

Universidade Estadual Paulista – UNESP  
“Júlio de Mesquita Filho”  
Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente  
Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais – POSMAT

**“COMPÓSITO DE BORRACHA NATURAL COM INCORPORAÇÃO DE  
BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR”**

**Fábio Friol Guedes de Paiva**

**Orientador: Prof. Dr. Aldo Eloizo Job**



Presidente Prudente

2018

Fábio Friol Guedes de Paiva

**“COMPÓSITO DE BORRACHA NATURAL COM INCORPORAÇÃO  
DE BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR”**

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, linha de pesquisa de Materiais Poliméricos, Híbridos e Nano-Estruturados, sob a orientação do Prof. Dr. Aldo Eloizo Job.

Presidente Prudente

2018

Paiva, Fábio Friol Guedes de.

Compósito de borracha natural com incorporação de  
bagaço da cana-de-açúcar / Fábio Friol Guedes de  
Paiva, Presidente Prudente, 2018.

54 f. : il.

Orientador: Aldo Eloizo Job

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual  
Paulista. Programa de Pós-graduação em Ciência e  
Tecnologia de Materiais, Bauru, 2018.

1. Borracha natural. 2. Bagaço da cana-de-açúcar.  
3. Eco-compósito.

**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE FÁBIO FRIOL GUEDES DE PAIVA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.**

Aos 27 dias do mês de julho do ano de 2018, às 14:00 horas, no(a) Faculdade de Ciências e Tecnologia - FCT/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 - UNESP/Presidente Prudente, Prof. Dr. LUCAS FUGIKAWA SANTOS do(a) Departamento de Física / Instituto de Geociências e Ciências Exatas - UNESP/Rio Claro, Prof. Dr. FLÁVIO CAMARGO CABRERA do(a) Departamento de Física, Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia - UNESP/Presidente Prudente, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de FÁBIO FRIOL GUEDES DE PAIVA, intitulada **COMPÓSITO DE BORRACHA NATURAL COM INCORPORAÇÃO DE BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR**. Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. 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

Prof. Dr. LUCAS FUGIKAWA SANTOS

Prof. Dr. FLÁVIO CAMARGO CABRERA



## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

BN - Borracha natural

CCB - Crepe claro brasileiro

ASTM - *American Society for Testing and Materials*

TMTM – *Tetramethylthiuram monosulfide*

MBTS - *Dibenzotiazole-Disulfide*

PHR- *Per hundred rubber*

T<sub>90</sub> - Tempo ótimo de vulcanização

S - Enxofre

DP – *Degree of polymerization*

OH – Hidroxila

NaOH – Hidróxido de Sódio

RCA – Resíduo da cana-de-açúcar

RCAT – Resíduo da cana-de-açúcar tratado

M<sub>H</sub> – Torque máximo

M<sub>L</sub> – Torque mínimo

T<sub>10</sub> – *Scorch time*

PDF – *Portable Document Format*

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 01:</b> (a) <i>Extração do látex da Seringueira</i> , (b) <i>Estrutura química do poli (cis-1,4-isopreno)</i> .....	5
<b>Figura 02:</b> <i>Estrutura típica de (i) fibra sem tratamento e (ii) com tratamento alcalino [42]</i> .....	8
<b>Figura 03:</b> <i>Fotografias: misturador aberto de cilindros da marca Makintec (a) e prensa hidráulica com sistema de aquecimento automatizado da marca Mastermac® (b)</i> .....	15
<b>Figura 04:</b> <i>Organograma de sistemas das amostras produzidas: Borracha natural vulcanizada (BN), borracha natural vulcanizada com resíduo do bagaço da cana-de-açúcar (RCA) sem tratamento e com tratamento</i> .....	15
<b>Figura 05:</b> <i>Compósitos de BN, BN/RCA e BN/RCAT</i> .....	16
<b>Figura 06:</b> <i>Abrasímetro utilizado nos ensaios de resistência à abrasão</i> .....	20
<b>Figura 07:</b> <i>Difratograma de raios X do RCA</i> .....	23
<b>Figura 08:</b> <i>Difratograma de raios X da ferrugem obtida do micronizador</i> .....	24
<b>Figura 09:</b> <i>Difratograma de raios X do RCAT</i> .....	25
<b>Figura 10:</b> <i>Imagens de MEV do RCA (a) 1.0 KX, (b) 10.0 KX e RCAT (c) 1.0 KX (d) 10.0 KX</i> .....	26
<b>Figura 11:</b> <i>Espectro de EDX da superfície do bagaço da cana-de-açúcar tratado</i> .....	27
<b>Figura 12:</b> <i>Curva reométrica dos compósitos. (A) BN pura; (B,C,D,E) respectivamente, 10-40 phr sem tratamento; (F,G,H,I) respectivamente, 10-40 phr com tratamento</i> .....	29
<b>Figura 13:</b> <i>Parâmetro reométrico do torque mínimo dos compósitos de BN, BN/RCA e BN/RCAT</i> .....	30
<b>Figura 14:</b> <i>Parâmetros reométricos do torque máximo dos compósitos de BN, BN/RCA e BN/RCAT</i> .....	31
<b>Figura 15:</b> <i>Parâmetros reométricos do tempo ótimo de cura (mín.) dos compósitos de BN, BN/RCA e BN/RCAT</i> .....	32
<b>Figura 16:</b> <i>Densidade de ligações cruzadas dos compósitos com RCA e RCAT em diferentes proporções</i> .....	32
<b>Figura 17:</b> <i>Dureza e desvio padrão da BN e compósitos com RCA e RCAT</i> .....	33
<b>Figura 18:</b> <i>Comportamento de tensão e deformação dos compósitos de RCA e RCAT</i> .....	35
<b>Figura 19:</b> <i>Comportamento de tensão/deformação dos compósitos com e sem tratamento</i> .....	36
<b>Figura 20:</b> <i>Comportamento de tensão/deformação dos compósitos com e sem tratamento com 10 phr de resíduo</i> .....	37

<b>Figura 21:</b> <i>Perda por Abrasão e desvio padrão da BN e compósitos com RCA e RCAT.</i> .....	38
<b>Figura 22:</b> <i>Análise de MEV das micrografias da superfície da BN a 100x (a) e 1000x (b).</i> .....	39
<b>Figura 23:</b> <i>Análise de EDX da composição da borracha natural vulcanizada.</i> .....	40
<b>Figura 24:</b> <i>Micrografias da região criofraturada do compósito de borracha natural vulcanizada sem resíduo.</i> .....	40
<b>Figura 25:</b> <i>Análise de MEV das micrografias da superfície da BN/RCAT<sub>10</sub> a 100x (a) e 1000x (b).</i> .....	41
<b>Figura 26:</b> <i>Análise de EDX da composição da BN/RCAT<sub>10</sub>.</i> .....	41
<b>Figura 27:</b> <i>FT-IR/ATR do RCA, RCAT e da solução (CH<sub>3</sub>COONa).</i> .....	42
<b>Figura 28:</b> <i>FT-IR da borracha vulcanizada (BN) e dos compósitos com maior proporção de resíduo tratado (BN/RCAT<sub>40</sub>) e sem tratamento (BN/RCA<sub>40</sub>).</i> .....	43
<b>Figura 29:</b> <i>DSC dos compósitos de BN vulcanizada e BN/RCAT.</i> .....	44
<b>Figura 30:</b> <i>Termogravimetria do resíduo tratado (RCAT) e sem tratamento (RCA).</i> .....	45
<b>Figura 31:</b> <i>Termogravimetria da borracha vulcanizada e dos compósitos com resíduo sem tratamento (BN/RCA).</i> .....	46
<b>Figura 32:</b> <i>Termogravimetria da borracha vulcanizada e dos compósitos com resíduo tratado (BN/RCAT).</i> .....	47
<b>Figura 33:</b> <i>Chinelos preparados utilizando 10 phr de BN/RCAT.</i> .....	48

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 01:</b> <i>Comparação entre fibras naturais e as fibras de vidro [36,37].</i> .....	7
<b>Tabela 02:</b> <i>Sistema de Vulcanização.</i> .....	14
<b>Tabela 03:</b> <i>Composição química do RCA por análise de Fluorescência de Raios X.</i> .....	22
<b>Tabela 04:</b> <i>Média de comprimento, diâmetro e proporção dos resíduo de RCA e RCA<sub>T</sub>.</i> .....	27
<b>Tabela 05:</b> <i>Composição do RCAT por análise de EDX.</i> .....	28
<b>Tabela 06:</b> <i>Parâmetros reométricos de BN comparado com compósitos de BN/RCA e BN/RCA tratado.</i> .....	29
<b>Tabela 07:</b> <i>Valores de tensão e deformação de ruptura da borracha natural e dos compósitos com RCA e RCAT em diferentes proporções de resíduo.</i> .....	34
<b>Tabela 08:</b> <i>Módulo de Young dos compósitos de BN/RCA e BN/RCAT.</i> .....	37
<b>Tabela 09:</b> <i>Valores das propriedades mecânicas do compósito de RCA e RCAT comparado com as recomendações fornecidas pelo Instituto de para Produção de Calçados.</i> .....	48

## Resumo

Poluição atmosférica e ambiental, oriunda da queima de resíduos industriais, é motivo de investigação científica para sua redução, onde o desenvolvimento de materiais orgânicos, sem emissão de CO<sub>2</sub> e de baixo custo, objetivam a redução da queima dos resíduos e servem de alternativa como substituinte de produtos derivados da rota petroquímica. Neste contexto, a presente pesquisa propôs o desenvolvimento de um compósito utilizando a borracha natural (BN), como matriz polimérica, e fibras de resíduo do bagaço da cana-de-açúcar (RCA) para a produção de um eco-compósito. Os compostos foram denominados BN/RCA, sem tratamento, e BN/RCAT, para os compósitos tratados. Para obter o compósito, o bagaço de cana-de-açúcar foi micronizado, peneirado em *mesh 170*, tratado com hidróxido de sódio a 10%*m* e incorporado na borracha proporções de 10 a 40 *phr* (*per hundred rubber*). Para avaliar a composição química e a superfície do resíduo, primeiro as amostras de RCA e RCAT foram caracterizadas estruturalmente e morfologicamente pelas técnicas de fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os compósitos também foram caracterizados pelas técnicas de ensaio mecânico de tensão vs. deformação, dureza Shore A, resistência à abrasão, ensaio de ligações cruzadas e análises térmicas. O tratamento alcalino permitiu incorporar maiores quantidades de resíduo sem perda significativa de propriedades mecânicas. O uso do resíduo tratado aumentou a resistência à abrasão em 28%, manteve a flexibilidade dos compósitos de borracha e aumentou a deformação na ruptura de 565% (BN) para 639% quando incorporados 10 *phr* de RCAT. O compósito foi utilizado na preparação de sandálias, atendendo aos requisitos especificados do Instituto de Testes e Pesquisas para a Fabricação de Calçados, sendo uma nova alternativa para o setor.

**Palavras-chave:** *Borracha natural; bagaço da cana-de-açúcar; eco-compósito.*

## **Abstract**

Atmospheric pollution, from the burning of industrial waste, is a reason for scientific research to reduce it, improving a quality of life around the world. Organic materials, with no emission of CO<sub>2</sub> and low cost, are alternatives for substitution of products derived from the petrochemical route. In this context, this research proposed the development of a composite, using a natural rubber (NR), as polymer matrix, and sugarcane bagasse (SCB) residue fibers for an eco-composite production. The compounds denominated NR/SCB, without treatment, and NR/SCBT, for the treated composites. To obtain the composite, the micronized sugarcane bagasse, sifted in mesh 170, treated with 10% sodium hydroxide and incorporated in the rubber proportions of 10 to 40 phr (per hundred rubbers). To evaluate the chemical composition and the surface of the residue, first as samples of SCB and SCBT were characterized structurally and morphologically by the techniques of x-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The composites were also characterized by mechanical stress vs. strain, Shore A hardness, abrasion resistance, crosslink density and thermal analysis. The alkaline treatment allowed to incorporate larger volumes of waste without significant loss of mechanical properties. The use of the treated residue increased the abrasion resistance by 28%, maintained the flexibility of the rubber composites and increased the deformation at rupture by 565% (NR) to 639% when incorporating 10 phr of SCBT. The composite was used in the preparation of sandals, meeting specified requirements of the Institute of Tests and Research for a Footwear Manufacture, being a new alternative for the sector.

**Keywords:** *Natural rubber*; sugarcane bagasse; eco-composites.



## Sumário

Introdução .....	1
CAPÍTULO 1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
1.1 - Polímeros.....	3
1.2 - Borracha Natural.....	4
1.3 - Bagaço da Cana-de-açúcar .....	6
1.4 - Modificação Química de Fibras Naturais .....	7
1.4.1 - Tratamento Alcalino.....	8
1.4.2 - Tratamento com Silano.....	9
1.4.3 - Tratamento por Acetilação.....	9
1.4.4 - Tratamento com Ácido Acrílico e Enxerto de Acrilonitrilo .....	10
CAPÍTULO 2 – MATERIAIS E MÉTODOS .....	12
2.1 - Crepe Claro Brasileiro (CCB).....	12
2.2 - Agentes de Vulcanização .....	12
2.3 - Resíduo do Bagaço da Cana-de-açúcar.....	13
2.4 - Método de Preparação .....	13
2.4.1 – Preparação do Resíduo do Bagaço da Cana-de-açúcar (RCA) .....	13
2.4.2 – Mistura Mecânica e Conformação dos Compósitos.....	14
2.5 - Técnicas de Caracterização .....	16
2.5.1 - Comportamento Estrutural e Morfológico .....	16
2.5.1.1 - Fluorescência de Raios-X (FRX) .....	16
2.5.1.2 - Difração de Raios-X (DRX) .....	17
2.5.1.3 – Espectrômetro de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) no modo ATR .....	17
2.5.1.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	17
2.5.2 - Comportamento Reológico .....	18
2.5.2.1 - Reometria .....	18
2.5.2.2 - Densidade de Ligações Cruzadas por inchamento (Flory-Rehner).....	18
2.5.3 - Comportamento Mecânico.....	19
2.5.3.1 - Dureza Shore A .....	19
2.5.3.2 - Ensaio Mecânico tipo Tensão/Deformação.....	19
2.5.3.3 - Ensaio de Resistência à Abrasão .....	19
CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	22

3.1 – Caracterização Estrutural e Morfológico do Bagaço da Cana-de-açúcar .....	22
3.1.1 - Fluorescência de Raios-X.....	22
3.1.2 – Difração de Raios-X.....	22
3.1.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	25
3.2 - Comportamento Reológico .....	28
3.2.1 - Reometria .....	28
3.2.2 - Densidade de Ligações Cruzadas por inchamento (Flory-Rehner).....	32
3.3 - Comportamento Mecânico .....	33
3.3.1 - Dureza Shore A .....	33
3.3.2 - Ensaio Mecânico tipo Tensão/Deformação .....	34
3.3.3 - Ensaio de Resistência à Abrasão .....	38
3.3.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura .....	39
3.3.5 - Espectrômetro de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) no modo ATR.....	42
3.4 – Comportamento Térmico .....	43
3.5.1 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	43
3.5.2 – Termogravimetria (TG) .....	44
3.6 - Aplicação em Solados .....	47
Conclusão .....	49
Referências .....	50

## Introdução

Em vista dos problemas ambientais e econômicos, o desenvolvimento de novos materiais, com base em fontes renováveis, são mais do que uma alternativa, mas uma necessidade para a substituição de produtos derivados da rota petroquímica. As fibras naturais são de grande interesse para o uso como reforço de matriz polimérica, sendo em substituição, total ou parcial, de fibras sintéticas ou outras cargas comerciais.

O bagaço de cana-de-açúcar (RCA) é um resíduo orgânico gerado da produção do açúcar e álcool, sendo o Brasil o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, atingindo cerca de 657 milhões de toneladas na safra de 2017 [1]. Estima-se que, por cada tonelada de cana-de-açúcar produzida, sejam gerados cerca de 300 kg de bagaço, classificado como um resíduo de baixo custo, baixa densidade, biodegradável e renovável [2]. Em 2017, foram gerados cerca de 197 milhões de toneladas de bagaço de cana no Brasil.

Atualmente, o resíduo tem como principal destino a cogeração de energia pela queima de biomassa [3], como também é aplicado na agricultura como fertilizante [4] e alimentos para animais [5]. Recentemente foi estudado a aplicação em materiais de engenharia como substituinte parcial de agregados miúdos no concreto [6]. Outro meio de reuso do resíduo foi pela incorporação em compósitos poliméricos de polietileno de baixa densidade [7], espumas de poliuretano [8], poliéster biodegradável [9] e polipropileno [10], com ênfase na melhoria das propriedades térmicas e mecânicas.

Neste contexto, devido à facilidade de processamento, baixo custo, baixa densidade e por ser um recurso renovável, a borracha natural tornou-se atraente na preparação de biocompósitos que requerem a reutilização de materiais orgânicos, tal como o resíduo de abacaxi [11], sisal e óleo de palma [12], juta [13], bambu [14], coco [15] e cinza do bagaço da cana-de-açúcar [16].

No entanto, a natureza hidrofílica das fibras naturais, as quais contêm grupos hidroxilos fortemente polarizados, limita a adesão interfacial entre a carga e a matriz polimérica (geralmente hidrofóbica), gerando, conseqüentemente, baixa resistência mecânica nos compósitos [17]. Para que ocorra a melhoria da adesão interfacial das fibras, a literatura aborda tratamentos químicos usando principalmente o hidróxido de sódio [18,19], que tem como objetivo a neutralização dos grupos hidroxilos, reduzindo a natureza hidrofílica das fibras naturais.

Assim, este projeto tem como objetivo estudar a interação do resíduo do bagaço da cana-de-açúcar com a borracha natural do tipo crepe claro brasileiro, abordando técnicas de tratamento do resíduo para melhorar a interação fibra/matriz, com ênfase na melhoria das características mecânicas, visando à preparação de solados para a indústria calçadista.

## CAPÍTULO 1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1 - Polímeros

Os polímeros são caracterizados como moléculas grandes ou macromoléculas, devido ao seu tamanho, estrutura química e interações intra- e intermoleculares, cujo seu alto peso molecular deriva da repetição de segmentos ao longo de uma cadeia. O termo polímero (“*poly*” + “*mer*”, muitas partes) vem do grego, tem origem em 1932, criado pelo químico sueco Jons Jacob Berzelius (1779-1848) [20]. Assim, são definidos vários termos importantes para a formação dos polímeros, como a reação de polimerização, número de meros, entre outros.

Sabendo que as unidades químicas que formam um polímero são ligadas por covalência, com repetição ao longo de sua cadeia, denominados *meros* (“*mers*”), pode-se definir seu grau de polimerização pelo número de meros, sendo representado por *n* ou *DP* (“*degree of polymerization*”) [21]. Além disso, os polímeros podem ser classificados em dois grandes grupos: polímeros de adição e polímeros de condensação, de acordo com o método de preparação empregado.

Nos polímeros de adição, a polimerização ocorre a partir de reações em cadeia (“*chain reactions*”), isto é, requer um agente iniciador (“*initiating agent*”) a fim de adicionar moléculas de monômeros, formando um ponto reativo entre estas moléculas, resultando em uma cadeia em crescimento com velocidade e mecanismos diferentes de propagação e terminação. Já a reação de polímeros de condensação é definida como uma reação em etapas (“*step reaction*”), não havendo distinção reacional entre o início, crescimento e interrupção da cadeia macromolecular, havendo eliminação de moléculas de baixo peso molecular como o H<sub>2</sub>O [20].

A resposta de um polímero quanto a propriedade termomecânica está relacionada à sua estrutura molecular dominante, podendo assim ser classificados em três grupos: termoplásticos, elastômeros e termorrígidos. A grande maioria dos polímeros termoplásticos são caracterizados pela linearidade e algumas estruturas ramificadas com cadeias flexíveis, resultando no amolecimento quando aquecidos e, quando resfriado, endurecimento, processos que são reversíveis e que podem ser repetidos, mas irreversível quando a temperatura é aumentada até sua temperatura de fusão [22].

Os polímeros termorrígidos possuem estrutura tridimensional, permanecendo-se rígidos durante sua formação e não amolecem ao serem aquecidos. Estas

características ocorrem devido às ligações cruzadas covalentes que, durante o tratamento térmico, formam ligações que prendem as cadeias umas às outras, restringindo a movimentação de vibração e de rotação da cadeia com o aumento de temperatura. Portanto é um material de alta densidade de ligações cruzadas, mais duros e resistentes que a maioria dos polímeros termoplásticos [22].

Elastômero é um polímero macromolecular que possui emaranhamento das cadeias lineares, formada por uma rede de ligações cruzadas que permite a mobilidade das cadeias. Os elastômeros possuem a característica única de poderem ser estirados sem se romper a limites muito superiores ao seu dimensionamento inicial sem ruptura. No estado esticado, os elastômeros apresentam alta resistência mecânica e módulo de elasticidade [23].

Dentre os elastômeros, a borracha natural se destaca por ser um material de fonte natural e de extração não agressiva ao meio ambiente, como também devido às suas propriedades, tais como a elasticidade, resistência à abrasão, ao impacto, impermeabilidade, entre outras características importantes para esse estudo [24].

## 1.2 - Borracha Natural

A América do Sul é o local de origem da extração do látex, líquido de aspecto leitoso descoberto no início do século XVI, da onde é obtido a borracha natural. Este material recebeu notoriedade devido as suas propriedades de flexibilidade e impermeabilidade, despertando grande interesse industrial e conseqüentemente sua difusão mundial [25,26].

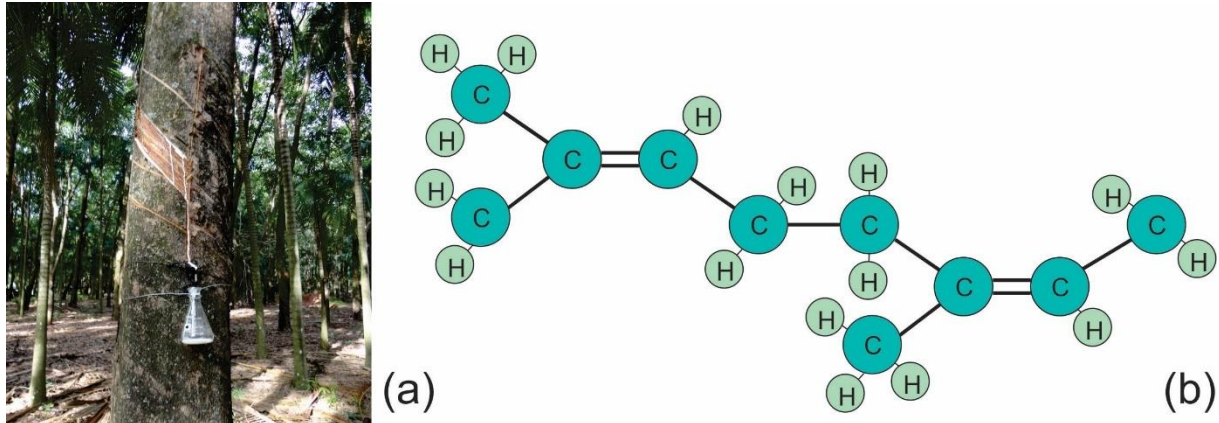
O Brasil, que já foi o maior produtor do látex entre o século XIX e primeira metade do século XX, atualmente fornece apenas 1,2% da produção mundial, o restante da demanda está concentrado nas regiões do sudeste Asiático, como Malásia, Indonésia, Tailândia entre outros, respondendo por cerca de 90% de toda produção [27].

A borracha natural (BN) é obtido através da coagulação do látex da seringueira, sendo a *Hevea brasiliensis* a principal seringueira para extração do látex comercial, representado na Figura 01 (a) [28].

A borracha natural é um material com alto peso molecular, na ordem de  $10^6$  g/mol, também é conhecida pela sua estrutura química essencialmente compostas pelo monômero cis-1,4-isopreno, que se unem formando o poli(cis-1,4-isopreno). A



regularidade permite o acoplamento entre suas cadeias, ilustrado na Figura 01 (b), resultando nas suas propriedades elastoméricas [29].



**Figura 01:** (a) Extração do látex da Seringueira, (b) Estrutura química do poli (cis-1,4-isopreno).

São infinitas as possibilidades de utilização da borracha, indo desde as borrachas corretivas utilizadas nas escolas a tecidos impermeáveis, pneumáticos, cabos elétricos, área médica, automobilístico, entre outras. Por possuir propriedades semelhantes às da borracha sintética, o consumo e a procura desta matéria-prima renovável vem crescendo na indústria de vários setores.

Em muitas aplicações a borracha natural é um material diferencial, sendo insubstituível por borrachas sintéticas. Segundo Rippel e Bragança [24], o diferencial se deve a dois grandes fatores:

Suas propriedades especiais (resiliência, elasticidade, flexibilidade, resistência à abrasão, ao impacto e à corrosão, fácil adesão a tecidos e aço e impermeabilidade, propriedades isolantes de eletricidade, impermeabilidade a baixas temperaturas) e relação de preço *versus* desempenho [24].

A borracha natural do tipo Crepe Claro Brasileiro será utilizada devido as suas propriedades particulares, como a presença de  $\beta$ -caroteno, este tipo de borracha possui a cor amarelada, importante na indústria quando há necessidade que o produto apresente suavidade na cor [30,31].

### 1.3 - Bagaço da Cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar pertence à família das Poáceas, conforme a nova classificação, e ao gênero *Saccharum*, no qual recebeu o nome botânico *Saccharum officinarum* [32]. Atualmente, o centro-oeste, sul e sudeste correspondem juntos a 85% do cultivo de cana no país. Cerca de 30% do peso da cana-de-açúcar é constituída por bagaço, sendo em sua maioria incinerado para produção de energia calorífica (biomassa) para a indústria [33].

O cultivo de cana-de-açúcar é largamente produzido em todo o mundo, ocupando 26 milhões de hectares do território mundial e com produção de aproximadamente 1,83 bilhões de toneladas, sendo o Brasil o maior produtor. Conforme a região onde plantada, forma de cultivo, solo e clima, a composição da cana-de-açúcar pode variar entre 26,6 - 54,3% de celulose, 14,3 - 24,4% de hemicelulose, 22,7 - 29,7% de lignina, pequena quantidade de sais inorgânicos e água [34].

A importância da cana-de-açúcar é atribuída às múltiplas aplicações, abrangendo a produção de açúcar, álcool e geração de eletricidade por biomassa. Segundo Rabelo *et al.* (2011) [35], o bagaço da cana também é matéria-prima para produção de ração animal, indústria química e farmacêutica e painéis aglomerados para a produção de móveis, entre outras.

O emprego de fibras naturais é favorecido por diversos fatores importantes, como ser um recurso renovável, com crescente perspectiva devido ao seu baixo custo de energia para a produção e baixa densidade, além da grande disponibilidade [36,37]. Na Tabela 01 é demonstrada as principais vantagens das fibras, de modo geral, em comparação com as fibras sintéticas de vidro.

**Tabela 01:** Comparação entre fibras naturais e as fibras de vidro [36,37].

Propriedades	Fibras Naturais	Fibras de Vidro
Densidade (g.cm <sup>-3</sup> )	1,35 - 1,55	2,40 - 2,70
Custo (US\$/KG)	0,8 - 2,3	2,0 - 30,8
Custo de energia para a produção	Baixo	Alto
Reciclabilidade	Sim	Não
Fonte renovável	Sim	Não
Abrasividade aos equipamentos	Não	Sim
Risco à saúde quando inalada	Não	Sim
Descarte ambiental	Biodegradável	Não-biodegradável

Além das vantagens demonstradas na Tabela 01, a produção agroindustrial é realizada na maioria dos países, agregando um caráter social ao seu reaproveitamento e como alternativa para substituição de fibras sintéticas nocivas à saúde.

#### 1.4 - Modificação Química de Fibras Naturais

A interface de ligação resíduo-matriz é caracterizada como uma zona de difusão ou reação, ambas combinadas quimicamente e/ou mecanicamente. Para a otimização das propriedades mecânicas dos compósitos, a adesão interfacial terá papel predominante [38].

Há vários fatores que prejudicam o reforço em compósitos de matriz polimérica e fibra natural, sendo principalmente pela presença de grupos funcionais de hidroxilos hidrofílicos nos resíduos vegetais, que dificultam a reação efetiva com a matriz. Isto ocorre devido a presença de pectina e substâncias derivados de cera nos vegetais, servindo como barreira para a interligação dos grupos funcionais reativos das fibras com a matriz [39].

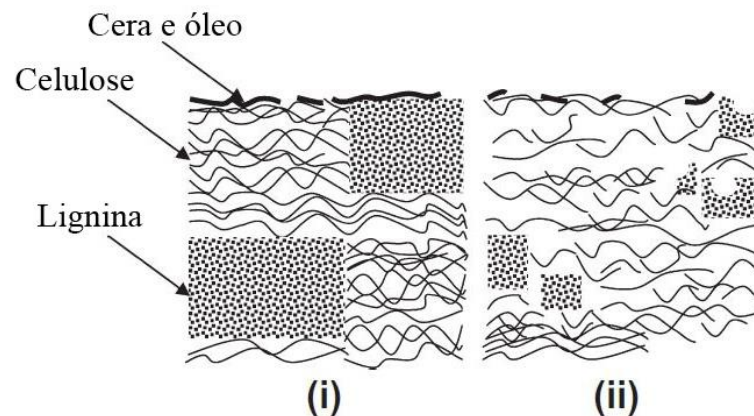
Segundo Abdelmouleh (2007) [40] e George (2001) [41], os agentes de acoplamento devem possuir dois grupos reativos, no qual o primeiro grupo deverá reagir com a função hidroxila (OH) na superfície da fibra, enquanto o outro terá a função de reagir com os grupos funcionais da matriz, estabelecendo ligação covalente entre fibras e matriz.

Em vista desta problemática, a superfície do resíduo pode ser modificada com diferentes tratamentos químicos, aditivos reativos e agentes de acoplamento, desenvolvendo um revestimento hidrofóbico compatível com o polímero, a fim de

melhorar as propriedades mecânicas do compósito. Portanto, será realizado o estudo bibliográfico de diversos tratamentos, visando a modificação química do RCA pelos mais aplicados na literatura, tendo em vista a importância da composição química do resíduo para a seleção dos tratamentos.

#### 1.4.1 - Tratamento Alcalino

O tratamento alcalino com hidróxido de sódio (NaOH) é muito difundido em pesquisas com fibras naturais, atuando principalmente na modificação da estrutura molecular da celulose, como demonstrado na Figura 02.



**Figura 02:** Estrutura típica de (i) fibra sem tratamento e (ii) com tratamento alcalino [42].

O tratamento muda a orientação da ordem cristalina da celulose, com alto empacotamento, formando uma região amorfa, possibilitando mais acesso a penetração de produtos químicos. Na região amorfa, ocorre o maior afastamento das micromoléculas de celulose, preenchendo os espaços com moléculas de água, onde são quebrados os grupos hidroxilos (OH) sensíveis ao pH alcalino presente. As moléculas reativas que restam na fibra formam grupos de fibra-célula-O-Na entre as cadeiras moleculares de celulose [43], conforme a Equação (1.1). Devido à redução dos grupos hidroxilos, resulta na ampliação da resistência à absorção de umidade, como também ajuda a retirar certa quantidade de hemicelulose, lignina, pectina, cera e revestimento de óleo [44].



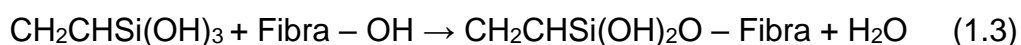
Portanto este tratamento limpa as impurezas da camada superficial da fibra, aumentando a rugosidade e possibilitando maior capacidade de transferência de

tensão fibra/matriz. O tratamento também reduz o diâmetro da fibra, aumentando a relação de aspecto (comprimento/diâmetro). Há relatos do aumento significativo das propriedades térmicas, mas caso haja excesso de concentração alcalina, pode ocorrer deslignificação da fibra, enfraquecendo ou danificando [44,45].

#### 1.4.2 - Tratamento com Silano

Segundo George (2001) [41], foram propostas várias teorias para explicar os mecanismos de ligação interfacial a partir da acoplagem por silano, método responsável por melhoria do desempenho mecânico, como também de estabilidade à umidade dos compósitos. A teoria mais aceita é pela formação de ligação química entre a superfície da fibra e a matriz, ocorrendo através de uma ponte de siloxano, onde é submetido a várias fases de hidrólise, condensação e formação de ligação no período de tratamento das fibras.

Na presença de umidade são formados os silanóis e grupos alcóxi hidrolisáveis [46]. No processo de condensação uma extremidade de silanol reage com o grupo hidroxilo de celulose (Si-O-celulose), gerando reações finais de ligação com o grupo funcional da matriz (Si-Matriz), conforme as Equações a seguir.

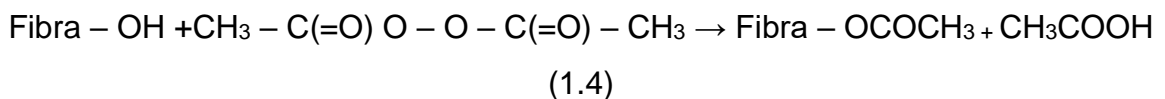


Sabendo que as fibras naturais possuem poros micrométricos em sua superfície, o acoplamento de silano irá atuar como revestimento superficial. Ao penetrar nos poros e superfície, gera pontos de interligação na superfície da fibra, que ao reagir com o polímero poderá gerar ligação covalente estável entre fibra/matriz [47]. Seki [48] investigou o efeito do tratamento alcalino (5% NaOH por 2 h) e usando silano (1% m/m com álcool por 1h) nas propriedades de flexão em compósitos de juta reforçando poliéster e epóxi. Nos compósitos de epóxi o tratamento alcalino combinado com o silano obteve rendimento superior de 12% e 7% nas propriedades de força e módulo de tensão em comparação com apenas o tratamento alcalino.

#### 1.4.3 - Tratamento por Acetilação

O método de acetilação de fibras naturais é bem conhecido pela esterificação causando plastificação de fibras celulósicas. Ocorre a reação do grupo acetilo

(CH<sub>3</sub>CO) com os grupos hidroxilos hidrofílicos (OH) da fibra, retirando a umidade existente. A reação envolve a geração de ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH), que deve ser removido do material lignocelulósico antes da utilização da fibra. Esta reação irá diminuir a natureza hidrofílica da fibra e a melhoria da estabilidade dimensional do compósito [46]. O tratamento também proporciona que a topografia superficial da fibra fique mais rugosa, resultando na melhora da interligação entre fibra/matriz [44,49]. A reação do anidrido acético com a fibra pode ser vista na Equação (1.4).

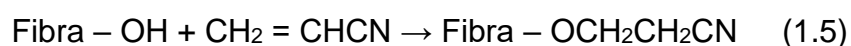


As fibras podem ser acetiladas com ou sem um catalizador ácido. Em geral, o ácido acético e o anidrido acético individualmente não reagem rapidamente com as fibras. Para que melhore a reação, as fibras são inicialmente submersas em ácido acético e, em seguida, tratadas com anidrido acético por 1-3h com temperatura mais elevada [50].

Segundo os autores Bledzki *et al.* [51], foi estudado diversas concentrações de tratamento de acetilação, apresentando propriedades térmicas até 50% maiores em fibras de linho. Além disso, o compósito de polipropileno com 18% de fibra de linho acetilada apresentou tração e flexão 25% superiores quando comparado com as fibras sem tratamento.

#### 1.4.4 - Tratamento com Ácido Acrílico e Enxerto de Acrilonitrilo

A reação de acilação é iniciada pelos radicais livres da molécula de celulose. O ácido acético (CH<sub>2</sub>=CHCOOH) reage com os grupos hidroxilos da celulose contidas nas fibras e promove maior acesso para a reação dos macros radicais da celulose para o meio de polimerização. Os ácidos carboxílicos formam ligações de ésteres com os grupos hidroxilos da celulose, reduzindo a natureza hidrofílica da estrutura da fibra e promovendo maior propriedades mecânicas. A interação do ácido acrílico com a matriz inicia os radicais de peróxido, promovendo ligações de oxigênio – oxigênio para extrair os átomos de hidrogênio do carbono terciário da cadeia polimérica [44,52]. A reação do acrilonitrilo com o grupo hidroxil da fibra é demonstrado na Equação (1.5).





O processo de tratamento consiste no pré-tratamento alcalino das fibras, seguido da imersão em ácido acético em alta temperatura por 1 hora, seguido da lavagem em solução aquosa de álcool e seco em estufa [44].

Patel *et al.* (2009) [53] estudaram o tratamento em fibras de juta reforçando matriz epóxi-fenólica, reportando que os compósitos com tratamento obtiveram aumento na força de tensão e flexão em 42,2% e 13,9%, respectivamente, em comparação a fibra não tratada.

## CAPÍTULO 2 – MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais, os métodos de preparação utilizados na obtenção dos compósitos e as técnicas de caracterização.

### 2.1 - Crepe Claro Brasileiro (CCB)

A borracha utilizada neste projeto é o Crepe Claro Brasileiro, devido a boa homogeneidade apresentada, implicando na boa reprodutibilidade caso seja aplicado em larga escala, como também a disponibilidade em qualquer época do ano, viabilizando uma possível utilização industrial. A empresa DLP Indústria e Comércio de Borrachas e Artefatos Ltda-ME, localizada na estrada que liga as cidades de Poloni a Monte Aprazível, km 03, Poloni – SP, forneceu um fardo de 25 kg de borracha natural para a realização dos ensaios.

### 2.2 - Agentes de Vulcanização

O processo de vulcanização da BN é definido como a conversão da macromolécula da borracha em um retículo tridimensional, formando uma estrutura que aumenta a resistência à tração e a elasticidade da borracha, além de reduzir a sensibilidade ao calor e ao frio, minimizando a tendência da borracha à deformação permanente [54].

Para que ocorra a vulcanização, é necessária uma série de aditivos que auxiliam no processo, como os ativadores, aceleradores e o enxofre.

Os **aceleradores** são substâncias que ao serem adicionadas na borracha aumentam a velocidade de vulcanização ou reduzem o tempo necessário para atingir o índice satisfatório de cura. Portanto, são utilizados como controladores de reação de modo a obter índices satisfatórios de tempo, cura e temperatura desejada, contribuindo para a melhoria das propriedades físico-mecânicas [55].

Para potencializar a ação dos aceleradores a indústria utiliza os **ativadores**, aumentando a efetividade do processo e melhorando a sinergia do sistema acelerador com o agente de vulcanização. Os ativadores mais difundidos na indústria da borracha são os óxidos metálicos, como o óxido de zinco, e o ácido graxo, como o ácido esteárico [56,57]. Estes ativadores reagem entre si formando reversivelmente o estearato de zinco. Os radicais livres resultantes desse processo criam condições para que outras reações ocorram, como a formação de radicais mono, di e polissulfeto.

Estas reações também promoverão interligações, unindo sítios ativos das macromoléculas com um ou mais átomos de enxofre [55].

Os **agentes de cura** são substâncias que, misturados à matriz polimérica, estabelecem ligações entre sítios ativos da mesma em todas as direções, resultando na união entre as macromoléculas. Essa união é caracterizada como “cross-linking” [55].

### **2.3 - Resíduo do Bagaço da Cana-de-açúcar**

O resíduo do bagaço da cana-de-açúcar (RCA) foi fornecido pela Usina Clealco de Clementina – SP, sendo doado o produto pós-processo de extração do açúcar e do álcool, de forma moída pela Usina.

### **2.4 - Método de Preparação**

A seguir será descrito o método de tratamento utilizado para o resíduo da cana, processo de incorporação do bagaço na borracha natural e os agentes de vulcanização utilizados.

#### **2.4.1 – Preparação do Resíduo do Bagaço da Cana-de-açúcar (RCA)**

A partir do resíduo coletado e da micronização para a redução das partículas, foram obtidos dois materiais para a elaboração dos compósitos, o RCA sem tratamento e o resíduo do bagaço da cana-de-açúcar tratado (RCAT). O primeiro resíduo foi seco em estufa por 24 horas a 80 °C e peneirado em *mesh* 170 (abertura da trama - 88 µm), resultando no RCA. No segundo foi realizado tratamento alcalino com hidróxido de sódio (NaOH) (39,997 g/mol) 10%<sub>m</sub> (1 fibra/10 solução, m/m), imergindo as fibras por 24 horas em temperatura ambiente e, posteriormente, neutralizado por 1 hora com 2%<sub>v</sub> de ácido acético após atingir pH neutro. Após esta etapa, o resíduo foi seco em estufa por 24 horas a 80 °C e peneirado para obtenção do material particulado de *mesh* 170. Vale ressaltar que foram desenvolvidos compósitos com e sem a lavagem após a neutralização da solução e, a partir da análise reométrica e de tensão na ruptura, foi realizado a escolha para o prosseguimento do estudo.

### 2.4.2 – Mistura Mecânica e Conformação dos Compósitos

Inicialmente, a borracha natural foi introduzida em um misturador aberto de cilindros (marca Makintec – modelo 379M) com razão de fricção de 1:1,25, segundo a norma ASTM D 3182 [58]. Conforme a borracha é aquecida pelo atrito com o rolo, torna-se mais elástica, incorporando com mais facilidade os ativadores. Primeiro foi adicionado o ácido esteárico e, em seguida, o óxido de zinco, sendo que, durante estes processos, a massa é homogeneizada. A seguir, o óleo parafínico foi inserido para melhorar a interação resíduo/matriz, sendo então incorporado o resíduo do bagaço da cana-de-açúcar de *mesh* 170 nas proporções de 0-40 *phr*. As amostras foram retiradas do misturador e mantidas em temperatura ambiente por 24 horas, promovendo assim a formação do estearato de zinco, que na sequência atuará junto aos aceleradores para a otimização do processo. Passado o tempo do descanso, as massas voltaram para o misturador e foi incorporado os aceleradores monossulfeto de tetrametil tiuram (TMTM) e dissulfeto de dibenzotiazol (MBTS) e o agente de vulcanização, enxofre (S), seguindo a formulação da Tabela 02.

**Tabela 02:** Sistema de Vulcanização.

Componentes	Quantidade ( <i>phr</i> <sup>a</sup> )
Formulação Base	
Borracha Natural	100
Sistema de Vulcanização	
Ativadores	
Óxido de Zinco	6
Ácido Esteárico	4
Plastificante	
Óleo Parafínico	3.5
Antioxidante	
Vulcanox NS.	1.4
Aceleradores	
MBTS <sup>b</sup>	0.3
TMTM <sup>c</sup>	0.8
Agente Reticulante	
Enxofre	1.75
<b>Proporção BN/RCA</b>	<b>0-40 <i>phr</i></b>

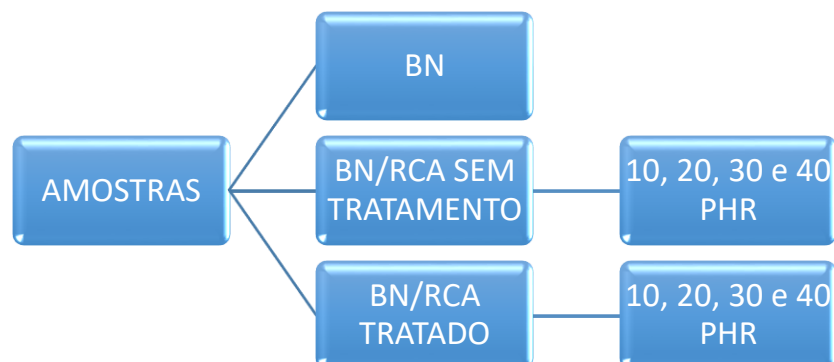
<sup>a</sup> *phr*: parts per hundred of rubber. <sup>b</sup> MBTS: dissulfeto de dibenzotiazol. <sup>c</sup> TMTM: monossulfeto de tetrametil tiuram.

As Figuras 03 (a) e (b) mostram imagens do misturador aberto de cilindros e da prensa hidráulica, respectivamente. Estes equipamentos foram utilizados no Laboratório de Tecnologia de Borracha da UNESP em Presidente Prudente/SP.



**Figura 03:** Fotografias: misturador aberto de cilindros da marca Makintec (a) e prensa hidráulica com sistema de aquecimento automatizado da marca Mastermac® (b).

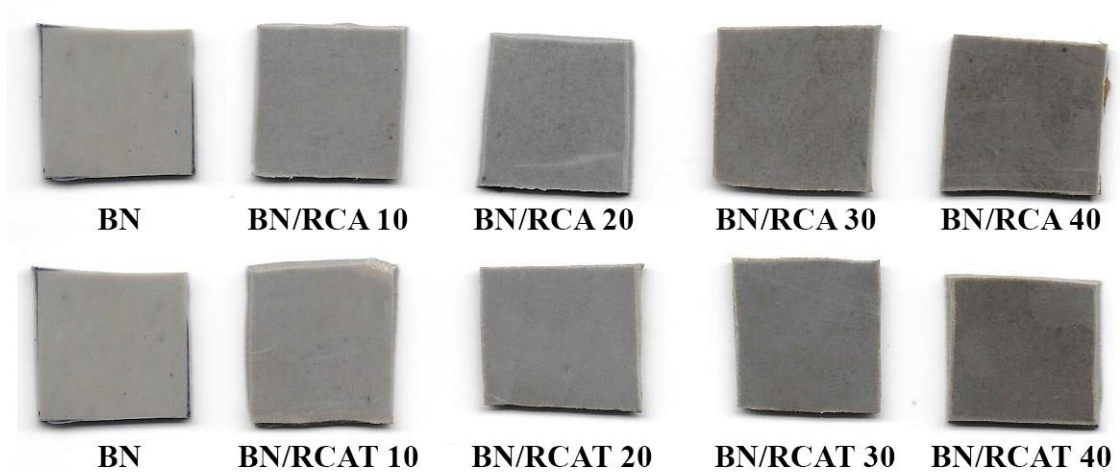
Para a obtenção das placas do compósito, foi primeiramente utilizado o reômetro de torque para a obtenção do tempo ótimo de vulcanização ( $T_{90}$ ). Obtido o  $T_{90}$  para cada massa, foi realizada a vulcanização por transferência de calor em uma prensa hidráulica (marca Mastermac® – modelo Vulcan 400/20) aquecida eletricamente para moldar os corpos de prova, sob pressão de  $90 \text{ kgf/cm}^2$ , a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ , utilizando placas de aço para vulcanizar peças quadradas de  $150 \text{ mm}$  por  $2 \text{ mm}$  de espessura. Conforme as propriedades obtidas, poderá ser estudado maior variedade de espessuras.



**Figura 04:** Organograma de sistemas das amostras produzidas: Borracha natural vulcanizada (BN), borracha natural vulcanizada com resíduo do bagaço da cana-de-açúcar (RCA) sem tratamento e com tratamento.

Conforme a Figura 04, foram preparados três conjuntos de borracha natural vulcanizada, sendo a primeira o composto base de BN vulcanizada, o segundo de BN/RCA incorporado em diversas concentrações (10, 20, 30 e 40 phr). Por último, o terceiro conjunto de BN/RCAT, realizando a mistura com as mesmas concentrações de RCA listado anteriormente para efeito comparativo.

A Figura 05 retrata os compósitos desenvolvidos. Um dos objetivos de utilizar a borracha natural tipo crepe claro brasileiro (CCB) é pela coloração suave, e com a incorporação do bagaço da cana-de-açúcar há uma leve mudança de tonalidade conforme o aumento de concentração, possibilitando colorir com corantes.



**Figura 05:** *Compósitos de BN, BN/RCA e BN/RCAT.*

## 2.5 - Técnicas de Caracterização

Para dar um direcionamento tecnológico para o compósito é necessário conhecer suas propriedades, para isto, foram realizados ensaios físico-mecânicos, estruturais e morfológicos. As análises foram realizadas nos Laboratórios do Departamento de Física, Química e Biologia da FCT/UNESP, em Presidente Prudente.

### 2.5.1 - Comportamento Estrutural e Morfológico

#### 2.5.1.1 - Fluorescência de Raios-X (FRX)

Para determinação da composição química do resíduo e suas concentrações, foi realizado a técnica de fluorescência de raios-x, no *mesh* 170, com e sem



tratamento. Nesta técnica, o material é atingido por um feixe de Raios X que interage com os átomos da amostra, provocando a ionização das camadas mais internas dos átomos. Ao ser preenchido as vacâncias, induz-se a emissão de Raios X característicos dos elementos presentes na amostra. As amostras foram enviadas para o laboratório Bioagri Ambiental, em Piracicaba, onde foi realizada a análise.

#### **2.5.1.2 - Difração de Raios-X (DRX)**

As análises de DRX foram realizadas em equipamento da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, usando radiação de Cu ( $K\alpha - \lambda \sim 1,54 \text{ \AA}$  (radiação característica)), em uma varredura angular de  $10^\circ$  até  $90^\circ$  ( $2\theta$ ). Foi realizado a identificação de fases dos resíduos com e sem tratamento através do programa *Search Match*. A análise foi realizada no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LaMaC), da UNESP de Presidente Prudente – SP.

#### **2.5.1.3 – Espectrômetro de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) no modo ATR**

Foram realizadas as medidas de espectroscopia FT-IR/ATR com um espectrômetro da marca Bruker, modelo Vetor 22, com número de onda no intervalo de  $600 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ , utilizando 32 *scans* com  $4 \text{ cm}^{-1}$  de resolução espectral e um detector DTGS. A técnica de espectroscopia FT-IR/ATR foi utilizada com o objetivo de identificar a presença de acetado de soda na superfície da fibra e se houve interação física ou química nos compósitos com resíduo.

#### **2.5.1.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A microscopia eletrônica de varredura é utilizada em várias áreas, podendo fornecer informações de detalhe, com aumentos de até 300.000 vezes [59]. Foi utilizado o equipamento da marca Carls Zeiss – Modelo LS15. Foram avaliadas as superfícies das amostras bem como a área de secção transversal (por fratura criogênica), após recobrimento com ouro depositado pela técnica de sputtering, em um equipamento Quorum – Modelo Q150TE. Com essa técnica é possível avaliar a morfologia, homogeneidade e dispersão dos resíduos nos compósitos.

A técnica de energia dispersiva de raios X (EDX) foi realizada no detector de elétrons, podendo identificar as regiões que aparecem destacadas nas micrografias de MEV, associando a morfologia observada a composição dos compósitos.

## 2.5.2 - Comportamento Reológico

### 2.5.2.1 - Reometria

O equipamento utilizado para os ensaios reológicos foi um reômetro da marca Team Equipamentos, do Laboratório de Tecnologia da Borracha da UNESP, em Presidente Prudente. Foi realizado o monitoramento da variação de torque em função do tempo (Nm *versus* min). A temperatura utilizada no ensaio foi de 150 °C e arco de 1°, conforme a norma ASTM D 2084 [60]. Neste ensaio é possível determinar o tempo ótimo de vulcanização ( $T_{90}$ ), no qual foi obtido o tempo necessário para atingir 90% do torque máximo, podendo ser feito o cálculo manual pela Equação (2.1)

$$T_{90} = 0,9.(M_H - M_L) + M_L \quad (2.1)$$

Onde o  $M_H$  é o torque máximo,  $M_L$  é o torque mínimo.

### 2.5.2.2 - Densidade de Ligações Cruzadas por inchamento (Flory-Rehner)

A densidade de ligações cruzadas dos compósitos foi determinada pela técnica de inchamento. As amostras foram pesadas com massa próxima de  $0,25 \pm 0,05$  g e imersas em toluol por 5 dias. Após este período de tempo, as amostras foram retiradas, secas superficialmente em papel absorvente e pesadas. Após a pesagem, as amostras foram colocadas em estufa, sob temperatura de 60 °C por 24 horas e pesadas novamente. Todas as pesagens são utilizadas para o cálculo do valor de  $V_B$ , assim é calculado a densidade de ligações cruzadas conforme a Equação (2.2), desenvolvida por Flory-Rehner [61,62].

$$\frac{1}{(2Mc)} = \frac{-(\ln(1-V_B)+V_B+X(V_B)^2)}{(\rho_B)(V_0)(V_B^{\frac{1}{3}}-\frac{V_B}{2})} \quad (2.2)$$

Onde:

$1/(2Mc)$ : densidade de ligações cruzadas ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ );

$\chi$ : parâmetro de interação polímero-solvente ( ou parâmetro de Flory);

$\rho_B$ : densidade da borracha;

$V_0$ : volume molar do solvente;

$V_B$ : fração de volume de borracha da forma inchada, determinada pelo peso inchado.

### **2.5.3 - Comportamento Mecânico**

#### **2.5.3.1 - Dureza Shore A**

A técnica de dureza Shore A avalia a resistência do material ao ser submetido a penetração de uma esfera rígida em uma amostra. Portanto quanto maior a rigidez do material, maior o valor estabelecido. Foram realizadas medidas de dureza superficial para todas as amostras, utilizando durômetro da marca KILTLER, na escala Shore A, de acordo com a norma ASTM D 2240 [63]. A escala Shore A obtida possui relação com o módulo de elasticidade e a rigidez do material. O ensaio foi feito em triplicata conforme a norma referida.

#### **2.5.3.2 - Ensaio Mecânico tipo Tensão/Deformação**

As propriedades mecânicas foram avaliadas pelo teste de tensão/deformação, com medida da tensão e alongamento até a ruptura, podendo avaliar as propriedades do compósito ao inserir maiores proporções de RCA. 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 velocidade de deslocamento de 500 mm/min. [64]. Vale ressaltar que todas as análises foram realizadas em triplicata. O parâmetro Módulo de Young dos elastômeros foi estimado calculando a curva secante para uma deformação igual a 1%.

A tensão ( $\sigma$ ) para uma determinada deformação, expresso em MPa, pode ser calculado utilizando a Equação (2.3).

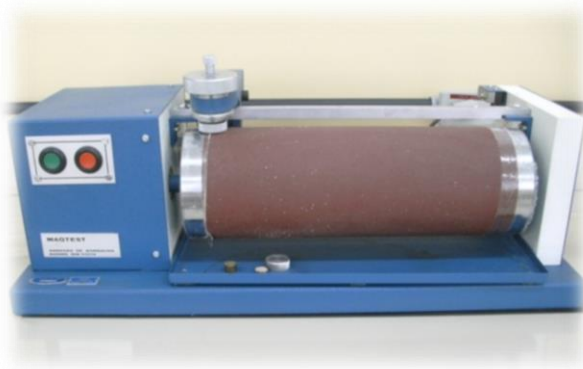
$$\sigma = Fe(Wt)^{-1} \quad (2.3)$$

Onde “Fe” é a força a uma dada deformação, “W” é a largura e “t” é a espessura da secção estreita da amostra.

#### **2.5.3.3 - Ensaio de Resistência à Abrasão**

Foi realizado a técnica de abrasão com o intuito de avaliar as propriedades de resistência ao desgaste dos elastômeros de BN, BN/RCA e BN/RCAT.

Os ensaios foram feitos em um abrasímetro (Figura 06) de elastômeros e polímeros do Laboratório de Tecnologia da Borracha da UNESP, em Presidente Prudente. Os ensaios foram realizados em triplicatas de acordo com a norma D 5963 [65].



**Figura 06:** *Abrasímetro utilizado nos ensaios de resistência à abrasão.*

O abrasímetro é da marca Maqtest, de rolo de rotação constante com frequência de 40 ciclos por minuto. O cilindro tem diâmetro de 150 mm com curso de abrasão de 40 m, com força aplicada pelo corpo de prova sobre o cilindro de 5,0 N. A inclinação em relação à vertical do centro do eixo do suporte do corpo de prova é de 3°.

#### **2.5.4 - Comportamento Térmico**

Devido a influência da temperatura sobre as propriedades físicas e químicas dos polímeros, é de fundamental importância a análise do comportamento térmico para definir possíveis aplicações.

##### **2.5.4.1 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**

Calorimetria exploratória diferencial é uma técnica de análise térmica usada para detectar mudanças físicas ou químicas que são acompanhadas de ganho ou perda de calor, ou seja, mede a diferença de energia (entalpia) fornecida a uma amostra e a um material de referência, permitindo algumas determinações quantitativas, como o estudo da temperatura de transição vítrea. [67,66]. Quando as substâncias são aquecidas, várias transformações envolvendo absorção (processo endotérmico) ou liberação de calor (processo exotérmico) podem ocorrer [67,66]. As análises foram realizadas em um equipamento da marca NETZSCH modelo 209. As medidas foram realizadas com

razão de aquecimento de 10°C/min. na faixa de -120 a 550°C, em atmosfera de Nitrogênio com fluxo de 25 mL/min.

#### **2.5.4.2 - Termogravimetria (TG)**

Termogravimetria é a técnica na qual se observa a variação da massa de uma substância, em atmosfera controlada, em função da temperatura, enquanto é submetida a um aumento dinâmico [67,68]. As curvas de TG fornecem informações sobre mecanismos de decomposição, oxidação e processos físicos como vaporização, também indicando a estabilidade térmica do material, propriedade de muita importância para o estudo dos materiais produzidos. A TG será realizada no equipamento da Netzsch modelo 209, com faixa de temperatura de ambiente até 900°C, com razão de aquecimento de 10°C/min. Em atmosfera de Nitrogênio e fluxo de 20 mL/min. O equipamento pertence ao Laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Física, Química e Biologia da FCT/UNESP em Presidente Prudente.

## CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 3.1 – Caracterização Estrutural e Morfológico do Bagaço da Cana-de-açúcar

#### 3.1.1 - Fluorescência de Raios-X

A composição química inorgânica do bagaço de cana é apresentada na Tabela 03. Observa-se uma concentração elevada de  $\text{SiO}_2$  (72.54%), bem como óxidos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{TiO}_2$  e outros óxidos. Esta concentração depende da região, do solo e do método de coleta do RCA, conforme relatado por Teixeira et al. [69]. Além disso, as composições de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SO}_3$  e Cl podem estar atribuídas a utilização em larga escala de fertilizantes, tipo do solo e aplicação de herbicidas.

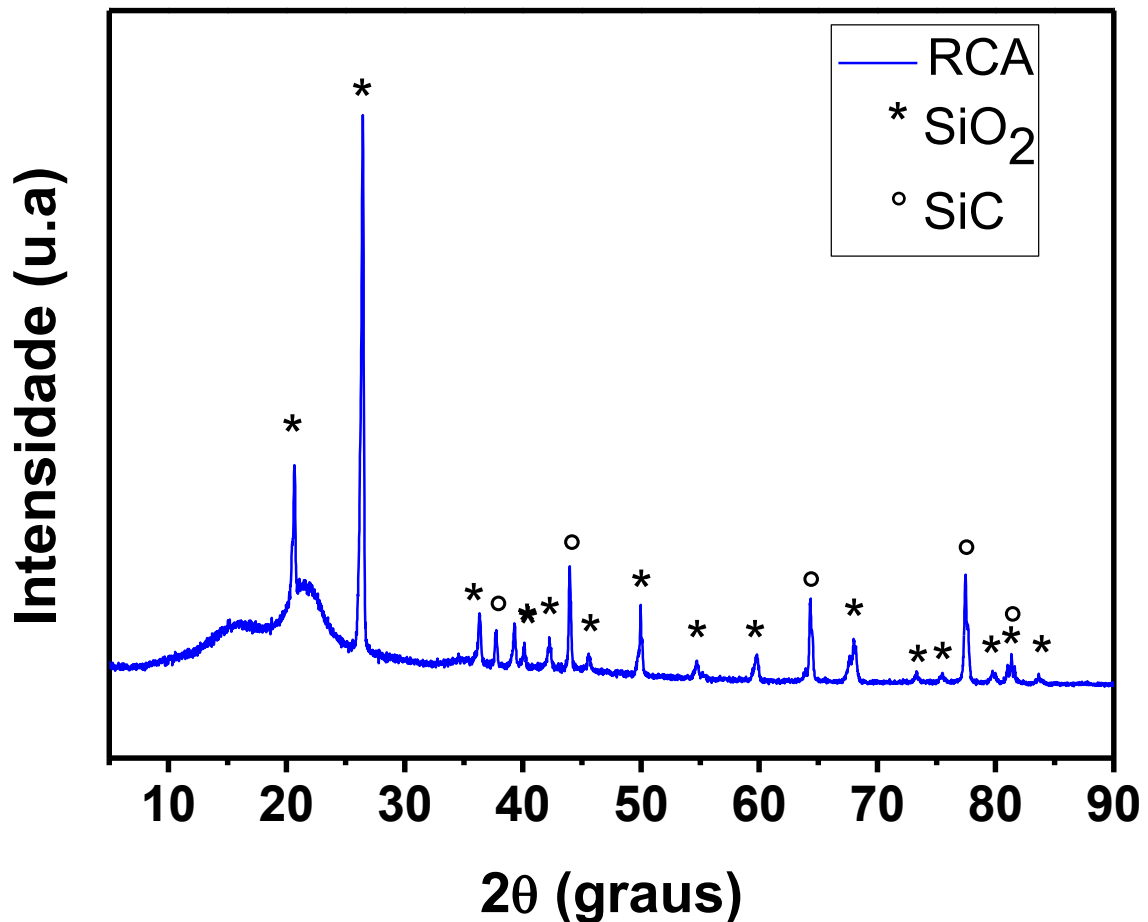
**Tabela 03:** Composição química do RCA por análise de Fluorescência de Raios X.

Fluorescência de Raios X	
Composição	Massa (%)
$\text{SiO}_2$	72.54
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	11.23
$\text{K}_2\text{O}$	5.87
$\text{CaO}$	3.87
$\text{TiO}_2$	1.66
$\text{SO}_3$	1.16
$\text{P}_2\text{O}_5$	1.05
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.94
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0.75
Cl	0.37
MnO	0.28
CuO	0.16
$\text{ZrO}_2$	0.06

Vale ressaltar que a fluorescência de raios X não detecta o carbono, constatando apenas o material inorgânico presente na fibra. Essa composição foi obtida da análise do resíduo peneirado em *mesh* 170, com 88  $\mu\text{m}$  de abertura de trama. A fase com maior pureza também é registrada na análise de DRX.

#### 3.1.2 – Difração de Raios-X

As Figuras 07, 08 e 09 mostram os difratogramas de raios X obtidos para o RCA e RCAT.

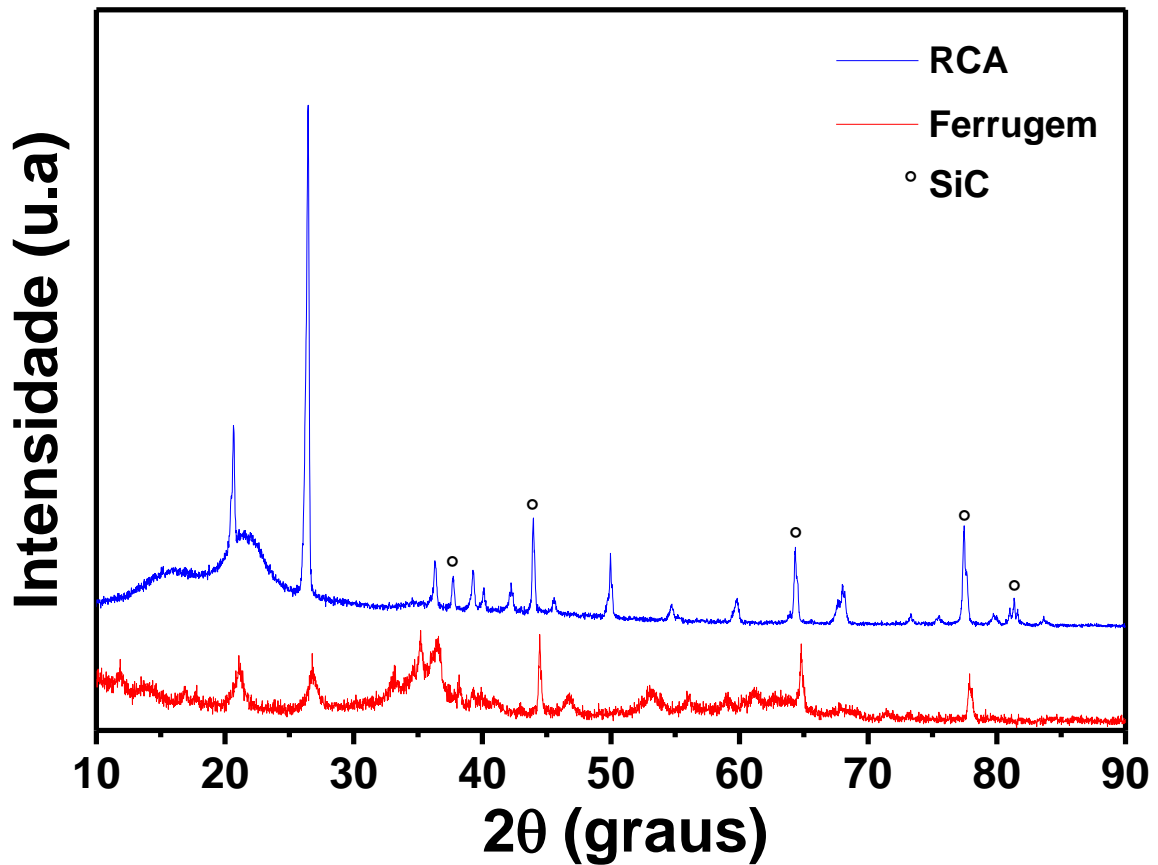


**Figura 07:** Difratoograma de raios X do RCA.

A Figura 07 apresenta o difratograma de raios X do RCA. Na análise verificou a presença predominante de óxido de silício –  $\text{SiO}_2$  (PDF 83-2187). Além disso, observou-se a presença de uma banda que pode ser atribuído aos componentes orgânicos e sílica de baixa intensidade. A fase de carbeto de silício (PDF 49-1623) pode estar associado aos revestimentos das peças ou maquinários que se desprendem devido ao processo industrial. As fases dos elementos de maior concentração, como o óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), óxido de potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ ) e óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ), não foram representativos na análise de difração de raios X.

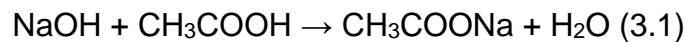
Foi possível investigar a natureza da composição do Carbeto de Silício ( $\text{SiC}$ ) através do equipamento de micronização, sendo o último processo para obtenção do material que posteriormente foi peneirado. Após a raspagem da ferrugem do motor, foi realizado a análise de difração de raios X, conforme mostrado da Figura 08. Foi identificado picos característicos do  $\text{SiC}$ , em 37, 44, 64 e 77 graus, constatando que

o SiC é uma possível contaminação do processo, tanto do micronizador como no processo industrial.



**Figura 08:** Difratoograma de raios X da ferrugem obtida do micronizador.

A figura 09 representa o difratograma de raios X do RCA tratado com hidróxido de sódio (NaOH) e ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH), conforme a Equação 3.1. No difratograma de RCAT, identifica-se a fase de óxido de silício (PDF 83-2187), carbeto de silício (PDF 49-1623) e o acetato de sódio (PDF 29-1159) devido a adição de NaOH (10%*m*) e ácido acético para a sua neutralização (pH 7,0).





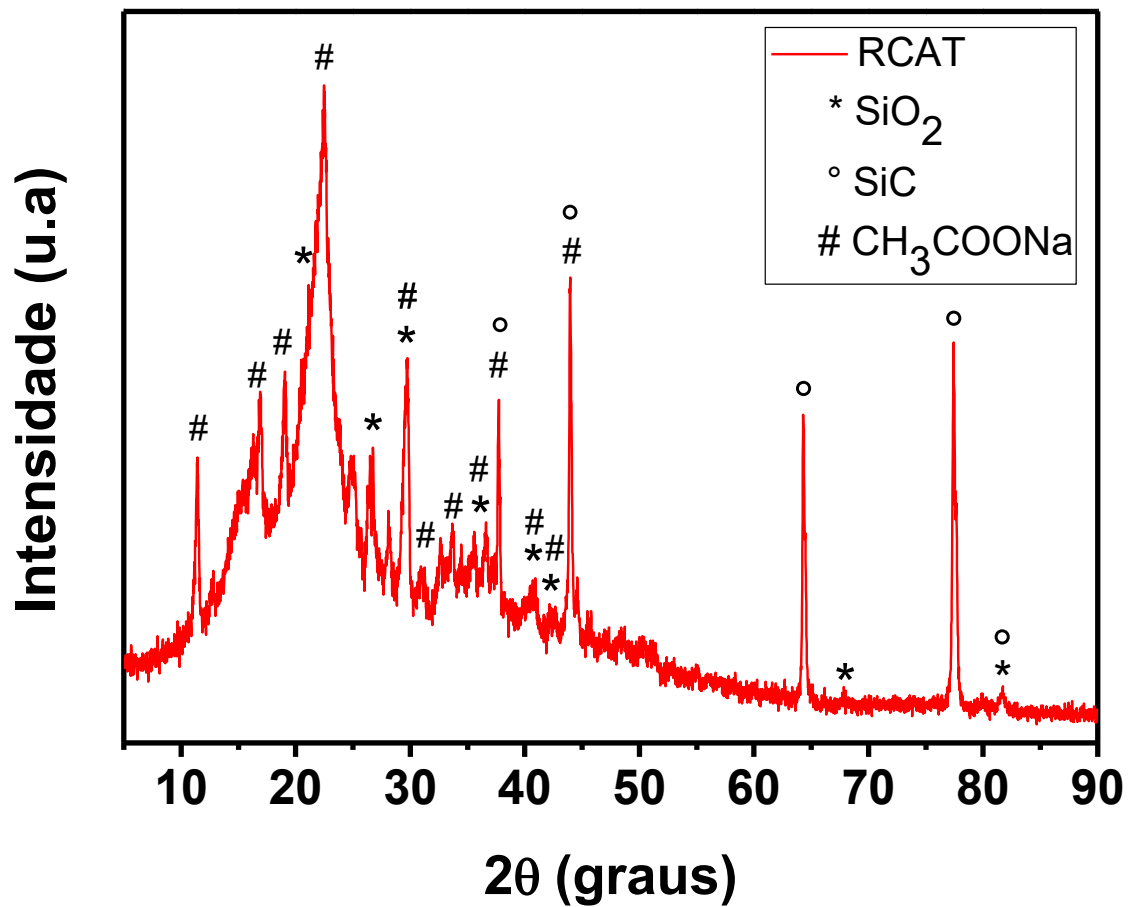
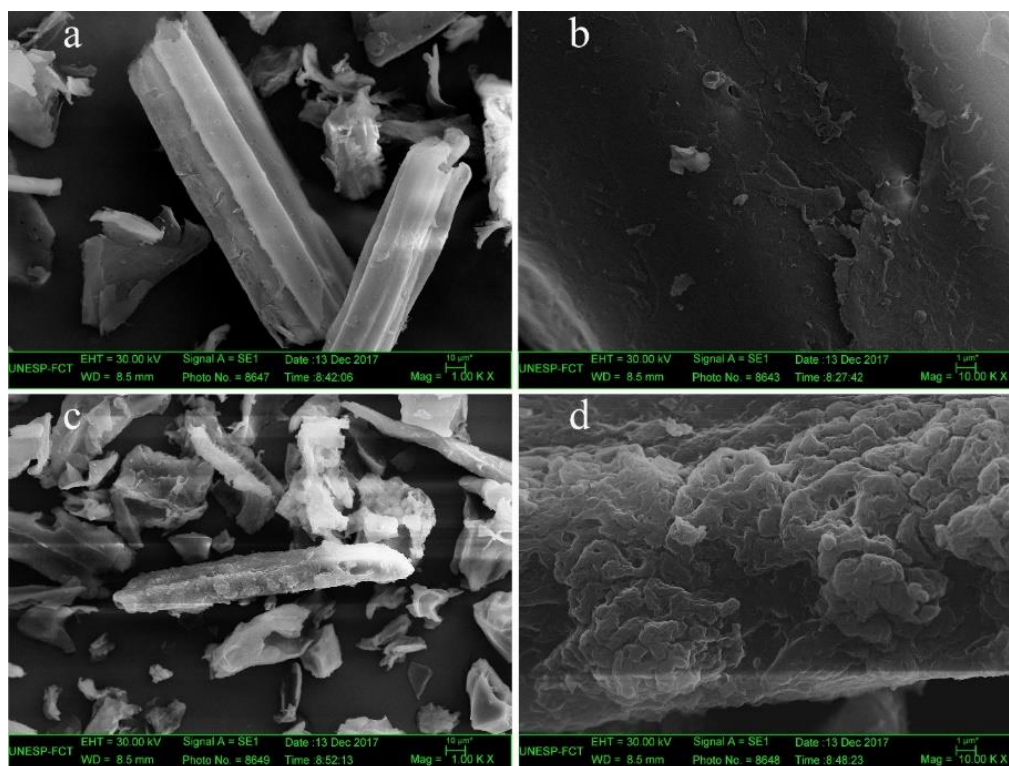


Figura 09: Difratoograma de raios X do RCAT.

### 3.1.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para conhecer a morfologia do bagaço da cana-de-açúcar e compreender se o tratamento alcalino foi efetivo, foram feitas micrografias da superfície do resíduo (Figura 10).



**Figura 10:** *Imagens de MEV do RCA (a) 1.0 KX, (b) 10.0 KX e RCAT (c) 1.0 KX (d) 10.0 KX.*

A Figura 10 mostra as superfícies dos resíduos sem tratamento (a,b) e com tratamento (c,d). O RCA apresenta uma camada superficial lisa, com pouca porosidade, justificado na literatura como impurezas compostas de pectina, óleos e cera [44]. Estas impurezas superficiais restringem a interação com a matriz polimérica, prejudicando a resistência mecânica dos compósitos. No entanto, a limpeza das impurezas superficiais pelo tratamento alcalino se demonstra eficaz, tornando a topografia superficial da fibra mais rugosa, permitindo uma melhor interação com a matriz polimérica, propriedade posteriormente caracterizada com a melhor eficiência mecânica nos compósitos tratados. É interessante evidenciar que mesmo com a diminuição das partículas do bagaço da cana-de-açúcar, o resíduo continua com característica fibrosa, i.e., relação de aspecto (comprimento/diâmetro).

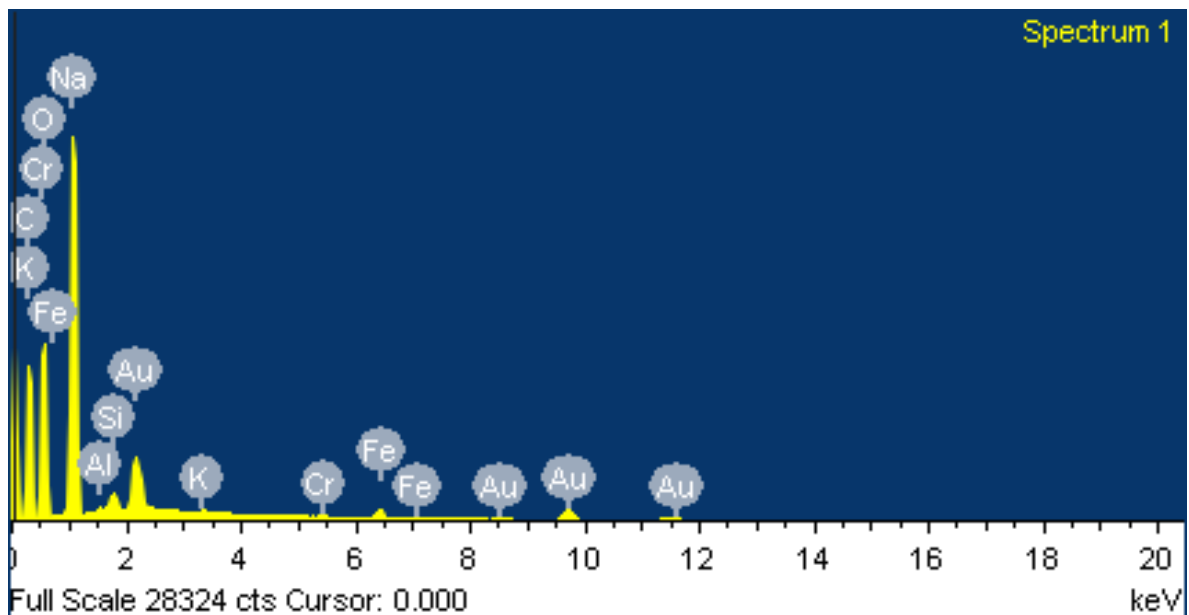
Na Tabela 04 foi realizada a medida do tamanho das fibras de RCA e RCA<sub>T</sub>. Fica demonstrado que após o tratamento alcalino o comprimento e o diâmetro da fibra são reduzidos. Pode-se observar a diminuição do comprimento de 157 para 123  $\mu\text{m}$  e diâmetro de 53,5 para 35,1  $\mu\text{m}$ , reduzindo 22% e 34%, comparando RCA e RCA<sub>T</sub>, respectivamente. Isto é atribuído ao ataque químico do tratamento na superfície das fibras e pela quebra das ligações de lignina e hemicelulose [70]. Além disso, a redução das fibras de comprimento e diâmetro aumentou a razão de aspecto, aumentando a

área superficial efetiva disponível para contato com a matriz [71]. Portanto, um aumento nas propriedades mecânicas, bem como uma melhor adesão da fibra na matriz, pode ser obtido através do desenvolvimento de uma topografia de superfície rugosa e aumento da razão de aspecto.

**Tabela 04:** Média de comprimento, diâmetro e proporção dos resíduo de RCA e RCA<sub>T</sub>.

Partículas	Comprimento médio (L) (µm)	Diâmetro médio (D) (µm)	Razão de aspecto (L/D)
RCA	157 ± 42.2	53.5 ± 10.1	2.93
RCA <sub>T</sub>	123 ± 26.3	35.1 ± 8.3	3.51

Conforme a análise de EDX (Figura 11), foi confirmado a composição da fibra tratada, com vários elementos contidos na fluorescência de raios X, como o Fe, Cr, K, Al e Si. Diferente da FRX do RCA, a análise reconheceu a presença de sódio (Na) na fibra de RCAT, pertencente ao tratamento alcalino (NaOH) realizado. A composição de ouro (Au) presente na análise é devido ao procedimento padrão de recobrimento previamente realizado pela técnica de sputtering.



**Figura 11:** Espectro de EDX da superfície do bagaço da cana-de-açúcar tratado.

Os valores de porcentagem em massa encontrados no Spectrum 1 do EDX, foram reproduzidos na Tabela 05.

**Tabela 05:** *Composição do RCAT por análise de EDX.*

<b>Composição</b>	<b>Massa (%)</b>
C	45.61
O	41.05
Na	12.79
Si	0.21
Fe	0.20
Al	0.06
K	0.04
Cr	0.03

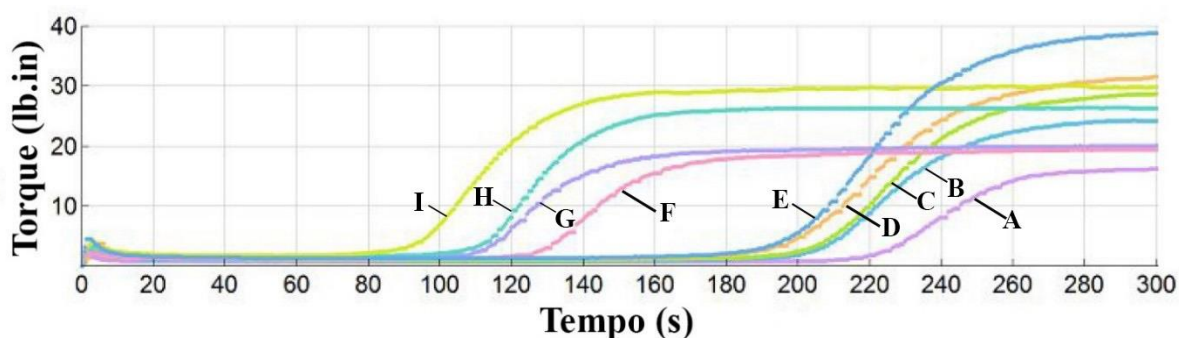
A partir dessa análise é realizado o estudo das propriedades mecânicas da mistura BN/RCA e BN/RCAT.

### **3.2 - Comportamento Reológico**

A reticulação dos compósitos será discutida neste tópico, como também a determinação da densidade de ligações cruzadas por análise de inchamento em solvente.

#### **3.2.1 - Reometria**

Com o objetivo de determinar os parâmetros reométricos, foi realizado a reometria dos compósitos de BN vulcanizada, BN/RCA e BN/RCAT. Os resultados reométricos são mostrados na Figura 12, onde é possível observar três características distintas quando comparado à borracha natural vulcanizada. A primeira característica é o aumento do torque máximo quando inserido diferentes proporções do resíduo; a segunda característica é a redução acentuada do tempo necessário para vulcanizar os compósitos; e a terceira é a redução do torque máximo quando comparados os compósitos com e sem tratamento.



**Figura 12:** Curva reométrica dos compósitos. (A) BN pura; (B,C,D,E) respectivamente, 10-40 phr sem tratamento; (F,G,H,I) respectivamente, 10-40 phr com tratamento.

A partir das curvas mostradas no gráfico da Figura 12 e da Tabela 06, foram retirados os parâmetros reométricos para uma análise mais detalhada dos fatores que podem ter causado as diferentes características em compósitos de BN/RCA e BN/RCAT.

**Tabela 06:** Parâmetros reométricos de BN comparado com compósitos de BN/RCA e BN/RCA tratado.

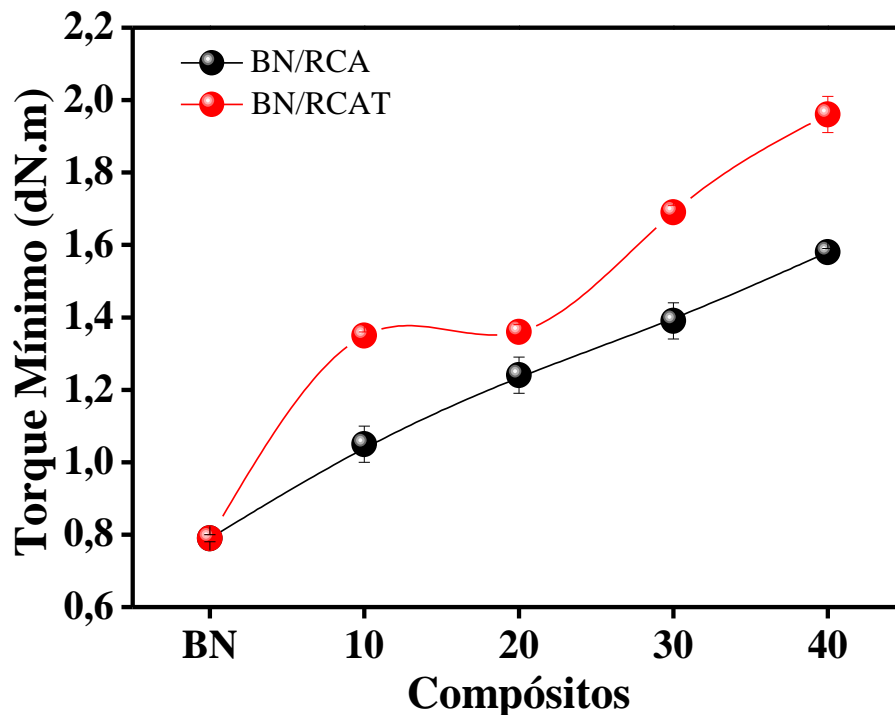
Amos- tras	M <sub>L</sub> (dN.m)	M <sub>H</sub> (dN.m)	ΔM (dN.m)		T <sub>s2</sub> (min)		T <sub>90</sub> (min)			
<b>BN</b>	0.79	19.32	18.53		3.41		4.31			
	<b>RCA</b>	<b>RCAT</b>	<b>RCA</b>	<b>RCAT</b>	<b>RCA</b>	<b>RCAT</b>	<b>RCA</b>	<b>RCAT</b>		
<b>10</b>	1.05	1.35	27.5	21.58	26.45	20.23	3.19	1.57	4.17	2.47
<b>20</b>	1.24	1.36	32.6	22.60	31.36	21.24	3.15	1.52	4.18	2.41
<b>30</b>	1.39	1.69	35.2	29.95	33.81	28.26	3.12	1.45	4.25	2.31
<b>40</b>	1.58	1.96	43.6	33.44	42.02	31.48	3.08	1.33	4.24	2.25

Devido à redução acentuada do tempo ótimo de cura (T<sub>90</sub>) dos compósitos tratados, que está associado com a reação do sódio com os aditivos do processo de cura, acelerando o processo, foi realizado um estudo com resíduo da cana-de-açúcar tratado e lavado (RCATL) após a neutralização com ácido acético, para avaliar se prejudicou a propriedade de tensão na ruptura. Conforme a tabela 06, a lavagem do acetato de sódio presente na superfície da fibra ocasiona o aumento do T<sub>90</sub>, no entanto a propriedade de tensão na ruptura permanece a mesma, concluindo que o compósito com resíduo sem lavagem otimiza o processo de tempo de cura da borracha e não prejudica a propriedade mecânica, dando continuidade à pesquisa com o RCAT sem lavagem.

**Tabela 06:** *Parâmetros reométricos e de tensão de ruptura da BN, BN/RCAT e BN/RCATL.*

Análises	Compósitos		
	BN	BN/RCAT	BN/RCATL
T <sub>90</sub> (min)	4.31	2.47	5.11
Tensão (MPa)	12.35	12.89	12.52

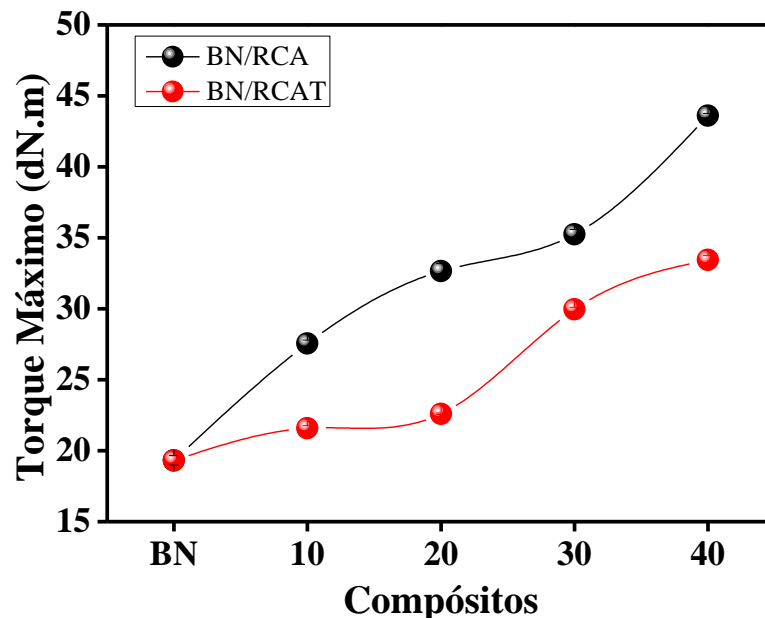
Conforme a Figura 13, observa-se que a inserção de resíduo aumenta o valor do torque mínimo ( $M_L$ ) em relação à borracha natural vulcanizada, essa característica é atribuída ao aumento de viscosidade devido à incorporação do RCA de 10 a 40 phr. O tratamento alcalino com hidróxido de sódio contribuiu para o aumento de viscosidade dos compósitos tratados e, em média, foi 25% maior em comparação com os compósitos sem tratamento.

**Figura 13:** *Parâmetro reométrico do torque mínimo dos compósitos de BN, BN/RCA e BN/RCAT.*

O valor do torque mínimo de um compósito ocorre no estágio de pré-cura onde não há formação de ligações cruzadas, devido os aceleradores ainda estarem reagindo com o estearato de zinco, logo este torque tem relação com a viscosidade do compósito, isto é, com o grau de processabilidade dos materiais que o compõem.

Outro fator que influencia o aumento da viscosidade é a resistência do material ao cisalhamento pelo disco oscilatório do reômetro, portanto ao adicionar carga ocorre o aumento da rigidez da matriz e, conseqüentemente, exige maior tensão para a rotação de 1 grau do disco oscilatório.

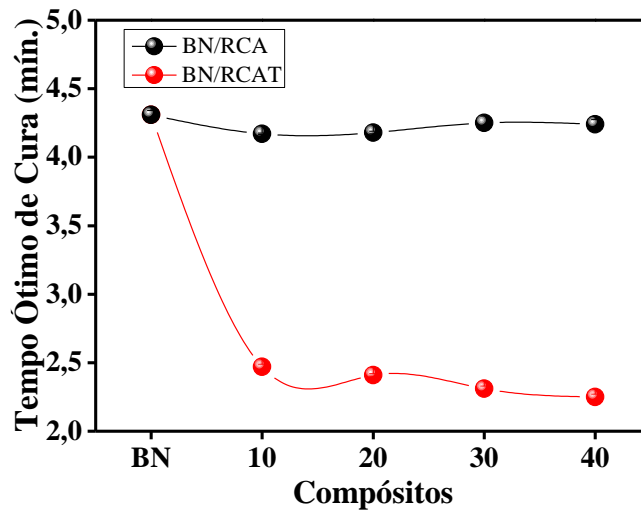
O torque máximo ( $M_H$ ) dos compósitos são ampliados conforme a incorporação de resíduo (Figura 14) estando associado ao aumento da rigidez do material. É possível observar que os compósitos tratados obtiveram menor  $M_H$ , podendo estar relacionado com a melhor dispersão da carga na matriz polimérica, que é um dos objetivos do tratamento alcalino, correlacionando com os resultados posteriores das análises de dureza.



**Figura 14:** Parâmetros reométricos do torque máximo dos compósitos de BN, BN/RCA e BN/RCAT.

Na Tabela 06 também foi avaliado o  $\Delta M$ , em que os compósitos de BN/RCA possuem valores superiores aos demais compósitos, que é geralmente relacionado ao aumento do grau de ligações cruzadas, como também é associado a presença de agregação da carga levando a resistência para a mobilidade da cadeia [72].

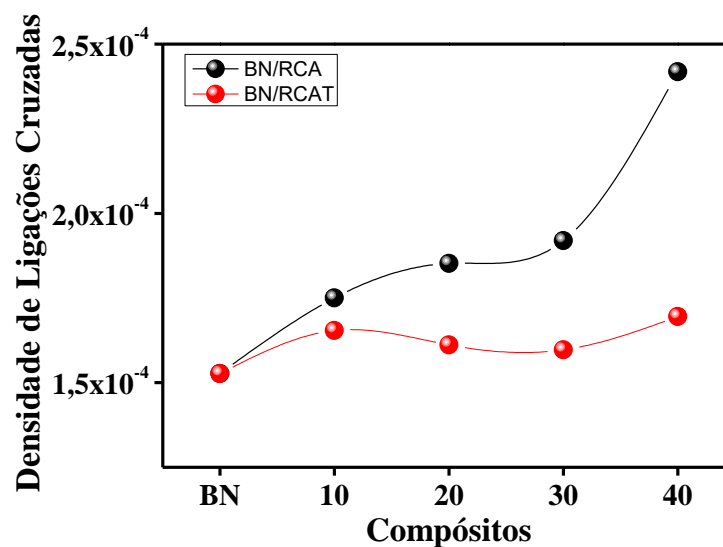
Conforme a Figura 15, observa-se a redução do tempo ótimo de vulcanização ( $T_{90}$ ) nos compósitos com tratamento (BN/RCAT), característica que pode estar associada com a reação do acetato de sódio presente na superfície da fibra com os aditivos de vulcanização da borracha.



**Figura 15:** Parâmetros reométricos do tempo ótimo de cura (mín.) dos compósitos de BN, BN/RCA e BN/RCAT.

### 3.2.2 - Densidade de Ligações Cruzadas por inchamento (Flory-Rehner)

A Figura 16 representa a densidade de ligações cruzadas obtidas na borracha vulcanizada e nos compósitos. Pode-se observar um aumento acentuado nos compósitos de BN/RCA, atingindo a maior densidade com 40 phr. Nos compósitos BN/RCAT, os valores de 10 a 40 phr sofrem pouca variação. Estes resultados podem ser atribuídos a uma possível reação do acetato de sódio com os aditivos do processo de vulcanização, aumentando a velocidade de cura e, conseqüentemente, reduzindo o tempo necessário para formação de maior densidade de ligações cruzadas.



**Figura 16:** Densidade de ligações cruzadas dos compósitos com RCA e RCAT em diferentes proporções.



A literatura caracteriza a densidade de ligações cruzadas como fator de grande importância para obtenção de alta performance mecânica, no entanto as fibras naturais cruas representam uma problemática devido as impurezas superficiais, que causam baixa interação fibra/matriz. Neste caso, as propriedades mecânicas poderão ter maior influência pelo tratamento alcalino que aumentou a rugosidade e reduziu as impurezas superficiais, caracterizados na literatura como fatores importantes para a ampliação da interação com a matriz. Considera-se o teste de **tensão vs deformação** como base referencial desse projeto para avaliar as melhores propriedades mecânicas.

### 3.3 - Comportamento Mecânico

#### 3.3.1 - Dureza Shore A

O ensaio de dureza, realizado em escala Shore A, é apresentado na Figura 17. É possível identificar o aumento constante da dureza dos compósitos, proporcionalmente a adição dos resíduos, devido o bagaço ser mais rígido que a matriz polimérica.

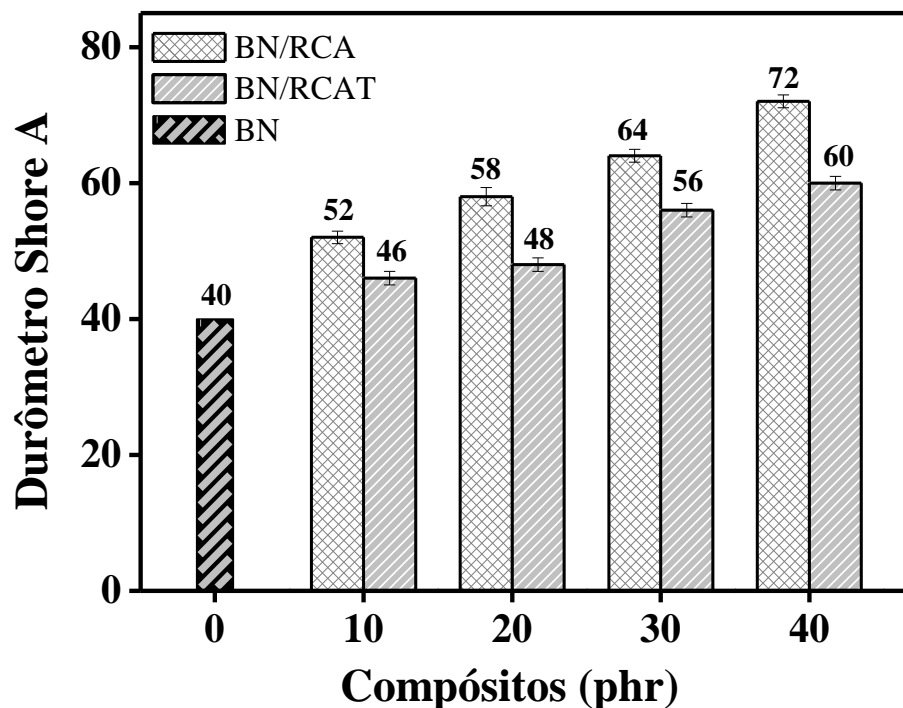


Figura 17: Dureza e desvio padrão da BN e compósitos com RCA e RCAT.

Outros fatores determinantes para o aumento de rigidez é a formação de aglomerados de enchimento quando incorporado maiores proporções de resíduo, causando superfícies e volumes irregulares, comprometendo as propriedades mecânicas. É possível observar que os compósitos tratados têm aumento da dureza de forma menos acentuada do que quando considerado os compósitos contendo RCA, podendo ser associado à melhor dispersão da carga.

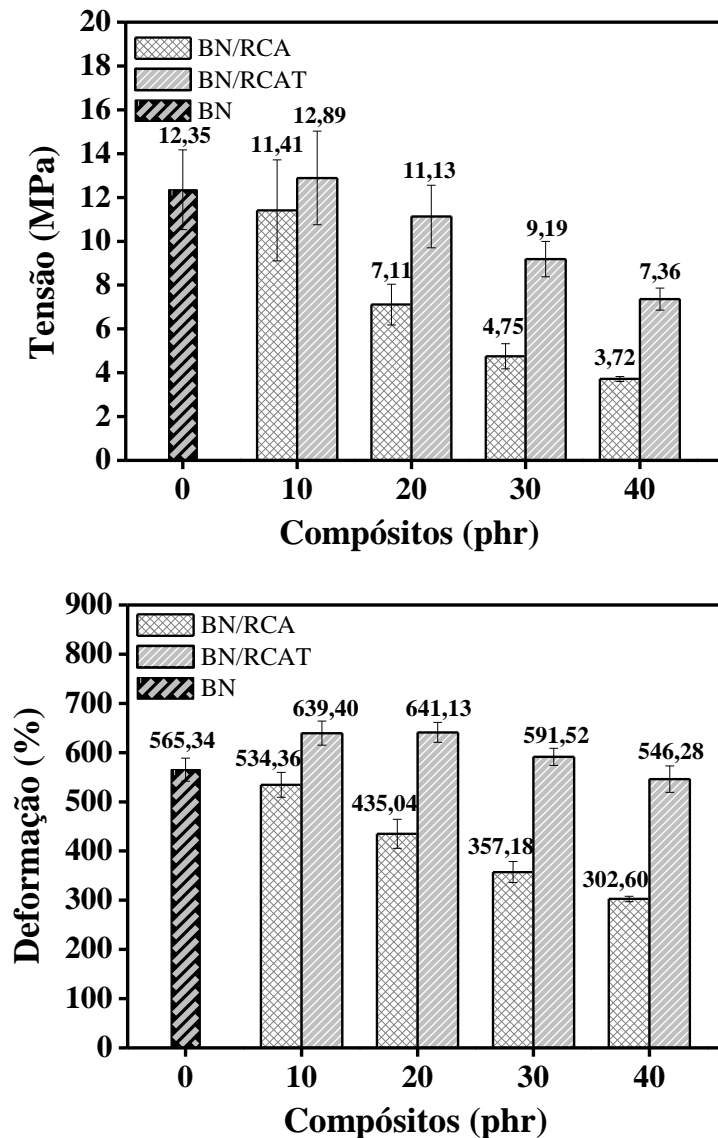
### 3.3.2 - Ensaio Mecânico tipo Tensão/Deformação

Os parâmetros de tensão e deformação dos compósitos com e sem tratamento são demonstrados na Tabela 07.

**Tabela 07:** Valores de tensão e deformação de ruptura da borracha natural e dos compósitos com RCA e RCAT em diferentes proporções de resíduo.

Compósitos	Tensão (MPa)		Deformação (%)	
	BN/RCA	BN/RCAT	BN/RCA	BN/RCAT
BN	12.35 ± 1.82		565.34 ± 23.26	
10	11.41 ± 2.31	12.89 ± 2.14	534.36 ± 25.27	639.40 ± 24.56
20	7.11 ± 0.93	11.13 ± 1.43	435.04 ± 29.60	641.13 ± 20.42
30	4.75 ± 0.57	9.19 ± 0.81	357.18 ± 21.29	591.52 ± 17.35
40	3.72 ± 0.11	7.36 ± 0.5	302.60 ± 5.72	546.28 ± 26.88

Considerando os resíduos sem tratamento, apenas o compósito de 10 phr de RCA manteve propriedades de tensão e deformação de ruptura similares as da borracha natural vulcanizada. Este resultado é associado a interação limitada entre o resíduo hidrofílico e a matriz hidrofóbica, relatado por Pickering et al. [73], além de estar associado à baixa dispersão. No entanto, no caso dos compósitos com 10 phr de resíduo tratado, a tensão e deformação de ruptura atingiu 12,89 MPa e 639,40%, respectivamente, superando os 12,35 MPa e 565,34% obtidas para as membranas de BN. Além disso, valores superiores a deformação de borracha natural são observados nos compósitos com até 30 phr de resíduo tratado (591,52%). Entre as amostras de BN/RCA<sub>40</sub> (302,60%) e BN/RCAT<sub>40</sub> (546,28%), foi obtido valor 80% superior na deformação. Nas mesmas amostras com 40 phr, obteve-se valor 97% superior para a tensão do compósito tratado, sendo 3,72 MPa, sem tratamento, e 7,36 MPa, com tratamento, conforme demonstrado na Figura 18.

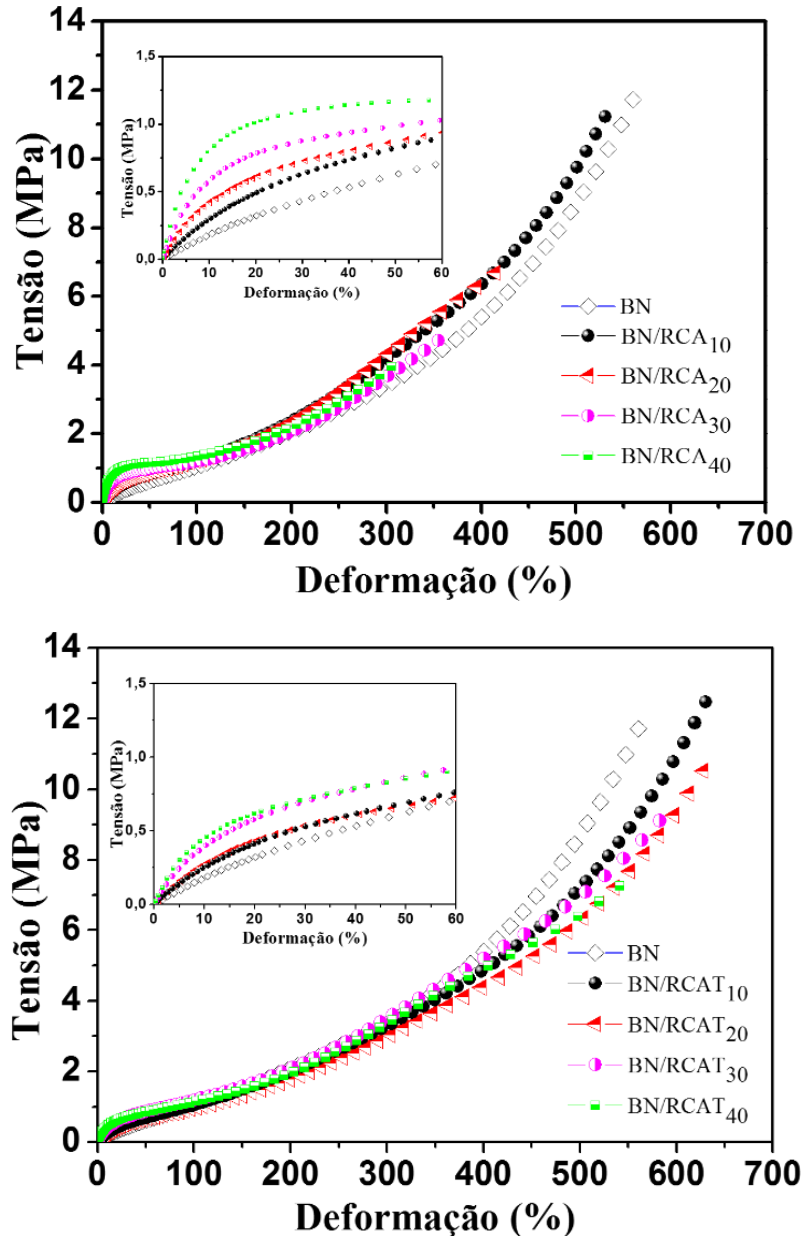


**Figura 18:** Comportamento de tensão e deformação dos compósitos de RCA e RCAT.

As melhorias das propriedades mecânicas ocorrem devido a aderência física entre a matriz polimérica e a fibra, resultando no compósito duas fases: a primeira fase matriz (borracha natural) e a fase particulada (resíduo da cana-de-açúcar). A adesão interfacial entre carga e elastômero restringe o movimento da fase matriz, transferindo parte da tensão para o material particulado, necessitando de mais energia para que ocorra o rompimento do compósito. Tal característica pode ser identificada na Figura 20 de tensão/deformação entre o resíduo sem tratamento e com tratamento, onde a melhor interligação estende o alongamento e a tensão necessária para que haja o rompimento dos compósitos tratados.

Também é possível observar na Figura 19 a maior tensão necessária para deformar na região elástica em comparação com o resíduo tratado, estando

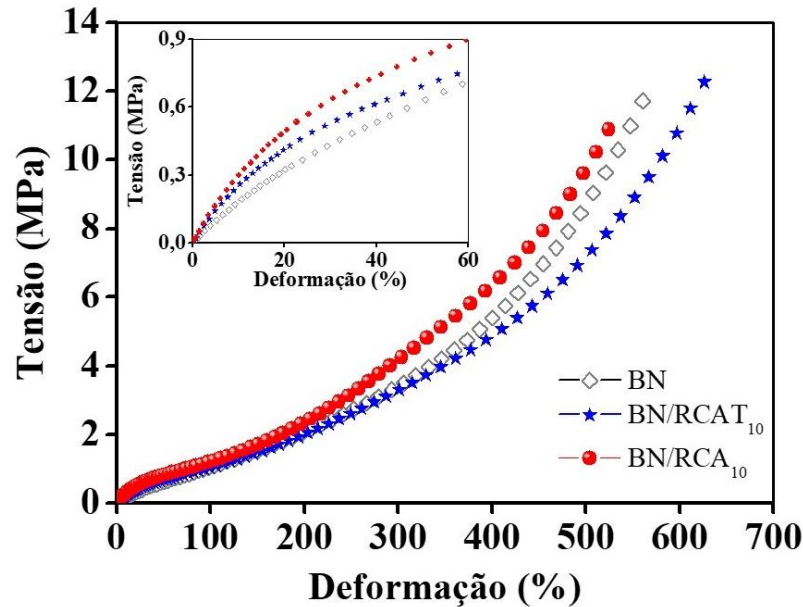
relacionado com a maior rigidez dos compósitos sem tratamento, conforme relatado nos ensaios de dureza. Mesmo obtendo maior região elástica, a baixa interação com a matriz acaba prejudicando a resistência mecânica em altas tensões.



**Figura 19:** Comportamento de tensão/deformação dos compósitos com e sem tratamento.

A Figura 20 mostra os resultados para os ensaios mecânicos de tensão/deformação dos compósitos de 10 phr de RCA e RCAT. Em detalhe a região de baixas deformações (0% - 60%) e região elástica em torno de 15%. A curva é típica de compósitos elastoméricos com região elástica (<15%) e deformação plástica

(>15%), indicando que a inserção do resíduo não altera as características globais do material.



**Figura 20:** Comportamento de tensão/deformação dos compósitos com e sem tratamento com 10 phr de resíduo.

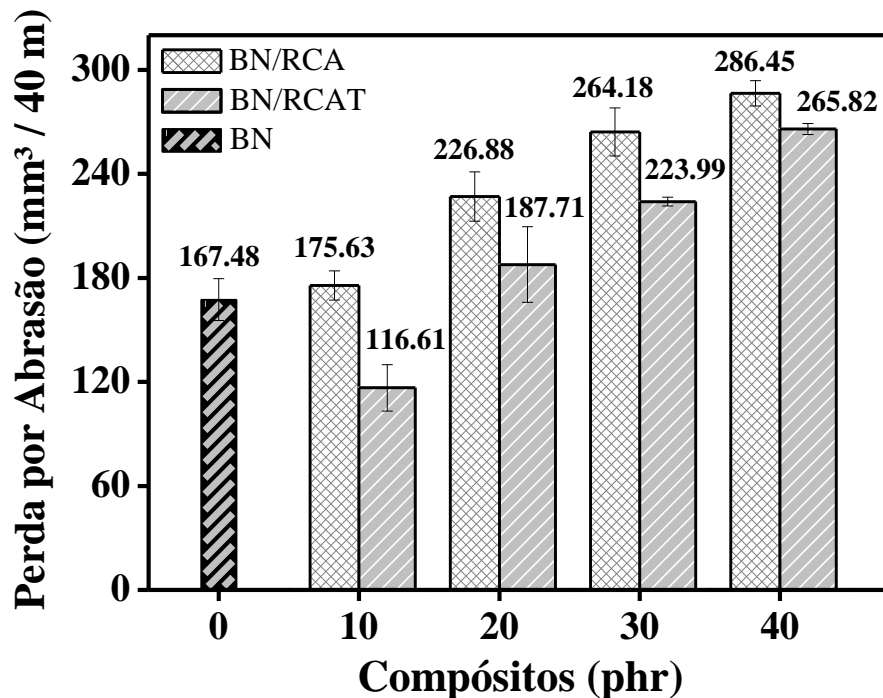
Na tabela 08 é possível observar que os compósitos de BN/RCA possuem maior módulo de Young em comparação aos compósitos de BN/RCAT. Com a incorporação de resíduo sem tratamento, os resultados de dureza e tensão vs deformação demonstraram que os compósitos ficaram menos elásticos e mais rígidos, conseqüentemente, essas características são vistas na região elástica e no módulo de Young, onde é necessário maior esforço (tensão) para deformar as amostras de BN/RCA. No entanto, a baixa dispersão e menor área de contato resultam na limitação da interação fibra/matriz que restringe a resistência do material sem tratamento para altas deformações e tensões.

**Tabela 08:** Módulo de Young dos compósitos de BN/RCA e BN/RCAT.

Compósitos	Módulo de Young (MPa)	
	BN/RCA	BN/RCAT
BN	1,66	
10	2,73	2,26
20	3,53	2,46
30	4,66	3,26
40	6,26	3,60

### 3.3.3 - Ensaio de Resistência à Abrasão

Os testes de abrasão são mostrados na Figura 21. A incorporação de RCA diminuiu a resistência à abrasão. Além disso, a resistência à abrasão é apenas reforçada com a incorporação de 10 phr de RCA tratado (116,61 mm<sup>3</sup>), com redução de 28% em relação a BN (167,48 mm<sup>3</sup>), associando a uma melhor dispersão de enchimento e conseqüentemente reforço mecânico, conforme os resultados de ensaio mecânico. No entanto, a resistência à abrasão diminui em relação à borracha natural vulcanizada quando incorporado mais de 10 phr de resíduo tratado, o que é atribuído à agregação de enchimento e, conseqüentemente, aumenta a tensão superficial, conforme relatado por Santos et al. [16].



**Figura 21:** Perda por Abrasão e desvio padrão da BN e compósitos com RCA e RCAT.

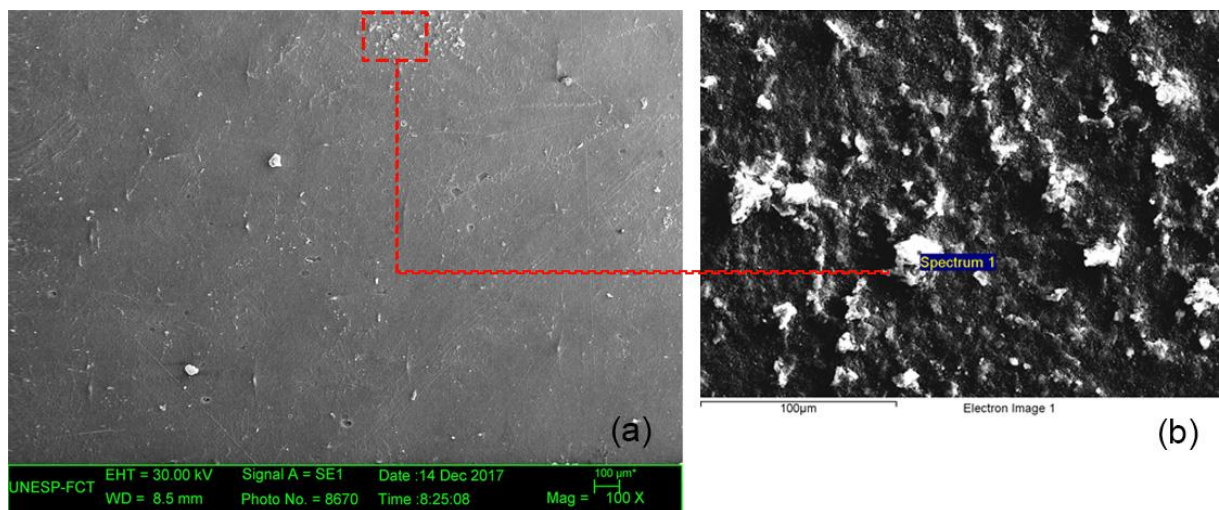
A variação dos valores de perda verificadas na Figura 21, também pode estar relacionada com a interação fibra/matriz. Por se tratar da mistura realizada de forma física em meio sólido, ao receber atrito de uma superfície altamente abrasiva, há perda da cama superficial, possibilitando a exposição das fibras. Devido as fibras serem curtas, dispostas aleatoriamente, o contato direto resulta no deslocamento da matriz (*pull-out*), resultando na perda significativa de seu volume [74]. Assim, pelo método de mistura, não é possível obter uma distribuição inteiramente homogênea da carga

na matriz, resultando em regiões com maior concentração da carga de RCA, acarretando maior perda por abrasão conforme o aumento da proporção da carga.

### 3.3.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura

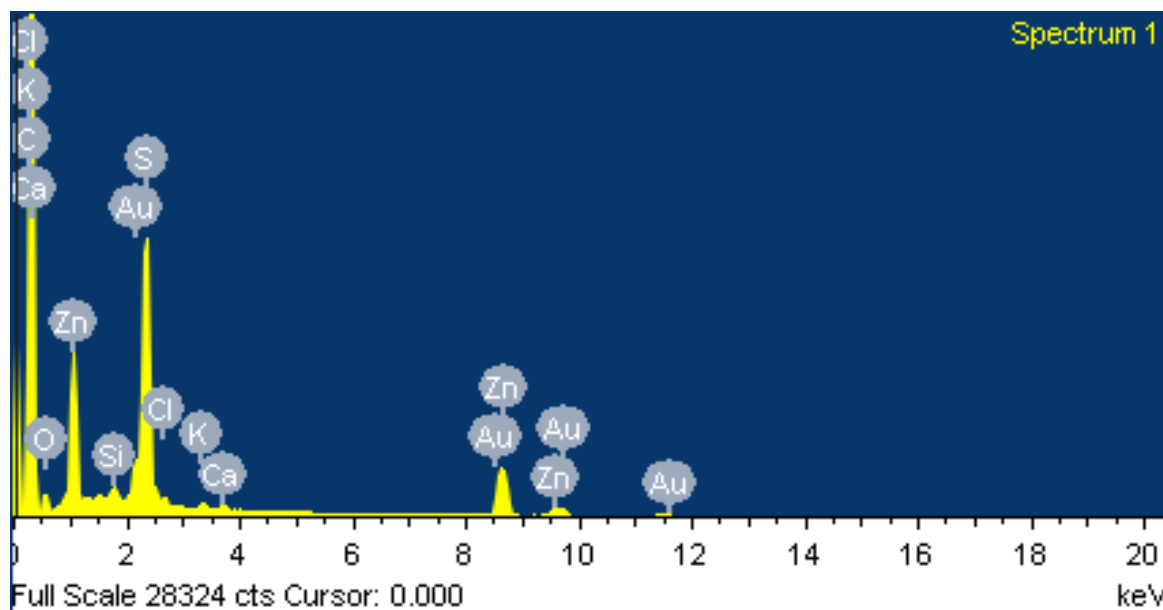
Para compreender se houve interação e homogeneização com a borracha, foram feitas micrografias da superfície dos compósitos, além da avaliação da área de secção transversal e EDX.

A Figura 22 (a) mostra a imagem da superfície e a Figura 22 (b) a imagem ampliada da superfície onde foi realizado a análise de EDX dos compósitos sem resíduo de bagaço da cana-de-açúcar. Pode ser observado que a superfície apresenta uma morfologia homogênea com a presença de pequenas partículas distribuídas pela superfície.



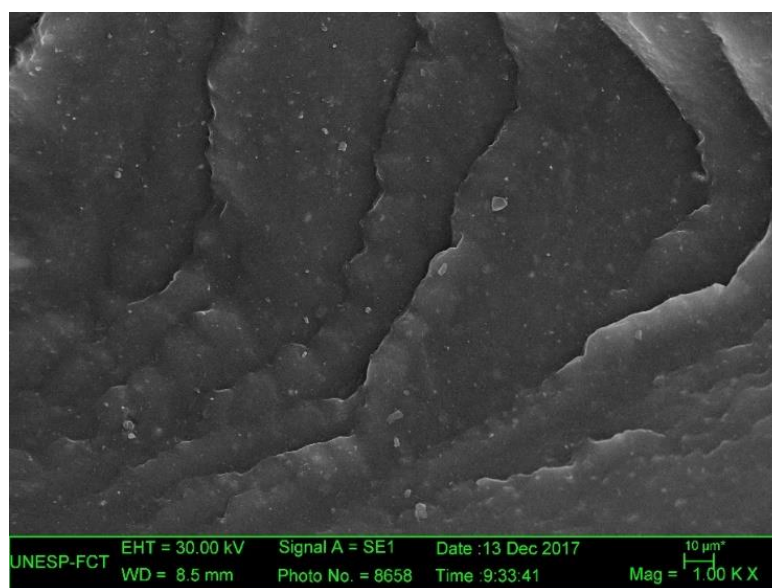
**Figura 22:** Análise de MEV das micrografias da superfície da BN a 100x (a) e 1000x (b).

Conforme identificado na Figura 23, a composição encontrada é parcialmente pela presença da borracha natural, que em sua estrutura é composta principalmente de carbono (90,33%*m*) e oxigênio (6%*m*), conforme o EDX, e aditivos que não reagiram no processo de vulcanização, na maioria composta por enxofre (1,87%*m*) e zinco (1,57%*m*).



**Figura 23:** Análise de EDX da composição da borracha natural vulcanizada.

Na Figura 24 é possível identificar regiões com diferentes relevos e a presença de deformação plástica característica de compósitos reticulados com enxofre.

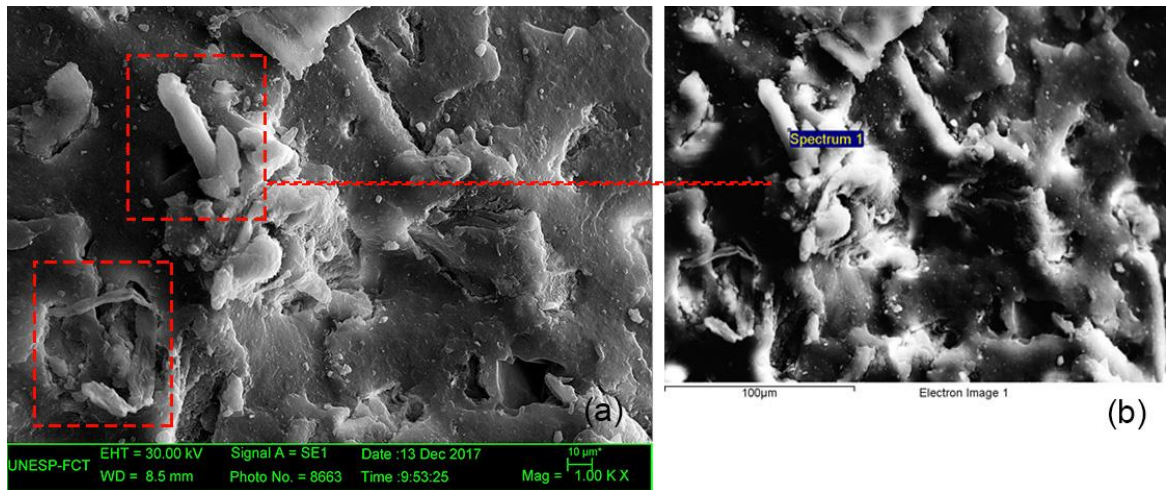


**Figura 24:** Micrografias da região criofaturada do compósito de borracha natural vulcanizada sem resíduo.

A Figura 25a mostra a imagem da criofatura e a Figura 25b a ampliação da criofatura do compósito com 10 phr de resíduo da cana-de-açúcar tratado (RCAT). Mesmo com a presença de resíduo na criofatura, há poucos pontos com partículas maiores, sendo visível apenas duas partículas de RCAT. Na criofatura, pode ser

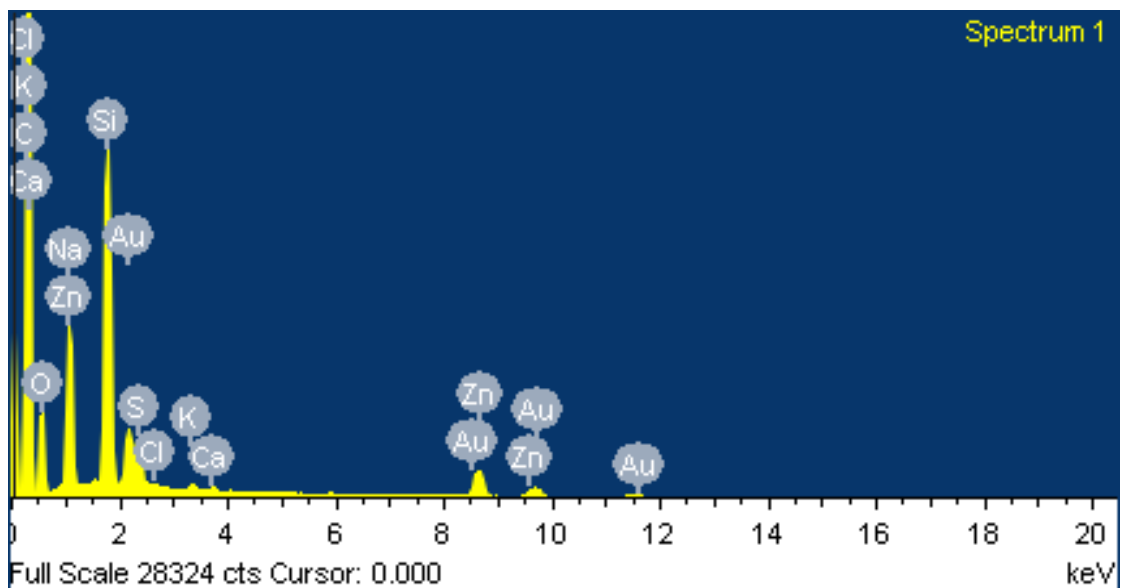


observado que o bagaço está aderido à borracha, possuindo certo grau de adesão interfacial, evidenciando o aumento na rigidez da matriz.



**Figura 25:** Análise de MEV das micrografias da superfície da BN/RCAT<sub>10</sub> a 100x (a) e 1000x (b).

Conforme identificado na Figura 26, na análise da fibra ainda há as composições principais da borracha natural, com carbono (76,43%*m*) e oxigênio (18,57%*m*), conforme o EDX, aditivos que não reagiram no processo de vulcanização e que ficaram interligados na superfície da fibra, na maioria composta por enxofre (0,32%*m*) e zinco (0,73%*m*), o sódio (1,83%*m*), devido ao tratamento alcalino, e a sílica (2,01%*m*), composição majoritária constatado na FRX.



**Figura 26:** Análise de EDX da composição da BN/RCAT<sub>10</sub>.

### 3.3.5 - Espectrômetro de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) no modo ATR

Os espectros obtidos por meio da técnica FT-IR complementam as análises dos materiais, indicando a presença das estruturas químicas nos materiais utilizados (Figura 27).

A Figura 27 mostra o espectro de absorção da solução do acetato de sódio ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) na água destilada, RCA e RCAT. O espectro de RCAT mostrou picos mais intensos pelo  $\text{CH}_3\text{COONa}$  na região entre  $1403$  e  $1695\text{ cm}^{-1}$ , atribuído à vibração de estiramento do sal carboxila do acetato de sódio e constatando a presença do  $\text{CH}_3\text{COONa}$  na superfície do resíduo [75]. A banda em  $1248\text{ cm}^{-1}$  é resultante da C-O-C na cadeia de celulose, enquanto a banda a  $1158\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a deformação assimétrica de C-O-C da celulose e hemicelulose [76]. O pico a  $1024\text{ cm}^{-1}$  indica a vibração de estiramento assimétrica de C-O.

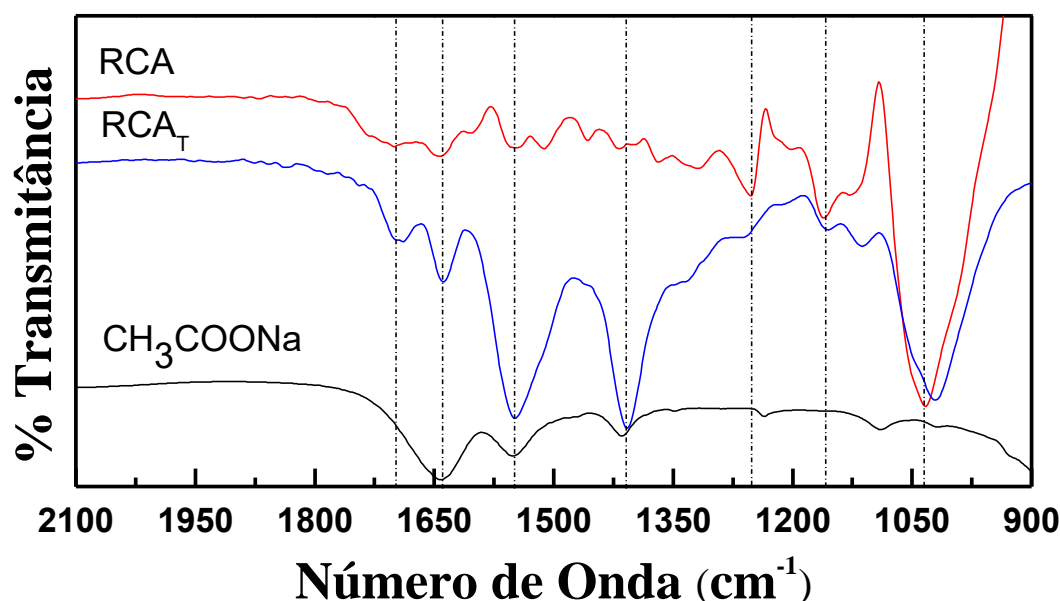
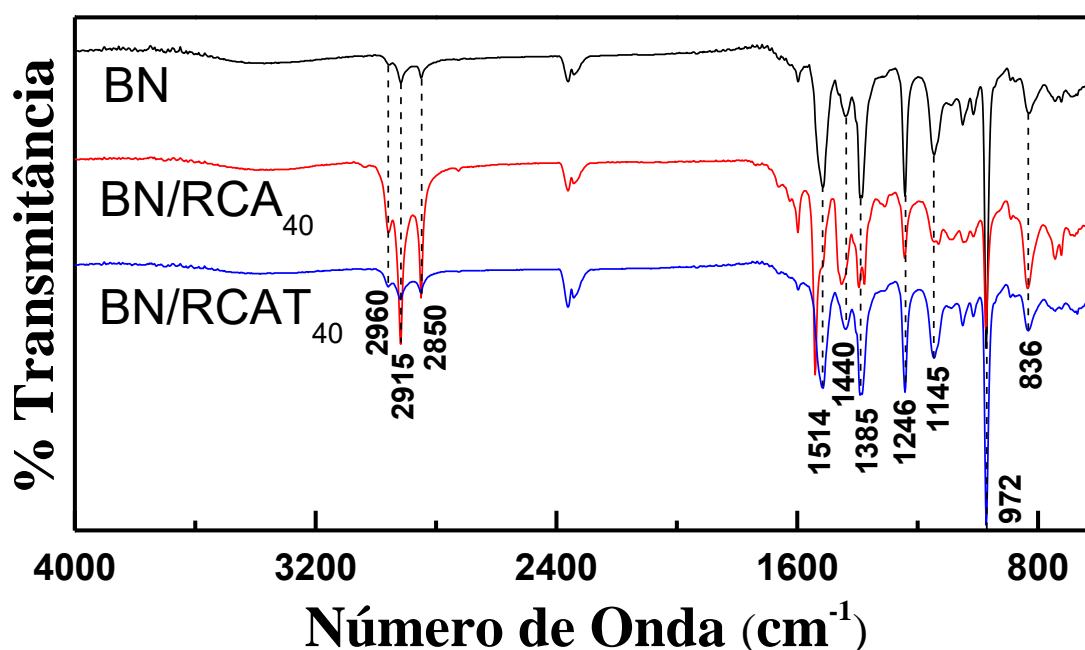


Figura 27: FT-IR/ATR do RCA, RCAT e da solução ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ).

Observa-se na Figura 28 que o espectro de FT-IR da borracha vulcanizada (BN) e dos compósitos com e sem tratamento não obtém variações de novos picos, caracterizando a interação física entre o resíduo e a matriz polimérica.

A avaliação do FT-IR analisando o espectro de FT-IR para altas frequências, nota-se a primeira região de bandas em  $2960\text{ cm}^{-1}$ , atribuído ao modo de estiramento assimétrico de  $\text{CH}_3$ , em  $2915\text{ cm}^{-1}$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$ , referentes aos estiramentos

assimétrico e simétrico do grupo metil [77]. A banda de  $1514\text{ cm}^{-1}$  refere-se ao estiramento da ligação C=C. Para a banda em  $1440\text{ cm}^{-1}$  atribui-se ao modo de deformação de  $\text{CH}_3$ . As bandas entre  $950$  e  $1380\text{ cm}^{-1}$  são características dos grupos funcionais presentes na borracha, sendo que na região entre  $950$  e  $1150\text{ cm}^{-1}$  é atribuído a vibração de oscilação do  $\text{CH}_3$  dos hidrocarbonetos insaturados, e entre  $1150$ - $1385\text{ cm}^{-1}$  aos modos de torção e abano de  $\text{CH}_2$ . A banda em  $835\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à flexão da ligação C-H em olefina trissubstituída típica do encadeamento *cis*-1,4 [78,79].



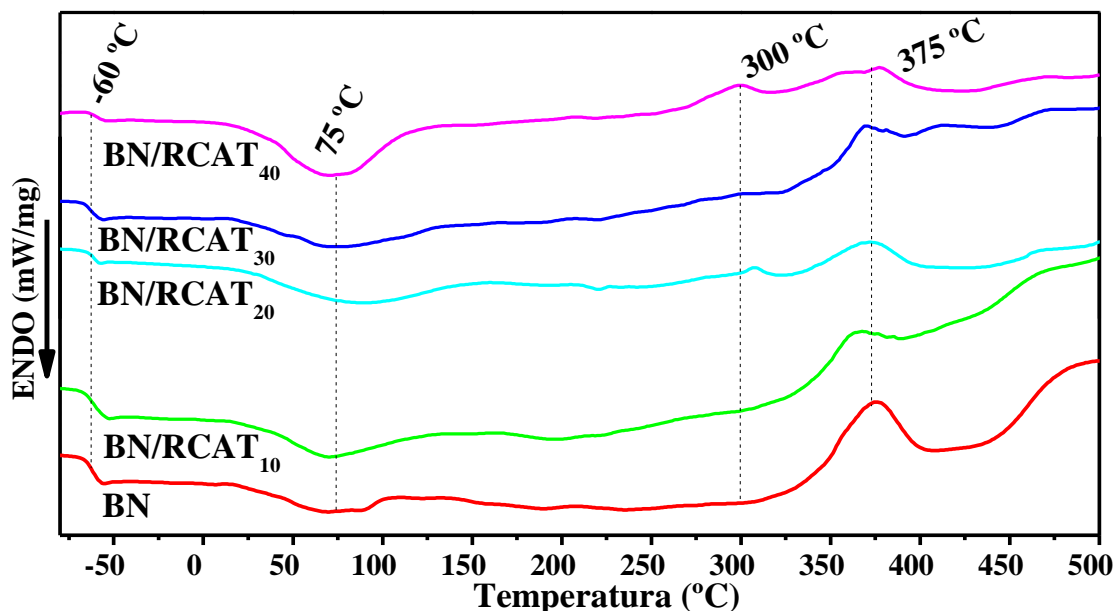
**Figura 28:** FT-IR da borracha vulcanizada (BN) e dos compósitos com maior proporção de resíduo tratado (BN/RCAT<sub>40</sub>) e sem tratamento (BN/RCA<sub>40</sub>)

### 3.4 – Comportamento Térmico

#### 3.5.1 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 29 mostra os resultados obtidos para a borracha vulcanizada e dos compostos de BN/RCAT de 10 a 40 phr. Nas curvas de DSC, todas as amostras apresentam transição vítrea ( $T_g$ ) em torno de  $-60\text{ }^\circ\text{C}$ , indicando o valor médio em que o polímero passa de um estado desordenado rígido (vítreo) e frágil para um estado desordenado no qual as cadeias poliméricas possuem mobilidade maior, tornando-a

elástica. Esta faixa de temperatura condiz com a literatura para compósitos de borracha natural [80,81].



**Figura 29:** DSC dos compósitos de BN vulcanizada e BN/RCAT.

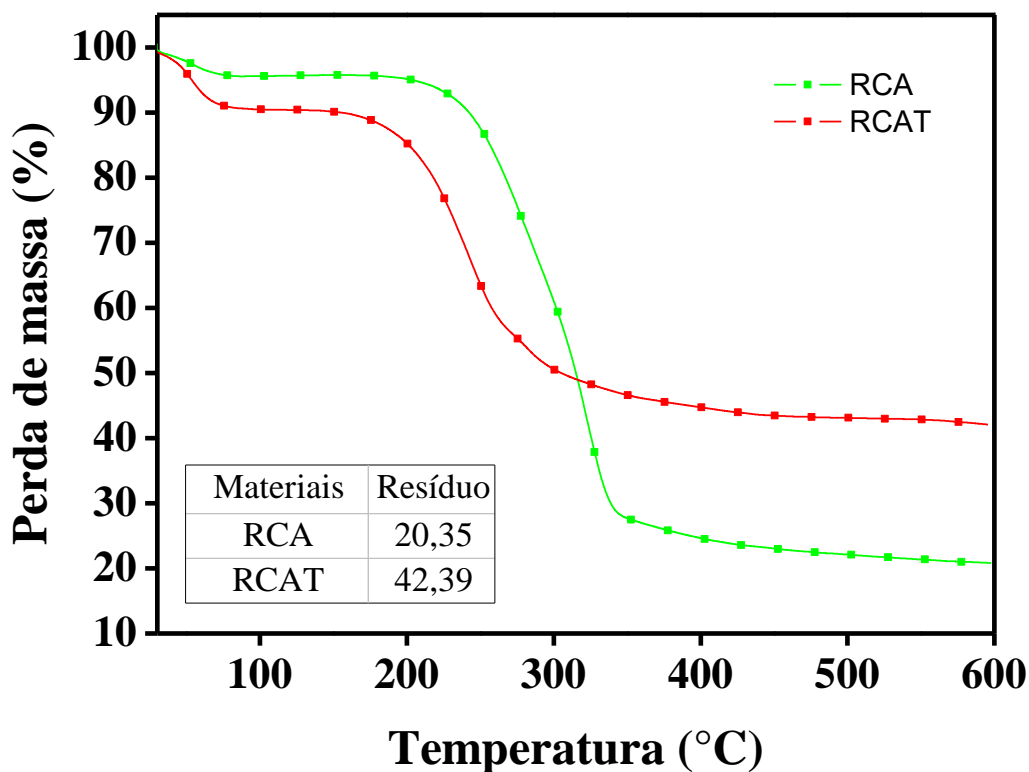
As amostras apresentaram pico endotérmico em 75 °C, referente a perda de umidade presente na borracha e nas fibras. Conforme a adição de maior proporção de resíduo, é possível ver o aumento da intensidade do pico exotérmico em 300 °C, referente à degradação da lignina e hemicelulose do bagaço da cana-de-açúcar.

Por último, observa-se uma reação exotérmica em 375 °C, na qual ocorre devido ao processo de degradação da cadeia polimérica da borracha natural.

### 3.5.2 – Termogravimetria (TG)

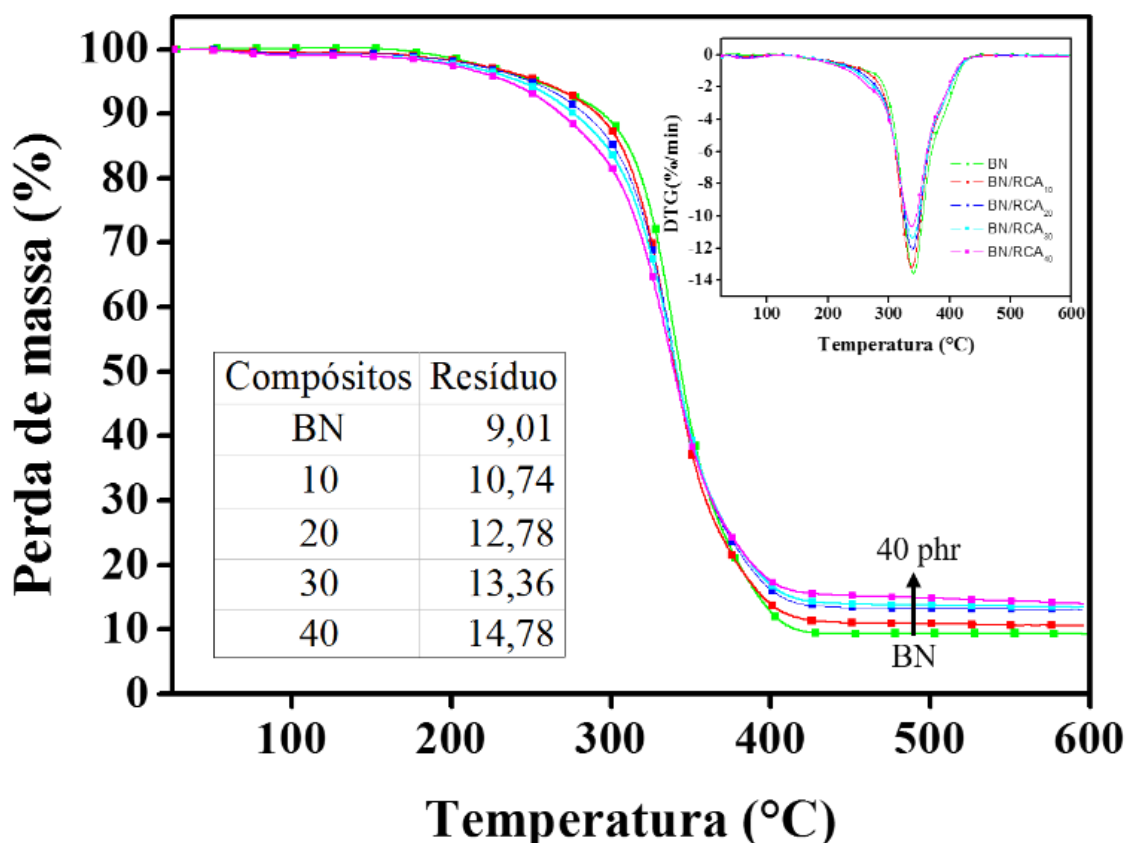
Pode-se observar na Figura 30 as curvas resultantes do comportamento do RCA e RCAT em uma faixa de temperatura entre 25 e 600 °C. Ambos os resíduos apresentaram perda de massa em aproximadamente 80 °C, referente a úmida retida na fibra e na borracha, com perda de 10% para o RCAT e 5% para o RCA. A segunda faixa de degradação inicia em 150 °C para o RCAT (42,42%*m*) e 176 °C para o RCA (68,54%*m*), resultante da degradação da lignina e hemicelulose, característico de resíduos de fibras naturais [82,83]. Fica evidente a redução da estabilidade térmica do resíduo tratado, que pode estar associado com a alta concentração de hidróxido de sódio e o tempo em solução. No entanto, como o tratamento alcalino reduz a

composição de lignina, que é responsável pela maior perda de massa dos resíduos, o resíduo final em 600 °C é superior para o RCAT (42,39%) em relação ao RCA (20,35%), resultando no resíduo inorgânico presente na fibra.



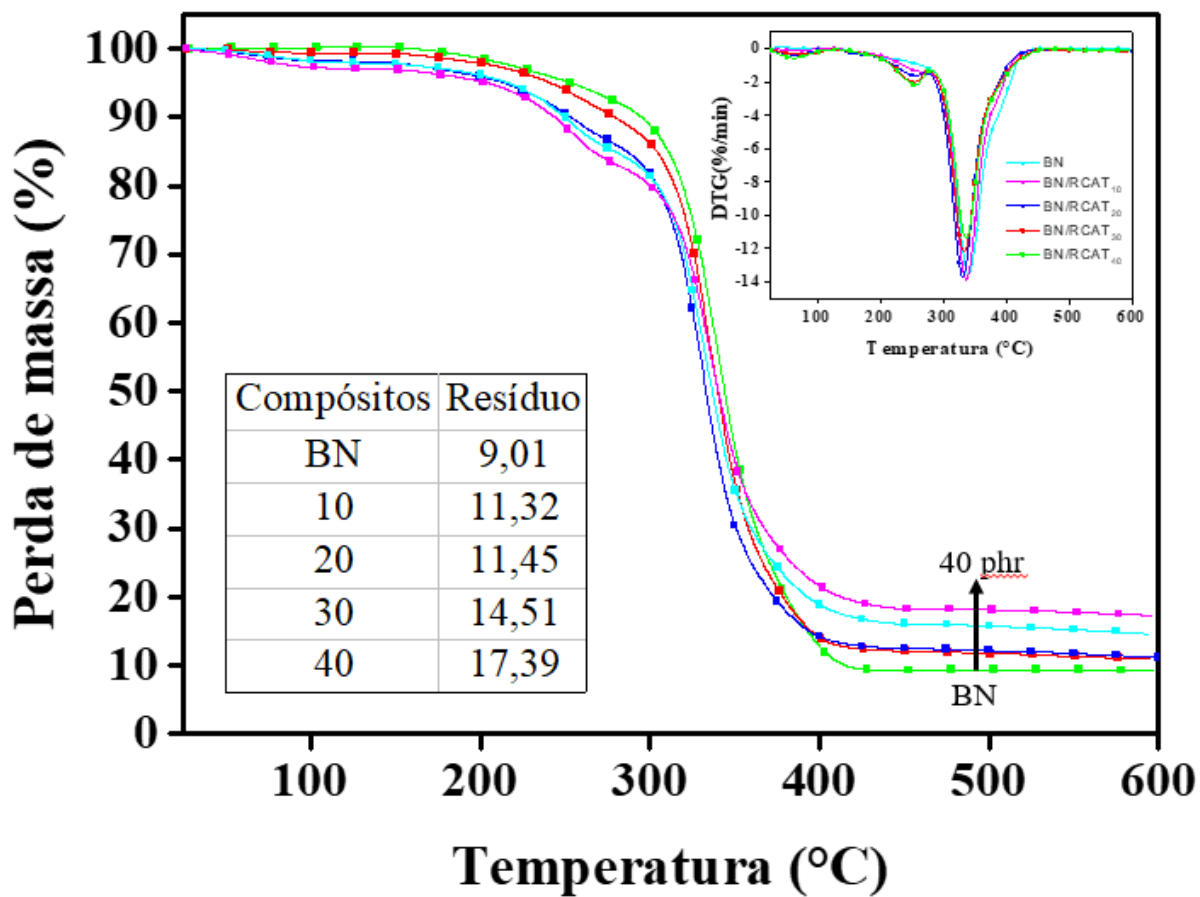
**Figura 30:** Termogravimetria do resíduo tratado (RCAT) e sem tratamento (RCA).

A Figura 31 mostra a termogravimetria da degradação da borracha vulcanizada e dos compósitos com RCA de 10 a 40 phr. A borracha natural apresentou perda de massa de 91% na faixa de 200 a 450 °C, estando atribuído à degradação de suas cadeiras poliméricas [84]. Os compósitos apresentaram comportamento semelhante da borracha natural, no entanto é possível observar tanto no gráfico de TG como de DTG uma perda mais acentuada entre 200 e 300 °C, comportamento também encontrado na Figura 30 pela degradação da lignina e hemicelulose presente na fibra do bagaço da cana-de-açúcar. Em temperaturas acima de 450 °C não ocorre mais degradação, sobrando resíduo final de natureza inorgânico.



**Figura 31:** Termogravimetria da borracha vulcanizada e dos compósitos com resíduo sem tratamento (BN/RCA).

Os compósitos com resíduo tratado obtiveram resultados semelhantes a BN/RCA, mas é possível observar na Figura 32 que a degradação do RCAT presente nos compósitos é mais evidente no gráfico, isso pode ter ocorrido devido a redução da estabilidade térmica anteceder a temperatura de degradação principal da borracha natural (entre 300 e 450 °C), temperatura que na Figura 30 é demonstrada a perda principal da massa do RCA entre 275 °C e 350 °C, enquanto o RCAT degrada majoritariamente entre 200 °C e 300 °C. No gráfico também fica evidente a perda de massa até 100 °C, que está associado com a perda de umidade presente na borracha e na fibra.



**Figura 32:** Termogravimetria da borracha vulcanizada e dos compósitos com resíduo tratado (BN/RCAT).

### 3.6 - Aplicação em Solados

Na Figura 33, apresentamos os chinelos preparadas na Amazonas® Company, que incorporou nossas amostras em sua linha de produção. Os compósitos foram capazes de receber a correia do chinelo e passar pelos processos de moldagem e corte sem perda de flexibilidade. O corante azul foi adicionado aos compósitos para torna-los azuis, e uma fragrância foi introduzida para melhorar a qualidade do produto final.





**Figura 33:** Chinelos preparados utilizando 10 phr de BN/RCA.

Na Tabela 09, apresentamos os resultados obtidos para os compósitos com 20 phr de BN/RCA e 40 phr de BN/RCA, que estão adequados para aplicação em chinelos, conforme o Instituto de Pesquisa e Teste para Produção de Calçados (PFI). O fator limitante para maiores incorporações dos compósitos de BN/RCA é devido a perda acentuada de tensão na ruptura, ficando abaixo dos 5 MPa recomendados pela normativa.

**Tabela 09:** Valores das propriedades mecânicas do compósito de RCA e RCAT comparado com as recomendações fornecidas pelo Instituto de para Produção de Calçados.

Análises	Normas	RCA (20 phr)	RCAT (40 phr)	Recomendações (PFI)*
Dureza, Shore A	ASTM D 2240	58	60	Min. 55 Shore A
Perda por Abrasão, mm <sup>3</sup>	ASTM D 5963	226,88	265.82	Max. 400 mm <sup>3</sup>
Tensão, MPa	ASTM D 412	7,11	7.36	Min. 5 MPa
Deformação, %	ASTM D 412	435,05	546.28	Min. 200%

\* Recomendações fornecidas pelo instituto de testes e pesquisa para a produção de calçados, Pirmasens, Alemanha, de acordo com Fischer W. et Nickolaus, 1987. [85]

\*PFI: Prüf- und Forschungsinstitut für die Schuhherstellung e.V.



## Conclusão

As características de vulcanização e as propriedades físicas, morfológicas, estruturais, mecânicas e térmica dos compósitos de BN reforçados com bagaço da cana-de-açúcar foram investigadas para avaliar as propriedades dos compósitos antes e após o tratamento alcalino.

Observa-se que o tratamento alcalino melhora as propriedades mecânicas dos compósitos, associado pela formação de uma topografia superficial rugosa da fibra que permite maior adesão com a matriz polimérica e melhor dispersão de enchimento nos compósitos. Vale ressaltar que a presença de acetado de sódio na superfície da fibra não prejudicou as propriedades mecânicas e auxiliou nas propriedades reológicas, a partir da redução do tempo ótimo de cura ( $T_{90}$ ).

Os valores de abrasão, tensão e deformação foram melhorados no compósito com 10 phr de RCAT em comparação com a BN. Os compósitos com 30 e 40 phr de RCAT satisfazem todos os critérios recomendados pelo PFI, em contrapartida dos compósitos sem tratamento que só atingiram as propriedades necessárias até 20 phr. Também foi possível aplicar cor e aroma ao material. As propriedades encontradas adequam o material para o uso na produção de solas e na fabricação de chinelos. Este material apresenta uma alternativa promissora para os elastômeros na indústria do calçado, bem como uma nova rota para os resíduos da indústria sucroalcooleira.

## Referências

- 
- [1] CONAB. **Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar**, v. 4 – Safra 2017/18, n. 2. URL: <[http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/17\\_08\\_24\\_08\\_59\\_54\\_boletim\\_cana\\_p\\_ortugues\\_-\\_2o\\_lev\\_-\\_17-18.pdf](http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/17_08_24_08_59_54_boletim_cana_p_ortugues_-_2o_lev_-_17-18.pdf)>. 2017.
- [2] SILVA, D.C.; MELO, C.A.; JUNIOR, F.H.S.; MOREIRA, A.B.; FERREIRA, O.P.; BISINOTI, M.C. Effect of the reaction medium on the immobilization of nutrients in hydrochars Obtained using sugarcane industry residues. **Bioresource Technology**, v. 237, p. 213-221, 2017.
- [3] BIZZO, W.A.; SCARF, P.C.; CARVALHO, D.J.; VEIGA, J.P.S. The generation of residual biomass During the production of bio-ethanol from sugarcane, its characterization and its use in energy production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 29, p. 589-603, 2014.
- [4] ALAVI, N.; DANESHPAJOU, M.; SHIRMARDI, M.; GOUDARZI, G.; NEISI, A.; BABAEI, A.A. Investigating the efficiency of co-composting and vermicomposting of vinasse with the mixture of cow manure wastes, bagasse, and natural zeolite. **Waste Management**, v. 69, p. 117-126, 2017.
- [5] TUYÊN, D.V.; PHUONG, H.N.; CONE, J.W.; BAARS, J.J.P.; SONNENBERG, A.S.M.; HENDRIKS, W.H. Effect of fungal treatments of fibrous agricultural by-products on chemical composition and in vitro rumen fermentation and methane production. **Bioresource technology**, v. 129, p. 256-263, 2013.
- [6] PIEDRAHITA, J.C.A.; GARCIA, R.H.; RANGEL, J.M.M.; CALVO, H.L.; TAMEZ, P.L.V.; REYES, J. M. Mechanical properties and durability of mortars prepared with untreated untreated sugarcane bagasse ash and fly ash. **Construction and Building Materials**, v. 105, p. 69-81, 2016.
- [7] MOUBARIK, A.; GRIMI, N., BOUSSETTA, N. Structural and thermal characterization of Moroccan sugar cane bagasse and Their Applications cellulose fibers as a reinforcing agent in low density polyethylene. **Composites Part B: Engineering**, v. 52, p. 233-238, 2013.
- [8] HUANG, L.; WANG, P. Effects of preparation conditions on properties of rigid polyurethane foam composites based on liquefied bagasse and jute fiber. **Polymer Testing**, v. 60, p. 266-273, 2017.
- [9] CAO, Y.; SHIBATA, S.; FUKUMOTO, I. Mechanical properties of biodegradable bagasse fiber composites reinforced with alkali before and after treatments. **Composites Part A: Applied science and Manufacturing**, v. 37, p. 423-429, 2006.
- [10] LIGHT, S.M.; COSTA, S.M.; GONCALVES, A.R.; JUNIOR, O.D.A.; COSTA, S.A. Polypropylene composites reinforced with biodegraded sugarcane bagasse fibers: Static and dynamic mechanical properties. **Materials Research**, v. 19, p. 75-83, 2016.
- [11] PITTAYAVINAI, P.; THANAWAN, S.; AMORNSAKCHAI, T. Manipulation of mechanical properties of short pineapple leaf fiber reinforced natural rubber composites through variations in cross-link density and carbon black loading. **Polymer Testing**, v. 54, p. 84-89, 2016.
- [12] JACOB, M.; THOMAS, S.; VARUGHESE, K.T. Mechanical properties of sisal / oil palm hybrid fiber reinforced natural rubber composites. **Composites Science and Technology**, v. 64, p. 955-965, 2004.
- [13] PANTAMANATSOPA, ARIYAWIRIYANAN, P. W.; MEEKEAW, T.; SUTHAMYONG, R.; ARRUB, K.; HAMADA, H. Effect of modified jute fiber on mechanical properties of green rubber composite. **Proceeding Energy**, v. 56, p. 641-647, 2014.
- [14] ISMAIL, H.; EDYHAM, M.R.; WIRJOSENTONO, B. Natural bamboo fiber filled composite rubber: The effects of filler loading and bonding agent. **Polymer testing**, v. 21, p. 139-144, 2002.
- [15] GEETHAMMA, V.G.; KALAPRASAD, G.; GROENINCKX, G.; THOMAS, S. Dynamic mechanical behavior of short coir fiber reinforced natural rubber composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 36, p. 1499-1506, 2005.

- 
- [16] SANTOS, R. J.; AGOSTINI, D.L.S.; CABRERA, F.C.; REIS, E.A.P.; RUIZ, M.R.; TEIXEIRA S.R.; JOB, A.E. Sugarcane Bagasse Ash: New Filler to Natural Rubber Composite. **Polymers** (São Carlos. Online), v. 24, p. 646-653, 2014.
- [17] WESTERLIND, B.S.; BERG, J.C. Surface energy of untreated and surface-modified cellulose fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 36, p. 523-534, 1988.
- [18] HOSSAIN, M. K.; KARIM, M. R.; CHOWDHURY, M. R.; IMAM, M. A.; HOSUR, M.; JEELANI, S.; FARAG, R. Comparative mechanical and thermal study of chemically treated and untreated single sugarcane fiber bundle. **Industrial Crops and Products**, v. 58, p. 78-90, 2014.
- [19] BRAHMAKUMAR, M.; PAVITHRAN, C.; PILLAI, R.M. Coconut fiber reinforced polyethylene composites: effect of natural waxy surface layer of the fiber on fiber / matrix interfacial bonding and strength of composites. **Composites Science and technology**, v. 65, p. 563-569, 2005.
- [20] MANO, E.B.; MENDES, L.C. Introdução a Polímeros. 2º Ed. Rev. e Amp. São Paulo–SP. **Editora Edgar Blucher**, 2004.
- [21] LUCAS, F.; SOARES, B.G.; MONTEIRO, E.E.C. Caracterização de polímeros- Determinação de peso molecular e análise térmica. Rio de Janeiro-RJ: E-papers Serviços Editoriais LTDA, 2001.
- [22] CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 8ª ed. 2012.
- [23] EBEWELE, R. O. Polymer science and technology. **CRC press**, 2000.
- [24] RIPPEL, M. M.; BRAGANÇA, F. C. Borracha Natural e Nanocompósitos com Argila. **Quím. Nova**, v. 32, No. 3, 818-826, 2009.
- [25] BLOW, C. M.; HEPBURN, C. Rubber Technology and Manufacture, 2ª Ed. Oxford United Kingdom. **Elsevier Science & Technology**, 1982.
- [26] SANTOS, G. R.; MOTHÉ, C, G. Prospecção e perspectivas da borracha natural, Hevea brasiliensis. **Revista Analytica**, V. 26. 2007.
- [27] LAREDO, G. A retomada da borracha natural. **Revista Globo Rural**. Nº 296, junho de 2010. Disponível em <<http://revistagloborural.globo.com/GloboRural/0,6993,EEC449097-1641,00.html>>
- [28] GRISON, É. C.; BECKER, E.; SARTORI, A. Borrachas e seus aditivos: componentes, influência e segredos. **Editora: SULIANI**, p. 22-23. 2010.
- [29] CHAN, C. H., et al. Natural Rubber – Based Composites and Nanocomposites: State of the Art, New Challenges and Opportunities. In: TANG, B. Z. (Editor chefe). **Natural Rubber Materials**, Volume 2: Composites and Nanocomposites. Cambridge, UK. Editora: RSC, p. 1-33. 2013.
- [30] REIS, E. A. P. Compósitos preparados a partir de resíduo industrial de couro com elastômeros termoplásticos obtidos através de blendas de polietileno de baixa densidade e borracha natural. Presidente Prudente – SP: UNESP, 2014. **Tese** (Doutorado) – Programa de pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais da UNESP. 2014.
- [31] SANTOS, R. J. Obtenção de compósitos de borracha natural com resíduo industrial de couro reticulados com diferentes peróxidos. Presidente Prudente – SP: UNESP, 2014. **Tese** (Doutorado) – Programa de pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais da UNESP. 2014.
- [32] ANGGONO, J.; SUGONDO, S.; SEWUCIPTO, S.; PURWANINGSIH, H.; HENRICO, S. The use of sugarcane bagasse in PP matrix composites: A comparative study of bagasse treatment using calcium hydroxide and sodium hydroxide on composite strength. **American Institute of Physics**, v. 1788, 030055, 2017.
- [33] OTHMANI, C.; TAKTAK, M.; ZEIN, A.; HENTATI, T. Experimental and theoretical investigation of the acoustic performance of sugarcane wastes based material. **Applied Acoustics**, v. 109, p. 90-96, 2016.
- [34] LOH, Y. R.; SUJAN, D.; RAHMAN, M. E.; DAS, C. A. Sugarcane bagasse—The future composite material: A literature review. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 75, p. 14-22, 2013.

- 
- [35] RABELO, S. C.; COSTA, A. C.; ROSSELL, C. E. V. Aproveitamento de resíduos industriais. In: Santos, F. A. et al. (Org.). *Cana-de-açúcar: bioenergia, açúcar e etanol – tecnologias e perspectivas*. 2. Ed. **Viçosa: Folha da Mata**, v. 1, p. 1-637, 2011.
- [36] SHAH, D. U.; PORTER, D.; VALLRATH, F. Can silk become an effective reinforcing fibre? A property comparison with flax and glass reinforced composites. **Composites Science and Technology**, v. 101, p. 173-183, 2014.
- [37] WAMBUA, P., IVENS, J., VERPOEST, I. Natural Fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics? **Composites Science and Technology**, v. 63, p. 1259-1264, 2003.
- [38] WANG, B.; PANIGRAHI, S.; TABIL, L.; CRERAR, W. Pre-treatment of flax fibres for use in rotationally molded biocomposites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 26 (5), p. 447-63, 2007.
- [39] DASH, B. N.; RANA, A. K.; MISHRA, S. C.; MISHRA, H. K.; NAYAK, S. K.; TRIPATHY, S. S. Novel lowcost jute-polyester composite. II. SEM observation of the fracture surfaces. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 39(2), p. 333-50, 2000.
- [40] ABDELMOULEH, M.; BOUFI, S.; 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**, v. 67, n. 7, p. 1627-1639, 2007.
- [41] GEORGE, J.; SREEKALA, M. S.; THOMAS, S. A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites. **Polymer Engineering & Science**, v. 41, n. 9, p. 1471-1485, 2001.
- [42] MWAIKAMBO, L. Y.; ANSELL, M. P. Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization. **Journal of applied polymer science**, v. 84, n. 12, p. 2222-2234, 2002.
- [43] JOHN, M. J.; ANANDJIWALA, R. D. Recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites. **Polymer composites**, v. 29, n. 2, p. 187-207, 2008.
- [44] LI, X.; TABIL, L. G.; PANIGRAHI, S. Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: a review. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 15, n. 1, p. 25-33, 2007.
- [45] WANG, B.; PANIGRAHI, S.; TABIL, L.; CRERAR, W. Pre-treatment of flax fibers for use in rotationally molded biocomposites. **Journal of reinforced plastics and composites**, v. 26, n. 5, p. 447-463, 2007.
- [46] SREEKALA, M. S.; KUMARAN, M. G.; JOSEPH, S.; JACOB, M.; THOMAS, S. Oil palm fibre reinforced phenol formaldehyde composites: influence of fibre surface modifications on the mechanical performance. **Applied Composite Materials**, v. 7, n. 5, p. 295-329, 2000.
- [47] KABIR, M. M.; WANG, H.; LAU, K. T.; CARDONA, F. Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview. **Composites Part B: Engineering**, v. 43, n. 7, p. 2883-2892, 2012.
- [48] SEKI, Y. Innovative multifunctional siloxane treatment of jute fiber surface and its effect on the mechanical properties of jute/thermoset composites. **Materials Science and Engineering: A**, v. 508, n. 1, p. 247-252, 2009.
- [49] TSERKI, V.; ZAFEIROPOULOS, N. E.; SIMON, F.; PANAYIOTOU, C. A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres. **Composites Part A: applied science and manufacturing**, v. 36, n. 8, p. 1110-1118, 2005.
- [50] MWAIKAMBO, L. Y.; ANSELL, M. P. The effect of chemical treatment on the properties of hemp, sisal, jute and kapok for composite reinforcement. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 272, n. 1, p. 108-116, 1999.
- [51] BLEDZKI, A. K.; MAMUN, A. A.; LUCKA-GABOR, M.; GUTOWSKI, V. S. The effects of acetylation on properties of flax fibre and its polypropylene composites. **Express Polymer Letters**, v. 2, n. 6, p. 413-422, 2008.
- [52] BOGOEVA-GACEVA, G.; AVELLA, M.; MALINCONICO, M.; BUZAROVSKA, A.; GROZDANOV, A.; GENTILE, G. et al. Natural fibre eco-composites. **Polymer Composites**, v. 28, p. 98-107, 2007

- 
- [53] PATEL, V. A.; PARSANIA, P. H. Performance evaluation of alkali and acrylic acid treated-untreated jute composites of mixed epoxy-phenolic resins. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 29, p. 725–30, 2009.
- [54] AKIBA, M.; HASHIM, A. S. Vulcanization and crosslinking in elastomers. **Progress in Polymer Science**, v. 22, p. 475-521, 1997.
- [55] GRISON, E. C.; BECKER, Emilton J.; SARTORI, André F. Borracha e seus aditivos. Porto Alegre, RS: **Letra e Vida Suliani Editora**, 2010.
- [56] SHREVE, R. N.; BRINK JR., J. A. – “Indústrias da borracha”, in: **Indústria de Processos Químicos**, cap.36, Horácio Macedo, Editora Guanabara (1977). □
- [57] RODRIGUES E. B. Estudo da estabilidade das propriedades mecânicas e químicas de compostos de borracha vulcanizados com enxofre após envelhecimento térmico e oxidativo; Escola Politécnica da Universidade de São Paulo-**Engenharia Metalúrgica e de Materiais** – São Paulo – 2010
- [58] American Society for Testing and Materials (ASTM). “ASTM D 3182 – 89 **Standard Practice for Rubber**—Materials, Equipment, and Procedures for Mixing Standard Compounds and Preparing Standard Vulcanized Sheets”, USA. Disponível em: <http://files.instrument.com.cn/bbs/upfile/2007118155512.pdf>.
- [59] DUARTE, L.C.; JUCHEM, P.L.; PULZ, G.M.; BRUM, T.M.M.; CHODUR, N.; LICCARDO, A.; FISCHER, A.C.; ACAUAN, R.B. Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sistema de energia dispersiva (EDS) no estudo de gemas: Exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**, v. 30, no 2, p. 3-15, 2003.
- [60] American Society for Testing and Materials (ASTM). “ASTM D 2084 – 01 **Standard Test Method for Rubber Property**—Vulcanization Using Oscillating Disk Cure Meter”, USA. Disponível em: <http://file.yizimg.com/175706/2012010818310765.pdf>. Acessado em 15/10/2016.
- [61] VIEYRES, A. et al. Sulfur-Cured Natural Rubber Elastomer Networks: Correlating Cross-Link Density, Chain Orientation, and Mechanical Response by Combined Techniques. **Macromolecules**, v. 46, n. 3, p. 889-899, 2013.
- [62] FLORY, Paul J.; REHNER JR, John. Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks II. Swelling. **The Journal of Chemical Physics**, v. 11, p. 521-526, 1943.
- [63] American Society for Testing Materials (ASTM). “D 2240. **Test Method for Rubber Property** – Durometer Hardness”. 2010.
- [64] American Society for Testing Materials (ASTM). “D 412 – 06<sup>a</sup>. **West Conshohocken**. 2008.
- [65] American Society for Testing Materials (ASTM). “D 5963 **Test Method for Rubber Property**-- Abrasion Resistance (Rotary Drum Abrader). 2010.
- [66] BERNAL, C.; COUTO, A.B.; BREVIGLIERI, S.T.; CAVALHEIRO, E.T.G. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises Calorimétricas Diferenciais – DSC. **Revista Química Nova**, vol. 25, nº 5, p. 849-855, 2002.
- [67] LUCAS, F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. Caracterização de polímeros – Determinação de peso molecular e análise térmica. Rio de Janeiro-RJ: **E-papers Serviços Editoriais LTDA**, 2001.
- [68] OLIVEIRA, M.A.; YOSHIDA, M.I.; GOMES, E.C.L. Análise térmica aplicada a fármacos e formulações farmacêuticas na indústria farmacêutica. **Química Nova**, vol. 34, nº 7, p. 1224-1230, 2011.
- [69] TEIXEIRA, S.R.; SOUZA, A.E.; SANTOS, G.T.A.; PEÑA, A.F.V. Sugarcane bagasse ash as a potential replacement quartz in red ceramic. **Journal of the American Ceramic Society**, vol. 91, no. 6, p. 1883-1887, 2008.
- [70] KABIR, M.M., WANG, H., LAU, K.T., CARDONA, F. Tensile properties of chemically treated hemp fibres as reinforcement for composites. **Composites Part B: Engineering**. v. 53, p. 362-368, 2013.

- 
- [71] JOSEPH, K., THOMAS, S., PAVITHRAN, C. Effect of chemical treatment on the tensile properties of short sisal fibre-reinforced polyethylene composites. **Polymer**, v. 37, n. 23, p. 5139-5149, 1996.
- [72] SHANMUGHARAJ, A. M., BAE, J. H., LEE, K. Y., NOH, W. H., LEE, S. H., RYU, S. H. Physical and chemical characteristics of multiwalled carbon nanotubes functionalized with aminosilane and its influence on the properties of natural rubber composites. **Composites Science and Technology**, v. 67, n. 9, p. 1813-1822, 2007.
- [73] PICKERING, K.L., EFENDY, M.G.A., LE, T.M.. A Review of Recent developments in natural fiber composites and Their mechanical performance. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, 83, 98-112, 2016.
- [74] HINTZE, C.; STOCEK, R.; HORST, T.; JURK, R.; WIESSNER, S.; HEINRICH, G. Dynamic Behavior of Short Aramid Fiber-Filled Elastomer Composites. **Polymer Engineering and Science**, v. 54, p. 2958-2964, 2014.
- [75] IACOVITA, C.; STIUFIUC, R.; RADU, T.; FLOREA, A.; STIUFIUC, G., DUTU, A., MICAN, S., TETEAN, R., LUCACIU, C.M. Polyethylene glycol-mediated synthesis of cubic iron oxide nanoparticles with high heating power. **Nanoscale research letters**, v. 10, n. 1, p. 391, 2015.
- [76] MOTHÉ, C. G.; DE MIRANDA, I. C. Characterization of sugarcane and coconut fibers by thermal analysis and FTIR. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, n. 2, p. 661, 2009.
- [77] Agostini, D., Constantino, C., Job, A. Thermal degradation of both latex and latex cast films forming membranes: combined TG/FTIR investigation. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 91, n. 3, p. 703-707, 2008.
- [78] DALL'ANTONIA, A. C.; MARTINS, M. A.; MORENO, R.; MATTOSO, L. H.; GONÇALVES, P. S.; JOB, A. E. Caracterização mecânica e térmica da borracha natural formulada e vulcanizada dos clones: GT 1, IAN 873, PB 235 e RRIM 600. **Polímeros**, v. 19, p. 63-71, 2009.
- [79] Nallasamy, P., Mohan, S. Vibrational spectra of cis-1, 4-polyisoprene. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 29, n. 1, p. 17-26, 2004.
- [80] ŠEBENIK, U.; ZUPANČIČ-VALANT, A.; KRAJNC, M. Investigation of rubber–rubber blends miscibility. **Polymer Engineering & Science**, v. 46, n. 11, p. 1649-1659, 2006.
- [81] ON, N.g Kui et al. Thermal and mechanical behavior of natural rubber latex-silica aerogel film. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 124, n. 4, p. 3108-3116, 2012
- [82] CAMPANELLA, L.; TOMASSETTI, M.; TOMELLINI, R. Thermoanalysis of ancient, fresh and waterlogged woods. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 37, p. 1923-1932, 1991.
- [83] TOMCZAK, F.; SATYANARAYANA, K. G.; SYDENSTRICKER, T. H. D. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil: Part III–Morphology and properties of Brazilian curauá fibers. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, n. 10, p. 2227-2236, 2007.
- [84] THOMAS, S.; GROHENS, Y.; JYOTISHKUMAR, P. (Ed.). Characterization of polymer blends: miscibility, morphology and interfaces. **John Wiley & Sons**, 2014.
- [85] W. Fischer and Nickolaus. Manual do PFI - Testing and Research Institute for Footwear Production, Pirmasens: **Ed. PFI**, 1987, 190p.