

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS - POSMAT

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**APLICAÇÃO DE BIOMASSA DA PALMEIRA DO AÇAÍ (*EUTERPE
OLERACEA MART.*) COMO CARGA DE REFORÇO PARA COMPÓSITOS DE
BORRACHA**



PRESIDENTE PRUDENTE
2024

SAMARA DA SILVA ARAÚJO

**APLICAÇÃO DE BIOMASSA DA PALMEIRA DO AÇAÍ (*EUTERPE
OLERACEA MART.*) COMO CARGA DE REFORÇO PARA COMPÓSITOS DE
BORRACHA**

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 em Materiais Poliméricos, Híbridos e Nano-Estruturados; área de concentração em Ciência dos Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Renivaldo José dos Santos.

PRESIDENTE PRUDENTE
2024

A663a Araújo, Samara da Silva
Aplicação de biomassa da palmeira do açaí (*Euterpe oleracea* mart.)
como carga de reforço para compósitos de borracha / Samara da Silva
Araújo. -- Presidente Prudente, 2024
100 p. : il., tabs., fotos, mapas

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp),
Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente
Orientador: Renivaldo José dos Santos

1. Açaí. 2. Biocompósito. 3. Lorenz-Park. 4. Mooney-Rivlin. 5.
Sustentabilidade. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de
Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Impacto Potencial desta Pesquisa

Este trabalho tem como objetivo potencial desenvolver o conhecimento científico por meio de estudos que possam utilizar resíduo lignocelulósico (caroço de açaí), visando a aplicação de um compósito de borracha vulcanizado e a obtenção de benefícios sociais e ambientais. O projeto integra a colaboração entre a iniciativa privada (Fazenda Marajeri-PA), instituição pública de ensino (UNESP), a sociedade e o meio ambiente, com o intuito de atender às expectativas de cada setor envolvido. A empresa busca cumprir as políticas ambientais vigentes e estabelecer uma parceria com a instituição pública de ensino. Por sua vez, a instituição pública de ensino tem como contrapartida o desenvolvimento do projeto científico, a aplicação prática do conhecimento e a qualificação do estudante envolvido, além da oportunidade de interação do estudante com o setor agroindustrial no campo de estudo. Tanto a sociedade quanto o meio ambiente serão beneficiados com a redução da quantidade de resíduos depositados em aterros, a diminuição do impacto ambiental, a melhoria na qualidade de vida e o compartilhamento de soluções sustentáveis. O estudo possibilitou a criação de um compósito formado por borracha natural e resíduo de açaí micronizado, que apresenta potencial aplicação em solados de calçados.

Potential Impact of this Research

This work aims to potentially develop scientific knowledge through studies that can utilize lignocellulosic waste (acai seeds) to apply it in a vulcanized rubber composite and achieve social and environmental benefits. The project integrates collaboration between the private sector (Marajeri Farm-PA), a public educational institution (UNESP), society, and the environment, to meet the expectations of each sector involved. The company seeks to comply with current environmental policies and establish a partnership with the public educational institution. In return, the public educational institution contributes to the development of the scientific project, the practical application of knowledge, and the qualification of the involved student, as well as providing an opportunity for the student to interact with the agro-industrial sector in the field of study. Society and the environment will benefit from reduced waste deposited in landfills, decreased environmental impact, improved quality of life, and the sharing of sustainable solutions. The study has enabled the creation of a composite material composed of natural rubber and micronized acai residue, which has the potential for application in shoe soles.

ATESTADO DE APROVAÇÃO - DEFESA

Atestamos que **SAMARA DA SILVA ARAÚJO**, RA nº: POS210277, RG nº 3995212, expedido pela PC/PA/PA, defendeu, no dia 18/12/2023, a dissertação intitulada "**APLICAÇÃO DE BIOMASSA DA PALMEIRA DO AÇAÍ (EUTERPE OLERACEA MART.) COMO CARGA DE REFORÇO PARA COMPÓSITOS DE BORRACHA**", junto ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Curso de Mestrado Acadêmico, tendo sido 'APROVADA'.

Atestamos ainda que a obtenção do título dependerá de homologação pelo Órgão Colegiado competente.

Bauru, 18 de dezembro de 2023



Letícia Lopes Veronez
Supervisora Técnica de Seção
Seção Técnica de Pós-Graduação

Dedico este trabalho aos meus pais, Jesus e Nilva, a meu esposo Walter pelo carinho, compreensão e a paciência que tiveram durante a realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por ter me dado saúde e força para superar as dificuldades.

Aos meus pais Jesus Resplande Araújo e Nilva da Silva Araújo pelo exemplo de dedicação, carinho e apoio, os senhores que por tantas vezes cuidaram de mim com muito amor.

Ao meu esposo Walter Traummüller Kawall por me dar forças para continuar caminhando entendendo a necessidade de minha ausência.

A meus irmãos Rodrigo da Silva Araújo e Suzane da Silva Araújo que sempre acreditaram em mim fortalecendo minha fé e renovando minhas forças.

Ao meu orientador Prof. Dr. Renivaldo José dos Santos, pela paciência, compreensão, carinho, amizade e empenho dedicado à elaboração deste trabalho.

Ao engenheiro químico Carlos Toshiyuki Hiranobe por todo apoio prestado na formulação dos compósitos, a generosidade, o comprometimento, a dedicação e a parceria. A você dedico toda minha gratidão.

Aos Professores da banca por terem aceitado o convite para comporem a banca.

A todos os professores do programa POSMAT.

*“Bendita seja a crise que te faz
crescer, a queda que te faz olhar
para o céu, o problema que te
faz buscar a Deus.”
(São Pio de Pietrelcina)*

➤ **Artigo publicado em revista como primeira autora durante a execução desta dissertação:**

- Materials Research – “*Acai Residue as an Ecologic Filler to Reinforcement of Natural Rubber Biocomposites*” – **Samara da Silva Araújo**, Gleyson Tadeu de Almeida Santos, Gabrieli Roefero Tolosa, Carlos Toshiyuki Hiranobe, Eduardo Roque Budemberg, Flávio Camargo Cabrera, Michael Jones da Silva, Leonardo Lataro Paim, Aldo Eloizo Job, e Renivaldo José dos Santos (2023). DOI: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2022-0505>.

➤ **Artigo publicado em revista como coautora durante a execução desta dissertação:**

- Materials Research – “*Evaluation of the properties of natural rubber bio composite and guava residue (Psidium guajava L.) as sustainable application*” – Carlos T. Alex R. da Silva, Marco A. G. Cruz, João C. S. Canhada, **Samara da S. Araújo**, José A. Rocha, Harison F. dos Santos, Gabriel D. Ribeiro, Gabrieli R. Tolosa, Gleyson T. A. Santos, Eduardo R. Budemberg, Cláudia G. de Azevedo e Renivaldo J. dos Santos (2023). DOI: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2022-0515>.

➤ **Trabalhos apresentados em Congressos durante a execução desta dissertação:**

- 24º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECiMat) – “*Aplicação do resíduo de açaí como carga ecologicamente correta para produção de biocompósito com borracha natural*” – **Samara S. Araújo**, Gleyson T. A. Santos, Gabrieli R. Tolosa, Carlos T. Hiranobe, Eduardo R. Budemberg, Flávio C. Cabrera, Michael J. da Silva, Leonardo L. Paim, Aldo E. Job, Giovanni B. Torres e Renivaldo J. dos Santos (2022).
- 17º Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol) – “*Examining the Dispersion of Acai Residue as a Filler in Natural Rubber Matrix Using Rheometry, Sem-EDX, and Tensile Strength in the Production of Eco-friendly Biocomposite*” – **Samara S. Araújo**, Gleysson T. A. Santos, Gabrieli R. Tolosa, Eduardo R. Budemberg, Aldo E. Job, Carlos T. Hiranobe, Flávio C. Cabrera, Leonardo L. Paim and Renivaldo J. Santos (2023).

➤ **Trabalhos apresentados em Congressos como colaboradora durante a execução desta dissertação:**

- 17º Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol) – “*Rheological Characterization and Study of Mechanical and Thermal Properties of Natural Rubber and Polybutadiene Blends with addition of Polyurethane Residue*” – Carlos T. Hiranobe, Marco A. G. Cruz, **Samara S. Araújo**, Diego S. Melo, Eduardo R. Budenberg († in memoriam), Flávio C. Cabrera, Leonardo L. Paim and Renivaldo J. dos Santos (2023).

➤ **Premiações:**

O Trabalho intitulado: “*EXAMINING THE DISPERSION OF ACAI RESIDUE AS A FILLER IN NATURAL RUBBER MATRIX USING RHEOMETRY, SEM-EDX AND TENSILE STRENGTH IN THE PRODUCTION OF ECO-FRIENDLY BIOCOMPOSITE*” foi premiado no 17 ° CBPol na categoria mestrado.

Araújo, S. S. **Aplicação de biomassa da palmeira do açaí (*Euterpe oleracea* mart.) como carga de reforço para compósitos de borracha**. 2024. 100 páginas. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) UNESP Campus de Rosana, Departamento de Engenharia, Rosana, 2024.

RESUMO

A biodiversidade presente nos recursos vegetais representa fontes renováveis que podem ser utilizadas como componentes sustentáveis. A utilização de resíduos vegetais, como elemento de carga, em compósitos poliméricos está em conformidade com as diretrizes da política de gerenciamento de resíduos sólidos e contribui para o desenvolvimento sustentável da agroindústria. Neste estudo, foram produzidos compósitos de borracha natural contendo resíduos do fruto do açaí em diferentes proporções: 0, 10, 20, 30, 40 e 50 phr (porcentagem em relação à borracha total). Os compostos foram homogeneizados em um misturador aberto de cilindros e caracterizados por meio de ensaios reométricos, morfológicos, mecânicos e térmicos. A adição de cargas resultou em uma redução significativa no tempo de vulcanização do processo. As análises térmicas e a espectroscopia no infravermelho indicaram estabilidade e ausência de alterações, respectivamente. A avaliação das interações matriz/carga pelo método de Lorenz-Parks demonstrou uma forte interação entre a borracha natural e o resíduo do açaí. Esse novo biocompósito apresenta potencial para substituir os compósitos não ecológicos de forma econômica e sustentável.

Palavras-chave: Açaí, biocompósitos, Lorenz-Parks, Mooney-Rivlin, sustentabilidade.

Araújo, S. S. **Application of açai palm (*Euterpe oleracea mart.*) biomass as reinforcement filler for rubber composites.** 2024. 100 pages. Dissertation (Master of Science in Materials Science and Technology) UNESP of Rosana, Engineering Department, Rosana, 2024.

ABSTRACT

The biodiversity present in plant resources represents renewable sources that can be used as sustainable components. The utilization of plant residues, as filler materials, in polymeric composites is in line with the guidelines of solid waste management policies and contributes to the sustainable development of the agro-industry. This study produced natural rubber composites incorporating residues from the acai fruit at different proportions: 0, 10, 20, 30, 40, and 50 phr (per hundred rubber). The compounds were homogenized using an open-cylinder mixer and characterized through rheometric, morphological, mechanical, and thermal tests. The addition of fillers resulted in a significant reduction in the vulcanization process time. Thermal analysis and infrared spectroscopy demonstrated stability and absence of alterations, respectively. The evaluation of matrix/filler interactions using the Lorenz-Parks method showed strong interaction between natural rubber and açai residue. This novel biocomposite presents the potential to replace non-ecological composites economically and sustainably.

Keywords: Acai, biocomposites, Lorenz-Parks, Mooney-Rivlin, sustainability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Açaizeiro com frutos do açaí.	25
Figura 2 - Estrutura química do poli (cis-1,4-isopreno).	27
Figura 3 - Extração do látex da seringueira <i>Hevea brasiliensis</i>	29
Figura 4 - Curva de tensão x deformação para BN vulcanizado e não vulcanizado a uma deformação de 600%.	37
Figura 5 - Tipos de ligações formadas entre enxofre e as cadeias da borracha.	40
Figura 6 - (a) fardos de borracha natural do tipo crepe claro brasileiro e (b) amostra do crepe claro brasileiro.	43
Figura 7 - (a) caroço de açaí, (b) caroço de açaí triturado e (c) resíduo de açaí micronizado a 30 mesh.	44
Figura 8 - (a) misturador aberto de rolos da marca Makintec e (b) incorporação dos reagentes no misturador.	47
Figura 9 - (a) reômetro da marca Teâmometro e (b) termoprensa hidráulica da marca MasterMac.	48
Figura 10 - Curva reométrica típica de compostos de borracha.	50
Figura 11 - Abrasímetro utilizado nos ensaios de resistência à abrasão.	55
Figura 12 - Modelo gravata tipo A para ensaios de tensão x deformação.	56
Figura 13 - Corpo de prova tipo A utilizada no ensaio de resistência à tração.	56
Figura 14 - Plotagem de $\sigma/(\lambda - \lambda^{-2})$ versus λ^{-1} dos compósitos BN/Açaí com (a) 0 phr, (b) 10 phr, (c) 20 phr, (d) 30 phr, (e) 40 phr e (f) 50 phr.	61
Figura 15 - Imagens de (a) Caroço do açaí, (b) Açaí micronizado, imagens MEV de (c) Açaí micronizado com ampliação de 100x, (d) Açaí micronizado com ampliação de 2500x, (e) Superfície BN/Açaí 0 phr, (f) Fratura BN/Açaí 0 phr, (g) Superfície BN/Açaí 10 phr, (h) Fratura BN/Açaí 10 phr, (i) Superfície BN/Açaí 20 phr, (j) Fratura BN/Açaí 20 phr, (k) Superfície	

BN/Açaí 30 phr, (l) Fratura BN/Açaí 30 phr, (m) Superfície BN/Açaí 40 phr, (n) Fratura BN/Açaí 40 phr, (o) Superfície BN/Açaí 50 phr e (p) Fratura BN/Açaí 50 phr.....	66
Figura 16 - (a1) imagem MEV do açaí micronizado, (a2) EDX do açaí micronizado, (b1) imagem MEV do compósito de BN/Açaí sem carga, (b2) EDX do compósito BN/Açaí sem carga, (c1) imagem MEV do compósito de BN/Açaí 30 phr e (c2) EDX do compósito de BN/Açaí 30 phr.....	68
Figura 17 - Espectros de FTIR do resíduo de açaí micronizado e dos compósitos de BN/Açaí.	72
Figura 18 - Valores de dureza dos compósitos na escala Shore A.....	74
Figura 19 – Perda por abrasão dos compósitos.....	75
Figura 20 - Curva de tensão vs. deformação dos compósitos BN/Açaí.....	76
Figura 21 – Curvas de fluxo de calor versus temperatura do açaí micronizado e dos compósitos BN/Açaí.....	79
Figura 22 – Curvas do módulo de armazenamento (E') versus temperatura dos compósitos de BN/Açaí.....	80
Figura 23 – Curvas de $\tan\delta$ versus temperatura dos compósitos de BN/Açaí.	81
Figura 24 - Curvas de perda de massa versus temperatura do açaí micronizado in natura e desidratado.	82
Figura 25 - Curvas da derivada da perda de massa versus temperatura do açaí micronizado in natura e desidratado.	83
Figura 26 - Curvas de perda de massa versus temperatura dos compósitos de BN/Açaí.	84
Figura 27 – Curvas da derivada da perda de massa versus temperatura dos compósitos de BN/Açaí.....	84
Figura 28 - Variação de Q_f/Q_g vs e^{-z} dos compósitos BN com fibras de açaí e goma como referência.....	85

Figura 29 - Efeito da carga de enchimento em Q_f/Q_g de compósitos BN com fibras de açaí e goma como referência.	86
--	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Energia de ligação das estruturas químicas.....	38
Tabela 2 - Principais características fornecidas pelos sistemas de vulcanização.	39
Tabela 3 - Especificações da borracha natural (Crepe Claro Brasileiro).	44
Tabela 4 - Propriedades físicas e químicas dos reagentes.	45
Tabela 5 - Formulação utilizada na preparação dos compostos.....	46
Tabela 6 - Parâmetros reométricos dos compósitos BN/Açaí.	59
Tabela 7 - Densidade de ligações cruzadas calculada pela equação de Flory-Rehner.	61
Tabela 8 - Densidade de ligações cruzadas pelo método de Mooney-Rivlin.....	64
Tabela 9 - Composição química do resíduo de açaí por FRX.	69
Tabela 10 - Composição química elementar por análise orgânica elementar.	70
Tabela 11 - Atribuição do número de ondas do açaí micronizado e compósitos de BN/Açaí.	73
Tabela 12 - Resultados dos ensaios de resistência à tração na ruptura dos compósitos de BN/Açaí.....	77
Tabela 13 - Resultados dos ensaios de resistência à tração na ruptura com as amostras envelhecidas e não envelhecidas dos compósitos de BN/Açaí.	77
Tabela 14 – Normas Técnicas e Métodos de teste de calçados em compósitos vulcanizados.	87

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas.

ASTM - Sociedade Americana de Testes e Materiais (*American Society for Testing and Materials*).

BN - Borracha Natural.

C – Carbono.

DIN - Instituto Alemão para Normatização (*Deutsches Institut für Normung*).

DMA - Análise dinâmico-mecânica (*Dynamic-mechanical analysis*).

DSC - Calorimetria diferencial de varredura (*Diferencial Scanning calorimetry*).

E' - Módulo de armazenamento.

E'' – Módulo de perda.

FTIR - Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (*Spectrometer Fourier Transform Infrared*).

ISO - Organização Internacional para Padronização (*International Organization for Standardization*).

KEBS - Escritório de Padrões do Quênia (*Kenya Bureau of Standards*).

MBT – Mercaptobenzotiazol.

MBTS - Dissulfeto de dibenzotiazol.

M_H - Torque máximo medido no reômetro.

M_L - Torque mínimo medido no reômetro.

PHR - Partes por 100 partes de borracha (*per hundred of rubber*).

S – Enxofre.

SIR – Padrão de borracha Indonésio (Standard Indonesia Rubber).

SMR – Padrão de borracha Malaio (Standard Malaysia Rubber).

SSLR – Padrão de borracha da Sri-Lanka (Standard Sri-Lanka Rubber).

STR – Padrão de borracha Tailandês (Standard Thailand Rubber).

t₉₀ - Tempo necessário para que o torque atinja 90% do torque máximo.

T_g - Temperatura de transição vítrea.

TGA – Análise Termogravimétrico.

TMTD - Dissulfeto de tetrametiluram.

TSR – Especificação técnica da borracha (Technically Specified Rubber).

ts₁ - tempo, em minutos, necessário para aumentar o torque mínimo M_L em uma unidade de torque.

Tan δ - Tangente de delta - relação módulo de perda pelo módulo de armazenamento.

ZnO - Óxido de zinco.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	22
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1 Açaí (<i>Euterpe oleracea</i> Mart.).....	24
2.2 Borracha Natural (BN) - <i>Hevea brasiliensis</i>	26
2.2.1 Extração do Látex de BN	28
2.2.2 Borracha natural do tipo crepe claro brasileiro (CCB)	29
2.3 Compósitos	29
2.4 Processos de cura	31
2.4.1 Aceleradores.....	32
2.4.2 Ativadores	33
2.4.3 Antioxidantes	33
2.4.4 Plastificantes	35
2.4.5 Cargas.....	35
2.5 Sistemas de Vulcanização.....	36
3. OBJETIVOS.....	41
3.1 Objetivo geral	41
3.2 Objetivos específicos	41
4. PROCESSO EXPERIMENTAL	43
4.1 Materiais	43
4.1.1 Borracha Natural	43
4.1.2 Resíduo de Açaí	44
4.1.3 Agentes de Vulcanização	44
4.2 Preparo dos Compostos	45
4.3 Métodos de Caracterização	48
4.3.1 Comportamento Reológico	48
4.3.1.1 Reometria	48
4.3.2 Análise Morfológica e Estrutural	50
4.3.2.1 Densidade de Ligações Cruzadas utilizando a Equação de Flory-Rehner e a Teoria do inchamento no equilíbrio	50
4.3.2.2 Densidade de Ligações Cruzadas utilizando o Método de Mooney Rivlin ...	52

4.3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) acoplado	53
4.3.2.4 Análise da Fluorescência de Raios-X do Açaí Micronizado.....	53
4.3.2.5 Análise Orgânica Elementar (CHNOS) do Açaí Micronizado	54
4.3.2.6 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) no modo ATR.....	54
4.3.3 Comportamento Mecânico	54
4.3.3.1 Dureza Shore A	54
4.3.3.2 Ensaio de Resistência à Abrasão	55
4.3.3.3 Ensaio de Resistência à Tração	56
4.3.3.4 Ensaio de Envelhecimento Acelerado	56
4.3.4 Comportamento Térmico	57
4.3.4.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	57
4.3.4.2 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)	57
4.3.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)	57
4.3.5 Análise das interações entre carga e a matriz polimérica utilizando a Equação de Lorenz-Park.....	58
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
5.1 Comportamento Reológico	59
5.1.1 Reometria	59
5.2 Análise Morfológica e Estrutural.....	60
5.2.1 Densidade de ligações cruzadas por inchamento utilizando a equação de Flory-Rehner	60
5.2.2 Densidade de ligações cruzadas por ensaio de resistência à tração utilizando a equação de Mooney-Rivlin	61
5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios-X de Energia Dispersiva (EDX)	65
5.2.4 Análise da fluorescência de raios-X do açaí micronizado	69
5.2.5 Análise orgânica elementar (CHNOS) do açaí micronizado	70
5.2.6 – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier no modo ATR	70
5.3 Comportamento Mecânico.....	73
5.3.1 Dureza Shore A	73
5.3.2 Resistência à Abrasão	74
5.3.3 Ensaio de Resistência a Tração	75
5.3.4 Ensaio de Envelhecimento Acelerado.....	77
5.4 Comportamento Térmico	78

5.4.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	78
5.4.2 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)	79
5.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA).....	81
5.5 Análise das interações entre o resíduo de açaí e a borracha natural utilizando a Equação de Lorenz-Park.....	85
6. APLICAÇÃO DO COMPÓSITO	87
7. CONCLUSÃO.....	89
8. TRABALHOS FUTUROS	90
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

1. INTRODUÇÃO

O açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) é um dos frutos de extrativismo vegetal mais importante da região amazônica e o consumo da sua polpa tem aumentado cada vez mais no mercado nacional e internacional (1). Em 2020, foram produzidas 220 mil toneladas do fruto de açaí, sendo o Pará o maior produtor do Estado brasileiro (2). Porém apenas 20% do fruto é aproveitado na forma de polpa pelas indústrias alimentícias (3), farmacêuticas (1), biomédicas (4), e de cosméticos (5), logo, aproximadamente 176 mil toneladas são resíduos descartados em aterros sanitários pela agroindústria (6).

A semente do açaí sem polpa consiste na parte não comestível do fruto que compreendem os extrativos (gorduras, lipídios, resinas, esteroides, taninos, terpenos, terpenóides, compostos fenólicos e flavonóide) e por três blocos de construção a hemicelulose, celulose e lignina (4). A biomassa lignocelulósica é uma alternativa promissora, sustentável e econômica como matéria-prima na indústria cimentícia (5), de conversões energéticas (4) e em compósitos ecológicos (3). O desenvolvimento de novos materiais compósitos à base de fibras naturais está em ascensão como materiais de construção sustentáveis na maioria dos países em desenvolvimento (7). Sua aplicação visa fortalecer a microestrutura do material, aumentando a resistência à tração, ao calor e a interação entre carga/matriz, reduzindo os efeitos da fissuração e da degradação da matriz (8).

Recentemente foram realizadas pesquisas utilizando fibras lignocelulósica da biomassa do resíduo de açaí. Tavares et al. (9), investigaram o efeito do tratamento térmico em autoclave nas propriedades químicas, físicas e morfológicas de fibras lignocelulósicas de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.), e o comportamento desta fibra tratada em compósitos de matriz de polipropileno (PP) com polipropileno-enxerto-anidrido maleico (PPgMA) como agente de acoplamento. De Oliveira et al. (6), avaliou as alterações na aparência visual, densidade,

estrutura química, morfologia, absorção de água, porosidade e propriedades térmicas e mecânicas em poliuretano à base de mamona reforçado com resíduo de açaí (5–20% em peso). Barbosa et al. (2), avaliou o desempenho do resíduo de açaí como reforço em painéis aglomerados e confeccionou os painéis considerando dois fatores: granulometria e diferentes frações de resina. De Lima et al. (1), analisaram o potencial da biomassa residual do açaí em aplicações biotecnológicas, como processos de fermentação e produção de açúcares fermentáveis (manose) para fins alimentícias e farmacêuticas, para isso caracterizaram as amostras em diferentes estados de maturação. Azevedo et al. (5), investigaram o efeito da incorporação de fibras de açaí moídas (in natura e tratadas quimicamente com NaOH e HCl) em substituição de 5-10% em peso de cimento Portland na reologia, hidratação e microestrutura de pastas. Martins et al. (3), utilizou fibras de açaí para obter compósitos com borracha natural de diferentes tipos de clones. Como podemos observar, existem muitos trabalhos na literatura que utilizam o resíduo de açaí como cargas em compostos poliméricos, porém não há muitos trabalhos que utilizam esse tipo resíduo como carga de reforço na matriz de borracha natural.

Neste trabalho, os compósitos de BN/Açaí foram submetidos à várias condições de análises e avaliaram-se as respostas mecânica e o grau de reforço entre a biomassa lignocelulósica e a matriz elastomérica. Para este propósito, utilizou-se a equação de Lorenz-Parks correlacionando com a densidade de ligações cruzadas pelo método de Flory-Rehner para determinar a interação interfacial entre a carga e a matriz, e a comparar com os resultados obtidos pelo método de Mooney-Rivlin, permitindo assim, compreender o comportamento da interação entre as fibras do açaí e a matriz polimérica.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Açaí (*Euterpe oleracea* Mart.)

O açaizeiro (*Euterpe oleracea* Mart.) é uma espécie de palmeira pertencente à família *Arecaceae* L. A sua origem inclui vários países da região tropical amazônica da América Central e do Sul, incluindo Brasil, Equador e Venezuela (10). A planta ocorre por toda a região norte da América do Sul, principalmente na região amazônica, Colômbia, Venezuela, Guianas, Trinidad, Equador, Peru, Brasil e Bolívia. O fruto do açaizeiro é utilizado para produzir um suco conhecido como "vinho de açaí". O fruto do açaí é cultivado por povos indígenas na região amazônica há milhares de anos, mas sua recente introdução em regiões fora de sua origem expandiu rapidamente a demanda global por seu fruto (11). Para atender aos crescentes índices de consumo de açaí, o Brasil tornou-se maior produtor e exportador (12). Quase 95% de todo o açaí consumido no mundo vem do estado do Pará, na região Norte do Brasil (10). Em 2021, o Brasil produziu quase 1,5 milhão de toneladas de açaí, ante 1,48 milhão de toneladas no ano anterior (13). No entanto, apesar da popularidade do açaí, pequenos agricultores no Brasil que sobem em árvores para colher os frutos ficaram de fora dos lucros da popularidade do fruto da moda. A maior parte da oferta mundial de açaí vem da floresta amazônica, e a fruta é encontrada em lojas de bebidas “smoothies” (do inglês, suave) em todo o mundo, com uma tigela custando até US\$ 15 (14).

O fruto do açaí é consumido e colhido diariamente pelos moradores do Brasil. Após a colheita do açaí, moradores da Amazônia vendem a fruta para comerciantes ao longo do rio Amazonas (15). Esses comerciantes então vendem a polpa congelada para representantes do mercado após o processamento do açaí em polpa. O longo processo de colheita resulta em um esgotamento de nutrientes que é sensível ao tempo e pode tornar a fruta imprópria para o transporte para mercados distantes (1). Além disso, os açaizeiros crescem exclusivamente no

bioma amazônico. Portanto, o açaí fresco é inatingível fora do Brasil, e os benefícios da transportabilidade via produção de polpa congelada superam o tempo e a energia envolvidos no processo (16). A maioria dos produtos de açaí é feita extraíndo mecanicamente a polpa para produzir um suco viscoso, mas o açaí também pode ser usado para fazer sorvetes, bebidas energéticas, produtos farmacêuticos e cosméticos (17). Uma vez que a atividade antioxidante do açaí pode ser afetada pelo processamento e armazenamento, é essencial considerar os métodos de preservação utilizados para manter a qualidade e a atividade dos nutrientes bioativos nos produtos de açaí (18). A Figura 1 mostra a imagem do açaizeiro com seus frutos.

Figura 1 – Açaizeiro com frutos do açaí.



Fonte: Fazenda Marajeri, Bom Jesus do Tocantins – PA, (2021).

O açaí, também conhecido como açaí-do-Pará, açaizeiro ou açaí-de-toceira, é uma palmeira nativa da Bacia Amazônica. Algumas características da palmeira do açaí são: a palmeira do açaí tem caules que podem atingir 30 metros de altura e 18 centímetros de diâmetro (19), as árvores amadurecem predominantemente em padrão multicaule e podem atingir até 45 hastes na fase adulta de seu desenvolvimento, na base de cada caule, raízes avermelhadas densas, superficiais e fasciculadas com aerênquima e lenticelas criam uma rede agregada de 30

a 40 centímetros acima do solo (20). As hastes do açaí tendem a ser cilíndricas, aneladas e eretas, com cicatrizes de folhas senescentes, muitas vezes formando nós e entrenós ao longo da haste. As bagas do açaí são esféricas e organizadas em cachos formados por centenas de frutos individuais, cada bago de açaí tem diâmetro de 1,0 a 2,0 centímetros e massa média de 1,5 gramas. O fruto do açaí possui epicarpo roxo escuro externamente, e sua maturidade é determinada por sua coloração externa, sendo que a casca se apresenta preta no pico de maturidade. Internamente, o fruto contém uma semente envolta por uma polpa oleosa (mesocarpo) de 1,0 a 2,0 milímetros de espessura. Tanto o epicarpo como o mesocarpo são comestíveis e têm sabor semelhante ao da framboesa. Embora o caroço do açaí pese apenas entre 0,6 e 2,8 gramas e varie de 0,6 a 2,5 centímetros de diâmetro, ele representa até 85% do volume de um açaí individual (21). O açaí é colhido principalmente nas áreas rurais do Brasil por pequenos agricultores que sobem nas árvores para colher os frutos. No entanto, a palmeira do açaí cresce exclusivamente no bioma amazônico, tornando o açaí fresco inatingível fora do Brasil (22).

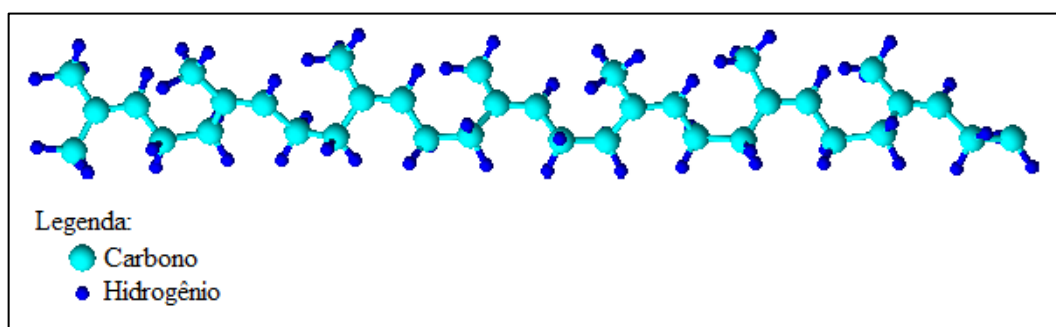
O fruto do açaí é rico em polifenóis, que são os constituintes mais significativos de seu perfil químico (23). Os principais metabólitos secundários dos polifenóis incluem antocianinas (ACNs) e proantocianidinas (PACs), bem como outros flavonoides. Vários ácidos fenólicos (por exemplo, ácido ferúlico, ácido vanílico, ácido siríngico), flavonóides (por exemplo, catequina e quercetina), ligninas e oligômeros de procianidina foram relatados no perfil fitoquímico do açaí. Os carotenóides (terpenóides) predominantes encontrados no açaí são luteína, α -caroteno, 13-cis- β -caroteno e 9-cis- β -caroteno (23,24).

2.2 Borracha Natural (BN) - *Hevea brasiliensis*

A *Hevea brasiliensis*, também conhecida como borracha natural (BN), é composta por aproximadamente 96% de cis-1,4 poliisopreno e 4% de proteínas e lipídeos (25). A cadeia

linear da BN exibe propriedades únicas de cristalização após a deformação devido à sua estrutura altamente regular, o que faz com que cristalize rapidamente após o alongamento, proporcionando alta resistência à tração e resistência ao rasgo, mesmo quando usado em estado puro ou em estado vulcanizado não reforçado (26). Além disso, a BN tem boa resistência à flexão, fadiga e geração de calor, tornando-o útil, por exemplo, em compostos para solados de calçados que são flexionados repetidamente. Sua resistência à abrasão é alta e, devido ao seu alto peso molecular, é resistente e elástico. A estrutura química da borracha natural ou poliisopreno cis-1,4 é ilustrada na Figura 2.

Figura 2 - Estrutura química do poli (cis-1,4-isopreno).



Fonte: Hiranobe, C. T., (2021).

Existem diferentes tipos de borracha natural, incluindo folhas fumadas com nervuras (RSS) feitas de látex de campo coagulado, borrachas tecnicamente especificadas (TSR) e borrachas tecnicamente especificadas que são limpas e granuladas, como o padrão malaio de borracha (SMR), padrão indonésio de borracha (SIR), padrão de borracha tailandês (STR) e padrão de borracha do Sri Lanka (SSLR) (27). O TSR, introduzido pela indústria da borracha na Malásia, é conhecido como padrão malaio de borracha (SMR). A indústria brasileira de borracha também produz borracha, sendo as mais utilizadas a borracha granulada escura brasileira (GEB-1) e o crepe claro brasileiro (CCB) (28).

2.2.1 Extração do Látex de BN

O processo de obtenção do látex das seringueiras é chamado de "tapping", do inglês batidas, que consiste em fazer cortes angulares na casca da árvore usando uma faca especialmente projetada para isso. Os cortes são feitos em um ângulo de 25 a 30 graus, retirando-se fatias finas da casca externa a uma profundidade de cerca de 1 mm do câmbio (29). A batida é feita em intervalos regulares, com a abertura feita de cima para baixo. A produção e as propriedades do látex são afetadas por vários fatores, como idade da árvore, fertilidade e umidade do solo, condições climáticas, frequência de extração, altura do painel, periodicidade da extração e habilidade do extrator (30). Uma seringueira pode ser explorada economicamente por cerca de 20 a 25 anos, após o que sua produtividade diminui, mas a madeira pode ser aproveitada pela indústria madeireira.

O processo de extração ou fluxo contínuo de látex geralmente é interrompido após 2 a 3 horas para evitar a coagulação prematura do látex devido à presença de proteínas e carboidratos que podem ser influenciados por atividades bacterianas. Para evitar a coagulação prematura, anticoagulantes como amônia, formalina e sulfato de sódio são adicionados em pequenas quantidades ao látex (30). O uso de sulfato neutro de hidroxilamina em combinação com amônia é recomendado como anticoagulante, especialmente se o látex for usado para a produção de borracha de viscosidade constante. No processamento de folhas de látex defumado ou crepe transparente, o anticoagulante preferido é o sulfato de sódio (31). O fluido leitoso da seringueira, conhecido como látex fresco, é neutro e tixotrópico, o que significa que sua viscosidade e densidade podem variar com o tempo e a temperatura. A densidade do látex é de cerca de $0,98 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. O hidrocarboneto da borracha, denominado cis-1,4 poliisopreno, encontra-se em suspensão coloidal em água, formando agregados moleculares de 0,5 a 1,0 μm de diâmetro. O látex também contém proteínas e substâncias nitrogenadas, como carboidratos, lipídios, sais minerais, carotenóides, resinas e enzimas (32).

Figura 3 - Extração do látex da seringueira *Hevea brasiliensis*.



Fonte: Revista Dinheiro Rural, 2023 (33).

2.2.2 Borracha natural do tipo crepe claro brasileiro (CCB)

O crepe claro brasileiro é uma variedade de borracha natural produzida no Brasil, que possui as seguintes propriedades: cor clara e uniforme; baixo teor de impurezas; alta pureza; baixa sujidade; alto PRI (Índice de Taxa de Polimerização); seca em baixa temperatura; crepada e prensada em fardos de 25 quilos. O crepe claro brasileiro é um tipo de borracha natural utilizado em diversas aplicações industriais, como na fabricação de solados de calçados, pneus, adesivos, peças automotivas, entre outros. O crepe claro brasileiro é um dos tipos de borracha produzidos no Brasil, juntamente com o látex centrifugado, folha fumada brasileira (FFB), folha clara brasileira (FCB) e granulado claro brasileiro (GCB) (34).

2.3 Compósitos

Materiais compósitos são materiais formados pela união de dois ou mais materiais diferentes, com o objetivo de obter um produto com propriedades superiores aos dos materiais individuais (35). Esses materiais são heterogêneos e multifásicos, compostos por duas ou mais

fases físicas distintas, em que pelo menos uma delas apresenta característica filamentosa. A matriz é o material que confere a estrutura do compósito, enquanto o material de proteção é responsável por realçar algumas de suas propriedades desejadas (36). As propriedades dos materiais compostos variam devido a diversos fatores, como a presença de bolhas na resina ou mais adesão da resina em relação às fibras. As principais propriedades avaliadas para os materiais compósitos são a resistência à tração das fibras, assim como o limite de resistência à fadiga. Os materiais compósitos são utilizados em diversas aplicações, como na indústria aeroespacial, automotiva, naval, de construção civil, entre outras (37). Alguns exemplos de materiais de matriz para compósitos são: polímeros, cerâmicas e metais. Os materiais de matriz possuem características fundamentais que devem ser consideradas, como: a matriz é o material que confere a estrutura do compósito; a matriz deve ser compatível com o material de reforço; a matriz deve ter boa adesão com o material de reforço; a matriz deve ter propriedades mecânicas feitas para a aplicação desejada; a matriz deve ter boa resistência química e térmica; a matriz deve ter baixa densidade para reduzir o peso do compósito; a matriz deve ter boa processabilidade para permitir a fabricação do compósito (38). A escolha do material de matriz depende da aplicação desejada e das propriedades necessárias para o compósito (39). A adesão de carga/matriz é um fator importante a ser considerado, uma vez que definirá a forma como o reforço se comportará quando solicitado na matriz (40). A escolha racional de dois materiais diferentes para uma composição resultante é importante para obter as melhores combinações de materiais em um composto (41,42). Os materiais compósitos com matriz de borracha são compostos por uma matriz de borracha natural ou sintética e um material de reforço, que pode ser uma fibra ou partícula (43). Algumas características dos materiais compostos com matriz de borracha incluem: alta resistência e elasticidade; boa adesão entre a matriz de borracha e reforço de material; boa resistência química e térmica; baixa densidade; boa processabilidade.

Os materiais compostos com matriz de borracha são utilizados em diversas aplicações, como na fabricação de pneus, correias transportadoras, mangueiras, entre outros produtos (44).

2.4 Processos de cura

O processo de cura da borracha natural com enxofre é um processo químico que tem como objetivo aumentar a resistência e a durabilidade da borracha. Esse processo é conhecido como vulcanização e envolve a adição de enxofre à borracha natural, seguida de aquecimento a uma temperatura elevada. O processo de cura da borracha natural com enxofre pode ser dividido em várias etapas (45,46):

- * Mistura: a borracha natural é misturada com enxofre e outros aditivos, como aceleradores e ativadores, para formar um composto homogêneo.

- * Pré-aquecimento: o composto de borracha e enxofre é pré-aquecido a uma temperatura baixa para facilitar a dispersão dos aditivos.

- * Vulcanização: o composto é aquecido a uma temperatura elevada, geralmente entre 140°C e 180°C, por um período determinado, que pode variar de alguns minutos a várias horas, dependendo da espessura da peça e do tipo de borracha. Durante a vulcanização, ocorrem reações químicas na borracha, que levam à formação de ligações cruzadas entre as cadeias da borracha, aumentando a resistência e a resiliência da borracha.

- * Resfriamento: Após a vulcanização, a borracha é resfriada para interromper as reações químicas e evitar a deformação da peça. A vulcanização da borracha natural com enxofre é um processo importante para a obtenção de propriedades desejáveis, como resistência mecânica, elasticidade, durabilidade e estabilidade térmica (47,48,49).

2.4.1 Aceleradores

Os aceleradores são substâncias químicas que aceleram a reação de vulcanização da borracha, reduzindo o tempo necessário para a vulcanização e melhorando as propriedades da borracha. Os aceleradores mais usados na vulcanização da borracha são (50,51,52):

* Aceleradores de tiazóis: São os aceleradores mais comuns na vulcanização da borracha. Eles são divididos em dois grupos: aceleradores primários, como o MBT (2-mercaptobenzotiazol), e aceleradores secundários, como o MBTS (2,2'-dibenzotiazol dissulfeto). Os aceleradores de tiazóis são eficazes em baixas temperaturas e são utilizados em uma ampla variedade de aplicações.

* Aceleradores de tiuramas: São aceleradores de vulcanização de borracha que contém o grupo funcional tiurama. Eles são divididos em dois grupos: aceleradores primários, como o TMTD (tetrametiltiuram dissulfeto), aceleradores secundários, como o TMTM (tetrametiltiuram monossulfeto). Os aceleradores de tiuramas são eficazes em altas temperaturas e são utilizados em aplicações que requerem alta resistência térmica.

* Aceleradores de ditiocarbamatos: São aceleradores de vulcanização de borracha que contêm o grupo funcional ditiocarbamato. Eles são divididos em dois grupos: aceleradores primários, como o ZDBC (carbamoditiocianato de zinco), e aceleradores secundários, como o ZDEC (etilenditiocarbamato de zinco). Os aceleradores de ditiocarbamatos são eficazes em baixas temperaturas e são utilizados em aplicações que requerem alta resistência à abrasão.

A escolha do acelerador depende da aplicação desejada e das propriedades necessárias para a borracha. A quantidade de acelerador adicionado à borracha na vulcanização varia entre 0,5% e 5%, dependendo do que se deseja. É importante lembrar que a escolha do

acelerador e a quantidade adicionada podem afetar as propriedades da borracha vulcanizada, como a resistência à tração, à resistência, à abrasão, entre outras.

2.4.2 Ativadores

Os ativadores são substâncias químicas que melhoram a eficiência dos aceleradores na reação de vulcanização da borracha. Eles são adicionados em pequenas quantidades para melhorar a adesão entre a borracha e o agente de cura. Alguns exemplos de ativadores utilizados na vulcanização da borracha são (53,54,55,56,57):

- * Óxido de zinco: é o ativador mais comum na vulcanização da borracha. Ele melhora a adesão entre a borracha e o agente de cura, aumentando a eficiência da vulcanização.

- * Ácido esteárico: é um ativador utilizado na vulcanização da borracha que melhora a adesão entre a borracha e o agente de cura, aumentando a eficiência da vulcanização.

- * Resinas: As resinas são ativadores usados na vulcanização de borrachas sintéticas. Elas melhoram a adesão entre a borracha e o agente de cura, aumentando a eficiência da vulcanização.

A escolha do ativador depende da aplicação desejada e das propriedades desejadas para a borracha. A quantidade de ativador adicionado à borracha na vulcanização é geralmente menor do que a quantidade de agente de cura e acelerador. É importante lembrar que a escolha do ativador e a quantidade adicionada podem afetar as propriedades da borracha vulcanizada, como a resistência à tração, à resistência ao rasgo, resistência à abrasão, entre outras.

2.4.3 Antioxidantes

Os antioxidantes são substâncias químicas que protegem a borracha contra intempéries causadas pelo envelhecimento e pela exposição a agentes externos, como o

oxigênio e o ozônio. Eles são adicionados em pequenas quantidades para melhorar a estabilidade da borracha e prolongar sua vida útil. Alguns exemplos de antioxidantes utilizados na vulcanização da borracha são:

* Substâncias fenólicas são antioxidantes que contêm o grupo funcional fenol (58). O antioxidante fenol é utilizado no composto de borracha vulcanizada com o propósito de desempenhar a função de antioxidante, ou seja, de proteger o material contra a degradação causada pela ação de agentes oxidantes, como o oxigênio e o calor. A presença do antioxidante fenol no composto de borracha vulcanizada ajuda a prolongar a vida útil do material, prevenindo o envelhecimento precoce e a deterioração das propriedades físicas e mecânicas da borracha. Ele atua inibindo as reações de oxidação que ocorrem na superfície da borracha, evitando a formação de radicais livres e reduzindo a degradação causada por processos de oxidação. Dessa forma, o antioxidante fenol desempenha um papel crucial na preservação das propriedades e na estabilidade do composto de borracha vulcanizada ao longo do tempo.

* Antioxidantes amina são os que contêm o grupo funcional amina (59). Ele age como um “scavenger” (do inglês, capturador) de radicais livres, impedindo a ocorrência de reações de oxidação que podem levar à degradação do material. Além disso, o antioxidante amina pode melhorar a resistência à fadiga e a estabilidade térmica da borracha vulcanizada.

É importante lembrar que a escolha do antioxidante e a quantidade adicionada podem afetar as propriedades da borracha vulcanizada, como a resistência à tração, à resistência, à abrasão, entre outras (60). A quantidade de antioxidante adicionado à borracha na vulcanização é geralmente menor do que a quantidade de agente de cura e acelerador adicionado (61).

2.4.4 Plastificantes

Os óleos plastificantes são amplamente utilizados na aditivação de borrachas para melhorar a processabilidade, reduzir os custos e melhorar as propriedades da borracha. Os tipos mais comuns de óleos plastificantes usados na aditivação de borrachas são:

- * Óleo mineral (62): plastificante comum na aditivação de borrachas. Ele é derivado do petróleo e é utilizado em uma ampla variedade de aplicações;

- * Óleo de soja (63): que é um óleo plastificante utilizado em aplicações que oferecem baixa toxicidade e é uma alternativa mais sustentável ao óleo mineral;

- * Óleo de parafina (64): que é um plastificante derivado do petróleo e é usado em aplicações que apresentam alta estabilidade térmica e é comumente usados em borrachas butílicas e EPDM;

- * Óleo de naftaleno (65): que é um óleo plastificante derivado do alcatrão de casca. Ele é usado em aplicações que suportam alta resistência à abrasão e é comumente usados em borrachas nitrílicas.

A quantidade de óleo plastificante adicionada à borracha varia de acordo com a aplicação e conforme as propriedades desejadas (66).

2.4.5 Cargas

Existem diversos tipos de cargas de reforço utilizadas na aditivação de borrachas, sendo as mais comuns:

* Cargas minerais (67) são cargas de reforço que contêm minerais, como o carbonato de cálcio, a sílica e o talco. Elas são utilizadas para melhorar a resistência e a resistência à abrasão da borracha,

* Fibras (68) são cargas de reforço que contêm fibras, como fibra de vidro e fibra de carbono. Elas são utilizadas para melhorar a resistência à tração e à flexibilidade da borracha;

* Negro de carbono (69) é uma carga de reforço que contém carbono;

* Sílica (70) é uma substância inorgânica que é adicionada à borracha para melhorar suas propriedades mecânicas e térmicas. Ela pode aumentar a resistência à abrasão, rigidez e tenacidade do material.

As cargas de reforço podem ser classificadas em cargas reforçantes e cargas não reforçantes. As cargas reforçantes são aquelas que melhoram as propriedades mecânicas da borracha, enquanto as cargas não reforçantes são aquelas que não melhoram as propriedades mecânicas da borracha e são utilizadas apenas para reduzir o custo do composto (71). A escolha da carga de reforço depende da aplicação desejada e das propriedades necessárias para a borracha. A quantidade de carga de reforço aplicada à borracha varia de acordo com a aplicação e conforme as propriedades desejadas.

2.5 Sistemas de Vulcanização

A formação das ligações cruzadas por enxofre é considerada relativamente de fácil obtenção e fornece artefatos de borracha com excelentes propriedades elásticas, tais como resistência à flexão, ao rasgo e módulo dinâmico (72). Na Figura 4, é possível observar uma curva típica de tensão x deformação da BN vulcanizada e não vulcanizada, na qual é evidenciada uma melhora significativa nas propriedades elásticas adquiridas com a vulcanização.

Figura 4 - Curva de tensão x deformação para BN vulcanizado e não vulcanizado a uma deformação de 600%.



Fonte: Callister, 2020 (73).

A formulação básica de borracha contém, geralmente, uma quantidade de enxofre entre 1,0 e 3,0 phr em combinação com quantidades menores de aceleradores para aumentar a eficiência da cura. Esse sistema convencional de cura é adequado para a maioria das aplicações, mas resulta em ligações cruzadas contendo de 3 a 8 átomos de enxofre, deixando a ligação S-S como um elo fraco no produto vulcanizado. Essa ligação é suscetível a quebras sob exposição ao calor ou estresse. A fim de melhorar a resistência térmica das ligações por enxofre, o principal método é reduzir a quantidade de enxofre e aumentar a quantidade de acelerador na formulação (72,74).

A comparação das estruturas químicas e suas energias de ligação é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 - Energia de ligação das estruturas químicas.

Tipo de Ligação Química	Estrutura Química	Energia de Ligação (kJ.mol ⁻¹)
Polissulfídico	-C-S _x -C- (x ≥ 3)	< 270
Dissulfídico	-C-S-S-C-	270
Monossulfídico	-C-S-C-	285
Carbono-Carbono	-C-C-	350
Carbono-Carbono	-C=C-	620

Fonte: Princi, 2019 (72).

Ao longo dos anos, três sistemas de vulcanização foram desenvolvidos e são classificados, com base no nível de enxofre e na razão acelerador/enxofre, como (72 75):

* Sistemas eficientes: são aqueles em que baixo nível de enxofre e alto nível de acelerador são empregados em vulcanizados, nos quais aquecimento extremamente elevado e resistência à reversão são requeridos (76).

* Sistema convencional: a dosagem de enxofre é alta e o nível de acelerador é baixo. Este sistema promove melhora na flexibilidade e nas propriedades mecânicas, mas piora a resistência térmica e à reversão (77).

* Sistema semieficiente: para melhores níveis de propriedades mecânica e dinâmica dos vulcanizados e valores intermediários de flexibilidade, reversão e propriedades dinâmicas, os sistemas chamados semieficientes, com nível intermediário de enxofre e acelerador, são empregados (74).

Esses sistemas diferem no tipo de ligação cruzada que irão formar, o que afeta significativamente as propriedades do vulcanizado. Além do tipo de borracha utilizada, o tipo e a densidade de ligações cruzadas influenciam significativamente nas propriedades mecânicas

dos vulcanizados (78,79). A Tabela 2 resume os níveis de enxofre e acelerador, as estruturas e propriedades fornecidas pelos três sistemas.

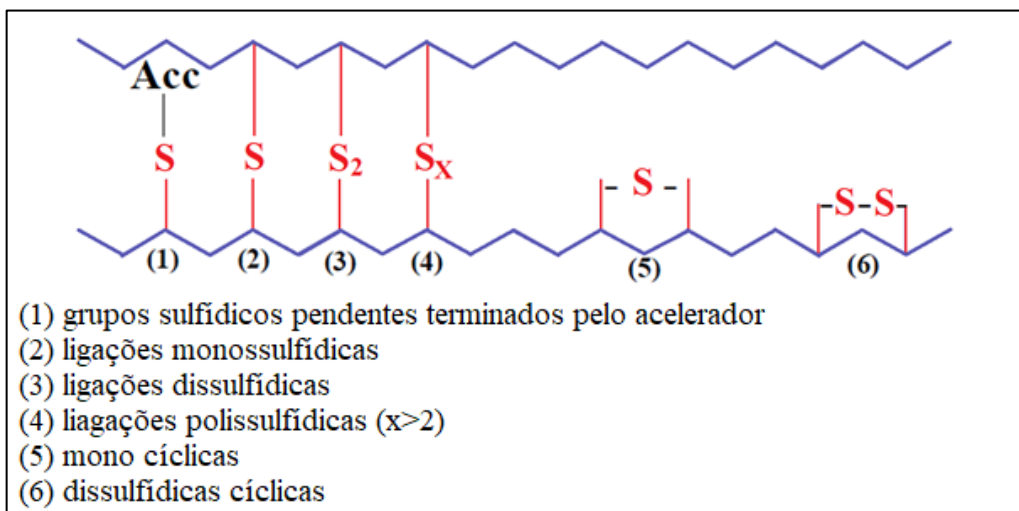
Tabela 2 - Principais características fornecidas pelos sistemas de vulcanização.

CARACTERÍSTICAS	SISTEMAS DE VULCANIZAÇÃO		
	Convencional	Semieficiente	Eficiente
Enxofre (phr)	2,0 – 3,5	1,0 – 1,7	0,4 – 0,8
Acelerador (phr)	1,2 – 0,4	2,4 – 1,2	5,0 – 2,0
Razão acelerador/enxofre	0,1 – 0,6	0,7 – 2,5	2,5 - 12
Ligação poli e dissulfídicas (%)	95	50	20
Ligação monossulfídicas (%)	5	50	80
Sulfeto cíclico (%)	Alta	Média	Baixa
Resistência à reversão	Baixa	Média	Alta
Resistência ao envelhecimento térmico	Baixa	Média	Alta
Resistência à fadiga	Alta	Média	Baixa
Resistência ao rasgamento	Alta	Média	Baixa
Compressão	Alta	Média	Baixa

Fonte: Arvind, 2018 (78).

As ligações cruzadas do tipo monossulfídicas, por exemplo, são conhecidas como sendo incapazes de troca, rearranjo ou ruptura para aliviar a tensão mecânica sem quebra da cadeia principal (80). Ligações polissulfídicas, por outro lado, são capazes de rearranjar-se sob tensão através de quebra ou rearranjo, o que é, em parte, associado a alta resistência mecânica (81). Ligações curtas, mono e dissulfídicas, contêm ligações de enxofre termicamente fortes, o que está associado a superior estabilidade térmica e oxidativa (82). A Figura 5 ilustra os tipos de ligações formadas.

Figura 5- Tipos de ligações formadas entre enxofre e as cadeias da borracha.



Fonte: Santos, 2014 (83).

Em geral, vulcanizados com sistema eficiente e com sistema convencional contém predominantemente ligações mono e dissulfídicas, e ligações polissulfídicas, respectivamente (78). Além disso, sistemas convencionais normalmente apresentam maior densidade de ligações cruzadas que sistemas eficientes (79).

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é desenvolver um compósito polimérico, fazendo uso do resíduo de açaí em matriz de borracha natural, visando uma aplicação viável do compósito com propriedades aprimoradas, além de garantir um direcionamento seguro e ecologicamente correto.

3.2 Objetivos específicos

- Determinar a proporção ideal de resíduo de açaí na formulação do compósito de borracha, buscando otimizar suas propriedades;
- Investigar os processos de reologia dos compósitos, analisando os parâmetros reométricos, como: torque mínimo e máximo, tempo de pré-cura e tempo ótimo de cura;
- Avaliar as densidades de ligações cruzadas por inchamento em solvente orgânico, bem como o reforço proporcionado pela interação entre a matriz de borracha e a carga de resíduo de açaí;
- Caracterizar as propriedades mecânicas dos compósitos por meio de ensaios mecânicos, incluindo análise da tensão *versus* deformação, resistência à abrasão e dureza, a fim de verificar a viabilidade de uso em diferentes aplicações;
- Investigar o comportamento térmico dos compósitos utilizando técnicas como DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial), DMA (Análise Dinâmico-Mecânica) e TGA (Análise Termogravimétrica), para compreender suas propriedades térmicas e potenciais aplicações em condições de temperatura;
- Estudar a morfologia dos compósitos, bem como a interação e a interface entre os constituintes, por meio de técnicas de análise como FTIR (Espectroscopia de

Infravermelho por Transformada de Fourier) e MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura), a fim de compreender a estrutura e a distribuição das fases no material.

4. PROCESSO EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados na preparação dos compósitos de borracha natural/resíduo de açaí e os métodos utilizados para a caracterização.

4.1 Materiais

4.1.1 Borracha Natural

A borracha natural utilizada neste trabalho foi do tipo crepe claro brasileiro, pois fornece ao composto vulcanizado boas propriedades mecânicas e térmicas, além de ser apropriada para trabalhar com incorporações de materiais em misturador aberto. O fardo de borracha natural do tipo crepe claro brasileiro (CCB) foi fornecido pela DLP Indústria e Comércio de Borrachas e Artefatos Ltda-ME. A Figura 6 mostra a imagem da borracha natural.

Figura 6 - (a) fardos de borracha natural do tipo crepe claro brasileiro e (b) amostra do crepe claro brasileiro.



Fonte: Autoria Própria, 2021.

A Tabela 3 fornece as especificações da BN utilizada no preparo dos compósitos:

Tabela 3 - Especificações da borracha natural (Crepe Claro Brasileiro).

Lote	Teor de materiais voláteis (%)	Teor de nitrogênio (%)	Teor de extrato de acetona (%)	Teor de sujidade (%)	Teor de cinzas (%)	Plasticidade inicial Wallace (Pol.)
01.036/19	0,13	0,20	2,50	0,02	0,13	15,10

Fonte: DLP Indústria e Comércio de Borrachas e Artefatos Ltda-ME, 2020.

4.1.2 Resíduo de Açaí

O açaí foi coletado na Fazenda Marajeri, localizada na região amazônica (Pará, Brasil). Os caroços de açaí foram expostos ao sol durante o período de 12 horas para secagem do excesso de umidade. Em seguida, foram micronizadas no moinho de facas, peneiradas até a granulometria de 30 mesh e colocadas em estufa à 104 °C por 24 h.

Figura 7 - (a) caroço de açaí, (b) caroço de açaí triturado e (c) resíduo de açaí micronizado a 30 mesh.



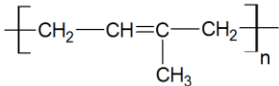
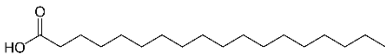
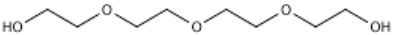
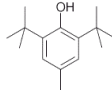
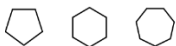
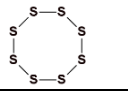
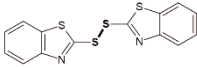
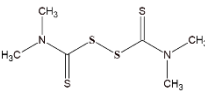
Fonte: Autoria Própria, 2021.

4.1.3 Agentes de Vulcanização

Os materiais utilizados no processo de vulcanização dos compostos foram adquiridos comercialmente e utilizados sem previa purificação. Todos os materiais, como

enxofre, óxido de zinco e ácido esteárico possuíam grau de pureza próximo a 99%. Na Tabela 4, são mostrados os nomes dos compostos, massas molares, densidades específicas e as fórmulas químicas estruturais.

Tabela 4 - Propriedades físicas e químicas dos reagentes.

Compostos Químicos	Massa molar (g·mol ⁻¹)	Densidade específica (g·cm ⁻³)	Estrutura química
Borracha natural cis-1,4-poli-isopreno	(68) _n	0,92 a 0,96	
Óxido de zinco	81,41	5,57	Zn=O
Ácido esteárico	284,48	0,94	
Polietileno glicol PEG 4000	3500 a 4000	1,2	
Antioxidante Vulkanox BHT	220,35	1,05	
Óleo mineral Naftênico	300 a 400	0,84 a 0,89	
Resíduo de Açaí	---	---	---
Enxofre	256,52	2,07	
Dissulfeto de benzotiazol MBTS	332,47	1,53	
Dissulfeto de tetrametiltiuram TMTD	240,43	1,42	

Fonte: Hiranobe, C.T. e Araújo, S. S., 2023.

4.2 Preparo dos Compostos

Os compostos foram preparados em um misturador aberto de rolos com uma razão de fricção de 1:1,25, conforme estabelecido pela norma ASTM D3182-21a (84). As proporções utilizadas foram 0, 10, 20, 30, 40 e 50 partes por cem partes de borracha (phr). Embora tenham sido realizadas tentativas de formulações com 60, 70 e 80 phr de resíduo de açaí, a incorporação dessa carga na matriz de borracha revelou-se desafiadora. Nos ensaios de resistência mecânica,

os resultados não foram satisfatórios devido à formação de aglomerações das cargas e às interações fracas do tipo carga-carga.

Assim, na primeira etapa foram adicionados ao misturador a borracha natural, os ativadores da reação (óxido de zinco e ácido esteárico), plastificantes (PEG 4000 e óleo naftênico), antioxidante (vulcanox) e o resíduo de açaí micronizado como carga. Após a homogeneização da mistura a massa foi deixada em repouso por 24 h à temperatura ambiente de 23 °C. Na segunda etapa, a massa foi levada, novamente, ao misturador para serem adicionados o agente de reticulação (enxofre) e os aceleradores de vulcanização (MBTS e TMTD). Após a homogeneização da mistura a massa foi deixada em repouso por 4 h à temperatura ambiente. A Tabela 5 apresenta a formulação utilizada no preparo dos compósitos.

Tabela 5 - Formulação utilizada na preparação dos compostos.

Fases do Processo	Componentes	Quantidades dos componentes em phr*					
		BN/A ₀	BN/A ₁₀	BN/A ₂₀	BN/A ₃₀	BN/A ₄₀	BN/A ₅₀
1ª Etapa Ativação	BN (CCB)	100	100	100	100	100	100
	Óxido de zinco	5	5	5	5	5	5
	Ácido esteárico	2	2	2	2	2	2
	PEG 4000	0	2	2	2	2	2
	Vulcanox	0	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
	Óleo naftênico	0	10	10	10	10	10
	Resíduo de açaí	0	10	20	30	40	50
2ª Etapa Aceleração	Enxofre	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
	MBTS	1	1	1	1	1	1
	TMTD	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

*phr (per hundred rubber); BN/A (compósito de borracha natural e açaí).

A Figura 8 mostra a imagem do misturador aberto de rolos e a mistura dos reagentes sendo processadas no misturador para homogeneização e posterior vulcanização dos compósitos.

Figura 8 - (a) misturador aberto de rolos da marca Makintec e (b) incorporação dos reagentes no misturador.



Fonte: Autoria Própria, 2021.

Finalizada as etapas, o compósito passou pelos ensaios reométricos utilizando a norma técnica ASTM D2084-19a (85) para a determinação do tempo ótimo de vulcanização (t_{90}), torque máximo (M_H) e torque mínimo (M_L). E com os resultados dos parâmetros reométricos, os compostos, foram termo prensados. A moldagem dos compostos foi realizada por compressão em prensa hidráulica na temperatura de 150 °C e sob alta pressão de 3 MPa para confecção de corpos de provas. A Figura 9 mostra os equipamentos de reometria e prensa utilizadas neste trabalho.

Figura 9 - (a) reômetro da marca Teâmetro e (b) termoprensa hidráulica da marca MasterMac.



Fonte: Autoria Própria, 2021.

4.3 Métodos de Caracterização

Os métodos de caracterização dos compósitos foram realizados por meio do comportamento reológico, análise morfológico e estrutural, comportamento mecânico e comportamento térmico.

4.3.1 Comportamento Reológico

Neste item serão apresentadas as condições dos ensaios de reometria e a obtenção dos parâmetros reométricos.

4.3.1.1 Reometria

Este ensaio é utilizado para determinar as características de vulcanização dos compostos de borracha e pode ser empregada no processo de controle de qualidade, na pesquisa e desenvolvimento de novos compostos (86). A partir desta técnica, são obtidas informações

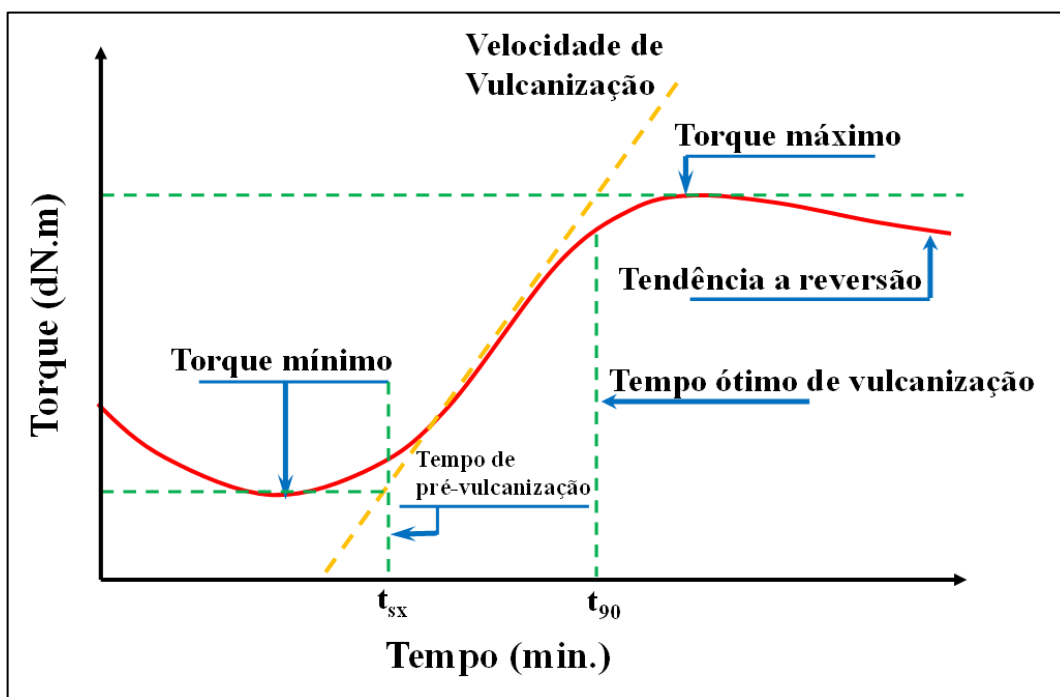
como tempo ótimo de vulcanização (t_{90}), tempo de pré-vulcanização (t_{s1}), torques máximo e mínimo (M_H e M_L) aplicados em cada amostra (87).

As análises reométricas foram realizadas num reômetro da marca Team Equipamentos do Laboratório de Tecnologia da Borracha da UNESP em Presidente Prudente-SP. Os ensaios foram realizados de acordo com a norma ASTM D2084-19a (85). Os compostos vulcanizados com enxofre foram submetidos aos ensaios reológicos em temperatura de 150 °C e arco de 1° e suas propriedades viscoelásticas foram analisadas (88).

A Figura 10 apresenta a curva reométrica típica, destacando os torques máximo e mínimo, a tendência a reversão, os tempos de pré-vulcanização (t_{s1}) e ótimo (t_{90}). O tempo de pré-vulcanização também pode ser denominado como scorch time e o t_{90} representa o tempo em que 90% das ligações cruzadas se formaram, este tempo, é utilizado no processo de vulcanização para interromper a transferência de calor a fim de evitar a degradação do material vulcanizado (89).

Com os parâmetros reométricos mensurados, os compostos de BN foram submetidos ao processo de termo prensagem, utilizando a prensa Mastermac-modelo Vulcan 400/20-1, com pressão máxima de 3 MPa e auxílio de um molde de aço 1010/1020 (150 x 150 x 2 mm).

Figura 10 - Curva reométrica típica de compostos de borracha.



Fonte: Caetano, 2023 (90).

4.3.2 Análise Morfológica e Estrutural

O estudo da morfologia e da estrutura é muito importante no que diz respeito ao entendimento da formação molecular dos compósitos. Neste item serão apresentadas as técnicas de densidade de ligações cruzadas utilizando a metodologia de Flory-Rehner e de Mooney-Rivlin, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) com EDX acoplado e a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier no modo atenuado (FTIR-ATR).

4.3.2.1 Densidade de Ligações Cruzadas utilizando a Equação de Flory-Rehner e a Teoria do inchamento no equilíbrio

Nesta técnica, quando um elastômero vulcanizado é imerso em solvente adequado, ou seja, que tenha tamanho e forma molecular compatíveis, e ainda, que mantenha a integridade do composto, as moléculas de solvente penetram na rede e incham a amostra. Após um certo tempo, um estado de equilíbrio é estabelecido, pois as forças da rede e as pressões osmóticas se

equilibram. O grau de intumescimento depende da afinidade do solvente com o composto de borracha e da densidade da reticulação (91).

As densidades de ligações cruzadas foram estimadas pela técnica do inchamento no equilíbrio em solvente orgânico, utilizando a Equação (1) desenvolvida por Flory-Rehner (92). Nesta técnica, as amostras foram pesadas até uma massa de aproximadamente $0,25 \pm 0,05$ g e imersas no tolueno em ambiente escuro por 5 dias até atingir o equilíbrio. As amostras foram então removidas, secas para remover o excesso de solvente e pesadas. Em seguida, as amostras foram colocadas na estufa a uma temperatura de $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 horas e pesadas. Os valores utilizados para o volume molar do tolueno (V_0) e para o parâmetro de interação Flory-Huggins ($\chi_{Toluol,BN}$) para borracha natural/toluol foram $106,2\text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ e $0,38$ (93,94,95), respectivamente.

$$\nu = \frac{-(\ln(1 - V_B) + V_B + \chi(V_B)^2)}{(\rho_B)(V_0)(V_B^{\frac{1}{3}} - \frac{V_B}{2})} \quad (1)$$

Onde:

ν : densidade de ligações cruzadas (mol cm^{-3})

χ : parâmetro de interação polímero-solvente (ou parâmetro de Flory);

ρ_B : densidade da borracha;

V_0 : volume molar do solvente;

V_B : fração de volume de borracha da forma inchada, determinada a partir do aumento de peso pelo inchamento.

A determinação da densidade de cada compósito ou densidade específica, foi obtida por meio da densidade relativa, observadas as normas ASTM D297-21 (96) e ASTM D792-20 (97), que considera a massa da amostra no ar e em líquido de densidade conhecida. O álcool etílico de densidade de $0,79\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, foi utilizado como líquido de densidade conhecida. As densidades específicas determinadas na Equação (2) foram aplicadas na Equação (1), para o cálculo das densidades de ligações cruzadas.

$$\rho = \frac{\rho_L * m_A}{m_A - m_B} \quad (2)$$

Onde:

ρ = densidade da amostra (g cm^{-3});

ρ_L = densidade do etanol na temperatura de análise (g cm^{-3});

m_A = massa da amostra sem fio no ar (g);

m_B = massa da amostra sem fio no líquido (g).

4.3.2.2 Densidade de Ligações Cruzadas utilizando o Método de Mooney Rivlin

As densidades de ligações cruzadas também foram estimadas pelo método de Mooney-Rivlin (98) que tem sido amplamente utilizada (99103) para correlacionar o comportamento da deformação da rede com as propriedades de reticulação da rede polimérica. Essa teoria foi derivada da energia de deformação elástica nas borrachas ideais. A teoria de Mooney-Rivlin funciona bem nos níveis de tensão baixos a moderados. A expressão geral é mostrada na Equação 3 (104):

$$\sigma = \frac{F}{2A_0(\lambda - \lambda^{-2})} = C_1 + \frac{1}{\lambda} C_2 \quad (3)$$

Onde:

σ = tensão real calculada da curva de tensão x deformação (MPa);

λ = taxa de alongamento;

C_1 = parâmetro relacionado com as estruturas da rede;

C_2 = parâmetro relacionado com as forças intermoleculares.

Os valores dos parâmetros de reticulação C_1 e C_2 , são obtidos traçando-se uma reta por meio do gráfico de $\frac{\sigma}{(\lambda - \lambda^{-2})}$ versus $\frac{1}{\lambda}$, a interceptação da reta no eixo de $\frac{\sigma}{(\lambda - \lambda^{-2})}$ é o coeficiente linear e corresponde ao parâmetro de rede C_1 , já o parâmetro C_2 é obtido correlacionando-o com coeficiente angular (104).

A Equação 4, mostra uma relação entre a densidade de reticulação obtida por meio físico (η) e a constante C_1 , para estimar a densidade de reticulação do vulcanizado (104,105):

$$\eta = \frac{C_1}{RT} \quad (4)$$

Onde:

η = densidade de ligações cruzadas (mol cm^{-3});

R = constante universal dos gases;

T = temperatura absoluta (K).

A Equação 4 de Mooney Rivlin, apresenta limitação para valores de deformação alta, na prática, a equação só pode ser usada para determinar com precisão a densidade de reticulação na faixa de deformação por tensão entre 30 a 150 % ($\lambda^{-1} \approx 0,4$ a $0,7$), sendo a deformação medido na direção uniaxial (104,106,107).

4.3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) acoplado

A morfologia da superfície dos compósitos fraturadas foi investigada em um microscópio eletrônico de varredura da marca Carl Zeiss EVO LS15 a 20 kV. As amostras foram revestidas com uma fina camada de ouro usando um sputter coater Quorum Q 150R ES. Os elementos químicos presentes em um determinado ponto do material foram identificados pelo EDX (energia dispersiva de raios-X).

4.3.2.4 Análise da Fluorescência de Raios-X do Açaí Micronizado

A composição química das amostras foi determinada por meio do ensaio de fluorescência de raios-X realizado no espectrômetro da Panalytical, série Axios, modelo PW 4400/40. A leitura dos resultados foi realizada no software SUPERQ 5.1B, aplicação Om. O ensaio de fluorescência apresenta a composição elementar das amostras de maneira quantitativa e qualitativa, ou seja, são apresentados os elementos que estão presentes nos materiais e suas respectivas quantidades.

4.3.2.5 Análise Orgânica Elementar (CHNOS) do Açaí Micronizado

As composições elementares das amostras foram determinadas a partir das massas de 2 a 3 mg de amostra seca, em triplicata, utilizando o analisador elementar da marca Thermo Scientific, modelo Flash AE 1112. O princípio operacional básico deste equipamento é separar os gases formados na forma de CO₂, N₂, H₂O e H₂SO₃, que são arrastados por gás hélio em uma coluna e detectados por condutividade térmica. Sendo determinado no equipamento os teores de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S), e o oxigênio (O).

4.3.2.6 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) no modo ATR

A espectroscopia FTIR foi realizada utilizando um espectrômetro da marca Bruker Vector 22 no modo ATR (reflexão total atenuada) na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹ com resolução espectral de 4 cm⁻¹ e 32 varreduras.

4.3.3 Comportamento Mecânico

O comportamento mecânico de um material é uma resposta a uma perturbação provocada por uma força externa ou carga. A propriedade mecânica investigada neste trabalho foram: dureza Shore A, resistência à abrasão, resistência à tração sem e com processo de envelhecimento acelerado.

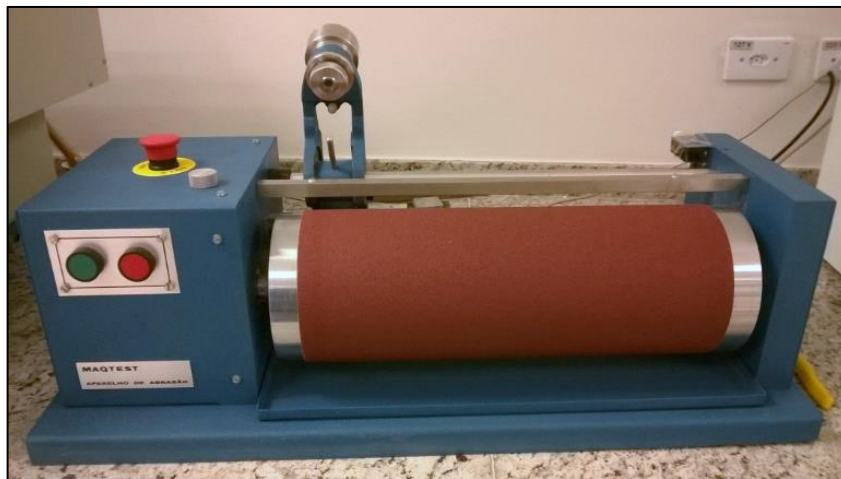
4.3.3.1 Dureza Shore A

A determinação da dureza foi realizada de acordo com a norma ASTM D2240-15 (108) na escala Shore A, utilizando durômetro analógico da marca Digimess, com capacidade de 0 a 100 e graduação 1 Shore A.

4.3.3.2 Ensaio de Resistência à Abrasão

Os ensaios de resistência à abrasão foram realizados em triplicatas, segundo a norma ASTM D5963-04 (109), no abrasímetro da marca Maqtest de rolo de rotação constante com frequência 40 ciclos por minuto. O cilindro tem diâmetro de 150 mm com curso de abrasão de 40 m, o deslocamento lateral do corpo de prova por uma volta do cilindro é de 4,2 mm, e a força aplicada pelo corpo de prova sobre o cilindro é de 5,0 N. A inclinação em relação à vertical do centro do eixo do suporte do corpo de prova é de 3°. A Figura 11 representa o abrasímetro.

Figura 11 - Abrasímetro utilizado nos ensaios de resistência à abrasão.



Fonte: Autoria Própria, 2021.

O corpo de prova é fixado na pinça de diâmetro variável e sujeito a um movimento combinado de rotação do cilindro, translação sobre o cilindro e compressão sobre a lixa. O cálculo do índice de resistência à abrasão foi obtido usando a Equação 5, conforme norma ASTM D 5963-04 (109).

$$PA = \frac{\Delta m \cdot S_0}{\rho \cdot S} \quad (5)$$

Onde:

PA : Perda por abrasão, $\text{mm}^3 / 40 \text{ m}$;

Δm : Perda de massa do compósito, mg ;

S_0 : Índice de ataque teórico da lixa na borracha padrão, $200 \pm 20 \text{ mg}$;

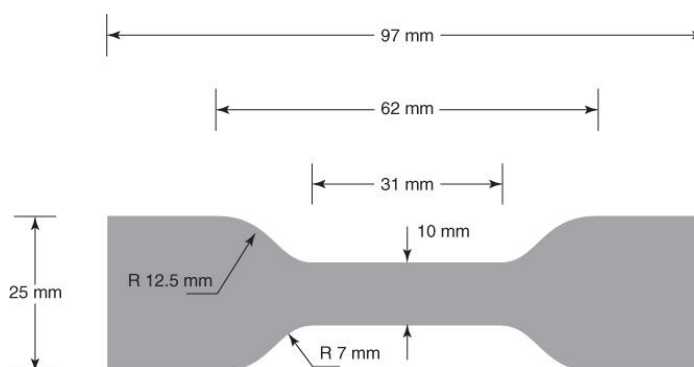
S : Índice de ataque real da lixa na borracha, mg ;

ρ : densidade do compósito, $\text{mg} \cdot \text{mm}^{-3}$.

4.3.3.3 Ensaio de Resistência à Tração

Os ensaios de tensão vs. deformação foram realizados na máquina universal de ensaios da marca Instron/Emic DL2000 a $500 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ com célula de carga de 5 kN e um transdutor de deformação interno, conforme norma ASTM D412-16 (110). Para esses ensaios, utilizou-se quintuplicatas de corpos de provas tipo A (corpos de provas de seção reta e haltere), conforme apresentados na Figura 12.

Figura 12 - Modelo gravata tipo A para ensaios de tensão x deformação.



Fonte: Silva, 2020 (111).

4.3.3.4 Ensaio de Envelhecimento Acelerado

O processo de envelhecimento foi realizado de acordo com a norma ASTM D573-04 (112) em que o corpo de prova é colocado na estufa de ar circulante durante 70 horas sob temperatura de 70 °C. Após o processo de envelhecimento as amostras foram submetidas ao ensaio de resistência à tração e seus resultados foram comparados com os resultados de resistência à tração sem o processo de envelhecimento.

Figura 13 - Corpo de prova tipo A utilizada no ensaio de resistência à tração.



Fonte: Autoria Própria, 2021.

4.3.4 Comportamento Térmico

Os compostos de BN quando expostos a variações de temperaturas por determinado período, podem sofrer alterações nas suas propriedades química e/ou física, comprometendo a integridade do composto, durabilidade e desempenho esperado (113).

Desta forma, para o entendimento do comportamento térmico dos compósitos, foram utilizados os ensaios de DSC, DMA e TGA. A descrição de cada ensaio será apresentada a seguir.

4.3.4.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Os ensaios de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizados num equipamento da marca NETZCH modelo Phoenix. Todos os ensaios foram realizados com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, na faixa de -100 a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de $15\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, a quantidade de massa utilizada para a realização das medidas foi de aproximadamente 10 mg .

4.3.4.2 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

Os ensaios de análise dinâmico mecânica (DMA) foram realizados em um equipamento Netzsch modelo DMTA 242C, em modo de tração com a frequência de 10 Hz , com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e intervalo de temperatura de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, em corpos de prova como dimensões de $10 \times 5 \times 0,25\text{ mm}$ aproximadamente.

4.3.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

Os ensaios de Análise Termogravimétrica (TGA) foram realizados em um equipamento da marca NETZSCH modelo 209, com faixa de temperatura ambiente em torno de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio e

fluxo de $15 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. A quantidade de massa utilizada para a realização das medidas foi de aproximadamente 10 mg.

4.3.5 Análise das interações entre carga e a matriz polimérica utilizando a Equação de Lorenz-Park

A interação entre o resíduo de açaí e a borracha natural foi determinada pelo método desenvolvido por Lorenz-Park (114) e os parâmetros obtidos dos ensaios de inchamento em solvente utilizado a Equação (6) (115):

$$\frac{Q_f}{Q_g} = ae^{-z} + b \quad (6)$$

Onde:

Q = Peso do tolueno absorvido por grama de borracha, os subscritos f e g representam o compósito vulcanizado com carga e goma, respectivamente;

z = Razão da massa do enchimento por unidade de massa de borracha e a e b são as constantes.

O valor de Q é calculado usando a Equação (7):

$$Q = \frac{w_s - w_d}{w_r \times 100 / w_F} \quad (7)$$

Onde:

w_s é o peso do compósito inchado quando atingido o equilíbrio;

w_d é o peso do compósito seco;

w_r é o peso da borracha no compósito seco;

w_F é o peso total da formulação.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Comportamento Reológico

Neste tópico serão discutidos os resultados obtidos da reometria dos compósitos.

5.1.1 Reometria

Este ensaio tem como finalidade determinar os parâmetros reométricos dos compósitos durante o processo de reticulação, tais como: torque mínimo (M_L), torque máximo (M_H), variação de torque (ΔM), tempo de pré-cura (t_{s1}) e tempo ótimo de cura (t_{90}). E seus valores são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros reométricos dos compósitos BN/Açaí.

Compósitos BN/Açaí	M_L (dNm)	M_H (dNm)	$\Delta M = (M_H - M_L)$ (dNm)	t_s (min)	t_{90} (min)
0 phr	$1,40 \pm 0,06$	$20,43 \pm 0,61$	$19,03 \pm 0,62$	$4,98 \pm 0,09$	$7,00 \pm 0,46$
10 phr	$1,53 \pm 0,07$	$24,01 \pm 1,25$	$22,48 \pm 1,28$	$1,81 \pm 0,04$	$2,73 \pm 0,31$
20 phr	$1,95 \pm 0,06$	$26,47 \pm 1,27$	$24,52 \pm 1,28$	$1,74 \pm 0,03$	$2,66 \pm 0,31$
30 phr	$1,98 \pm 0,11$	$29,12 \pm 1,38$	$27,14 \pm 1,34$	$1,67 \pm 0,04$	$2,53 \pm 0,30$
40 phr	$2,03 \pm 0,16$	$31,13 \pm 0,94$	$29,09 \pm 0,87$	$1,65 \pm 0,05$	$2,51 \pm 0,23$
50 phr	$2,37 \pm 0,18$	$34,83 \pm 1,27$	$32,46 \pm 1,11$	$1,64 \pm 0,03$	$2,48 \pm 0,16$

Fonte: Autoria própria, 2021.

A Tabela 6 mostra os valores dos torques mínimos dos compósitos e observa-se que há uma pequena variação gradativa desses valores devido ao aumento da viscosidade que tem a mobilidade da cadeia macromolecular da borracha reduzida com a dispersão das cargas na matriz polimérica. O torque máximo está relacionado com a formação das ligações cruzadas e presença de cargas, nota-se que o M_H também aumentou gradativamente com a adição de cargas. A incorporação de cargas também aumentou a variação do torque que está relacionado a processabilidade do compósito após a formação das ligações cruzadas e as interações com a carga. O t_{s1} e o t_{90} diminuíram consideravelmente em relação ao compósito sem carga, este fato pode estar relacionado com o constituinte do açaí identificados na análise de fluorescência de

raios-X, como: os metais alcalinos que potencializam a ação dos aceleradores (potássio, cálcio e rubídio), zinco que é utilizado como agente de ativação no processo de vulcanização e a presença de ácidos graxos, identificados por Melo et al. (116).

5.2 Análise Morfológica e Estrutural

Neste tópico serão mostrados os resultados dos estudos morfológicos e estruturais dos compósitos obtidos nos ensaios de densidade de ligações cruzadas por inchamento em solvente orgânico utilizando a Equação de Flory-Rehner, densidade de ligações cruzadas por meio dos ensaios de resistência à tração utilizando a Equação de Mooney-Rivlin, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a espectroscopia do infravermelho no modo de refletância total atenuada.

5.2.1 Densidade de ligações cruzadas por inchamento utilizando a equação de Flory-Rehner

As reações de reticulações são importantes para avaliar o desempenho geral da borracha e a análise das densidades de ligações cruzadas fornecem informações relevantes que podem ser usadas para melhorar as propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos (117). A estimativa do cálculo das densidades de ligações cruzadas utilizando solvente orgânico até o inchamento no equilíbrio por meio da equação desenvolvida por Flory-Rehner fornece bons resultados (82). A Tabela 7 apresenta os valores das densidades de ligações cruzadas pela metodologia de Flory-Rehner e observa-se que as densidades de reticulações dos compósitos aumentaram gradativamente com a adição da carga, este resultado confirma a boa interação entre a matriz polimérica e a carga, visto que a esta interação atua como bloqueio para a penetração do solvente na estrutura da cadeia polimérica.

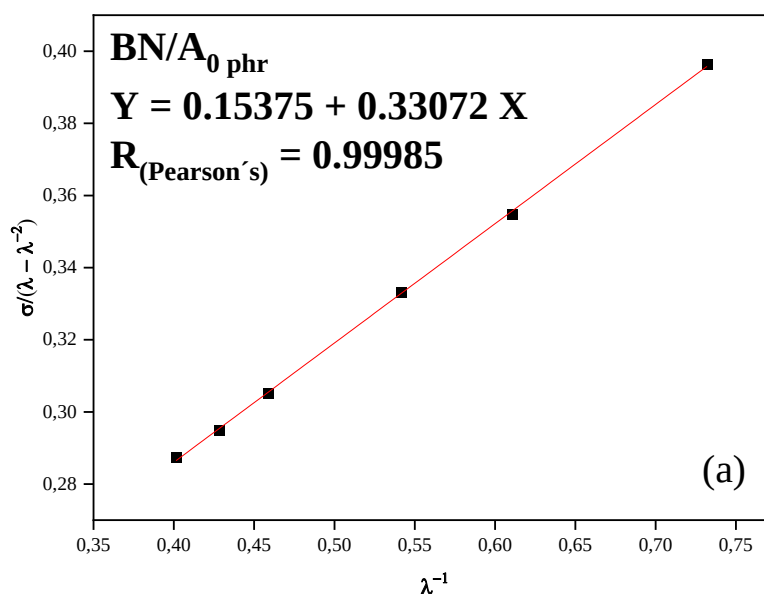
Tabela 7 - Densidade de ligações cruzadas calculada pela equação de Flory-Rehner.

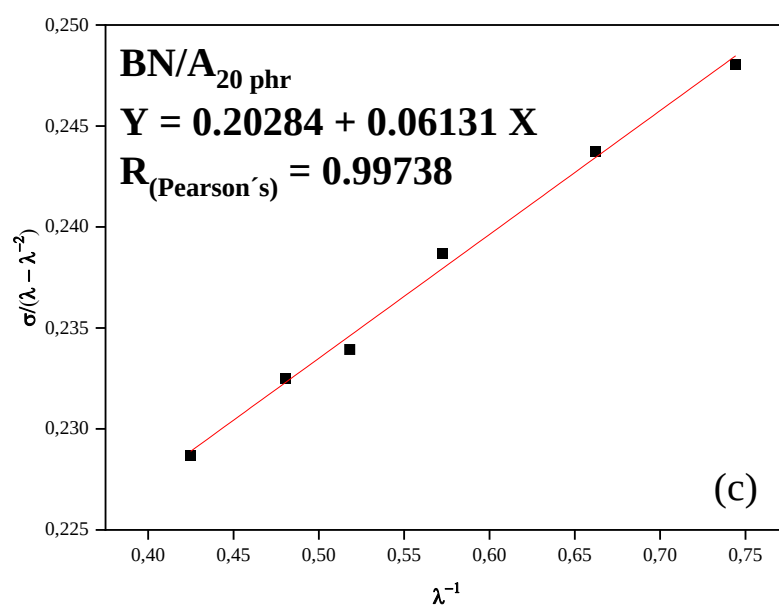
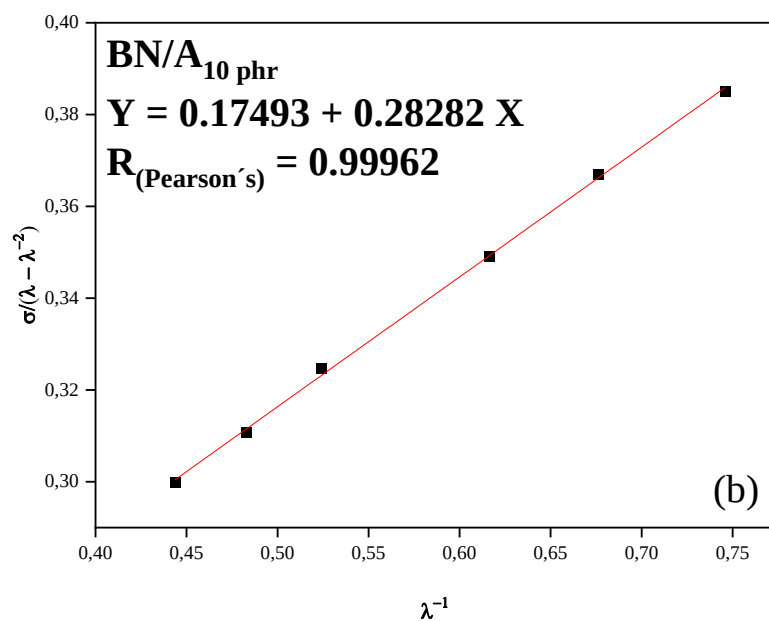
Compósitos BN/Açaí	Flory-Rehner $\nu \times 10^{-4} \text{ (mol cm}^{-3}\text{)}$
0 phr	1,33
10 phr	1,59
20 phr	1,62
30 phr	1,72
40 phr	1,77
50 phr	1,97

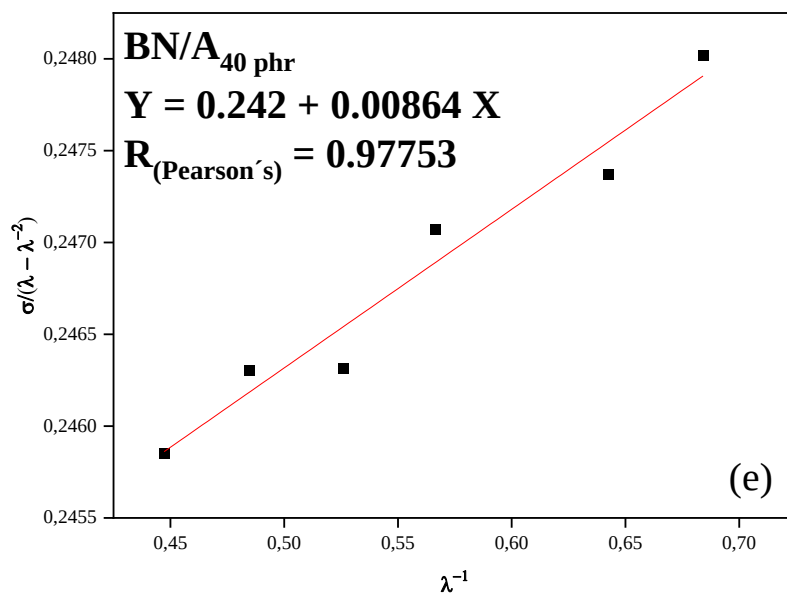
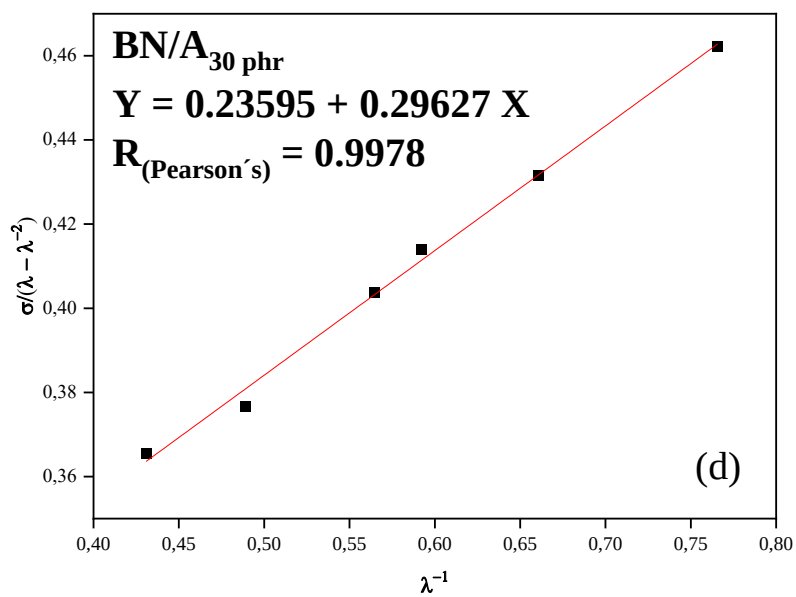
Fonte: Autoria Própria, 2021.

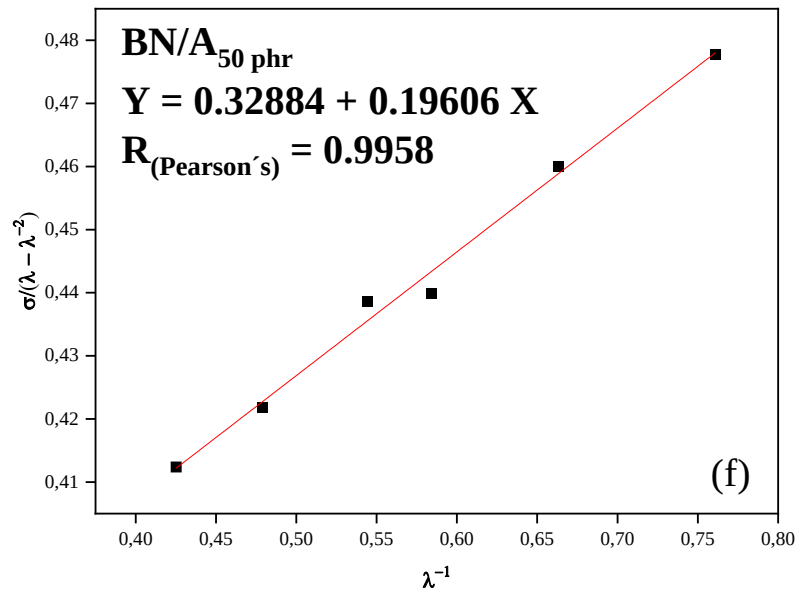
5.2.2 Densidade de ligações cruzadas por ensaio de resistência à tração utilizando a equação de Mooney-Rivlin

A densidade de ligações cruzadas foi determinada pelo método de Mooney-Rivlin utilizando os resultados obtidos nos ensaios de resistência à tração dos compósitos vulcanizados de BN/Açaí. Na Figura 14 foi plotada a curva de regressão linear para estimar os valores das constantes C_1 e C_2 da metodologia de Mooney-Rivlin.

Figura 14 - Plotagem de $\sigma/(\lambda - \lambda^{-2})$ versus λ^{-1} dos compósitos BN/Açaí com (a) 0 phr, (b) 10 phr, (c) 20 phr, (d) 30 phr, (e) 40 phr e (f) 50 phr.







Fonte: Autoria Própria, 2021.

A Tabela 8 mostra os valores das densidades de ligações cruzadas, pode-se observar que os valores da constante C_1 aumenta com o incremento das cargas nos compósitos.

Tabela 8 - Densidade de ligações cruzadas pelo método de Mooney-Rivlin.

Compósitos	Mooney-Rivlin		
	$\eta \times 10^{-4} \text{ (mol cm}^{-3}\text{)}$	C_1	C_2
0 phr	1,24	0,1537	0,3307
10 phr	1,41	0,1749	0,2828
20 phr	1,64	0,2028	0,0613
30 phr	1,90	0,2359	0,2962
40 phr	1,95	0,2420	0,0864
50 phr	2,65	0,3288	0,1961

Fonte: Autoria Própria, 2021.

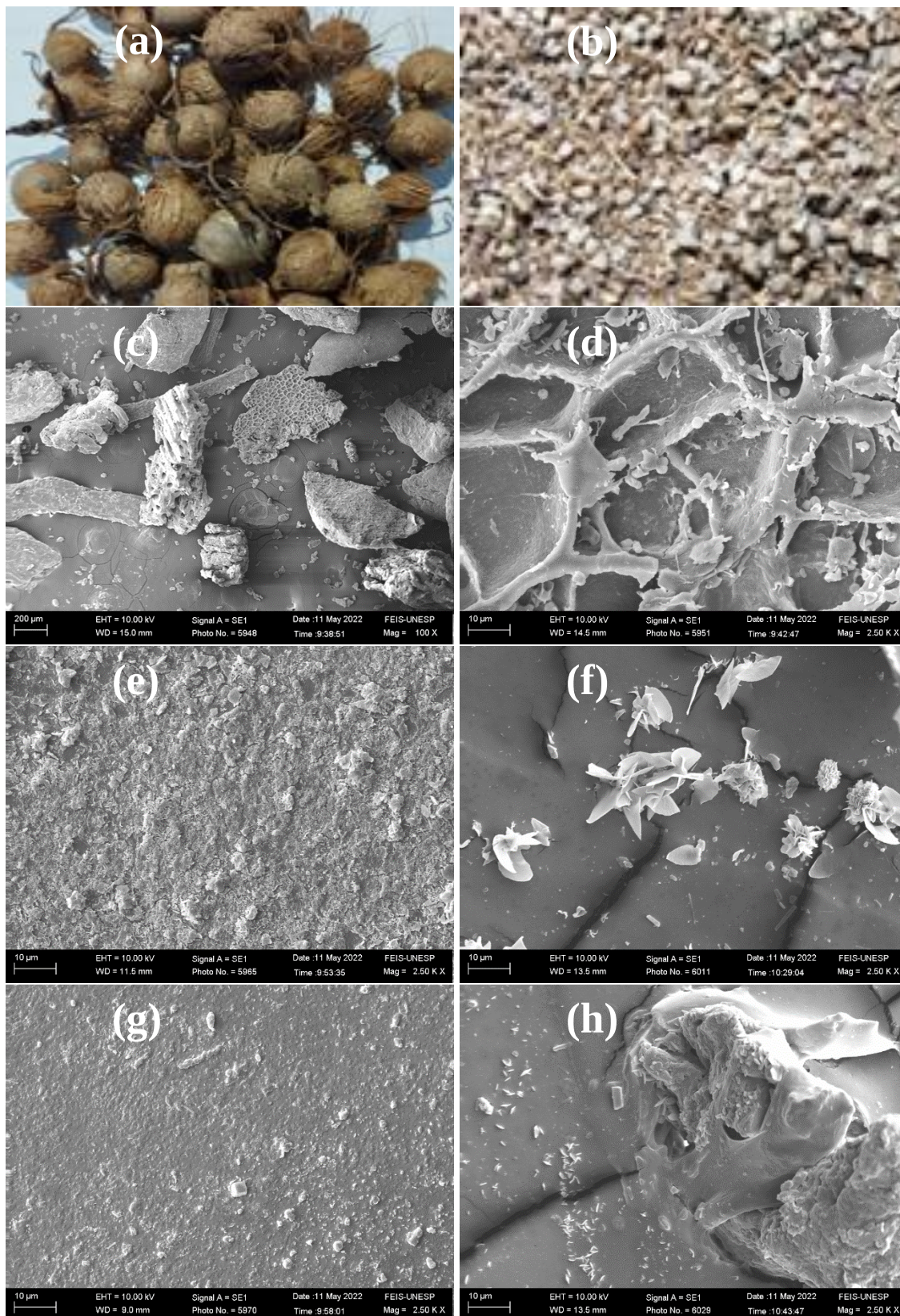
Conforme estudo realizado por Rooj et al. (118), C_1 e C_2 são as constantes relacionadas à estrutura da rede e à flexibilidade das cadeias da rede, respectivamente. O aumento na inclinação das curvas de Mooney-Rivlin é atribuído a uma menor elasticidade das cadeias devido à forte interação entre o polímero e a carga de enchimento, conforme relatado por Schieppa (119) e He (120).

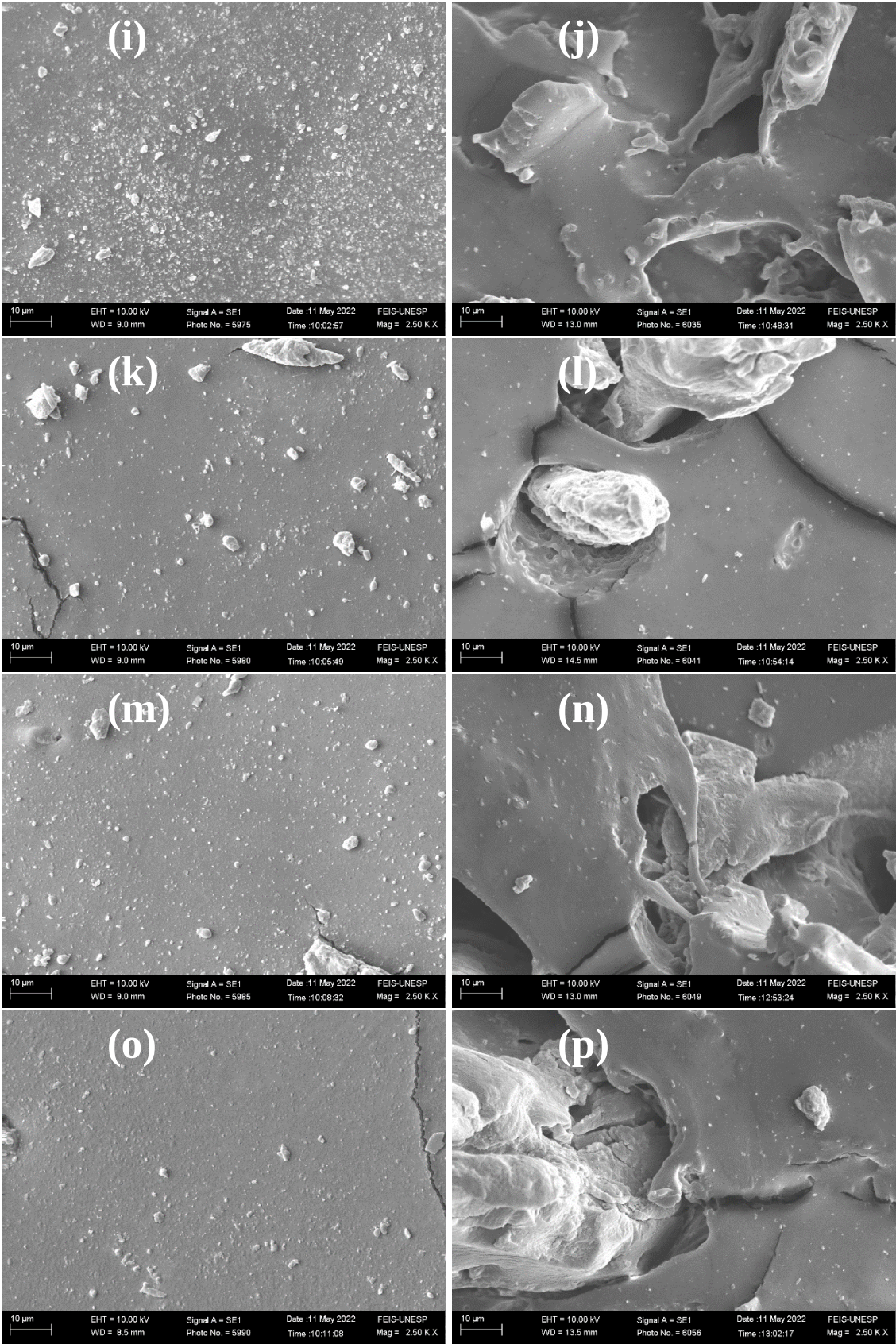
5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios-X de Energia Dispersiva (EDX)

A Figura 15 apresenta fotos e imagens obtidas da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Podemos observar na Figura 15(a) que o caroço do açaí é composto pelas fibras mesocárpicas que é a parte externa do açaí e pelo endocarpo que é a parte interna esbranquiçada da semente. Na Figura 15(b) após o processo de micronização na peneira de 30 mesh observa-se que as amostras são compostas por fibras e partículas granulares. A Figura MEV 15(c) é uma ampliação de 100 vezes das partículas do açaí onde é possível notar, nas superfícies dos grânulos, as porosidades e suas irregularidades geométricas e a Figura 15(d) é uma ampliação de 2500 vezes na qual observa-se a estrutura da superfície lignocelulósica na forma hexagonal e algumas fibras espalhadas pela estrutura.

As Figuras de 15(e) até 15(p) são dos compósitos de BN/Açaí e foram obtidas dos corpos de provas utilizados nos ensaios de resistência à tração. A Figura 15(e) refere-se à superfície rugosa do composto sem carga (amostra de referência) e pode-se observar que à medida em que se incorpora maiores quantidades de cargas (10, 20, 30, 40 e 50 phr) a área superficial se torna mais lisa e homogênea como apresentadas nas respectivas cargas mencionadas das Figuras 15(g), 15(i), 15(k), 15(m) e 15(o). A Figura 15(f) refere-se à área da secção transversal (fratura) do composto sem carga e notamos a presença de trincas e afloramento de reagentes. As Figuras 15(h), 15(j), 15(l), 15(n) e 15(p) das fraturas apresentam cargas encapsuladas pela matriz elastomérica, nota-se boa interação entre matriz e a carga, além disso, a adição de cargas reduziu a propagação das trincas e este fato pode estar relacionado com o grau de reforço que a carga oferece em sinergia a matriz.

Figura 15 - Imagens de (a) Caroço do açaí, (b) Açaí micronizado, imagens MEV de (c) Açaí micronizado com ampliação de 100x, (d) Açaí micronizado com ampliação de 2500x, (e) Superfície BN/Açaí 0 phr, (f) Fratura BN/Açaí 0 phr, (g) Superfície BN/Açaí 10 phr, (h) Fratura BN/Açaí 10 phr, (i) Superfície BN/Açaí 20 phr, (j) Fratura BN/Açaí 20 phr, (k) Superfície BN/Açaí 30 phr, (l) Fratura BN/Açaí 30 phr, (m) Superfície BN/Açaí 40 phr, (n) Fratura BN/Açaí 40 phr, (o) Superfície BN/Açaí 50 phr e (p) Fratura BN/Açaí 50 phr.

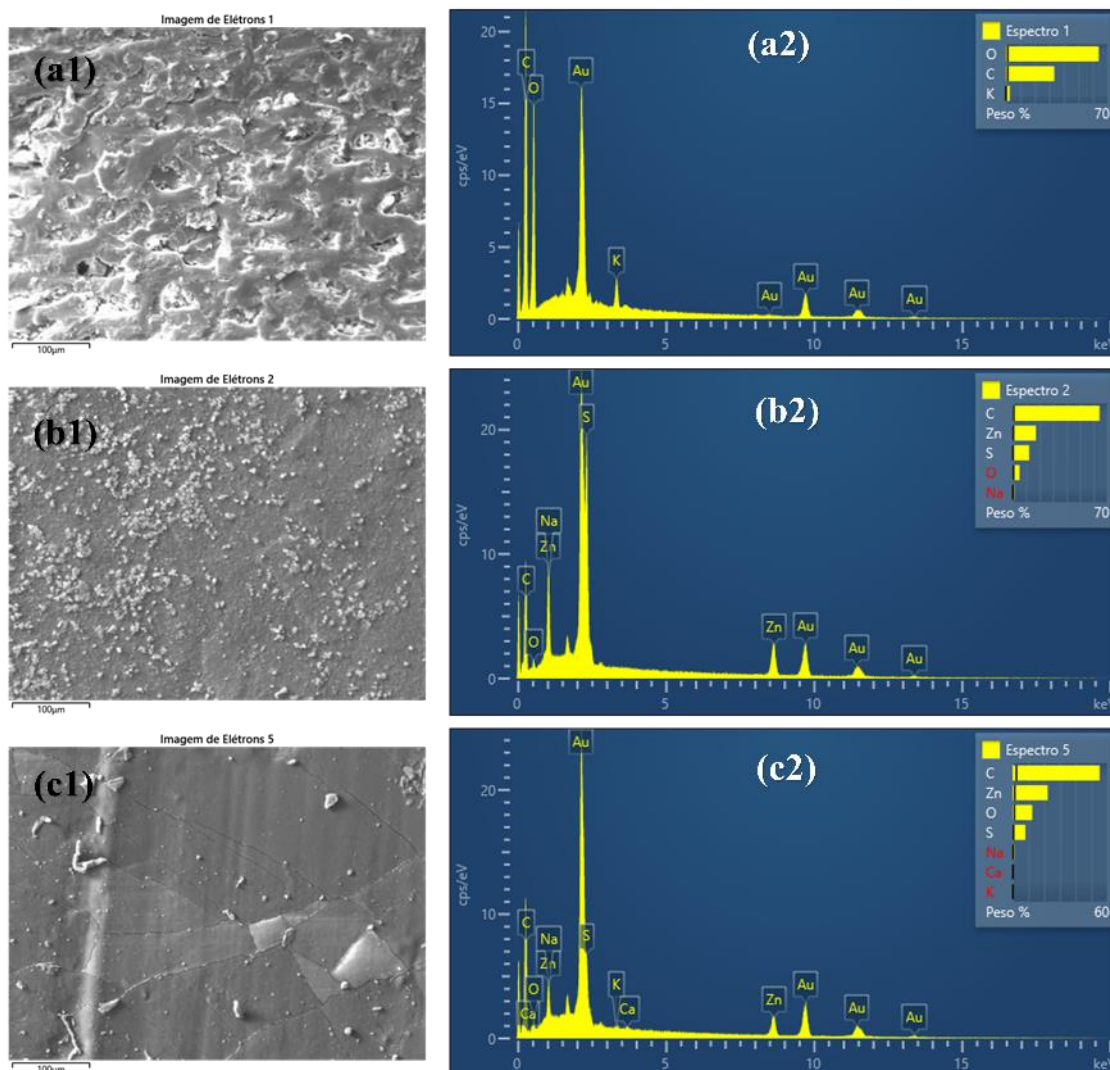




Fonte: Autoria Própria, 2021.

A Figura 16 apresenta as imagens de microscopia de eletrônica de varredura (MEV) da área superficial das amostras onde as áreas de testes foram submetidas à espectroscopia por energia dispersiva (EDX) para identificação dos elementos químicos constituintes das amostras.

Figura 16 - (a1) imagem MEV do açaí micronizado, (a2) EDX do açaí micronizado, (b1) imagem MEV do compósito de BN/Açaí sem carga, (b2) EDX do compósito BN/Açaí sem carga, (c1) imagem MEV do compósito de BN/Açaí 30 phr e (c2) EDX do compósito de BN/Açaí 30 phr.



Fonte: Autoria própria, 2021.

A Figura 16(a1) refere-se ao resíduo de açaí micronizado e a Figura 16(a2) identifica a quantidade de cada constituinte do açaí: 33,32 % de carbono, 64,07 % de oxigênio e 2,61 % de potássio. Na Figura 16(b1) observ-se a área de teste do compósito sem carga e na Figura 16(b2) pode-se observar que o compósito sem carga apresenta: 64,41 % de carbono,

5,08 % de oxigênio, 1,15 % de sódio, 12,11 % de enxofre e 17,25 % de zinco, a presença do elemento químico carbono se deve à estrutura química isopreno da borracha natural, outros elementos químicos detectados no EDX estão relacionados com os aditivos químicos adicionados no processo de vulcanização, como o enxofre que é uma agente reticulante, o zinco proveniente do óxido de zinco que é um agente ativador e o sódio que provavelmente é o elemento constituinte do óleo de processamento. A Figura 16(c1) é referente à área da superfície do compósito com 30 phr e a Figura 16(c2) do compósito de BN/Açaí identificou a presença de todos os constituintes do resíduo de açaí e da borracha natural mencionados anteriormente, além de apresentar 0,40 % de cálcio, provavelmente da carga.

5.2.4 Análise da fluorescência de raios-X do açaí micronizado

A Tabela 9 mostra os valores da composição química do resíduo de açaí e foi determinada por meio dos ensaios de fluorescência de raios-X, pode-se observar que a amostra é constituída em quase sua totalidade por carbono, alguns metais alcalinos que potencializam a ação dos aceleradores (potássio, cálcio e rubídio), zinco que é utilizado como agente de ativação no processo de vulcanização e enxofre que é responsável pela formação das ligações cruzadas entre as cadeias macromoleculares da borracha.

Tabela 9 - Composição química do resíduo de açaí por FRX.

Fluorescência de raios-X	
Resultado quantitativo do açaí micronizado	
Analito	Quantidade (%)
K	1,293
Si	0,555
P	0,227
S	0,204
Ca	0,133
Mn	0,01
Fe	0,008
Rb	0,008
Cu	0,008
Zn	0,003
CO₂	97,551
Total	100

Fonte: Autoria Própria, 2021.

5.2.5 Análise orgânica elementar (CHNOS) do açaí micronizado

A composição química orgânica por análise elementar foi realizada para complementar os resultados de FRX e seus valores são mostrados na Tabela 10. Os resultados obtidos pelo analisador elementar mostram que os elementos químicos presentes em maior quantidade no açaí são o carbono e o oxigênio, resultado semelhante ao encontrado por meio do FRX. O hidrogênio e o enxofre também aparecem em quantidade significativa na composição do açaí.

Tabela 10 - Composição química elementar por análise orgânica elementar.

Análise orgânica elementar	
Resultados (CHNOS)	
Elemento	Quantidade (%)
C	42,33 ± 0,07
H	7,08 ± 0,04
N	0,73 ± 0,26
O	47,60 ± 0,28
S	2,27 ± 0,04
Total	100

Fonte: Autoria Própria, 2021.

5.2.6 – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier no modo ATR

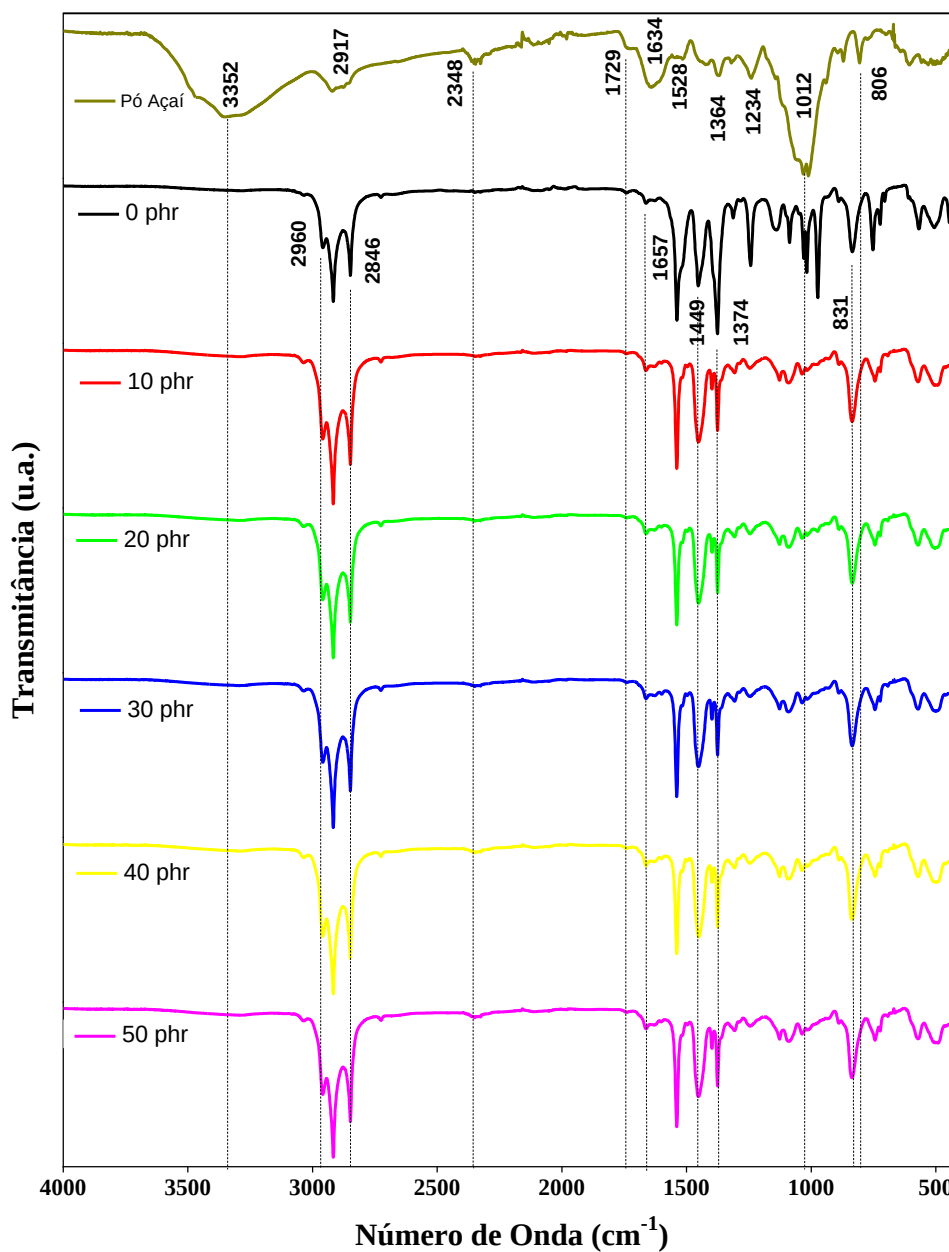
A Figura 17 mostra os espectros FTIR de resíduos de açaí em pó e compostos BN/Açaí, e a Tabela 11 lista os principais espectros. O espectro do açaí mostra um número de onda larga na faixa de 3640-3020 cm⁻¹, que se atribui ao alongamento O-H da celulose e lignina (121,122). A presença de água nas amostras de açaí pode ser presumida com base no alongamento O-H característico da molécula de água, que se tornou quase indetectável nos espectros dos materiais compósitos após a vulcanização. Esta observação é consistente com o fato de que os compósitos sofreram vulcanização a 150 °C, temperatura superior ao ponto de ebulição da água, e corrobora os resultados da análise termogravimétricos. O espectro em 2933 cm⁻¹ está associado ao alongamento C-H dos grupos metil e metileno da celulose. O espectro

de 1730 cm^{-1} está associado a grupos carboxílicos C=O da hemicelulose e lignina e o espectro de 1640 cm^{-1} está associada ao alongamento C=O do esqueleto aromático da lignina (122,123).

O espectro de BN vulcanizado sem resíduo de açaí (0 phr) mostrou três picos em intervalos de comprimento de onda de $2852\text{-}2960\text{ cm}^{-1}$, sugerindo vibrações do grupo funcional da estrutura BN. Conforme relatado na literatura (124,125), os espectros em 2960 cm^{-1} , 2918 cm^{-1} e 2852 cm^{-1} correspondem às vibrações de alongamento dos grupos -CH_3 , -CH_2 e -CH , respectivamente. Os espectros em 1662 cm^{-1} atribuídas à vibração de estiramento C=C, 1450 cm^{-1} atribuídas à vibração de flexão -CH_3 e 1374 cm^{-1} atribuídas à vibração de flexão -CH_2 sugerem que a estrutura de BN permaneceu inalterada mesmo após o processo de incorporação de resíduos de açaí.

Nos espectros dos compósitos de 0 a 50 phr, não houve mudanças significativas nos espectros de transmitância com o aumento dos resíduos de açaí na matriz polimérica. Este fato reforça que a adição do resíduo de açaí não afeta a estrutura química da borracha natural. No estudo de Datta et al. (126), os autores não observaram aumento na intensidade dos picos característicos com o aumento da quantidade de lignina nos compósitos. Datta et al. atribuíram esse comportamento à formação de aglomerados de lignina, que ocorreram à medida que a quantidade de lignina aumentava.

Figura 17 - Espectros de FTIR do resíduo de açaí micronizado e dos compósitos de BN/Açaí.



Fonte: Autoria própria, 2021.

A Tabela 11 apresenta a identificação dos números de ondas do açaí micronizado e dos compósitos de borracha natural.

Tabela 11 - Atribuição do número de ondas do açaí micronizado e compósitos de BN/Açaí.

Resíduo de Açaí Micronizado			
Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições	Componente	Ref.
3640 - 3020	Estiramento da ligação -OH	Celulose e lignina	(121,122)
2933	Alongamento C-H de grupos metil e metileno	Celulose	(121)
1730	Alongamento C=O de grupos carboxila	Lignina ou hemicelulose	(121,122,123)
1640	Alongamento C=O (vibração esquelética aromática)	Lignina	(122,123)
1430	Deformação C-H (metil e metileno)	Lignina	(122,123)
1378	Vibrações de alongamento de diferentes grupos de carboidratos	----	(121)
1242	Vibração de estiramento C-O (grupos acetil)	Lignina e hemicelulose	(121,122)
1031	Deformação C-O assimétrica no álcool primário de guaiacil	----	(123,127)
Borracha Natural			
Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições	Componente	Ref.
2960	-CH ₃ vibração de alongamento	Isopreno	(124,125,128)
2918	-CH ₂ vibração de alongamento	Isopreno	(122)
2852	-CH vibração de alongamento	Isopreno	(124,125,128)
1662	C=C vibração de alongamento	Isopreno	(32,124,125)
1450	-CH ₃ vibração de flexão	Isopreno	(124,125)
1374	-CH ₂ vibração de flexão	Isopreno	(124,125)

Fonte: Autoria própria, 2021.

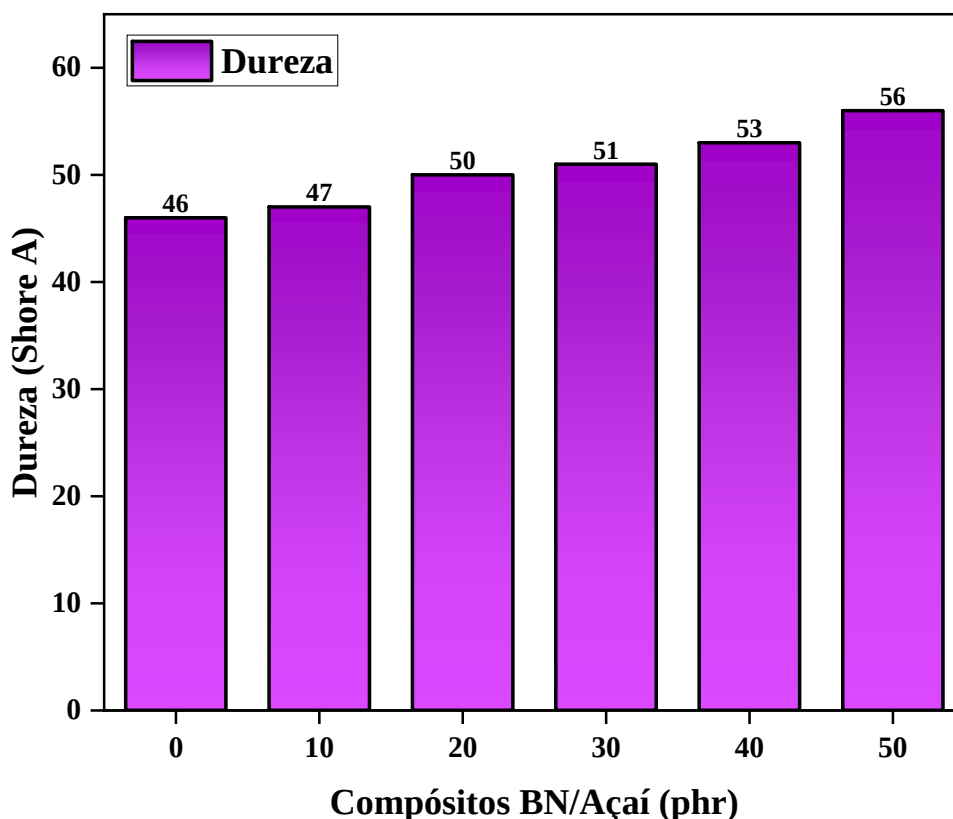
5.3 Comportamento Mecânico

O comportamento mecânico dos compósitos foi avaliado por meio dos ensaios de dureza na escala Shore A, resistência à abrasão, resistência à tração sem com processo de envelhecimento acelerado.

5.3.1 Dureza Shore A

Observa-se da Figura 18 que a adição gradual de cargas gera um aumento na dureza dos compósitos, visto que a presença de cargas restringe a mobilidade das cadeias moleculares da borracha, resultando no enrijecendo do compósito.

Figura 18 - Valores de dureza dos compósitos na escala Shore A.



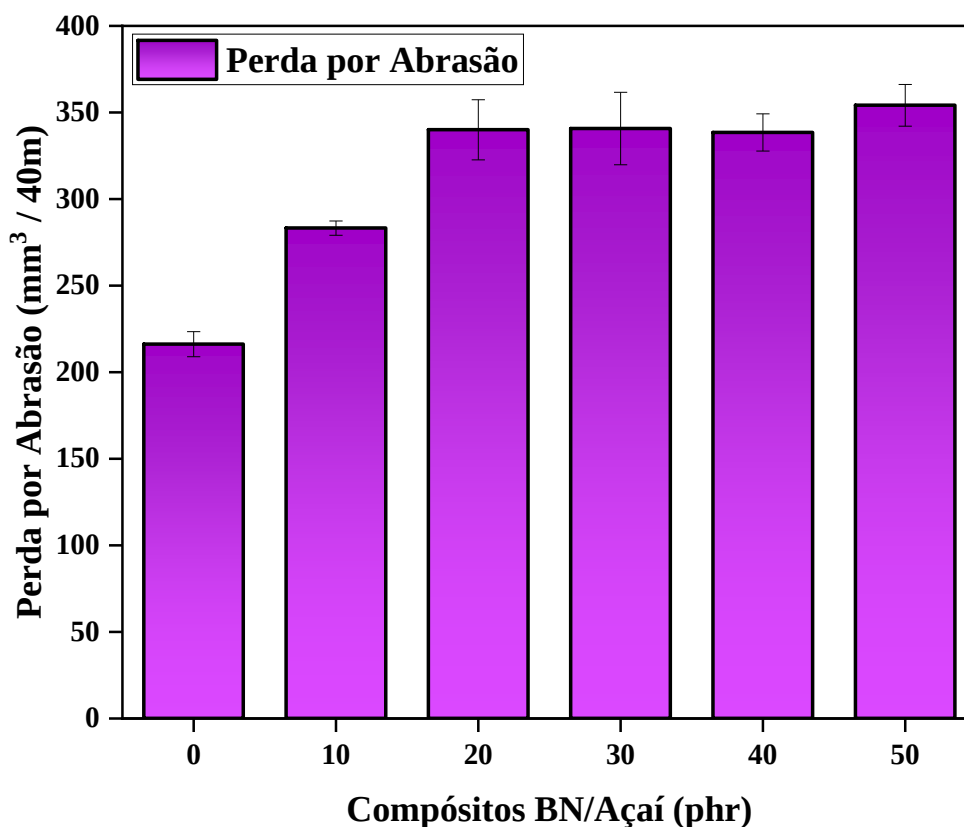
Fonte: Autoria própria, 2021.

5.3.2 Resistência à Abrasão

A Figura 19 mostra os valores de perda por abrasão. Neste ensaio mede-se a resistência do material pelo desgaste ao atrito. As fibras de açaí utilizadas neste trabalho não sofreram nenhum tipo de tratamento químico, e sim, a micronização para redução do tamanho das partículas que geraram no compósito, reforço mecânico, aumentando a resistência à tração devido boa interação interfacial com a matriz. Os valores da perda por abrasão por outro lado sofreram aumento com o aumento de carga inserida. Este comportamento se deve ao comprimento da fibra e sua dispersão na matriz, que por ser de natureza fibrosa, pode criar pontos de tensão na matriz que favorecem a saída de massa durante o desgaste por atrito e além

da geração de calor devido à interação fibra-fibra em razão da grande quantidade presente na matriz.

Figura 19 – Perda por abrasão dos compósitos



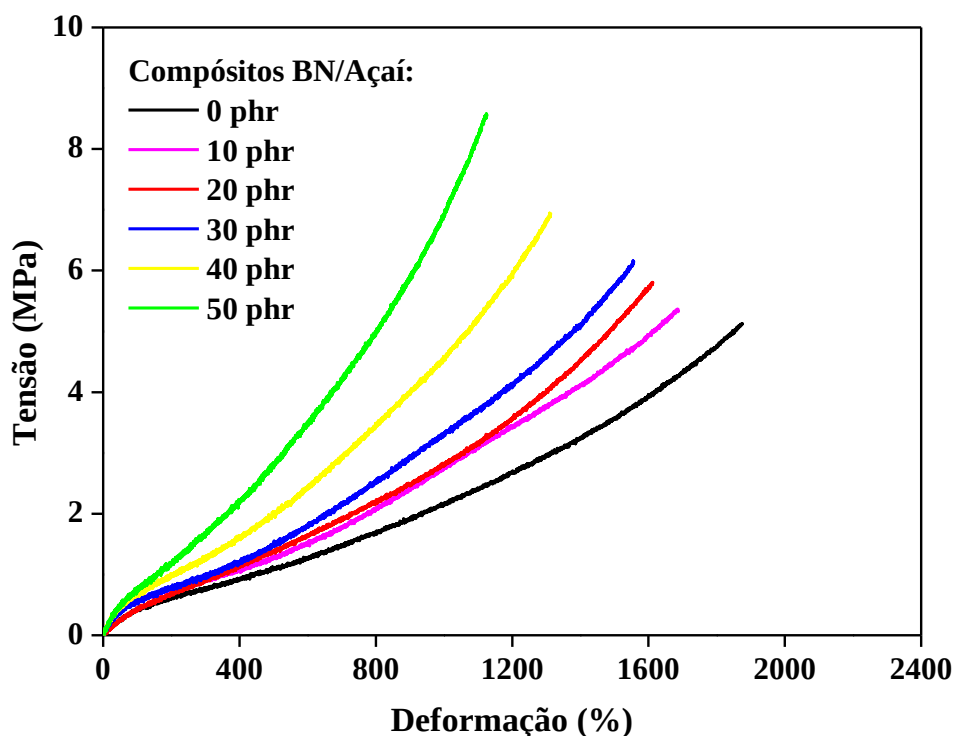
Fonte: Autoria própria, 2021.

5.3.3 Ensaio de Resistência a Tração

A resistência à tração é mostrada na Figura 20 e a Tabela 12 apresenta os valores da resistência à tração na ruptura. A presença do resíduo aumentou a rigidez do material, diminuindo a deformação e aumentando os valores da tensão de ruptura. Este reforço se deve exclusivamente à adesão entre o resíduo de açaí e a borracha, exigindo mais tensão para ruptura (129). A inserção de resíduo de açaí reforça a resistência à tração dos compósitos, fato que está relacionado com dispersão do açaí na borracha bem como a quantidade inserida. Pode-se notar

que nos compósitos com 50 phr os resultados foram os mais satisfatórios se comparados àqueles com menor quantidade de resíduo de açai.

Figura 20 - Curva de tensão vs. deformação dos compósitos BN/Açaí.



Fonte: Autoria Própria, 2021.

O aumento do resíduo contribuiu em todos os compósitos para a elevação da resistência a tração. Este fato indica que esta quantidade de açai aumenta a adesão interfacial açai/borracha reforçando a cadeia principal e reduzindo a capacidade de se deformar da matriz polimérica. Em compósitos a forma de dispersão do agente de reforço, as dimensões do mesmo e o agente de acoplamento influenciam muito nas propriedades mecânicas finais (130). Por outro lado, a forma de dispersão ou forma de processamento também vai definir as dimensões finais da fibra, refletidas na sua razão de aspecto (131). O modelo clássico da micromecânica de reforço em compósitos poliméricos estipula que a interface polímero-reforço seja composta de uma camada restrita fina e rígida, de perfeita adesão interfacial ou com altas forças friccionais entre fibra e matriz, para assegurar uma eficiente transferência de tensão (132).

A Tabela 12 apresenta os resultados dos ensaios de resistência à tração na ruptura. Quando um produto de borracha é submetido ao esforço mecânico, certas propriedades mecânicas são requeridas em resposta ao esforço solicitado. A Tabela 12 mostra os valores dos módulos a 300 % de alongamento dos vulcanizados. Com a inserção dos resíduos de açaí, ocorre um pequeno reforço. Este reforço é resultado da densidade de reticulação, da boa dispersão das cargas na matriz polimérica e a interação entre carga/borracha. Os resultados obtidos pelos métodos de Mooney-Rivlin e Lorenz-Park confirmam este reforço promovido pela carga.

Tabela 12 - Resultados dos ensaios de resistência à tração na ruptura dos compósitos de BN/Açaí.

Compósitos BN/Açaí	Deformação (%)	Tensão (MPa)	Módulo 300%
0 phr	1871,9 ± 28	5,2 ± 0,7	0,8
10 phr	1691,4 ± 33	5,4 ± 0,3	0,87
20 phr	1615,2 ± 71	5,8 ± 0,9	1,08
30 phr	1553 ± 27	6,2 ± 0,4	1,14
40 phr	1321,4 ± 48	7 ± 0,8	1,38
50 phr	1117,8 ± 52	8,6 ± 0,4	1,82

Fonte: Autoria Própria, 2021.

5.3.4 Ensaio de Envelhecimento Acelerado

A Tabela 13 apresenta os resultados dos ensaios de resistência à tração na ruptura, das amostras envelhecidas e não envelhecidas.

Tabela 13 - Resultados dos ensaios de resistência à tração na ruptura com as amostras envelhecidas e não envelhecidas dos compósitos de BN/Açaí.

Compósitos BN/Açaí	Não envelhecidos		Envelhecidos		Perda por envelhecimento	
	Deformação (%)	Tensão (MPa)	Deformação (%)	Tensão (MPa)	Deformação (%)	Tensão (%)
0 phr	1871,9 ± 28	5,2 ± 0,7	767,5 ± 37	2,4 ± 0,8	59	54
10 phr	1691,4 ± 33	5,4 ± 0,3	710,4 ± 51	3,6 ± 0,6	58	33
20 phr	1615,2 ± 71	5,8 ± 0,9	775,3 ± 66	4 ± 0,8	52	31
30 phr	1553 ± 27	6,2 ± 0,4	931,8 ± 46	4,2 ± 0,5	40	32
40 phr	1321,4 ± 48	7 ± 0,8	872,12 ± 53	4,7 ± 0,7	34	33
50 phr	1117,8 ± 52	8,6 ± 0,4	793,6 ± 69	6,2 ± 0,9	29	28

Fonte: Autoria Própria, 2021.

O processo de envelhecimento termo oxidativo provocou uma redução na resistência à tensão e à deformação nas rupturas, provavelmente resultante das degradações das ligações cruzadas. A Tabela 13 mostra que o compósito sem carga foi a que sofreu maior influência da degradação termo oxidativa e que a presença de cargas amenizou os efeitos do envelhecimento do composto de borracha natural.

5.4 Comportamento Térmico

O comportamento térmico dos compósitos foram avaliados por meio dos ensaios de calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise dinâmico Mecânica (DMA) e análise termogravimétrica (TGA).

5.4.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

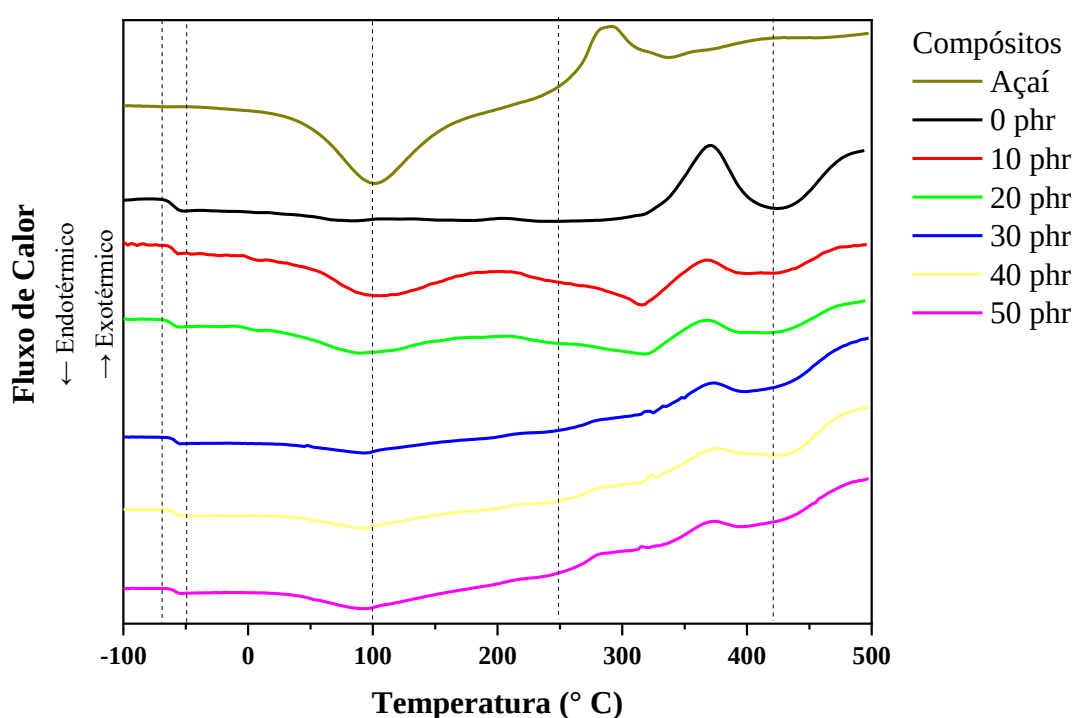
A Figura 21 apresenta três eventos de fluxo de calor. O primeiro evento endotérmico está relacionado aos compósitos de borracha e é atribuída a temperatura de transição vítrea (T_g , do inglês glass transition) do compósito que ocorre entre as temperaturas de $-68\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nota-se que não houve mudança na temperatura de transição vítrea dos compósitos em relação a goma pura. A temperatura de transição vítrea refere-se à temperatura abaixo da qual um material polimérico, como a borracha, se torna rígido e quebradiço em vez de elástico e flexível. Para entender melhor, é útil saber que a borracha é um polímero amorfo, o que significa que suas cadeias moleculares não estão arranjadas de forma regular e ordenada. Em temperaturas mais elevadas, as cadeias moleculares têm liberdade de movimento e podem deslizar umas sobre as outras, resultando em uma borracha macia e elástica. No entanto, quando a temperatura diminui, as cadeias moleculares perdem mobilidade e ficam "presas" em uma posição, fazendo com que a borracha se torne rígida e quebradiça. A T_g não é temperatura fixa e precisa, mas sim uma transição gradual que depende de vários fatores como a composição

química, portanto, conhecer a T_g de uma borracha é útil para determinar se ela é adequada para uma aplicação específica em temperaturas baixas (133).

O segundo evento endotérmico ocorre próxima a temperatura de 100 °C e está relacionada ao desprendimento de moléculas de água e substâncias voláteis do resíduo de açaí e compósito de borracha, respectivamente.

O terceiro evento exotérmico ocorre entre as temperaturas de 250 °C a 421 °C e são atribuídas as degradações da hemicelulose, celulose e lignina do resíduo de açaí, e também, da degradação da borracha natural com maior intensidade na temperatura próxima a 360 °C.

Figura 21 – Curvas de fluxo de calor versus temperatura do açaí micronizado e dos compósitos BN/Açaí.



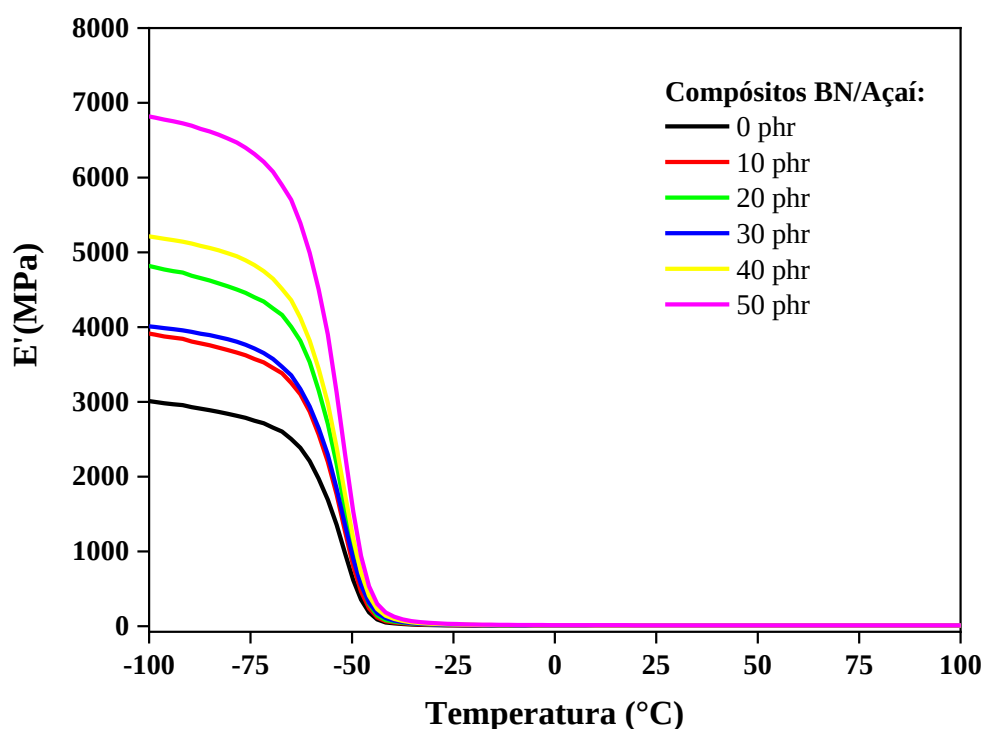
Fonte: Autoria Própria, 2023.

5.4.2 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

As curvas do módulo de armazenamento (E') são apresentadas na Figura 22 para os compósitos com e sem resíduo de açaí. Os valores E' aumentam com o acréscimo da carga,

estes resultados corroboram com os valores obtidos no ensaio de tração. Sugere-se que a carga interage fortemente com as cadeias borracha e restringe seus movimentos segmentares, aumentando assim o módulo de armazenamento. Além disso, à medida que a temperatura aumenta, os valores dinâmicos de E' caem abruptamente, o que pode ser atribuído principalmente a dissipação de energia com o movimento de cadeias poliméricas uma em relação as outras.

Figura 22 – Curvas do módulo de armazenamento (E') versus temperatura dos compósitos de BN/Açaí.

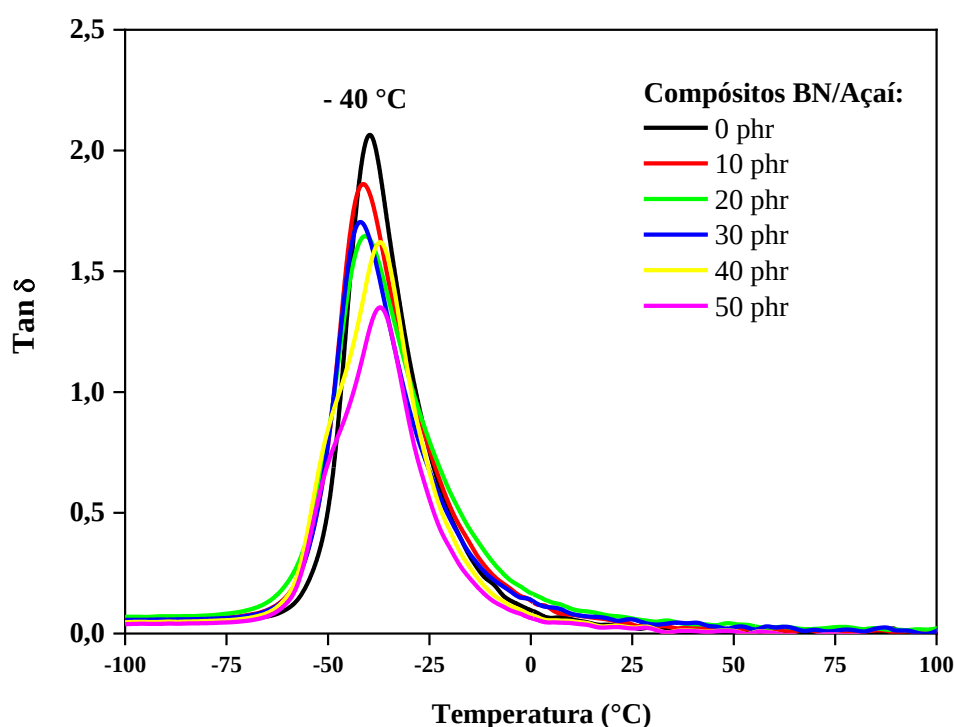


Fonte: Autoria Própria, 2023.

A Figura 23 apresenta os valores de $\tan\delta$ em frequência de 10 Hz e força de 2N. Pode-se observar que o aumento da carga gerou redução na altura do pico, o que revela menor mobilidade da cadeia e a aumento da energia armazenada. O compósito BN apresenta quantidade de segmentos de cadeia móvel maior do que nos compósitos com carga. Quanto mais segmentos se movendo ao mesmo tempo podem aumentar o atrito interno e, portanto, o

módulo de perda é aumentado, dando maior valor de pico do $\tan\delta$. A boa dispersão da carga no compósito melhora o reforço devido a interação das cadeias com a carga e a redução da mobilidade dessas cadeias. As interações interfaciais entre a matriz e as partículas da carga são fortes, resultando no valor de pico de $\tan\delta$ reduzido.

Figura 23 – Curvas de $\tan\delta$ versus temperatura dos compósitos de BN/Açaí.



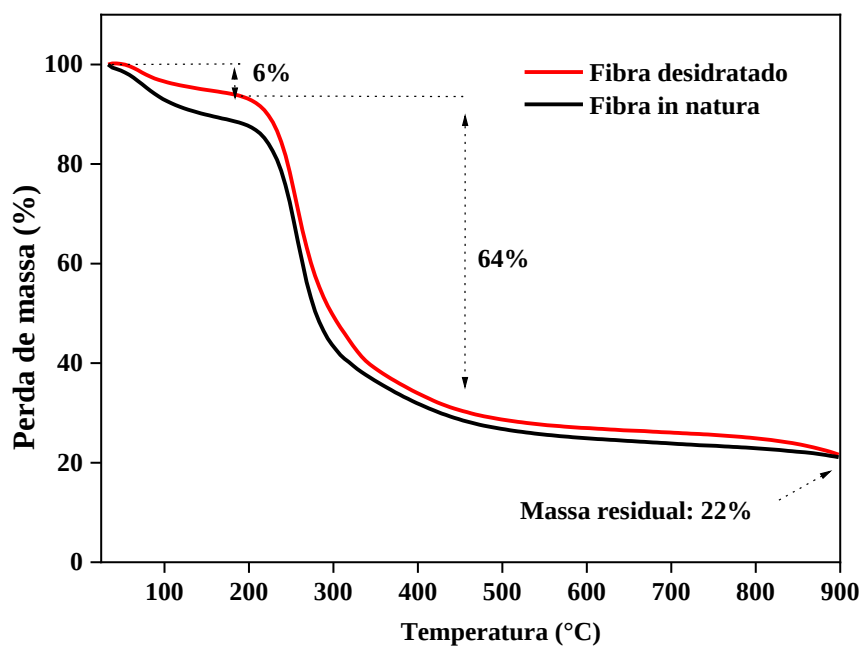
Fonte: Autoria Própria, 2023.

5.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica dos compósitos foi investigada por meio das análises termogravimétricas. A Figura 24 mostra a curva de perda de massa do açaí na forma in natura e após processo de secagem, observa-se a degradação deste material ocorre em dois estágios, o primeiro acontece entre 50°C e 200 °C, com perda de massa de 6%, atribuído a saída de água presente na fibra. O segundo estágio, com perda de massa de 64% entre 200 °C e 450 °C, referente à degradação da hemicelulose, celulose e lignina. A massa residual é de

aproximadamente 22% atribuídos a materiais inorgânicos contidos na amostra como: ferro, potássio, cálcio e rubídio identificados na análise de fluorescência de raios-X.

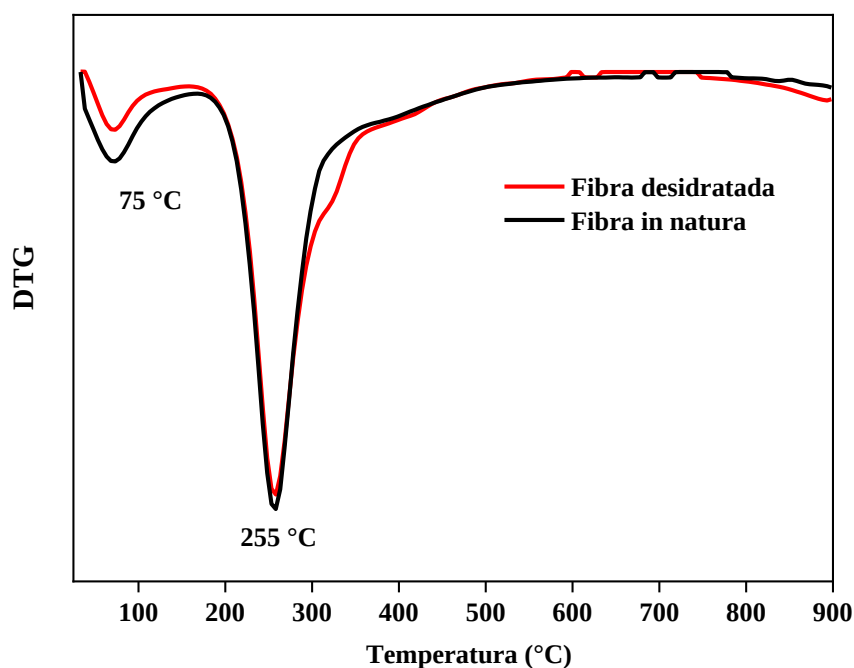
Figura 24 - Curvas de perda de massa versus temperatura do açaí micronizado in natura e desidratado.



Fonte: Autoria Própria, 2021.

Na curva da derivada da biomassa apresentada na Figura 25, observamos dois eventos de maior intensidade, a primeira referente à evaporação da umidade contida no material na faixa de temperatura de 75 °C, ao passo que a segunda a 255 °C está relacionada às reações de desidratação dos grupos (–OH) provenientes dos polissacarídeos lignocelulósicos (134).

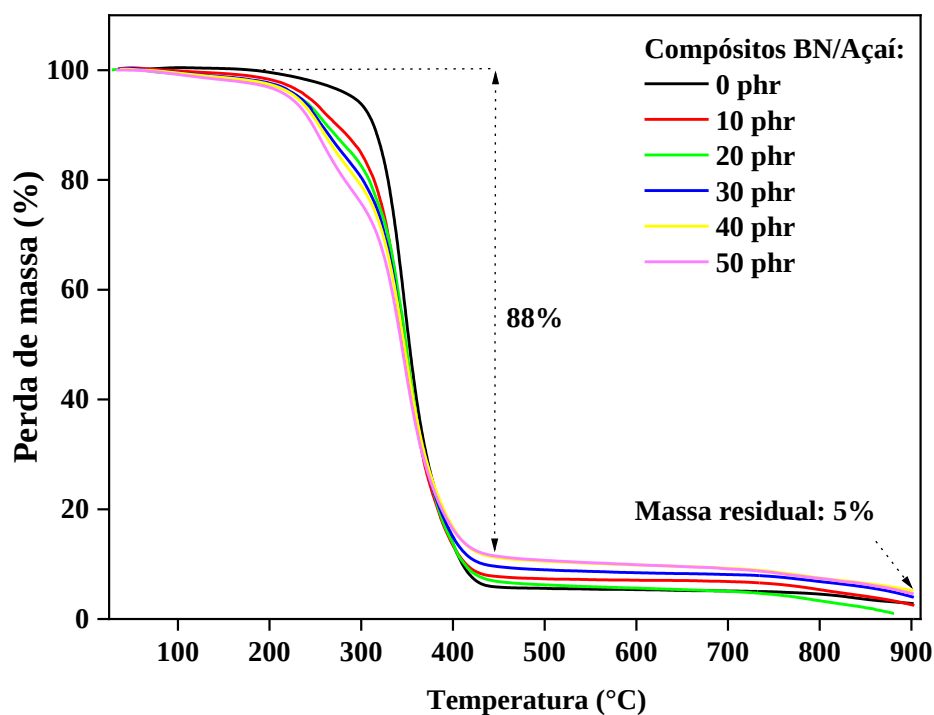
Figura 25 - Curvas da derivada da perda de massa versus temperatura do açaí micronizado in natura e desidratado.



Fonte: Autoria Própria, 2021.

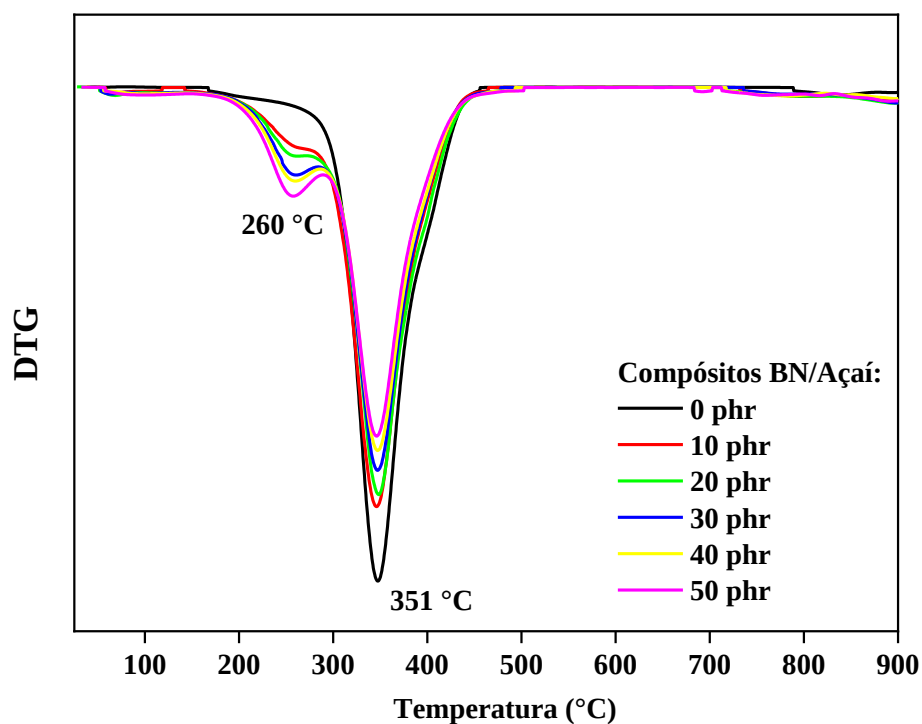
As curvas de perda de massa dos compósitos de BN/Açaí são apresentadas na Figura 26. Os compósitos tiveram uma perda significativa de 88% da massa entre 50°C a 450°C e é atribuída à decomposição da hemicelulose e quebra de ligações da celulose. Todos os compósitos apresentaram cerca de 5% de massa residual. A Figura 27 apresenta as DTG dos compósitos e observa-se quatro principais eventos. O primeiro, em torno de 69 °C está associado à perda de água contida nos resíduos de açaí. O segundo evento em 260 °C e refere-se à decomposição da hemicelulose e celulose. O terceiro evento em 296 °C se deve à decomposição da lignina. E o último evento, a 351 °C, está relacionada à degradação da estrutura principal da borracha natural, o isopreno. De acordo com Martins et al. (135), tais comportamentos indicam características semelhante às de outras fibras aplicadas em matriz poliméricas, sugerindo que as fibras de açaí podem ser processadas por vulcanização.

Figura 26 - Curvas de perda de massa versus temperatura dos compósitos de BN/Açaí.



Fonte: Autoria Própria, 2021.

Figura 27 – Curvas da derivada da perda de massa versus temperatura dos compósitos de BN/Açaí.

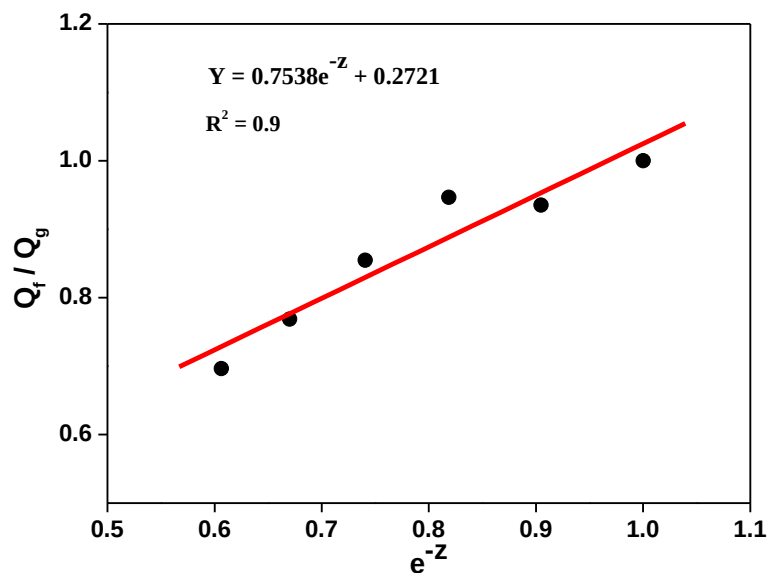


Fonte: Autoria Própria, 2021.

5.5 Análise das interações entre o resíduo de açaí e a borracha natural utilizando a Equação de Lorenz-Park

A interação interfacial entre a carga e a matriz foi determinada com a equação de Lorenz e Parks. Na Figura 28 foi plotada a curva de variação de Q_f/Q_g vs e^{-z} dos compósitos BN com fibras de açaí e goma (sem carga) como referência. Os parâmetros a e b mostraram-se constantes, com valores numéricos de 0,7538 e 0,2721, respectivamente, e coeficiente de correlação R igual a 0,9. Segundo Lorentz e Park, valores da constante “ a ” superior a 0,7 indicam uma forte interação entre as fibras do açaí e a matriz de borracha. Santos et al (115) obtiveram valores semelhantes das constantes a e b para compostos obtidos a partir de borracha natural com resíduo de couro.

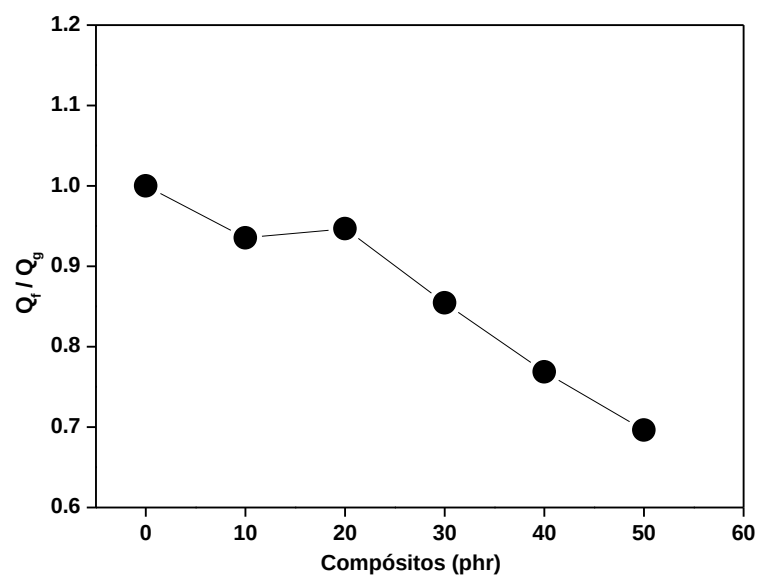
Figura 28 - Variação de Q_f/Q_g vs e^{-z} dos compósitos BN com fibras de açaí e goma como referência.



Fonte: Autoria Própria, 2021.

A Figura 29 mostra a redução dos valores de $\frac{Q_f}{Q_g}$ estão diminuindo à medida que aumenta a quantidade de fibra inserida, tal comportamento confirma a boa interação entre a carga e a matriz.

Figura 29 - Efeito da carga de enchimento em Q_f/Q_g de compósitos BN com fibras de aço e goma como referência.



Fonte: Autoria Própria, 2021.

6. APLICAÇÃO DO COMPÓSITO

Conforme os resultados mecânicos obtidos, é viável vislumbrar a utilização de compósitos na fabricação de mantas emborrachadas, pisos de borracha e, inclusive, na produção de solados para calçados. O exemplo apresentado na Tabela 14 ilustra características técnicas básicas para a elaboração de solados de calçados de borracha vulcanizada. No Brasil, adota-se a norma padronizada e regulamentada pela ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) (136), alinhada às diretrizes da ISO (Organização Internacional de Normalização) (137) e da DIN (Instituto Alemão de Normalização) (138) para ensaios e testes em peças e componentes de calçados. Além dessas normas, cada país possui suas próprias regulamentações, como, por exemplo, o KEBS (Escritório de Padrões do Quênia) (139,140) e o Uganda Standard (141). Em se tratando de produto inovador, é válido mencionar o Framas Group (142), um laboratório especializado no desenvolvimento e teste de componentes para calçados.

Tabela 14 – Normas Técnicas e Métodos de teste de calçados em compósitos vulcanizados.

Tabela 14 - Normas Técnicas e Métodos de teste de calçados em compostos vulcanizados.						
Método de Teste de Calçado		Densidade (g.cm ⁻³)	Dureza (Shore A)	Abrasão (mm ³ / 40 m)	Tensão na ruptura (MPa)	Deformação na ruptura (%)
Compósitos BN/Açaí	0 phr	1,01	46	216,18	5,2	1871,9
	10 phr	1,05	47	283,24	5,4	1691,4
	20 phr	1,07	50	340,02	5,8	1615,2
	30 phr	1,09	51	340,72	6,2	1553
	40 phr	1,11	53	338,46	7	1321,4
	50 phr	1,13	56	354,15	8,6	1117,8
Normas Técnicas	DIN	0,9 - 1,05	55 - 60	150 - 250	> 5	> 500
	Framas Group	1,11 - 1,25	60 - 80	---	> 12	> 400
	KEBS	---	50 - 60	< 450	> 6	> 100
	Uganda Standard	1,35	60 - 85	< 350	> 7	> 300

Fonte: Autoria Própria, 2023.

Na pesquisa de Paiva et al. (143) foram produzidas sandálias utilizando compósitos de borracha natural com fibras de bagaço de cana-de-açúcar, relatando os requisitos para a aplicação desses compósitos como material bruto para solas na indústria de calçados, sendo um

mínimo de 55 shore A de dureza, um máximo de 400 mm³/40 m de perda por abrasão, um mínimo de 5 MPa de tensão e um mínimo de 200% de alongamento na ruptura. Os compósitos de borracha com 50 phr de Açaí alcançam 56 shore A de dureza, 8,6 MPa de tensão na ruptura ou mesmo 6,2 MPa após envelhecimento, alongamento médio de 1117% (793% após envelhecimento) e 354 mm³/40 m de perda por abrasão, atendendo alguns dos requisitos de testes para aplicação como solado de calçado.

7. CONCLUSÃO

Neste trabalho mostrou-se a possibilidade de se reaproveitar o resíduo de açaí micronizado para produção de compósitos em matriz polimérica. Os parâmetros reométricos mostraram que a presença de carga reduz significativamente o tempo de vulcanização. Os resultados das densidades de ligações cruzadas por Flory-Rehner aumentaram com a adição de cargas, este mesmo comportamento foi verificado com a metodologia de Mooney-Rivlin. O estudo da interação entre a matriz polimérica e a carga aplicando o modelo de Lorenz-Parks demonstrou forte interação entre a borracha natural e o resíduo de açaí, justificando o reforço mecânico. O comportamento térmico da matriz é alterado com os processos de degradação da hemicelulose, celulose e lignina. A espectroscopia por infravermelho não revelou nenhuma interação química entre a matriz e a carga. Assim, este artigo demonstra a possibilidade de se reaproveitar resíduo de açaí como matéria-prima sustentável para produção de biocompósito, evitando a degradação ambiental e gerando valores agregados.

8. TRABALHOS FUTUROS

Em continuidade a trabalhos futuros e ampliar o conhecimento propõe-se:

- Elaborar uma nova formulação com maior resistência ao desgaste por atrito, com foco em solados de calçados;
- Confeccionar um solado de calçado;
- Elaborar o compósito utilizando uma mistura de borrachas natural e sintética.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) DE LIMA, Anna Cristina Pinheiro et al. Physicochemical characterization of residual biomass (seed and fiber) from açaí (*Euterpe oleracea*) processing and assessment of the potential for energy production and bioproducts. *Biomass Conversion and Biorefinery*, v. 11, n. 3, p. 925-935, 2021. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00551-w>.
- (2) DE MELO BARBOSA, Andrezza et al. Evaluation of the use of açaí seed residue as reinforcement in polymeric composite. *Polymers and Polymer Composites*, v. 30, p. 09673911221108307, 2022. <https://doi.org/10.1177/09673911221108307>.
- (3) MARTINS, M. A. et al. Thermal and mechanical properties of the açaí fiber/natural rubber composites. *Journal of Materials Science*, v. 43, n. 19, p. 6531-6538, 2008. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-2842-4>.
- (4) OKOLIE, Jude A. et al. Chemistry and specialty industrial applications of lignocellulosic biomass. *Waste and Biomass Valorization*, v. 12, n. 5, p. 2145-2169, 2021. <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01123-0>.
- (5) AZEVEDO, Afonso et al. Rheology, hydration, and microstructure of portland cement pastes produced with ground açaí fibers. *Applied Sciences*, v. 11, n. 7, p. 3036, 2021. <https://doi.org/10.3390/app11073036>.
- (6) DE OLIVEIRA, Beatriz P. et al. Eco-friendly polyurethane foams based on castor polyol reinforced with açaí residues for building insulation. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, v. 24, n. 2, p. 553-568, 2022. <https://doi.org/10.1007/s10163-021-01341-1>.
- (7) TEIXEIRA, Julia Naves et al. Lignocellulosic materials for fiber cement production. *Waste and Biomass Valorization*, v. 11, n. 5, p. 2193-2200, 2020. <https://doi.org/10.1007/s12649-018-0536-y>.
- (8) NÚÑEZ-DECAP, Mario; WECHSLER-PIZARRO, Andrea; VIDAL-VEGA, Marcela. Mechanical, physical, thermal and morphological properties of polypropylene composite materials developed with particles of peach and cherry stones. *Sustainable Materials and Technologies*, v. 29, p. e00300, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2021.e00300>.
- (9) TAVARES, Felipe Fernando da Costa et al. Thermal treatment of açaí (*Euterpe oleracea*) fiber for composite reinforcement. *Polímeros*, v. 30, 2020. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.09819>.
- (10) OLIVEIRA, Aryane Ribeiro et al. Structural and physicochemical properties of freeze-dried açaí pulp (*Euterpe oleracea* Mart.). *Food Science and Technology*, v. 40, p. 282-289, 2019. <https://doi.org/10.1590/fst.34818>.
- (11) FIGUEIREDO, Amanda Menezes et al. Açaí supplementation (*Euterpe oleracea* Mart.) attenuates cardiac remodeling after myocardial infarction in rats through different mechanistic pathways. *Plos one*, v. 17, n. 3, p. e0264854, 2022. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0264854>.
- (12) DE LIMA YAMAGUCHI, Klenicy Kazumy et al. Amazon acai: Chemistry and biological activities: A review. *Food chemistry*, v. 179, p. 137-151, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.01.055>.
- (13) MATTA, Fernanda V. et al. Chemical composition and bioactive properties of commercial and non-commercial purple and white açaí berries. *Foods*, v. 9, n. 10, p. 1481, 2020. <https://doi.org/10.3390/foods9101481>.
- (14) DE SOUZA SILVA, Anna Paula et al. Phenolic Profile and the Antioxidant, Anti-Inflammatory, and Antimicrobial Properties of Açaí (*Euterpe oleracea*) Meal: A Prospective Study. *Foods*, v. 12, n. 1, p. 86, 2023. <https://doi.org/10.3390/foods12010086>.

- (15) ULBRICHT, Catherine et al. An evidence-based systematic review of acai (*Euterpe oleracea*) by the natural standard research collaboration. *Journal of Dietary Supplements*, v. 9, n. 2, p. 128-147, 2012. <https://doi.org/10.3109/19390211.2012.686347>.
- (16) MONTEIRO, Carlos Eduardo da Silva et al. *Euterpe oleracea* Mart. (Açaí) attenuates experimental colitis in rats: involvement of TLR4/COX-2/NF-κB. *Inflammopharmacology*, v. 29, p. 193-204, 2021. <https://doi.org/10.1007/s10787-020-00763-x>.
- (17) POMPEU, D. R.; SILVA, E. M.; ROGEZ, H. J. B. T. Optimisation of the solvent extraction of phenolic antioxidants from fruits of *Euterpe oleracea* using Response Surface Methodology. *Bioresource technology*, v. 100, n. 23, p. 6076-6082, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.03.083>.
- (18) DA SILVA, Conceição de Maria Sales et al. Process analysis of main organic compounds dissolved in aqueous phase by hydrothermal processing of Açaí (*Euterpe oleracea*, Mart.) Seeds: Influence of process temperature, biomass-to-water ratio, and production scales. *Energies*, v. 14, n. 18, p. 5608, 2021. <https://doi.org/10.3390/en14185608>.
- (19) CHANG, Sui Kiat; ALASALVAR, Cesarettin; SHAHIDI, Fereidoon. Superfruits: Phytochemicals, antioxidant efficacies, and health effects—A comprehensive review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v. 59, n. 10, p. 1580-1604, 2019. <https://doi.org/10.1080/10408398.2017.1422111>.
- (20) RODRIGUES, Barbosa. *Anais Botânicos do Herbário, "Herbário"*, 1949.
- (21) ROGEZ, H. et al. Sigmoidal kinetics of anthocyanin accumulation during fruit ripening: a comparison between açaí fruits (*Euterpe oleracea*) and other anthocyanin-rich fruits. *Journal of food Composition and Analysis*, v. 24, n. 6, p. 796-800, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2011.03.015>.
- (22) LOPES, Ricardo et al. (Ed.). *Palmeiras nativas do Brasil*. Embrapa, 2015.
- (23) OŻAROWSKI, Marcin et al. Plant phenolics and extracts in animal models of preeclampsia and clinical trials—Review of perspectives for novel therapies. *Pharmaceuticals*, v. 14, n. 3, p. 269, 2021. <https://doi.org/10.3390/ph14030269>.
- (24) BELMONTE-HERRERA, Beatriz Haydee et al. Lesser-Consumed Tropical Fruits and Their by-Products: Phytochemical Content and Their Antioxidant and Anti-Inflammatory Potential. *Nutrients*, v. 14, n. 17, p. 3663, 2022. <https://doi.org/10.3390/nu14173663>.
- (25) OHM, R. F. (Ed.). *The Vanderbilt Rubber Handbook*. RT Vanderbilt Company, 1990.
- (26) SUBRAMANIAM, A. in *Rubber Technology*, 3rd Edition, Ed., M. Morton, Van Nostrand Reinhold, New York, 1987, 179. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-7823-9_6.
- (27) HOFFMAN, W. *Rubber technology handbook*, Hanser. New York, p. 239, 1989. ISBN-10: 3446148957.
- (28) SADHAN, K.; WHITE, J. R. *De Rubber Technologist's Handbook*. Rapra Technology Limited: Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, SY4 4NR, UK, 2001. ISBN: 1-85957-262-6.
- (29) SUSANTO, H. et al. The design of flexible rubber tapping tool with settings the depth and thickness control. In: *IOP conference series: materials science and engineering*. IOP Publishing, 2019. p. 01.2002. DOI 10.1088/1757-899X/506/1/012002.
- (30) ZHANG, S. et al. Design and experiment of suspension-typed rubber tapping device. *International Agricultural Engineering Journal*, v. 27, n. 4, p. 110-118, 2018. ISSN: 0858-2114.
- (31) MEKONNEN, Tizazu H. et al. Investigation of the co-coagulation of natural rubber latex and cellulose nanocrystals aqueous dispersion. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 583, p. 123949, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123949>.

- (32) ROLERE, Sébastien et al. Investigating natural rubber composition with Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy: A rapid and non-destructive method to determine both protein and lipid contents simultaneously. *Polymer Testing*, v. 43, p. 83-93, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2015.02.011>.
- (33) REVISTA DINHEIRO RURAL. Negócios. Borracha para Apagar o Passado. Disponível: <<https://www.dinheiorural.com.br/borracha-para-apagar-o-passado/>> (acesso 03/07/23).
- (34) USINA SANTA HELENA. Indústria. A Borracha da Fazenda Santa Helena atende às indústrias brasileiras nos mais variados setores produtivos como, por exemplo, adesivos, peças automotivas, pneus, farmacêutica, estética, escolar e alimentos. Disponível em <<http://www.santahelenasp.com.br/industria.html>> (acesso: 03/07/2023).
- (35) SHARMA, Arun Kumar et al. Matrix materials used in composites: A comprehensive study. *Materials Today: Proceedings*, v. 21, p. 1559-1562, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.11.086>.
- (36) CORRADO, Andrea; POLINI, Wilma. Measurement of high flexibility components in composite material by touch probe and force sensing resistors. *Journal of Manufacturing Processes*, v. 45, p. 520-531, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2019.07.038>.
- (37) ASYRAF, M. R. M. et al. Potential application of green composites for cross arm component in transmission tower: A brief review. *International Journal of Polymer Science*, v. 2020, p. 1-15, 2020. <https://doi.org/10.1155/2020/8878300>.
- (38) ELANCHEZHIAN, C. et al. Review on mechanical properties of natural fiber composites. *Materials Today: Proceedings*, v. 5, n. 1, p. 1785-1790, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.11.276>.
- (39) SAPUAN, S. M. et al. Mechanical properties of longitudinal basalt/woven-glass-fiber-reinforced unsaturated polyester-resin hybrid composites. *Polymers*, v. 12, n. 10, p. 2211, 2020. <https://doi.org/10.3390/polym12102211>.
- (40) FAN, Yiran; FOWLER, Geoff D.; ZHAO, Ming. The past, present and future of carbon black as a rubber reinforcing filler—A review. *Journal of Cleaner Production*, v. 247, p. 119115, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119115>.
- (41) MOHD NURAZZI, Norizan et al. Fabrication, functionalization, and application of carbon nanotube-reinforced polymer composite: An overview. *Polymers*, v. 13, n. 7, p. 1047, 2021. <https://doi.org/10.3390/polym13071047>.
- (42) LOW, Darren Yi Sern et al. Recent developments in nanocellulose-reinforced rubber matrix composites: A review. *Polymers*, v. 13, n. 4, p. 550, 2021. <https://doi.org/10.3390/polym13040550>.
- (43) KHODADADI, Amin et al. Numerical and experimental study of impact on hyperelastic rubber panels. *Iranian Polymer Journal*, v. 28, p. 113-122, 2019. <https://doi.org/10.1007/s13726-018-0682-x>.
- (44) ASGHAR, Usman et al. Economic analysis of isoprene production from good year scientific process. *Am. J. Chem. Eng.*, v. 8, n. 3, p. 63-69, 2020. doi: 10.11648/j.ajche.20200803.12.
- (45) HAYICHELAEH, Chesidi et al. Elucidation of the accelerated sulfur vulcanization of bio oil-extended natural rubber compounds. *Polymers for Advanced Technologies*, v. 33, n. 1, p. 303-313, 2022. <https://doi.org/10.1002/pat.5517>.
- (46) AKAHORI, Yayoi; KAWAHARA, Seiichi. Effect of water on the accelerated sulfur vulcanization of natural rubber. *Polymer Testing*, v. 123, p. 108030, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2023.108030>.

- (47) SETHULEKSHMI, A. S.; SARITHA, Appukuttan; JOSEPH, Kuruvilla. A comprehensive review on the recent advancements in natural rubber nanocomposites. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 194, p. 819-842, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.11.134>.
- (48) SIVASELVI, K. et al. Improving the mechanical properties of natural rubber composite with carbon black (N220) as filler. *Materials Today: Proceedings*, v. 42, p. 921-925, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.11.836>.
- (49) KUMKONG, Napaporn et al. Properties of silica/natural rubber composite film and foam: Effects of silica content and sulfur vulcanization system. *Journal of Polymer Research*, v. 29, n. 7, p. 302, 2022. <https://doi.org/10.1007/s10965-022-03129-9>.
- (50) CORAN, A. Y. Vulcanization. Part VI. A model and treatment for scorch delay kinetics. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 37, n. 3, p. 689-697, 1964. <https://doi.org/10.5254/1.3540362>.
- (51) ROSS, Robert A.; TAKACS, Aniko M. Surface reactions of ethyl stearate and stearic acid with zinc, manganese and their oxides. *Surface technology*, v. 21, n. 4, p. 361-377, 1984. [https://doi.org/10.1016/0376-4583\(84\)90134-1](https://doi.org/10.1016/0376-4583(84)90134-1).
- (52) KREJSA, Michael R.; KOENIG, Jack L. The nature of sulfur vulcanization. In: *Elastomer technology handbook*. CRC press, 2020. p. 475-494. eBook ISBN9780138758851.
- (53) THUONG, Nghiem Thi et al. Modification of ZnO nanoparticles as an efficient activator for rubber vulcanization. *Vietnam Journal of Chemistry*, v. 60, n. 6, p. 759-765, 2022. <https://doi.org/10.1002/vjch.202200036>.
- (54) LI, Yihang et al. Novel architecture of ZnO nanobundles grown on porous silica as high performance vulcanization accelerators that reinforce rubber composites. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 59, n. 10, p. 4493-4503, 2020. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b06235>.
- (55) QIN, Xuan et al. Enhancing the performance of rubber with nano ZnO as activators. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 12, n. 42, p. 48007-48015, 2020. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c15114>.
- (56) MOSTONI, Silvia et al. Design of a Zn single-site curing activator for a more sustainable sulfur cross-link formation in rubber. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 60, n. 28, p. 10180-10192, 2021. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c01580>.
- (57) ÜNÜGÜL, Tuba; ERENKAYA, Metin; KARAAĞAÇ, Bağdagül. Use of Liquidambar Orientalis Mills in natural rubber compounds as an alternative to synthetic resins. *Journal of Elastomers & Plastics*, v. 54, n. 5, p. 778-799, 2022. <https://doi.org/10.1177/00952443221089048>.
- (58) LU, Ling et al. Insight into the anti-aging mechanisms of natural phenolic antioxidants in natural rubber composites using a screening strategy based on molecular simulation. *RSC advances*, v. 10, n. 36, p. 21318-21327, 2020. <https://doi.org/10.1039/D0RA03425H>.
- (59) WU, Siwu et al. Nanodot-loaded clay nanotubes as green and sustained radical scavengers for elastomer. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 5, n. 2, p. 1775-1783, 2017. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02523>.
- (60) GUO, Xiaohui et al. Biomass antioxidant silica supported tea polyphenols with green and high-efficiency free radical capturing activity for rubber composites. *Composites Science and Technology*, v. 220, p. 109290, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2022.109290>.
- (61) RAHMAH, M. et al. Oven Ageing versus UV Ageing Properties of Natural Rubber Cup Lump/EPDM Rubber Blend with Mangosteen Powder (MPP) as Natural Antioxidant. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Publishing, 2019. p. 012014. DOI 10.1088/1757-899X/548/1/012014.

- (62) DASGUPTA, S. et al. Characterization of eco-friendly processing aids for rubber compound. *Polymer Testing*, v. 26, n. 4, p. 489-500, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.01.007>.
- (63) XU, Haoshu et al. Plasticization effect of bio-based plasticizers from soybean oil for tire tread rubber. *Polymers*, v. 12, n. 3, p. 623, 2020. <https://doi.org/10.3390/polym12030623>.
- (64) GAO, Wenke et al. Multifunctional and anti-migration plasticizers based on bio-based phenol-functionalized liquid 1, 2-polybutadiene. *Polymer Testing*, v. 118, p. 107917, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2022.107917>.
- (65) SIBEKO, Motshabi Alinah et al. Trends in the management of waste tyres and recent experimental approaches in the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from rubber crumbs. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 27, p. 43553-43568, 2020. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09703-2>.
- (66) SREWARADACHPISAL, Satta et al. Optimization of the rubber formulation for footwear applications from the response surface method. *Polymers*, v. 12, n. 9, p. 2032, 2020. <https://doi.org/10.3390/polym12092032>.
- (67) RYBIŃSKI, Przemysław et al. Effects of basalt and carbon fillers on fire hazard, thermal, and mechanical properties of EPDM rubber composites. *Materials*, v. 14, n. 18, p. 5245, 2021. <https://doi.org/10.3390/ma14185245>.
- (68) EGBUJUO, Wisdom Okechukwu; ANYANWU, Placid Ikechukwu; OBASI, Henry Chinedu. Utilization of chitin powder as a filler in natural rubber vulcanizates: In comparison with carbon black filler. *International Review of Applied Sciences and Engineering*, 2020. <https://doi.org/10.1556/1848.2020.00006>.
- (69) WANG, Jingyi; JIA, Hongbing. The Effects of Carbon–Silica Dual-Phase Filler on the Crosslink Structure of Natural Rubber. *Polymers*, v. 14, n. 18, p. 3897, 2022. <https://doi.org/10.3390/polym14183897>.
- (70) SCOTTI, Roberto et al. Rubber–silica nanocomposites obtained by in situ sol–gel method: particle shape influence on the filler–filler and filler–rubber interactions. *Soft Matter*, v. 8, n. 7, p. 2131-2143, 2012. <http://dx.doi.org/10.1039/C1SM06716H>.
- (71) SONG, K. Micro-and nano-fillers used in the rubber industry. In: *Progress in Rubber Nanocomposites*. Woodhead Publishing, 2017. p. 41-80. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100409-8.00002-4>.
- (72) PRINCI, Elisabetta. *Rubber: science and technology*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2019. ISBN 978-3-11064031-1.
- (73) CALLISTER JR, William D.; RETHWISCH, David G. *Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach*. John Wiley & Sons, 2020.
- (74) KRUŽELÁK, Ján; HUDEC, Ivan. Vulcanization systems for rubber compounds based on IIR and halogenated IIR: An overview. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 91, n. 1, p. 167-183, 2018. <https://doi.org/10.5254/rct-18-82609>.
- (75) ARAVANIS, A. E. Efeito do sistema de reticulação nas propriedades de compostos de borracha natural para peças de engenharia do setor automotivo. *Dissertação*. 2006. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/16885>> (acesso 13/04/2023).
- (76) OLIVEIRA, Maria Aparecida de Souza et al. Influência do método de vulcanização nas propriedades mecânicas e na densidade de ligações cruzadas da borracha natural. *Polímeros*, v. 26, p. 43-48, 2016. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.2051>.

- (77) GOPI SATHI, Shibulal; STOČEK, Radek; KRATINA, Ondřej. Reversion free high-temperature vulcanization of cis-polybutadiene rubber with the accelerated-sulfur system. *Express Polymer Letters*, 2020. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2020.68>.
- (78) ARVIND MAFATLAL GROUP – Vulcanization & Accelerators. Disponível em <<http://www.nocil.com/Downloadfile/DTechnicalNote-Vulcanization-Dec10.pdf>> (acesso 07/04/23).
- (79) SIRQUEIRA, A. S.; SOARES, B. G. O efeito de EPDM modificado com grupos mercapto ou tioacetato na cinética de vulcanização de misturas NR/EPDM. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 16, n. 4, p. 299-304, 2006. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282006000400009>.
- (80) HONORATO, Luciana Ribeiro et al. Effect of the cure system on aging resistance of natural rubber compounds. *Journal of Elastomers & Plastics*, v. 52, n. 5, p. 397-409, 2020. <https://doi.org/10.1177/0095244319859604>.
- (81) LI, Zhiwei et al. The design of crosslinks in different vulcanized systems to improve crack growth resistance for carbon black/graphene oxide/natural rubber composites. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, v. 6, n. 2, p. 82, 2023. <https://doi.org/10.1007/s42114-023-00662-z>.
- (82) HIRANOBE, Carlos Toshiyuki et al. Cross-linked density determination of natural rubber compounds by different analytical techniques. *Materials Research*, v. 24, 2021. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2021-0041>.
- (83) SANTOS, Renivaldo José dos. Obtenção de compósitos de borracha natural com resíduo industrial de couro reticulados com diferentes peróxidos. 2014. 101 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2014. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/115765>> (acesso: 05/07/2023).
- (84) ASTM D3182-21a Standard Practice for Rubber—Materials, Equipment, and Procedures for Mixing Standard Compounds and Preparing Standard Vulcanized Sheets, 2021.
- (85) NORMA, ASTM D2084-19a Método de Teste Padrão para Propriedade de Borracha - Vulcanização Usando Medidor de Cura de Disco Oscilante, ASTM American Society for Testing and Materials, 2019.
- (86) MATOS, C. F.; GALEMBECK, F.; ZARBIN, A. J. G. Nanocompósitos Multifuncionais de Látex de Borracha Natural e Nanoestruturas de Carbono. *Revista Virtual de Química*, Curitiba, p. 73-96, 2017. DOI: 10.21577/1984-6835.20170008.
- (87) KIM, Beomkeun et al. A comparison among Neo-Hookean model, Mooney-Rivlin model, and Ogden model for chloroprene rubber. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, v. 13, n. 5, p. 759-764, 2012. <https://doi.org/10.1007/s12541-012-0099-y>.
- (88) GUERRA, B.B.; FURTADO, C.R.G.; COUTINHO, F.M.B. Avaliação Reológica de Elastômeros e suas Composições. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.14, n.4, p.289-294, 2004.
- (89) BERTHELOT, K. et al. Hevea brasiliensis REF (Hev b 1) and SRPP (Hev b 3): an overview on rubber particle proteins. *Biochimie*, v. 106, p. 1-9, 2014.
- (90) CAETANO, M. J. L.; Misturadores abertos. Disponível em <<https://www.ctborracha.com/processos/mistura/tipos-de-misturadores/misturadores-abertos/>>, (acesso: 06/07/2023).
- (91) MANSILLA, M. A et al. Natural rubber/styrene-butadiene rubber blends prepared by solution mixing: Influence of vulcanization temperature using a Semi-EV sulfur curing system on the microstructural properties. *Polymer Testing*, v. 63, p. 150-157, 2017.

- (92) FLORY, Paul J.; REHNER JR, John. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks I. Rubberlike elasticity. *The journal of chemical physics*, v. 11, n. 11, p. 512-520, 1943. <https://doi.org/10.1063/1.1723791>.
- (93) FORREST, Martin J. *Rubber Analysis: Characterisation, Failure Diagnosis and Reverse Engineering*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2019.
- (94) SONG, Pan; WU, Xiaoyu; WANG, Shifeng. Effect of styrene butadiene rubber on the light pyrolysis of the natural rubber. *Polymer Degradation and Stability*, v. 147, p. 168-176, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.12.006>.
- (95) KIM, Do Young et al. Correlation between the crosslink characteristics and mechanical properties of natural rubber compound via accelerators and reinforcement. *Polymers*, v. 12, n. 9, 2020. <https://doi.org/10.3390/polym12092020>.
- (96) NORMA, ASTM D297-21, Métodos de Teste Padrão para Produtos de Borracha - Análise Química, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2022.
- (97) NORMA, ASTM D792-20, Métodos de Teste Padrão para Densidade e Gravidade Específica (Densidade Relativa) de Plásticos por Deslocamento, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2020.
- (98) MOONEY, Melvin. A theory of large elastic deformation. *Journal of applied physics*, v. 11, n. 9, p. 582-592, 1940. <https://doi.org/10.1063/1.1712836>.
- (99) DZULKIFLI, A. I.; SAID, C. M. S.; HAN, C. C. Determination of Crosslink Concentration by Mooney-Rivlin Equation for Vulcanized NR/SBR Blend and its Influence on Mechanical Properties. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, v. 19, n. 6, p. 1309-1317, 2015.
- (100) EL-SABBAGH, SH a; YEHA, A. A. Detection of crosslink density by different methods for natural rubber blended with SBR and NBR. *Egyptian Journal of Solids*, v. 30, n. 2, p. 157-173, 2007.
- (101) XIA, Z. et al. Determination of crosslinking density of hydrogels prepared from microcrystalline cellulose. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 127, n. 6, p. 4537-4541, 2013.
- (102) TRELOAR, L. R. G. *The physics of rubber elasticity*. Oxford University Press, USA, 1975.
- (103) TANASI, P. et al. Thermo-reversible crosslinked natural rubber: A Diels-Alder route for reuse and self-healing properties in elastomers. *Polymer*, v. 175, p. 15-24, 2019.
- (104) SOMBATSOMPOP, N. Practical Use of the Mooney–Rivlin Equation for Determination of Degree of Crosslinking of Swollen NR Vulcanisates. *J. Sci. Soc. Thailand*, v. 24, n. 3, p. 199-204, 1998.
- (105) SOMBATSOMPOP, N. Analysis of cure characteristics on cross-link density and type, and viscoelastic properties of natural rubber. *Polymer–Plastics Technology and Engineering*, v. 37, n. 3, p. 333-349, 1998.
- (106) BOBEAR, W. J. Chain density in rubber networks. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 40, n. 5, p. 1560-1569, 1967.
- (107) CHAN, B. L. et al. The influence of curing systems on the properties of natural rubber. In: *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*. New York: Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 1974. p. 61-86.
- (108) NORMA, ASTM D2240-15e1 Método de Teste Padrão para Propriedade de Borracha - Durômetro Dureza, ASTM American Society for Testing and Materials, 2021.
- (109) NORMA, ASTM D5963-04 Método de Teste Padrão para Propriedade de Borracha - Resistência à Abrasão (Rotary Drum Abrader), ASTM American Society for Testing and Materials, 2015.

- (110) NORMA, ASTM D412 -16 Métodos de teste padrão para elastômeros de borracha e termoplásticos vulcanizados - tensão, ASTM American Society for Testing and Materials, 2021.
- (111) SILVA, L. F. M. et al. Manufacturing of quality specimens. Disponível em <<https://download.e-bookshelf.de/download/0000/7534/37/L-X-0000753437-0001828949.XHTML/index.xhtml>> Acessado em 10 de fevereiro de 2020.
- (112) ASTM D573-04 Standard Test Method for rubber – Deterioration in an Air Oven, 2019.
- (113) BUZETO, F. A. Modificação de superfície da borracha natural por descarga corona. 2007. 67f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP.
- (114) LORENZ, O.; PARK, C. R. The crosslinking efficiency of some vulcanizing agents in natural rubber. *Journal of Polymer Science*, v. 50, n. 154, p. 299-312, 1961. <https://doi.org/10.1002/pol.1961.1205015404>.
- (115) SANTOS, Renivaldo J. et al. Using the Lorenz–Park, Mooney–Rivlin, and dynamic mechanical analysis relationship on natural rubber/leather shavings composites. *Journal of Applied Polymer Science*, p. 51880, 2022. <https://doi.org/10.1002/app.51880>.
- (116) MELO, Priscilla Siqueira et al. Açaí seeds: An unexplored agro-industrial residue as a potential source of lipids, fibers, and antioxidant phenolic compounds. *Industrial crops and products*, v. 161, p. 113204, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.113204>.
- (117) KIM, Do Young et al. Correlation between the crosslink characteristics and mechanical properties of natural rubber compound via accelerators and reinforcement. *Polymers*, v. 12, n. 9, p. 2020, 2020. <https://doi.org/10.3390/polym12092020>.
- (118) ROOJ, Sandip; DAS, Amit; HEINRICH, Gert. Tube-like natural halloysite/fluoroelastomer nanocomposites with simultaneous enhanced mechanical, dynamic mechanical and thermal properties. *European Polymer Journal*, v. 47, n. 9, p. 1746-1755, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2011.06.007>.
- (119) SCHIEPPATI, Jacopo et al. Temperature impact on the mechanical and fatigue behavior of a non-crystallizing rubber. *International Journal of Fatigue*, v. 144, p. 106050, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2020.106050>.
- (120) HE, Shaojian et al. Performance improvement in nano-alumina filled silicone rubber composites by using vinyl tri-methoxysilane. *Polymer Testing*, v. 67, p. 295-301, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.03.023>.
- (121) AZEVEDO, Afonso et al. Rheology, hydration, and microstructure of portland cement pastes produced with ground açaí fibers. *Applied Sciences*, v. 11, n. 7, p. 3036, 2021. <https://doi.org/10.3390/app11073036>.
- (122) TAVARES, Felipe Fernando da Costa et al. Thermal treatment of açaí (*Euterpe oleracea*) fiber for composite reinforcement. *Polímeros*, v. 30, 2020. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.09819>
- (123) MARTINS, Larissa S. et al. Insight on açaí seed biomass economy and waste cooking oil: Eco-sorbent castor oil-based. *Journal of Environmental Management*, v. 293, p. 112803, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112803>.
- (124) ROSLI, Noor Afizah et al. Mechanical and thermal properties of natural rubber-modified poly (lactic acid) compatibilized with telechelic liquid natural rubber. *Polymer Testing*, v. 54, p. 196-202, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.07.021>.

- (125) MANOHAR, N. et al. A unique application of the second order derivative of FTIR–ATR spectra for compositional analyses of natural rubber and polychloroprene rubber and their blends. *Polymer Testing*, v. 62, p. 447-453, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.07.030>.
- (126) DATTA, Janusz; PARCHETA, Paulina; SURÓWKA, Joanna. Softwood-lignin/natural rubber composites containing novel plasticizing agent: Preparation and characterization. *Industrial Crops and Products*, v. 95, p. 675-685, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.11.036>.
- (127) KUBO, Satoshi; KADLA, John F. Hydrogen bonding in lignin: a Fourier transform infrared model compound study. *Biomacromolecules*, v. 6, n. 5, p. 2815-2821, 2005. <https://doi.org/10.1021/bm050288q>.
- (128) AGREBI, Fatma et al. Study of nanocomposites based on cellulose nanoparticles and natural rubber latex by ATR/FTIR spectroscopy: The impact of reinforcement. *Polymer Composites*, v. 40, n. 5, p. 2076-2087, 2019. <https://doi.org/10.1002/pc.24989>.
- (129) RATTANASOM, N.; PRASERTSRI, S.; RUANGRITNUMCHAI, T. Comparison of the mechanical properties at similar hardness level of natural rubber filled with various reinforcing-fillers. *Polymer testing*, v. 28, n. 1, p. 8-12, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2008.08.004>.
- (130) RABELLO, Marcelo. Aditivacão de polímeros. *Artliber*, São Paulo/Brazil p 193, 2000.
- (131) MANO, B. et al. Polyolefin composites with curaua fibres: Effect of the processing conditions on mechanical properties, morphology and fibres dimensions. *Composites Science and Technology*, v. 70, n. 1, p. 29-35, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.09.002>.
- (132) PLUEDDEMANN, E. P. Silane coupling agents, Plenum Press, New York/USA, p 79-151, 1991.
- (133) CHOUDHURY, Namita Roy et al. Thermal analysis of rubbers and rubbery materials. ISmithers, 2010. ISBN: 978-1-84735-104-2 (ebook).
- (134) IBANEZ, P. G; SANCHEZ, M; CABANILLAS, A. Thermogravimetric analysis of olive-oil residue in air atmosphere. *Fuel Proc. Tech.* v. 87, n. 2,. p. 103-107, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2005.08.005>.
- (135) MARTINS, Maria Alice; MATTOSO, Luiz Henrique Capparelli; PESSOA, José Dalton Cruz. Comportamento térmico e caracterização morfológica das fibras de mesocarpo e caroço do açaí (*Euterpe oleracea* Mart.). *Revista Brasileira de Fruticultura*, v. 31, p. 1150-1157, 2009. <https://doi.org/10.1590/S0100-29452009000400032>.
- (136) ABNT Catálogo. Disponível: < <https://www.abntcatalogo.com.br/default.aspx?O=1>>. (Acesso: 14/11/2023).
- (137) ISO: Global Standards for trusted goods and services. Disponível: < <https://www.iso.org/home.html>>. (Acesso: 14/11/2023).
- (138) DIN. Disponível: < <https://www.din.de/de>>. (Acesso: 14/11/2023).
- (139) KEBS. Disponível: < <https://www.kebs.org/>>. (Acesso: 14/11/2023).
- (140) ONYANCHI, Douglas; MAGUT, Paul Sang; MESA, Janet W. Assessment of the quality of leather footwear for school children made by SMEs in Kariakor Kenya. 2019. <http://41.89.227.156:8080/xmlui/handle/123456789/958>.
- (141) UGANDA NATIONAL BUREAU OF STANDARDS. Disponível: <<https://www.unbs.go.ug/>>. (Acesso: 14/11/2023).
- (142) FRAMAS GROUP. Disponível: < <https://framass.com/en/2023/09/22/footwear-testing-methods1-2/>>. (Acesso: 14/11/2023).

- (143) Paiva FFG, Maria VPK, Torres GB, Dognani G, Santos RJ, Cabrera FC, et al. Sugarcane bagasse fiber as semi-reinforcement filler in natural rubber composite sandals. *J Mater Cycles Waste Manag.* 2019;21(2):326-35. <http://dx.doi.org/10.1007/s10163018-0801-y>.