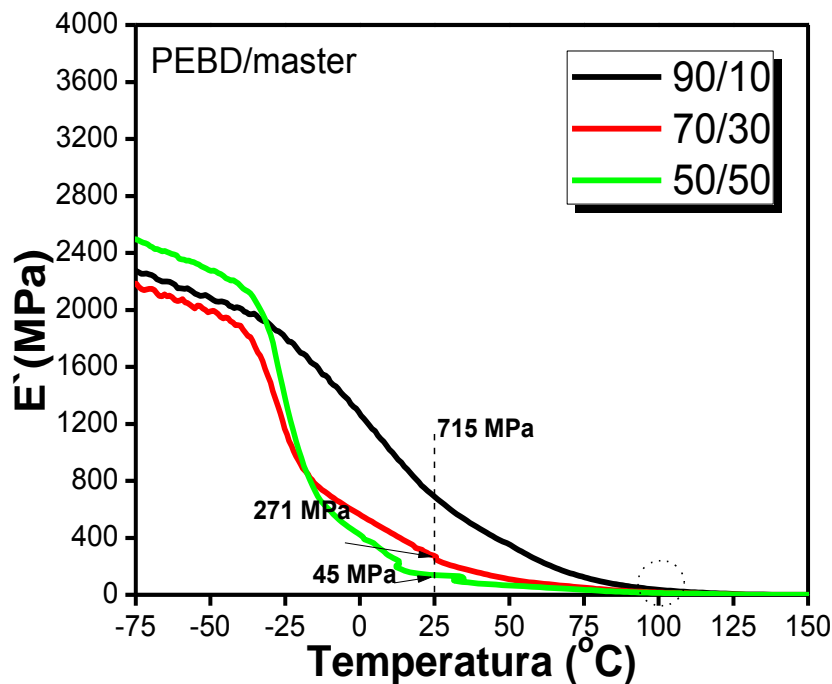


Figura 56: Curvas correspondentes ao módulo de armazenamento para PEBD/master.  
Fonte. O autor.

As curvas correspondentes ao  $\text{Tan } \delta$  obtidas das amostras PEBD /master silanizado são mostradas na Figura 57. Foi observado a presença dos picos que correspondem a transição vítrea da fase amorfa nas misturas centradas aos:  $-21^{\circ}\text{C}$  para a amostra 50/50; em  $-24^{\circ}\text{C}$  para 70/30 e aos  $-11^{\circ}\text{C}$  o pico para a amostra 90/10, sendo este deslocamento correlacionado com a presença do polietileno na amostra. Pode-se pensar que a porcentagem da BN determinou a altura dos picos sendo esta uma característica da movimentação das cadeias poliméricas e sua relação com o incremento da temperatura.

Como bem é sabido com o incremento da temperatura ocorre liberação da movimentação das cadeias influenciadas neste caso pela presença da BN. A amostra com movimentação mais elevada foi com o 50 (%m) de BN, pode-se observar a predominância na altura e espessura dos picos que reflete o comportamento do material na análise.

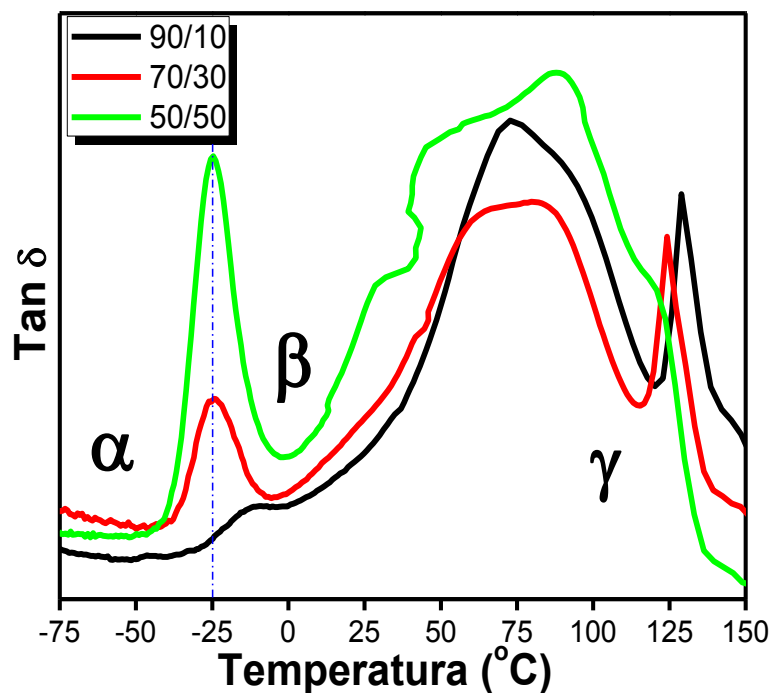


Figura 57: Curvas correspondentes ao Tan  $\delta$  das misturas de PEBD /master silanizado.  
Fonte: O autor.

Na Figura 58 pode-se observar as curvas representativas ao módulo da mistura correspondente a PEBD /master, onde para baixas temperaturas ( $-75^{\circ}\text{C}$ ) as misturas desenvolvidas apresentam elevados valores de módulo de armazenamento de energia, onde o elastômero termoplástico com a: proporção 50/50 apresentou o valor de 2.273 MPa; enquanto os compósitos com 70/30 e 90/10 apresentaram os valores de 3.136 MPa e 1.075 MPa, respectivamente.

Os valores de  $E'$  diminuem proporcionalmente com a elevação da temperatura durante a análise, convergindo em  $107^{\circ}\text{C}$  para o valor de aproximadamente 9,35 MPa para todas as misturas analisadas.

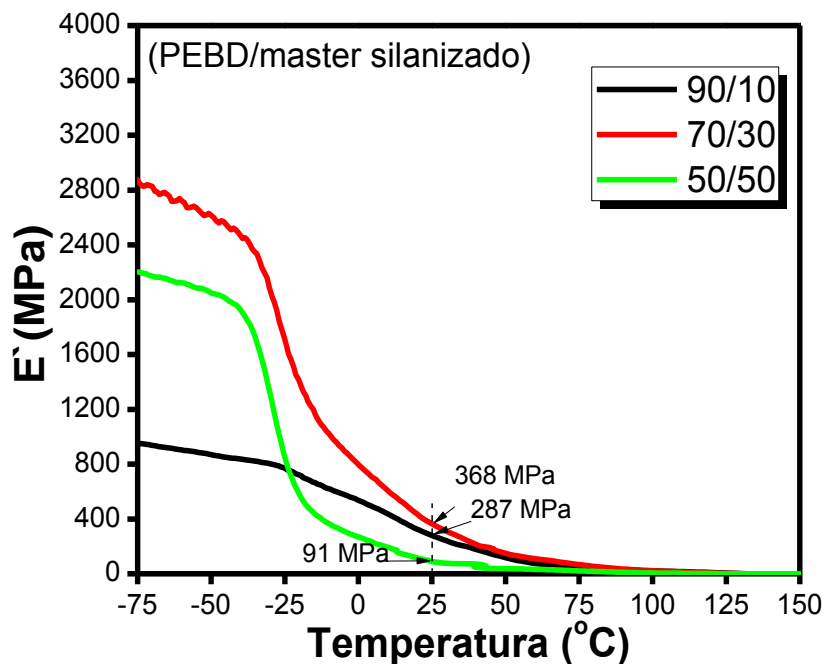


Figura 58: Curvas correspondentes ao Módulo das misturas de (PEBD/master silanizado).  
Fonte. O autor.

Nas figuras do análises DMA, pode-se observar a relação entre a queda no módulo, que mantém relação com a temperatura de transição vítrea dos componentes da mistura, neste é possível observar o comportamento dominante da borracha natural, com uma  $T_g$  perto dos  $-25\text{ }^\circ\text{C}$ .

Na continuação pode-se observar também as curvas comparativas da altura do pico  $\text{Tan } \delta$  obtidas nas diferentes amostras. Na Figura 59 é mostrada a comparação dos resultados da amostra 90/10 (%m).

A partir da comparação das curvas obtidas do  $\text{Tan } \delta$  dos diferentes sistemas de compatibilização agrupados por porcentagens. Pode-se concluir da análise para a porcentagem 90/10 (%m) ilustrada na Figura 59 que foi observada uma resposta muito similar nas quatro misturas em estudo onde pôde-se dizer que foram obtidos compósitos com características predominantes do termoplástico, que foi o material predominante no compósito.

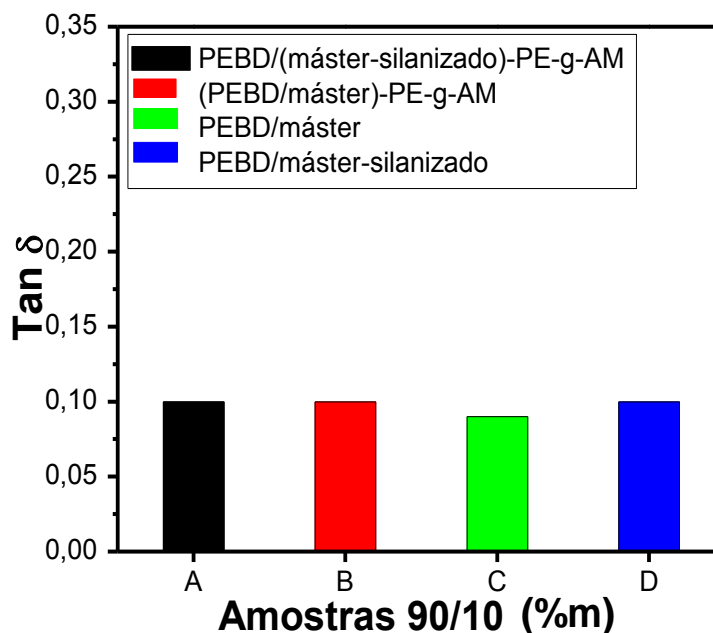


Figura 59: Comparação do resultado do  $\text{Tan } \delta$  para as misturas com 90/10 (%m).  
Fonte. O autor.

A representação do comportamento do compósito 70/30 (%m) se encontra na Figura 60. Pode-se observar que a resposta predominante foi apresentada pela amostra com a mistura PEBD/master silanizado e misturada com o PE-g-AM. A amostra apresentou uma altura do pico  $\text{Tan } \delta$  superior aos apresentados pelos outros tratamentos. Os outros tratamentos apresentaram o comportamento de amortecimento similar ao porcentagem 90-10, onde predominou a rigidez do termoplástico.

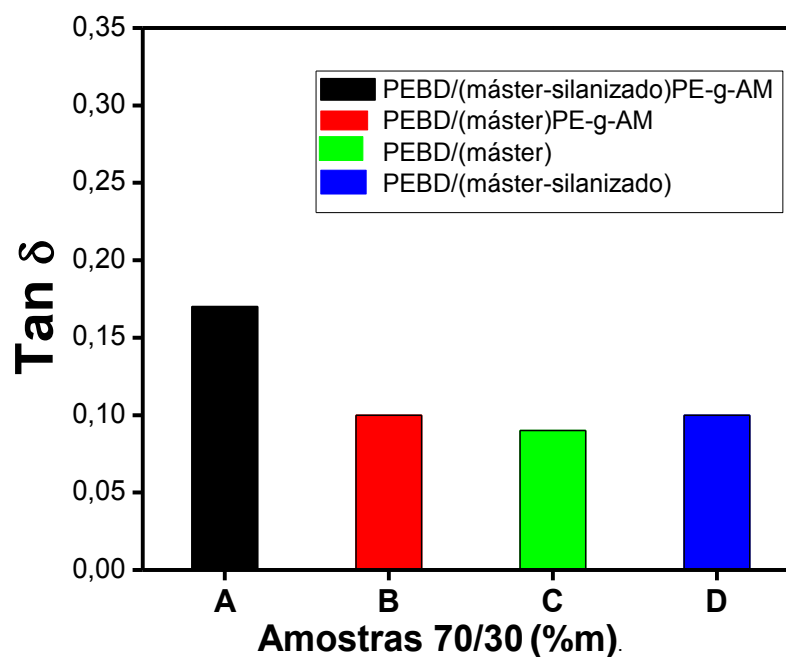


Figura 60: Comparação do resultado do  $\text{Tan } \delta$  para as misturas com 70/30 (%m).  
Fonte. O autor.

Na percentagem estudada 50/50 (%m) ilustrada na Figura 61, observa-se que as respostas mais significativas representada na amostra com (PEBD /master silanizado)-PE-g-AM, a qual apresentou a largura do pico mais elevada e muito próximo ao resultado obtido pela amostra (PEBD/master silanizado) em conjunto com o master obteve um aumento na interação entre os constituintes.

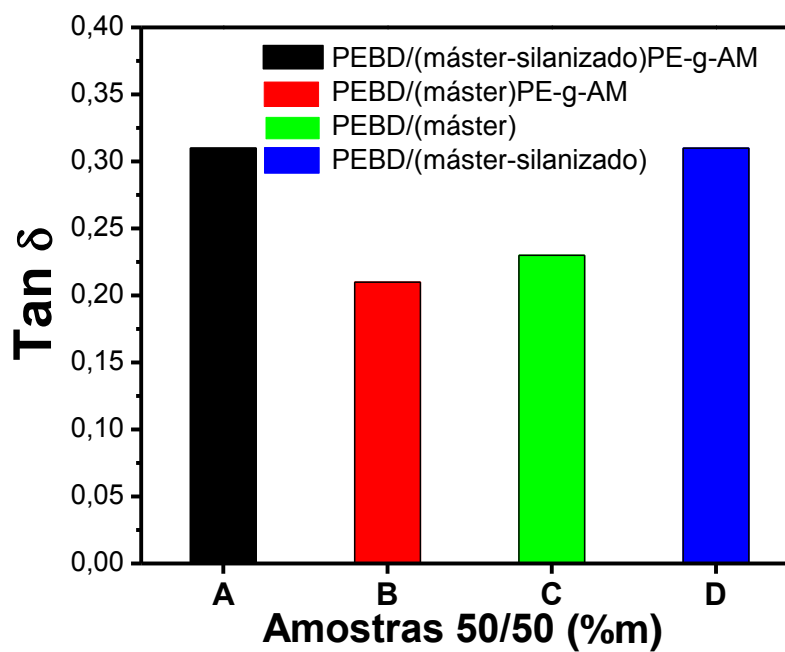


Figura 61: Comparação do resultado do Tan  $\delta$  para as misturas com 50/50 (%m).  
Fonte. O autor.

A presença do agente de acoplamento silano TESPT, foi o que forneceu nas misturas um bom comportamento na análise do Tan  $\delta$  a qual manteve a boa aderência do master e as partículas de CBC com o PEBD. Foi obtido um acréscimo na resposta do amortecimento por acima das outras amostras, o qual foi originado pelo acréscimo da percentagem do master, que otimizou o comportamento elástico das misturas.

#### 6.1.6.3 Comparativo dos resultados obtidos para o módulo de armazenamento.

O gráfico comparativo do módulo das amostras de 90/10 (%m) pode ser observado na Figura 62. O resultado mais alto foi obtido da mistura (PEBD / master silanizado) com o PE-g-AM, onde contém-se a percentagem mais elevada do polietileno com a adição do 2,5 (%m) de polietileno grafitizado. A resposta é uma previsão do comportamento derivado da rigidez superior nesta percentagem. A segunda maior resposta foi obtida na amostra com o PEBD /master, seguida pela mistura com (PEBD /master) -PE-g-AM.

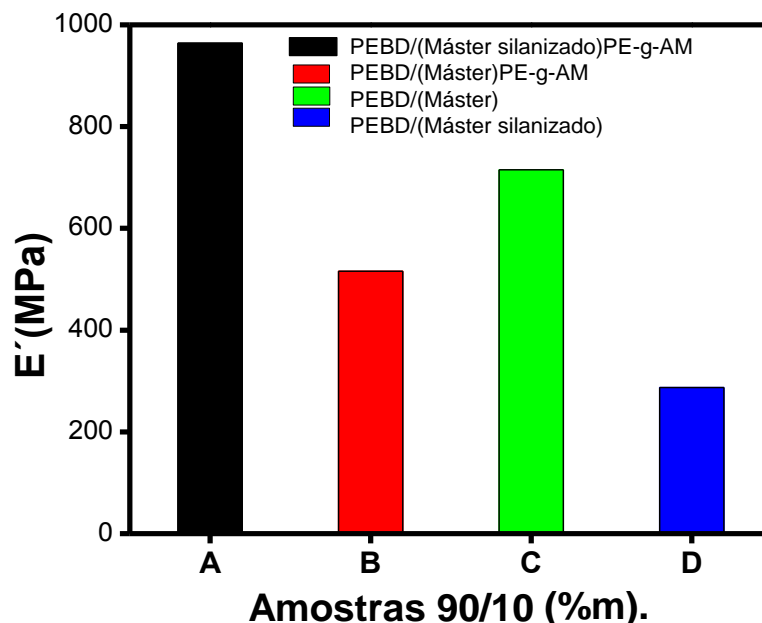


Figura 62: Módulo de armazenamento das misturas com 90/10(%m) a 25°C.  
Fonte. O autor.

Dos resultados obtidos na percentagem 70/30 (%m) representados na Figura 63. Pode-se concluir que a resposta com maior módulo foi resultado da melhor interação entre PEBD e o master com o sistema de acoplamento tipo silano, seguido pela resposta obtida do sistema PEBD /master silanizado e com PE-g-AM. A resposta é característica pelo percentual do PEBD presente na amostra, o qual origina um acréscimo na rigidez do compósito.

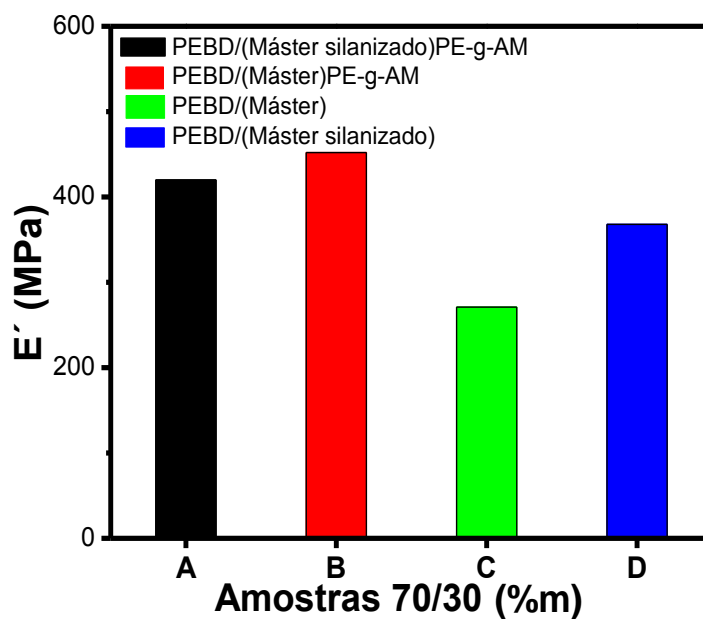


Figura 63: Comparação do resultado do Módulo das misturas com 70/30 (%m) a 25°C.  
Fonte. O autor.



A partir da comparação feita nos diferentes sistemas de compatibilização, para 50/50 (%m), na Figura 64, se têm que, o resultado predominante foi obtido do sistema com PE-g-AM. característico do termoplástico no compósito.

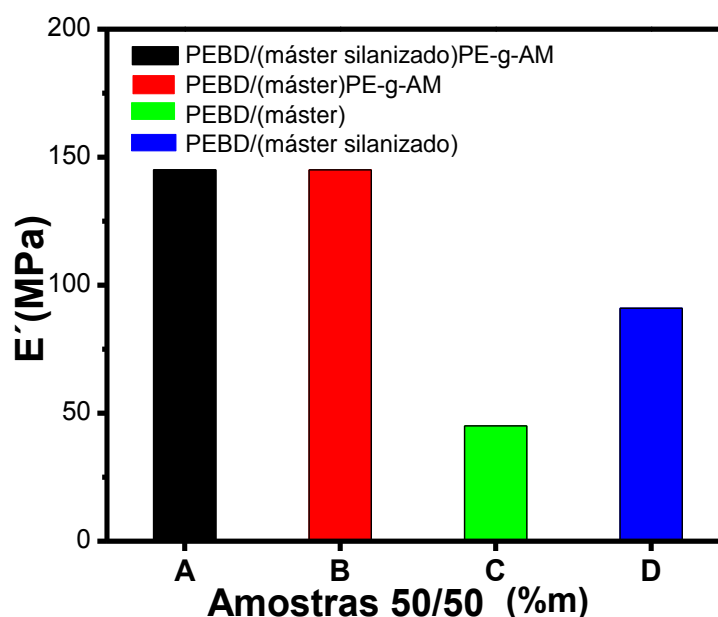


Figura 64: Comparação do Módulo obtido das misturas com 50/50(%m) a 25°C.  
Fonte. O autor.

Conclusões: para a maioria das amostras, os altos valores de  $E'$  observados em baixas temperaturas estão diretamente relacionados com as características da matriz polimérica (PEBD). As características da matriz estão relacionadas ao polímero presente em maior proporção na amostra (PEBD), as proporções 50/50 apresentaram características intermediárias dos materiais PEBD e BN. Para baixas temperaturas ( $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) os sistemas 90/10, onde predomina o PEBD apresentaram valores altos de módulo de armazenamento de energia. Em relação a resposta com respeito ao aumento da temperatura, pode-se afirmar que o PEBD mantém um módulo superior ao da BN, o que já era esperado devido ao caráter semicristalino do material.

Pode-se também concluir que: os materiais constituintes possuem uma boa interação a qual é refletida nos resultados da análise DMA. Na comparação do módulo de armazenamento na temperatura de  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . O módulo predominante no comparativo das misturas sem o polietileno enxertado foi obtido pela amostra com 70/30 e 50/50, resultados obtidos da mistura silanizada. A resposta mais representativa foi obtida no sistema misturado com o PE-g-AM com 964 MPa, com que otimizou o resultado obtido do polietileno puro, os dados completos obtidos da análise estão compilados na Tabela 16.

Tabela 16: Resultados obtidos do módulo de armazenamento (MPa) a 25°C.

PEBD	BN	Porcentagem (%m)	PEBD/ master silanizado - PE-g-AM	PEBD/ master e PE-g-AM	PEBD/ master	PEBD/ master silaniza do
<b>877</b>	24	90/10	964	516	715	287
		70/30	420	<b>452</b>	271	<b>368</b>
		50/50	145	145	45	<b>91</b>

Na análise obtida das curvas do  $\text{Tan } \delta$  destaca-se a largura dos picos característicos de cada material, o pico da BN é muito mais longo quando comparado ao pico do PEBD que é originado pela alta mobilidade molecular nas cadeias próprias dos elastômeros, atingindo o topo perto dos  $-45^\circ\text{C}$ , próximo aos  $-65^\circ\text{C}$  os picos são relacionados ao Tg da BN de acordo com a literatura.

Ainda na curva correspondente ao PEBD o pico resultante é muito menor devido a suas propriedades plásticas, porém, com cadeias mais rígidas do que a BN, além disso pôde-se ver que a curvas ascendem a medida que a temperatura de fusão do polietileno é atingida.

Nota-se também que a largura dos picos atesta o grau heterogêneo das amostras, basicamente é um comportamento derivado do processo de mistura do master com o PEBD, nas misturas não foi provocada nenhuma variação perceptível das propriedades químicas deste polímero, este fato comprova que as misturas realizadas aconteceram de forma física, sem modificações estruturais nas amostras como pode-se comprovar nas análises estruturais seguintes.

### 6.1.7 Espectroscopia na Região de Infravermelho com Transformada de Fourier

Os espectros obtidos por meio da técnica FT-IR complementam as análises dos materiais indicando a presença das estruturas químicas nos materiais utilizados. Os espectros podem ser observados da Figura 65 até 70. Na Figura 65 são apresentados os espectros dos materiais individualmente assim como é indicado as bandas características para cada material.

Observa-se na Figura 65 que o espectro de FTIR da cinza de bagaço de cana (CBC) apresenta uma banda de média intensidade em  $3434\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento OH no

enlace Si-OH <sup>[178]</sup>, observa-se também que na região entre 1095 cm<sup>-1</sup> a 1020 cm<sup>-1</sup> existe uma banda larga formada pela sobreposição de duas outras bandas com máximos em 1090 cm<sup>-1</sup> e 1030 cm<sup>-1</sup> que são características dos grupos funcionais siloxano (Si-O-Si) <sup>[179]</sup>, similares aos da sílica comercial <sup>[180]</sup>.

Para o polietileno de baixa densidade é observada a banda em aproximadamente 2919 cm<sup>-1</sup> e 2850 cm<sup>-1</sup> característica dos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo CH<sub>2</sub>, respectivamente <sup>[181,182]</sup>, as bandas observadas em 1470 cm<sup>-1</sup> e 1463 cm<sup>-1</sup> referem-se à deformação angular do grupo CH<sub>3</sub> ainda para esse material se observa uma banda de baixa intensidade em 725 cm<sup>-1</sup> atribuída à deformação angular do CH<sub>2</sub><sup>[183]</sup>. As bandas observadas para o PEBD também são observadas para o PE-g-AM, visto que a base deste é o PEBD <sup>[184]</sup>, além das bandas observadas com baixa intensidade em 1660 cm<sup>-1</sup> e 1050 cm<sup>-1</sup> que são atribuídas aos grupos carbonilos (C=O e C-O respectivamente)<sup>[185]</sup>.

Ainda na mesma Figura 67, analisando o espectro de FT-IR da borracha natural (BN) para altas frequências, nota-se a primeira banda 3300 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento OH que também pode ser atribuída ao estiramento do CH<sub>2</sub>, assim como a presença das bandas em aproximadamente 2960 cm<sup>-1</sup>, 2915 cm<sup>-1</sup> e 2850 cm<sup>-1</sup> também o são. A banda em aproximadamente 1650 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento do grupo N-H <sup>[167,186]</sup>, devido a presença de amidas primárias na estrutura da BN, a presença dessa banda também ocorre devido à vibrações do tipo estiramento da ligação C=C.

A banda observada em aproximadamente 1450 cm<sup>-1</sup> refere-se aos modos de deformação do CH<sub>2</sub>. Em 1375 cm<sup>-1</sup> observa-se a banda característica da deformação assimétrica do grupo CH<sub>3</sub>. As bandas presentes na região entre 1400 – 950 cm<sup>-1</sup> são características dos grupos funcionais presentes no cis-1,4-poli-isopreno <sup>[173,187]</sup>. A banda em 832 cm<sup>-1</sup> é atribuída às vibrações do grupo CH<sub>3</sub> <sup>[167,173]</sup>.

É possível observar que o master apresenta um espectro FT-IR contendo bandas características dos materiais que o compõe, sendo predominando as bandas relativas às estruturas dos polímeros contidos no compósito.

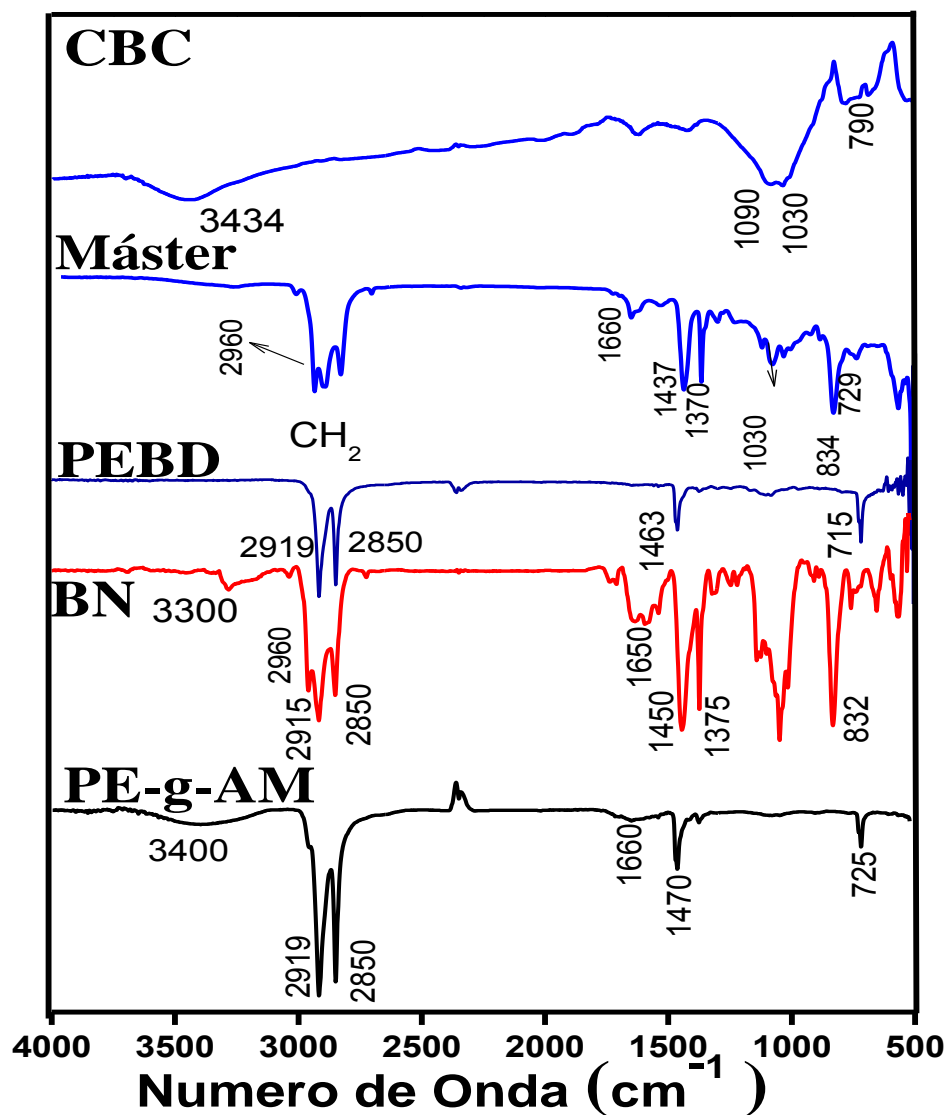


Figura 65: Espectros de FT-IR dos materiais individuais para a fabricação dos compósitos.  
Fonte. O autor.

Nas Figuras 66 a 69 são apresentados os espectros de FT-IR para as amostras que foram obtidas pela mistura dos materiais no reômetro de torque, com o intuito de se analisar as possibilidades de interação química dos constituintes. Na Figura 66 é apresentado os espectros obtidos da mistura de (PEBD /master silanizado)-PE-g-AM nas proporções 50/50, 70/30, 90/10 (%m).

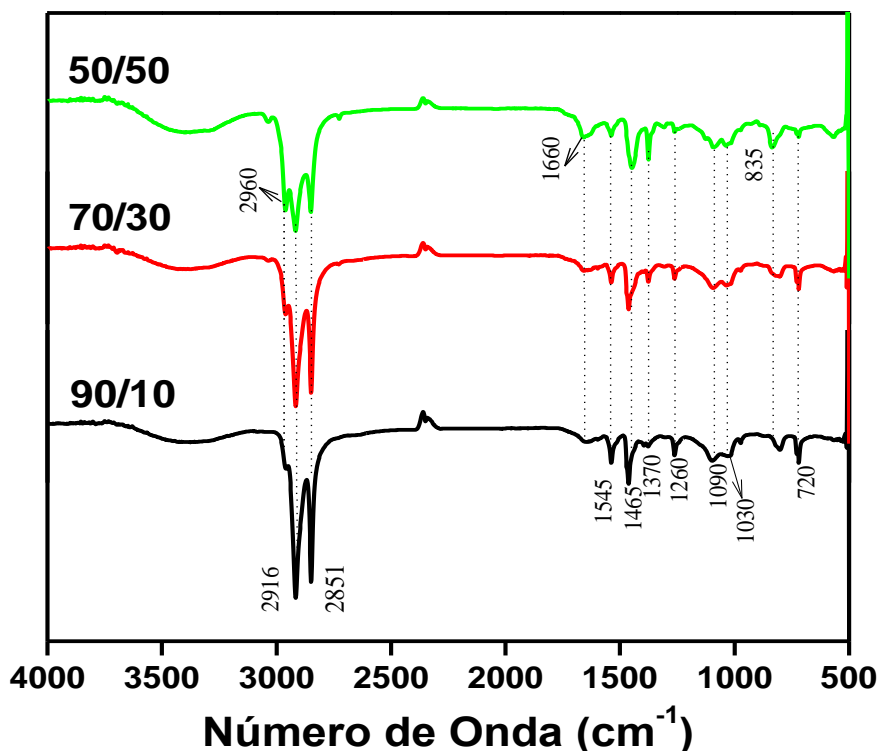


Figura 66: Espectro de FT-IR para as amostras (PEBD)/(master silanizado)-PE-g-AM, proporções 50/50, 70/30 e 90/10(%m).

Observa-se que os espectros para as 3 misturas são similares, no entanto, ao fazer uma análise minuciosa do mesmo, observa-se que há mudança na composição de cada amostra leva à mudança em bandas específicas, correspondentes à cada material utilizado na fabricação do compósito.

Observa-se para a amostra 50/50(%m), que o espectro é uma composição dos espectros dos materiais utilizados na composição da amostra com a presença da bandas típicas da BN (2960, 1660, 1370 e 853  $\text{cm}^{-1}$ ); do PEBD (2916 e 2851  $\text{cm}^{-1}$ , 1465, e 720  $\text{cm}^{-1}$ ); e também da CBC (1090 e 1030  $\text{cm}^{-1}$ ).

O aumento da proporção de PEBD, como na amostra 90/10, leva à predominância das bandas referentes a este material, como evidência ao observar a banda presente em 2960  $\text{cm}^{-1}$  que é característica da BN, nota-se sua intensidade bastante reduzida na proporção 90/10 onde predomina o PEBD.

Para menores comprimentos de onda aparecerem as bandas características da CBC confirmando assim a menor quantidade na proporção deste na mistura. Nas Figuras 67, 68 e 69 estão apresentados os espectros obtidos das amostras PEBD /master; (PEBD /master)-PE-g-AM, e PEBD /master silanizado proporções 50/50, 70/30 e 90/10(%m).

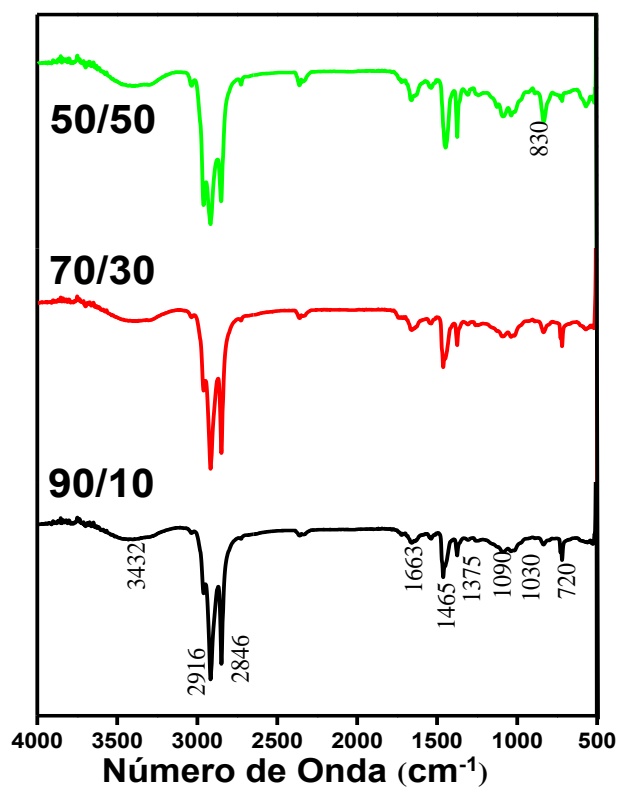


Figura 67: Espectro FT-IR (PEBD/master) nas proporções 50/50, 70/30 e 90/10 (%m)  
Fonte. O autor.

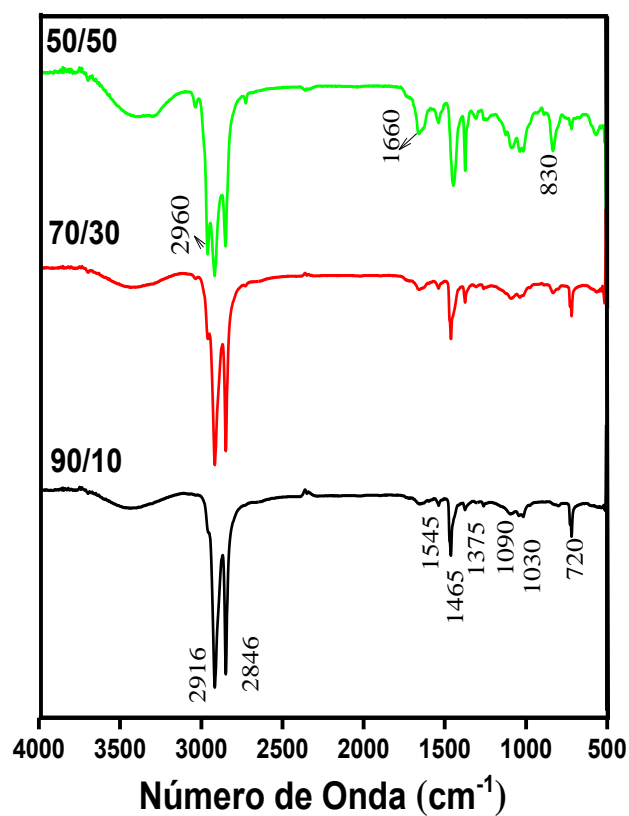


Figura 68: Espectro FT-IR (PEBD /master)-PE-g-AM, proporções 50/50, 70/30 e 90/10 (%m)  
Fonte. O autor.

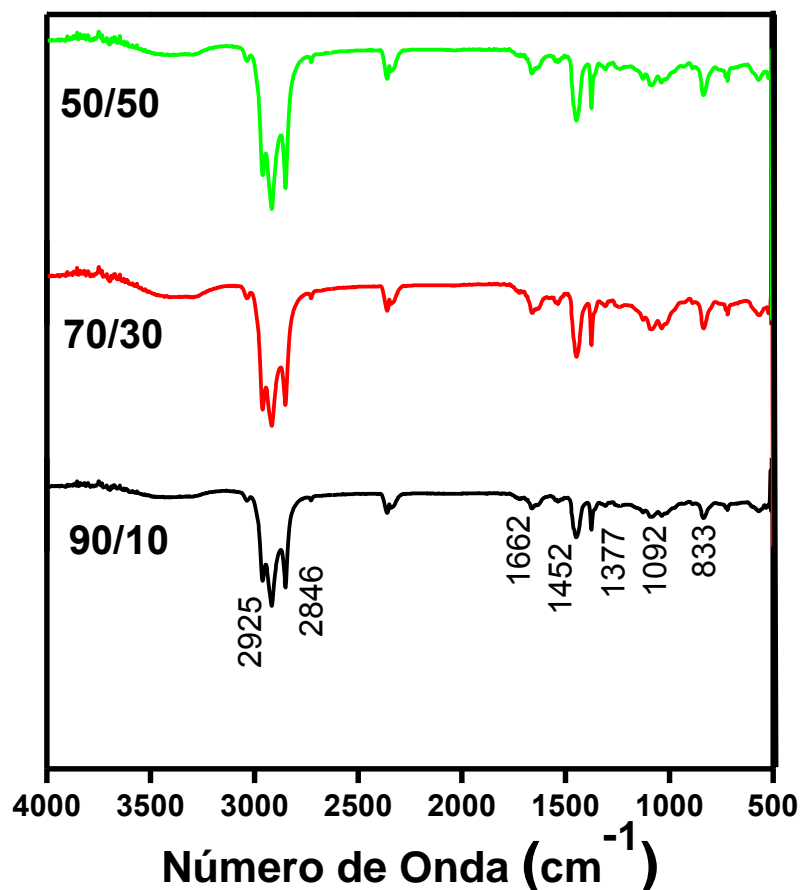


Figura 69: Bandas obtidas da mistura de (PEBD /master silanizado) nas proporções 90/10, 70/30 e 50/50 (%m).  
Fonte. O autor.

Nos espectros observados nas Figuras 66 até 69, é observado que as amostras obtidas com as diferentes porcentagens não apresentaram modificações de tipo química.

As bandas são repetitivas, onde as representativas são os picos da BN e os picos do PEBD especificamente os grupos metileno CH<sub>2</sub>. Não foram observadas formações de picos característicos ao grupo ester em nenhum dos casos, os quais são próprios do processamento para acoplagem com anidrido maleico. Assim confirmando a conformação de blendas poliméricas, nesta etapa da pesquisa. Na Tabela número 17 estão contidas as bandas observadas nesta parte do análise estrutural.

Tabela 17: bandas observadas nos espectros de Infravermelho dos materiais utilizados na pesquisa.

Material	Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupo Possível observado
BN	832	Dobramento da dupla ligação do Carbono na cadeia principal o isopreno
	1372	Grupos funcionais presentes no cis-1,4-poli-isopreno.
	1448	
	2850, 2917	Vibração do metileno CH <sub>3</sub> Bandas de absorção das características da BN, Vibração relacionada no estreitamento CH.
PEBD	2364	Grupos metileno CH <sub>2</sub>
	2926, 2841	Fortes grupos metileno CH <sub>2</sub>
PE- g- AM	721	Grupos Metileno CH <sub>2</sub>
	1379, 1465	Deformação da flexão CH <sub>2</sub>
	2849,2917	CH <sub>2</sub> estreitamento simétrico forte, ou também da banda alifática C-H assimétrica e simétrica do PE-g-AM puro.
CBC	800-1066	Vibração Si e Si-O
	1110-1190	Si-O-Si
	3443	Grupos funcionais silano e siloxano.
SILANO	2800 até 2900	Grupos funcionais silano(Si-OH)



### 6.1.8 Micro Raman

Foram analisados os materiais com a técnica de FT-IR-modo ATR e com a finalidade de complementar o estudo estrutural foi utilizada a técnica Raman. Com esta técnica é esperado identificar novas possibilidades de interação química dos materiais ou reafirmar a obtenção de blendas poliméricas, devido ao caráter físico da interação nos constituintes. Na Figura 70 são apresentados os espectros dos materiais puros, com o objetivo de posteriormente identificar mudanças não observadas com a técnica FT-IR.

Na Figura 70 foi observado que para a BN se tem duas bandas  $1455\text{ cm}^{-1}$  e  $1670\text{ cm}^{-1}$  as bandas referentes às vibrações da cadeia tipo cis do C=C. A banda localizada em  $2920\text{ cm}^{-1}$  corresponde à vibração referente ao estiramento CH sendo pertencente ao grupo  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ . Para o PEBD são notadas bandas entre  $1000$  e  $1600$  atribuídas à vibração das ligações C-C. Entre  $2500$  até  $3200$  é observado a existência de duas bandas, relacionadas as vibrações das ligações C-H<sub>2</sub>. Os picos observados para o agente silano S69/TESPT foram encontrados em  $2889\text{ cm}^{-1}$ ,  $2927\text{ cm}^{-1}$  e  $2974\text{ cm}^{-1}$  os quais correspondem a grupos funcionais do silano Si-OH [188].

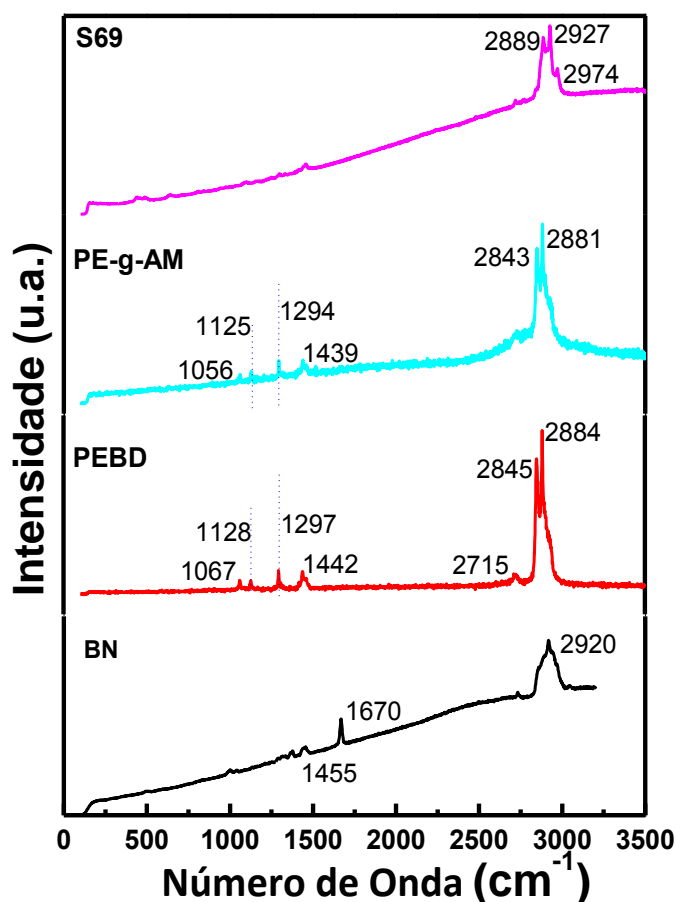


Figura 70: Espectros de espalhamento Raman dos materiais puros utilizados na mistura.  
Fonte. O autor.

Nas Figuras 72 e 73 estão os espectros das amostras onde foi misturado o agente enxertado PE-g-AM. Foi observado na proporção 50-50 a predominância dos picos da vibração do grupo C-H correspondentes ao PEBD e o pico do grupo C-H<sub>2</sub> 3094 o que corresponde à vibração do grupo metileno no pico 3367. Nas proporções 90/10 e 70/30 são observados os picos com um deslocamento devido à redução da proporção do termoplástico na mistura, e com um pico em 1442, o que corresponde à presença dos grupos funcionais do C-C do PEBD na mistura. Não foram percebidas mudanças significativas para concluir a existência da formação de caráter química.

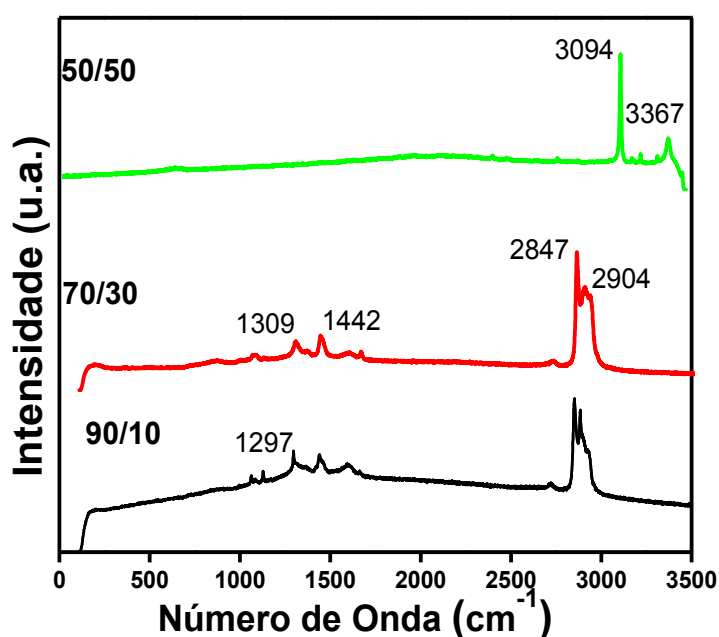


Figura 71: Espectros de espalhamento Raman das misturas PEBD/(master silanizado)-PE-g-AM nas proporções 90/10, 70/30 e 50/50 (%m)  
Fonte. O autor.

Na Figura 72, foi observada uma maior interação das cadeias da BN com o PEBD, na amostra com proporção 50-50 permitiu verificar os picos 1290 e 1441 os que correspondem à presença do grupo C=C da BN, devido à maior presença da borracha na mistura, mais estes picos estão presentes em todas as proporções de este tratamento. Possivelmente há melhor interação entre os constituintes, que também apresentaram uma melhor resposta nas análises de tensão e deformação acima das amostras que foram misturadas juntamente com o agente silano.

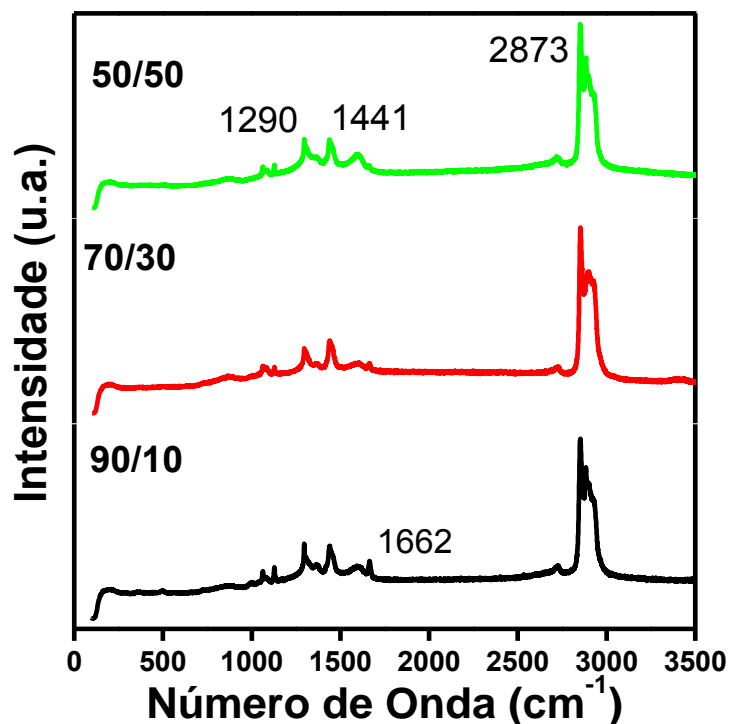


Figura 72: Espectros de espalhamento Raman das misturas (PEBD /master) -PE-g-AM em proporções de massa 90/10,70/30 e 50/50 (%m).

Fonte. O autor.

Na Figura 73 pode-se observar os espectros da mistura de PEBD /master e na Figura 74 aos espectros da mistura de PEBD /master silanizado. As bandas entre 950–1400  $\text{cm}^{-1}$  são características dos grupos funcionais presentes na borracha natural, e as bandas próximas aos 2800  $\text{cm}^{-1}$  são característicos á grupo CH próprio do PEBD.

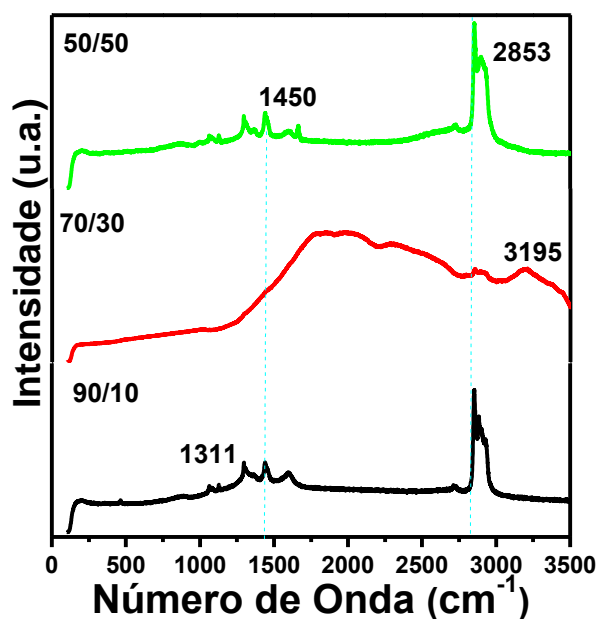


Figura 73: Espectros de espalhamento Raman das misturas PEBD /master em porcentagem de massa 90/10,70/30 e 50/50 (%m).

Fonte. O autor.

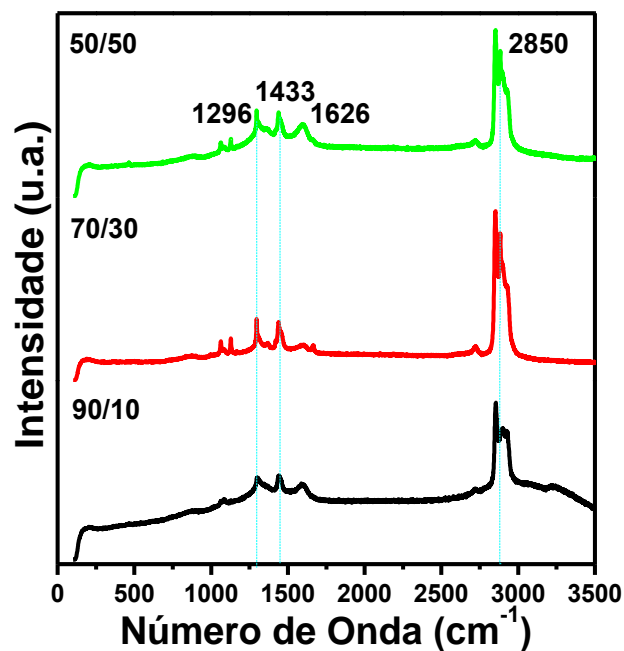


Figura 74: Espectros de espalhamento Raman das misturas PEBD /master silanizado em porcentagem de massa 90/10, 70/30 e 50/50 (%m).

Fonte. O autor.

Tabela 18: Bandas características observadas na literatura dos materiais detectados com a Técnica Raman.

Espectros RAMAN		
Material	Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupo Possível
BN	1455, 1670	Vibrações da cadeia tipo CIS do C=C
PEBD	Entre 2500 até 3200	Estiramento CH sendo pertencente ao grupo CH <sub>2</sub> e CH <sub>3</sub>
	1000 até 1600	Vibração das ligações C-C
	3443	Grupos funcionais silano e siloxano, Si-O-Si
SILANO	1455; 2800 até 2900	Grupos funcionais silano(Si-H <sub>4</sub> )

Com as bandas registradas pode-se assegurar que as misturas têm bandas características de uma blenda polimérica, classificada como compatibilização física, sem apresentar ligações de tipo químico, ao não apresentar modificações nos espectros observados correspondentes aos materiais antes do processamento de mistura. Não foi possível encontrar mudanças ou grupos ester que corroborem que se teve ligações químicas, com a técnica Raman foi possível verificar que se tem blends poliméricas nesta etapa da tese.

### 6.1.9 Determinação de Absorção D'água

Os compósitos de termoplásticos analisados são os fabricados com a proporção em massa 70/30 (%m), devido á melhor resposta na análises de tensão e deformação nesta etapa do trabalho. As amostras não apresentaram valores de absorção d'água de acordo com a precisão adotada para esta técnica. Este fato se deve a característica hidrofóbica dos polímeros utilizados, sendo que o processo de mistura a qual foram submetidos não implicou na variação desta propriedade. Na Figura 75 são apresentados os valores de água de absorção obtidos para os compósitos PEBD /master produzidos.

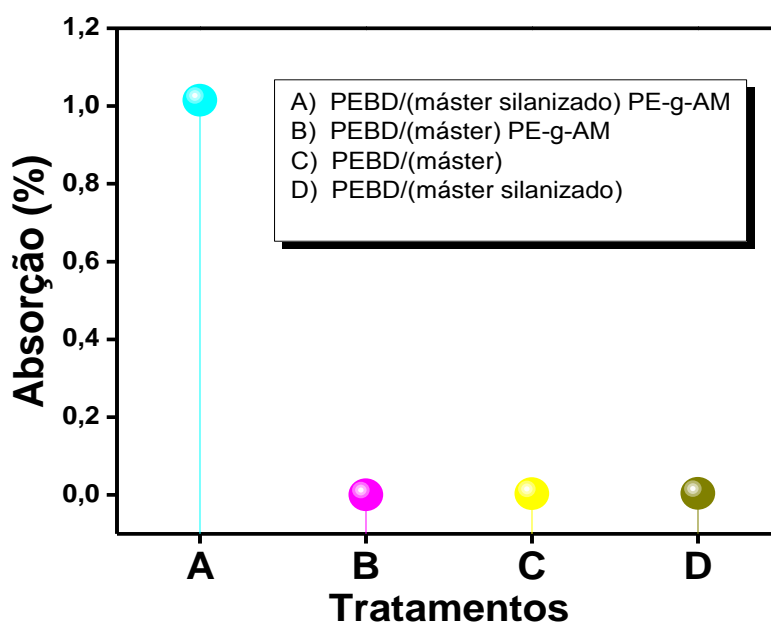


Figura 75: Valores de absorção de água dos compósitos PEBD/master e produzidos na proporção 70/30 (%m), com diferentes tratamentos de mistura.

Fonte. O autor.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 75, verifica-se que os compósitos produzidos de PEBD/master apresentam baixa absorção de água. Esta propriedade é conferida ao material pela matriz, que indica um bom recobrimento das partículas de cinza, que são altamente hidrofílicas, dessa forma prevalecem às características de impermeabilidade dos polímeros constituintes. O valor de absorção decai para a mistura de PEBD /master silanizado com 0,0003 %. Ainda o resultado observado para a amostra C, PEBD /master apresentou uma absorção de 0,001 %, estes valores levam a conclusão de que o PEBD atua como fase contínua ao longo da matriz na mistura. Pode-se afirmar que a capacidade de absorção dos compósitos foi baixa e a pouca diferença entre as amostras dependeu do sistema de compatibilização utilizado. A característica hidrofóbica predominou nas análises, e a boa interação matriz e reforço.

### 6.1.10 Teste Padrão para Absorção de Água

Foi realizado o análises de absorção de água seguindo o teste padrão, foi realizado o cálculo do percentual de aumento de peso, para cada tempo imersão, utilizando seguinte Equação (03). Os resultados são ilustrados na Figura 76.

$$\text{Aumento de Peso (\%)} = \frac{\text{Peso úmido} - \text{Peso condicionado}}{\text{Peso condicionado}} \times 100 \quad (03)$$

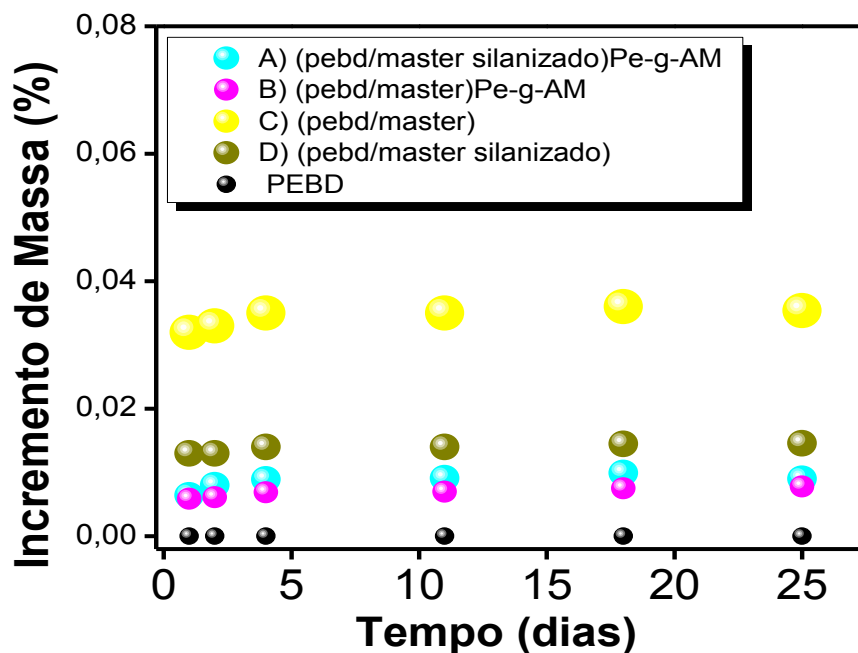


Figura 76: Valor percentual de incremento de peso dos elastômeros termoplásticos (PEBD /BN-CBC) produzidos em proporções em massa 70/30 (%m).  
Fonte. O autor.

Como pode ser visto na Figura 76, as variações percentuais de peso nas blendas obtidas estão diretamente relacionadas ao polímero em maior proporção na mistura, verifica-se que as amostras 70/30 com presença de polietileno grafitizado (amostra A) apresentaram comportamento análogo ao do PEBD puro, devido à maior quantidade de termoplástico na mistura, fato que corrobora os resultados das análises de absorção de água e de vapor de água.

Também se verifica que sem a presença do polietileno grafitizado nas amostras C (PEBD /master) e D (PEBD /master silanizado) ocorre a inversão do comportamento, onde nota-se o aumento percentual de peso devido a maior absorção de água, que ainda segue sendo mínima não atinge o 0,1% do peso das amostras. Foi observado que a mistura física atingida pelas amostras não originou diminuição na propriedade hidrofóbica dos constituintes.

### 6.1.11 Análise de Permeabilidade ao Vapor de Água

A técnica para quantificar a permeabilidade ao vapor de água é importante para verificar o comportamento do material quando exposto a uma corrente de ar com umidade. Observa-se na Figura 77 que para os compósitos com 70/30 (%m) com os diferentes tratamentos de compatibilização que os valores de permeabilidade ao vapor da água apresentados foram baixos. As variações dos valores para as diferentes amostras, ressaltam-se ao recobrimento interfacial das partículas com o agente enxertado, o que originou menor absorção quanto comparada com as amostras sem o agente enxertado.

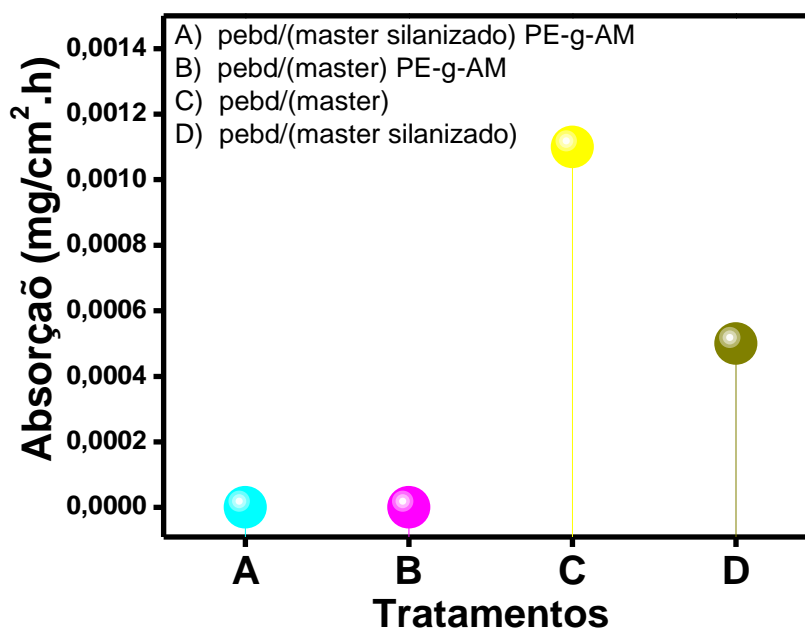


Figura 77: Valores de permeabilidade ao vapor de água dos compósitos PEBD/master produzidos na proporção 70/30 (%m).

Fonte: O autor.

### 6.1.12 Microscopia Eletrônica de Varredura

Esta parte do estudo são apresentadas as microfotografias de corte transversal, com a seguinte ordem: na Figura 78, misturas (PEBD /master silanizado) -PE-g-AM; Figura 79 (PEBD /master) -PE-g-AM e Figura 80 (PEBD /master) e Figura 81 misturas (PEBD/master silanizado). Pode-se observar nas microfotografias das fraturas que a morfologia originada pela fadiga do material durante o processo de corte nas porcentagens 90/10 microfotografias 1-3.

Nas misturas 90-10 (%m) micrografia 1 foi observada uma superfície homogênea obtida de uma fratura mais frágil do que dúctil, comportamento refletido pelas poucas fraturas superficiais e amplas áreas; o sistema de fratura foi obtido como resultado da maior

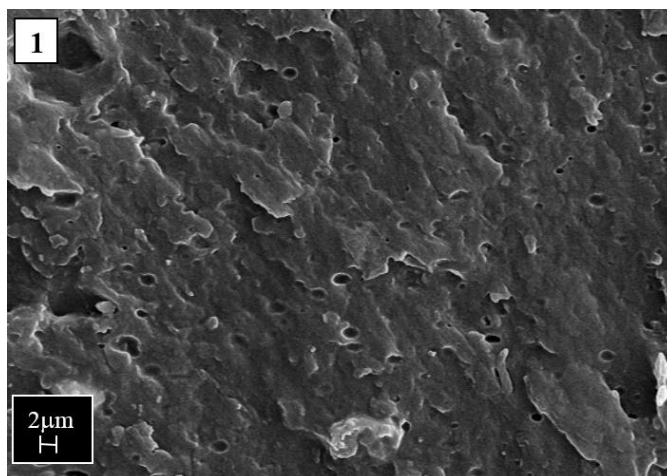
concentração de material semicristalino na amostra; também foram observados buracos distribuídos pela superfície toda na amostra, fato que confirma a baixa aderência das partículas de CBC na matriz polimérica.

Entanto na micrografia 2; pode-se observar alguns vazios das partículas na matriz, isto é devido à baixa interação entre as partículas de CBC imersas na BN com o PEBD. A predominância no comportamento frágil foi reduzida devido ao incremento na porcentagem de BN e com que foi observado um incremento na rugosidade superficial, tornando a superfície mais elástica e criando mais pontos de ancoramento, os quais fizeram maior oposição à fratura.

Na micrografia 3, amostra com proporção 50-50, foi observada uma redução na presença dos vazios superficiais, acontecida possivelmente á boa interação entre o master com o PEBD.

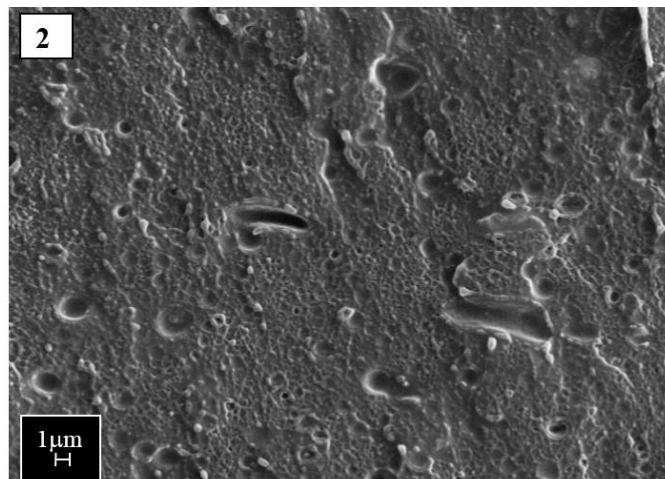
A superfície da amostra apresenta uma morfologia com menor número de linhas de fratura mas com alguns poros originados pela interação interfacial fraca da CBC e os polímeros misturados; a morfologia amorfa e heterogênea pode indicar a ruptura de caráter dúctil mais com pouca interação obtendo como resultado uma fraca resistência na tensão.

(PEBD /master silanizado)-PE-g-AM; (90/10) 2,5 (%m)





(PEBD /master silanizado) -PE-g-AM; (70/30) 2,5 (%m)



(PEBD /master silanizado) -PE-g-AM; (50/50) 2,5 (%m)

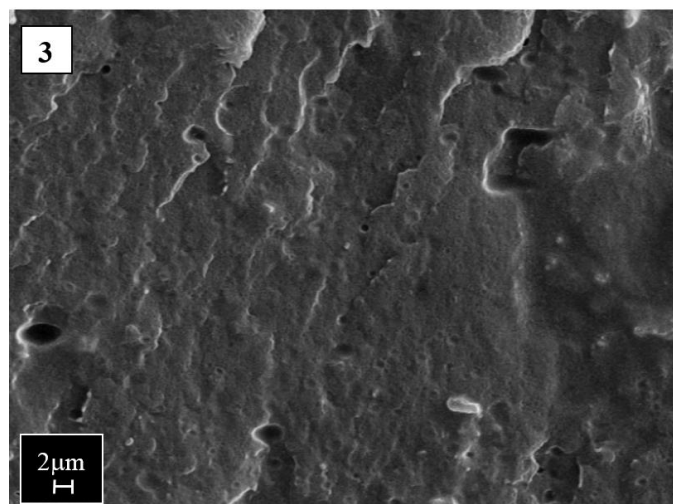


Figura 78: Microscopia eletrônica de varredura de corte transversal com 3000X de amplificação, micrografia 1 da proporção 90/10; micrografia 2 da proporção 70/30 e micrografia 3 da proporção 50/50 das amostras de (PEBD /master silanizado) -PE-g-AM.

Fonte. O autor

A continuação na Figura 79 são apresentadas as micrografias obtidas das misturas (PEBD/master)-PE-g-AM. Na imagem 4 corresponde a amostra 90/10 %m. Foram observados picos, formados pela oposição à força de tração do PEBD, os vazios são característicos das partículas de CBC que migraram pela baixa adesão com a matriz. Pode-se observar uma superfície com múltiplas fraturas e um mínimo de áreas lisas, fato que indica uma boa coesão interfacial que tem contribuição na redução na resistência a ruptura e alongamento. Este mecanismo é correlacionado à boa resistência na tensão, a morfologia da fratura é própria dos termoplásticos.

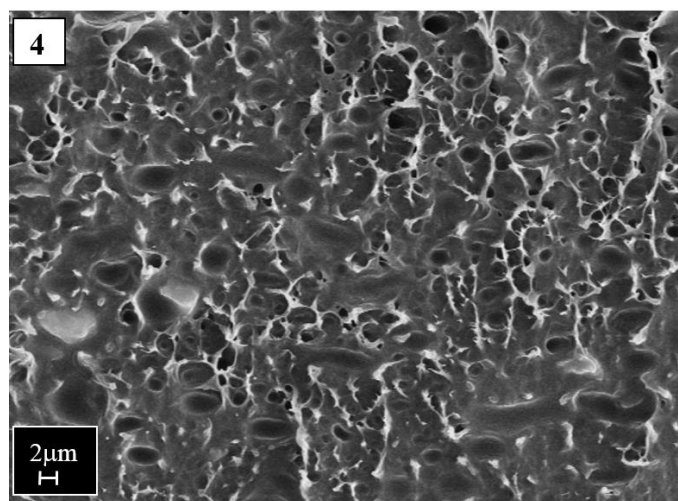
A amostra apresentou pouco afloramento das partículas na superfície e boa oposição à tração, fato que pode ser observado nas fraturas apresentadas, com poucas áreas lisas,

sendo este fato a boa representatividade da oposição á fratura da amostra correlacionando a morfologia com os resultados de análises de tensão e deformação.

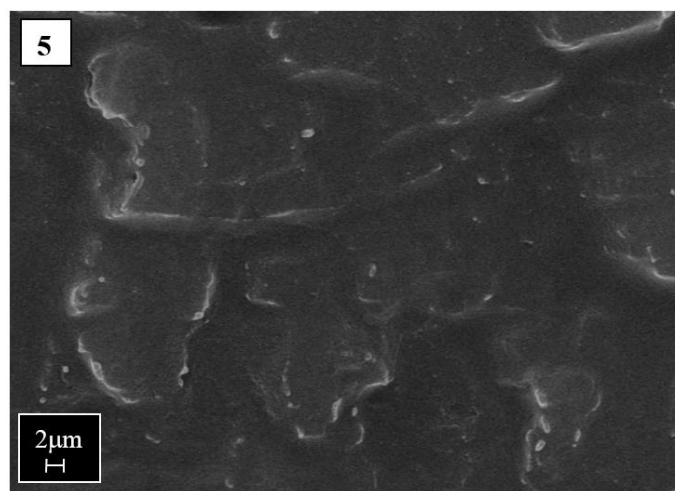
A amostra com a proporção 70-30 (micrografia 5) apresentou poucas áreas com fratura, que foi relacionado com a baixa interação dos constituintes, a superfície é muito irregular e pouco homogênea, com vazios representativos do afloramento das partículas na amostra.

Na micrografia 6, é mostrada a amostra com a proporção 50-50. Foi observada uma morfologia homogênea com alguns buracos correspondentes às partículas que foram esfoliadas por causa da baixa adesão interfacial com o polímero. A superfície é menos fraturado do que as amostras com predominância do termoplástico.

(PEBD /master)-PE-g-AM. (90/10) 2,5 (%m)



(PEBD /master)-PE-g-AM. (70/30) 2,5 (%m)



(PEBD /master)-PE-g-AM. (50/50) 2,5 (%m)

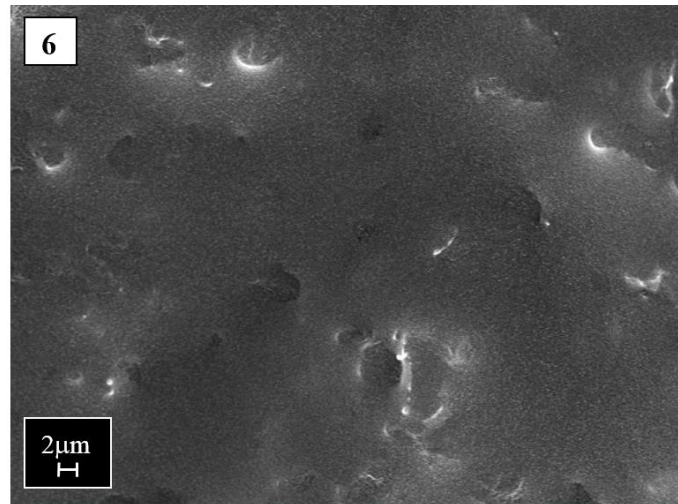
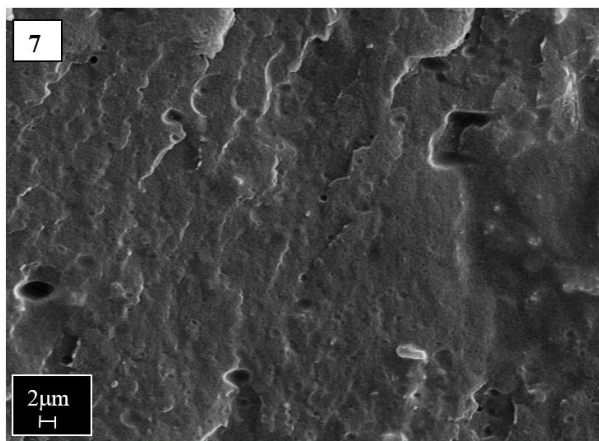


Figura 79: Microscopia eletrônica de varredura com 3000X do corte transversal nas proporções 90/10;70/30 e 50/50 das amostras de (PEBD /master)-PE-g-AM.  
Fonte. O autor

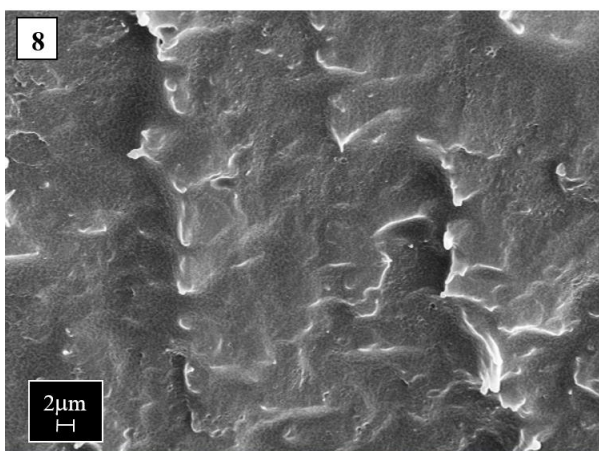
Nas seguintes micrografias na Figura 80 com as amostras de PEBD /master e a Figura 81, materiais misturados com o sistema de silanizado. Foi possível observar que as partículas foram cobertas plenamente pela matriz, observando-se pouco delas na superfície. Foi obtida a melhor interação carga e matriz, originando boa interação entre os materiais constituintes quanto comparadas com as amostras misturadas com o PE-g-AM. Neste caso a amostras com melhor comportamento foram a 70/30 (micrografias 8 e 11), na quais foram atingidas tanto a otimização na elongação junto com a dureza e módulo de armazenamento obtido da análise dinâmica mecânica (DMA), podendo classificar estas blendas como funcionais para aplicações industriais.

Enquanto a morfologia das amostras com proporções 50/50 (imagens 9 e 12) se teve na superfície menos fraturada do que as outras amostras, fato que comprova a pouca resistência durante a ruptura, resultados observados nos análises de tensão, módulo de armazenamento e dureza.

(PEBD /master) 90/10 (%m)



(PEBD /master) 70/30 (%m)



(PEBD /master) 50/50(%m)

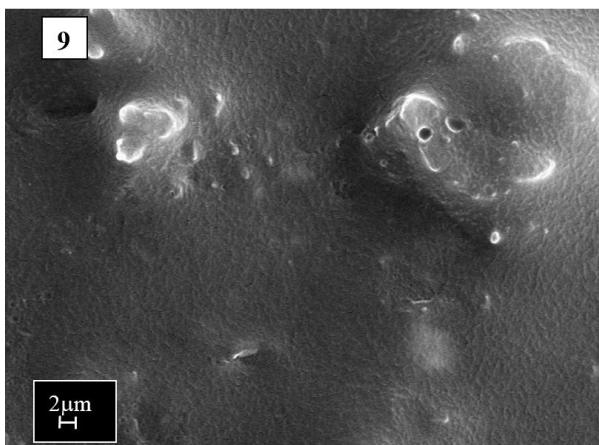


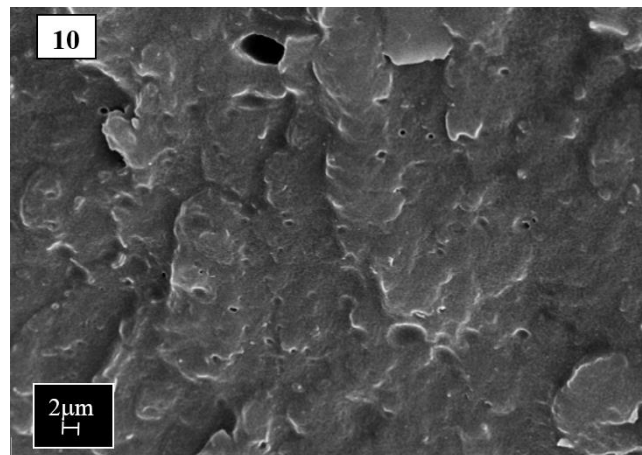
Figura 80: Microscopia eletrônica de varredura com 3000X de ampliação do corte transversal, nas proporções 90/10; 70/30 e 50/50 das amostras (PEBD/ master).

Fonte. O autor.

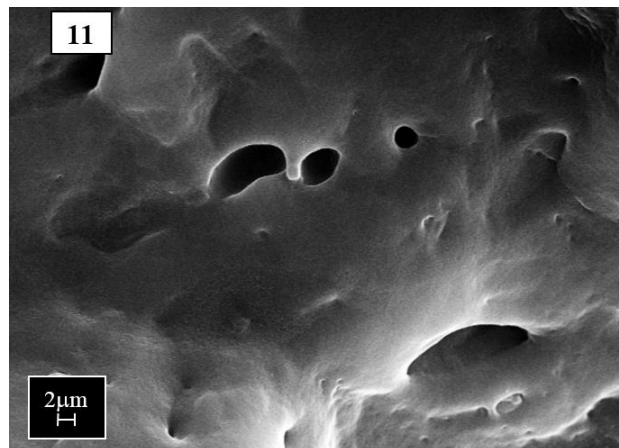
Nas amostras com (PEBD /master silanizado) Figura 81. O resultado de interação foi melhorado, foi observada a formação de fraturas na proporção 50/50 (%m), que obteve

também o menor resultado quanto ao comportamento de resistência à tração e deformação observados nas análises mecânicas.

(PEBD /master silanizado) 90/10 (%m)



(PEBD /master silanizado) 70/30 (%m)



(PEBD /master silanizado) 50/50 (%m)

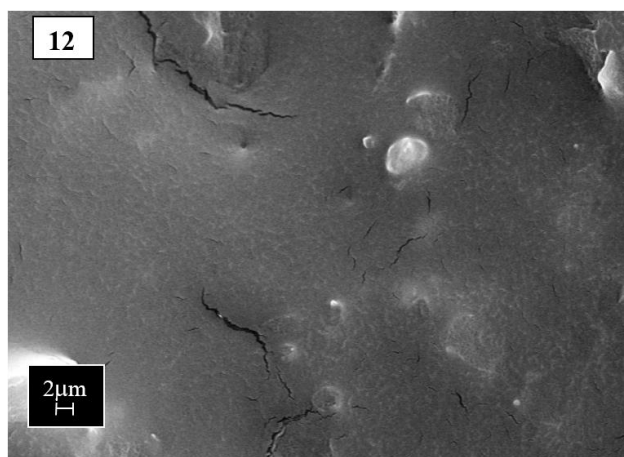


Figura 81: Microscopia eletrônica de varredura com 3000X de ampliação da superfície e de fratura transversal, nas proporções 90/10; 70/30 e 50/50 das amostras PEBD /master silanizado.

Fonte. O autor.



Nas Figuras 79 até 81, as morfologias das fraturas transversais (micrografias 2, 4 e 6), das porcentagens 90/10 e 70/30 das Figuras 79 e 80, observou-se alguns domínios de cor branca característicos do polietileno nas misturas como resposta ao comportamento durante a oposição do material a fratura. A morfologia nas amostras com 50 %m de BN apresentaram comportamento mais elástico do que plástico. A medida que a porcentagem do polietileno foi reduzido, a rugosidade superficial apresentou menos defeitos na topografia.

Com a presença do TESPT e do PE-g-AM as superfícies apresentam redução de aglomerados de partículas pode-se observar a maior distribuição e homogeneidade em todas as superfícies analisadas.

Com o agente silano as partículas têm menos aglomerados, refletindo na maior interação assim como nas respostas da análise de tração-deformação. Pode-se observar que a concentração de irregularidades superficiais nas misturas diminui gradualmente com o aumento de polietileno, esse comportamento confirma que as características dos compósitos termoplásticos com BN estão diretamente relacionadas com a proporção dos componentes presentes na mistura.

No corte transversal das amostras é possível observar os componentes presentes, assim como as partículas de reforço foram afetadas pelo processo de compatibilização, expondo a boa interação na interface das partículas com a matriz polimérica.

E possível concluir desta etapa que os materiais desenvolvidos são blendas poliméricas devido a sua baixa elasticidade, baixa resistência a tensão, mas apresentaram alta dureza e poderiam ser empregados no desenvolvimento de amortecedores para a indústria, como por exemplo também poderiam ser úteis na fabricação de produtos onde a resistência requerida seja a mínima como módulos para arquitetura, módulos para segurança residencial e como resina para obter elastômeros termoplásticos.

## 7 RESULTADOS E DISCUSÕES ETAPA III

Nesta etapa foram selecionadas as misturas de (PEBD /master silanizado) devido ao melhor comportamento mecânico obtido da etapa anterior. Então nesta etapa as misturas foram analisadas utilizando agentes de vulcanização, dentre deste como doador de enxofre ao TESPT, tentando obter um compósito com o mínimo de enxofre dentro da composição e defender a intenção de um material o mais sustentável possível para a indústria.

### 7.1 Compósitos de PEBD -master e Agentes de Vulcanização

Foram estudadas as misturas de (PEBD/master silanizado) com agentes de vulcanização, fazendo variação da velocidade dos rotores a 80 e 40 rpm. Assim foi feita a avaliação da influência da reticulação e da velocidade da mistura no resultado da alongação, da resistência à tensão e da dispersão dos constituintes, visando obter compósitos compatibilizados. As misturas a testar foram (PEBD/ master silanizado): A) 90/10; B) 70/30; C) 50/50.

### 7.2 Metodologia de Fabricação

Para a preparação dos elastômeros termoplásticos PEBD/master (BN-CBC silanizado), primeiramente serão incorporadas a CBC e os ativadores de vulcanização na borracha natural no misturador aberto, sendo o cálculo proporcional feito em phr (part hundred rubber – parte por cem de borracha), de acordo a formulação apresentada na Tabela 19.

Tabela 19: Formulação do sistema de vulcanização utilizado em phr.

Materiais	phr
BN	100.0
Cinza de bagaço com o sem silano	25.0
Óxido de Zinco	3.0
Ácido Esteárico	2.0
*CBS	1.0
**TMTD	2.0

\*N-ciclohexil-2-benzotiazol-2-sulfenamida \*\*Dissulfeto de tetrametiluram

Para a incorporação desses materiais, a BN foi cilindrada em temperatura ambiente, em um cilindro misturador aberto da marca Makintec – modelo 379 m, até que ocorresse sua plastificação (3 minutos). Posteriormente foi adicionada à CBC continuando com o processo de cilindragem até obter a plena dispersão do material (3 minutos).

Após a adição da CBC na mistura foram adicionados os ativadores de vulcanização (óxido de zinco e ácido esteárico) o processo de cilindragem foi feito por mais 6 minutos. Posteriormente, a BN aditivada foi armazenada em temperatura ambiente por um período de tempo de 24 horas. Para o objetivo de aportar a uma melhor reação entre óxido de zinco e ácido esteárico para formar o estearato de zinco, e também para a eliminação de gases remanescentes. Passado o período de 24 horas a BN aditivada foi cortada em fragmentos de aproximadamente 1 cm de diâmetro. Com o intuito de se estudar separadamente a interação entre a BN com o PEBD, foi analisada a mistura destes dois materiais nos percentagens 90/10; 70/30; 50/50, além das misturas PEBD/master silanizada.

Para efetuar a mistura entre o PEBD e o master (BN/CBC silanizada) foi utilizado o reômetro de torque tipo Haake. O processamento do material foi feito na temperatura de 125 °C, visando obter a plena fusão do PEBD e também inibir a pré - vulcanização da BN. Em relação à frequência de rotação dos rotores foram utilizadas as frequências de 40 rpm e 80 rpm para as amostras com agentes de cura para que se pudesse verificar a influência desse parâmetro na dispersão dos materiais e fazer a comparação com o acoplamento obtida na etapa anterior.

Para as misturas dos constituintes, inicialmente foi colocada a massa de PEBD no reômetro de torque durante 2 minutos; posteriormente foi adicionado o master de BN aditivada e misturada por mais 1 minuto visando a plastificação da borracha e sua mistura com o polietileno. Concluído o processo de mistura do master com o PEBD, foram adicionados os aceleradores de vulcanização (CBS e TMTD) com o processamento dos materiais por 6 minutos para a plena dispersão dos aceleradores na borracha natural e também para obter uma melhor mistura dessa com o polietileno.

Após a retirada do reômetro de torque, a mistura foi colocada em uma forma de alumínio de dimensões 150,0 x 110,0 x 2,0 mm e recoberta em ambos os lados com placas de alumínio, formando-se um sistema sanduíche. Esse sistema foi levado a uma termoprensa onde foi prensado na temperatura de 150 °C sob a carga de 10 toneladas durante o tempo de 6 minutos.



Após de obter os corpos de prova foram feitas algumas análises para estudar as propriedades obtidas com o processo de fabricação. Foi possível observar melhoramento nas propriedades físico-mecânicas com que o material resultante é industrialmente competitivo para múltiplas aplicações.

### 7.3 Reologia Haake

Nesta etapa as massas em estudo foram processadas com agentes de vulcanizado com a finalidade de observar as diferenças em quanto a propriedades físico mecânicas, especificamente em elasticidade e resistência à tensão. A Figura 82 mostra as curvas de torque em função do tempo para o PEBD e da BN, puros. Há um aumento substancial do torque durante as adições do PEBD e da BN no primeiro minuto do processo. Foi notável o requerimento de energia ilustrado com o Torque, para romper as cadeias e obter o deslizamento associado a liberdade dos segmentos da cadeia <sup>[189]</sup>.

Após deste evento é observado um decréscimo no torque, a curva permanece constante, isto é causado pela fácil movimentação das cadeias poliméricas até o momento da finalização da mistura que acontece com um requerimento mínimo de energia.

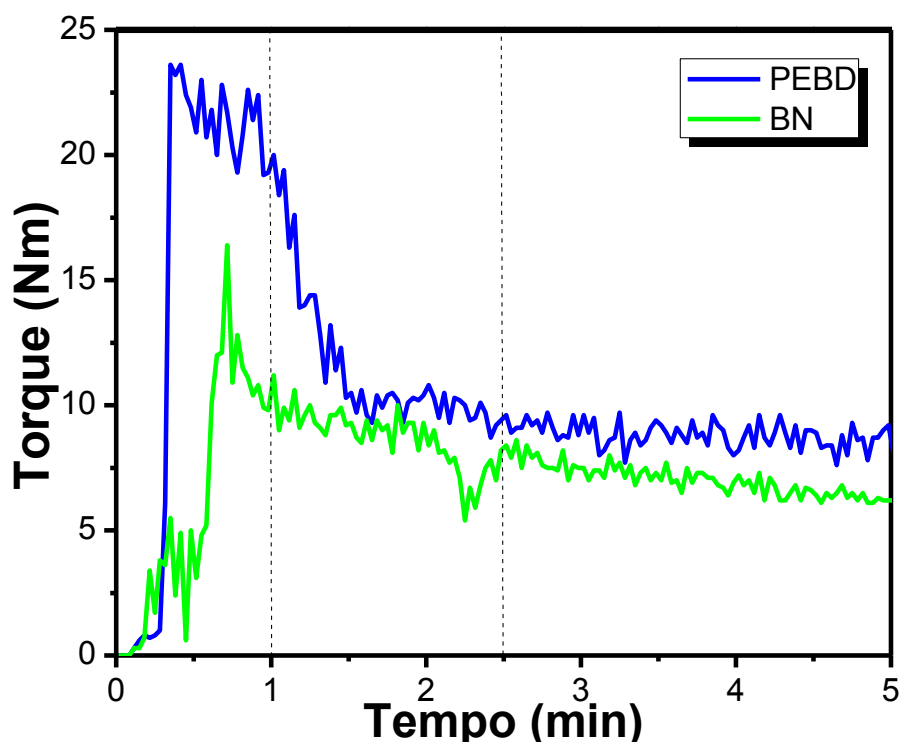


Figura 82: Curvas de reologia do PEBD e da BN obtidas no Haake a 40rpm.  
Fonte. O autor

Na Figura 83, pode-se observar as curvas obtidas da mistura de PEBD/BN nas porcentagens 90/10, 70/30 e 50/50, sem a CBC; foram misturados com a finalidade de conhecer o comportamento da mistura básica PEBD /BN com os agentes de vulcanizado e ter um histórico do comportamento físico mecânico para uma comparação final dos compósitos. Durante a reometria foi apresentado um incremento no torque na medida que foi incrementado o polietileno, além da boa interação dos materiais nas misturas; este resultado é refletido no incremento da resistência a tensão e alongamento observado nas curvas no teste de tração.

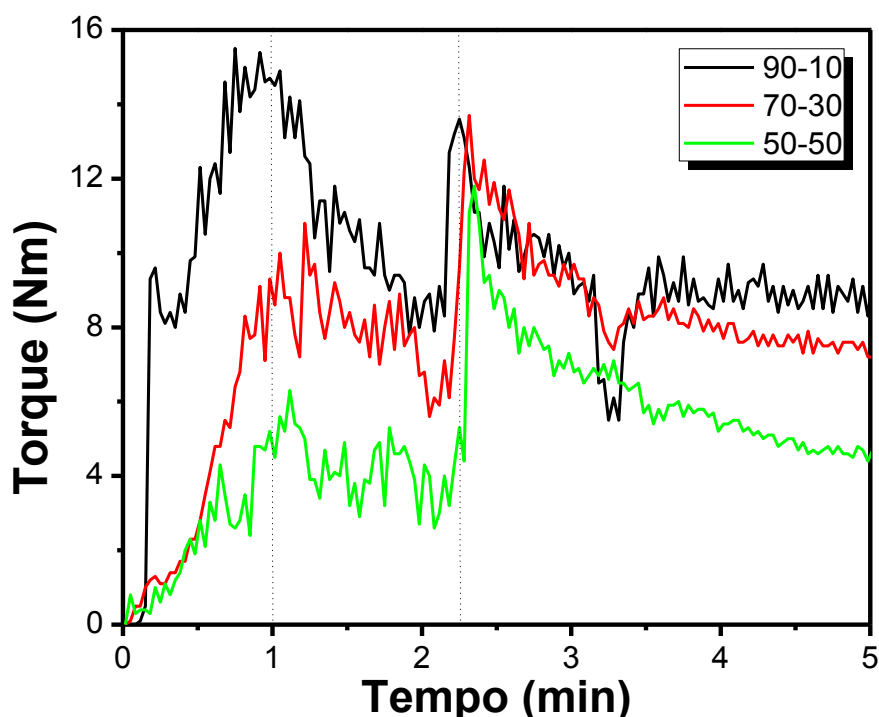


Figura 83: Curvas de reologia das misturas PEBD/BN obtidas no Haake a 80 rpm.  
Fonte: O autor.

Na Tabela 20 estão expostos os resultados obtidos das misturas do PEBD/master silanizado em porcentagens de massa (%m) 90/10; 70/30 e 50/50 com o 25 % de CBC, junto às reometria dos materiais individuais entre estes a mistura PEBD /BN.

As amostras foram obtidas junto com os agentes de vulcanização a 40 e 80 rpm. O principal objetivo desta comparação foi a de obter elastômeros termoplásticos e comparar a resposta de tração e alongação para identificar o acoplamento dos constituintes e diferentes características de processado.

Durante o primeiro minuto, a elevação dos valores de torque são originados pelo início do processo de fusão do PEBD. Durante o início do segundo minuto foi adicionado o master onde foi observado logo após o amolecimento da mistura uma queda no torque,

produto do desemaranhamento das cadeias em presença da temperatura e rotação durante o processo.

Com o acréscimo do torque em algumas amostras na etapa final do processamento é evidenciada a resistência ao movimento dos rotores, o que significa que estão acontecendo reações de reticulação com aumento na massa molar e da viscosidade; o baixo torque final foi um indicativo da interação dos constituintes pela plena fusão dentro do misturador durante o processamento.

Tabela 20: Resultados obtidos da reometria no Haake dos TPV.

Velocidade da reometria	Amostra	Torque inserir PEBD (Nm) min. 1	Torque inserir BN/master (Nm) Min. 2,5	Torque Final (Nm) Min. 5	Tempo em atingir o Equilíbrio no Torque (min)
<b>40 rpm</b> <b>PEBD-BN</b> <b>vulcanizados</b>	90/10	15,2	13,4	8,4	3,4
	70/30	9,5	13,4	7,4	3,4
	50/50	5,2	11,5	4,4	2,9
<b>40 rpm</b> <b>PEBD -master</b> <b>vulcanizados</b>	90/10	14,4	10,8	10,2	2,6
	70/30	12,9	14,4	10,2	3,1
	50/50	3,5	10,9	7,3	3,5
<b>80 rpm</b> <b>PEBD -master</b> <b>vulcanizados</b>	90/10	17,5	14,8	11,2	3,5
	70/30	11,2	13,8	10,2	4,8
	50/50	7,5	13,2	7,5	4,5
<b>BN</b>	-----	14,7	-----	6,1	1,0
<b>PEBD</b>	-----	21,6	-----	8,81	1,6
<b>(BLENDAS)</b> <b>40 rpm</b> <b>PEBD -master</b> <b>*S.V.</b>	90/10	10,2	8,8	12,8	3,7
	70/30	9,2	8,7	9,4	1,9
	50/50	8,5	8,6	9,4	1,3

\*Sem agentes de vulcanização.

Foi possível comprovar que o acréscimo do torque final nas amostras misturadas com sistema de vulcanização estão relacionadas com a resistência à tração e a elasticidade superior à obtida pelas blendas e das misturas de PEBD e BN sem CBC. Pôde-se concluir que os materiais misturados tiveram boa compatibilização e foram otimizados com o sistema de vulcanização.

### 7.3.1 Ensaio de resistência à tração

Foram ilustradas as curvas de comportamento à tensão e deformação das misturas PEBD e BN na Figura 84. Na Figura 85 estão as curvas obtidas das misturas de PEBD/(master silanizado) com sistema de vulcanização e processadas a 80 rpm.

Na Figura 84 misturas sem CBC, foi possível observar que nas amostras com 90/10 e 70/30 (%m) o predomínio da resistência a tensão é orientado pelo porcentagem de PEBD nas misturas.

O comportamento de deformação predominante foi originado pela rigidez própria das cadeias poliméricas e com a qual a deformação foi restringida quando comparada com a deformação máxima obtida na mistura 50/50, onde foi observado a tendência do material ao comportamento elástico. Pôde-se classificar esta mistura como elastômero termoplástico ao combinar o comportamento do material semicristalino do PEBD e comportamento elástico das cadeias amorfas presentes da BN na mistura.

Ao comparar o limite de escoamento das blendas obtidas sem agentes de vulcanização na etapa anterior e as mesmas misturas com agentes de cura foi diferente, observou-se que o limite de escoamento inferior nas amostras sem vulcanização na curva o deslizamento das cadeias foi observado em um limite menor a 1,0 MPa. No entanto, foi observado que as amostras vulcanizadas a 80 rpm obtiveram um resultado superior, mostrando o limite de escoamento ( $S_y$ ) acima de 2,94 MPa no caso da amostra 50/50 (%m).

A zona elástica e o comportamento de tensão e deformação foi superior quanto comparado com as amostras sem agentes de cura. Com este fato é mostrado o melhoramento do processo, com que foi obtida uma melhor interação entre os constituintes.

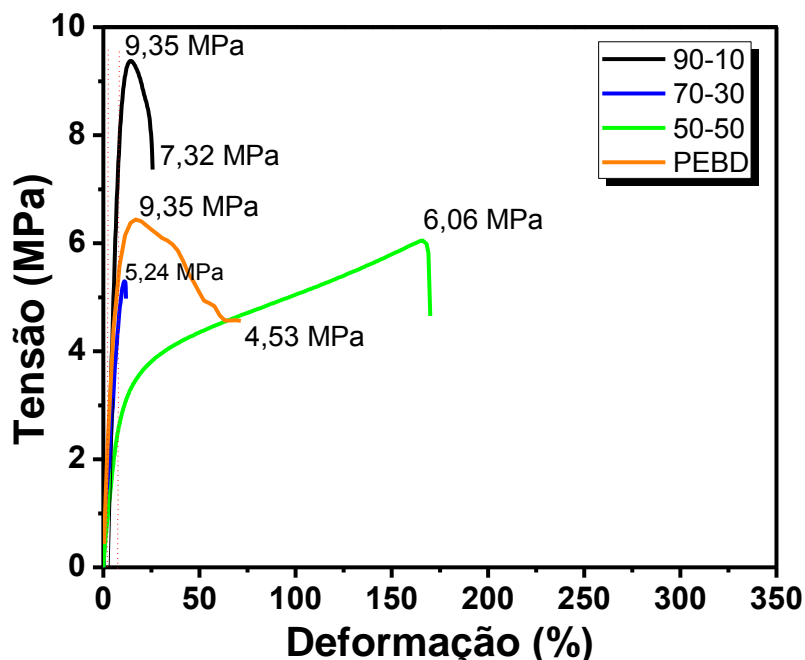


Figura 84: Curvas obtidas das misturas de PEBD /BN com agentes de cura a 40rpm.  
Fonte. O autor.

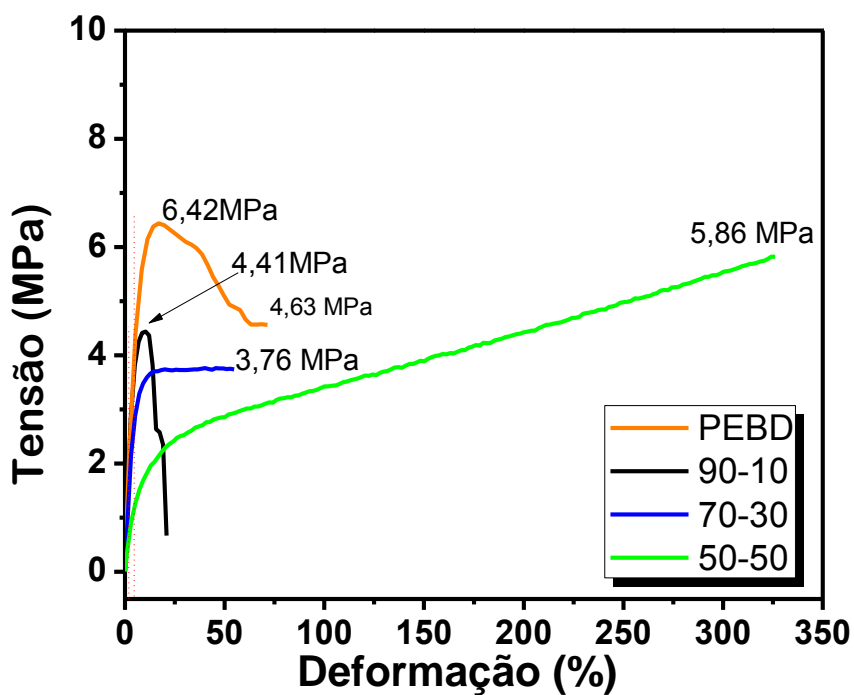


Figura 85: Curvas obtidas das misturas de PEBD /master silanizado e misturado com agentes de cura a 80 rpm.  
Fonte. O autor.

O bom comportamento obtido na tensão e alongação e a diferença substancial dos resultados da Figura 85 quando comparados com as amostras das Figuras 36 e 37, foi possível devido ao fato da otimização da mistura com os agentes de vulcanização, que forneceram melhoramento interfacial e otimização na distribuição das partículas de reforço

na mistura. No caso das misturas a 40 rpm foram obtidos bons resultados na resistência a tensão; logo com o incremento da velocidade de processamento a 80 rpm foi originado o melhor desempenho na elongação entre os materiais como resultado de uma melhor interação entre os constituintes e a otimização no emaranhamento das cadeias poliméricas. Os resultados de resistência à tração e elongação das misturas estão montados na Tabela 21.

Tabela 21: Resultados da caracterização no tensão e deformação.

	Amostra	R. Tensão (MPa)	Deformação (%)	Módulo (MPa)	E
40rpm	PEBD	6,40	75	37	
	PEBD/BN-v 50/50	6,06	170	385 (150%)	
	PEBD/BN-v 70/30	5,30	13	203	
	PEBD/BN-v 90/10	9,37	26	109	
	PEBD/master-v 50/50	4,57	283	225 (150%)	
	PEBD/master-v 70/30	3,31	110	39	
	PEBD/master-v 90/10	3,32	6,7	45	
80rpm	PEBD	6,42	71.5	71	
	PEBD/master-v 50/50	<b>5,85</b>	<b>326</b>	<b>255 (150%)</b>	
	PEBD/master-v 70/30	3,74	55	46	
	PEBD/master-v 90/10	4,40	21	64	

\*v (misturada com agentes de vulcanização)

Em seguida seguem as análises com as técnicas dinâmicas e mecânicas (DMA), térmicas (TG e DSC) e estruturais (FTIR). Enquanto as respostas obtidas a 40 rpm não originaram diferenças significativas, são apresentados só os resultados das amostras obtidas a 80rpm ao observar um melhor comportamento na análise de tensão e deformação para o compósito termoplástico na porcentagem 50/50 (%m).

### 7.3.2 Análises Dinâmico-Mecânicas

Com esta técnica foi possível identificar dentro das amostras as principais informações fornecidas quanto ao comportamento viscoelástico e ao comportamento elástico que foi definido pelo módulo de armazenamento; enquanto que a região viscosa foi estudada logo de obter as curvas relacionadas ao módulo de perda; com a  $\tan \delta$  (amortecimento), foi possível analisar a energia de dissipação do material.

Observando que com o incremento da temperatura das análises, os resultados da  $\text{Tan } \delta$ , foram atingidos movimentos de maior alcance dentro da estrutura molecular do polímero. Com que foi aumentado o volume livre e diminuído o contato entre as cadeias e as partículas. Na temperatura próxima da fusão da fase termoplástica as partículas de CBC passam a não ter influência nas propriedades. Neste estágio as cadeias encontram-se mais distanciadas entre si, fato observando na transição  $\alpha$ .

### 7.3.2.1 Resultados $\text{Tan } \delta$ .

São apresentadas na Figura 86 as curvas obtidas das amostras misturadas a 80 rpm. Foi comprovado que o pico  $\text{Tan } \delta$  predominante é o obtido com a mistura com maior conteúdo de BN. Observou-se a melhor relação de energia dissipada e energia armazenada das amostras. Com este resultado foi observado que a mistura tem comportamento elástico com tendência de dissipar energia na análise de  $E''$  ilustrado na Figura 87. Durante a deformação material foi exposta uma baixa mobilidade da cadeia molecular no estágio de temperatura de -49 até -10 °C. O pico máximo foi apresentado a -24,6 °C.

Observou-se que a redução na altura do pico no  $\text{Tan } \delta$  foi correspondido com o incremento no módulo de elasticidade, onde os valores máximos foram obtidos nas amostras com 90 % de PEBD dentro das misturas analisadas a 25 °C.

Foi encontrado um deslocamento da temperatura da transição vítrea, o início da curva da BN sem misturas em -45 °C (Figura 49) temperatura da transição vítrea próxima à encontrada na literatura para uma temperatura de -25 °C; como resultado da incorporação do polietileno e da CBC é observada o acréscimo da faixa do comportamento semicristalino das amostras que tem tendência a incrementar o comportamento rígido dos compósitos.

As relaxações da cadeias poliméricas envolvem movimentos moleculares mais localizados; abaixo da  $T_g$  a mobilidade das cadeias é reduzida conhecendo o comportamento mais rígido neste ponto; a  $T_g$  nas misturas foi relacionada à fase amorfa dentro das misturas, que apresentam menor movimentação entre -30 e -20 °C; foi também observada pela queda abrupta do módulo  $E'$  observado.

Os diferentes estágios observados da movimentação molecular observados no  $\text{Tan } \delta$  são: no estágio  $\gamma$  entre -70 a -50 °C pode-se mencionar que neste ponto as cadeias estão com o comportamento vítreo próprio da BN com restrição na movimentação das cadeias. No estágio  $\beta$  as cadeias estão relaxadas e com o aumento da temperatura é originada a

máxima relaxação das cadeias poliméricas dos constituintes, no ponto da fusão do polietileno, entre 100 °C até 150 °C onde o material é fundido na transição  $\alpha$ .

A movimentação das cadeias estão correlacionadas ao polimorfismo da mistura (BN/PEBD) com a CBC, nos quais pode-se ver que os materiais são menos elásticos pela presença das partículas do que a borracha pura. A boa interação matriz com a CBC é evidenciada com o aumento no módulo de armazenamento e de elasticidade (observado nas análises de tensão e deformação) das misturas, na medida que é incrementada a presença do polietileno. Os picos estreitos indicam a dispersão das partículas de CBC na matriz <sup>[190]</sup>.

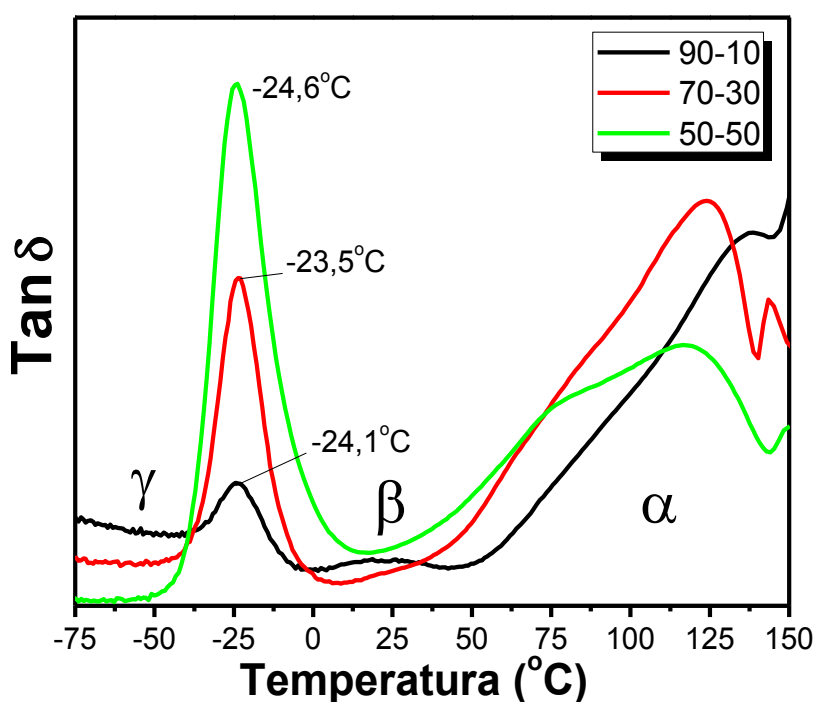


Figura 86: Curvas Tan  $\delta$  da mistura de PEBD /master obtidas a 80 rpm.  
Fonte. O autor.

### 7.3.2.2 Módulo de Armazenamento ( $E'$ )

Na Figura 87 pode-se observar as curvas geradas para o estudo do módulo de armazenamento das misturas PEBD /master com silano e processadas com agentes de vulcanização. Em baixas temperaturas (-75 °C) as misturas desenvolvidas apresentam altos valores de módulo de armazenamento de energia, devido à baixa mobilidade das cadeias poliméricas e à alta rigidez no estado vítreo neste estágio de temperatura.

Os valores de  $E'$  (Figura 87) diminuiriam proporcionalmente com a elevação da temperatura durante a análise, convergindo em 126 °C para o valor de aproximadamente



12MPa. Para todas as misturas analisadas foram comparados os valores do módulo em 25 °C e 50 °C, sendo temperaturas do uso habitual na indústria; os valores máximos foram caracterizados pela presença dominante do PEBD, as curvas mostradas na Figura 89; nos compósitos obtidos do processo a 80 rpm foi evidenciado o comportamento mais alto nas misturas 50/50 (%m). O resultado do comportamento dinâmico mecânico é uma ferramenta para identificar as possíveis aplicações e direcionamento dos materiais para o uso industrial.

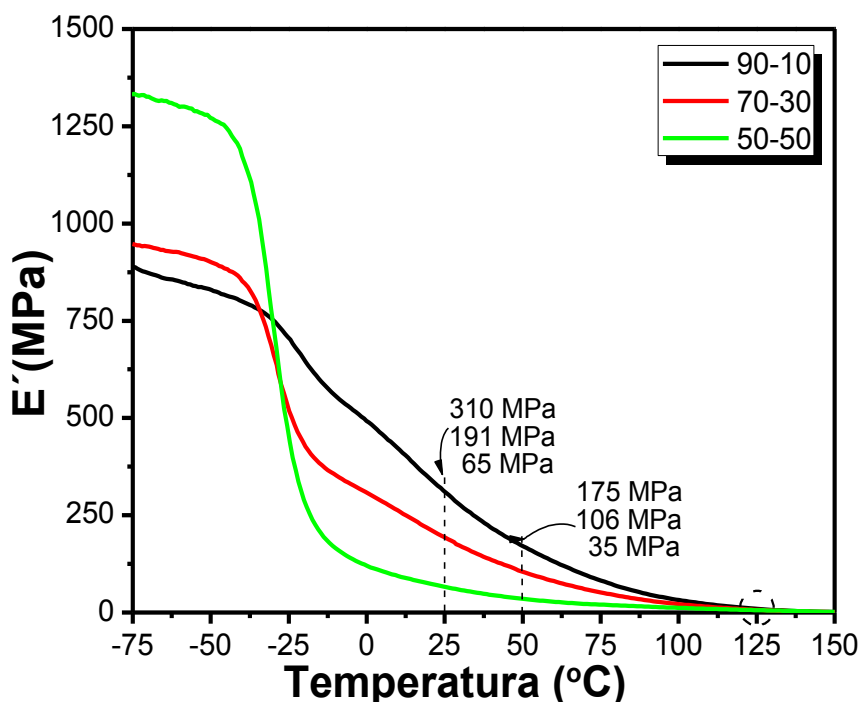


Figura 87: Curvas  $\tan \delta$  dos compósitos PEBD /master silanizado.  
Fonte. O autor.

### 7.3.2.3 módulo de perda ( $E''$ )

Na Figura 88 pode-se observar as curvas geradas para o estudo do módulo de perda das misturas PEBD /master com silano e processadas com agentes de vulcanização. Onde foi observado que para baixas temperaturas ( $-75$  °C) as misturas desenvolvidas apresentam altos valores de módulo de dissipação de energia.

Os valores de  $E''$  diminuíram proporcionalmente com a elevação da temperatura durante a análise convergindo em  $126$  °C, para o valor de aproximadamente  $12$  MPa para todas as misturas analisadas. Foram comparados os valores do módulo de perda em  $25$  °C e  $50$  °C; os valores máximos foram caracterizados pela presença dominante do material semicristalino (PEBD) com que foi fornecido aos compósitos um bom comportamento térmico. Assim o comportamento dinâmico mecânico pode ser relacionado diretamente

com o direcionamento dos materiais para o uso industrial, como produto do bom resultado das misturas.

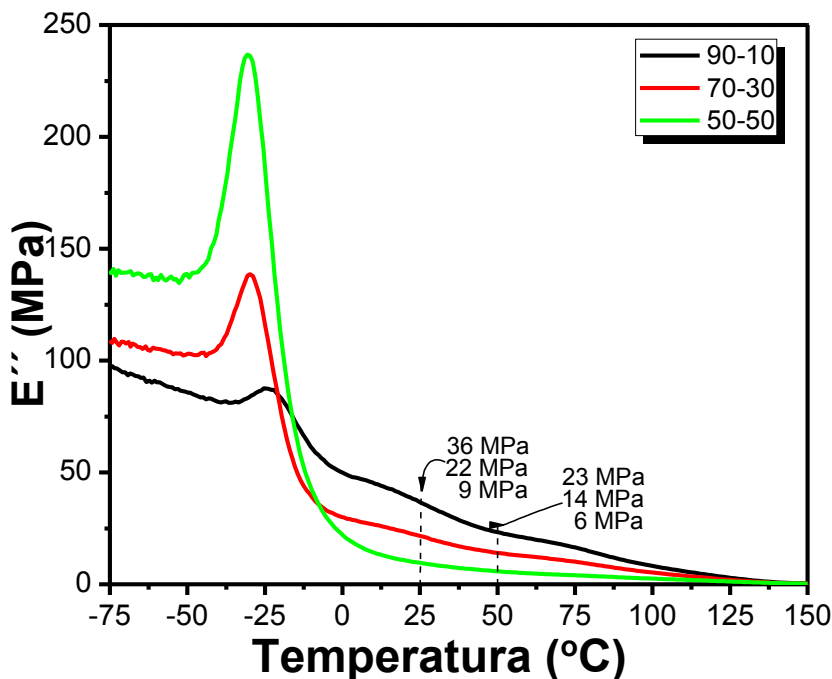


Figura 88: Curvas modulo de perda  $E''$  compósitos PEBD /master silanizado.  
Fonte. O autor.

Conclusões. É possível concluir que a presença de partículas de CBC esteja agindo entre as cadeias poliméricas proporcionando o decaimento no amortecimento ( $\text{Tan } \delta$ ), mas com bons resultados nos módulos de armazenamento e no módulo de perdas das amostras com porcentagens de PEBD 90 (%m) e 30 (%m) nas amostras.

Pode-se concluir seguindo a literatura<sup>[191]</sup> que as misturas observadas apresentaram um nível bom de acoplagem, observando nas curvas de  $\text{Tan } \delta$ ,  $E'$  e  $E''$ . As misturas apresentaram boa interação, além de não ser observada nenhuma mudança significativa na transição vítrea.

### 7.3.3 Termogravimetria

Nas amostras TPV misturadas a 80 rpm frente a degradação térmica pela técnica TG, é apresentada na Figura 89. São observadas mudanças na massa obtidas pelo comportamento dos materiais. O comportamento da degradação térmica é devido a quanto menos PEBD e mais BN, maior a perda de massa. Foi apresentada uma redução de massa na mistura 90/10 de 11%; na mistura 70/30 uma redução de 24 % e a mistura 50/50 (%m) uma redução de 33 % na massa.

A primeira perda de massa ocorre entre 0 °C até 200 °C onde os materiais misturados obtiveram uma redução na massa inferior a 1%. No seguinte estágio na faixa de 200 °C a 400 °C, onde foi observada a degradação da BN vulcanizada. Num último estágio foi observada a perda de massa de 82 % entre 400 °C até 600 °C, a amostra apresentou uma massa residual de 18 % que corresponde à CBC.

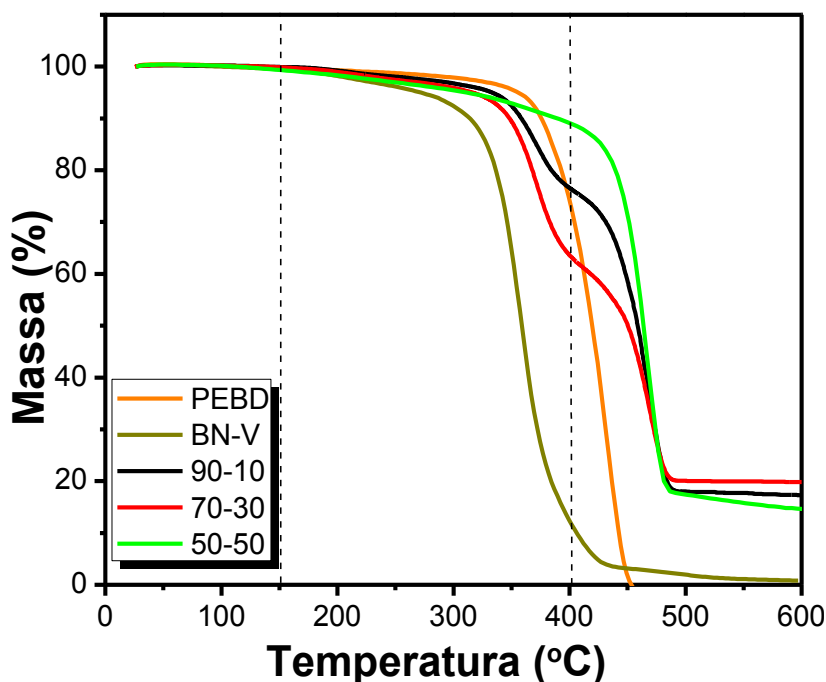


Figura 89: Curvas termogravimétricas obtidas das misturas PEBD / (Master-silanizado) com agentes de cura, BN e PEBD.  
Fonte. O autor.

Pôde-se concluir que os materiais analisados possuem boas propriedades de estabilidade térmica, para aplicações industriais devido à baixa degradação atingida até 150 °C devido ao processo de mistura onde foi observado um bom grau de acoplamento.

#### 7.3.4 Calorimetria Diferencial de Varredura

Nas Figuras 90 e 91 são apresentadas as curvas de DSC das proporções de massa 90/10, 70/30 e 50/50 (%m) das diferentes sistemas de compatibilização em estudo. Observa-se nas curvas de DSC das misturas que o desnível da linha de base característica da transição vítrea da BN diminui com o aumento de PEBD na mistura. Este comportamento corrobora com os resultados de ensaio de resistência à tração, onde se constatou que o polímero em maior proporção atua como fase contínua nas amostras, prevalecendo suas propriedades no novo material.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 90, verifica-se que a transição vítrea da borracha natural ocorre na temperatura de  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sendo observado na literatura valores de  $T_g$  ao redor dos  $-67\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A curva obtida para a CBC mantém o caráter linear devido a quantidade de sílica presente na amostra, que apresentou o comportamento esperado até  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Para o PEBD é registrada uma transição de primeira ordem em  $115\text{ }^{\circ}\text{C}$  junto com o PE-g-AM decorrentes da fusão do material, fato que corrobora os valores obtidos durante as análises de reometria de torque na etapa inicial do estudo. A largura do pico observada faz referência a transição a qual está ligada à larga distribuição de sua massa molar devido as ramificações e pela distribuição e variação dos tamanhos dos cristais. Na Figura 91, aconteceu o comportamento similar sem maiores mudanças no comportamento na entalpia das amostras.

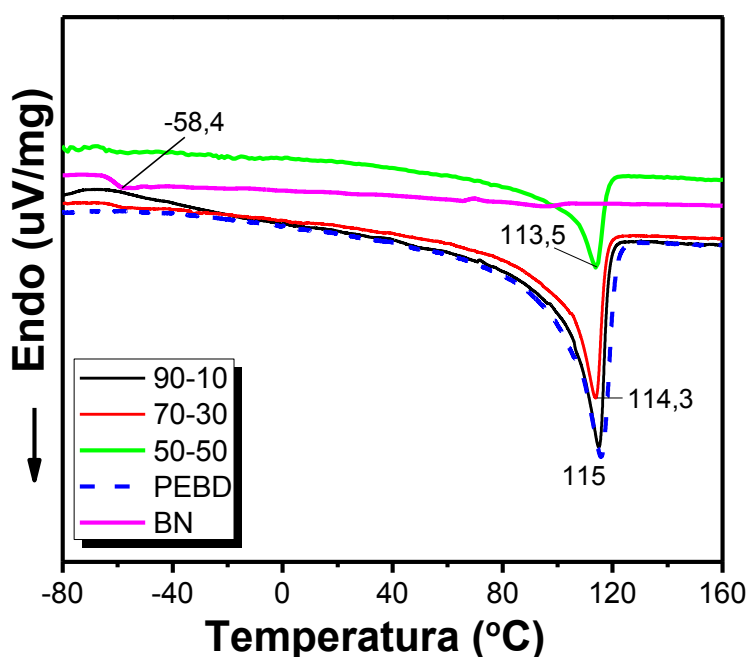


Figura 90. Curvas obtidas do análise DSC das amostras da BN, do PEBD e das misturas de PEBD /BN vulcanizadas.

Fonte. O autor.

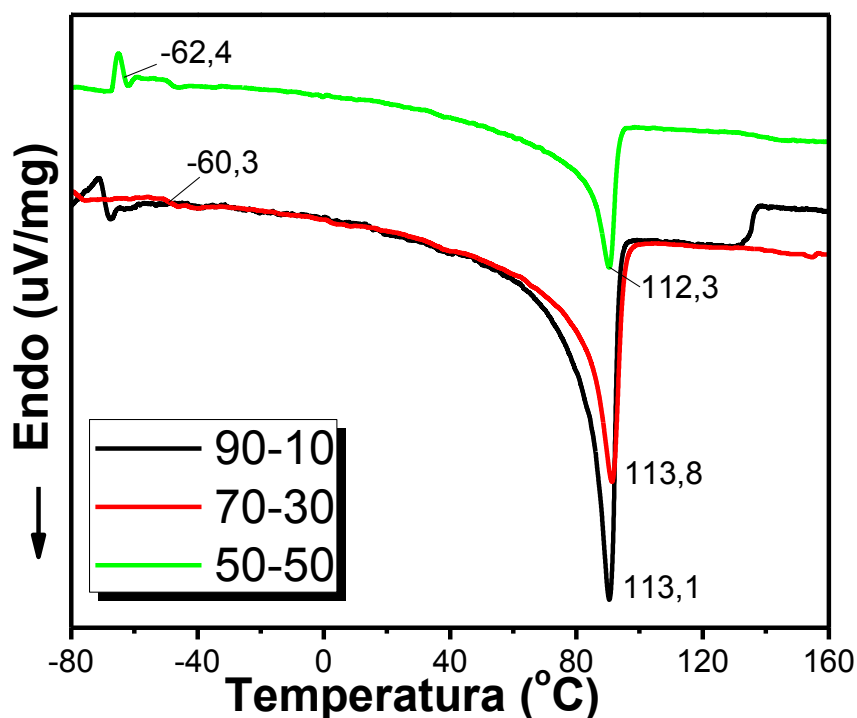


Figura 91: Curvas obtidas do análise DSC, das misturas PEBD /master com agentes de cura.  
Fonte. O autor.

### 7.3.5 Análise estrutural (FTIR)

As figuras a seguir mostram os espectros FTIR das misturas PEBD /BN e sistema de vulcanização na Figura 92; na Figura 93 são mostrados os espectros das misturas com sistema de vulcanização de (PEBD /master).

Com os espectros obtidos complementam-se as análises dos materiais misturados sem sistema de vulcanização indicados nesta pesquisa no capítulo anterior, razão pela qual foram omitidas as bandas entre  $4000$  e  $2000\text{ cm}^{-1}$  devido a que não foi encontrada mudança nenhuma nas vibrações dos espectros; agora nesta etapa as misturas contém o sistema de vulcanização.

As análises estruturais foram realizadas com a finalidade de observar as possíveis formações de ligações químicas ou de confirmar a formação só de misturas físicas com melhor resistência físico-mecânica; tais resultados foram ilustradas nas curvas obtidas de tensão e deformação nas Figuras 84 e 85.

Na Figura 92 são mostrados os espectros detectados da mistura de PEBD /BN com os agentes de vulcanização. As bandas detectadas entre  $720$  até  $780$  correspondem a vibrações da flexão do grupo CH e a flexão angular do grupo CH<sub>2</sub> correspondentemente no PEBD. As bandas presentes na região entre  $950$  - $1400\text{ cm}^{-1}$  são características dos

grupos funcionais presentes no cis-1,4-poli-isopreno; em  $1375\text{ cm}^{-1}$  observa-se a banda característica da deformação assimétrica do grupo  $\text{CH}_3$ . As bandas detectada em aproximadamente  $1450\text{-}1542\text{ cm}^{-1}$  faz referência aos modos de deformação axial dos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ . É possível observar que os espectros nas diferentes misturas não apresentam diferenças nas bandas; então é o ponto de partida para identificar as possíveis mudanças com a presença de CBC nos espectros das Figuras 92 e 93.

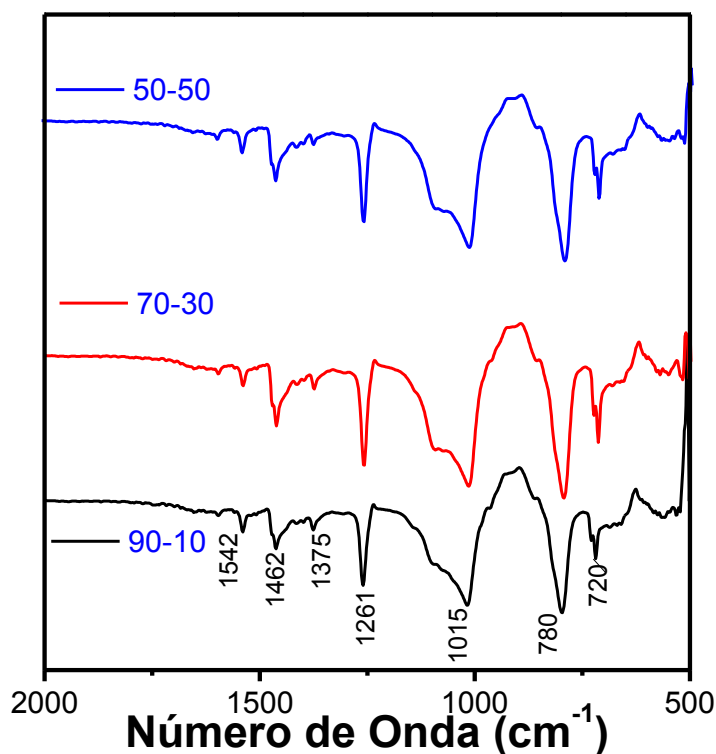


Figura 92: Espectros detectados da mistura de PEBD/ BN obtidas com sistema de vulcanização.  
Fonte. O autor.

Nas Figuras 93 são apresentadas os espectros das misturas (PEBD /master) com sistema de vulcanização. Assim como é indicado as bandas características da cinza de bagaço de cana (CBC) entre  $500$  até  $1100\text{ cm}^{-1}$  que são características dos grupos funcionais siloxano ( $\text{Si-O-Si}$ ) observadas no capítulo anterior.

As bandas observadas entre  $950$  até  $1100\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas à presença dos grupos silano e siloxano característicos da carga da cinza de bagaço da cana tratados com silano no master, a medida que é incrementada a porcentagem do master na mistura com o PEBD as bandas em análise incrementam a intensidade dos picos no espectro, como pode-se observar na Figura 93.

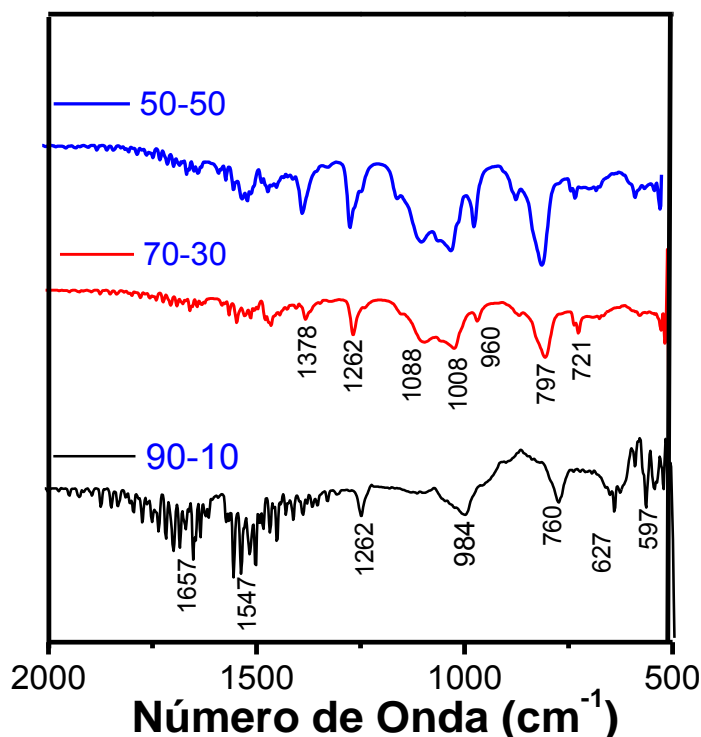


Figura 93: Espectros detectados da mistura de PEBD/ master obtidas com sistema de vulcanização.  
Fonte. O autor.

Pôde-se concluir que não foi detectada nenhuma formação química dentro das misturas, corroborando o resultado da fabricação de uma blenda polimérica.

### 7.3.6 Microscopia eletrônica de varredura

Na Figura 94 se observa as micrografias de MEV da fratura de tração criogênica nas proporções 90/10, 70/30 e 50/50 (%m) de PEBD /BN ilustradas nas imagens (A), (B) e (C). As microfotografias foram tomadas numa amplificação de 200x.

Na amostra A da mistura PEBD /BN pode-se observar uma superfície com fraturas escalonadas com pequenas áreas lisas, indicando boa coesão interfacial; este fato é correlacionado à boa resistência à tensão; a morfologia da fratura nesta amostra é própria dos termoplásticos. Na micrografia B é evidenciado o aumento nas fraturas características do comportamento mais quebradiço que tem contribuição na redução na resistência a ruptura e alongamento. Nesta micrografia é possível observar o afloramento incipiente dos materiais próprios da vulcanização utilizados.

Na micrografia C foi observada uma grande dispersão de fraturas em toda a área da amostra, junto com este mecanismo de fratura também é observado o maior afloramento

de materiais de vulcanização devido ao incremento de BN na mistura. A morfologia originada mostra o tipo de ruptura mais dúctil dentro do grupos das amostras.

#### PEBD-BN\_V

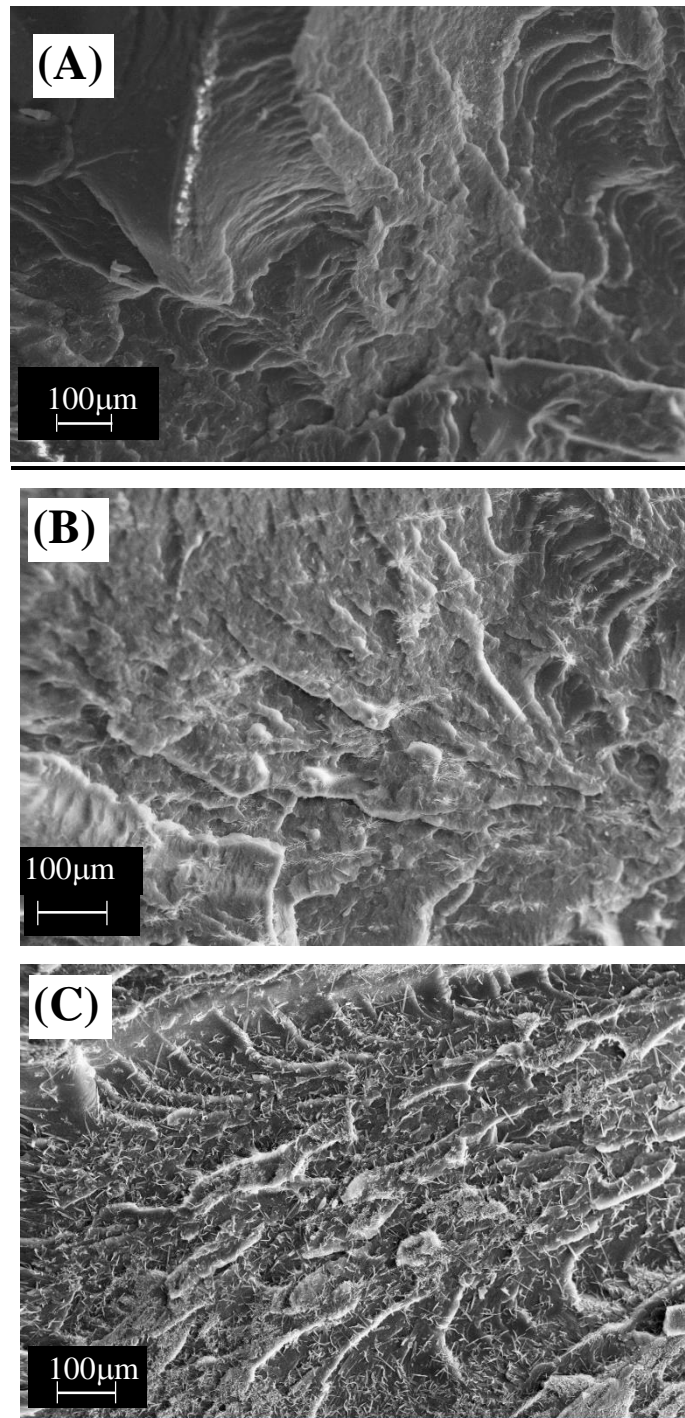


Figura 94. Micrografias de MEV da fratura das proporções 90/10, 70/30 e 50/50 (%m) de PEBD/BN com agentes de vulcanização.

Fonte. O autor.

Na Figura 95 se observa as micrografias de MEV da fratura de tração criogênica nas proporções 90/10, 70/30 e 50/50 (%m) das misturas PEBD /master com agentes de



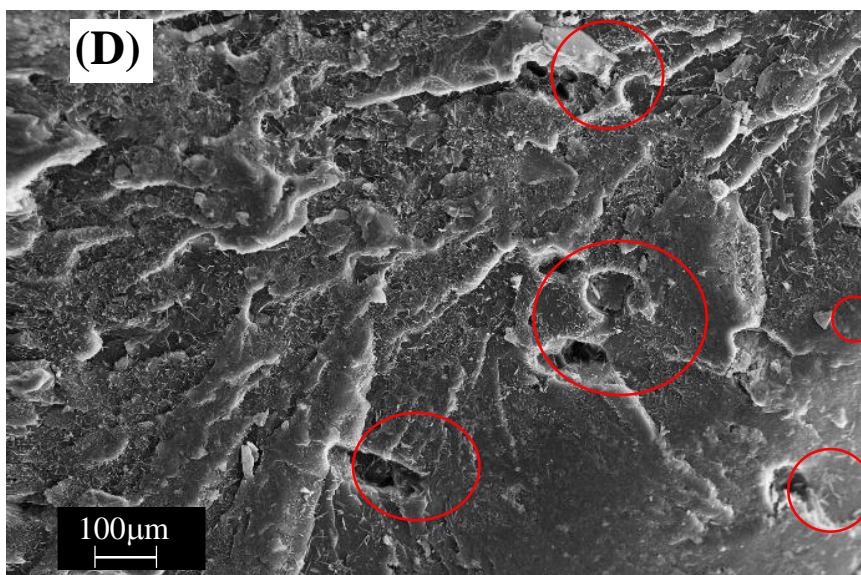
vulcanização e misturado a 80 rpm ilustradas nas imagens (D), (E), (F); microfotografias tomadas numa amplificação de 200x.

Pode-se observar, na micrografia D parte da fratura com superfície lisa sem linhas de rasgamento indicando um material quebradiço com baixa resistência à tração; além deste mecanismo de ruptura é evidenciada a liberação de partículas de carga delimitadas na cor vermelha a qual indica uma pobre coesão interfacial matriz e CBC, reduzindo a capacidade de resistência a tensão na mistura.

Na micrografia E é possível observar o aumento significativo nas linhas de fratura e rugosidades sem áreas lisas, com que pode-se determinar um comportamento mais dúctil pela presença da BN na mistura; é observável um mínimo de afloramento das partículas de reforço semelhantes as partículas com sistema de vulcanização.

Na micrografia F proporção 50/50 (%m) é possível observar uma morfologia com menor número de linhas de fratura mas com alguns poros originados pela interação interfacial fraca da CBC e os polímeros misturados; a morfologia amorfa e heterogênea pode indicar a ruptura de caráter dúctil derivada da mistura em igual proporção PEBD e BN. Nesta mistura foi possível obter uma boa interação com as partículas de CBC obtendo uma ótima resposta em resistência na elongação e ruptura.

#### **Mistura PEBD /master com agentes de vulcanização**



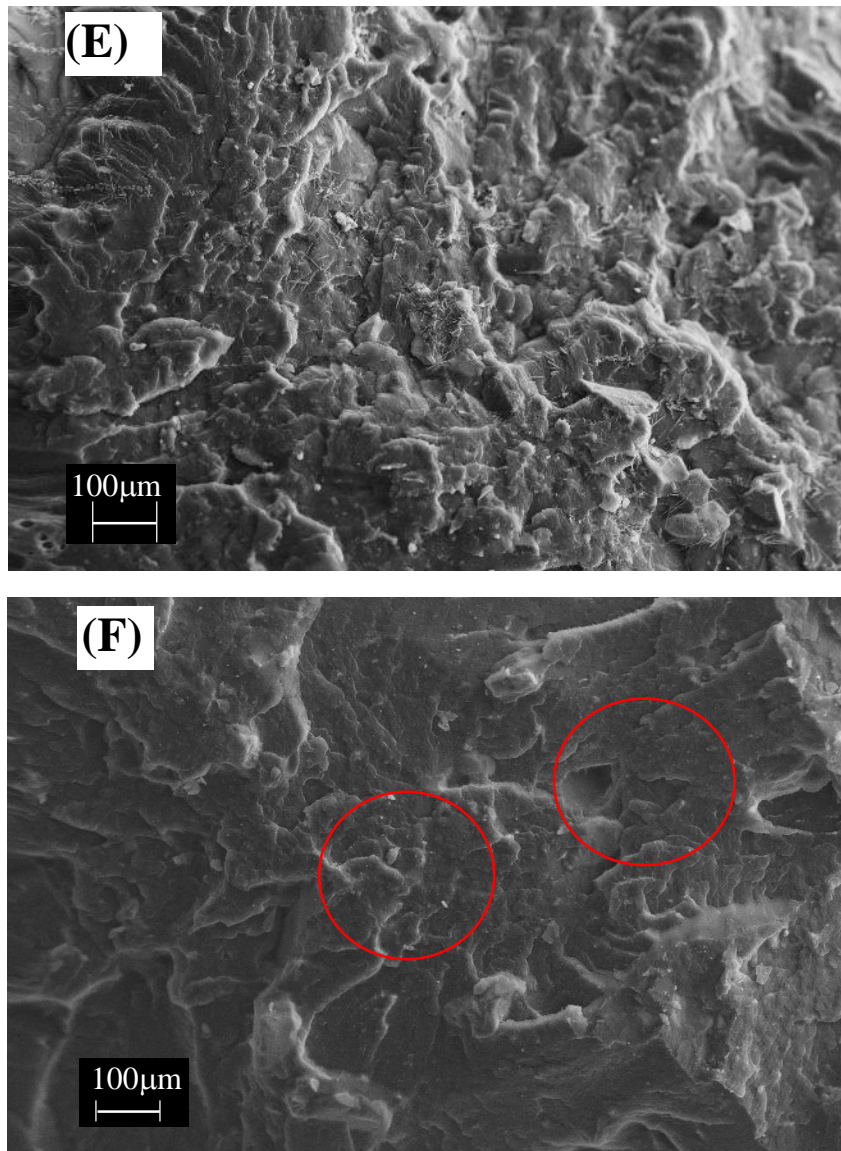


Figura 95: Micrografias de MEV da fratura de tração superficial nas proporções 90/10, 70/30 e 50/50 (%m) de PEBD /master com agentes de vulcanização.

Fonte. O autor.

Estes resultados foram correlacionados bem com a interação, onde foi possível concluir que junto com os agentes de vulcanização tiveram influência direta nos resultados de resistência de tensão e deformação; a morfologia também foi influenciada devido a que se apresentou uma maior interação dos constituintes e maior coesão das partículas de CBC na matriz de PEBD /BN.

## **8 COMPARAÇÃO DAS PROPRIEDADES FISICO MECANICAS DOS COMPÓSITOS PEBD-MASTER COM E SEM AGENTES DE CURA**

### **8.1 Tensão e Deformação dos Compósitos.**

Na Figura 96 foi comparada a resposta de elasticidade das amostras estudadas. Foi encontrado que efetivamente as amostras misturadas com agentes de vulcanização apresentaram as melhores respostas, devido à melhor interação entre os materiais constituintes. Nas misturas com proporções 90/10 (%m) foram obtidas respostas similares sem diferenças representativas; o PEBD foi o material que forneceu as propriedades predominantes na respostas de resistência mecânica.

Nas misturas 70/30 (%m) foi observado que as respostas predominantes foram obtidas das misturas obtidas com agentes de vulcanização misturadas a 40 rpm.

Com relação às amostras com porcentagens 50/50 (%m), foram obtidas as melhores respostas de acoplamento nas amostras que foram misturadas com agentes de vulcanização. Estas amostras obtiveram o melhor acoplamento entre as partículas de CBC/BN, fato revelado na primeira etapa desta pesquisa, na qual foi obtido o master mencionado.

A resposta na deformação elástica foi otimizada em comparação com a mistura base de PEBD /BN sem partículas de cinza. É possível assegurar que a CBC interagiu mais homogeneamente com os constituintes (PEBD /BN), fato acontecido durante o processo de mistura no reometro de torque. Com os agentes de vulcanização foi possível atingir o comportamento otimizado na mistura 50/50, onde a BN teve predominância comparada quanto as amostras da etapa II, que foram misturadas sem agentes de vulcanizado.

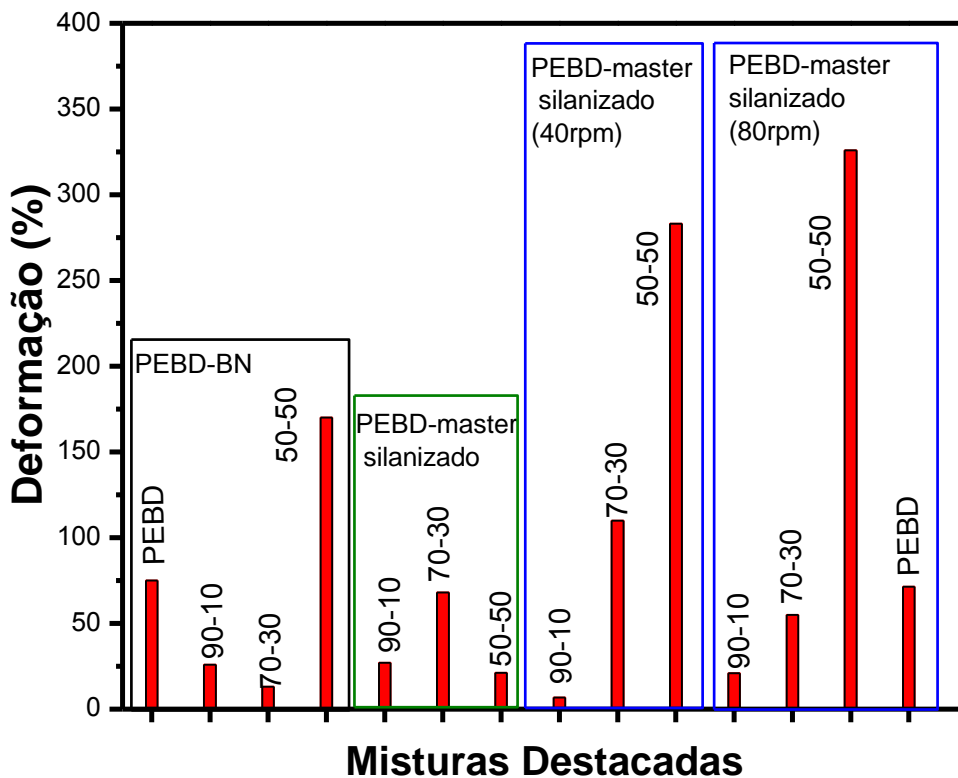


Figura 96: Comparação elasticidade das misturas sem e com vulcanizado.  
Fonte. O autor.

Na Figura 97 pode-se observar uma comparação das respostas dos diferentes compósitos obtidos das etapas da pesquisa: etapa um sem agentes de cura; etapa dois com agentes de cura misturados a 40 rpm e com agentes de cura misturados a 80 rpm.

A resistência da tensão das misturas 50/50(%m) obtidas com velocidades de rotação de 40 rpm e 80 rpm com agentes de cura, foram melhores comparadas com os resultados das amostras obtidas sem agentes de vulcanização; é possível dizer que este fato aconteceu devido a que a interação entre os agentes de cura e os constituintes não reagiram como era esperado.

Nas proporções com PEBD superiores ao 50 (%m) o resultado foi menor, as amostras com porcentagens 90/10 e 70/30 (%m) apresentaram as propriedades mecânicas influenciadas pelo polietileno, formando cadeias rígidas com que não se obteve a interação suficiente com a fase elastomérica originando a baixa elongação nas análises. Nas amostras com porcentagens 50/50 (%m) o melhor resultado na elongação e tensão foi originado com a velocidade de 80 rpm no processamento, obtendo a resposta de um elastômero termoplástico.

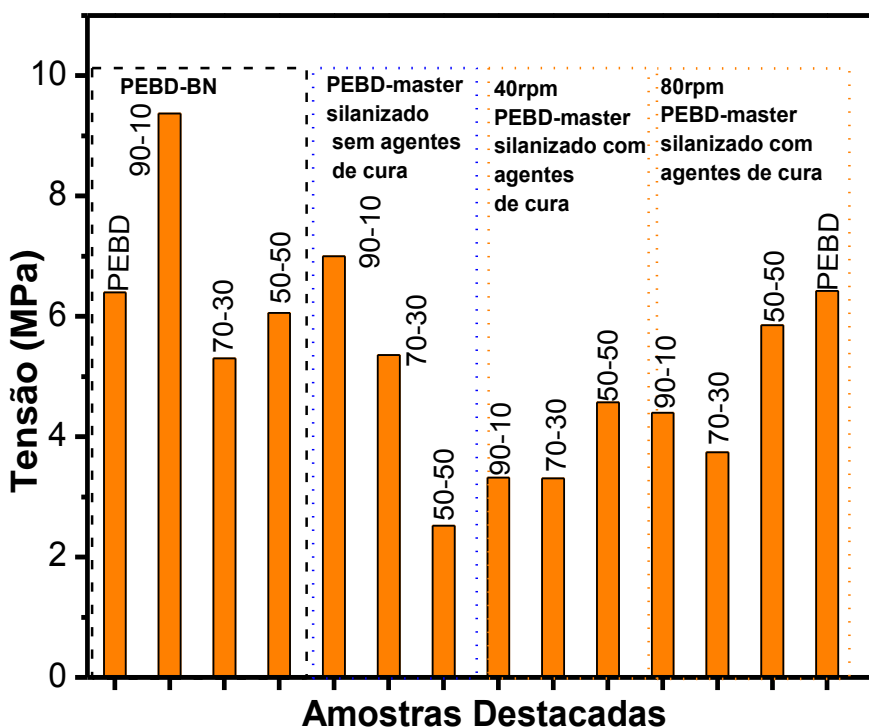


Figura 97: Comparação resistência a tensão das misturas sem e com vulcanização.  
Fonte. O autor

Pôde-se concluir nestas análises que as amostras que foram misturadas com os agentes de vulcanização apresentaram uma boa interação física dos constituintes, onde a BN teve a predominância no comportamento de alongação e tensão; fato que é possível explicar pela boa dispersão das partículas de CBC durante o processamento no reometro de torque, que ocasionou uma boa interação das cadeias da BN com a CBC, mas uma baixa interação com o PEBD.

No comportamento a tensão a fase predominante foi a termoplástica, na medida que o polietileno incrementou a sua presença na mistura foi incrementada a resposta frente a tensão.

Possivelmente possa ser originada uma melhor interação de PEBD com a BN com uma fonte de ligações, por exemplo com a adição de um agente iniciador de formação de radicais livres necessários para iniciar o enxerto do silano. Geralmente são gerados a partir de peróxidos orgânicos (peróxido de dicumila<sup>[192]</sup>) degradáveis termicamente. Desta forma será possível estudar a otimização do acoplamento químico, além do físico obtido, mediante o cisalhamento induzido no reometro Haake. Os resultados obtidos foram superiores em resposta á alongação e similares na dureza Shore A, quando comparados com os dados do Passador e equipe onde fizeram a mistura de PP-BN e sílica comercial <sup>[193]</sup>, sendo demonstrado o grande potencial das cinzas de bagaço para a indústria.

## 8.2 Dureza

A dureza predominante nos compósitos foi relacionada com a porcentagem de PEBD junto com as interações obtidas da mistura no master entre as partículas de CBC e BN, que tiveram influência na rigidez nas cadeias poliméricas, fato comprovado nas curvas de reologia do *Haake*, onde foi obtido o maior torque relacionado com o volume do PEBD.

E possível observar na Tabela 22 os resultados da comparação da caracterização da dureza. Os compósitos com 90 % de PEBD com 10 % do *master* apresentaram altos valores de dureza *Shore A*, estes valores estão relacionados com os resultados de módulo de elasticidade obtidos nas análises de tensão e deformação. Os valores obtidos tiveram um incremento do 2 % nos valores obtidos para os compósitos sem agentes de vulcanização na etapa anterior desta pesquisa. Embora são pequenas as diferenças ente as misturas os resultados são bons e demonstram que a mistura entre os constituintes pode ter uma grande aplicação na indústria, com o desenvolvimento de amortecedores e produtos na área de eletrodomésticos entre outros.

Tabela 22: Comparação de dureza das misturas

Amostra		1	2	3	4	5	Média
40 rpm	BN	36	34	32	38	32	34,4 ( $\pm 1,5$ )
	PEBD	88	92	90	90	92	90,4 ( $\pm 0,5$ )
	PEBD/BN-70/30	92	90	88	92	92	90,8 ( $\pm 0,3$ )
	PEBD/master-v 50/50	76	76	74	76	80	76,4 ( $\pm 1,2$ )
	PEBD/master-v 70/30	94	86	90	92	90	90,4 ( $\pm 0,9$ )
	PEBD/master-v 90/10	<b>94</b>	<b>88</b>	<b>94</b>	<b>90</b>	<b>94</b>	92,0 ( $\pm 0,7$ )
80 rpm	PEBD/master-v 90/10	<b>94</b>	<b>90</b>	<b>80</b>	<b>94</b>	<b>92</b>	90 ( $\pm 1,1$ )
	PEBD/master-v 70/30	<b>88</b>	<b>92</b>	<b>94</b>	<b>94</b>	<b>94</b>	92,4 ( $\pm 0,8$ )
	PEBD/master-v 50/50	80	80	80	74	74	77,6 ( $\pm 0,3$ )

\*v (misturado com agentes de vulcanização).

Na Figura 98 é possível observar como a adição das partículas de CBC tiveram influência direta nos resultados de dureza; nas barras do lado esquerdo estão os resultados das misturas de BN e PEBD sem a CBC, os que resultaram menores em comparação com

as mesmas proporções com CBC (90/10, 70/30 e 50/50). Nestas amostras a proporção de PEBD foi o material que teve predomínio sobre as propriedades da BN nas misturas, como mostra o resultado escalonado de dureza nos corpos de prova.

Do lado direito da Figura 98 são mostrados os resultados para as misturas de PEBD e BN sem agentes de vulcanização. As amostras apresentaram resultados altos de dureza comparados com as amostras sem CBC. Junto a estas amostras estão as amostras misturadas a velocidades de rotação no Haake de 40 rpm e 80 rpm, obtidas com agentes de vulcanização e tempo prensagem a 150 °C.

Pode-se observar que as amostras tiveram um comportamento similar as amostras misturadas sem agentes de vulcanização, mantendo uma alta dureza devido à adição da CBC e ao PEBD nas misturas, este fato foi refletido nas análises de DMA, tensão e deformação, que destacam a rigidez e a boa interação dos constituintes produto do emaranhamento das cadeias poliméricas com as partículas de reforço criando ligações de caráter físico, obtido do processamento de rotação no *Haake*.

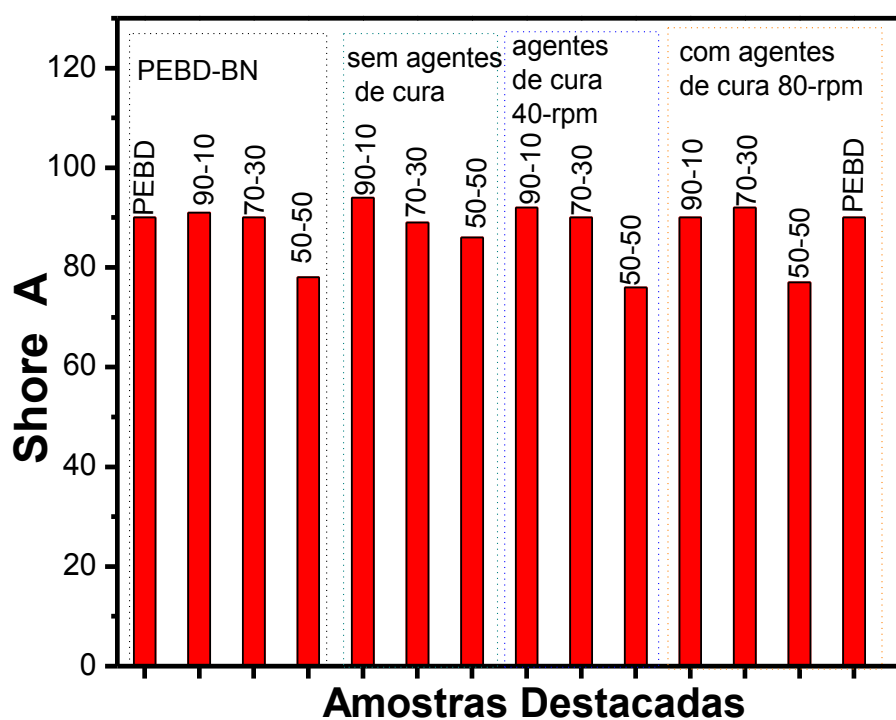


Figura 98: Comparação da Dureza das misturas sem e com agentes de vulcanização.  
Fonte: O autor.

Conclusão. Os dados originados pelas amostras sem CBC são muito mais baixos do que as amostras sem e com processo de vulcanização, fato que corrobora a resposta do módulo de elasticidade obtido, que demonstra que o incremento na rigidez das amostras tem



influência direta no resultados de dureza e elasticidade. Os resultados obtidos apresentam boas características para aplicações em desenho de amortecedores, na pesquisa de Nakason e Kaewsakul<sup>[194]</sup> foi possível comparar os resultados, sendo os resultados 70-30 obtidos com PEBD-BN com cinzas superiores aos obtidos pelo equipe mencionado onde foi utilizado PP com BN.

### **8.3 Comparação Resultados da Análises Dinâmicas e Mecânicas.**

#### **8.3.1 Módulo de armazenamento**

Na Figura 99 é mostrada a comparação da representação gráfica do modulo de armazenamento obtido a 25 °C. Foi possível observar que os agentes de cura forneceram a os compósitos a otimização na interação entre o PEBD com o master silanizado, que ao serem misturados no reômetro Haake forneceram um melhor emaranhamento entre as cadeias poliméricas dos constituintes e homogeneidade no comportamento dos resultados do módulo de armazenamento. Se teve um comportamento linear nas amostras com agentes de cura; a medida que foi aumentada a proporção de PEBD a resposta do módulo de armazenamento também apresentou o acréscimo. Os dados observados são correlacionados com as respostas das amostras obtidas da análise de tensão e deformação estudadas na etapa final da pesquisa.

As amostras sem agente de cura, não apresentaram linearidade nas respostas possivelmente pela falta de emaranhamento homogêneo das cadeias; mas a melhor resposta do módulo de armazenamento foi obtida da amostra com 90/10(%m), possivelmente pelo fato da boa interação obtida no processo de reometria, correlacionada à resposta da análise de tensão e deformação que junto à dureza, apresentou o melhor grau de transferência de esforço entre os constituintes.



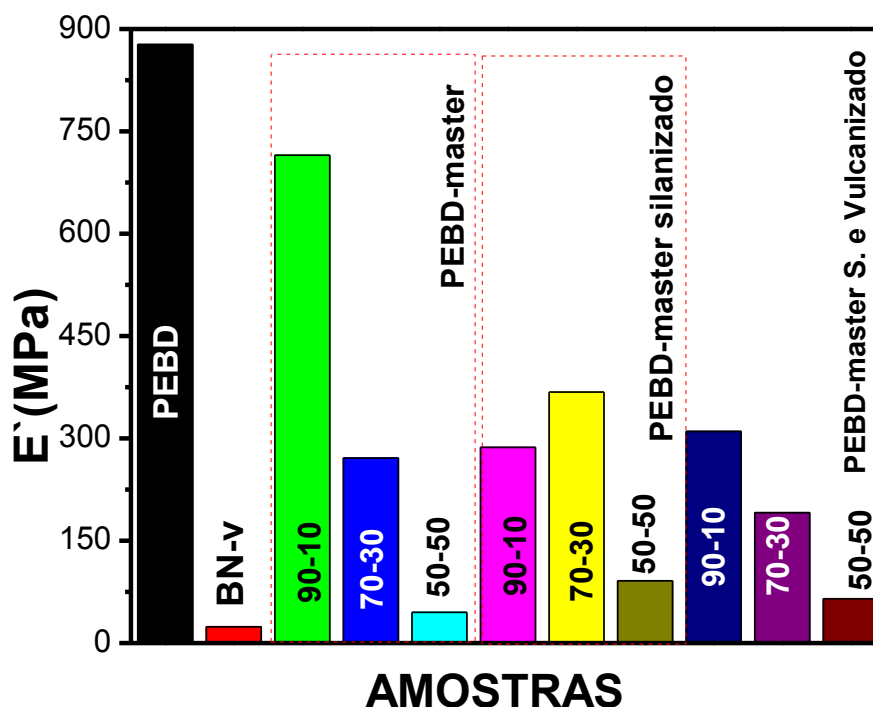


Figura 99: Comparação do módulo de armazenamento a 25 °C nos compósitos obtidos.  
Fonte. O autor.

### 8.3.2 Comparação do Tan delta dos compósitos obtidos

Na Figura 100 estão ilustrados os resultados do Tan delta, onde os resultados de rigidez obtidos no módulo são inversos nos dados obtidos no amortecimento. A maior elasticidade nas amostras com 50/50 (%m) é observada uma menor rigidez nas amostras com 90/10 (%m); assim, o incremento na capacidade de amortecimento das amostras foi obtido com a mistura dos agentes de cura; estes agentes forneceram ao sistema a otimização no trabalho de absorção e dissipação de tensões na interface matriz e reforço das misturas.

Foi possível observar nas curvas que a incorporação de polietileno agiu como barreira à mobilidade das correntes da borracha presente no master, apresentando menor flexibilidade, graus mais baixos de movimento e portanto, menores características de amortecimento. Outra razão para a diminuição é a quantidade de cinza de bagaço da cana presente nas amostras, ainda reagiu bem com os agentes de vulcanização e a matriz de BN para dissipar a energia de vibração.

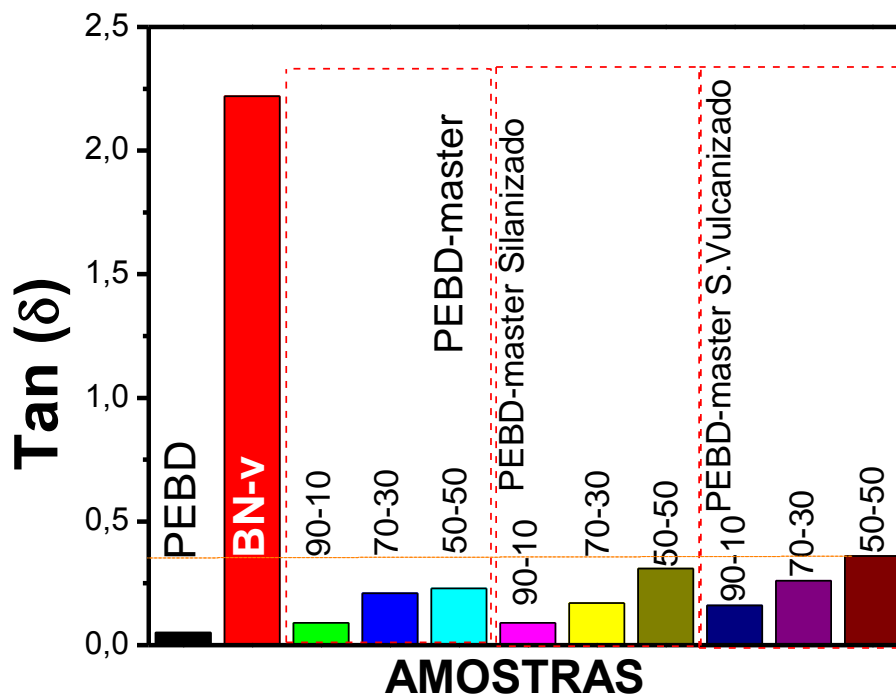


Figura 100: Comparação da altura do pico do Tan delta dos compósitos obtidos.  
Fonte. O autor.

Pôde-se concluir que o comportamento de interação dinâmica dos compósitos é o resultado da boa interação com a CBC e os agentes de cura, a qual reagiu como material de reforço elevando a dureza e o módulo de armazenamento nas misturas.

Outra conclusão também é que as partículas de CBC diminuíram o amortecimento nos compósitos, resposta observada ao comparar as amostras misturadas com agentes de cura e as amostras sem agentes de cura.

Esta propriedade direciona o uso possivelmente para amortecedores e outras aplicações industriais nas porcentagens com alto teor de PEBD e com o alto conteúdo do master pode-se dizer que os compósitos podem ser direcionados para o desenvolvimento de variados produtos para uso industrial.

## 9 CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos através das diferentes técnicas de caracterização e nas diferentes misturas constata-se que:

A cinza de bagaço da cana é um excelente resíduo que pode ser empregado nas indústrias tanto de materiais elastômeros como sistema de reforço, evidenciado na primeira etapa desta pesquisa.

Também é um material particulado que têm a possibilidade de ser misturado com o polietileno de baixa densidade e a borracha natural para obter materiais além das blendas, elastômeros termoplásticos altamente competitivos na indústria.

Verificou-se que o master de borracha natural misturada com a cinza de bagaço da cana que foi silanizada é uma matéria prima ótima, para ser misturada com o PEBD e com a qual é possível desenvolver blendas e elastômeros termoplásticos para aplicações na indústria em geral.

As misturas de PEBD /BN-CBC apresentam uma boa interação física entre seus materiais constituintes; é possível dizer que foram desenvolvidos compósitos termoplásticos.

O comportamento observado nas misturas com 50 (%m) de master e 50 (%m) de PEBD corresponde aos *elastômeros termoplásticos*, que ao serem vulcanizados apresentaram propriedades de alongamento, limite de escoamento e resistência a tração ótimos para aplicações industriais.

Em relação às propriedades térmicas, verifica-se que os compósitos obtidos apresentam boa estabilidade térmica, iniciando-se sua degradação próxima na temperatura de 160 °C. Nota-se a predominância das características da matriz, as propriedades do PEBD presente em maior proporção atua como fase contínua na amostra.

Analisando as micrografias apresentadas nas figuras anteriores, nota-se a presença de falhas ao longo da superfície da amostra. Este fato é originado pela baixa coesão do sistema carga/matriz o qual foi obtido com a proporção de 25 % de CBC, originando uma matriz com continuidades limitadas; porém menores valores de CBC devem ser estudados.

Conclui-se que os compósitos PEBD /master silanizado possuem amplo potencial para várias aplicações, sendo que diante da possibilidade de sua obtenção em diferentes proporções em massa, e as múltiplas possibilidades de propriedades mecânicas e físicas

com a variação da porcentagem de partículas de cinza poderão apresentar uma ampla gama de aplicações.

Este trabalho além de contribuir ao estudo do comportamento dos resíduos naturais como materiais de reforço nos polímeros, é uma contribuição para a ciência dos materiais. Esta é uma proposta para proteção do meio ambiente, a economia dos materiais além de ser uma pesquisa de caráter multidisciplinar.

## 10 POSSÍVEIS APLICAÇÕES

Entre as possíveis aplicações para o material desenvolvido, destaca-se a fabricação de superfícies antiderrapante em recipientes metálicos e aparelhos multiusos, produtos de curta duração como são os descartáveis que fixam o papel de lixa as aparelhos mecânicos tais como polidoras.

Acredita-se que as mesmas poderão ser utilizadas na fabricação de cabos para ferramentas de jardinagem, visto seu alto grau de flexibilidade e impermeabilidade. Filmes para embalagens agrícolas e utilidades domésticas, tubos e mangueiras, resinas para a produção de elastômeros termoplásticos entre outros.

O fato que com a produção destes novos materiais se está minimizando os impactos econômicos e ambientais causados pelos resíduos das usinas sucroalcooleiras que geram muitos volumes de cinza de bagaço da cana sem alternativas sustentáveis para a indústria que foi objetivo principal deste trabalho.

Diante dos bons resultados obtidos, se precisa trabalhar no aprofundamento destes, procurar a possibilidade de realizar amostras com diferentes quantidades e tamanhos de CBC, ampliando as porcentagens da BN nas misturas e analisar as diferentes frequências de rotação dos rotores do reômetro Haake, para aperfeiçoar a homogeneidade da mistura.

Como produto desta pesquisa se têm três pedidos de patente. Um primeiro da metodologia para obter elastômeros termoplásticos a partir do PEBD -BN e a cinza de bagaço da cana de açúcar. O segundo pedido o desenho industrial de um Tijolo para construção civil antissísmico. Um terceiro um produto para segurança infantil, projetados utilizando software de desenho. Estes produtos estão sendo avaliados pela Agencia de Inovação AUIN, e estão em processo de patenteamento.

Como outro resultado positivo desta pesquisa estão três convênios marco (guarda chuva) com a UNESP, para desenvolver pesquisa e intercambio de alunos; um convenio com a UFSCAR no departamento de materiais(DEMa) com a finalidade de fazer projetos multidisciplinares; Um convenio com a Embrapa Instrumentação, para adiantar um projeto de pós-doutorado e aprofundar nos resultados da pesquisa de doutorado. Com estes convênios é esperado o crescimento e o apoio para com os cientistas e alunos do Instituto Tecnológico Metropolitano de Medellín, instituto que facilitou a comissão de estudos. Desta forma foi gratificante fechar um período da vida além do conhecimento adquirido com parceiros dispostos a ajudar o fortalecimento entre os povos.

## 11 PRODUÇÃO CIENTÍFICA

### 11.1 Publicações

G. BARRERA T., G. DOGNANI, D. LINCOLN DA SILVA A., R. JOSÉ DOS SANTOS, F. CAMARGO C., S. RAINHO T., ALDO E. JOB. natural rubber-based composites reinforced with sugar cane bagasse ash: effect of silane coupling agent Application. *Polymer Composites*. 2017. (em análises)

G. BARRERA T., G. DOGNANI, F. CAMARGO C., J. C. ALZATE, A. DE SOUZA, ELTON P. DOS REIS, S. RAINHO TEIXEIRA, A. E. JOB. sustainable blends: ldpe/nr and sugar cane bagasse ashes with PE-g-MA thermo- mechanical relationships. *Journal of Applied Polymer Science*. 2017 (em análises).

### 11.2 Congressos.

- G.BARRERA TORRES, A.E. JOB. “composites prepared from sugarcane bagasse ashes with thermoplastic elastomers obtained through the compatibility of low density polyethylene with natural rubber”. IV Reunião Técnica da POSMAT – Parque Tecnológico de Sorocaba, Sorocaba, 13 e 14 de Março de 2014.
- G.BARRERA TORRES, A.E. JOB. "perspectives of polymer blends as resource for industrial design". Porto de Galinhas, PE, Brazil. October 12-16 2014.
- G.BARRERA T., A.E. JOB, S.R. TEIXEIRA. “rheological and morphologic study of the compatibilization of nr/ldpe reinforced with sugar cane bagasse ashes”. III Congresso Brasileiro de Reologia, Campinas-SP. Maio 25-27, 2015.
- G.BARRERA T., A.E. JOB, S.R. TEIXEIRA. “avaliação dinâmico–mecânica da adição de silano em misturas de borracha natural com cinza de bagaço da cana”. 13 congresso brasileiro de polímeros, Natal-RN. Outubro 18-22, 2015.
- G.BARRERA T., A.E. JOB, S.R. TEIXEIRA. “caracterização estrutural de compósitos termoplásticos a base de resíduo industrial de couro e borracha natural” 13 congresso brasileiro de polímeros. Natal-RN. Outubro 18-22, 2015.
- G.BARRERA T., A.E. JOB, S.R. TEIXEIRA. “ structural characterization of natural rubber with sugar cane bagasse ashes and low density polyethylene blends”. NATAL.RN. Outubro 18-22, 2015.

- G.BARRERA T., G.DOGNANI, Deuber L. DA SILVA, A.E.JOB, S.RAINHO\_TEIXEIRA. dynamics-mechanics characterization of application silane(tespt) in nr with sugar cane bagasse ash. Rio, September27-October 01,2015.
- A Pós Graduação em Materiais na Unesp Evolução e Tendências. Workshop. Bauru, Outubro 5-6 de 2015.
- G.DOGNANI, G.BARRERA T., A.E.JOB. “estudo da interação de polianilina em mantas eletrofiadas de borracha natural”. Rio de Janeiro-RN. Outubro 18-22,2015.
- G.BARRERA T., G.DOGNANI, A.E.JOB, S.R. TEIXEIRA. “avaliação da influência da cinza de bagaço de cana nas propriedades de compósito com borracha natural“. Segundo fórum nacional de meio ambiente. Presidente Prudente-SP. Maio 28-29-2015.
- G.BARRERA T., Dalita C., G.DOGNANI, A.E.JOB, S.R. TEIXEIRA. Improvement of interaction composites "natural rubber with sugar cane bagasse ash". Engineering and technology. International Science Index, Environmental and Ecological Engineering. WASET. Sydney Australia.2015.
- Workshop. *ENTREPRENEURSHIP FOR SCIENTISTS AND ENGINEERS IN BRAZIL. IOP*, Institute of Physics.Instituto de fisica teorica-UNESP,17-21 October,2016.
- BARRERA, Giovanni Torres; DOGNANI, Guilherme; TEIXEIRA, Silvio Rainho; de SOUZA J. Alexandrino, Alzate, Júlio C. , JOB, Aldo Eloizo. Dynamics-mechanics characterization of composites of natural rubber with Idpe and sugar cane bagasse ash. SBP MAT. Aceito. Gramado. Setembro 10-14,2017.

### 11.3 Pedidos de Patente derivadas da pesquisa.

- Pedido de Patente de Invenção: BR 10 2017 013429 6, depositada na INPI.  
Título: PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ELASTÔMERO TERMOPLÁSTICO E RESPECTIVO ELASTÔMERO TERMOPLÁSTICO OBTIDO.
- Código de estudo 16CL053. Modulo para proteção de impactos em portas de feche paralelo. G.BARRERA T., A.E.JOB, S.RAINHO TEIXEIRA. (AUIN).
- Código de estudo 17CI041. Tijolo para Construção Antissísmica. G.BARRERA T., A.E.JOB, S.RAINHO\_TEIXEIRA. (Em processo AUIN).

## REFERÊNCIAS

- 
- [1] MARINHO J. R. DASNOY, «Conceptualización y clasificación de los polímeros» de *Macromoléculas e Polímeros*, Barueri, Manole, pp. 1- 5. 2005
- [2] D. ASKELAND, «Polímeros,» de *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, Rolla, Thompson, 1998, pp. 449 - 452.
- [3] JAMES E. Mark, «Polyethylene, low-density,» de *Polymers Handbook*, Oxford University press, 1999, pp. 518 - 520.
- [4] PROGRAMME UNITED NATIONS ENVIRONMENT, «Converting Waste Plastics Into A Resource,» UNEP, Osaka, 2009.
- [5] MUSA R.KAMAL, AVARAAM I. ISAYEV, «Injection Molding Process Characteristics,» de *Injection Molding Technology and Fundamentals*, Munich, pp. 5 - 15.Hanser, 2009.
- [6] CHRIS RAUWENDAAL, «Part I Extrusion Machinery,» de *Polymer Extrusion*, , pp. 10 - 23, Hanser, Munich, 2001
- [7] [http://www.plasticseurope.org/documents/document/20151216062602-plastics\\_the\\_facts\\_2015](http://www.plasticseurope.org/documents/document/20151216062602-plastics_the_facts_2015). Visitada 03/05/2016.
- [8] MADELEINE R. YATES, CLAIRE Y. BARLOW, «Life cycle assessments of biodegradable, commercial biopolymers a Critical Review,» *Resources, Conservation and Recycling*, nº 78, pp. 54 - 66, 2013.
- [9] MOHANTY, AMAR K., *Natural Fibers, Biopolymers And Biocomposites*, Boca Raton: Taylor and Francis, 2005.
- [10] M. VALLEJO, J. CARLOS, P. CARBALLO, F., CAÑAS DELGADO, J., BARROSO CARO, ALBERTO: *Introducción al Análisis y Diseño con Materiales Compuestos*. Sevilla (ESPAÑA). Sección de Publicaciones de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales. 2008.
- [11] ASM INTERNATIONAL, *Asm Handbook Composites*, ASM INTERNATIONAL, 2001.
- [12] MEL. SCHWARTZ, «Cure And Health Monitoring,» of the *Encyclopedia Of Smart Materials*, John Wiley & Sons, Inc., pp. 291 - 294. 2002.
- [13] MARINHO, JEAN RICHARD DASNOY, «Borrachas,» de *Macromoléculas e Polímeros*, Barueri, Manole pp. 188 - 190. 2005.
- [14] PINO RIVERO, HERNÁNDEZ RUIZ, J. , VILLAR COCIÑA., «Monografías .com,» 2008. Available:<http://www.monografias.com/trabajos84/evaluacion-cenizas-bagazo-cana/evaluacion-cenizas-bagazo-cana.shtml>. [acceso: 08 10 2013].
- [15] TASNEE, «Tasnee Product Brochure Polypropylene And Polyethylene,» Tasnee, Riyadh, 2013.
- [16] ASM, *Handbook of Materials Characterization*, ASM International, 1999.
- [17] S. R TEIXEIRA et Al. Use of Charcoal and Partially Pyrolysed Biomaterial in Fly Ash to Produce Briquettes: Sugarcane Bagasse.pp. 177-178. Intech open. DOI. 10.5772-20505.2011.
- [18] MISRA, D.J. DAVID ASHOK, «Morphology Property Relations hips,» de *Materials Properties to Structure* , Lancaster, Technomic Publishing Company, Inc. pp. 68-70, 2000.
- [19] TIM OSWALD, HERNANDEZ JUAN P., «Polymer Materials Science,» de *Polymer Processing*, Wisconsin, Hanser, pp. 11 - 13. 2006.
- [20] MCKEEN, LAURENCE W. «Polyolefins and Acrylics,» de *The Effect to Temperature and Others Factors on Plastics and Elastomers*, New York, Wiliam Andrew, pp. 380 - 381, 2008.
- [21] J. WILLIAM D. CALLISTER, «Polymer Structures,» de *Materials Science and Engineering*, Quebecor Versailles., John Wiley & Sons, pp. 521 - 527, 2007.
- [22] A. PRASAD, «Polyethylene, low-density,» de *Polymer Data Handbook*, Cincinnati, Oxford University Press, pp. 523.1999.



- 
- [23] FERNANDA M. B. COUTINHO, IVANA L. MELLO, LUIZ C. DE SANTA MARIA. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. *Instituto de Química, UERJ*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 13, nº 1, p. 1-13, 2003.
- [24] Company, Regal Plastic Supply, «Engineered Plastics,» Regal Plastic Supply Company, Kansas, 2000.
- [25] S. GARCIA, «Referencias Históricas Y Evolución De Los Plásticos,» *Revista Iberoamericana de Polimeros*, pp. 71 - 80, 2009.
- [26] HELSON M. DA COSTA, LEILA L. Y. VISCONTE, REGINA C. R. NUNES, CRISTINA R. G. FURTADO, «Aspectos Históricos da Vulcanização,» *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, pp. 125-129, 2003.
- [27] MARK, JAMES E. «Polymer Data Handbook,» of the *Polymer Data Handbook*, Cincinnati, Oxford University Press, Inc., pp. 607.1999.
- [28] C. H. CHAN, JITHIN JOY, HANNA J. MARIA and S. THOMAS, « Natural Rubber Materials Volume 2: Composites and Nanocomposites natural rubber-based composites and nanocomposites: state of the art, new challenges and opportunities,» RSC press, pp. 2. 2013.
- [29] ZHANG, RUZHI, «cis-1,4-Polyisoprene,» de *Polymer Data Handbook*, Oxford Press University, pp. 607-619.1999.
- [30] AUGUSTO C. C. PERES, LEA M. A. LOPES, LEILA L.Y. VISCONTE, REGINA C.R. NUNES, «Uso de DSC na Determinação de Parâmetros de Vulcanização de Látex de Borracha Natural,» *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 16,, pp. 61 - 65, 2006.
- [31] BILLMEYER, FRED W., «Texbook Of Polymer Science,» de *TEXBOOK OF POLYMER SCIENCE*, New York, John Wiley and Sons, , pp. 508-519. 1984.
- [32] CALVI, LENIDAS CLAURE, «Cauchotecnia, enciclopedia latinoamericana de tecnologia del caucho,» de *Cauchotecnia, enciclopedia latinoamericana de tecnologia del caucho*, Buenos Aires, Federacion Argentina de la Industria del Caucho,, pp. 7-9. 1994.
- [33] GONZALEZ, L.; RODRIGUEZ, A.; VALENTIN, J. L.; FERNANDEZ, A. MARCOS; P.POSADAS, «Conventional and Efficient Crosslink of Natural Rubber, Effect of Heterogeneities on the Physical Properties,» *Elastomers And Plastics*, pp. 638-643, 2005.
- [34] CALLISTER, WILLIAM D., «Materials Science and Engineering,» de *Materials Science and Engineering*, John Wiley and Sons, Inc. pp. 271 - 275.2005.
- [35] D. ANA C.; MARTINS, MARIA A.; MORENO, ROGÉRIO M. B.; MATTOSO, LUIZ H. C.; GONÇALVES, PAULO S.; JOB, ALDO E., «Caracterização Mecânica e Térmica da Borracha Natural Formulada e Vulcanizada dos Clones: GT 1, IAN 873, PB 235 e RRIM 600,» *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 19, nº 1, pp. 63-71, 2010.
- [36] S.H.MORRELL, «The Chemistry and Technology of Vulcanization,» de *Rubber Technology and Manufacture*, Norwich, The Plastics and Rubber Institute, pp. 173,174.1982.
- [37] GUERRA, BIANCA B.; FURTADO, CRISTINA R. G.; COUTINHO, FERNANDA M. B. «Avaliação Reológica de Elastômeros e suas Composições,» *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 14, nº 4, pp. 289-294, 2004.
- [38] MANO, ELOISA BIASOTTO, «Borracha natural,» de *Polimeros como materiais de engenharia*, Edgar Blucher Ltda, 2000.
- [39] A., VAN ROSSEM; DEKKER, P.; PRAWIRODIPOERO, R. S, «Vulcanization with Benzoyl Peroxide. I. Contribution to the Knowledge of the Vulcanization Process,» *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 5, nº 2, pp. 97-109, 1932.
- [40] GRIMA, M.M. ALVAREZ; TALMA, A.G.; DATTA, R.N. «Rubber Curing Systems. New concept of co-agents for scorch delay and property improvement in peroxide vulcanization.,» *Rubber chemistry and technology*, vol. 79, nº 4, pp. 694-711, 2006.
- [41] SUKANYA SATAPATHY, A. NAG, GOLOK BIHARI NANDO «Thermoplastic elastomers from waste polyethylene and reclaim rubber blends and their composites with fly ash,» *Process Safety and Environmental Protection*, pp. 131-141, 2010.
- [18 ] E. B. MANO e L. MENDES, Identificação de Plásticos, Borrachas e Fibras, 2000.

- 
- [43] Jr. D. WILLIAM CALLISTER, *Materials Science and Engineering: An Introduction*, John Wiley and Sons, 2000.
- [44] [http://www.plasticseurope.org/documents/document/20150227150049-final\\_plastics\\_the\\_facts\\_2014\\_2015\\_260215.pdf](http://www.plasticseurope.org/documents/document/20150227150049-final_plastics_the_facts_2014_2015_260215.pdf). Visitada 03/05/2016
- [45] LAURENCE, W. MCKEEN, «Thermoplastic Elastomers,» de *The Efecct to Temperature and Other Factors on Plastics and Elastomers*, Norwich, William Andrew Inc. pp. 419 - 420., 2008.
- [46] HASHIM, ONG S.K. AND AZANAM S. «Effect of Polystyrene-Modified Natural Rubber as High Molecular Weight Modifier in Polypropylene Based Binary Blends,» *International Journal of Engineering & Technology*, vol. 11, n° 04, pp. 30-37, 2011.
- [47] ELLUL, M.; PATEL, J.; TINKER, A. J «Cross-Link Densities and Phase Morphologies in Dynamically Vulcanized TPEs,» *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 68, pp. 573 - 584, 1995.
- [48] EBEWELE ROBERT O. «Polymer Properties and Applications,» de *Polymer Science and Technology*, Benin, CRC Press, 2000.
- [49] VORGELEGT DER. Characterisation of the influence of cooling rates on structure and properties of dynamic vulcanizates.2005.113f. Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät - Fachbereich Ingenieurwissenschaften -Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
Acceso en 26-06-2017.
- [50] I.M. WARD, J. SWEENEY «Blends, grafts and copolymers,» de *An Introduction to The Mechanical Properties of Solid Polymers*, Chichester, John Wiley and Sons, pp. 8-11.2004.
- [51] OSWALD TIM, JUAN P. HERNANDEZ «Copolymers and Polymer Blends,» de *Polymer Processing-Modeling and Simulation*, Munich, Hanser, pp. 16-37. 2006.
- [52] ASTM, *ASTM D 5593-99*, ASTM, 2002.
- [53] DER, VORGELEGT, «Tese de Doutorado Characterisation of the influence of cooling rates on structure and properties of dynamic vulcanizates,» Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Wittenberg, 2005.
- [54] A.Y.CORAN «Dynamic Vulcanization,» de *Science And Technology of Rubber*, Istambul, Academic Press, pp. 377-385.1994.
- [55] P. CORISH, «Elastomers Blends,» de *Science andy Technology of Rubber, second Ed.*, Snittefield, Academic Press, pp. 584-586 1994.
- [56] YAHYA, AZURA A. RASHID and SITI ROTTANA, «Mechanical Properties of Natural Rubber Composites Filled With Macro and Nanofillers,» de *Natural Rubber Materials, Vol.2*, Cambridge, RCS Publishing, pp. 550-573.2014.
- [57] SHAO-YUN FU, XI-QIAO FENG, BERND LAUKE, YIU-WING MAI., «Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate–polymer composites,» *Composites*, vol. 39, p. 933–961, 2008.
- [58] A.BIN, SAMSURI, *Theory and Mechanism of Filler Reinforcement in Natural Rubber*, RSC Publishing, pp. 73-211. 2014.
- [59] BOKOBZA LILIANE «The Reinforcement of Elastomeric Networks by Fillers,» WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004.
- [60] JEAN BAPTISTE DONNET, EMMANUEL CUSTODERO, «Reinforcement of Elastomers by Particulate Fillers,» de *Science and Technology of Rubber, Third Edition*, oxford, Elsevier, pp. 383-416. 2013.
- [61] PANDIAN, J.JEYARAJ; T.GOVINDAN «Comparative Studies On The Mechanical Properties Of Natural Rubber And Natural Rubber Carbon Black Composites,» *International Journal of Emerging Technology in Computer Science & Electronics (IJETCSE)*, vol. 13, n° 2, pp. 48-52, 2015.
- [62] B. OMNES, S. THUILLIER, P.PILVIN, Y. GROHENS A, S. GILLET, «Effective Properties of Cabon Black Filled Natural Rubber: Experiments and Modeling,» *Composites. Part A*, pp. 1141-1149, 2008.

- 
- [63] C.H. CHAN, JITHIN JOY, HANNA J. MARIA Y S. THOMAS, «An Overview of Common Fillers Used in NR Composites,» de *Natural Rubbers Materials, Vol. 2: composites and nanocomposites*, Cambridge, The Royal Society of Chemistry, pp. 13-33. 2014.
- [64] RAMIN ZAFARMEHRABIAN, SAEED TAGHVAEI GANGALI, «The Effects of Silica/Carbon Black Ratio on the Dynamic Properties of the Tread compounds in Truck Tires,» *E-Journal of Chemistry*, vol. 9, nº 3, pp. 1102-1112, 2012.
- [65] MARINHO, JEAN RICHARD DASNOY «Borrachas,» de *Macromoleculas e Polimeros*, Barueri, Manole, pp. 198 - 201. 2005.
- [66] WEILI WU, LEI TIAN, «Formulation and morphology of kaolin-filled rubber composites,» *Applied Clay Science*, vol. 80, pp. 93 - 97, 2013.
- [67] M. A. D. SANTOS, R. DEFÁCIO, J. AVLYANOV Y L. H. MATTOSO, «Compósitos de Borracha Natural com Compostos Condutivos à Base de Negro de Fumo e Polímero Condutor,» *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 11, nº 3, pp. 126-134, 2001.
- [68] SAMSURI, AZEMI BIN «Theory and Mechanism of Filler Reinforcement in Natural Rubber,» de *Natural Rubber Materials, Volume 2*, Cambridge, RCS Publishing, pp. 73-111. 2014.
- [69] MACHURAT, et al. «Sílice amorfo sintético para refuerzo elastómero y métodos». EEUU Patente 4,251,281, 17 02. 1981.
- [70] C.H.CHAN, JITHIN YOY, HANNA J. MARIA and S. THOMAS, «State of the Art, New Challenges and Opportunities,» de *Natural Rubber Materials Vol. 2 composites and nanocomposites*, Cambridge, RSC Publishing, pp. 15-33. 2014.
- [71] DROBNY, JIRI GEORGE, «ADITIVES,» de *Handbook of Thermoplastic Elastomers*, New Hampshire and Praga, William Andrew, pp. 21-22. 2007.
- [72] FERCH, HORTS K. «Industrial Synthetic Silicas in Powder Form,» de *COLLOIDAL SILICA Fundamentals and Applications*, Boca Raton, Taylor and Francis, pp. 187-194. 2006.
- [73] MARCOS O. de PAULA, IIDA DE F. F. TINÓCO, CONRADO DE S. RODRIGUES, E. N. DA SILVA, C. DA F. SOUZA «Potencial da cinza do bagaço da cana-de-açúcar como material de substituição parcial de cimento Portland,» *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, vol. 13, nº 3, pp. 353-357, 2009.
- [74] KAEWSAKUL, WISUT, «silica reinforced natural rubber for low rolling resistance, energy saving tires,» 18 04 2013. [En línea]. Available: [http://doc.utwente.nl/85488/1/thesis\\_W\\_Kaewsakul.pdf](http://doc.utwente.nl/85488/1/thesis_W_Kaewsakul.pdf). [Último acceso: 22 10. 2013].
- [75] WILLIAM D. CALLISTER, «Structures and Properties of Ceramics,» de *Materials Science and Engineering*, Utah, Willey, pp. 414-425.2007.
- [76] ASKELAND, DONALD, «Materiales Ceramicos,» de *Ciencia e Ingenieria de los Materiales*, Mexico D.F., Thompson, pp. 402 - 406.1998.
- [77] KINGERY, W.D. «Silice,» de *Introduction to Ceramics*, New York, John Wiley and Sons, pp. 25-26;123-125.1960.
- [78] SUHAIDA S. IDRUS, H. ISMAIL, S. PALANIANDY. «Study of the effect of different shapes of ultrafine silica as fillers in natural rubber compounds,» *Polymer Testing*, pp. 251 - 259, 2011.
- [79] N. WINYA AND N. PITTAYAPRASERTKUL, «SiO<sub>2</sub> Reinforcement of Mechanical Properties for Ebonite from Natural Rubber,» *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, vol. 6, nº 3, pp. 169-172, 2015.
- [80] KANKING, SIRICHAJ «Use of bagasse fiber ash as secondary filler in silica or carbon black filled natural rubber compound,» *Materials and Design*, pp. 74 - 82, 2012.
- [81] G.N.ONYEAGORO, «Cure Characteristics and Physico-Mechanical Properties of Carbonized Bamboo Fibre Filled Natural Rubber Vulcanizates,» *International Journal of Modern Engineering Research (IJMER)*, pp. 4683 - 4690, 2012.
- [82] B. DIMZOSKI, G. BOGOEVA-GACEVA, G. GENTILE, M. AVELLA AND A. GROZDANOVA «Polypropylene-based Eco-composites Filled with Agricultural Rice Hulls Waste,» *Chem. Biochem. Engineering*, vol. 23, nº 2, p. 225–230, 2009.

- 
- [83] H. M. DA COSTA, L. L. Y. VISCONTE, R. C. R. NUNES «Cinética de Vulcanização de Composições de Borracha Natural com Incorporação de Cinza de Casca de Arroz,» *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 13, nº 2, pp. 102 - 106, 2003.
- [84] Z. A. M. ISHAK and A. A. BAKAR, «An Investigation On The Potential Of Rice Husk Ash As Fillers For Epoxidized Natural Rubber (ENR),» *Eur. Polim. J.*, vol. 31, nº 3, pp. 259-269, 1994.
- [85] H. M. DA COSTA, L. L. Y. VISCONTE, R. C. R. NUNES, C. R. G. FURTADO «Mechanical and Dynamic Mechanical Properties of Rice Husk Ash-Filled Natural Rubber Compounds,» *Applied Polymer Science*, vol. 83, p. 2331–2346, 2002.
- [86] H. ISMAIL, M. NASARUDDIN Y H. ROZMAN., «The effect of multifunctional additive in white rice husk ash filled natural rubber compounds,» *European Polymer Journal*, nº 35, pp. 1429-1437, 1999.
- [87] OSARENMWINDA, JOHN .O. «Potential of Carbonized Bagasse Filler in Rubber Products,» *Journal of Emerging Trends in Engineering and Applied Sciences*, pp. 157-160, 2010.
- [88] SAMSURI, AZEMI BIN «Theory and Mechanisms of Filler reinforcement in Natural Rubber,» de *Natural Rubber Materials, Vol.2*, RSC Publishing, pp. 73-111. 2014.
- [89] OUI, P. SAE; RAKDEE, C.; THANMATHORN, P. «Use of Rice Husk Ash as Filler in Natural Rubber Vulcanizates: in comparison with other comercial fillers,» *J. of App. Polym. Sci.*, vol. 83, nº 11, pp. 2485-2493, 2002.
- [90] K. MUNIANDY, H. ISMAIL and N. OTHAM «Effect of partial Replacement of Rattan Powder by Comercial Fillers on the Properties of Natural Rubbers Composites,» *Bio resources*, vol. 7, nº 4, pp. 4640-4657, 2012.
- [91] Setor Sucroalcooleiro No Brasil, Situação Atual E Perspectivas. Tarcizio Goes, Renner Marra, Gerardo Souza Silva, Revista de política Agrícola, 2008. <http://www.alice.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/125247/1/SetorsucroalcooleironoBrasil.pdf> Visita. 11-05-2016.
- [92] ANDRESSA LEMES PROQUE. Sugarcane Sector Externalities: Insertion of Cogeneration Centrals by Sugarcane Waste. Revista Meio Ambiente e Sustentabilidade.vol.6, n.3, p.446 – 468. Jul-dez 2014.
- [93] M. SCARAMUZZO, «Cenario positivo para setor sucroalcooleiro em Brasil,» 11 2010. [En línea]. Available: <http://WWW.manejo.com.br/web/noticias.php?noticia>. [Último acceso: 30 12 01].
- [94] ANDRE GOMEZ ESTEBEZ, L. GALVEZ «Sugar Cane Bagasse Utilization for Production of Composites, State of the Art in Cuba,» de *Lignocellulosics Plastics Composites*, Sao paulo, USP - UNESP, pp. 281-282.1997.
- [95] SANCHES, E.M.S. et al. «Composito de Resina de Poliester Insaturado Com Bagaco de Cana de Acucar: Influencia do Tratamiento das Fibras Nas Propriedades,» *Polimeros*, vol. 20, nº 03, pp. 194 - 200, 2010.
- [96] DOS SANTOS, M.L. et al «Estudo das Condiçoes de Estocagem de Bagaco de cana de acucar por Análise Termica,» *Quimica Nova*, vol. 34, nº 03, pp. 507 - 511, 2011.
- [97] A. SALES and S. LIMA, «Use of Brazilian Sugarcane Bagasse Ash in Concret as Sand Remplazement,» *Waste Management*, 2010.
- [98] ROGER MCROWELL, ANAND R. SARADI, DANIAL F. CAULFIELD «Utilization of Natural Fibers in Platic Composites: Problems and Oportunities,» de *Lignocellulosics Plastics Composites*, Sao Paulo, USP-UNESP, pp. 29-31.1997.
- [99] FARIA, K.P.C.; J.N.F, HOLANDA «incorporation of sugar bagasse ash waste as an alternative raw material for red ceramic,» *Cerâmica*, vol. 59, nº 351, p. 473 480, 2013.
- [100] MARCOS DE PAULA, M. O. et al., « Potencial da cinza do bagaço da cana-de-açúcar como material de substituição parcial de cimento Portland,» *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, vol. 13, nº 03, pp. 353 - 357, 2009.
- [101] S. THONGSANG AND N. SOMBATSOMPOP, «Effect Of Filler Surface Treatment On Properties Of Fly Ash/NR Blends,» de *ANTEC*, Bangkok, 2005.

- 
- [102] P. SAE-OUI, C. RAKDEE, P. THANMATHORN «Use of Rice Husk Ash as Filler in Natural Rubber Vulcanizates: In Comparison with Other Commercial Fillers,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 83, p. 2485–2493, 2002.
- [103] SEVDALINA TURMANOVA, SVETLANA GENIEVA, LYUBOMIR VILAEV «Obtaining Some Polymer Composites Filled with Rice Husks Ash-A Review,» Canadian Center of Science and Education, 2012.
- [104] M. DA S. OZORIO, E. APARECIDO PRADO DOS REIS, S. R. TEIXEIRA, F.S. BELLUCCI, A. E. JOB. Sugarcane Bagasse Ash as a Reinforcing Filler in Thermoplastic Elastomers: Structural and Mechanical Characterizations. Pp. 1-7. *J. APPL. POLYM. SCI.* 2015
- [105] W. J. WORK, K. HORIE, M. HESS, AND R. F. T. STEPTO «Definitions Of Terms Related To Polymer Blends, Composites, And Multiphase Polymeric Materials,» *Pure Appl. Chem.*, vol. 76, n° 11, p. 1985–2007, 2004.
- [106] J. BICERANO, «A Practical Guide to Polymeric Compatibilizers for Polymers blends, composites and laminates,» 1 03 2006. [En línea]. Available: [www.plas2006.com/.../20063112235119.doc](http://www.plas2006.com/.../20063112235119.doc). [Último acceso: 29 05 2014].
- [107] PESANTEZ, SHARBEL EDUARDO LUZURIAGA «These Doutorado Utilization Of Compatibilization And Restabilization Methods In The Recycling Of Commingled Municipal Plastic Waste,» Masaryk University in Brno, Prague, 2009.
- [108] C. CAZAN, A. DUTA. *Advances in Elastomers I. Rubber/Thermoplastic Blends: Micro Nano Structured*.pp 3-40.Springler.2013.
- [109] FRED W. BILLMEYER, Jr .Composites and Nanocomposites,» de *Natural Rubber Materials*, RCS Publishing , pp. 15-33.2014.
- [110] SARAWUT PRASERTSRI, NITTAYA RATTANASOM «Mechanical and damping properties of silica/natural rubber composites prepared from latex system,» *Polymer Testing*, vol. 30, pp. 515 - 526, 2011.
- [111] LIGHTSEY, JOHN W.; KNEILING, DAVID J.; BOTH of BATON ROUGE, LA.; M., JOHN; LONG, NORTH CANTON, OHIO; ANDREW C., KOLBERT; LA BATON ROUGE. «Compatibilizei) Silica And Polymer Silica\_Reinf()Rced Masterbatch Containing Same». E.E.U.U. Patente 5,985,953, 16 11 1999.
- [112] M. ABDELMOULEH, S. BOUFI, M. BELGACEM y A. DUFRESNE., «Short natural-fibre reinforced polyethylene and natural rubber composites: Effect of silane coupling agents and fibres loading,» *Composites Science and Technology*, n° 67, p. 1627–1639, 2007.
- [113] GERSTER, MICHELE; KNOBLOCH, GERRIT; GRAZIOSI, ROTA; FUSO., FRANCESCO, Filled Rubber Compounds With Improved Processability». E.E.U.U. Patente 8,119,710 B2, 21 02. 2012.
- [114] S. S. SARKAWI, WILMA K.DIERKES and JACQUES W.M. NOORDERMEER, «A Review On Silica Reinforcement In Natural Rubber,» Lembaga Getah Malaysia, Malaysian Rubber Board, Malasya, 2011.
- [115].CORNING,DOW,«[www.silanesinplastics.com](http://www.silanesinplastics.com),polymerizationandrubbers,»2009.  
Available:<https://www.xiameter.com/.../95-727-1%20Plastics,%20Polymerization>.[acceso:21-10-2013].
- [116] BRINKE, ANNEMIEKE TEN, «Silica Reinforced Tyre Rubbers,» Twente University Press, Enschede, the Netherlands, 2002.
- [117] SON, MINSOO; HA, YOURI; CHOI, MYEON-CHEON; LEE, TAESUNG; HAN., DONGHEE, «Microstructure and properties of polyamideimide/silica hybrids compatibilized with 3-aminopropyltriethoxysilane,» *European Polymer Journal*, vol. 44, p. 22, 2008.
- [118] «Effect of a silane coupling agent on the properties of white rice husk ash–polypropylene/natural rubber composites,» *polymer International*, vol. 85, 2001.
- [119] ONK, AZANAM S. HASHIM AND S.K., «Silica Reinforcement in NR in Micro and Nano Length Scales,» de *Natural Rubber Materials Vol.2*, RSC Publishing, 2014, pp. 205-219.
- [120] JACQUES W.M. NOORDERMEER. Reinforcement Efficiency of Silica in Dependence of different Types of Silane Coupling Agents in Natural Rubber-based Tire Compounds. Faculty of Engineering Technology University of Twente. KGK . 05. 2016.

- [121] SATOSHI MIHARA. PhD Tese. Reactive Processing of Silica-Reinforced Tire Rubber: New Insight into The Time- And Temperature-Dependence of Silica Rubber Interaction. Universidade de Twente. 2009.
- [122] DROBNY, JIRI G., «Chapter 17 Recent Developments and Trends,» de *HANDBOOK OF THERMOPLASTIC ELASTOMERS*, Prague, Elsevier Science, 2007, pp. 319-322.
- [123] A., M. ABDELMOULEH; A., S. BOUFI; BELGACEM, M.N.; DUFRESNE., A., «Short natural-fibre reinforced polyethylene and natural rubber composites: Effect of silane coupling agents and fibres loading,» *Composites Science and Technology*, nº 67, p. 1627–1639, 2007.
- [124] S., ENOS I.; SARANTÓPOULOS, CLAIRE I. G. L.; C., JOSÉ W., «Propriedades de Barreira de Embalagens De Nanocompósitos Poliméricos Para Conservação De Alimentos,» 2008. Available: <http://www.iac.br/areadoinstituto/pibic/anais/2008/Artigos/RE0801028.pdf>. [acceso: 13 11 2013].
- [125] BICERANO, JOZEF, «A Practical Guide to Polymeric Compatibilizers for Polymer Blends, Composites and Laminates.,» [En línea]. Available: [https://www.google.com.co/webhp?tab=ww&ei=2g2KUtdrN8LLkAfnkoHoCg&ved=0CBQQ1S4#q=effect of pp-g-mah on the compatibility+of+pe +silicapowder composites](https://www.google.com.co/webhp?tab=ww&ei=2g2KUtdrN8LLkAfnkoHoCg&ved=0CBQQ1S4#q=effect%20of%20pp-g-mah%20on%20the%20compatibility%20of%20pe%20silicapowder%20composites). [Acceso: 18 11 2013]
- [126] L. JARAMILLO, J. C. POSADA Y L. GARCIA «Evaluación De Compuestos De Polietileno Con Cargas de CaCO<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub>,» *Revista Colombiana de Materiales*, vol. 5, pp. 228-234, 2013.
- [127] ZHOU, XIAXING; YU, YAN; LIN, QIAOJIA; CHEN, LIHUI, «Effects Of Maleic Anhydride-Grafted Polypropylene(Mapp) on the Physico-Mechanical Properties and Rheological Behavior of Bamboo Powder-Polipropylene Fumed Composites,» *Bioresources*, vol. 8, nº 4, pp. 6263-6279, 2013.
- [128] H. ISMAIL, F.S.HAW. «Effects of palm ash loading and Maleated Natural Rubber as a coupling Agent on the Properties of Pal Ash Filler Natural Rubber Composites,» *Journal of Applied Polymers Science*, vol. 110, pp. 2867-2876, 2008
- [129] Rzayev, Zakir M. O., «Graft Copolymers of Maleic Anhydride and Its Isostructural Analogues: High Performance Engineering Materials,» *International Review of Chemical Engineering*, vol. 3, pp. 153-215, 2011.
- [130] MAJID, ROHANI ABDUL; ISMAIL, HANAFI; TAIB, AND RAZAINA MAT, «Effects of Polyethylene-g-maleic Anhydride on Properties of Low Density Polyethylene/ Thermoplastic Sago Starch Reinforced Kenaf Fibre Composites,» *Iranian Polymer Journal*, vol. 19, nº 7, pp. 501-510, 2010.
- [131] N., SANGITA; BOSE, SANJUKTA; MITRA, SUSANTA; GHOSH, ANUP K, «Effect of maleic anhydride grafted polyethylene on engineering properties and morphology of fumed silica filled polyethylene blown films,» *Journal of Plastic Film & Sheeting*, vol. 28, nº 3, pp. 207 - 227, 2012.
- [132] MEHRABZADEH, MAHMOOD; KAMAL, MUSA R; QUINTANAR., GUSTAVO, «Maleic Anhydride Grafting onto HDPE by In situ Reactive Extrusion and its Effect on Intercalation and Mechanical Properties of HDPE/Clay Nanocomposites,» *Iranian Polymer Journal*, vol. 18, nº 10, pp. 833-842, 2009.
- [133] Y., W. LIU; WANG., J.; SUN., Z. «Effects of Polyethylene-Grafted Maleic Anhydride (PE-g-MA) on Thermal Properties, Morphology, and Tensile Properties of Low-Density Polyethylene (LDPE) and Corn Starch Blends,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 88, p. 2904–2911, 2003.
- [134] ORAGWU, IFEOMA PERPETUA; IGWE, ISAAC OGBENNAYA, «Studies on the Mechanical and Water uptake Properties of Some Polyolefins / Corn Starch Blends,» *American Journal of Engineering Research (AJER)*, vol. 2, nº 7, pp. 22-27, 2013.
- [135] J. A. GUAPACHA, L. M. QUINZANI, M. D. FAILLA, E. M. VALLÉS «Obtención de Polipropileno ramificado por mezclado reactivo,» Acta de conferencia, Bogota, 2011.
- [136] ROBESON, LLOYD M. «Compatibilização Reativa,» de *Polymer Blends: a Comprehensive Review*, Munich, Hanser, 2007.

- 
- [137] M. O RZAYEV, ZAKIR. «Graft Copolymers of Maleic Anhydride and Its Isostructural Analogues: High Performance Engineering Materials,» *International Review of Chemical Engineering*, vol. 3, n° 2, pp. 189-190, 2011.
- [138] GRUBBSTRÖM, GÖRAN «LICENTIATE THESIS Reactive extrusion of wood-thermoplastic composites,» Universitetstryckeriet Luleå, LULEÅ, 2009.
- [139] A.Y. CORAN. Dynamic Vulcanization, Science and Technology of Rubber. Istanbul. Academic Press.pp337-385. 1994.
- [140] Thermo scientific,, *Catalogo*, Bogota: Pc quimica y Cia s.a.s., 2013.
- [141] H. F.GILES, J.R. WANER, E.M.MOUNT«Processing Conditions Extrusion Process,» de *Extrusion: The Definitive Processing Guide and Handbook*, Willian Andrew, 2005.
- [142] S.M.TAMBOLI, S.T.MASKHE Y D.D.KALE, «Crosslinked Polyethylene,» *Indian Journal of Chemistry Technology*, vol. 11, pp. 853-864, 2004.
- [143] NAMITA ROY CHOUDHURY, AMIL K.BHOUMICK, S.K.PE. «Thermoplastic Natural Rubber,» de *Natural Rubber: Biology, Cultivation and Technology*, Amsterdam, Elsevier, 1992.
- [144] JANSEN, LEON P.B.M. «Modification Reactions,» de *Reactive Extrusion Systems*, New York, Marcel Dekker, Inc. pp. 173-178. 2004.
- [145] TAN, S.J. AND A.G., SUPRI "Mechanical Properties, Swelling Behavior and Morphology Properties of Dynamic Vulcanized Low Density Polyethylene/Natural Rubber/Water Hyacinth Fibers Composites," *Applied Mechanics and Materials*, vol. 679, pp. 184-188, 2014.
- [146] TAN, S.J.; TEH, A.G. SUPRI E P.L. «Pe-g-AM Compatibilizador de Ldpe/NR/WHF,» Vols.1. pp 2284-287. 2013.
- [147] A. DUTA. Effect of PE-g-MAH as compatibilizer on properties of LDPE/NR/WHF composites. *Applied Mechanics and Materials*, vol.284 – 287, 2013, pages 87-93, 2013
- [148] M. COSNITA, C. CAZAN AND A. DUTA «Interfaces and mechanical properties of recycled rubber-polyethylene terephthalate-wood composites,» vol. 48, n° 6, 2014.
- [149] S.J.TAN,A.G. SUPRI,P.L. TEH. Effect of PE-g-MAH as Compatibilizer on Properties of ldpe-nr-whf composites. *Applied mechanical and Materials*.pp87-93. Vol.284-287. 2013.
- [150]W. SUAYSOM Y W. KEAWWATTANA, «Thermal Ageing of Thermoplastic Elastomeric Natural Rubber-Low Density Polyethylene Blends,» *Nat. Sci.*, vol. 40, n° 1, pp. 148 - 157, 2006.
- [151] HUDEC, I.; SAIN, M. M.; KOSANKOVA, JANKA «Scanning Electron Microscopy Methods for Studying interfacial interaction in polymer blends,» *polymer testing*, n° 10, pp. 387-397 , 1991.
- [152] N. A. Maziad, D. E. E. Nashar y E. M. Sadek, «The effects of a silane coupling agent on properties of rice husk-filled maleic acid anhydride compatibilized natural rubber/low-density polyethylene blend,» *J Mater Science*, vol. 44, p. 2665–2673, 2009.
- [153] M. DA SILVA, E. AP. PRADO DOS REIS, S.R.TEIXEIRA, F. S. BELLUCCI, A. E.JOB. Sugarcane Bagasse Ash a Reinforcing Filler in Thermoplastic Elastomers: Structural and Mechanical Characterizations. *Journal of Applied Polymer Science*.Doi.10.1002/APP.41466.2015.
- [154] ROJRUTHAI, JITLADDA TANGPAKDEE AND PORNTIP. chapter II: Natural rubber, biosynthesis, structure, properties and application,» de *Natural Rubber Materials: Volume 1: Blends and IPNs*, Bangkok, The royal society chemistry, pp. 28-50. 2014.
- [155] R.W. CRUISE, M.H. HOFSTETTER, L.M. PANZER, R.J. PICKWELL. Am. Chem. Soc.,Rubber Div. Meeting, Louisville, Kentucky, October 8-11. 1996.
- [156] R. DOS. SANTOS, D. L. DA. SILVA ANGOSTINI, F. CAMARGO, E. AP. P. DOS. REIS, M. R. RUIZ, BUDEMBERG, S. R. TEIXEIRA Y A. E. JOB, «Sugarcane Bagasse Ash: New Filler to Natural Rubber Composite,» *Polimeros*, vol. 24, n° 6, pp. 646-653, 2014.
- [157] M. da SILVA OZORIO, E. Ap. P. dos REIS, S. R. TEIXEIRA, F. S. BELLUCCI, A. E. JOB, «Sugarcane Bagasse Ash as a Reinforcing Filler in Thermoplastic Elastomers: Structural and Mechanical Characterizations,» *J. of App. Polym. Sci.*, n° 132, pp. 1-7, 2015.
- [158] ASTM, *ASTM D 412 – 06a*, West Conshohocken: ASTM INTERNATIONAL, 2008.

- 
- [159] WALTER R. WALDMAN and MARCO DE PAULI, «Influence of Compatibilizer on Blends Degradation During Processing,» *Polimeros*, vol. 23, nº 1, pp. 7-13, 2013.
- [160] D. S. MARATHE, P. S. JOSHI. Characterization of Highly Filled Wood Flour–PVC Composites: Morphological and Thermal Studies,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 114, pp. 90-96, 2009.
- [161] ABNT-NBR, *Determinação da passagem e absorção de água-permeômetro*, Rio de Janeiro: ABNT, 2006.
- [162] ABNT-NBR 12834, *Determinação da permeabilidade ao vapor de água*, Rio de Janeiro: ABNT, 2005.
- [163] ASTM D 570-98. Standard Test Method for Water Absorption of Plastics. ASTM International. 2010.
- [164] E.P. AYSWARYA, «Rice Husk Ash- A Value reinforcement for High Density Polyethylene,» *Materials And Design*, vol. 41, p. 1;7, 2002.
- [165] Massachusetts Institute of Technology Department of Chemistry, «Experiment #2: Qualitative Organic Analysis,» MIT, Massachusetts, 2001.
- [166] B. BOONSTRA, «Capítulo sete, Reinforcement by Fillers,» de *Rubber Technology and Manufacture*, Norwich, Butterworths, 1987.
- [167] MALMQRIST et al. «Method of Silanization of surfaces». U.S. Patente 4,833,093. 23 05. 1989.
- [168] SATAPATHY S., NAG A., NANDO G. BINHARI. Thermoplastic Elastomers from Waste Polyethylene and Reclaim Rubbers Blends and Their Composites With Fly Ash,» *Process Safety and Environmental*, vol. 88, pp. 131-141, 2010.
- [169] Massachusetts Institute of Technology, Department of Chemistry, «Experiment #2: Qualitative Organic Analysis,» Mit, Massachusetts, 2001.
- [170] M. R. DERRICK, D. STULIK Y J. M. LANDRY, «Infrared Spectroscopy in Conservation Science,» de *Scientific Tools for Conservations*, Los Angeles, J. Paul Getty Trust, pp. 90-96, 1999.
- [171] «Caracterização Mecânica e Térmica da Borracha Natural Formulada e Vulcanizada dos Clones: GT 1, IAN 873, pb235e RRIM 600,» *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 19, nº 1, pp. 63-71, 2009.
- [172] LUIZ H.C. MATTOSO et al, «Physicomechanical properties of nanocomposites based on cellulose nanofibre and natural rubber latex,» *Cellulose*, vol. 20, pps. 417-427, 2013.
- [173] WALTER R. WALDMAN and MARCO DE PAULI, «Influence of Compatibilizer on Blends Degradation During Processing,» *Polimeros*, vol. 23, nº 1, pp. 7-13, 2013.
- [174] [www.apiplastic.com](http://www.apiplastic.com). Visita 03-03-2015.
- [175] V. CHIESA, A., ZATTERA, A.J. PISTOR, «Study of the Reprocessing of low Density Polyethylene Recycled from Extruded Blow Films,» *Polímeros*, vol. 20, pp. 269-274, 2010.
- [176] J. MINICK, A. MOET and E. BAER, «Morphology of HDPE/LDPE Blends with different thermal histories,» *Polymer*, vol. 36, pp. 1923-1932, 1995.
- [177] S. THOMAS, Y. GROHENS, P. JYOTISHKUMAR. Characterization Of Polymer Blends: Miscibility, Morphology And Interfaces. John Wiley & Sons. pp 661. 2014.
- [178] S. KANKING, P. NILTUI, E. WIMOLMALA and N. SOMBATSOMPOP., Use of bagasse fiber ash as secondary filler in silica or carbon black filled natural rubber compound, *Materials and Design*, nº 41, pp. 74-82, 2012.
- [179] J. COATES. Interpretation of infrared spectra, a practical approach. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. pp. 10815 – 10837. 2000.
- [180] S. KANKING, P. NILTUI, E. WIMOLMALA and N. SOMBATSOMPOP., Use of bagasse fiber ash as secondary filler in silica or carbon black filled natural rubber compound, *Materials and Design*, nº 41, pp. 74-82, 2012.
- [181] SUTANTO, P.; PICCHIONI, F., JANSSEN, L. P. B. M., DIJKHUIS, K. A. J., DIERKES., W. K. EPDM rubber reclaim from devulcanized EPDM, *Journal of Applied Polymer Science*, nº 102, pp. 5948-5957, 2006.
- [182] J. GULMINE, P. JANISSEK, H. HEISE and L. AKCELRUD. Polyethylene characterization by FTIR, *Polymer Testing*, nº 21, pp. 557-563, 2002.



- 
- [183] L. BOUKEZZI, A. BOUBAKEUR and C. LAURENT., Observations on Structural Changes under Thermal Ageing of Cross-linked Polyethylene Used As Power Cables Insulation, *Iranian Polymer Journal*, vol. 17, n° 8, pp. 611-624, 2008.
- [184] SHABBIR, S.; ZULFIQAR, S.; AL-AMRI, I. SULAIMAN; SARWAR. M. ILYAS Enhancement of thermal stability, processability and morphology of polystyrene blends, *Acta Thermochemica* , n° 573, pp. 213-219, 2013.
- [185] ARAÚJO, J. A. *et al.* - Membranas poliméricas de PE-g-MA-Al/AIPO<sub>4</sub> impregnado com Fe, Al – utilização na recuperação de efluentes de galvanoplastia. *Polímeros*, vol. 24, n. 1, p. 101-109, 2014.
- [186] K.A.M. DOS SANTOS *et al.* *Polymer Degradation and Stability*, 90. 34e43. 2005.
- [187] W. REMPEL and G. ARAYAPRANEE, Effects of Polarity on The Filler-Rubber Interaction And Properties of Silica Filled Grafted Natural Rubber Composites, *Journal of Polymers*, n° Article ID 279529, pp. 1-9, 2013.
- [188] Infrared study of the silica/silane reaction. [www.kgk-rubberpoint.de](http://www.kgk-rubberpoint.de). 10.2013
- [189] Rheology and the Mechanical Properties of Polymers. FRED W. BILLMEYER, Jr. pp.301-329. *textbook of polymer science*, 3 ed. John Wiley and sons. 1984.
- [190] AGNES F. MARTINS, LEILA L.Y. VISCONTE, REGINA C.R. NUNES. Propriedades Reológicas e Dinâmicas de Composições Não-Vulcanizadas de Borracha Natural com Celulose Regenerada. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 12, n° 4, p. 295-300, 2002.
- [191] S. NAVARRO CASSU e M. ISABEL FELISBERTI. Comportamento Dinâmico-Mecânico e Relaxações Em Polímeros e Blendas Poliméricas. *Quim. Nova*, Vol. 28, No. 2, 255-263. 2005.
- [192] J. MORSHEDIAN, P. MOHAMMAD HOSEINPOUR, H. AZIZI, R. PARVIZZAD. Effect of polymer structure and additives on silane grafting of polyethylene. *express Polymer Letters* Vol.3, No.2 pp. 105–115.2009.
- [193] F. R. PASSADOR, GALIA J. ALZATE R., LUIZ A. PESSAN. Thermoplastic Elastomers Based on Natural Rubber/Polypropylene Blends: Effect of Blend Ratios and Dynamic Vulcanization on Rheological, Thermal, Mechanical, and Morphological Properties. *Journal of Macromolecular Science R\_* , Part B: Physics, 52:1142–1157, 2013.
- [194] CH. NAKASON AND W. KAEWSAKUL. Influence of Oil Contents in Dynamically Cured Natural Rubber and Polypropylene Blends. *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley Periodicals, Inc. Vol. 115, 540–548. 2010.