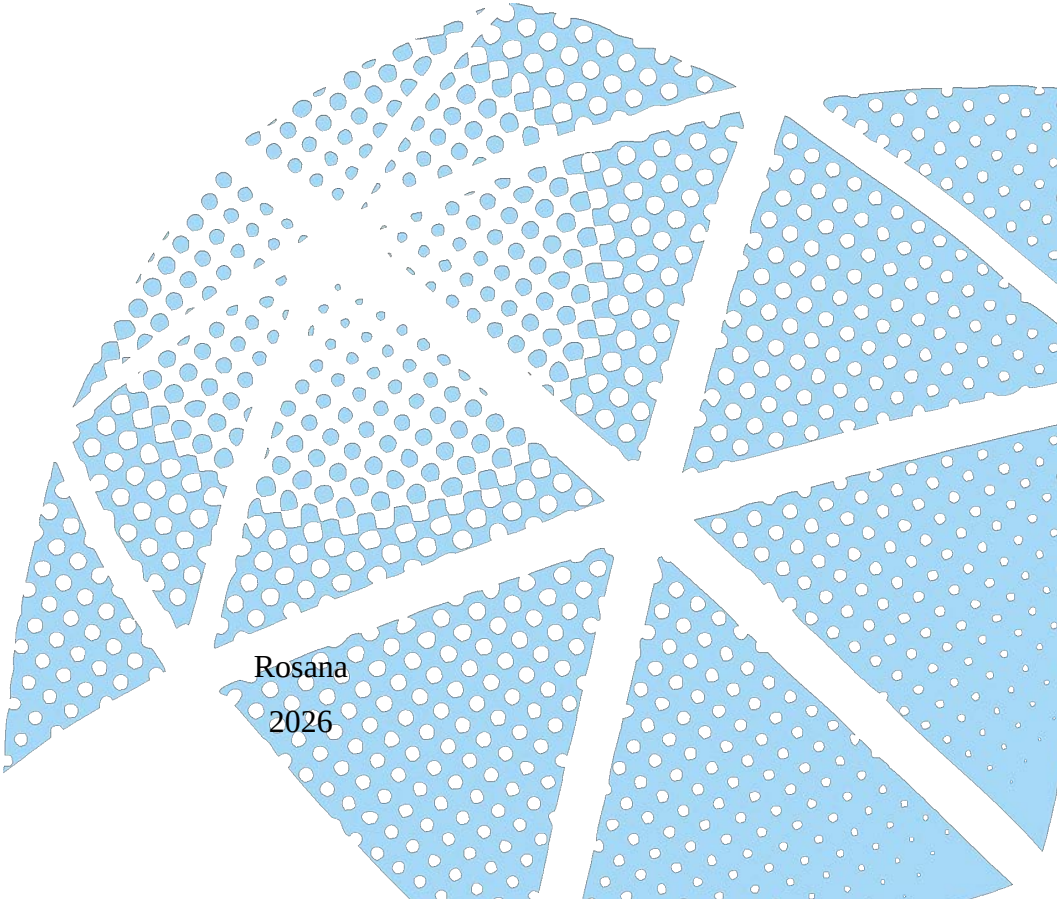


UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP
Faculdade de Engenharia e Ciências – Câmpus de Rosana
Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais - POSMAT

DENER DA SILVA SOUZA

**APLICAÇÃO SUSTENTÁVEL DE RESÍDUOS DE TONER EM COMPÓSITOS DE
BORRACHA ESTIRENO-BUTADIENO (SBR)**



Rosana
2026

DENER DA SILVA SOUZA

**APLICAÇÃO SUSTENTÁVEL DE RESÍDUOS DE TONER EM COMPÓSITOS DE
BORRACHA ESTIRENO-BUTADIENO (SBR)**

Dissertação apresentada como requisito à Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Engenharia e Ciências, Câmpus de Rosana, para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais, linha de pesquisa em Materiais Poliméricos, Híbridos e Nanoestruturados.

Área de concentração: Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Renivaldo José dos Santos

Rosana

2026

S729a Souza, Dener da Silva
Aplicação sustentável de resíduos de toner em compósitos de Borracha Estireno-Butadieno (SBR) / Dener da Silva Souza. -- Rosana, 2026
97 p. : il., tabs., fotos

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Engenharia e Ciências, Rosana
Orientador: Renivaldo José dos Santos

1. Borracha SBR. 2. Resíduo de toner. 3. Compósitos poliméricos. 4. Vulcanização. 5. Economia circular. I. Título.

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

Ao integrar resíduos de toner na matriz de borracha SBR, esta pesquisa oferece uma alternativa sustentável para a valorização de um resíduo de difícil destinação, contribuindo para a mitigação do descarte inadequado e para o fortalecimento dos princípios da economia circular. Além de expandir as possibilidades de reaproveitamento desse material, o estudo visa viabilizar o desenvolvimento de compósitos com potencial de aplicação em produtos emborrachados, como solados, agregando valor tecnológico, ambiental e econômico. Assim, a pesquisa está alinhada aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável 9, 12 e 13, que dizem respeito à inovação industrial, ao consumo e à produção responsáveis e ao enfrentamento das mudanças climáticas.

POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

By incorporating toner waste into the SBR rubber matrix, this research presents a sustainable alternative for the valorization of a waste material that is difficult to dispose of properly, contributing to the mitigation of improper disposal and to the strengthening of circular economy principles. In addition to expanding the possibilities for reusing this material, the study aims to enable the development of composites with potential applications in rubber products, such as footwear soles, while adding technological, environmental, and economic value. Therefore, the research is aligned with Sustainable Development Goals 9, 12, and 13, which address industrial innovation, responsible consumption and production, and climate action.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE DENER DA SILVA SOUZA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA - CÂMPUS DE PRESIDENTE PRUDENTE.

Aos 03 de julho de 2026, às 14h20min, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de DENER DA SILVA SOUZA, intitulada " Aplicação sustentável de resíduos de toner em compósitos de borracha estireno-butadieno (SBR)". A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. RENIVALDO JOSÉ DOS SANTOS (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) UNESP / Câmpus de Rosana - FEC, Prof. Dr. GIOVANNI BARRERA TORRES (Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia do Desenho Industrial / Instituto Tecnológico Metropolitano, Prof. Dr. DEUBER LINCON DA SILVA AGOSTINI (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / UNESP / Câmpus de Presidente Prudente - FCT, Após a exposição pelo mestrando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final: APROVADO . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

Documento assinado digitalmente
 gov.br **RENIVALDO JOSE DOS SANTOS**
Data: 03/07/2026 15:33:10-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. RENIVALDO JOSÉ DOS SANTOS

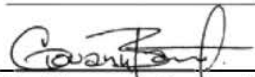
DENER DA SILVA SOUZA

**APLICAÇÃO SUSTENTÁVEL DE RESÍDUOS DE TONER EM COMPÓSITOS DE
BORRACHA ESTIRENO-BUTADIENO (SBR)**

FOLHA DE APROVAÇÃO

Documento assinado digitalmente
 **RENIVALDO JOSE DOS SANTOS**
Data: 03/07/2026 15:33:10-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. Renivaldo José dos Santos
Orientador



Prof. Dr. Giovanni Barrera Torres

Documento assinado digitalmente
 **DEUBER LINCON DA SILVA AGOSTINI**
Data: 03/07/2026 15:56:19-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. Deuber Lincon da Silva Agostini

Presidente Prudente, 03 de julho de 2026.

RESUMO

O presente estudo investiga a incorporação de resíduo de toner (RT) proveniente de cartuchos de impressão como carga alternativa e sustentável em compósitos de borracha estireno-butadieno (SBR), visando à valorização de resíduos sólidos e à promoção da economia circular. Foram preparados seis compósitos com diferentes concentrações de RT (0, 10, 20, 30, 40 e 50 partes por cem de borracha - phr), mantendo-se constantes os demais componentes da formulação (óxido de zinco, ácido esteárico, PEG 4000, enxofre, aceleradores MBTS e TMTD). O processamento foi realizado em misturador aberto de rolos, seguindo normas ASTM. As propriedades reológicas, morfológicas, estruturais, térmicas e mecânicas dos compósitos foram avaliadas por meio de reometria de vulcanização, grau de dispersão da carga, fluorescência de raios X (FRX), densidade de ligações cruzadas pelo método de Flory-Rehner, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), densidade, dureza Shore A, resistência à abrasão, resistência à tração, resistência ao rasgo e envelhecimento térmico acelerado. Os resultados reométricos indicaram redução do torque máximo com o aumento do teor de RT, de 32,00 dN·m (SBR/RT0) para 17,68 dN·m (SBR/RT50), além de aumento dos tempos de pré-cura e de cura, evidenciando interferência do resíduo na cinética de vulcanização. A análise por FRX revelou que o RT é composto principalmente por carbono (89,57%), ferro (7,10%) e silício (2,02%), com menores teores de titânio, enxofre, zinco e outros elementos. A densidade aparente de ligações cruzadas aumentou de $0,94 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ (SBR/RT0) para $1,28 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ (SBR/RT50), indicando restrição à mobilidade das cadeias e contribuição das interações carga-matriz. A dureza Shore A aumentou de 50 para 56, enquanto a resistência à tração passou de $4,28 \pm 0,23 \text{ MPa}$ no SBR/RT0 para $7,06 \pm 0,29 \text{ MPa}$ no SBR/RT50. A análise morfológica por MEV demonstrou incorporação do RT à matriz, com sinais de aglomeração em teores mais elevados. A resistência à abrasão apresentou melhor comportamento em teores baixos a intermediários, com menor perda em 10 phr, e aumento da perda em concentrações superiores. A resistência ao rasgo atingiu o maior valor para 40 phr (33,08 N), seguida pela formulação com 50 phr (32,64 N). A confecção de protótipo de solado de calçado com formulação contendo 40 phr de RT demonstrou a aplicabilidade prática do material. Conclui-se que o resíduo de toner é tecnicamente viável como carga funcional parcial em compósitos de SBR, com potencial de aplicação industrial e contribuição para a redução do descarte inadequado de resíduos eletrônicos, alinhando-se aos princípios da economia circular e aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável.

Palavras-chave: borracha SBR; resíduo de toner; compósitos poliméricos; propriedades mecânicas; vulcanização; sustentabilidade; economia circular.

ABSTRACT

This study investigates the incorporation of toner residue (TR) from printer cartridges as an alternative and sustainable filler in styrene-butadiene rubber (SBR) composites, aiming at solid waste valorization and the promotion of a circular economy. Six composites were prepared with different TR concentrations (0, 10, 20, 30, 40, and 50 parts per hundred rubber - phr), keeping constant the other formulation components (zinc oxide, stearic acid, PEG 4000, sulfur, MBTS and TMTD accelerators). Processing was carried out in an open two-roll mill, following ASTM standards. The rheological, morphological, structural, thermal and mechanical properties of the composites were evaluated through vulcanization rheometry, filler dispersion degree, X-ray fluorescence (XRF), crosslink density by the Flory-Rehner method, scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), density, Shore A hardness, abrasion resistance, tensile strength, tear resistance and accelerated thermal aging tests. Rheometric results indicated a reduction in maximum torque with increasing TR content, from 32.00 dN·m (SBR/TR0) to 17.68 dN·m (SBR/TR50), as well as increased scorch and optimum cure times, evidencing interference of the residue in vulcanization kinetics. XRF analysis revealed that TR is mainly composed of carbon (89.57%), iron (7.10%) and silicon (2.02%), with lower contents of titanium, sulfur, zinc and other elements. The apparent crosslink density increased from $0.94 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ (SBR/TR0) to $1.28 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ (SBR/TR50), indicating restrictions on chain mobility and contribution from filler-matrix interactions. Shore A hardness increased from 50 to 56, while tensile strength increased from $4.28 \pm 0.23 \text{ MPa}$ for SBR/TR0 to $7.06 \pm 0.29 \text{ MPa}$ for SBR/TR50. SEM analysis demonstrated incorporation of TR into the matrix, with signs of agglomeration at higher contents. Abrasion resistance showed better behavior at low to intermediate contents, with the lowest loss at 10 phr and increased loss at higher concentrations. Tear strength reached the highest value at 40 phr (33.08 N), followed by the 50 phr formulation (32.64 N). The manufacture of a shoe sole prototype with the formulation containing 40 phr TR demonstrated the practical applicability of the material. It is concluded that toner residue is technically viable as a partial functional filler in SBR composites, with potential industrial application and contribution to reducing inappropriate disposal of electronic waste, in alignment with circular economy principles and the Sustainable Development Goals.

Keywords: SBR rubber; toner waste; polymer composites; mechanical properties; vulcanization; sustainability; circular economy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Extração do látex da seringueira <i>Hevea brasiliensis</i>	17
Figura 2 - Diagrama - Esquema genérico do processo de produção de borracha sintética	19
Figura 3 - Estrutura química da borracha SBR	24
Figura 4 - Curva de resistência à tração para SBR vulcanizado e não vulcanizado a uma deformação de 600%.	36
Figura 5 - Representação esquemática dos diferentes tipos de ligações sulfídicas estabelecidas entre as cadeias macromoleculares do elastômero durante o processo de vulcanização.....	39
Figura 6 - Efeito da densidade de ligações cruzadas sobre as propriedades dos elastômeros vulcanizados.	41
Figura 7 - Fluxograma esquemático representando as etapas sequenciais do processo global de vulcanização com enxofre.	43
Figura 8 - Reações simplificadas da vulcanização.	44
Figura 9 - Borracha sintética do tipo estireno-butadieno (SBR 1502).	48
Figura 10 - Resíduo de toner utilizado como carga na produção dos compósitos.	49
Figura 11 - Misturador aberto de rolos da marca Veiga Sul.	51
Figura 12 - Configuração esquemática do misturador de rolos abertos.	52
Figura 13 - Curva reométrica característica de compostos de borracha.....	54
Figura 14 - Torque mínimo dos compósitos SBR/RT com e sem resíduo de toner.....	61
Figura 15 - Torque máximo dos compósitos SBR/RT obtido durante o processo de vulcanização.	62
Figura 16 - Tempo de pré-cura dos compósitos SBR/RT determinado por análise reométrica.	62
Figura 17 - Tempo ótimo de cura das formulações SBR/RT estudadas.	63
Figura 18 - Variação dos valores de torque dos compósitos SBR/RT durante a vulcanização.....	64
Figura 19 - Índice de velocidade de cura dos compósitos SBR/RT determinado por análise reométrica (min^{-1}).	65
Figura 20 - Grau de dispersão do resíduo de toner na matriz SBR.	66
Figura 21 - Densidade de ligações cruzadas dos compósitos vulcanizados.....	67
Figura 22 - Efeito da variação de carga na razão Q_c/Q_g em função de $e-z$	68
Figura 23 - Efeito do teor de carga sobre a razão Q_c/Q_g	69
Figura 24 - Valores de densidade das formulações avaliadas ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$).	70
Figura 25 - Valores de dureza (Shore A) das formulações avaliadas.	71

Figura 26 - Valores de resistência à abrasão das formulações avaliadas.....	71
Figura 27 - Imagens de MEV na escala de 20 μm e com magnificação de 1,0 K $\times$ do resíduo de toner; regiões de fratura dos corpos de prova do ensaio de resistência à tração dos compósitos contendo (a) 0 phr, (b) 10 phr, (c) 20 phr, (d) 30 phr, (e) 40 phr e (f) 50 phr de resíduo de toner.	74
Figura 28 - Espectros de FTIR-ATR do resíduo de toner (RT) e dos compósitos de borracha SBR com 0-50 phr de RT, evidenciando as bandas características do SBR e o surgimento/intensificação de bandas associadas aos constituintes do RT.....	75
Figura 29 - Curvas de resistência à tração dos materiais na condição normal.	80
Figura 30 - Gráfico de barras da resistência à tração após o processo de envelhecimento.	81
Figura 31 - Gráfico de barras de resistência ao rasgo.....	82
Figura 32 - Confeção de um protótipo de solado de calçado contendo 40 phr de resíduo de toner.	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais propriedades físicas e térmicas dos elastômeros de maior relevância comercial	22
Tabela 2 - Energia de ligação das estruturas químicas.	37
Tabela 3 - Principais características fornecidas pelos sistemas de vulcanização.	38
Tabela 4 - Especificações da borracha sintética do tipo estireno-butadieno (SBR 1502).	48
Tabela 5 - Propriedades e estrutura química dos reagentes.	50
Tabela 6 - Formulações dos compostos de SBR/RT.	50
Tabela 7 - Fluorescência de raios-X do resíduo de toner.	59
Tabela 8 - Parâmetros reométricos dos compósitos SBR/RT.	60
Tabela 9 - Valores da densidade dos compósitos SBR/RT.	72
Tabela 10 - Valores de dureza e perda por abrasão dos compósitos SBR/RT.	72
Tabela 11 - Principais bandas observadas no FTIR-ATR e respectivas atribuições para SBR e RT.	76
Tabela 12 - Razão entre as áreas das bandas de 1738 e 964 cm ⁻¹	78
Tabela 13 - Valores de resistência à tração na ruptura.	80

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIE – Agência Internacional de Energia
ASTM – American Society for Testing and Materials
BHT – Antioxidante Hidroxitolueno butilado
BN – Borracha Natural
CCB – Crepe Claro Brasileiro
CR – Borracha de cloroprene
CV – Conventional vulcanization
DIN – Deutsches Institut für Normung
DMA – Dynamic Mechanical Analysis
EBIA – European Bedding Industries' Association
EDX – Energy Dispersive Spectroscopy
EV – Efficient vulcanization
FTIR – Fourier-Transform Infrared Spectroscopy
ISO – International Organization for Standardization
LTDA – Limitada
MBTS – Benzothiazyl disulfide
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
MH – Torque máximo
ML – Torque mínimo
MPa – Mega Pascal
NBR – Borracha acrilonitrila butadieno
PNUMA – Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente
PU – Poliuretano
SBR – Styrene-butadiene rubber
SEV – Semi-efficient vulcanization
SIR – Standard Indonesia Rubber
SMR – Standard Malaysia Rubber
SNP – Styrene Natural Polyurethane
SSLR – Standard Sri Lanka Rubber
STR – Standard Thailand Rubber
TGA – Thermogravimetric Analysis
TMTD – Tetramethylthiuram disulfide

TSR – Technically Specified Rubber

UE – União Europeia

VMQ – Borracha de polissiloxano

LISTA DE SÍMBOLOS

E' – Módulo de armazenamento
E'' – Módulo de perda
GEB-1 – Borracha granulada escura brasileira
H – Hidrogênio
MDI – 4,4' Difenilmetano diisocianato
O – Oxigênio
PEG 4000 – Polietileno glicol 4000
phr – Per hundred rubber
S – Enxofre
Si – Silício
T₉₀ – Tempo ótimo de cura
tan δ – Fator de perda
tc – Temperatura de cristalização
tg – Temperatura de transição vítrea
tm – Temperatura de fusão
ts – Scorch time
ZnO – Óxido de zinco
ZnS – Sulfeto de zinco

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	16
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
1.1 ELASTÔMEROS	18
1.1.1 Borrachas Sintéticas	19
1.1.1.1 <i>Processo de Produção de Borracha Sintética – SBR</i>	19
1.1.1.2 <i>Métodos de obtenção por Polimerização</i>	21
1.1.1.3 <i>Reticulação</i>	21
1.1.2 Classificação e Propriedades das Borrachas Sintéticas	22
1.1.3 Borracha Estireno-Butadieno (SBR)	24
1.1.4 Estrutura e Propriedades da SBR.....	24
1.1.5 Compósitos poliméricos	25
1.1.6 Principais Tipos de Cargas Utilizadas em Elastômeros	26
1.1.7 Resíduo de Toner de Impressora	27
1.1.7.1 <i>Processo de Fabricação</i>	27
1.1.8 Métodos de Produção: Pulverização versus Polimerização.....	28
1.1.9 Composição Química e Propriedades Físicas	28
1.1.10 Propriedades Elétricas e Térmicas.....	29
1.1.11 Diversidade de Composições e Aplicações	29
1.1.12 Tipos de Toner: Secos e Líquidos	30
1.1.13 Sistemas Monocomponentes e Bicomponentes	30
1.1.14 Aspectos ambientais, toxicológicos e regulatórios do resíduo de toner.....	30
1.2 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS	33
1.3 REAGENTES DO PROCESSO DE CURA	34
1.4 PROCESSOS DE VULCANIZAÇÃO	37
1.4.1 Sistemas de Vulcanização	37
1.5 SISTEMAS DE CURA	38
1.5.1 Estrutura do Vulcanizado	42
1.5.2 Mecanismos da Vulcanização	44
1.6 RELEVÂNCIA DA PESQUISA	47
2 OBJETIVOS	49
2.1 OBJETIVO GERAL	49
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	49

3 MATERIAIS E MÉTODOS	50
3.1 MATERIAL	50
3.1.1 Borracha SBR	50
3.1.2 Resíduo de Toner	50
3.1.3 Agentes de Vulcanização e Aditivos.....	51
3.2 PREPARO DOS COMPÓSITOS	52
3.2.1 Formulação	52
3.2.2 Preparo dos Compostos.....	53
3.3 METODOLOGIAS	55
3.3.1 Fluorescência de Raios X do resíduo de toner	55
3.3.2 Análise reométrica	56
3.3.3 Análise do grau de dispersão da carga na matriz polimérica.....	57
3.3.4 Densidade de ligações cruzadas pelo método de Flory-Rehner.....	57
3.3.5 Análise da Interação Carga-Matriz pela Equação de Lorenz-Park	58
3.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura	59
3.3.7 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier no modo de reflexão total atenuada	59
3.3.8 Determinação da densidade dos compósitos	60
3.3.9 Ensaio de dureza	60
3.3.10 Ensaio de resistência à abrasão	60
3.3.11 Ensaio de resistência à tração e ao rasgo.....	61
3.3.12 Ensaio de envelhecimento acelerado dos compósitos	61
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
4.1 ANÁLISE DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X DO RESÍDUO DE TONER	62
4.2 ANÁLISE REOMÉTRICA	63
4.3 VARIAÇÃO DE TORQUE	67
4.4 ÍNDICE DE VELOCIDADE DE CURA	67
4.5 ANÁLISE DO GRAU DE DISPERSÃO DO RESÍDUO DE TONER NA MATRIZ DE SBR.....	68
4.6 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE LIGAÇÕES CRUZADAS PELO MÉTODO DO INCHAMENTO.	69
4.7 ANÁLISE DA INTERAÇÃO CARGA-MATRIZ PELO MÉTODO DE LORENZ-PARK	70
4.8 ANÁLISE DA DENSIDADE, DUREZA E ABRASÃO DOS COMPÓSITOS	73

4.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	76
4.10 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER NO MODO DE REFLEXÃO ATENUADA.....	78
4.11 ANÁLISE DA RESISTÊNCIA A TRAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA EM CONDIÇÃO ORIGINAL E APÓS ENVELHECIMENTO ACELERADO	82
4.12 ANÁLISE DE RESISTÊNCIA AO RASGO	84
4.13 APLICAÇÃO DO COMPÓSITO.....	85
5 CONCLUSÃO.....	87
5.1 TRABALHOS FUTUROS	87
6 REFERÊNCIAS	89

INTRODUÇÃO

O descarte inadequado de resíduos sólidos industriais, especialmente aqueles derivados do crescente uso de equipamentos eletrônicos, tornou-se uma preocupação ambiental de escala global [1]. Entre esses resíduos destaca-se o pó de toner residual de cartuchos de impressoras, cuja composição envolve majoritariamente polímeros, negro de fumo, sílica e metais pesados, como ferro (Fe), zinco (Zn), níquel (Ni), titânio (Ti) e cálcio (Ca) [2]. Estima-se que sejam descartadas anualmente cerca de 500 mil toneladas desse material, sendo a maior parte destinada a aterros ou incineradores, sem qualquer tipo de tratamento ou reaproveitamento adequado [3]. Esse descarte indiscriminado contribui diretamente para a contaminação de solos e águas subterrâneas, principalmente devido à liberação de metais pesados presentes em sua formulação [4]. Resultados de análises por fluorescência de raios X (FRX) confirmam a presença de Fe, Ni, Zn, Ti e Ca, cada um com implicações ambientais específicas: enquanto o Fe pode alterar o pH do solo, o Ni possui toxicidade reconhecida com potencial de bioacumulação [4], o Zn é fitotóxico em excesso, o Ti na forma de nanopartículas de TiO_2 pode afetar organismos aquáticos [5], e o Ca, apesar de menos agressivo, contribui para desequilíbrios iônicos em ecossistemas aquáticos [5].

Entretanto, o resíduo de toner não é apenas um passivo ambiental: sua composição rica em carbono e sílica lhe confere propriedades comparáveis às cargas de reforço utilizadas na indústria da borracha, como o negro de carbono (CB) e a sílica precipitada [6]. O CB, com produção anual superior a 14 milhões de toneladas, é amplamente utilizado como carga em elastômeros, fornecendo resistência mecânica, condutividade elétrica e estabilidade térmica. Já a sílica, com produção em torno de 2 milhões de toneladas/ano, é valorizada por suas propriedades antiderrapantes, resistência ao desgaste e contribuição para eficiência energética em pneus de alta performance. Todavia, ambos os materiais envolvem processos produtivos com alto impacto ambiental, como emissão de CO_2 (CB) e geração de efluentes alcalinos (sílica) [7].

Nesse cenário, o aproveitamento do resíduo de toner como carga alternativa para compósitos de borracha apresenta-se como uma estratégia ambientalmente promissora e economicamente viável. Trabalhos anteriores com borracha natural indicaram que a incorporação do toner promove forte interação carga-matriz, melhoria nas propriedades mecânicas e contribuição para o processo de cura, graças à presença de óxidos metálicos. No presente trabalho, a proposta se estende à borracha sintética de estireno-butadieno (SBR), a mais produzida no mundo, com aproximadamente 5,5 milhões de toneladas/ano, devido à sua

elevada resistência à abrasão, flexibilidade e estabilidade térmica. A SBR é amplamente aplicada na fabricação de pneus, mangueiras, correias, calçados esportivos e peças antivibração [8].

Dessa forma, este estudo visa investigar o desempenho do resíduo de toner como carga de reforço em compósitos de SBR, avaliando seu impacto em propriedades como densidade, reometria, dureza Shore A, resistência à tração, resistência ao rasgo, abrasão, densidade de ligações cruzadas (via Flory-Rehner), dispersão da carga e composição elementar via FRX. Esta abordagem contribui para a valorização de um resíduo ambientalmente crítico, promove a economia circular e está alinhada a importantes Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) [9], como:

ODS 6 – Água Potável e Saneamento: ao evitar a contaminação hídrica;

ODS 9 – Indústria, Inovação e Infraestrutura: por propor novas aplicações para resíduos industriais;

ODS 12 – Consumo e Produção Responsáveis: promovendo o reaproveitamento de materiais;

ODS 13 – Ação Contra a Mudança Global do Clima: ao reduzir impactos da produção de cargas tradicionais.

Assim, espera-se que os resultados obtidos neste trabalho contribuam não apenas para o avanço científico no campo dos materiais poliméricos e compósitos elastoméricos, mas também para o desenvolvimento de soluções industriais sustentáveis e de alto valor agregado. A demonstração da viabilidade técnica e econômica da reciclagem do resíduo de toner em borracha SBR pode abrir caminhos para sua aplicação em larga escala na indústria de elastômeros, especialmente em setores que demandam elevada resistência mecânica, durabilidade e desempenho sob condições severas de operação.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 ELASTÔMEROS

Os elastômeros são polímeros que apresentam comportamento elástico reversível, ou seja, possuem a capacidade de sofrer grandes deformações e retornar ao estado original quando a força aplicada é removida [10]. Essa característica singular é atribuída à estrutura molecular formada por longas cadeias poliméricas flexíveis, baixa cristalinidade e presença de ligações cruzadas (*crosslinks*) que impedem o deslizamento irreversível das cadeias [11].

Do ponto de vista termodinâmico, a elasticidade dos elastômeros é entrópica, diferentemente dos materiais cristalinos convencionais cuja elasticidade é predominantemente entálpica [12]. Quando uma força de tração é aplicada a um elastômero, as cadeias poliméricas são estendidas, reduzindo a entropia do sistema. Ao cessar a força, as cadeias retornam espontaneamente ao estado de maior desordem (maior entropia), recuperando a forma original [13].

A *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) define elastômeros como "polímeros que exibem propriedades semelhantes à borracha" [14]. Essa definição genérica abrange uma vasta gama de materiais, desde borrachas naturais até elastômeros sintéticos desenvolvidos para aplicações específicas. Os elastômeros podem ser classificados em duas categorias principais: borrachas naturais e borrachas sintéticas [15].

A borracha natural (NR), extraída principalmente da seringueira (*Hevea brasiliensis*), é ilustrada na Figura 1.

Figura 1 - Extração do látex da seringueira *Hevea brasiliensis*



Fonte: Autoral, 2026.

Nesse processo, a extração do látex natural é realizada por meio de um processo conhecido como sangria, que consiste em fazer incisões cuidadosas e superficiais na casca da árvore em um padrão diagonal, geralmente em forma de espinha de peixe. Essas incisões cortam os vasos laticíferos sem danificar o câmbio da árvore, permitindo que o látex escorra naturalmente por gravidade. O líquido leitoso é então coletado em pequenas tigelas ou copos fixados abaixo dos cortes, sendo recolhido algumas horas depois, quando o fluxo cessa naturalmente devido à coagulação. O produto é um polímero de isopreno $(C_5H_8)_n$ com configuração predominantemente cis-1,4 [16]. Apesar de suas excelentes propriedades elásticas, resistência ao rasgamento e processabilidade, a borracha natural apresenta limitações quanto à resistência a óleos, ozônio e temperaturas elevadas [17]. Essas deficiências motivaram o desenvolvimento de borrachas sintéticas com propriedades específicas otimizadas.

1.1.1 Borrachas Sintéticas

As borrachas sintéticas surgiram no início do século XX como alternativas à borracha natural, especialmente durante períodos de escassez devido a conflitos mundiais [18]. Atualmente, os elastômeros sintéticos representam cerca de 60% do consumo mundial de borracha, sendo amplamente utilizados em diversos setores industriais [19].

Entre os elastômeros sintéticos de maior importância comercial destacam-se: borracha estireno-butadieno (SBR), polibutadieno (BR), borracha de etileno-propileno (EPR e EPDM), borracha nitrílica (NBR), policloropreno (CR), borracha de silicone (VMQ) e borracha butílica (IIR) [20]. Cada tipo de elastômero sintético apresenta características específicas que determinam suas aplicações preferenciais [21].

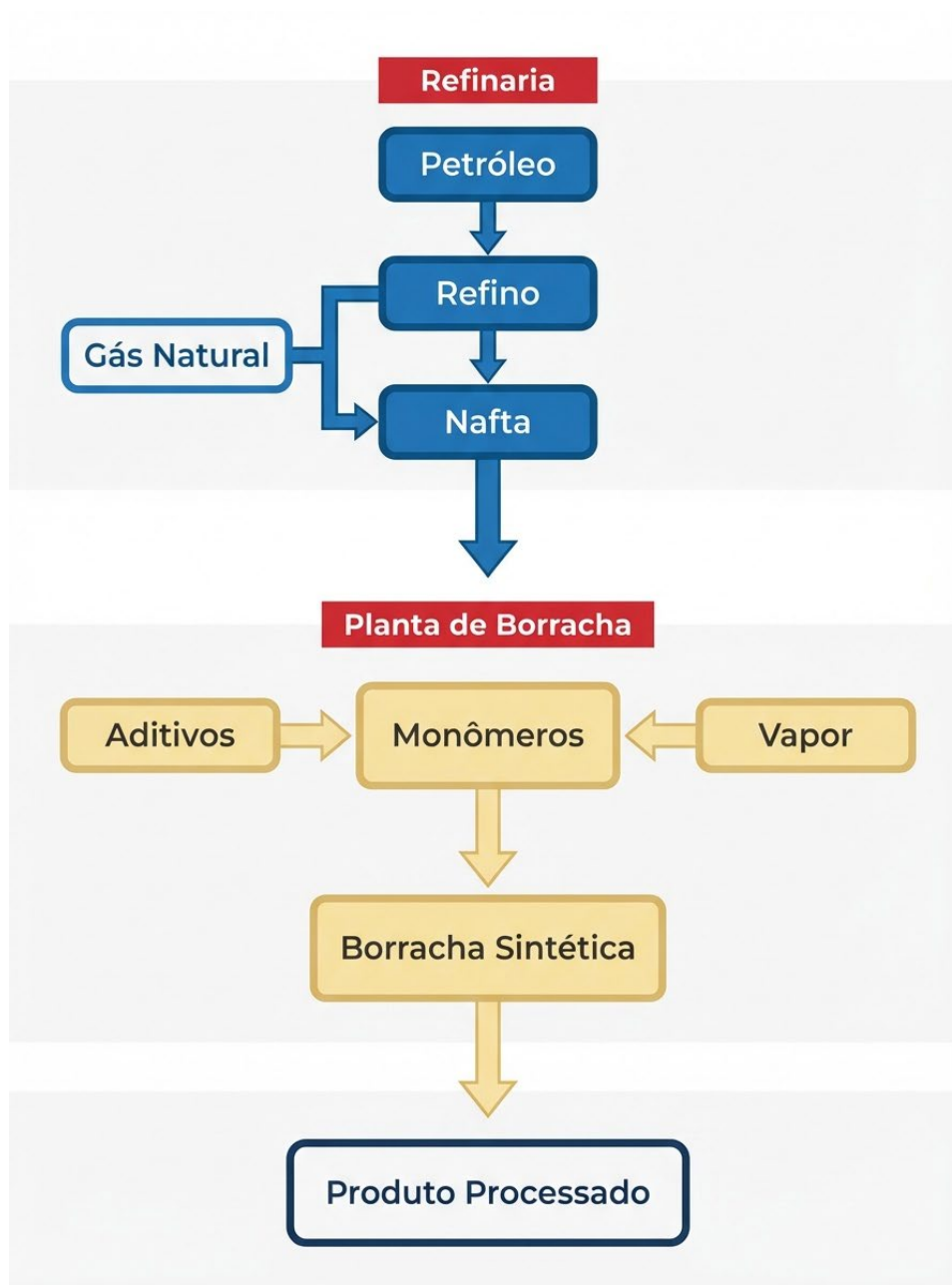
1.1.1.1 Processo de Produção de Borracha Sintética – SBR

A fabricação da borracha sintética inicia-se com o processamento de petróleo, carvão ou demais hidrocarbonetos, conforme ilustrado na Figura 2, gerando como um dos subprodutos a nafta, um óleo altamente inflamável de extrema relevância para a indústria petroquímica. Esta nafta é posteriormente associada ao gás natural para a obtenção de monômeros, que constituem a matéria-prima essencial do processo produtivo [22].

Entre os monômeros mais frequentemente empregados destacam-se o butadieno, estireno, isopreno, cloroprene, acrilonitrila, etileno e propileno. Estas pequenas moléculas possuem a capacidade de se ligarem quimicamente umas às outras, formando as extensas

cadeias poliméricas características dos elastômeros sintéticos. A seleção adequada dos monômeros determina as propriedades finais do material, tais como resistência à abrasão, flexibilidade, resistência química e comportamento térmico [23].

Figura 2 - Diagrama - Esquema genérico do processo de produção de borracha sintética



Fonte: Autoral, 2026.

1.1.1.2 Métodos de obtenção por Polimerização

Estes monômeros passam por processos de polimerização, sendo os dois principais métodos industriais a polimerização em emulsão e a polimerização em solução. Na polimerização em emulsão, amplamente utilizada na produção de copolímeros como borracha de estireno-butadieno (SBR) e policloropreno, os monômeros são dispersos em água na presença de emulsificantes e iniciadores, formando partículas de látex com alta estabilidade coloidal [24]. Este método permite um excelente controle da temperatura de reação e produz polímeros com distribuição de massa molecular relativamente uniforme. Já a polimerização em solução, empregada especialmente na síntese de borrachas de estireno-butadieno em solução (SSBR) e polibutadieno, utiliza solventes orgânicos como hexano ou ciclohexano, juntamente com sistemas catalíticos específicos, frequentemente do tipo Ziegler-Natta ou catalisadores à base de lítio. Este processo oferece vantagens como maior controle sobre a microestrutura do polímero e a possibilidade de produzir borrachas com propriedades superiores de desempenho [25].

Durante a reação de polimerização, o vapor de processo atua como fonte de energia térmica e, em determinados sistemas, como catalisador, originando cadeias poliméricas de elevado peso molecular que, subsequentemente, dão origem aos compostos elastoméricos. A arquitetura molecular resultante apresenta flexibilidade e elasticidade características, essenciais para as aplicações subsequentes.

1.1.1.3 Reticulação

Tais compostos elastoméricos, em seu estado bruto, apresentam limitações quanto à resistência mecânica, estabilidade dimensional e comportamento frente a variações térmicas. Para superar estas limitações, os materiais podem ser transformados em diversos artefatos de borracha mediante o processo de vulcanização, descoberto por Charles Goodyear no século XIX e que revolucionou a indústria da borracha [26].

A vulcanização consiste na formação de ligações cruzadas (reticulações) entre as cadeias poliméricas individuais, criando uma estrutura tridimensional rígida e interconectada. Este processo é realizado após a adição de agentes de reticulação, sendo o enxofre o agente vulcanizante mais tradicional e amplamente utilizado. O enxofre, presente na forma de pó amarelo, reage com as ligações duplas presentes nas cadeias do elastômero, formando pontes mono, di ou polissulfídicas que unem permanentemente as moléculas adjacentes [27].

Para acelerar e otimizar o processo de vulcanização, são incorporados aceleradores químicos, tais como tiazóis, sulfenamidas, tiurânicos e ditiocarbamatos, que aumentam significativamente a velocidade da reação de cura, permitindo redução no tempo de processamento e melhor controle das propriedades finais. Adicionalmente, ativadores como óxido de zinco (ZnO) e ácido esteárico são empregados para potencializar a ação dos aceleradores, formando complexos ativos que reagem mais eficientemente com o enxofre.

Os sistemas de vulcanização podem ser classificados em três categorias principais: sistema convencional (alto teor de enxofre, 2,0-5,0 phr, e baixo teor de acelerador), sistema semieficiente (teor intermediário de enxofre, 1,0-2,0 phr, e moderado de acelerador), e sistema eficiente (baixo teor de enxofre, 0,3-1,0 phr, e alto teor de acelerador, 2,0-6,0 phr) [28]. Esta classificação determina o tipo predominante de ligações cruzadas formadas e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas, térmicas e de envelhecimento do produto final.

O processo de vulcanização é conduzido sob aquecimento controlado, tipicamente entre 140°C e 180°C, e sob pressão em equipamentos como prensas de vulcanização ou autoclaves. A resistência final do material é diretamente proporcional à quantidade e ao tipo de ligações cruzadas estabelecidas durante a cura. O resultado é um material com excelente resistência mecânica, elasticidade recuperável, resistência à abrasão e estabilidade dimensional, apto para uma ampla gama de aplicações industriais, desde pneus automotivos até componentes de vedação, calçados, correias transportadoras e artefatos técnicos especializados [29].

1.1.2 Classificação e Propriedades das Borrachas Sintéticas

Na Tabela 1 são apresentadas as borrachas sintéticas de maior relevância industrial.

1. SBR (Buna S) – Borracha de estireno-butadieno: Representa o elastômero sintético de uso mais difundido, caracterizado pela presença do copolímero butadieno-estireno em sua estrutura molecular. O processo de polimerização resulta em um material com teor de estireno variando entre 20 e 30%. A presença de ligações duplas no radical butadieno possibilita a vulcanização com enxofre através da formação de ligações cruzadas. A incorporação de estireno no copolímero confere ao material maior resistência mecânica e durabilidade. Do ponto de vista econômico, a borracha SBR apresenta custo inferior à borracha natural, justificando sua ampla aplicação em diversos segmentos, particularmente em bandas de rodagem de pneus, onde demonstra excelente resistência ao desgaste, apesar de apresentar maior geração de calor durante o uso. Uma limitação importante tanto do SBR quanto da BN consiste na absorção de solventes orgânicos, incluindo gasolina e óleos [30].

2. NBR – Borracha Nitrílica (Acrilonitrila Butadieno): Constitui-se de copolímeros formados por butadieno e acrilonitrila, com composições que variam de 55 a 82% de butadieno e 45 a 18% de acrilonitrila. O grupamento nitrila proporciona resistência superior a óleos e solventes, além de melhor desempenho frente à abrasão e às altas temperaturas, embora comprometa parcialmente a flexibilidade das cadeias moleculares. O custo elevado das borrachas NBR em comparação aos elastômeros convencionais restringe sua utilização a aplicações específicas, tais como mangueiras para combustíveis e componentes de vedação [31].

Tabela 1 - Principais propriedades físicas e térmicas dos elastômeros de maior relevância comercial

Borrachas	Siglas	Deformação (%)	Densidade (g·cm ⁻³)	Temperatura de operação (°C)
Poli-isopreno	BN	500-850	0,93	-60 a 120
Estireno butadieno	SBR	400-600	0,94	-60 a 120
Nitrilo	NBR	400-700	1,0	-50 a 150
Neoprene	CR	100-900	1,25	-40 a 115
Silicone	VMQ	100-800	1,1 a 1,6	-115 a 315

Fonte: Smith Callister modificados, 2023[32].

3. CR – Borracha de Cloropreno: O elastômero de cloropreno, comercialmente conhecido como neoprene, destaca-se por suas propriedades excepcionais de resistência ao ozônio, temperaturas elevadas e condições climáticas adversas, aliadas à boa resistência a óleos e notável resistência ao fogo. Contudo, suas características não são adequadas para aplicações que demandam isolamento elétrico, diferentemente da BN. Essa combinação de propriedades fundamenta seu uso extensivo em revestimentos de tanques para armazenamento de produtos químicos, correias transportadoras, mangueiras industriais e diversos tipos de vedações e gaxetas [33].

4. VMQ – Borracha de Polissiloxano: O polissiloxano, denominado VMQ ou popularmente conhecido como borracha de silicone, caracteriza-se por suas propriedades dielétricas superiores e notável estabilidade em condições de temperatura extremas, seja em ambientes criogênicos ou de alta temperatura. Por outro lado, apresenta limitações quanto à resistência mecânica. Suas aplicações concentram-se em sistemas de vedação diversos, além da produção de diafragmas e tubulações para uso em equipamentos médicos e hospitalares [34].

1.1.3 Borracha Estireno-Butadieno (SBR)

A borracha estireno-butadieno (SBR) é um copolímero aleatório de estireno (C_8H_8) e butadieno (C_4H_6), sintetizado por polimerização em emulsão (E-SBR) ou em solução (S-SBR) [35]. A SBR foi desenvolvida na década de 1930 e comercializada inicialmente na Alemanha sob o nome "Buna S". Durante a Segunda Guerra Mundial, tornou-se estratégica para os Estados Unidos devido à interrupção do fornecimento de borracha natural das plantações asiáticas [36].

A estrutura molecular da SBR consiste em unidades de estireno e butadieno distribuídas aleatoriamente ao longo da cadeia polimérica, com teores típicos de estireno variando entre 15% e 50% em massa. A proporção entre os monômeros determina as propriedades finais do material: maior teor de estireno confere maior dureza, resistência à tração e resistência ao envelhecimento, enquanto maior teor de butadieno proporciona melhor elasticidade e menor temperatura de transição vítrea (T_g) [37].

A SBR é classificada em dois tipos principais conforme o método de síntese: E-SBR (emulsion SBR), produzida por polimerização em emulsão, e S-SBR (*solution* SBR), sintetizada por polimerização em solução com catalisadores organometálicos [38]. A E-SBR representa aproximadamente 70% da produção mundial de SBR e é caracterizada por distribuição aleatória de unidades de estireno e butadieno, baixo controle sobre a microestrutura e presença de impurezas residuais do sistema de polimerização [39].

Por outro lado, a S-SBR permite maior controle sobre a microestrutura do polímero, incluindo a distribuição de estireno, a estereoquímica das unidades de butadieno (cis, trans e vinil) e a massa molar. Essa maior precisão confere à S-SBR propriedades superiores, especialmente em aplicações de alto desempenho, como pneus de automóveis de passeio e pneus de alta performance.

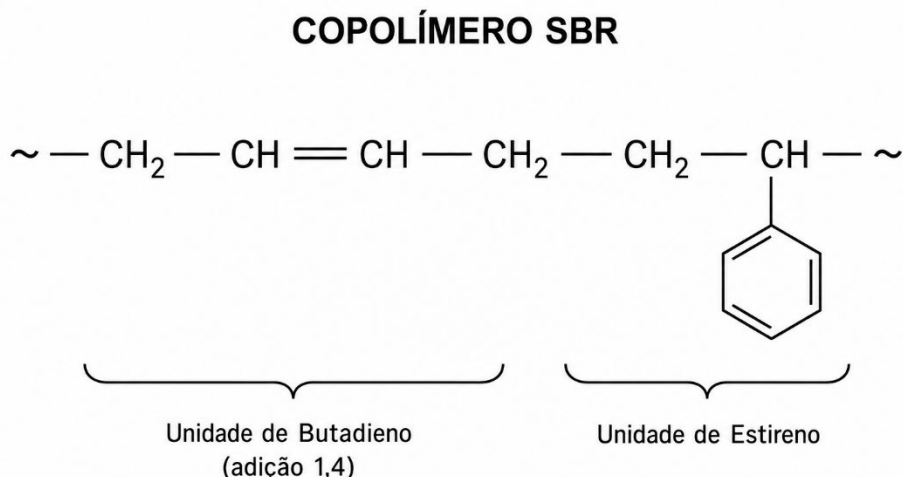
1.1.4 Estrutura e Propriedades da SBR

A estrutura química da SBR pode ser representada como uma cadeia polimérica contendo unidades de estireno intercaladas com unidades de butadieno como ilustrado na Figura 3. O estireno contribui com anéis aromáticos que promovem rigidez e resistência mecânica, enquanto o butadieno confere flexibilidade e elasticidade devido às insaturações presentes nas cadeias [40].

As propriedades da SBR são fortemente influenciadas pela microestrutura do butadieno, que pode polimerizar em três configurações diferentes: cis-1,4, trans-1,4 e 1,2-vinil [41]. A configuração cis-1,4 proporciona maior flexibilidade e menor temperatura de transição vítrea, enquanto a configuração 1,2-vinil aumenta a rigidez e a Tg [41]. A proporção entre essas configurações depende das condições de polimerização e do tipo de catalisador empregado.

Entre as principais propriedades da SBR, destacam-se: excelente resistência à abrasão (superior à borracha natural), boa resistência ao envelhecimento, estabilidade dimensional, resistência a ácidos e bases diluídas, e baixo custo de produção [42]. Por outro lado, a SBR apresenta limitações como baixa resistência ao rasgamento comparada à borracha natural, resistência limitada a solventes orgânicos e óleos, e menor elasticidade em baixas temperaturas [43].

Figura 3 - Estrutura química da borracha SBR



Representação simplificada de um segmento do SBR.

Fonte: Autoral, 2026.

1.1.5 Compósitos poliméricos

Compósitos são materiais multifásicos formados pela combinação de duas ou mais substâncias com propriedades físicas e/ou químicas significativamente diferentes, resultando em um material com características superiores às dos componentes individuais. Nos compósitos poliméricos, uma matriz polimérica contínua envolve uma fase dispersa (carga ou reforço), que pode ser particulada, fibrosa ou lamelar [44].

A matriz polimérica tem como função principal transferir tensões mecânicas para a fase de reforço, proteger o reforço contra danos ambientais e conferir forma ao compósito. A

fase de reforço, por sua vez, é responsável por suportar a maior parte das tensões mecânicas aplicadas, aumentando a rigidez, a resistência mecânica e outras propriedades específicas do material [45].

As cargas utilizadas em compósitos elastoméricos podem ser classificadas em cargas de reforço (negro de carbono, sílica) e cargas inertes ou extensoras (carbonato de cálcio, talco, argila). As cargas de reforço promovem interações físico-químicas significativas com a matriz polimérica, aumentando substancialmente as propriedades mecânicas. As cargas inertes, embora não promovam reforço expressivo, contribuem para a redução de custos e podem melhorar propriedades específicas como resistência à chama e estabilidade dimensional [45].

1.1.6 Principais Tipos de Cargas Utilizadas em Elastômeros

A incorporação de cargas em elastômeros é uma prática amplamente consolidada na tecnologia da borracha, sendo fundamental para a modificação de propriedades mecânicas, físicas, dinâmicas e de processamento dos compostos. De forma geral, as cargas podem ser classificadas em cargas pretas, cargas brancas, cargas minerais não reforçantes e cargas provenientes de resíduos, cada uma exercendo funções específicas na matriz elastomérica [46].

As cargas pretas são representadas principalmente pelo negro de fumo, que é a carga de reforço mais utilizada na indústria da borracha. Sua aplicação está associada ao aumento da resistência mecânica, da resistência à abrasão e da durabilidade dos elastômeros, sendo amplamente empregada em pneus, correias transportadoras e artefatos técnicos. As propriedades finais do composto dependem da estrutura, área superficial e grau de dispersão do negro de fumo na matriz polimérica [47].

As cargas brancas incluem materiais como a sílica precipitada, que apresenta comportamento de reforço quando adequadamente compatibilizada com a matriz elastomérica. A sílica é amplamente utilizada em aplicações onde se busca melhoria no desempenho dinâmico, redução da histerese e menor geração de calor, sendo particularmente relevante em formulações modernas de pneus. Devido ao seu caráter polar, o uso de agentes de acoplamento é frequentemente necessário para otimizar a interação carga-polímero [48].

As cargas minerais não reforçantes são empregadas principalmente com o objetivo de ajuste de propriedades e redução de custos. Entre essas cargas, destacam-se o carbonato de cálcio, o caulim e diferentes tipos de argilas. Embora apresentem menor efeito reforçante em comparação às cargas pretas e à sílica, essas cargas influenciam propriedades como dureza, densidade, estabilidade dimensional e comportamento reológico durante o processamento [49].

Além das cargas tradicionais, observa-se um crescente interesse na utilização de cargas oriundas de resíduos e subprodutos industriais em elastômeros. Essa abordagem tem como motivação principal a redução de impactos ambientais e a valorização de resíduos sólidos, alinhando o desenvolvimento de materiais elastoméricos a princípios de sustentabilidade. Diversos resíduos de natureza mineral, orgânica e carbonácea vêm sendo investigados como cargas alternativas, apresentando potencial para modificar propriedades mecânicas e funcionais dos compostos [50].

Nesse cenário, a incorporação de resíduos como cargas em elastômeros surge como uma estratégia promissora, permitindo explorar novas funcionalidades e reduzir a dependência de cargas convencionais. A utilização de materiais residuais de origem carbonácea, como aqueles discutidos neste trabalho, insere-se nesse contexto e será abordada de forma específica nos tópicos seguintes.

1.1.7 Resíduo de Toner de Impressora

1.1.7.1 Processo de Fabricação

O ciclo produtivo do toner para impressoras inicia-se com a etapa de preparação e dosagem precisa das matérias-primas fundamentais, que incluem resinas poliméricas, magnetita e/ou negro de fumo (carbono amorfo). Após a dosagem, os ingredientes são submetidos a uma fase de pré-mistura mecânica, onde ocorre a homogeneização preliminar dos componentes. Esta mistura é então encaminhada para um equipamento denominado extrusora ou compostor, cuja finalidade consiste em fundir e homogeneizar termicamente o material, operando sob temperaturas e pressões controladas. Durante esta operação de fusão e composição, as resinas poliméricas atingem seu estado fundido, permitindo a dispersão uniforme dos pigmentos e demais aditivos na matriz polimérica, gerando um composto termoplástico homogêneo.

O material fundido é subsequentemente resfriado de maneira controlada, solidificando-se na forma de grânulos ou pastilhas sólidas com dimensões características na ordem de alguns milímetros. Estas pastilhas solidificadas são então direcionadas para a etapa de moagem, onde equipamentos especializados, como moinhos de impacto ou moinhos a jato de ar, promovem a fragmentação mecânica das partículas. O objetivo desta fase é reduzir o tamanho das partículas até a escala micrométrica, tipicamente entre 5 e 30 μm , dimensões estas essenciais para o desempenho adequado do toner nos processos de impressão eletrostática [51].

Após a moagem, o material pulverizado é submetido a um processo crítico de classificação granulométrica, realizado através de classificadores pneumáticos ou peneiras de alta precisão. Este procedimento segrega as partículas de acordo com sua distribuição de tamanho, assegurando que apenas aquelas dentro da faixa especificada avancem para as etapas subsequentes. Partículas com dimensões superiores ao desejado são recirculadas ao sistema de moagem para reprocessamento, enquanto as partículas excessivamente finas, que poderiam comprometer a fluidez e o comportamento triboelétrico do toner, são encaminhadas para um ciclo de composição separado. Estas frações finas podem ser reintegradas ao processo de fusão ou de moagem, conforme estratégias de otimização do processo [51].

As partículas que atendem rigorosamente às especificações de distribuição granulométrica são então submetidas a uma etapa final de peneiramento de segurança, onde eventuais aglomerados residuais são identificados e reciclados ao processo. O produto final, contendo partículas uniformes e dentro dos padrões estabelecidos, é transferido para linhas automatizadas de envase, em que o toner a granel é acondicionado em cartuchos ou recipientes apropriados, sendo então preparado para expedição ao mercado consumidor [52].

1.1.8 Métodos de Produção: Pulverização versus Polimerização

Tradicionalmente, o toner é fabricado pelo método de pulverização mecânica descrito acima. Contudo, tecnologias mais avançadas empregam o método de polimerização direta, onde os monômeros são polimerizados por processos como polimerização em emulsão ou suspensão, resultando diretamente em partículas esféricas de toner com distribuição granulométrica estreita e morfologia controlada. Este método oferece vantagens significativas em termos de uniformidade, formato esférico das partículas e melhor controle sobre as propriedades finais, permitindo a produção de toners de alta performance com menor consumo energético.

1.1.9 Composição Química e Propriedades Físicas

Os toners em pó utilizados contemporaneamente em copiadoras digitais e impressoras a laser baseiam-se em polímeros termoplásticos que atuam como veículos transportadores, sendo os mais empregados os copolímeros de estireno-acrilato, resinas de poliéster, copolímeros de estireno-butadieno e polímeros acrílicos. Aproximadamente de 60 a 90% da composição total do toner é constituída por essas resinas poliméricas, responsáveis pela fusão e adesão do material ao substrato de papel durante o processo de impressão [53].

Adicionalmente, compostos de metais de transição são incorporados para conferir propriedades magnéticas e triboelétricas ao toner, incluindo óxidos de manganês (Mn), níquel (Ni), cromo (Cr) e titânio (Ti). Pigmentos à base de carbono amorfo (negro de fumo) e óxidos de ferro (Fe_3O_4 , magnetita) são adicionados para conferir coloração preta e propriedades magnéticas, respectivamente. Agentes de fluxo, como sílica coloidal (SiO_2), polipropileno, polietileno e ceras, são integrados para otimizar a fluidez, o comportamento de fusão e prevenir a aglomeração das partículas [53].

As partículas de toner apresentam diâmetro médio situado entre 5 a 15 μm , sendo o valor típico de aproximadamente 10 μm , enquanto sua densidade oscila entre 1,0 e 1,5 g/cm^3 para toners não magnéticos e pode atingir valores superiores em toners magnéticos devido à presença de magnetita, cuja densidade é de 5,2 g/cm^3 (47, 48, 52). Comparativamente, o poliestireno apresenta densidade entre 1,04 a 1,077 g/cm^3 , e o carbono amorfo entre 1,8 e 2,1 g/cm^3 . [54]

1.1.10 Propriedades Elétricas e Térmicas

As partículas de toner desenvolvem carga elétrica superficial na faixa de 30 a 60 $\mu\text{C/g}$, fenômeno triboelétrico essencial para o processo de transferência eletrostática durante a impressão. A resistividade elétrica do material excede $10^{13} \Omega\text{cm}$, conferindo-lhe características de material isolante adequado para acumulação de cargas estáticas [55].

Durante o ciclo de impressão, o conjunto fusor atinge temperaturas da ordem de 180 a 200 $^{\circ}\text{C}$, aquecendo as partículas de toner acima de seus pontos de fusão. Esta elevação térmica promove a transição do estado sólido para o estado fundido, viabilizando a adesão eficiente das partículas às fibras celulósicas do papel. O tempo de fusão é criticamente curto, variando entre 11 milissegundos a 1 segundo, durante o contato com os cilindros aquecidos, garantindo velocidades elevadas de impressão sem comprometer a qualidade da fixação [56].

1.1.11 Diversidade de Composições e Aplicações

Existem múltiplas formulações de toner adaptadas a diferentes especificações e velocidades de impressão. Alguns sistemas incorporam adesivos termoplásticos como polietileno e polipropileno para otimizar a adesão ao papel [57]. Toners à base de óxido de ferro (toners magnéticos) são predominantemente empregados em impressoras de baixa e média velocidade, aproveitando-se das propriedades magnéticas para o desenvolvimento da imagem

latente. Em contrapartida, sistemas de impressão de alta velocidade utilizam toners não magnéticos, geralmente baseados exclusivamente em carbono amorfo como agente de coloração [58].

Copiadoras analógicas frequentemente utilizam toners contendo apenas carbono amorfo, enquanto impressoras a laser modernas incorporam tanto carbono amorfo quanto óxido de ferro para balancear propriedades de coloração, magnetismo e densidade [59].

1.1.12 Tipos de Toner: Secos e Líquidos

O mercado oferece duas categorias principais: toners secos e toners líquidos. Os toners secos consistem em pós compostos por resinas de poliéster, estireno-acrilato e pigmentos coloridos, sendo os mais difundidos comercialmente. Já os toners líquidos são dispersões de resinas acrílicas em solventes orgânicos, com pigmentos corantes adicionados para produzir imagens coloridas de alta saturação e brilho, utilizados em aplicações especializadas de impressão digital de alta qualidade [60].

1.1.13 Sistemas Monocomponentes e Bicomponentes

As impressoras a laser são classificadas em dois sistemas principais quanto ao mecanismo de revelação: monocomponentes e bicomponentes. No sistema monocomponente, o pó de toner e as partículas magnéticas (quando aplicável) são pré-misturados e armazenados em um único reservatório dentro do cartucho, simplificando a operação e manutenção. Por outro lado, o sistema bicomponente mantém o toner e o revelador (carrier magnético) em compartimentos separados, sendo misturados dinamicamente durante o processo de revelação. Este último sistema oferece maior controle sobre as propriedades de carga e desenvolvimento da imagem, sendo preferido em equipamentos de alto volume e alta qualidade de impressão.

1.1.14 Aspectos ambientais, toxicológicos e regulatórios do resíduo de toner

O resíduo de toner deve ser considerado um material heterogêneo, cuja composição e comportamento ambiental são influenciados pelo fabricante, modelo do cartucho, tecnologia de impressão e histórico de uso. Assim, sua avaliação não pode ser genérica ou meramente descritiva; é necessário considerar tanto a caracterização físico-química do resíduo quanto sua apresentação, granulometria, rotas potenciais de exposição e o contexto regulatório pertinente.

Estudos recentes indicam que o pó residual de toner possui frações orgânicas e ferrosas inorgânicas, ampliando as possibilidades de recuperação, mas também exigindo uma análise mais rigorosa dos riscos e da destinação final [61].

No Brasil, a gestão do resíduo de toner deve ser integrada a estrutura da Política Nacional de Resíduos Sólidos. A Lei nº 12.305/2010 estabelece princípios como a não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento e disposição final ambientalmente adequada dos resíduos sólidos, enquanto o Decreto nº 10.936/2022 consolidou sua regulamentação. Adicionalmente, o Decreto nº 10.240/2020 instituiu o sistema de logística reversa para produtos eletroeletrônicos de uso doméstico e seus componentes, reforçando a responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida dos produtos. Nesse contexto, a destinação de resíduos de cartuchos e toners deve ser vista como parte de uma cadeia de gerenciamento que inclui recolhimento, triagem, classificação e definição de uma rota tecnologicamente e ambientalmente adequada [62].

Do ponto de vista normativo, a classificação do resíduo constitui etapa central para a definição de sua destinação final. A ABNT NBR 10004 estabelece critérios para o enquadramento dos resíduos segundo características de periculosidade, como inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade. Dessa forma, a simples identificação de determinados elementos ou compostos em sua composição não é suficiente, por si só, para afirmar sua periculosidade regulatória. Tal avaliação deve considerar a forma química dos constituintes, as concentrações envolvidas, o potencial de liberação desses componentes e o cenário real de exposição. Assim, uma abordagem tecnicamente mais adequada consiste em discutir o resíduo de toner como material que requer caracterização e classificação específicas, evitando generalizações automáticas quanto ao seu caráter perigoso ou não perigoso.

No cenário internacional, a falta de uniformidade no tratamento de cartuchos e resíduos de toner destaca a necessidade de uma análise comparativa. Na União Europeia, a Diretiva 2012/19/UE, conhecida como diretiva *Waste Electrical and Electronic Equipment* (WEEE), constitui o principal marco regulatório, impondo responsabilidades a fabricantes, importadores e distribuidores de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos (EEE) em relação à coleta, tratamento, recuperação e reciclagem de resíduos. A Comissão Europeia esclarece que cartuchos compostos apenas por recipiente e tinta/toner, sem componentes elétricos, podem não estar cobertos pela Diretiva. Em contraste, cartuchos com partes elétricas que dependem de corrente elétrica ou campos eletromagnéticos para funcionar como aqueles com chip ou microchip são classificados como EEE e, ao serem descartados, tornam-se WEEE. Desde 15 de agosto de 2018, com a implementação do "escopo aberto" da Diretiva 2012/19/UE, todos os

equipamentos elétricos e eletrônicos passaram a ser abrangidos, exceto as exclusões especificadas nos Artigos 2(3) e 2(4) [63].

No Reino Unido, a Diretiva WEEE foi incorporada ao direito interno através do *Waste Electrical and Electronic Equipment Regulations 2013* (SI 2013/3113), que passou a vigorar para cartuchos de impressora a partir de 1º de janeiro de 2016, conforme decisão do então Departamento de Negócios, Inovação e Competências (*Department for Business, Innovation and Skills-BIS*). A autoridade britânica, com base no documento de perguntas frequentes da Comissão Europeia de 2014 sobre a Diretiva WEEE reformulada, concluiu que cartuchos de tinta e toner com chip eletrônico atendem à definição de EEE do Artigo 3(1)(a) da Diretiva e, portanto, devem ser tratados como WEEE ao serem descartados. Desde 2017, as obrigações financeiras para coleta, tratamento e recuperação desses materiais passaram a recair sobre os produtores registrados no mercado britânico.

Nos Estados Unidos, a gestão de resíduos sólidos e perigosos é regida principalmente pelo *Resource Conservation and Recovery Act* (RCRA), uma lei federal codificada no Título 42 do *United States Code* (42 U.S.C. § 6901 e seguintes) e regulamentada pela *Environmental Protection Agency* (EPA) através do Título 40 do *Code of Federal Regulations* (40 CFR, Partes 260 a 272). Cartuchos de toner com características de ignitabilidade, corrosividade, reatividade ou toxicidade podem ser classificados como resíduos perigosos (*hazardous waste*) segundo os critérios do 40 CFR Parte 261. Contudo, quando reciclados corretamente, deixam de estar sujeitos às exigências mais rigorosas da regulamentação. Além disso, a EPA mantém programas institucionais de coleta e reciclagem de cartuchos usados no âmbito federal como o *Federal Electronics Stewardship Program* e o *USPS BlueEarth Federal Recycling Program*, evidenciando a prioridade dada à coleta e reciclagem em vez do descarte convencional.

Sob a perspectiva da saúde ocupacional e ambiental, é importante distinguir a composição potencial do resíduo da forma como o risco efetivamente se manifesta. Fichas de dados de segurança de toners comerciais indicam que essas formulações podem não ser classificadas como perigosas na condição de fornecimento, porém isso não elimina a necessidade de cautela durante etapas que envolvem geração e dispersão de partículas finas, como manuseio, limpeza, separação, reciclagem e processamento do material [64]. Essa cautela é particularmente relevante porque constituintes associados a formulações de toner, como o *carbon black*, permanecem sob atenção toxicológica internacional quando avaliados na forma de partículas inaláveis livres. Assim, a principal preocupação prática não decorre apenas da presença do constituinte químico, mas da possibilidade de exposição ocupacional por inalação de poeira fina e do contato repetido em ambientes sem controle adequado.

No que se refere às possibilidades atuais de recuperação e tratamento, a literatura aponta que o resíduo de toner pode seguir diferentes rotas tecnológicas. Entre elas, destacam-se a remanufatura de cartuchos, a desmontagem mecânica com recuperação de materiais como aço, alumínio, plástico e pó residual, a valorização material do toner para obtenção de produtos de maior valor agregado e, em situações específicas, processos térmicos como a pirólise. Revisões recentes mostram avanço no aproveitamento do pó de toner para obtenção de materiais carbonáceos e ferrosos, enquanto estudos anteriores já demonstravam a viabilidade de linhas de recuperação mecânica com elevadas taxas de separação de diferentes frações dos cartuchos. Mais recentemente, a pirólise também vem sendo discutida como rota promissora quando a reciclagem material direta é limitada [65].

Considerando essas observações, a utilização de resíduos de toner em compósitos elastoméricos pode ser vista como uma estratégia de valorização de materiais que se alinha aos princípios da economia circular, pois visa reintegrar um resíduo pós-consumo em uma aplicação tecnológica de maior valor agregado. Contudo, essa proposta não elimina a necessidade de implementar medidas de controle ocupacional durante as fases de pesagem, mistura e processamento, nem exclui a necessidade de discutir o comportamento do compósito ao término de sua vida útil. Assim, a abordagem mais ambientalmente sustentável para o resíduo de toner deve ir além de sua reutilização imediata, abrangendo todo o seu ciclo de vida, desde a geração e classificação até as opções de recuperação, uso e destinação final de forma ambientalmente adequada.

1.2 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Compósitos são materiais multifásicos formados pela combinação de duas ou mais substâncias com propriedades físicas e/ou químicas significativamente diferentes, resultando em um material com características superiores às dos componentes individuais nos compósitos poliméricos, uma matriz polimérica contínua envolve uma fase dispersa (carga ou reforço), que pode ser particulada, fibrosa ou lamelar [66].

A matriz polimérica tem como função principal transferir tensões mecânicas para a fase de reforço, proteger o reforço contra danos ambientais e conferir forma ao compósito. A fase de reforço, por sua vez, é responsável por suportar a maior parte das tensões mecânicas aplicadas, aumentando a rigidez, a resistência mecânica e outras propriedades específicas do material [67].

As cargas utilizadas em compósitos elastoméricos podem ser classificadas em cargas de reforço (negro de carbono, sílica) e cargas inertes ou extensoras (carbonato de cálcio, talco, argila). As cargas de reforço promovem interações físico-químicas significativas com a matriz polimérica, aumentando substancialmente as propriedades mecânicas. As cargas inertes, embora não promovam reforço expressivo, contribuem para a redução de custos e podem melhorar propriedades específicas como resistência à chama e estabilidade dimensional [68].

1.3 REAGENTES DO PROCESSO DE CURA

Embora a borracha seja classificada como um polímero, suas propriedades naturais apresentam limitações significativas para aplicações industriais. O material em estado bruto possui baixa resistência ao envelhecimento, propriedades químicas insuficientes e elevada aderência superficial, características que restringem consideravelmente sua utilização prática [69].

A solução para essas limitações surgiu no século XIX com a descoberta de Charles Goodyear: o processo de vulcanização [70]. Este procedimento consiste essencialmente na incorporação de enxofre ao elastômero, resultando em melhorias substanciais na resistência ao envelhecimento, estabilidade química e redução da aderência indesejada. Considerado o procedimento mais crítico no beneficiamento da borracha, a vulcanização envolve a adição de compostos sulfurados ao elastômero natural ou sintético, seguida de tratamento térmico para obtenção de um material endurecido com características de aderência controladas [71]. O mecanismo fundamental baseia-se na formação de ligações transversais entre as cadeias poliméricas, estabelecendo uma estrutura reticulada tridimensional que proporciona superior resistência mecânica, resistência à abrasão, estabilidade química e maior durabilidade [72].

O mecanismo reacional da vulcanização inicia-se com a homogeneização da borracha com compostos de enxofre e aceleradores específicos, tais como sulfenamidas, tiurames e ditiocarbamatos. Posteriormente, o composto é submetido a aquecimento em temperaturas superiores a 140°C, etapa denominada cura. Trata-se de uma reação de caráter exotérmico que ocorre entre o enxofre e as cadeias do polímero elastomérico [73].

Durante esta fase, estabelecem-se pontes de reticulação entre as macromoléculas, construindo a estrutura tridimensional característica. É importante destacar que os termos vulcanização e cura apresentam distinção técnica quando o enxofre é utilizado como agente reticulante [70].

Os parâmetros tempo e temperatura do processo de cura são determinados pela natureza dos compostos empregados e pela destinação final do artefato de borracha. A cinética de cura pode ser modulada através da concentração e tipologia dos aceleradores utilizados. Estes aditivos promovem maior eficiência ao processo, diminuindo o tempo e a temperatura requeridos para a vulcanização. Entretanto, concentrações excessivas de aceleradores podem provocar vulcanização acelerada, resultando em degradação prematura do produto elastomérico [74].

Contemporaneamente, o processo de vulcanização envolve a incorporação de diversos reagentes químicos à matriz elastomérica. Este conjunto de substâncias constitui o que se denomina formulação ou composição da borracha, objetivando conferir propriedades específicas ao material, facilitar seu processamento e otimizar seu desempenho. Os principais reagentes químicos utilizados na reticulação ou cura da borracha incluem:

a) Agentes de reticulação ou vulcanização: Constituem compostos químicos incorporados à borracha para promover a vulcanização e estabelecer ligações covalentes transversais entre as cadeias poliméricas. Estas pontes moleculares incrementam a resistência à tração, ao rasgamento, à abrasão e à deformação permanente, além de aprimorar a estabilidade térmica e química do elastômero. A gama de agentes de cura disponíveis é ampla, incluindo enxofre, selênio, telúrio, peróxidos, resinas fenólicas, bem como compostos doadores de enxofre, exemplificados pelo dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD) e 4,4-ditiobismorfolina (DTDM) [69].

b) Aceleradores: Trata-se de compostos químicos que otimizam o processamento da borracha ao intensificar a cinética de vulcanização. O mecanismo de ação baseia-se no aumento da taxa reacional entre os agentes químicos presentes na matriz elastomérica, particularmente o enxofre, e as macromoléculas de borracha. O resultado é uma vulcanização mais rápida e eficiente, reduzindo significativamente o tempo de produção em escala industrial. A indústria elastomérica emprega diversos tipos de aceleradores, incluindo tiazóis, sulfenamidas, tiurames e ditiocarbamatos. Cada categoria apresenta características particulares, sendo adequada para diferentes tipos de borracha e aplicações específicas [75].

c) Ativadores de vulcanização: São empregados para promover e intensificar o processo de vulcanização. Estes compostos são incorporados à formulação para aumentar a taxa reacional entre as moléculas do elastômero e os agentes vulcanizantes (enxofre). O mercado oferece diversos tipos de ativadores, incluindo óxidos metálicos (óxido de zinco), ácidos graxos (ácido esteárico), aminas e compostos de enxofre, cada qual com vantagens e limitações

específicas em termos de desempenho e viabilidade econômica. A seleção do ativador apropriado depende da natureza do elastômero e da aplicação final pretendida [76].

d) Cargas de enchimento e reforço: Representam materiais adicionados às composições de borracha vulcanizada visando aprimorar suas propriedades mecânicas, térmicas e químicas. Estas cargas contribuem para o aumento da resistência, durabilidade, estabilidade dimensional e resistência às intempéries. As cargas de enchimento consistem em materiais inertes, como carbonato de cálcio, talco, caulim, sílica e barita, incorporados à borracha para redução de custos e melhoria da resistência ao desgaste e abrasão. Sua função principal é aumentar o volume do composto sem alterações significativas nas propriedades elastoméricas. Em contrapartida, as cargas de reforço compreendem materiais ativos, tais como negro de fumo, sílica, caulim tratado e fibras de vidro, adicionados para incrementar a resistência à tração, ao rasgamento e à flexão, além de melhorar a rigidez e estabilidade dimensional. Estas cargas são empregadas em aplicações que demandam elevada resistência e durabilidade, como pneumáticos, correias transportadoras, mangueiras e outros artefatos de borracha [77].

e) Antioxidantes: Substâncias que previnem a degradação do elastômero durante o processo de vulcanização e ao longo da vida útil do produto. Exercem função protetora contra agentes externos como calor, oxigênio e radiação luminosa, que podem provocar oxidação do material e comprometimento de suas propriedades físicas [78].

f) Plastificantes: Substâncias incorporadas no processo de vulcanização com o propósito de conferir maior maleabilidade e flexibilidade ao elastômero. Sua ação reduz a rigidez e dureza da borracha, facilitando seu processamento e moldagem durante a manufatura. Adicionalmente, os plastificantes podem aprimorar a resistência à fadiga e à fratura, bem como a resistência ao envelhecimento e a agentes externos, como umidade e radiação ultravioleta. A seleção do tipo de plastificante depende das propriedades desejadas e da natureza do elastômero em produção [79].

g) Anidrido maleico: Pode ser utilizado como agente de acoplamento para otimizar a aderência interfacial, por exemplo, entre borracha natural e copolímero estireno-butadieno (SBR) em formulações contendo poliuretano em pó como carga. O poliuretano particulado constitui uma carga inerte, incorporada à mistura para incremento de resistência e redução de custos. Contudo, a adesão entre o poliuretano particulado e as matrizes elastoméricas pode apresentar-se deficiente, afetando negativamente a qualidade do produto final. Neste contexto, o anidrido maleico atua como agente compatibilizante, melhorando a interface entre o poliuretano e a borracha, aumentando a resistência mecânica do vulcanizado e minimizando a

probabilidade de delaminação ou separação entre fases. Adicionalmente, o anidrido maleico pode aprimorar outras propriedades, como resistência ao envelhecimento e às intempéries. A concentração e o método de incorporação do anidrido maleico devem ser rigorosamente controlados para otimização da adesão e das propriedades do elastômero resultante [80].

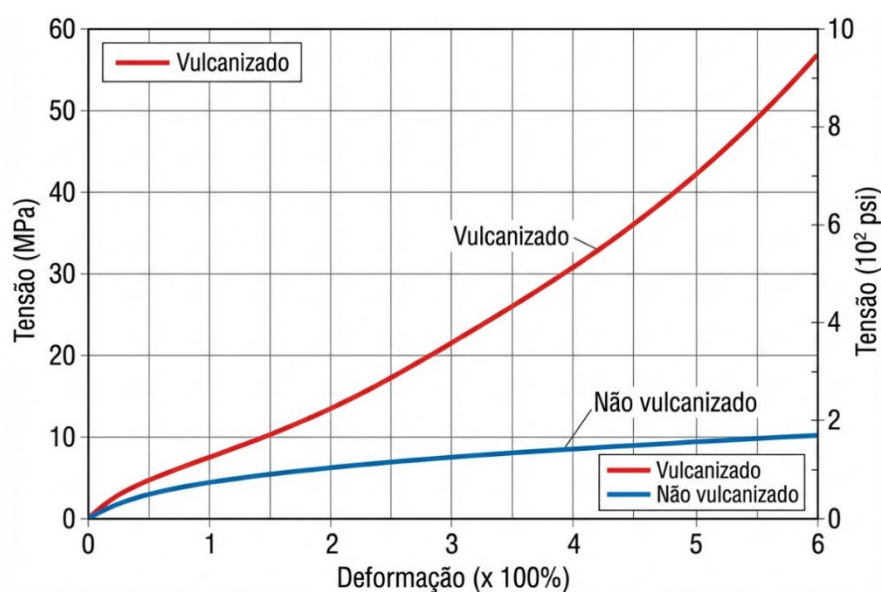
h) Outros aditivos: Além dos componentes previamente mencionados, a formulação elastomérica pode incluir aditivos complementares, tais como pigmentos, agentes antiestáticos, retardantes de chama e lubrificantes. Estes aditivos desempenham funções específicas, como melhoramento estético, redução do acúmulo de eletricidade estática e incremento da resistência ao fogo [81].

1.4 PROCESSOS DE VULCANIZAÇÃO

1.4.1 Sistemas de Vulcanização

Na Figura 4, é possível observar uma curva típica de tensão x deformação da SBR vulcanizada e não vulcanizada.

Figura 4 - Curva de resistência à tração para SBR vulcanizado e não vulcanizado a uma deformação de 600%



Fonte: Autoral, 2026.

O processo de vulcanização é fundamental na tecnologia dos elastômeros, sendo responsável pela transformação da borracha crua, um material plástico e moldável, em um

produto elástico e dimensionalmente estável. Essa transformação ocorre por meio da formação de uma rede tridimensional de ligações cruzadas (reticulação) entre as cadeias poliméricas.

Para a borracha de estireno-butadieno (SBR), assim como na borracha natural, a densidade e o tipo dessas ligações cruzadas determinam diretamente as propriedades físicas e mecânicas do produto. A química da vulcanização é complexa e fortemente influenciada pela proporção entre o agente vulcanizante, tipicamente o enxofre, e os aceleradores utilizados. A variação dessas proporções permite classificar os sistemas de vulcanização em três categorias principais: Convencional, Semi-eficiente e Eficiente. Cada sistema promove uma microestrutura de rede distinta, variando desde redes ricas em ligações polissulfídicas até redes predominantemente monossulfídicas, o que impacta diretamente a resistência ao envelhecimento térmico, a resistência à fadiga e a deformação permanente.

1.5 SISTEMAS DE CURA

A estabilidade térmica de um composto de borracha vulcanizada está intrinsecamente ligada à energia de dissociação das ligações formadas durante o processo de cura. Ligações com menor energia de dissociação tendem a se romper mais facilmente sob ação do calor, levando à degradação das propriedades ou reversão da cura. A Tabela 2 apresenta as energias de ligação típicas encontradas nas estruturas de vulcanização.

Tabela 2 - Energia de ligação das estruturas químicas

Tipo de Ligação	Estrutura Química	Energia de Ligação (kJ·mol⁻¹)
Polissulfídica	-C-S _x -C- (x ≥ 3)	<270
Dissulfídica	-C-S-S-C-	270
Monossulfídica	-C-S-C-	285
Carbono-Carbono	-C-C-	350
Carbono-Carbono (Dupla)	-C=C-	620

Fonte: Adaptado de Princi, 2019.

Durante o desenvolvimento histórico da tecnologia de vulcanização, três categorias principais de sistemas foram estabelecidas pela indústria da borracha. Essa classificação fundamenta-se na proporção entre enxofre e aceleradores químicos presentes nas formulações.

Os sistemas eficientes (EV - *Efficient Vulcanization*) caracterizam-se pela utilização de concentrações reduzidas de enxofre (0,3 a 1,0 phr) combinadas com quantidades elevadas de aceleradores (2,0 a 6,0 phr). Essa configuração é particularmente adequada para aplicações que demandam resistência excepcional a temperaturas elevadas e estabilidade contra reversão térmica, sendo essencial em componentes expostos a condições extremas de aquecimento contínuo. Por outro lado, o sistema convencional (CV - *Conventional Vulcanization*) opera com proporções inversas: alta concentração de enxofre (2,0 a 3,5 phr) e teores modestos de aceleradores (0,4 a 1,2 phr). Esta abordagem tradicional proporciona vantagens significativas em termos de flexibilidade do material vulcanizado e aprimoramento das características mecânicas gerais. Contudo, apresenta limitações importantes quanto à estabilidade térmica e maior susceptibilidade ao fenômeno de reversão quando submetido a ciclos térmicos prolongados. Para situações que requerem características balanceadas, foram desenvolvidos os sistemas semi-eficientes (SEV - *Semi-Efficient Vulcanization*), que utilizam dosagens intermediárias tanto de enxofre (1,0 a 2,0 phr) quanto de aceleradores (1,0 a 2,5 phr). Este sistema híbrido oferece um compromisso equilibrado entre propriedades mecânicas, comportamento dinâmico e flexibilidade, além de níveis moderados de resistência à reversão térmica.

A distinção fundamental entre esses três sistemas reside na natureza das ligações cruzadas sulfídicas formadas durante o processo de reticulação. A arquitetura molecular resultante – especificamente o tipo de ligação (monosulfídica, dissulfídica ou polisulfídica) e a densidade de reticulação – exerce influência determinante sobre o desempenho final do elastômero vulcanizado. Além da matriz elastomérica empregada, essa estrutura de ligações cruzadas constitui o parâmetro mais crítico na determinação das propriedades mecânicas, térmicas e de fadiga dos compostos curados. A Tabela 3 apresenta de forma sistemática as dosagens características de enxofre e acelerador, bem como as estruturas moleculares e propriedades específicas proporcionadas por cada um dos três sistemas de vulcanização.

Tabela 3 - Principais características fornecidas pelos sistemas de vulcanização

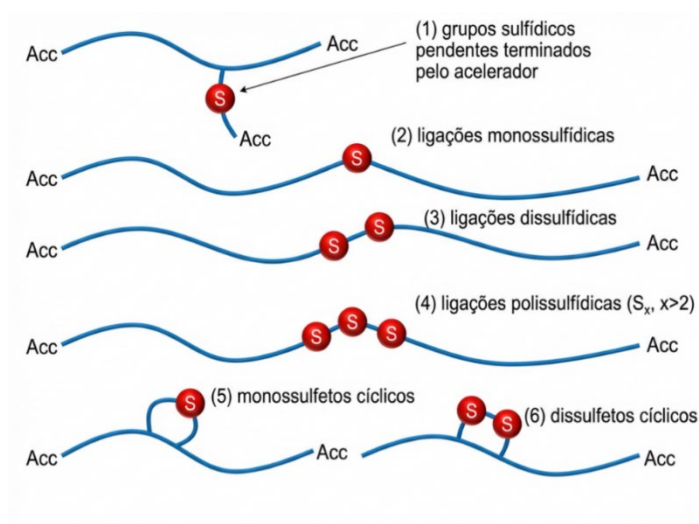
CARACTERÍSTICAS	SISTEMAS DE VULCANIZAÇÃO		
	Convencional	Semi-eficiente	Eficiente
Enxofre (phr)	2,0 – 3,5	1,0 – 1,7	0,4 – 0,8
Acelerador (phr)	1,2 – 0,4	2,4 – 1,2	5,0 – 2,0
Razão acelerador/enxofre	0,1 – 0,6	0,7 – 2,5	2,6 – 12
Ligação poli e dissulfídicas (%)	95	50	20
Ligação monossulfídicas (%)	5	50	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, 2023[82].

A Figura 5 ilustra uma representação esquemática dos diferentes tipos de ligações sulfídicas estabelecidas entre as cadeias macromoleculares do elastômero durante o processo de vulcanização. As pontes de reticulação do tipo monossulfídicas (C-S-C) destacam-se por sua estrutura rígida e natureza termicamente estável, caracterizando-se pela impossibilidade de sofrer trocas intermoleculares, rearranjos estruturais ou rupturas para dissipação de energia quando submetidas a cargas mecânicas, mantendo sua integridade apenas enquanto a cadeia polimérica principal permanece intacta. Esta limitação está associada à elevada energia de ligação característica destas conexões curtas.

Em contraste, as ligações polissulfídicas (C-S_x-C, onde $x > 2$) apresentam comportamento dinâmico sob solicitação mecânica, possuindo a capacidade de promover rearranjos moleculares através de mecanismos de cisão e recombinação das pontes de enxofre. Esta propriedade de reorganização estrutural sob tensão contribui significativamente para a elevada resistência mecânica observada nos elastômeros com predominância deste tipo de reticulação, uma vez que tais rearranjos permitem a dissipação gradual de energia antes da ruptura catastrófica do material.

Figura 5 - Representação esquemática dos diferentes tipos de ligações sulfídicas estabelecidas entre as cadeias macromoleculares do elastômero durante o processo de vulcanização



Fonte: Autoral, 2026.

As ligações curtas de enxofre especificamente as monossulfídicas e dissulfídicas (C-S-S-C) são caracterizadas por possuírem maior energia de ligação quando comparadas às estruturas polissulfídicas. Esta característica molecular confere aos vulcanizados que as contêm uma estabilidade térmica e resistência à degradação oxidativa substancialmente superiores, resultando em melhor desempenho em aplicações que envolvem exposição prolongada a temperaturas elevadas e ambientes oxidantes. A maior estabilidade térmica dessas ligações curtas está diretamente relacionada à dificuldade de rompimento das ligações C-S e S-S sob estresse térmico.

De maneira característica, os elastômeros processados através do sistema de vulcanização eficiente apresentam arquitetura molecular dominada por reticulações do tipo monossulfídicas e dissulfídicas, enquanto aqueles curados pelo sistema convencional exibem predominância de ligações cruzadas polissulfídicas em sua rede tridimensional. Esta distinção estrutural está diretamente relacionada à razão acelerador/enxofre empregada em cada metodologia de cura.

Adicionalmente, observa-se que compostos vulcanizados através de sistemas convencionais tipicamente desenvolvem uma densidade de reticulação superior quando comparados aos sistemas eficientes. Este fenômeno pode ser atribuído à maior concentração de enxofre disponível nas formulações convencionais, que favorece a formação de um número

mais elevado de pontes sulfídicas entre as cadeias poliméricas, resultando em uma rede mais densamente entrelaçada. Entretanto, é importante ressaltar que, embora a densidade de ligações cruzadas seja maior nos sistemas convencionais, a natureza polissulfídicas dessas ligações confere características distintas ao material em comparação com as ligações curtas predominantes nos sistemas eficientes.

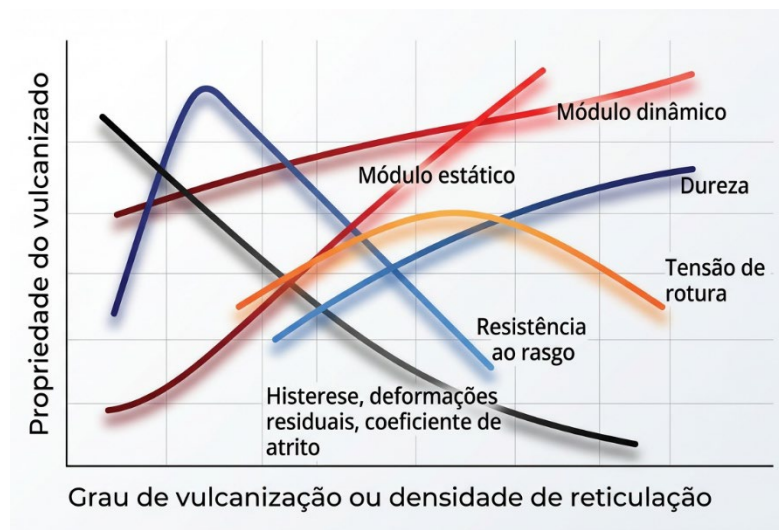
1.5.1 Estrutura do Vulcanizado

O desempenho mecânico de compostos elastoméricos à base de copolímero de estireno-butadieno (SBR) vulcanizado apresenta correlação direta e significativa com o grau de reticulação da rede tridimensional formada durante o processo de cura, conforme ilustrado na Figura 6. Dessa forma, a caracterização estrutural desses materiais representa uma etapa fundamental tanto sob a perspectiva científica quanto tecnológica, fornecendo subsídios para otimização de formulações e previsão de comportamento em serviço.

Propriedades críticas como a resistência ao rasgamento e a vida útil sob fadiga cíclica estão intimamente associadas à capacidade de absorção de energia até a ruptura do material. Observa-se um comportamento não-linear dessas propriedades em função da densidade de ligações cruzadas: inicialmente, pequenos incrementos no grau de reticulação promovem aumentos acentuados tanto na resistência ao rasgamento quanto na resistência à fadiga, atingindo valores máximos em densidades intermediárias de ligações cruzadas. Entretanto, após ultrapassar este ponto ótimo, a formação de reticulações adicionais resulta paradoxalmente na deterioração dessas propriedades mecânicas.

Este fenômeno de máximo seguido de declínio pode ser explicado pelo fato de que a energia dissipada até a ruptura está intrinsecamente relacionada ao comportamento histerético do elastômero. Quanto maior a densidade de reticulação, menor será a capacidade do material de dissipar energia através de mecanismos viscoelásticos e rearranjos moleculares. Em redes altamente reticuladas do SBR, a mobilidade das cadeias poliméricas encontra-se severamente restrita, reduzindo a histerese e, conseqüentemente, a capacidade de absorção de energia antes da falha catastrófica. Assim, estabelece-se uma densidade de reticulação ótima que equilibra rigidez estrutural com capacidade de dissipação energética, maximizando o desempenho mecânico global do vulcanizado.

Figura 6 - Efeito da densidade de ligações cruzadas sobre as propriedades dos elastômeros vulcanizados



Fonte: Hermenegildo, 2017 e Caetano, 2010 (adaptado) [83].

A elevação progressiva das concentrações de enxofre e aceleradores na formulação elastomérica conduz ao incremento do grau de reticulação da rede tridimensional e, como consequência direta, promove o aumento de diversas propriedades físico-mecânicas dos compostos de SBR vulcanizados, destacando-se o módulo de elasticidade e a dureza Shore, entre outros parâmetros relevantes. Este fenômeno reflete a maior restrição da mobilidade das cadeias poliméricas resultante da formação intensificada de pontes sulfídicas entre as macromoléculas do copolímero.

Contudo, é fundamental reconhecer que as características mecânicas apresentadas na Figura 6 não constituem exclusivamente uma dependência da densidade de ligações cruzadas. Tais propriedades sofrem influência multifatorial, sendo moduladas por diversos parâmetros estruturais e composicionais, incluindo: (i) a natureza química das ligações cruzadas formadas (monossulfídicas, dissulfídicas ou polissulfídicas), que determina a estabilidade térmica e a capacidade de dissipação de energia do material; (ii) a matriz polimérica empregada, cujas características intrínsecas (como o teor de estireno no SBR, a cristalinidade e a temperatura de transição vítrea) afetam significativamente a resposta mecânica; e (iii) o tipo, concentração e grau de interação das cargas de reforço incorporadas ao composto, tais como negro de fumo ou sílica precipitada, que estabelecem ligações físico-químicas com a matriz elastomérica e contribuem decisivamente para o incremento das propriedades de resistência mecânica e à abrasão.

1.5.2 Mecanismos da Vulcanização

A elucidação dos mecanismos químicos envolvidos na vulcanização sulfúrica acelerada, empregando sistemas ternários compostos por enxofre, aceleradores e agentes ativadores, permanece como objeto de investigação científica contínua. Esta complexidade decorre da ocorrência simultânea de múltiplas rotas reacionais, cada uma exibindo cinética própria e sensibilidade distinta à temperatura de processamento. Adicionalmente, fatores como o grau de dispersão do enxofre particulado e sua solubilidade na matriz elastomérica do SBR constituem variáveis determinantes para a eficiência do processo de reticulação. A complexidade aumenta significativamente quando se considera a diversidade de ingredientes presentes nas formulações industriais, dificultando a identificação e caracterização de intermediários reacionais. De forma simplificada, os mecanismos reacionais podem ser classificados em duas categorias principais: via radicalar livre e via iônica, ambas coexistindo e contribuindo para a complexidade global do sistema de cura.

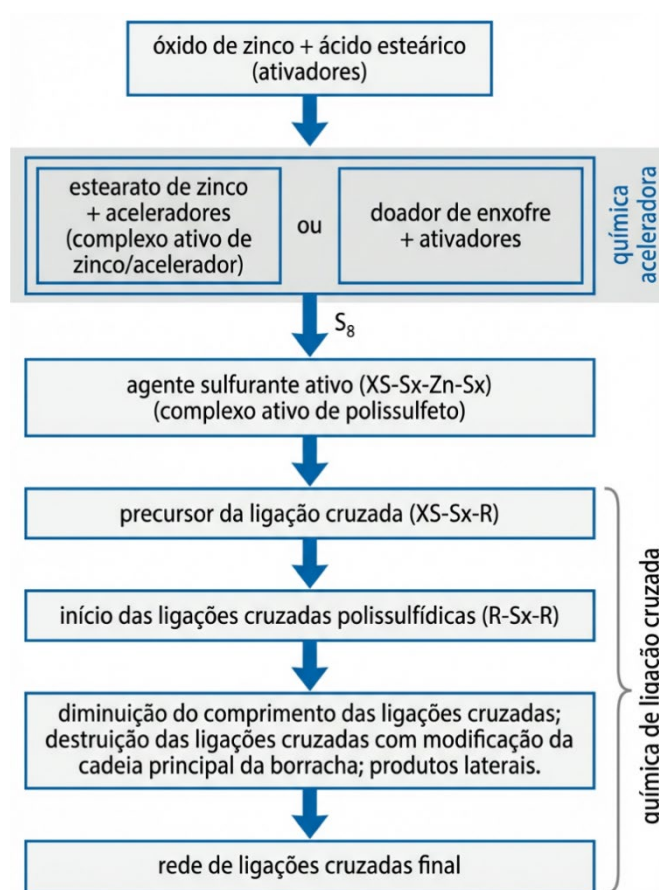
O processo de reticulação inicia-se com a incorporação dos agentes ativadores à matriz polimérica do SBR. Estes ativadores são compostos químicos cuja função primordial consiste em potencializar a efetividade dos aceleradores, estabelecendo uma sinergia catalítica entre o sistema de aceleração e o agente vulcanizante (enxofre elementar) presente na composição elastomérica.

O óxido de zinco (ZnO) e o ácido esteárico [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$] constituem os ativadores clássicos do sistema de vulcanização sulfúrica, sendo universalmente empregados pela indústria de transformação de elastômeros. Sob aquecimento, esses dois componentes reagem formando estearato de zinco [$\text{Zn}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2$], um sal organometálico que torna o cátion zinco (Zn^{2+}) altamente reativo e solúvel no meio elastomérico. Este estearato de zinco, uma vez formado, interage com moléculas de aceleradores orgânicos presentes na formulação, originando um complexo ativo de zinco-acelerador. Este complexo intermediário possui capacidade de reagir com o enxofre molecular através da cisão do anel ciclo-octaenxofre (S_8), processo que resulta na geração de um agente sulfurante ativo.

Subsequentemente, o agente sulfurante ativo interage com as insaturações presentes nas cadeias macromoleculares do copolímero SBR (derivadas das unidades butadiênicas), conduzindo à formação de espécies precursoras de ligações cruzadas. Estas espécies precursoras manifestam-se na forma de polissulfetos ligados covalentemente a fragmentos residuais da molécula aceleradora, permanecendo inicialmente como grupos pendentes ancorados à cadeia principal do elastômero. A evolução reacional destes precursores pendentes,

através de mecanismos de transferência intramolecular e reações de acoplamento, culmina na formação efetiva de pontes polissulfídicas estabelecendo ligações covalentes entre cadeias poliméricas distintas, consolidando assim a rede tridimensional reticulada.

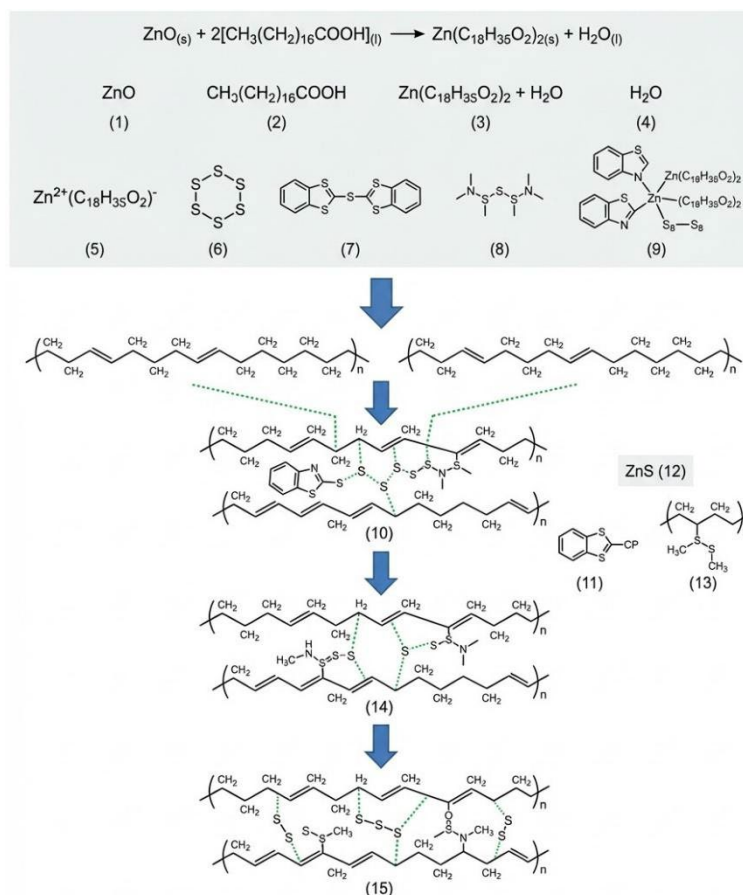
Figura 7 - Fluxograma esquemático representando as etapas sequenciais do processo global de vulcanização com enxofre



Fonte: Joseph (modificado), 2015 [84].

Quando mantidas constantes as condições operacionais de temperatura e pressão durante todo o ciclo de vulcanização, observa-se uma queda progressiva na eficiência de formação de reticulações, fenômeno atribuído à ocorrência de rotas reacionais paralelas que competem com o mecanismo principal de reticulação. A Figura 8 apresenta uma representação esquemática simplificada das principais rotas reacionais envolvidas no processo global de vulcanização.

Figura 8 - Reações simplificadas da vulcanização



Fonte: Autoral, 2026.

Legenda: (1) óxido de zinco, (2) ácido esteárico, (3) estearato de zinco, (4) água, (5) íon estearato de zinco, (6) enxofre, (7) MBTS, (8) TMTD, (9) poli-isopreno, (10) precursor polissulfureto ligado ao grupo pendente da cadeia principal da borracha, (11) 2-mercaptobenzotiazol, (12) sulfeto de zinco, (13) ácido dimetilditiocarbamato, (14) precursor polissulfureto ligado ao grupo pendente da cadeia principal da borracha, e (15) ligações cruzadas formadas pelos precursores de polissulfuretos nas cadeias principais da borracha.

Entre essas reações competitivas destacam-se a decomposição térmica e a dessulfurização das espécies precursoras de ligações cruzadas. Como consequência direta dessas transformações laterais indesejadas, detecta-se a formação de diversas espécies químicas não produtivas para o processo de reticulação, incluindo: estruturas sulfídicas cíclicas, sistemas diênicos conjugados, estruturas triênicas, sulfeto de zinco (ZnS) como subproduto inorgânico, e grupos monossulfídicos terminais pendentes. Todas essas espécies químicas mencionadas caracterizam-se pela incapacidade de participar da formação de pontes intermoleculares entre as cadeias do copolímero SBR, representando perdas na eficiência global do sistema de cura.

Adicionalmente, a rede tridimensional de ligações cruzadas estabelecida nas etapas iniciais do processo passa por um período de maturação estrutural. Durante essa fase de

envelhecimento da rede reticulada, dois processos transformacionais principais podem ocorrer: (i) reações de dessulfurização, caracterizadas pela remoção gradual de átomos de enxofre das pontes polissulfídicas, promovendo o encurtamento progressivo das ligações cruzadas até eventualmente convertê-las em ligações monossulfídicas de cadeia curta e maior estabilidade térmica; e/ou (ii) decomposição oxidativa das pontes polissulfídicas, resultando na cisão completa das ligações cruzadas previamente formadas, com consequente diminuição da densidade de reticulação da rede elastomérica.

1.6 RELEVÂNCIA DA PESQUISA

A crescente geração de resíduos provenientes de cartuchos de impressão tem se consolidado como um desafio ambiental e tecnológico, especialmente devido à complexidade do gerenciamento e da destinação final do resíduo de toner. Quando descartado de forma inadequada, esse material pode representar riscos ambientais; por outro lado, sua composição, rica em carbono, sílica e outros constituintes de interesse, sugere potencial para aplicações tecnológicas de maior valor agregado. Nesse contexto, o resíduo de toner deixa de ser analisado apenas como passivo ambiental e passa a ser compreendido como uma matéria-prima alternativa com possibilidade de reinserção em novos ciclos produtivos.

A motivação desta pesquisa reside justamente na convergência entre três aspectos centrais: a necessidade de propor alternativas sustentáveis para o reaproveitamento de resíduos pós-consumo, o interesse científico em compreender a interação entre esse resíduo e matrizes elastoméricas, e a demanda industrial por materiais com desempenho adequado e menor impacto ambiental. Assim, a incorporação do resíduo de toner em compósitos de borracha estireno-butadieno (SBR) apresenta-se como uma estratégia promissora, pois associa valorização de resíduos, economia circular e desenvolvimento de materiais com potencial aplicação prática.

A escolha da borracha de estireno-butadieno (SBR) é motivada não apenas por suas vantagens ambientais, mas também por sua extensa aplicação na indústria e suas propriedades desejáveis, como resistência à abrasão, estabilidade e processabilidade eficiente. Nesse contexto, a investigação do uso de resíduos de toner como carga em compósitos de SBR não só oferece uma solução para o descarte desse resíduo, mas também possibilita o desenvolvimento de materiais com desempenho técnico promissor e aplicabilidade em setores como o de artefatos de borracha e solados de calçados.

Do ponto de vista científico, a pesquisa é significativa, pois permite a análise de parâmetros essenciais que influenciam o comportamento dos compósitos, incluindo reometria, densidade de ligações cruzadas, interação entre carga e matriz, dispersão da carga e propriedades mecânicas. Assim, o estudo transcende a proposta ambiental de reutilização, contribuindo para o aprofundamento do conhecimento sobre o impacto do resíduo de toner no desempenho de compósitos elastoméricos, e reforçando a interseção entre sustentabilidade, inovação e aplicação industrial.

Diante do cenário apresentado, é essencial compreender os princípios dos compósitos poliméricos, pois eles formam a base conceitual para o desenvolvimento de materiais que podem incorporar cargas alternativas, como o resíduo de toner, com o objetivo de alcançar propriedades adequadas para aplicações tecnológicas.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a viabilidade técnica, ambiental e econômica da incorporação de resíduo de toner de impressora como carga de reforço em compósitos de borracha estireno-butadieno (SBR), visando a valorização de resíduos sólidos e a promoção da economia circular na indústria de elastômeros.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar compósitos de borracha estireno-butadieno (SBR) com diferentes teores de resíduo de toner (0, 10, 20, 30, 40 e 50 phr).
- Caracterizar o resíduo de toner e investigar sua influência no comportamento de vulcanização, na estrutura química, na morfologia e na densidade de ligações cruzadas dos compósitos.
- Avaliar o desempenho mecânico dos compósitos, bem como o efeito do envelhecimento térmico acelerado sobre suas propriedades.
- Selecionar a formulação de melhor desempenho e desenvolver um protótipo de aplicação industrial na forma de solado de calçado.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAL

3.1.1 Borracha SBR

A aquisição da borracha sintética do tipo estireno-butadieno (SBR 1502), conforme apresentado na Figura 9, com uma viscosidade Mooney superior a 49,0 (medida a 100 °C) e um teor de estireno ligado de 23,5%. A borracha SBR foi adquirida junto à empresa DLP Indústria e Comércio de Borracha e Artefatos LTDA, Poloni, São Paulo, Brasil. A Tabela 4 fornece as especificações da SBR utilizada.

Figura 9 - Borracha sintética do tipo estireno-butadieno (SBR 1502)



Fonte: Autoral, 2026.

Tabela 4 - Especificações da borracha sintética do tipo estireno-butadieno (SBR 1502)

Lote	Teor de materiais voláteis (%)	Teor de nitrogênio (%)	Teor de extrato de acetona (%)	Teor de sulfeto (%)	Teor de cinzas (%)	Plasticidade inicial Wallace (Pof)
02/045/24	0,50	0,15	2,80	0,01	0,10	18,50

Fonte: DLP Indústria e Comércio de Borrachas e Artefatos Ltda, Poloni, São Paulo, Brasil, 2024 fabricante.

3.1.2 Resíduo de Toner

O resíduo de toner, apresentado na Figura 10, foi doado por uma empresa recicladora de equipamentos eletrônicos localizada em Rosana - São Paulo, Brasil. O material foi submetido a peneiramento para obtenção de fração granulométrica mais fina que 60 mesh

(abertura de 250 μm), garantindo maior homogeneidade e melhor dispersão no processo de mistura com a borracha. O resíduo de toner utilizado é proveniente de cartuchos de impressoras à laser de diferentes fabricantes, representando uma amostra típica do resíduo gerado comercialmente.

Figura 10 – Resíduo de toner utilizado como carga na produção dos compósitos

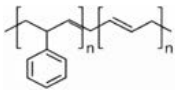
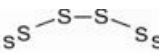
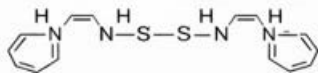
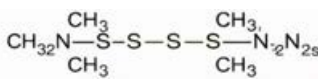


Fonte: Autoral, 2026.

3.1.3 Agentes de Vulcanização e Aditivos

Os agentes de vulcanização e aditivos utilizados foram: óxido de zinco (ZnO , grau técnico), ácido esteárico (pureza $\geq 99\%$), polietilenoglicol (PEG 4000), enxofre em pó (S_8), acelerador dissulfeto de benzotiazol (MBTS) e acelerador dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD). Todos os reagentes são de grau industrial e foram utilizados conforme recebidos, sem purificação adicional. A Tabela 5 apresenta a caracterização dos reagentes empregados na formulação elastomérica, incluindo a nomenclatura química dos compostos, seus respectivos valores de massa molar, densidades específicas e as representações estruturais das moléculas.

Tabela 5 - Propriedades e estrutura química dos reagentes

Compostos Químicos	Massa Molar (g·mol ⁻¹)	Densidade Específica (g·cm ⁻³)	Estrutura Química
Borracha sintética SBR (copolímero estireno-butadieno)	(100) _n	0,93 a 0,94	
Óxido de zinco	81,41	5,57	Zn=O
Ácido esteárico	284,48	0,94	CH ₃ -(CH ₂) ₁₆ -COOH
Polietileno glicol PEG 4000	3.500 a 4.000	1,2	HO-(CH ₂ -CH ₂ -O) _n -H
Enxofre	256,52	2,07	
Acelerador MBTS (Dissulfeto de 2,2' - benzotiazila)	332,50	≈ 1,40	
Acelerador TMTD (Dissulfeto de tetrametiltiuram)	240,40	≈ 1,37	

Fonte: Autoral, 2026.

3.2 PREPARO DOS COMPÓSITOS

3.2.1 Formulação

Foram preparadas seis formulações de compósitos de SBR contendo diferentes teores de resíduo de toner (0, 10, 20, 30, 40 e 50 phr), mantendo-se constantes os demais componentes. As formulações estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Formulações dos compostos de SBR/RT

Componentes	Quantidades em phr*					
	SBR/RT ₀	SBR/RT ₁₀	SBR/RT ₂₀	SBR/RT ₃₀	SBR/RT ₄₀	SBR/RT ₅₀
SBR 1502	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	2	2	2	2	2	2
Resíduo de Toner	0	10	20	30	40	50
Enxofre	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Acelerador MBTS	1	1	1	1	1	1
Acelerador TMTD	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
TOTAL	111,8	121,8	131,8	141,8	151,8	161,8

Fonte: Autoral, 2026.

*phr – *per hundred rubber* (cem partes de borracha).

3.2.2 Preparo dos Compostos

O processamento inicial consistiu na plastificação mecânica do copolímero SBR durante um período de 10 minutos em misturador de rolos abertos como apresentado na Figura 11. Este procedimento promoveu a formação de uma manta contínua envolvendo o cilindro, simultaneamente ocasionando a redução temporária da elasticidade do material através da ruptura parcial das cadeias macromoleculares sob ação de forças cisalhantes. Esta transformação reológica resultou em um material com comportamento predominantemente plástico e viscosidade reduzida, condição favorável para a dispersão uniforme dos agentes ativadores – óxido de zinco (ZnO) e ácido esteárico – cujas interações químicas conduzem à formação *in situ* do estearato de zinco na matriz elastomérica, juntamente com a carga particulada de resíduo de toner em concentrações variadas de 0, 10, 20, 30, 40 e 50 phr (partes por cem de borracha) conforme planejamento experimental.

Figura 11 - Misturador aberto de rolos da marca Veiga Sul

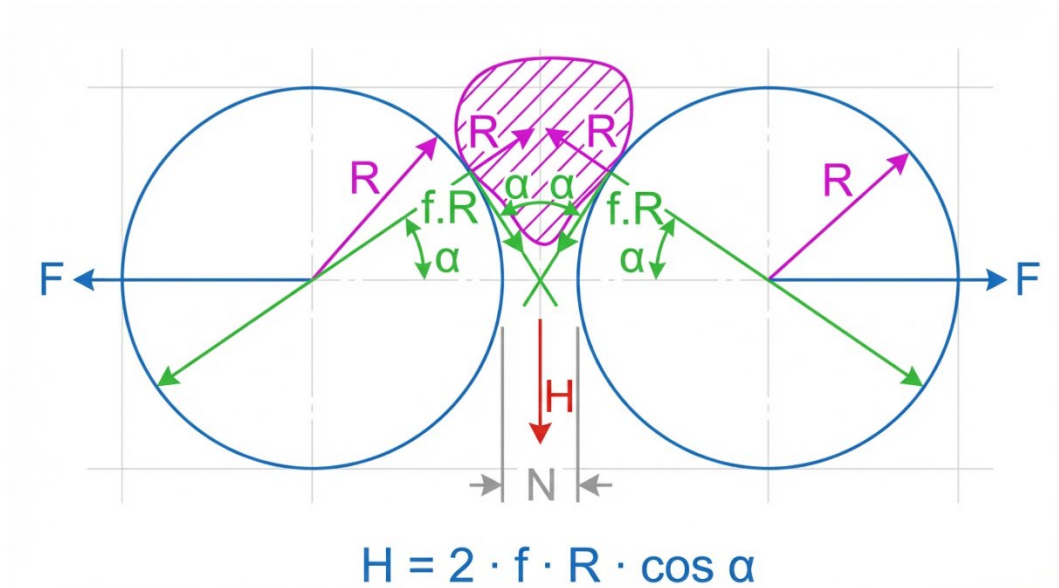


Fonte: Autoral, 2026.

Subsequentemente, foi incorporado o plastificante polietileno glicol (PEG 4000) durante um ciclo adicional de mistura de 10 minutos, visando o aprimoramento da flexibilidade do composto elastomérico. A Figura 12 apresenta a configuração esquemática do equipamento de mistura empregado.

Após a etapa de mistura, os compostos elastoméricos foram mantidos em período de maturação de 24 horas à temperatura ambiente. Este intervalo temporal destina-se à formação completa do complexo estearato de zinco resultante da reação entre ZnO e ácido esteárico, espécie química que atua como potencializador da atividade dos aceleradores no processo subsequente de vulcanização. Decorrido este período, procedeu-se à incorporação do sistema de cura composto por aceleradores orgânicos e enxofre elementar. Os compostos foram então submetidos a um segundo período de repouso de 4 horas, permitindo a ocorrência de reações preliminares entre o estearato de zinco, aceleradores, enxofre e possíveis interações com a superfície da carga particulada.

Figura 12 - Configuração esquemática do misturador de rolos abertos



Fonte: Caetano, 2020 adaptado [85].

Em que:

F = força de afastamento entre os rolos,

H = componente da força de afastamento,

f = razão de fricção entre os rolos dianteiro e traseiro,

R = raio dos rolos, α = ângulo formado entre os centros dos rolos e o centro de gravidade do composto.

Posteriormente, amostras representativas dos compostos foram caracterizadas reometricamente seguindo os procedimentos estabelecidos pela norma ASTM D2084-17, determinando-se os seguintes parâmetros cinéticos de vulcanização: tempo de pré-cura (t_{s1}), tempo ótimo de vulcanização (t_{90}), torque máximo (MH) e torque mínimo (ML).

Com base nos parâmetros reométricos obtidos, os compostos foram processados por termoprensagem. A moldagem foi realizada por meio de prensagem por compressão em prensa hidráulica operando à temperatura de 150°C sob pressão de 3 MPa, produzindo corpos de prova com dimensões padronizadas de 15 × 15 cm e espessura de 2 mm.

3.3 METODOLOGIAS

3.3.1 Fluorescência de Raios X do resíduo de toner

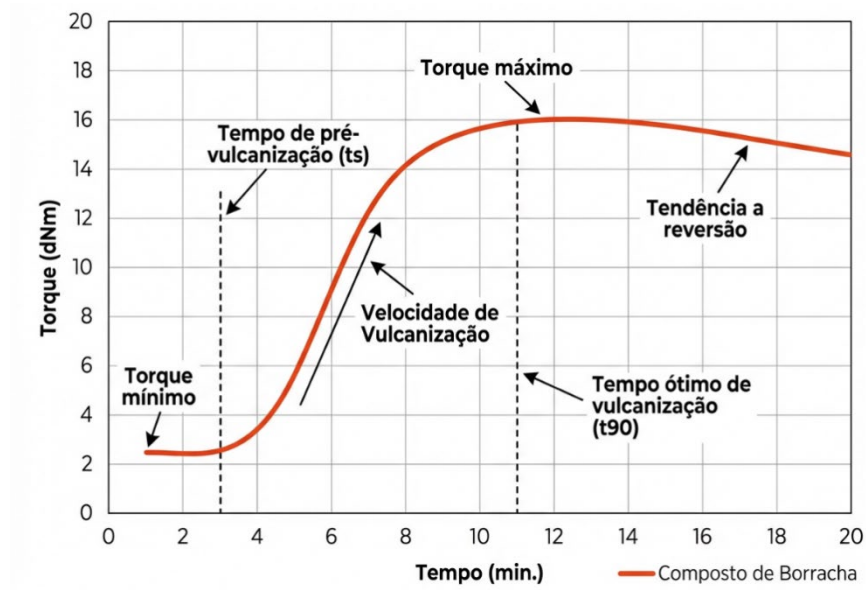
A determinação da composição química do RT foi conduzida por fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF), utilizando espectrômetro Shimadzu EDX-7000, equipado

com tubo de Rh e detector Si(Li). A análise permitiu identificar e quantificar, de forma semiquantitativa e não destrutiva, os elementos presentes no resíduo de toner, fornecendo base para a interpretação de sua composição elementar.

3.3.2 Análise reométrica

Os parâmetros reológicos foram medidos utilizando um reômetro de disco oscilatório fabricado pela marca Team Equipamentos do Brasil. Os ensaios foram realizados conforme a norma ASTM D2084-17 [86], os quais consistiram na submissão do compósito com arco de oscilação de 1° e temperatura constante de 160°C . Após a obtenção dos parâmetros reológicos, os compostos de SBR/RT foram submetidos ao processo de termoprensagem. Este procedimento foi conduzido utilizando a prensa Mastermac, modelo Vulcan 400/20-1, fabricada no Brasil, com uma pressão máxima de $210\text{ kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$, em conjunto com um molde de aço tipo 1010/1020 e dimensões $150 \times 150 \times 2\text{ mm}$. A Figura 13 ilustra a curva reométrica característica, evidenciando os valores de torque máximo e mínimo, a tendência ao fenômeno de reversão, e tempo de pré-vulcanização (t_{s1}) e tempo ótimo de cura (t_{90}). O parâmetro t_{s1} , também conhecido na literatura internacional como *scorch time*, corresponde ao intervalo mínimo antes do início efetivo da reticulação. Por sua vez, o parâmetro t_{90} representa o tempo necessário para que 90% das ligações cruzadas da rede elastomérica sejam estabelecidas. Este último constitui o parâmetro de referência fundamental para determinar o momento de interrupção do ciclo térmico de vulcanização, prevenindo assim a degradação termo-oxidativa do material reticulado que ocorreria caso o processo de cura se estendesse para a fase de reversão [87].

Figura 13 - Curva reométrica característica de compostos de borracha



Fonte: Autoral, 2026.

3.3.3 Análise do grau de dispersão da carga na matriz polimérica

A uniformidade na distribuição das partículas de carga dentro de uma matriz de borracha é indicada pelo grau de dispersão. Uma alta uniformidade sugere uma distribuição consistente em termos de tamanho e forma das partículas de carga. Essa condição pode aprimorar diversas propriedades mecânicas da borracha, incluindo sua resistência ao desgaste, à abrasão e à fratura [88]. A avaliação quantitativa do grau de dispersão do resíduo de toner nos compostos de borracha pode ser realizada por meio da aplicação da Equação (1):

$$L = \eta_r - m_r = \frac{M_{Lc}}{M_{Lg}} - \frac{M_{Hc}}{M_{Hg}} \quad (1)$$

Em que L representa o grau de dispersão da carga na matriz polimérica; M_L é o torque mínimo; M_H é o torque máximo; c e g representam a carga e a goma pura, respectivamente.

3.3.4 Densidade de ligações cruzadas pelo método de Flory-Rehner

A densidade de reticulação dos compósitos foi determinada utilizando a técnica de inchamento. Corpos de prova com uma massa aproximada de $0,25 \pm 0,05$ g foram preparados e imersos em toluol por um período de 5 dias. Após a imersão, os corpos de prova foram retirados, secos para remover o excesso de solvente e pesados novamente. Em seguida, foram

submetidos à secagem em estufa a 80°C por 24 horas e pesados novamente [89]. Os valores resultantes da massa do corpo de prova, da massa do corpo de prova inchado com solvente e da massa do corpo de prova após secagem em estufa foram registrados e utilizados para calcular a fração volumétrica de borracha no corpo de prova inchado. A densidade de reticulação foi então determinada utilizando a Equação (2), desenvolvida por Flory e Rehner [89]. Os valores adotados para o volume molar do tolueno (V_0) e para o parâmetro de interação Flory-Huggins (χ) para borracha estireno-butadieno e toluol foram 106,3 cm³·mol⁻¹ e 0,393, respectivamente.

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

Onde ν é a densidade de ligações cruzadas (mol·cm⁻³); ρ_B é a densidade da borracha (g·cm⁻³) e V_B é a fração de volume de borracha na forma inchada, determinada a partir do aumento de peso pelo inchamento.

$$V_B = \frac{V_{borracha}}{V_{solvente} + V_{borracha}} = \frac{\frac{m_{borracha}}{\rho_{borracha}}}{\frac{m_{tolueno}}{\rho_{tolueno}} + \frac{m_{borracha}}{\rho_{borracha}}}$$

3.3.5 Análise da Interação Carga-Matriz pela Equação de Lorenz-Park

A avaliação da interação entre o resíduo de toner e a matriz elastomérica de SBR foi realizada utilizando o método proposto por Lorenz e Park, que estabelece uma relação matemática entre o grau de inchamento dos compósitos vulcanizados e a concentração de carga incorporada. Os parâmetros necessários para esta análise foram obtidos a partir dos ensaios de inchamento em solvente, empregando-se a Equação (3):

$$\frac{Q_f}{Q_g} = a \cdot e^{-z} + b \quad (3)$$

Onde Q representa a massa de solvente absorvida por unidade de massa de borracha; os subscritos f e g designam, respectivamente, o compósito vulcanizado com carga e a goma pura vulcanizada; z corresponde à razão do teor de carga por unidade de borracha; e a e b são

constantes características do sistema carga-elastômero. O valor de Q é determinado através da Equação (4):

$$Q = \frac{w_e - w_d}{w_r \times \frac{100}{w_F}} \quad (4)$$

Onde w_e é a massa da amostra no equilíbrio de inchamento; w_d representa a massa da amostra seca após o ensaio; w_r corresponde à massa de borracha presente na amostra seca; e w_F indica a massa total da formulação do compósito.

A construção do gráfico de Q_c/Q_g em função de $e(-z)$ permite determinar os coeficientes a e b por meio de regressão linear. De acordo com Lorenz e Park, o coeficiente angular a fornece uma medida direta da intensidade da interação carga-matriz: valores elevados de a (superiores a 0,7) indicam forte interação interfacial, enquanto valores inferiores sugerem fraca adesão e possível incompatibilidade entre os componentes. O coeficiente b , por sua vez, está relacionado às características estruturais do sistema e à eficiência do reforço.

3.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia da superfície dos compósitos fraturadas foi investigada em um microscópio eletrônico de varredura da marca Carl Zeiss EVO LS15 a 20 kV, fabricado na Alemanha. As amostras foram revestidas com uma fina camada de ouro usando um sputter coater Quorum Q 150R ES.

3.3.7 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier no modo de reflexão total atenuada

A espectroscopia FTIR foi realizada utilizando um espectrômetro Bruker Invenio, no modo ATR (reflexão total atenuada), na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução espectral de 4 cm^{-1} e 32 varreduras.

3.3.8 Determinação da densidade dos compósitos

A determinação da densidade dos compósitos foi realizada conforme as diretrizes da norma ASTM D297-21 [90], utilizando álcool etílico com uma densidade de $0,79 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. O cálculo da densidade foi feito pela Equação (5):

$$\rho = \frac{\rho_L * m_A}{m_A - m_B} \quad (5)$$

Onde ρ é a densidade da amostra ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$); ρ_L representa a densidade do etanol na temperatura de análise ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$); m_A é a massa da amostra (g) e o m_B é a massa da amostra no líquido (g).

3.3.9 Ensaio de dureza

A avaliação da dureza na superfície dos compósitos foi realizada conforme os procedimentos estabelecidos pela norma ASTM D2240-15 [91], utilizando um durômetro analógico da marca Digimess, fabricado em São Paulo, Brasil. O ensaio foi conduzido na escala Shore A, com capacidade de 0 a 100 e uma graduação de 1 Shore A.

3.3.10 Ensaio de resistência à abrasão

A determinação da perda por abrasão foi realizada utilizando a Equação (6), conforme norma ASTM D5963-04 [92]. Para tal, foi utilizado o equipamento da marca MaqTest, fabricado em São Paulo, Brasil, com um curso de abrasão correspondente a 40 metros e uma pressão de 5 N aplicada sobre o corpo de prova em contato com o cilindro.

$$PA = \frac{\Delta m * S_0}{\rho S} \quad (6)$$

Onde PA representa a perda por abrasão ($\text{mm}^3/40 \text{ m}$); Δm é a perda de massa do compósito (mg); S_0 é o índice de ataque teórico da lixa na borracha padrão ($200 \pm 20 \text{ mg}$); S é o índice de ataque real da lixa na borracha padrão (mg) e ρ é a densidade do compósito ($\text{mg}\cdot\text{mm}^{-3}$).

3.3.11 Ensaio de resistência à tração e ao rasgo

Os testes de tração e rasgo foram realizados em máquina universal de ensaios da marca Biopdi, fabricada em São Carlos-SP, Brasil, a uma velocidade de $500 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, equipada com célula de carga de 5 kN e transdutor interno de deformação. Para os testes de resistência à tração, foram empregadas cinco réplicas de corpos de prova do tipo A, conforme especificado pela norma ASTM D412-16 [93]. Para os testes de resistência ao rasgo, foram empregadas cinco réplicas de corpos de prova do tipo C, conforme a norma ASTM D624-00 [94].

3.3.12 Ensaio de envelhecimento acelerado dos compósitos

O processo de envelhecimento acelerado dos compósitos foi realizado de acordo com a norma ASTM D573 [95], em estufa de ar circulante durante 70 horas sob temperatura de 70°C . A resistência à tração foi utilizada como parâmetro para avaliar o percentual de perda das propriedades físicas devido à termodegradação. Esse percentual foi calculado de acordo com a Equação (7):

$$P = \left(\frac{A - D}{A} \right) \times 100 \quad (7)$$

Em que P é o percentual de perda da propriedade física avaliada; A é o valor da propriedade antes do envelhecimento e D é o valor da propriedade depois do envelhecimento.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X DO RESÍDUO DE TONER

Os resultados da análise de fluorescência de raios X (FRX) do resíduo de toner (Tabela 7) revelam uma composição química predominantemente carbonácea, com o carbono (C) representando 89,57% da massa total do material. Esta elevada concentração de carbono é característica dos toners utilizados em impressoras e copiadoras, uma vez que o negro de fumo (*carbon black*) constitui o principal pigmento desses produtos, sendo responsável pela coloração preta e pelas propriedades de impressão.

Tabela 7 - Fluorescência de raios-X do resíduo de toner

Elemento químico	Quantidade (%)
Carbono (C)	89,570
Ferro (Fe)	7,099
Silício (Si)	2,019
Titânio (Ti)	0,449
Enxofre (S)	0,245
Zinco (Zn)	0,222
Cálcio (Ca)	0,137
Estrôncio (Sr)	0,108
Estanho (Sn)	0,050
Cromo (Cr)	0,046
Manganês (Mn)	0,044
Cobre (Cu)	0,011
TOTAL	100

Fonte: Autoral, 2026.

O segundo elemento mais abundante identificado foi o ferro (Fe), com 7,10%, seguido por silício (Si), com 2,02%. A presença significativa de ferro pode estar associada aos óxidos de ferro utilizados como pigmentos magnéticos em toners para impressoras a laser, que

auxiliam no processo de transferência eletrostática durante a impressão. O silício, por sua vez, geralmente está presente na forma de sílica (SiO_2), que atua como agente de fluxo externo, evitando a aglomeração das partículas de toner e melhorando suas propriedades de fluidez.

Elementos em concentrações menores também foram detectados, incluindo titânio (Ti) com 0,45%, enxofre (S) com 0,24%, zinco (Zn) com 0,22%, cálcio (Ca) com 0,14%, estrôncio (Sr) com 0,11%, estanho (Sn) com 0,05%, cromo (Cr) com 0,05%, manganês (Mn) com 0,04% e cobre (Cu) com 0,01%. Esses elementos podem estar presentes como aditivos funcionais, resíduos de catalisadores de polimerização das resinas, contaminantes do processo de fabricação ou componentes de formulações específicas de toners.

A elevada concentração de carbono (89,57%) observada na análise de FRX constituiu o principal motivador para a decisão de incorporar o resíduo de toner em elastômeros de borracha SBR (estireno-butadieno). Esta escolha fundamenta-se no fato de que o negro de fumo é amplamente utilizado na indústria de borrachas como agente de reforço, melhorando significativamente propriedades mecânicas como resistência à tração, resistência à abrasão, dureza e módulo de elasticidade. Assim, considerando que o resíduo de toner possui uma composição majoritariamente carbonácea similar ao negro de fumo comercial, sua incorporação em matrizes elastoméricas apresenta-se como uma alternativa promissora de valorização deste resíduo, podendo atuar simultaneamente como carga de reforço e pigmento, contribuindo para a economia circular e redução do impacto ambiental associado ao descarte desses materiais. Do ponto de vista ambiental, merece destaque a presença de metais como ferro, cromo, cobre e zinco, que, embora em baixas concentrações, requerem atenção quanto à sua influência nas propriedades finais dos compósitos e ao descarte adequado dos produtos obtidos. A caracterização química completa obtida por FRX é fundamental para avaliar o potencial de reciclagem, valorização e comportamento do resíduo quando incorporado em diferentes matrizes poliméricas.

4.2 ANÁLISE REOMÉTRICA

Os parâmetros reométricos analisados neste ensaio foram o torque mínimo (ML), torque máximo (MH), variação de torque (ΔM), tempo de pré-cura (t_{s1}), tempo ótimo de cura (t_{90}) e a taxa de cura (CRI), com o objetivo de se avaliar o efeito do resíduo de toner sobre a cinética de cura da matriz de borracha SBR. Os resultados estão apresentados na Tabela 8.

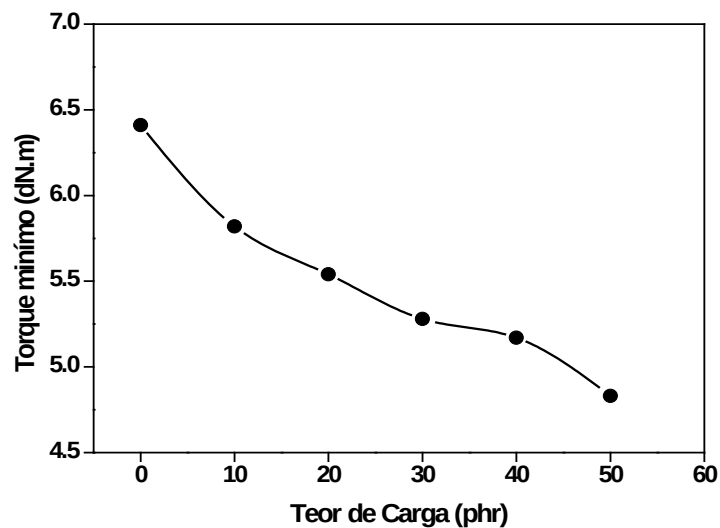
Tabela 8 - Parâmetros reométricos dos compósitos SBR/RT

Compósitos SBR/RT	ML (dN·m)	MH (dN·m)	$\Delta M = (MH - ML)$ (dN·m)	ts (min)	t90 (min)	CRI = $100/(t_{90} - t_{s1})$ (min ⁻¹)
0 phr	6,41 ± 0,06	32,00 ± 0,78	25,59 ± 0,77	2,35 ± 0,04	4,19 ± 0,22	54,98 ± 6,72
10 phr	5,82 ± 0,07	30,82 ± 0,34	25,00 ± 0,36	3,15 ± 0,01	5,40 ± 0,14	44,49 ± 2,65
20 phr	5,40 ± 0,16	26,83 ± 0,60	21,30 ± 0,53	3,90 ± 0,05	6,63 ± 0,14	36,65 ± 1,75
30 phr	5,28 ± 0,06	23,08 ± 0,92	17,80 ± 0,87	4,35 ± 0,08	7,14 ± 0,09	35,87 ± 1,51
40 phr	5,17 ± 0,06	20,87 ± 0,91	15,70 ± 0,87	4,68 ± 0,04	7,65 ± 0,23	33,68 ± 2,34
50 phr	4,83 ± 0,11	17,68 ± 0,67	12,85 ± 0,63	5,20 ± 0,05	8,26 ± 0,14	32,73 ± 1,86

Fonte: Autoral, 2026.

Na Figura 14 são apresentados os valores do torque mínimo dos compostos obtidos pelo ensaio reométrico. O torque mínimo está relacionado à viscosidade do composto e à mobilidade das cadeias poliméricas antes da vulcanização e, de acordo com a Figura 14, observa-se uma diminuição progressiva dos valores de ML com o aumento do teor de toner, com valores entre 6,41 dNm para a goma pura e 4,83 dNm para o composto com 50 phr. Essa redução pode ser atribuída ao fato de que o toner pode atuar como lubrificante interno devido à sua composição, facilitando o fluxo do material durante os estágios iniciais da cura, o que também contribui para o comportamento observado no aumento do tempo de pré-cura.

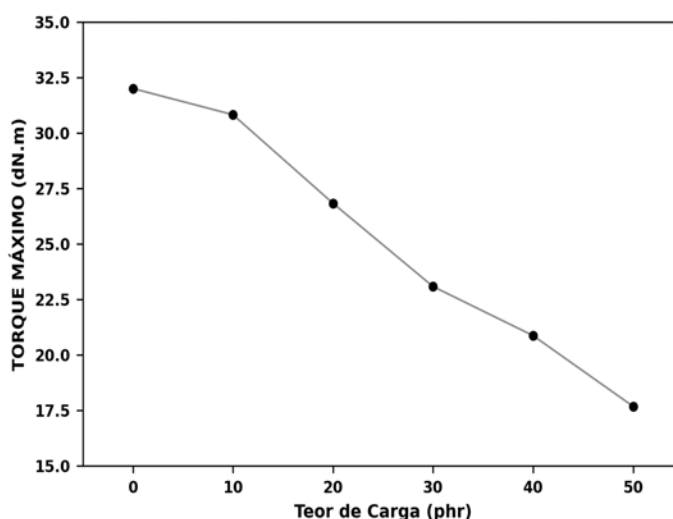
Figura 14 - Torque mínimo dos compósitos SBR/RT com e sem resíduo de toner



Fonte: Autoral, 2026.

Os valores de torque máximo (MH), apresentados na Figura 15, indicam o comportamento do composto ao final do processo de vulcanização. Observa-se redução significativa de MH com o aumento do teor de resíduo de toner, passando de 32,00 dNm no SBR/RT0 para 17,68 dNm no SBR/RT50. Esse comportamento pode estar associado à presença de constituintes inorgânicos do toner, como sílica, capazes de interferir na atuação dos agentes de vulcanização e na formação da rede elastomérica. Portanto, o torque máximo não deve ser interpretado isoladamente como aumento direto de reticulação química, mas em conjunto com os demais resultados reométricos, morfológicos e mecânicos.

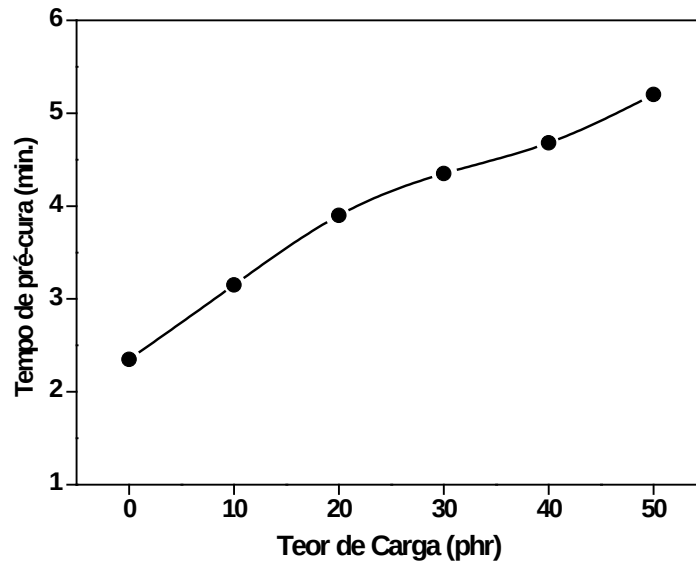
Figura 15 - Torque máximo dos compósitos SBR/RT obtido durante o processo de vulcanização



Fonte: Autoral, 2026.

O tempo de pré-cura, conforme mostrado na Figura 16, é definido como o instante em que se inicia o processo de vulcanização. Como pode ser verificado, o tempo de pré-cura aumenta conforme a quantidade de toner é adicionada. Os valores de ts_1 variaram de 2,35 min (0 phr) para 5,20 min (50 phr). Esse resultado indica que a presença do toner retarda o início da reação de cura, possivelmente pode ocorrer interações químicas entre os componentes do toner e os reagentes utilizados no processo de vulcanização, em particular os aceleradores devido ao caráter ácido do resíduo de toner que retarda a ativação do sistema de vulcanização [96].

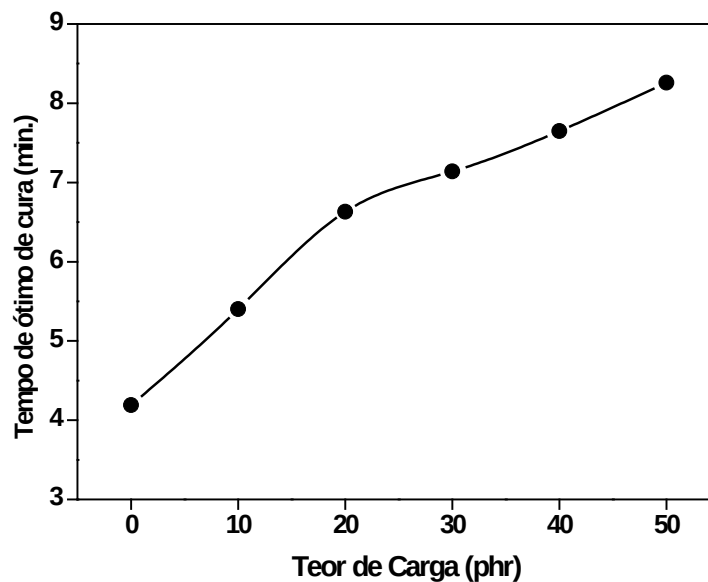
Figura 16 - Tempo de pré-cura dos compósitos SBR/RT determinado por análise reométrica



Fonte: Autoral, 2026.

A Figura 17 apresenta os valores dos tempos ótimos de cura (t_{90}) obtidos na análise reométrica. Verifica-se que os compósitos com carga sofreram um aumento significativo nos valores dos tempos ótimos de cura, variando de 4,19 min (0 phr) para 8,26 min (50 phr).

Figura 17 - Tempo ótimo de cura das formulações SBR/RT estudadas



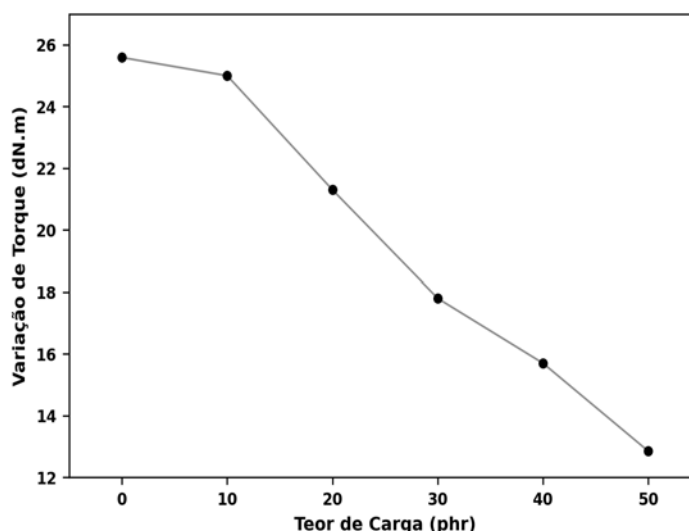
Fonte: Autoral, 2026.

Este parâmetro representa o tempo necessário para alcançar 90% da vulcanização, e seu aumento demonstra que o processo de cura foi mais lento nos compósitos com maiores teores de toner. Isso corrobora a hipótese de que o resíduo atua dificultando a formação de

ligações cruzadas na matriz polimérica devido a acidez da carga que possivelmente esteja consumindo parte dos aceleradores presentes no processo.

4.3 VARIAÇÃO DE TORQUE

Figura 18 - Variação dos valores de torque dos compósitos SBR/RT durante a vulcanização



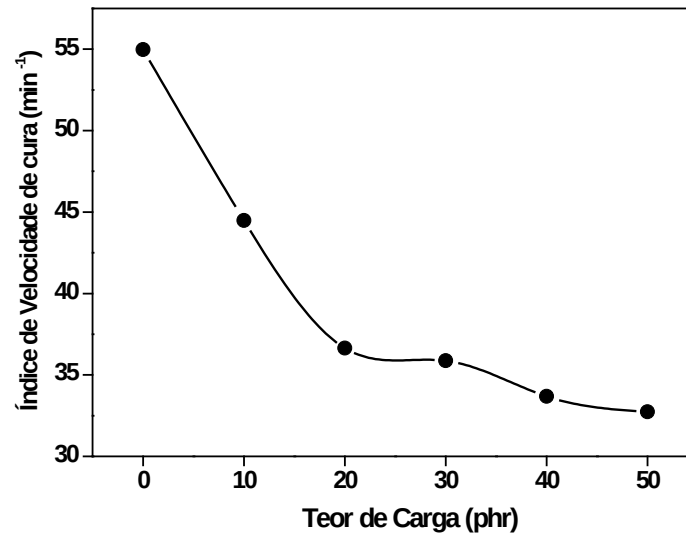
Fonte: Autoral, 2026.

A variação de torque ($\Delta M = M_H - M_L$) está relacionada ao comportamento do composto durante a vulcanização. Como mostrado na Figura 18, os valores de ΔM diminuem com o aumento da concentração de RT, passando de 25,59 dNm no SBR/RT0 para 12,85 dNm no SBR/RT50. Essa redução indica que o parâmetro reométrico é afetado pela incorporação do resíduo e deve ser interpretado com cautela, pois a presença de partículas inorgânicas, como a sílica, pode interferir na difusão ou na disponibilidade dos agentes de cura. Assim, a leitura de ΔM deve ser combinada com os resultados de densidade aparente de ligações cruzadas, MEV e propriedades mecânicas, evitando conclusões isoladas sobre o grau de reticulação química.

4.4 ÍNDICE DE VELOCIDADE DE CURA

Na Figura 19 são apresentados os valores do índice de velocidade de cura. O índice de velocidade de cura reflete a rapidez da reação de vulcanização. No presente estudo, os valores de CRI diminuíram com o aumento da carga de RT: de 54,98 min^{-1} (0 phr) para 32,73 min^{-1} (50 phr). Esse comportamento confirma que o RT retarda significativamente o processo de vulcanização, conforme já verificado com os valores do tempo ótimo de cura.

Figura 19 - Índice de velocidade de cura dos compósitos SBR/RT determinado por análise reométrica (min^{-1})

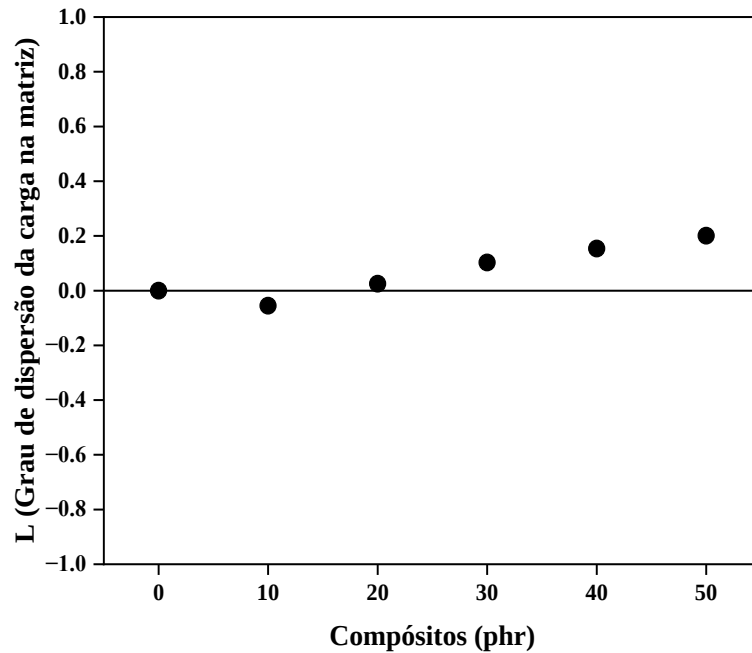


Fonte: Autoral, 2026.

4.5 ANÁLISE DO GRAU DE DISPERSÃO DO RESÍDUO DE TONER NA MATRIZ DE SBR

O parâmetro L , utilizado como indicador indireto do comportamento de incorporação/dispersão do toner na matriz, foi calculado utilizando os valores dos torques mínimo e máximo apresentados na Tabela 8. A Figura 20 apresenta os valores de L conforme a Equação (1).

Figura 20 - Grau de dispersão do resíduo de toner na matriz SBR



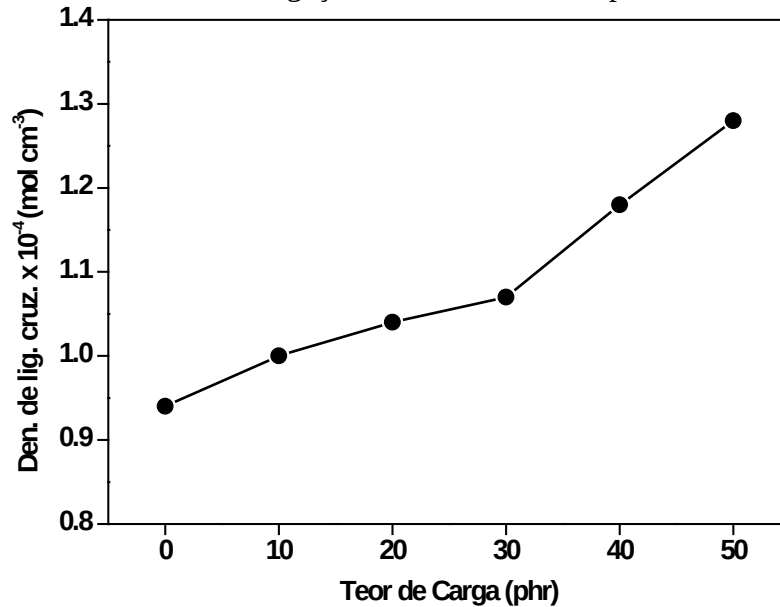
Fonte: Autoral, 2026.

Esse parâmetro deve ser interpretado com cautela e sempre em conjunto com os resultados de MEV, abrasão e propriedades mecânicas, pois não constitui, isoladamente, prova definitiva de dispersão homogênea. De modo geral, os teores baixos e intermediários indicam condições mais favoráveis de incorporação, enquanto formulações com maiores teores de RT exigem atenção pela tendência de aglomeração observada nas análises morfológicas. Assim, a leitura da Figura 20 deve ser integrada às demais análises: a presença do RT pode contribuir para interações interfaciais e restrição da mobilidade das cadeias, mas o aumento excessivo da carga também pode favorecer interações carga-carga e formação de aglomerados, afetando principalmente o desempenho em abrasão.

4.6 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE LIGAÇÕES CRUZADAS PELO MÉTODO DO INCHAMENTO.

A densidade de ligações cruzadas dos compósitos, determinada pelo método de inchamento e interpretada como parâmetro aparente de densidade de rede, apresenta aumento progressivo com a incorporação do resíduo de toner, conforme observado na Figura 21.

Figura 21 - Densidade de ligações cruzadas dos compósitos vulcanizados



Fonte: Autoral, 2026.

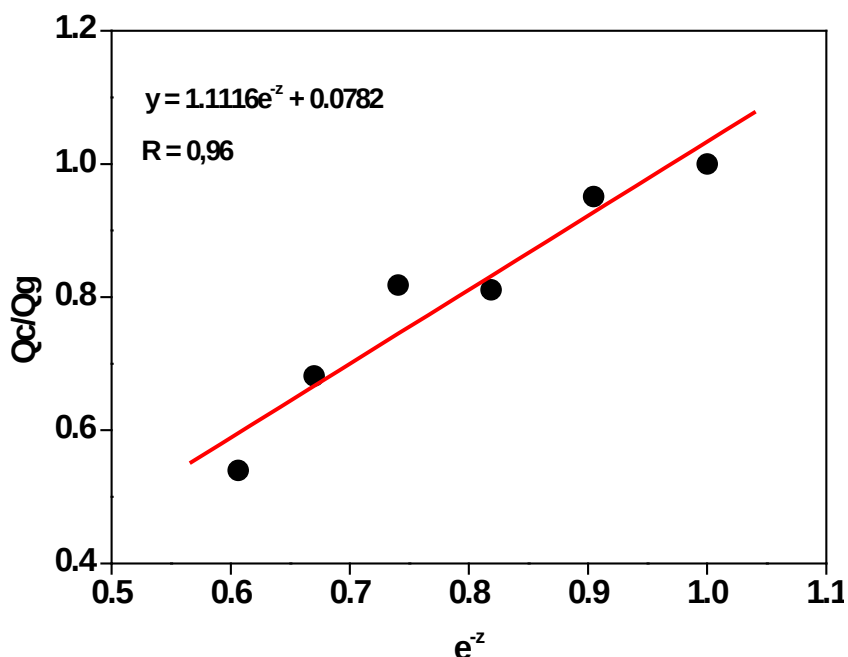
O compósito de referência, SBR/RT0, apresenta densidade de $0,94 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$, enquanto os sistemas contendo 10, 20, 30, 40 e 50 phr de resíduo de toner exibem valores crescentes, atingindo $1,28 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ para o compósito SBR/RT50. Em sistemas elastoméricos preenchidos, esse resultado deve ser discutido com cautela, pois o inchamento pode ser influenciado não apenas pelas ligações químicas de enxofre, mas também pela presença de carga insolúvel, pela fração de borracha ligada, pelas interações carga-matriz e por restrições físicas à difusão do solvente. Assim, os valores indicam densificação aparente da rede e restrição à mobilidade molecular, devendo ser interpretados em conjunto com os resultados reométricos, morfológicos e mecânicos.

4.7 ANÁLISE DA INTERAÇÃO CARGA-MATRIZ PELO MÉTODO DE LORENZ-PARK

A interação entre a carga de reforço e a matriz elastomérica é um dos fatores mais críticos para determinar o desempenho mecânico de compósitos de borracha. Para avaliar quantitativamente essa interação nos compósitos de SBR/RT, foi empregado o método proposto por Lorenz-Park [97], que relaciona o grau de inchamento do compósito vulcanizado (Q_c) com o grau de inchamento da goma pura vulcanizada (Q_g) através de uma relação linear.

A Figura 22 apresenta a relação linear entre Q_c/Q_g e $e-z$ para os compósitos de SBR contendo diferentes teores de resíduo de toner (0, 10, 20, 30, 40 e 50 phr).

Figura 22 - Efeito da variação de carga na razão Q_c/Q_g em função de e^{-z}



Fonte: Autoral, 2026.

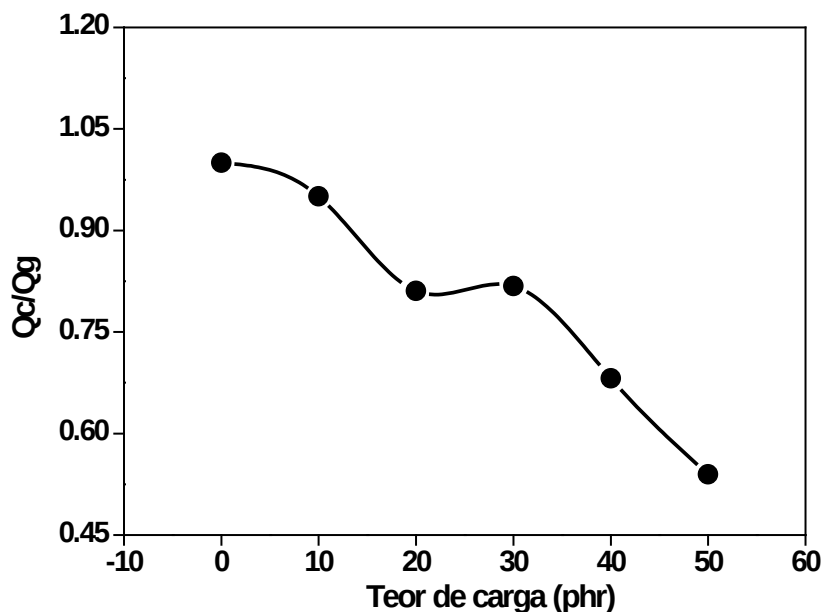
A análise de regressão linear resultou em uma equação com coeficiente angular de 1,1116 e coeficiente linear de 0,0782, com excelente coeficiente de correlação $R = 0,96$, indicando forte ajuste linear dos dados experimentais ao modelo proposto por Lorenz e Park [97]. Segundo Lorenz e Park, o coeficiente angular a da equação é um parâmetro direto da intensidade da interação carga-matriz: quanto maior o valor de " a ", mais intensa é a interação entre a carga e a matriz elastomérica [97]. Os autores estabeleceram que valores de $a > 0,7$ indicam forte interação interfacial, enquanto valores inferiores sugerem interações fracas e possível incompatibilidade entre os componentes. No presente estudo, o valor encontrado de $a = 1,1116$ está significativamente acima do limite de 0,7 estabelecido por Lorenz e Park, evidenciando uma forte interação entre o resíduo de toner e a matriz de SBR.

A interação carga-matriz pode ser atribuída a fatores identificados nas análises anteriores. A composição química do resíduo de toner, revelada por FRX, inclui carbono (89,57%), ferro (7,10%) e silício (2,02%), além de outros elementos em menores proporções. Esses constituintes podem influenciar o comportamento do sistema elastomérico, mas a FRX fornece apenas informação elementar e não permite, isoladamente, determinar forma química, estado de oxidação, mobilidade ou função específica desses elementos na vulcanização. Além disso, a fração orgânica do toner, composta principalmente por resinas poliméricas, pode contribuir para a compatibilidade física com a matriz de SBR e para as interações interfaciais observadas.

A Figura 23 apresenta o comportamento da razão Q_c/Q_g em função do teor de carga (phr) adicionado aos compósitos. Observa-se uma redução progressiva de Q_c/Q_g com o aumento da concentração de resíduo de toner, partindo de aproximadamente 1,0 (SBR puro) e atingindo valores próximos a 0,57 para o compósito contendo 50 phr de RT. Esse comportamento descendente confirma a eficiência do resíduo de toner como carga de reforço ativa, uma vez que a diminuição do grau de inchamento relativo está diretamente associada à restrição da mobilidade das cadeias poliméricas causada pelas interações carga-matriz.

De acordo com a literatura[98], valores mais baixos de Q_c/Q_g podem indicar maior restrição das cadeias elastoméricas devido às interações interfaciais. No presente trabalho, essa interpretação deve ser feita em conjunto com os demais ensaios. Os resultados mecânicos obtidos indicam aumento da resistência à tração de $4,28 \pm 0,23$ MPa no SBR/RT0 para $7,06 \pm 0,29$ MPa no SBR/RT50, enquanto a dureza Shore A aumentou de 50 para 56. Por outro lado, a resistência à abrasão apresentou melhor desempenho em teores baixos a intermediários, e a resistência ao rasgo atingiu maior valor em 40 phr. Dessa forma, o ganho de tração em 50 phr não elimina a necessidade de considerar dispersão, abrasão e equilíbrio geral de desempenho.

Figura 23 - Efeito do teor de carga sobre a razão Q_c/Q_g



Fonte: Autoral, 2026.

Entretanto, em teores elevados de RT, observou-se tendência de deterioração em algumas propriedades mecânicas, particularmente na resistência à abrasão. Esse comportamento sugere que, embora a análise de Lorenz-Park indique interação carga-matriz, concentrações excessivas de carga podem intensificar interações carga-carga, favorecendo a

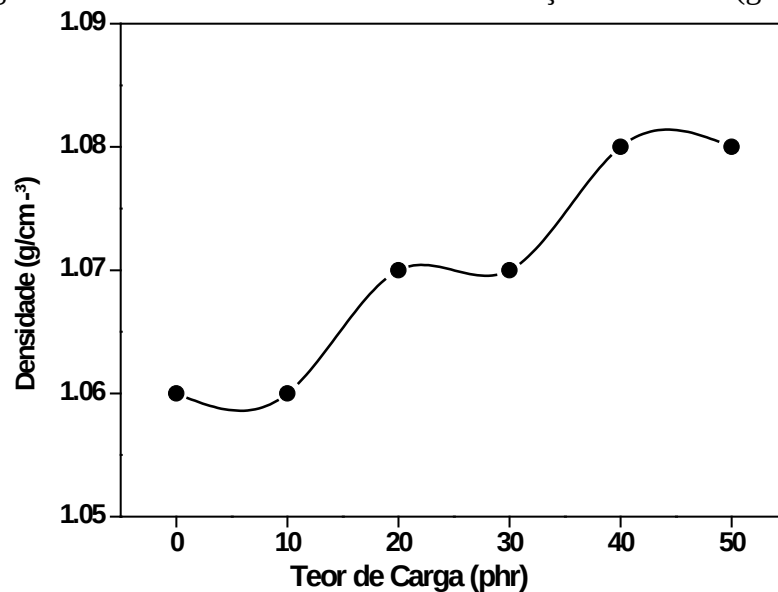
formação de aglomerados e regiões de concentração de tensões que comprometem a integridade estrutural do compósito. Esse fenômeno é coerente com as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), que evidenciaram maior aglomeração das partículas de toner nas formulações com maiores teores de carga.

Portanto, a aplicação do modelo de Lorenz-Park aos compósitos de SBR/RT contribuiu para a caracterização da interação carga-matriz, indicando restrição à mobilidade das cadeias e influência do resíduo no comportamento da rede elastomérica. Os resultados, quando avaliados em conjunto, mostram que 50 phr apresentou a maior resistência à tração, enquanto a faixa de 30 a 40 phr e, especialmente, a formulação com 40 phr, apresentou melhor equilíbrio global entre propriedades mecânicas, resistência ao rasgo, dispersão e aplicabilidade prática no protótipo de solado.

4.8 ANÁLISE DA DENSIDADE, DUREZA E ABRASÃO DOS COMPÓSITOS

Na Figura 24 observa-se um aumento progressivo na densidade dos compósitos à medida que se eleva o teor de RT, passando de $1,06 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (SBR/RT0) para $1,08 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (SBR/RT50). Esse comportamento pode ser atribuído à maior densidade intrínseca do resíduo de toner em relação à matriz polimérica pura, indicando boa incorporação do resíduo ao compósito.

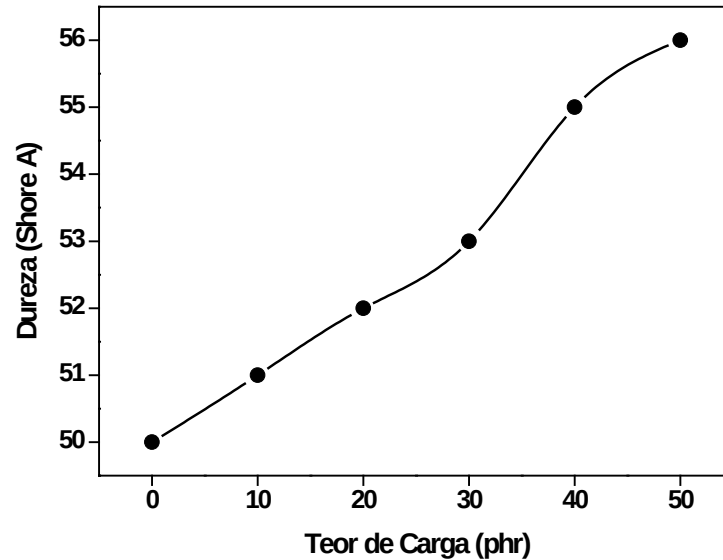
Figura 24 - Valores de densidade das formulações avaliadas ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)



Fonte: Autoral, 2026.

Na Figura 25 são apresentados os valores de dureza Shore A dos compósitos.

Figura 25 - Valores de dureza (Shore A) das formulações avaliadas

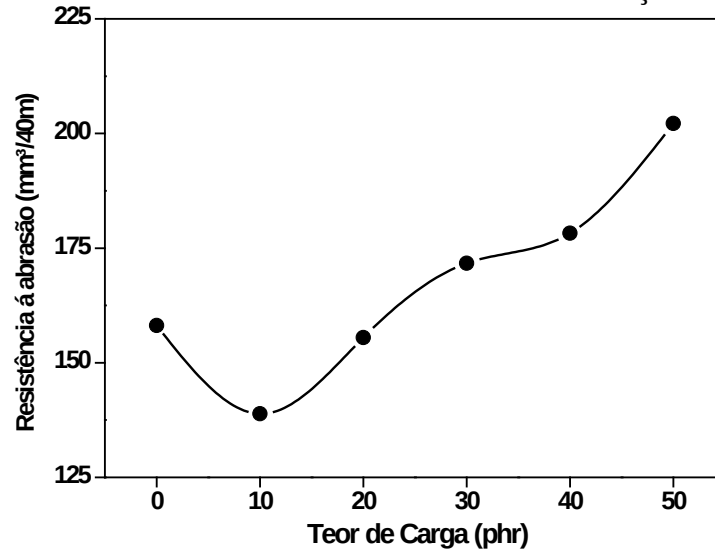


Fonte: Autoral, 2026.

Observa-se elevação gradual conforme o teor de RT aumenta, passando de 50 Shore A na goma pura para 56 Shore A no compósito com 50 phr de RT. Esse incremento sugere que o resíduo atua como carga funcional, restringindo a mobilidade das cadeias poliméricas e conferindo maior rigidez ao material [99].

Na Figura 26 observa-se o comportamento da resistência à abrasão, cujos valores revelam tendência não linear. Em relação à formulação sem carga (158,11 mm³/40 m), os compósitos com 10 e 20 phr apresentam menores perdas por abrasão, com o menor valor em 10 phr (138,84 mm³/40 m). A partir de 30 phr, ocorre aumento progressivo da perda por abrasão, atingindo 202,17 mm³/40 m com 50 phr de RT. Esse comportamento é coerente com a possível aglomeração de partículas em maiores concentrações, comprometendo a integridade superficial da matriz e facilitando o desgaste mecânico [100].

Figura 26 - Valores de resistência à abrasão das formulações avaliadas



Fonte: Autoral, 2026.

Portanto, os resultados indicam que a adição de toner aumenta continuamente a densidade e a dureza, enquanto a resistência à abrasão apresenta melhor resposta em teores baixos a intermediários, com menor perda em 10 phr. A Tabela 9 apresenta os valores médios de densidade dos compósitos de SBR, enquanto a Tabela 10 reúne os resultados de dureza Shore A e de perda por abrasão para os materiais contendo diferentes proporções de resíduo de toner (RT).

Tabela 9 - Valores da densidade dos compósitos SBR/RT

Compósitos (phr)	Densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
SBR/RT ₀	1,06
SBR/RT ₁₀	1,06
SBR/RT ₂₀	1,07
SBR/RT ₃₀	1,07
SBR/RT ₄₀	1,08
SBR/RT ₅₀	1,08

Fonte: Autoral, 2026.

Tabela 10 - Valores de dureza e perda por abrasão dos compósitos SBR/RT

Compósitos (phr)	Dureza (Shore A)	Abrasão (mm³/40 m)
SBR/RT ₀	50 ± 1	158,11 ± 11,30
SBR/RT ₁₀	51 ± 1	138,84 ± 9,77
SBR/RT ₂₀	52 ± 1	155,46 ± 6,34
SBR/RT ₃₀	53 ± 1	171,67 ± 13,37
SBR/RT ₄₀	55 ± 1	178,25 ± 9,18
SBR/RT ₅₀	56 ± 1	202,17 ± 3,45

Fonte: Autoral, 2026.

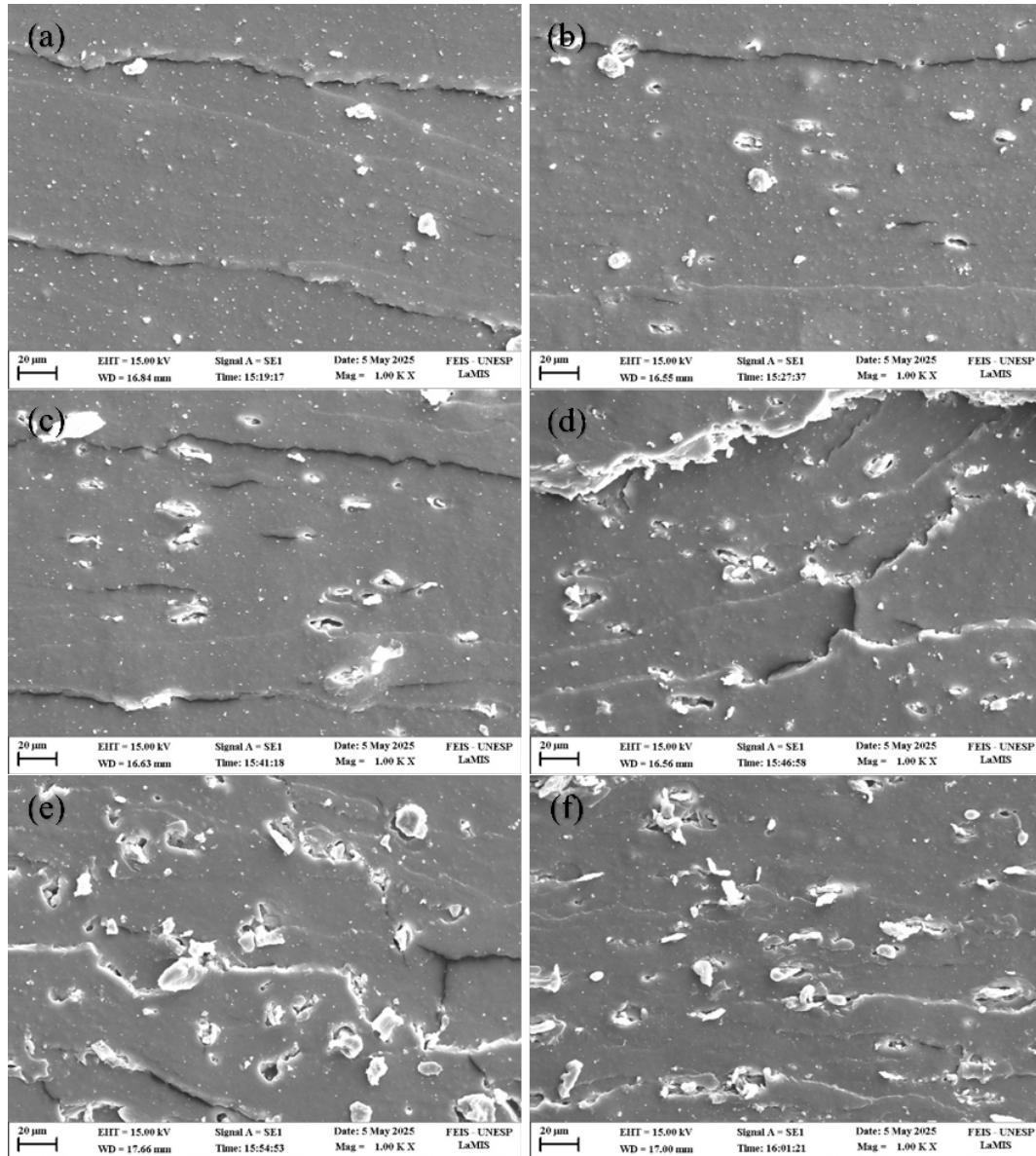
4.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As imagens de MEV obtidas das regiões de fratura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de resistência à tração, apresentadas na Figura 27, revelam alterações significativas na morfologia superficial com o aumento da concentração de resíduo de toner (RT).

Na amostra sem carga (Figura 27a), observa-se uma superfície relativamente lisa, típica de fratura dúctil homogênea, com ausência de aglomerados e rugosidades, o que é esperado em compósitos constituídos apenas por matriz polimérica pura. Com a introdução de 10 phr de RT (Figura 27b), nota-se o surgimento de pequenas inclusões dispersas, com bom grau de incorporação à matriz, indicando início de interação carga-matriz.

Conforme o teor de toner aumenta para 20 e 30 phr (Figuras 27c e 27d), a quantidade de partículas visíveis na superfície cresce, e há indícios de melhor ancoragem e dispersão do RT. A presença de fraturas irregulares e a diminuição de zonas lisas sugerem uma transferência parcial de tensão entre a matriz e as partículas de toner, o que está alinhado com os resultados mecânicos positivos observados nessas formulações.

Figura 27 - Micrografia MEV dos compósitos na região de rompimento por tração na escala de 20 μm e com magnificação de 1,0 K $\times$ do resíduo de toner, contendo (a) 0 phr, (b) 10 phr, (c) 20 phr, (d) 30 phr, (e) 40 phr e (f) 50 phr de resíduo de toner.



Fonte: Autoral, 2026.

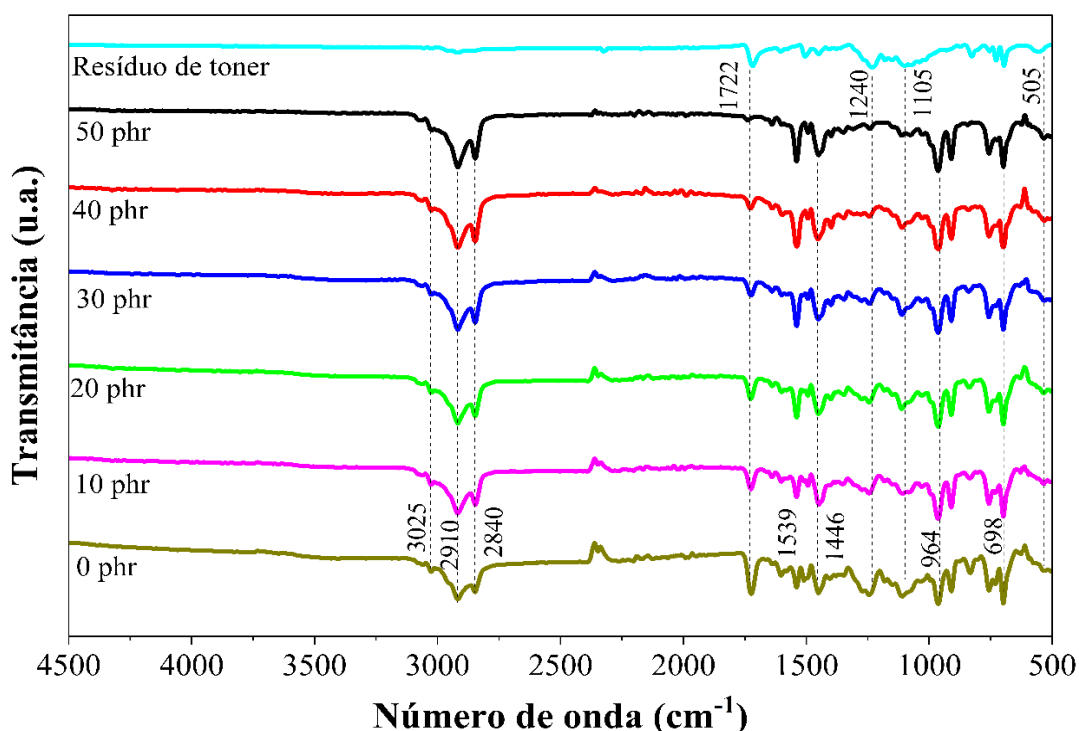
Entretanto, nas amostras com 40 e 50 phr (Figuras 27e e 27f), é possível notar a formação de aglomerados mais evidentes e áreas de descolamento da carga, o que indica saturação da matriz e possível perda de eficiência na dispersão. Esses aglomerados podem atuar como pontos de concentração de tensão, favorecendo o início de fraturas e comprometendo o desempenho mecânico, especialmente quanto à resistência à abrasão e à deformação. Portanto, sob o ponto de vista morfológico, os teores intermediários apresentam melhor homogeneidade, enquanto a escolha da formulação de 40 phr para o protótipo deve ser compreendida como

resultado do equilíbrio global entre dureza, resistência ao rasgo, tração, aplicabilidade prática e limitações observadas na abrasão.

4.10 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER NO MODO DE REFLEXÃO ATENUADA

Os espectros de FTIR-ATR do resíduo de toner (RT) e dos compósitos vulcanizados de SBR contendo RT (0–50 phr) são apresentados na Figura 28. Observa-se a coexistência das bandas típicas da matriz elastomérica com sinais atribuídos aos constituintes orgânicos e inorgânicos do RT, com variação de intensidade coerente com o aumento do teor de resíduo.

Figura 28 - Espectros de FTIR-ATR do resíduo de toner (RT) e dos compósitos de borracha SBR com 0-50 phr de RT, evidenciando as bandas características do SBR e o surgimento/intensificação de bandas associadas aos constituintes do RT



Fonte: Autoral, 2026.

Os espectros FTIR-ATR dos compósitos de SBR com resíduo de toner (0–50 phr) mostram que a incorporação do RT não altera a assinatura fundamental da matriz elastomérica, uma vez que as bandas típicas do SBR permanecem presentes em todas as formulações. Em especial, as absorções em 3025 cm^{-1} (estiramento C–H aromático) e em $2910\text{--}2840\text{ cm}^{-1}$ (estiramentos C–H alifáticos) aparecem com comportamento consistente entre os teores,

indicando que a estrutura hidrocarbonada do SBR se mantém após o processo de mistura e vulcanização [101]. Da mesma forma, as bandas em 1446 cm^{-1} (deformação CH_2), 964 cm^{-1} ($=\text{C}-\text{H}$ trans-1,4-butadieno) e 698 cm^{-1} ($\text{C}-\text{H}$ aromático fora do plano) permanecem como marcadores do elastômero [102], evidenciando que não há desaparecimento de grupos característicos nem surgimento de uma nova assinatura dominante no intervalo analisado [103]. Com a adição de RT, nota-se o aparecimento e/ou aumento relativo de bandas associadas aos constituintes do resíduo, principalmente na região de $1730\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$, onde se observa a banda em 1722 cm^{-1} atribuída ao estiramento $\text{C}=\text{O}$ de grupos éster, típica de resinas termoplásticas utilizadas como ligante em toners comerciais [104]. A evolução dessa banda com o aumento do teor de RT é um indicativo de que a fração orgânica do resíduo está sendo efetivamente incorporada ao compósito e contribuindo para a resposta espectral [105]. Tendência similar ocorre com as bandas em 1240 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) e $\sim 1105\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}-\text{O}$), também compatíveis com estruturas contendo ligações éster/éter presentes nas resinas do toner; o crescimento dessas absorções com o teor de RT reforça a interpretação de que a intensidade relativa dos sinais do resíduo acompanha o aumento de sua fração na mistura [106].

Na região abaixo de 600 cm^{-1} , a presença de uma banda em 505 cm^{-1} , atribuída ao estiramento $\text{Fe}-\text{O}$, sugere a contribuição de constituintes inorgânicos do RT (por exemplo, óxidos de ferro usados em toners magnéticos) [103]. O fato de essa banda surgir/ganhar evidência em formulações com maior teor de RT é coerente com o aumento do conteúdo inorgânico disperso no compósito [107]. Em conjunto, a leitura do espectro indica que o RT atua como uma fase híbrida (orgânica–inorgânica) incorporada fisicamente ao SBR, e que o FTIR-ATR confirma a presença de seus grupos funcionais e constituintes típicos, sem evidência inequívoca de formação de novos grupos químicos predominantes; portanto, o método sustenta uma interpretação de incorporação principalmente por mistura/dispersão e interação físico-química, em vez de reação química detectável como novas bandas de alta intensidade [108].

A Tabela 11 organiza as bandas mais relevantes observadas no FTIR-ATR, associando-as aos componentes majoritários da matriz (SBR) e do resíduo (RT), permitindo validar a consistência entre formulação e resposta espectral. As atribuições em 3025 cm^{-1} e 1539 cm^{-1} como relacionadas à fração aromática (estireno) do SBR são coerentes com a presença de anéis aromáticos no copolímero [109], enquanto a faixa $2910\text{--}2840\text{ cm}^{-1}$ e a banda em 964 cm^{-1} são compatíveis com vibrações de segmentos alifáticos e com a assinatura do butadieno (trans-1,4), respectivamente, funcionando como “marcadores” estruturais da matriz [110]. As bandas em

1446 cm^{-1} (deformação CH_2) e 698 cm^{-1} (C–H aromático fora do plano) complementam esse conjunto de marcadores, reforçando que a matriz do compósito é predominantemente hidrocarbonada e que o perfil do SBR é preservado ao longo das formulações.

Tabela 11 - Principais bandas observadas no FTIR-ATR e respectivas atribuições para SBR e RT

Número de Onda (cm^{-1})	Atribuição	Componente	Referências
3025	Estiramento C–H aromático	SBR (estireno)	[101,103]
2910–2840	Estiramento C–H alifático	SBR (butadieno)	[101,111]
1722	Estiramento C=O (éster)	Resinas do toner	[104]
1539	C=C aromático	SBR (estireno)	[103]
1446	Deformação CH_2	SBR	[102]
1240	Estiramento C–O–C (éster)	Resinas do toner	[105]
~1105	Estiramento C–O	Resinas do toner	[106]
964	=C–H trans-1,4-butadieno	SBR (butadieno)	[112]
698	C–H aromático (fora do plano)	SBR (estireno)	[107]
505	Estiramento Fe–O	Óxidos de ferro (toner)	[108]

Fonte: Autoral, 2026.

Do lado do RT, a tabela destaca corretamente um conjunto de bandas que aponta para resinas contendo grupos éster (1722, 1240 e ~1105 cm^{-1}), alinhadas com a literatura de toners que empregam ligantes do tipo poliéster ou estireno-acrilato/poliéster, e que explicam a presença de carbonila e ligações C–O–C/C–O [113]. A inclusão de 505 cm^{-1} como Fe–O é relevante porque sustenta, com base espectroscópica, a presença de fase inorgânica (óxidos metálicos) no resíduo, compatível com toners magnéticos. Assim, a tabela cumpre duas funções: (I) confirmar que o compósito apresenta simultaneamente sinais do SBR e do RT e (II) justificar por atribuições químicas o aumento de intensidade das bandas do RT com o teor em phr, o que é o comportamento esperado para um sistema em que a composição varia por adição progressiva de um mesmo resíduo.

Como observação metodológica, é adequado interpretar a tabela como evidência de incorporação e contribuição espectral do RT, mas não como prova definitiva de reação química entre RT e SBR, pois a presença de bandas do RT pode refletir predominantemente a sua fração orgânica e inorgânica dispersa. Dessa forma, a coerência interna entre bandas “marcadoras” do

SBR (3025, 2910–2840, 964, 698) e bandas “marcadoras” do RT (1722, 1240, ~1105, 505) sustenta a conclusão de que o FTIR-ATR confirma a natureza híbrida do resíduo e sua presença nos compósitos, sendo o comportamento de intensidade compatível com o aumento do teor de RT. Com o objetivo de acompanhar a influência da incorporação do resíduo de toner sobre o comportamento espectral dos compósitos de SBR, foi utilizada a razão entre a área integrada da banda situada na região de 1738 cm^{-1} e a área integrada da banda em 964 cm^{-1} , conforme apresentado na Tabela 12. Essa comparação permite acompanhar a evolução relativa de uma banda associada à fração carbonílica do resíduo em relação a uma banda característica da matriz elastomérica.

$$A = \frac{A_{1738}}{A_{964}} \quad (10)$$

A banda localizada na região de 1738 cm^{-1} está associada, de modo geral, ao estiramento de grupos carbonila (C=O), relacionados às frações oxigenadas presentes na resina do toner, como estruturas do tipo poliéster e/ou estireno-acrilato. Já a banda em 964 cm^{-1} está vinculada a vibrações características das unidades butadiênicas da matriz de SBR, razão pela qual foi adotada como referência interna. Assim, a razão A_{1738}/A_{964} permite verificar se a contribuição relativa da banda carbonílica aumenta com a inserção do resíduo no compósito. Os dados da Tabela 12 mostram que a razão A_{1738}/A_{964} aumenta com a elevação do teor de toner incorporado à matriz de SBR. Na formulação sem resíduo, essa razão foi de 0,1111, indicando baixa contribuição relativa da banda carbonílica em comparação com a banda de referência da matriz. Com a adição de toner, observa-se aumento desse valor, atingindo 0,3782, 0,5618, 0,8014, 0,8406 e 1,9640 para as formulações com 10, 20, 30, 40 e 50 phr, respectivamente.

Tabela 12 - Razão entre as áreas das bandas de 1738 e 964 cm^{-1}

Formulações	Área 1738 cm^{-1}	Área 964 cm^{-1}	Razão A_{1738}/A_{964}
SBR + 0 phr toner	1,3737	12,3611	0,1111
SBR + 10 phr toner	4,2841	11,3268	0,3782
SBR + 20 phr toner	6,4003	11,3922	0,5618
SBR + 30 phr toner	9,2075	11,4897	0,8014
SBR + 40 phr toner	9,4362	11,2250	0,8406
SBR + 50 phr toner	19,7272	10,0444	1,9640

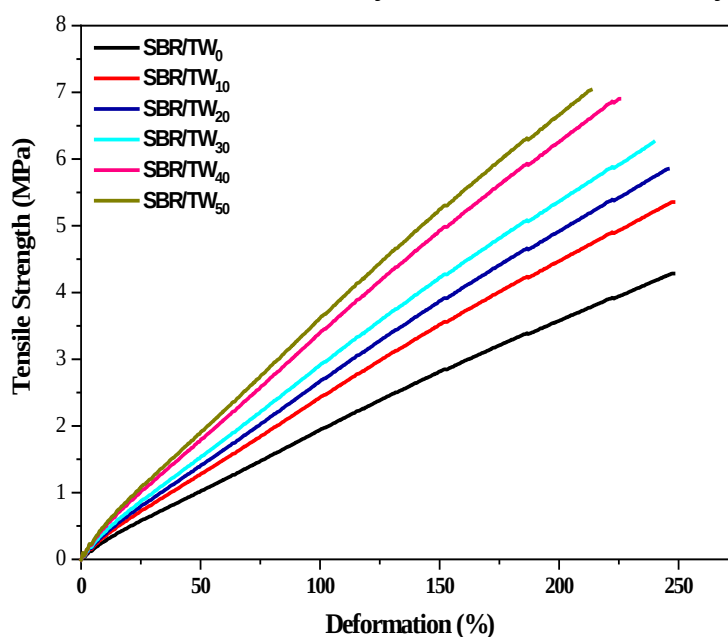
Fonte: Elaborado pelo autor.

Esse comportamento indica aumento relativo da contribuição carbonílica associada ao RT em relação à banda característica da matriz SBR. A interpretação mais segura é que o resíduo foi incorporado ao compósito e passou a contribuir de modo progressivo para o espectro conforme o teor de RT aumenta. Podem existir interações físico-químicas, como interações dipolo-dipolo, dipolo induzido e afinidade entre segmentos aromáticos; contudo, o FTIR, isoladamente, não permite afirmar de maneira conclusiva a formação de novas ligações covalentes entre o toner e a borracha.

4.11 ANÁLISE DA RESISTÊNCIA A TRAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA EM CONDIÇÃO ORIGINAL E APÓS ENVELHECIMENTO ACELERADO

A Figura 29 apresenta as curvas de tensão versus deformação obtidas nos ensaios de tração dos compósitos SBR/RT no estado original.

Figura 29 - Curvas de resistência à tração dos materiais na condição normal



Fonte: Autoral, 2026.

Os dados quantitativos apresentados na Tabela 13 complementam a análise qualitativa das curvas da Figura 29, ao fornecer os valores de tensão e deformação na ruptura. Observa-se que o comportamento mecânico dos compósitos é fortemente influenciado pelo teor de resíduo de toner incorporado à matriz elastomérica. O compósito com 50 phr apresentou a maior resistência à tração, evidenciando o efeito de reforço gerado pela carga. A tensão de ruptura aumentou de $4,28 \pm 0,23$ MPa na formulação sem carga para $7,06 \pm 0,29$ MPa no compósito

com 50 phr de resíduo, o que indica maior capacidade de suportar esforços antes da ruptura, possivelmente em razão da transferência de tensões entre a matriz e a carga e das interações interfaciais no sistema.

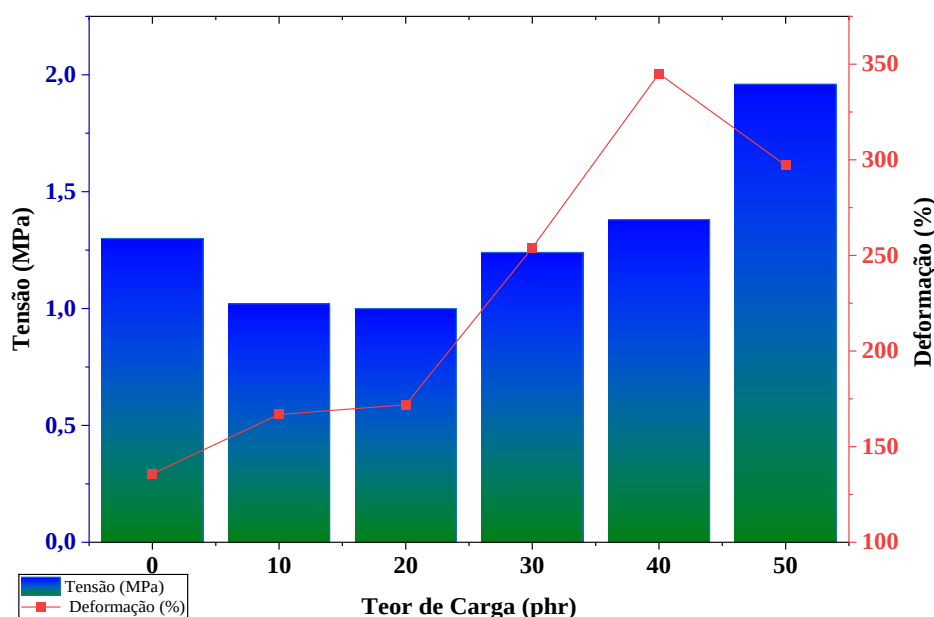
Tabela 13 - Valores de resistência à tração na ruptura

Compósitos	Tensão na ruptura (MPa)	Deformação na ruptura (%)
SBR/RT ₀	4,28 ± 0,23	247,79 ± 28,94
SBR/RT ₁₀	5,35 ± 0,17	247,83 ± 33,91
SBR/RT ₂₀	5,85 ± 0,14	245,91 ± 26,06
SBR/RT ₃₀	6,24 ± 0,22	239,99 ± 49,03
SBR/RT ₄₀	6,88 ± 0,24	225,06 ± 46,10
SBR/RT ₅₀	7,06 ± 0,29	212,05 ± 74,91

Fonte: Autoral, 2026.

Na Figura 30 são apresentados os valores da tração dos compósitos após o envelhecimento acelerado. Observa-se uma redução na resistência à tração em todos os compósitos, o que indica degradação da matriz polimérica. Ainda assim, os compósitos com maiores teores de toner (30 a 50 phr) mantêm-se superiores em desempenho mecânico em relação às formulações com baixo teor de carga. Tal comportamento pode estar associado ao efeito barreira proporcionado pelas partículas de toner, que limitam a difusão de oxigênio e calor, reduzindo os efeitos da oxidação térmica e promovendo uma menor degradação do material [114]. Adicionalmente, nota-se uma diminuição da deformação máxima após o envelhecimento, o que reflete uma perda de elasticidade e maior rigidez dos corpos de prova envelhecidos. Essa redução é característica de polímeros que sofreram reticulação adicional ou oxidação, resultando em estruturas menos deformáveis [115]. Para contextualização com cargas convencionais, compósitos de SBR reforçados com negro de fumo apresentam níveis de reforço substancialmente superiores aos do SBR não preenchido. Por exemplo, com CB do tipo N330 em 30–60 phr, reportam-se resistências à tração ~17,9–22,0 MPa e dureza Shore A ~57–74, juntamente com aumento expressivo de módulos (ex.: M100 ~2,0–3,1 MPa e M300 ~8,9–14,6 MPa), evidenciando o caráter altamente reforçante desse grau [116]. De modo similar, valores típicos para SBR com N660 em 60 phr incluem tração ~20,4 MPa e Shore A ~67, com M300 ~18,1 MPa [117].

Figura 30 - Gráfico de barras da resistência à tração após o processo de envelhecimento



Fonte: Autoral, 2026.

Em comparação, no presente estudo a incorporação de RT elevou a tensão na ruptura de 4,28 MPa (SBR/RT0) para 7,06 MPa (SBR/RT50), com aumento de dureza de 50 para 56 Shore A, indicando comportamento semi-reforçante/funcional e potencial de substituição parcial de cargas, ainda que abaixo do benchmark típico de CB industrial. Ressalta-se que diferenças de formulações (tipo de SBR, sistema de cura e condições de mistura) impactam comparações diretas, mas os valores de literatura fornecem referência de ordem de grandeza.

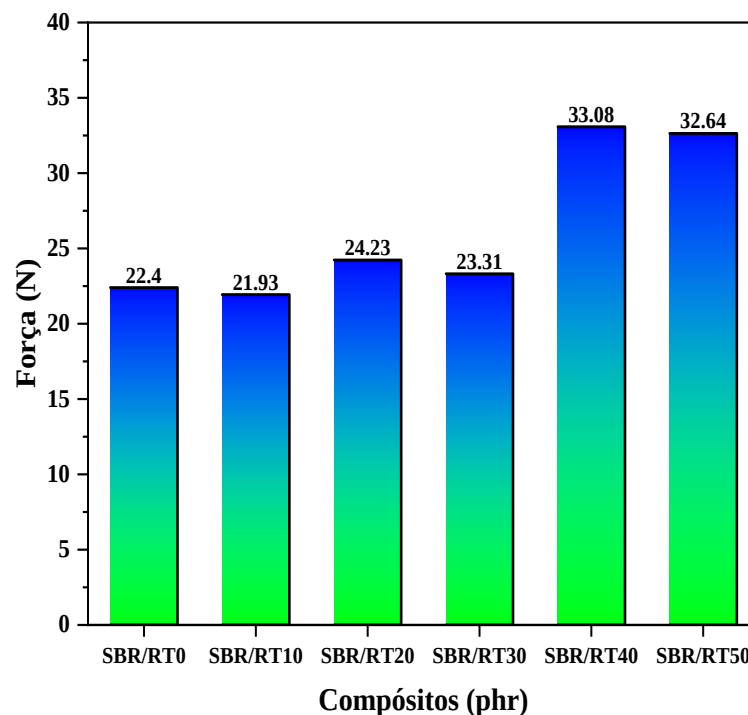
4.12 ANÁLISE DE RESISTÊNCIA AO RASGO

A Figura 31 apresenta os valores de força máxima registrados nos ensaios de resistência ao rasgo para os compósitos SBR contendo diferentes teores de resíduo de toner (RT). Observa-se que os compósitos com maiores teores de toner apresentaram os melhores desempenhos, com destaque para a formulação com 40 phr, que atingiu o valor mais elevado de força (33,08 N), seguida de perto pela formulação com 50 phr (32,64 N).

Nos compósitos com menores teores de toner (0, 10, 20 e 30 phr), os valores de força variam entre 21,93 N e 24,23 N, indicando desempenho mais modesto. Esses resultados sugerem que o toner, quando incorporado em proporções mais elevadas, contribui significativamente para a melhoria da coesão estrutural da matriz, dificultando a propagação do rasgo. Esse reforço pode estar relacionado à dispersão eficiente das partículas de toner em teores elevados (até certo limite), que atua como barreira física contra o avanço de trincas. No entanto,

a leve queda observada na formulação com 50 phr, em relação à de 40 phr, pode indicar o início de saturação da matriz ou formação de aglomerados, o que, apesar de não comprometer fortemente a resistência, aponta para um limite técnico na incorporação do resíduo. Esse comportamento, em que a resistência ao rasgo aumenta gradualmente com o carregamento de carga até um limiar, foi observado em outros estudos com elastômeros, refletindo efeitos de rede de interação entre carga e matriz [118].

Figura 31 - Gráfico de barras de resistência ao rasgo



Fonte: Autoral, 2026.

Portanto, os resultados demonstram que a adição de toner em teores entre 40 e 50 phr confere melhora significativa na resistência ao rasgo, sendo um indicativo positivo para aplicações que demandem integridade mecânica sob tensões localizadas ou corte.

4.13 APLICAÇÃO DO COMPÓSITO

Com base nos resultados mecânicos apresentados, especialmente nas propriedades de dureza e resistência ao rasgo, o compósito contendo 40 phr de resíduo de toner mostrou-se um dos mais promissores entre as formulações testadas. Dessa forma, optou-se por utilizar esta formulação na confecção de um protótipo de solado de calçado, como ilustrado na Figura 32.

O produto apresenta boa flexibilidade, resistência estrutural e acabamento superficial, características desejáveis para aplicações em calçados de uso cotidiano. A superfície texturizada pode contribuir para a aderência ao solo, enquanto os resultados de dureza e resistência ao rasgo indicam potencial de aplicação. Contudo, a resistência à abrasão ainda deve ser otimizada em estudos futuros, especialmente para reduzir perda de material durante o uso.

Figura 32 - Confeção de um protótipo de solado de calçado contendo 40 phr de resíduo de toner



Fonte: Autoral, 2026.

Portanto, a aplicação em solados de chinelos ou palmilhas representa uma alternativa tecnicamente viável em caráter preliminar, principalmente pelo reaproveitamento de um resíduo sólido em produto de maior valor agregado. Futuramente, melhorias na formulação, na compatibilização do RT e no processo de moldagem poderão ampliar o desempenho mecânico e ambiental do compósito desenvolvido.

5 CONCLUSÃO

A incorporação do resíduo de toner (RT) como carga alternativa em compósitos de borracha estireno-butadieno (SBR) demonstrou ser uma abordagem tecnicamente viável e ambientalmente promissora. Os resultados obtidos evidenciaram aumento da resistência à tração com a elevação do teor de RT, atingindo o maior valor em 50 phr, além de aumento de dureza e da densidade aparente de ligações cruzadas. Entretanto, a avaliação conjunta das propriedades mostrou que concentrações intermediárias, especialmente na faixa de 30 a 40 phr, apresentam melhor equilíbrio entre desempenho mecânico, dispersão da carga e viabilidade de aplicação.

Embora o compósito com 50 phr tenha apresentado a maior resistência à tração, teores elevados de RT também indicaram maior tendência à aglomeração e perda de desempenho quanto à abrasão e à dispersão. Dessa forma, o compósito com 40 phr foi considerado a formulação de melhor equilíbrio global para a confecção do protótipo de solado de calçado, reforçando a aplicabilidade prática do material, com potencial de inserção em produtos recicláveis, alinhados aos princípios da economia circular e aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da ONU.

Dessa forma, o presente estudo contribui não apenas para a valorização de um resíduo sólido industrial de difícil manejo, mas também abre novas perspectivas para o desenvolvimento de compósitos funcionais e sustentáveis em aplicações de uso cotidiano. Investigações futuras poderão explorar a compatibilização química do RT com a matriz polimérica e a adaptação do compósito para outras aplicações industriais com exigências mecânicas específicas.

5.1 TRABALHOS FUTUROS

- Realizar análises de FTIR, visando identificar possíveis interações químicas entre a matriz de SBR e o resíduo de toner, bem como eventuais alterações nos grupos funcionais decorrentes do processo de vulcanização.
- Realizar análises termogravimétricas (TGA), com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica dos compósitos e investigar os eventos de degradação associados à matriz polimérica e ao resíduo de toner.
- Realizar análise de ciclo de vida (ACV) dos compósitos SBR/RT para quantificar os benefícios ambientais da reciclagem do resíduo de toner;

- Investigar a viabilidade econômica da produção em escala industrial de produtos baseados em compósitos SBR/RT.

6 REFERÊNCIAS

-
- [1] LEMOS, D. E. C.; COSTA, L. A. S.; FERREIRA, J. A. Geração e destinação de resíduos eletroeletrônicos: desafios e perspectivas. *Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental*, v. 10, n. 1, p. 138–157, 2021.
- [2] RAHMAN, M. M. et al. Characterization and recycling of waste toner powder: a review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, n. 5, p. 105–117, 2021. doi: 10.1016/j.jece.2021.105117.
- [3] WANG, H. et al. Environmental risk of waste toner powder: characterization and toxicity assessment. *Waste Management*, v. 79, p. 593–602, 2018. doi: 10.1016/j.wasman.2018.08.012.
- [4] AZEVEDO, F. A. et al. Toxicologia do níquel e seus efeitos ambientais. *Revista de Toxicologia Ambiental*, v. 16, n. 2, p. 45–52, 2010.
- [5] ZHANG, L. et al. Environmental fate and toxicity of titanium dioxide nanoparticles in aquatic environments. *Chemosphere*, v. 191, p. 548–556, 2018. doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.10.123.
- [6] SILVA, G. M.; MORAIS, M. C. Aplicações da técnica de fluorescência de raios X (FRX) na análise de materiais. *Revista Brasileira de Ensino de Ciência e Tecnologia*, v. 13, n. 1, p. 9–25, 2020.
- [7] CHEMANALYST. *Carbon black market size, share, analysis and forecast 2035*. Estimado em 14 milhões de t em 2024; emissão de 2,5–3 t CO₂ por t produzida. — Chemanalyst, 2024.
- [8] CERESANA. *Styrene Butadiene Rubber (SBR) Market Report*. Mais de 5,1 milhões de t/ano consumidas globalmente. — Ceresana, 7 anos atrás (~2018).
- [9] GEORGIOU, C. A.; DIMITRIOU, M.; ANGELOPOULOS, A. S. Circular economy approach in rubber composites: recycling, reuse, and sustainable design. *Journal of Cleaner Production*, v. 278, 124237, 2021. doi: 10.1016/j.jclepro.2020.124237.
- [10] SMEJDA-KRZEWICKA, A.; OLEJNIK, A.; STRZELEC, K. The role of iron(III) oxide in chloroprene and butadiene rubber blends' cross-linking. *Iranian Polymer Journal*, v. 28, p. 707–716, 2019. doi: 10.1007/s13726-019-00701-x.
- [11] AHANKARI, S. S.; KAR, K. K. Processing of styrene butadiene rubber–carbon black nanocomposites with gradation of crosslink density. *Materials Science and Engineering: A*, v. 491, p. 454–460, 2008. doi: 10.1016/j.msea.2008.02.018.
- [12] JULBUST, A., et al. Crosslinked rubber blends/carbon black composites. *Chinese Journal of Polymer Science*, v. 42, 1163–1178, 2024.
- [13] Nature of Carbon Black Reinforcement of Rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 94, 2024.

-
- [14] INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). *Compendium of chemical terminology (the gold book)*. Definição de elastômeros. Disponível em: <https://goldbook.iupac.org>. Acesso em: 13 jun. 2026.
- [15] CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Ciência e engenharia dos materiais: uma introdução*. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.
- [16] HOSSEINI, S. M.; RAZZAGHI-KASHANI, M. Vulcanization kinetics of nano-silica filled styrene butadiene rubber. *Polymer*, v. 55, n. 24, p. 6426–6434, 2014. doi: 10.1016/j.polymer.2014.09.073
- [17] IA, W.; LIN, F.; ZHONG, L.; ZHANG, H. et al. Effect of rubber type and accelerator content on polymer–filler interactions of silica-reinforced vulcanizates. *Polymer Engineering & Science*, v. 65, n. 1, 2025.
- [18] REGORY, D. J. et al. *An introduction to polymers and their history*. London: Royal Society of Chemistry, 2025. doi: 10.1039/9781839162807-00019
- [19] INTERNATIONAL RUBBER STUDY GROUP (IRSG). *World rubber industry outlook*. Singapura: IRSG, 2023.
- [20] DICK, J. S. *Rubber technology handbook*. 2. ed. Munich: Hanser Publishers, 2013
- [21] MARK, J. E.; ERMAN, B.; ROLAND, C. M. *Science and technology of rubber*. 4. ed. Oxford: Academic Press, 2013
- [22] BRITANNICA EDITORS. *Synthetic rubber production*. Disponível em: <https://www.britannica.com/science/rubber-chemical-compound/Synthetic-rubber-production>. Acesso em: 13 jun. 2026.
- [23] MARK, J. E.; ERMAN, B.; ROLAND, C. M. *Science and technology of rubber*. 4. ed. Oxford: Academic Press, 2013.
- [24] DICK, J. S. *Rubber technology handbook*. 2. ed. Munich: Hanser Publishers, 2013.
- [25] MARK, J. E.; ERMAN, B.; ROLAND, C. M. *Science and technology of rubber*. 4. ed. Oxford: Academic Press, 2013.
- [26] BRYDSON, J. A. *Rubber materials and their compounds*. Amsterdam: Elsevier, 1999.
- [27] HIRAYAMA, D.; SARON, C. Chemical modifications in styrene–butadiene rubber after microwave devulcanization. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 51, n. 10, p. 3975–3980, 2012.
- [28] RODGERS, B. *Rubber compounding: chemistry and applications*. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2015.
- [29] SIRQUEIRA, A. S.; SOARES, B. G. The effect of crosslink density on the mechanical properties of elastomeric systems. *Polymer*, v. 43, n. 6, p. 1847–1853, 2002.

-
- [30] DHANORKAR, R. J.; MOHANTY, S.; GUPTA, V. K. Synthesis of functionalized styrene butadiene rubber and its applications in SBR–silica composites for high performance tire applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 60, n. 12, p. 4517-4535, 2021.
- [31] NORIMAN, N. Z.; ISMAIL, H.; RASHID, A. A. Characterization of styrene butadiene rubber/recycled acrylonitrile-butadiene rubber (SBR/NBRr) blends: The effects of epoxidized natural rubber (ENR-50) as a compatibilizer. *Polymer testing*, v. 29, n. 2, p. 200-208, 2010.
- [32] CALLISTER JR., William D.; RETHWISCH, David G. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2021.
- [33] MANDLEKAR, N.; JOSHI, M.; BUTOLA, B. S. A review on specialty elastomers based potential inflatable structures and applications. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, v. 5, n. 1, p. 33-45, 2022.
- [34] AKSÜT, D. et al. Effect of radiation on vinyl-methyl-polysiloxane and phenyl-vinyl-methyl-polysiloxane elastomers cured with different co-agents: Comparative study of mechanical and relaxation properties. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 158, p. 87-93, 2019.
- [35] DHANORKAR, R. J.; MOHANTY, S.; GUPTA, V. K. Synthesis of functionalized styrene butadiene rubber and its applications in SBR–silica composites for high performance tire applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 60, n. 12, p. 4517-4535, 2021.
- [36] BRITANNICA EDITORS. *Styrene-butadiene rubber (SBR)*. Disponível em: <https://www.britannica.com/science/styrene-butadiene-rubber>. Acesso em: 13 jun. 2026.
- [37] YAMASHITA, S.; SHIBAYAMA, M. Influence of butadiene microstructure on glass transition temperature and elasticity of SBR. *Polymer*, v. 43, n. 8, p. 2223–2230, 2002. doi: 10.1016/S0032-3861(01)00690-3
- [38] CORAN, A. Y.; DONALDSON, D. J. Emulsion and solution polymerization of styrene–butadiene rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 58, n. 3, p. 395–414, 1985. doi: 10.5254/1.3536024.
- [39] IRSG. *World rubber industry outlook*. Singapura: IRSG, 2022.
- [40] HAGMAN, M.; DICK, J. S. Effect of styrene content on the properties of styrene–butadiene rubber. *Polymer*, v. 26, n. 12, p. 1793–1800, 1985. doi: 10.1016/0032-3861(85)90242-7.
- [41] KUMAR, A.; MOHANTY, S.; GUPTA, V. K. Butadiene rubber: Synthesis, microstructure, and role of catalysts. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 94, n. 3, p. 393-409, 2021.
- [42] CELINA, M.; GILLEN, K. T.; ASSINK, R. A. Accelerated aging and lifetime prediction of elastomers. *Polymer Degradation and Stability*, v. 90, n.3, p.95–404, 2005. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.03.012

-
- [43] BHOWMICK, A. K.; STEPHENS, H. L. Tear strength and low-temperature behavior of styrene–butadiene rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 28, n. 6, p. 1901–1912, 1983. doi: 10.1002/app.1983.070280621.
- [44] MARK, James E.; ERMAN, Burak; EIRICH, Frederick R. (org.). *Science and technology of rubber*. 3. ed. San Diego: Academic Press, 2005.
- [45] BLOW, C. M.; HEPBURN, C. *Rubber technology and manufacture*. 2. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1982.
- [46] WHITE, J. R.; DE, S. K. *Rubber technologist's handbook*. Shawbury: Rapra Technology Ltd., 2001. ISBN 1-85957-262-6.
- [47] HEINRICH, G.; KLÜPPEL, M. Recent advances in the theory of filler networking in elastomers. *Advances in Polymer Science*, v. 160, p. 1–44, 2002 DOI: 10.1007/3-540-45763-01.
- [48] WANG, M. J. Effect of polymer–filler and filler–filler interactions on dynamic properties of filled vulcanizates. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 71, n. 3, p. 520–589, 1998 DOI: 10.5254/1.3538492.
- [49] BOKOBZA, L. Elastomeric composites: how fillers affect properties. *Progress in Polymer Science*, v. 29, n. 9, p. 893–942, 2004 DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2004.05.002.
- [50] ROCHA, M. C. G. et al. Industrial waste as alternative fillers in elastomeric compounds. *Polymer Testing*, v. 74, p. 134–142, 2019 DOI: 10.1016/j.polymertesting.2019.01.004.
- [51] NAYINI, M. M. R.; ATEAEFARD, M. Characterization of electrophotographic printing toner: thermomechanical and morphological analysis. *Progress in Colour, Colorants and Coatings*, v. 17, p. 175–183, 2024. DOI: 10.1016/j.pcolcol.2023.100183.
- [52] HAYS, D. A.; MORRIS, J. R. Toner particle classification, handling and packaging in electrophotographic systems. *Journal of Imaging Science and Technology*, v. 63, n. 4, p. 40401-1–40401-9, 2019 DOI: 10.2352/J.ImagingSci.Technol.2019.63.4.040401.
- [53] FARHADI, S. et al. Investigating the effect of polymer physical properties on toner quality. *Materials Chemistry Horizons*, v. 3, n. 3, p. 1–20, 2025. DOI: 10.61186/MCH.2025.1071.
- [54] Kiatkamjornwong, S. et al. Synthesis and characterization of styrenic-based polymerized toner and its composite for electrophotographic printing. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 89, n. 1, p. 238–247, 2003.
- [55] UNITED STATES PATENT. *Electrophotographic toner with stable triboelectric properties*. US6692880B2, 17 fev. 2004. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/US6692880B2>. Acesso em: 6 jan. 2026.

-
- [56] KOPP, S. P. Enabling triboelectric charging as a powder management strategy for polymer particles. *Powder Technology*, v. 421, p. 117–129, 2023 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2023.117129>.
- [57] HOSHINO, Y. et al. Review of toner-based printing technologies and fundamentals of toner charging mechanism. *Journal of Imaging Science and Technology*, Springfield, v. 54, n. 5, p. 050201-1–050201-9, 2010. DOI: <https://doi.org/10.2352/J.ImagingSci.Technol.2010.54.5.050201>.
- [58] ATAEEFARD, M. et al. Effect of micro- and nanomagnetite on printing toner properties. *Journal of Materials Science*, Dordrecht, v. 49, p. 162–170, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7700-3>.
- [59] NAYINI, M. R.; ATAEEFARD, M. Characterization of electrophotographic printing toner. *Progress in Color, Colorants and Coatings*, Tehran, v. 17, p. 1-12, 2024.
- [60] DOMINO PRINTING. *Vantagens do toner seco e líquido na impressão digital*. Domino Printing Solutions, 2024. Disponível em: <https://www.domino-printing.com/pt/blog/2024/vantagens-do-jato-de-tinta-na-impressao-de-etiquetas>. Acesso em: 06 jan. 2026.
- [61] PARTHASARATHY, M. Challenges and emerging trends in toner waste recycling: a review. *Recycling*, v. 6, n. 3, p. 57, 2021.
- [62] TRIGO, J. A. et al. Reverse logistics: brazilian national policy on solid waste from Decree 10,936/2022 perspective. *Latin American Journal of Management for Sustainable Development*, v. 6, n. 1, p. 45-59, 2023
- [63] ANDERSEN, T. A comparative study of national variations of the European WEEE directive: manufacturer's view. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 29, n. 14, p. 19920-19939, 2022.
- [64] KITAMURA, H. et al. Health effects of toner exposure among Japanese toner-handling workers: a 10-year prospective cohort study. *Journal of UOEH*, v. 41, n. 1, p. 1-14, 2019.
- [65] CHOUDHARY, D. et al. Recycling of waste toner derived from exhausted printer cartridges as adsorbent for defluoridation of water. *Environmental Technology & Innovation*, v. 34, p. 103572, 2024.
- [66] CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.
- [67] DANIEL, I. M.; ISHAI, O. *Engineering mechanics of composite materials*. 2. ed. Oxford: Oxford University Press, 2006.
- [68] KRAUS, G. *Reinforcement of elastomers*. 2. ed. New York: Interscience Publishers, 1965.
- [69] MARK, J. E.; ERMAN, B.; EIRICH, F. R. (org.). *Science and technology of rubber*. 4. ed. Amsterdam: Academic Press, 2013.

-
- [70] GOODYEAR, C. *Gum-elastic and its varieties, with a detailed account of its applications and uses, and of the discovery of vulcanization*. New Haven: Yale University Library, 1855.
- [71] BHOWMICK, A. K.; HALL, M. M.; BENAREY, H. A. (org.). *Rubber products manufacturing technology*. New York: Marcel Dekker, 1994.
- [72] CORAN, A. Y. Vulcanization. In: MARK, J. E.; ERMAN, B.; ROLAND, C. M. (org.). *The science and technology of rubber*. 4. ed. Amsterdam: Academic Press, 2013. p. 337–381
- [73] CORAN, A. Y. Chemistry of the vulcanization and protection of elastomers. *Rubber Chemistry and Technology*, Akron, v. 76, n. 2, p. 367–381, 2003.
DOI: <https://doi.org/10.5254/1.3547758>
- [74] RODGERS, B. *Rubber compounding: chemistry and applications*. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2016.
- [75] HOFMANN, W. *Rubber technology handbook*. Munich: Hanser Publishers, 1989.
- [76] RODGERS, B. *Rubber compounding: chemistry and applications*. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2016.
- [77] BLOW, C. M.; HEPBURN, C. *Rubber technology and manufacture*. 2. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1982.
- 78 CELINA, M. Review of polymer oxidation and its relationship with materials performance and lifetime prediction. *Polymer Degradation and Stability*, v. 98, n. 12, p. 2419–2429, 2013.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.09.004>.
- [79] WYPYCH, G. *Handbook of plasticizers*. 2. ed. Toronto: ChemTec Publishing, 2017.
- [80] SIRQUEIRA, A. S. et al. Compatibilization of natural rubber/SBR blends using maleic anhydride. *Polymer Testing*, v. 27, n. 2, p. 214–219, 2008. DOI:
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.10.006>.
- [81] THOMAS, S.; STEPHEN, R. *Rubber nanocomposites: preparation, properties and applications*. Singapore: Wiley, 2010.
- [82] ARVIND MAFATLAL GROUP. *Vulcanization & accelerators*. Mumbai: Nocil Limited, [c2014]. Technical Notes. Disponível em:
<http://www.nocil.com/Downloadfile/DTechnicalNote-Vulcanization-Dec10.pdf>. Acesso em: 20 fev. 2026.
- [83] HERMENEGILDO, Gislaine. *Desenvolvimento de uma formulação elastomérica de EPDM para aplicação em temperaturas elevadas*. 2018. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2018. Disponível em:
<https://repositorio.ucs.br/handle/11338/3678>. Acesso em: 13 abr. 2023.

-
- [84] JOSEPH, A. M. et al. Estado atual da vulcanização do enxofre e química de desvulcanização: Processo de vulcanização. *Ciência de Borracha*, v. 28, n.1, p.82-121, 2015.
- [85] CAETANO, Mário J. L. *Misturadores abertos*. CTBorracha, [2022]. Disponível em: <https://www.ctborracha.com/processos/mistura/tipos-de-misturadores/misturadores-abertos/>. Acesso em: 20 fev. 2026.
- [86] ASTM INTERNATIONAL. *Standard Test Method for Rubber Property: vulcanization using oscillating disk cure meter*, D2084-17. West Conshohocken, PA: ASTM, 2017.
- [87] PIANESE, G.; MILANI, G.; MILANI, F. Kinetic mathematical model with induction and reversion for the vulcanization of natural rubber and ethylene propylene diene monomer blend. *Polymer Testing*, v. 131, art. 108339, 2024. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2024.108339
- [88] CORAN, A. Y. Vulcanization. In: MARK, J. E. *Science and technology of rubber*. 3. ed. Elsevier, 2005. p. 321–366. doi: 10.1016/B978-012464786-2/50010-X.
- [89] HIRANOBE, C. T. et al. Cross-linked density determination of natural rubber compounds by different analytical techniques. *Materials Research*, v. 24, supl. 1, e20210041, 2021. doi: 10.1590/1980-5373-MR-2021-0041
- 90 ASTM INTERNATIONAL. *Standard Test Method for Rubber—Determination of Specific Gravity (Density) of Vulcanized Rubber*, D297-21. West Conshohocken, PA: ASTM,
- 91 ASTM INTERNATIONAL. *Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness*, D2240-15. West Conshohocken, PA: ASTM, 2015.
- [92] ASTM INTERNATIONAL. *Standard Test Method for Rubber Property—Abrasion Resistance (Rotary Drum Abrader)*, D5963-04. West Conshohocken, PA: ASTM, 2004
- [93] ASTM INTERNATIONAL. *Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers—Tension*, D412-16. West Conshohocken, PA: ASTM, 2016.
- [94] ASTM INTERNATIONAL. *Standard Test Method for Tear Strength of Conventional Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers*, D624-00. West Conshohocken, PA: ASTM, 2000.
- [95] ASTM INTERNATIONAL. *Standard Test Method for Rubber—Deterioration in an Air Oven (Heat Aging)*, D573-04. West Conshohocken, PA: ASTM, 2004.
- [96] RIBEIRO, Willian B.; BÉRTI, Giovanni B.; FACCIO, Maíra; GODINHO, Marcelo; BRANDALISE, Rosmary N. Evaluation of biochar production temperature in interaction with elastomers of different polarities. *Materials Research*, v. 26, e20220341, 2023. DOI: 10.1590/1980-5373-MR-2022-0341.
- [97] LORENZ, O.; PARKS, C. R. The crosslinking efficiency of some vulcanizing agents in natural rubber. *Journal of Polymer Science*, v. 50, n. 154, p. 299–312, 1961. DOI: 10.1002/pol.1961.1205015404.

-
- [98] LEE, S.-W.; CHOI, J. H.; LEE, W. K. Reinforcement effects of inorganic fillers on mechanical properties of styrene–butadiene rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 132, n. 24, p. 42521, 2015. doi: 10.1002/app.42521.
- [99] ZHANG, Y.; XU, J.; ZHOU, X. Influence of filler agglomeration on abrasion resistance of rubber composites: correlation with particle dispersion and mechanical integrity. *Composites Science and Technology*, v. 169, p. 18–26, 2019. doi: 10.1016/j.compscitech.2018.11.002.
- [100] WANG, X.; LENG, Y.; HAN, X. Morphological effects of filler loadings in rubber composites: formation of agglomerates and stress concentration points. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 140, n. 29, e49244, 2023. doi: 10.1002/app.49244.
- [101] FERNÁNDEZ-BERRIDI, M. J.; GONZÁLEZ, N.; MUGICA, A.; BERNICOT, C. Pyrolysis-FTIR and TGA techniques as tools in the characterization of blends of natural rubber and SBR. *Thermochimica Acta*, v. 444, n. 1, p. 65-70, 2006. DOI: 10.1016/j.tca.2006.02.027.
- [102] NORIMAN, N. Z.; ISMAIL, H.; RASHID, A. A. Characterization of styrene butadiene rubber/recycled acrylonitrile-butadiene rubber (SBR/NBRr) blends: The effects of epoxidized natural rubber (ENR-50) as a compatibilizer. *Polymer Testing*, v. 29, n. 2, p. 200-208, 2010. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2009.11.002.
- [103] SHIMBA, A.; MORIMOTO, M.; SATO, E.; KIMURA, F. Characterization of Microstructure in Styrene-Butadiene Rubber by FT-IR Spectroscopy Using Single Reflection ATR. *Analytical Sciences*, v. 17, Supplement, p. i1503-i1506, 2002.
- [104] GAIKWAD, V.; KUMAR, U.; PAHLEVANI, F.; PIADASA, A.; SAHAJWALLA, V. Thermal transformation of waste toner powder into a value-added ferrous resource. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 5, n. 12, p. 11543-11550, 2017. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b02875
- [105] RAO, R. M. T. N. Comparative FTIR analysis of liquid and cured forms of ortho-unsaturated polyester resin and flame-retardant resin investigating chemical structure transformations. *International Journal of Engineering Research & Technology*, v. 11, n. 7, 2022.
- [106] PEINADO, C.; ALONSO, A.; CATALINA, F.; SCHNABEL, W. Using linear and branched polysilanes for the photoinitiated polymerization of a commercial silicone-acrylate resin: A real time FTIR study. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, v. 141, n. 1, p. 85-91, 2001
- [107] SALAMA, W.; EL AREF, M.; GAUPP, R. Spectroscopic characterization of iron ores formed in different geological environments using FTIR, XPS, *Mössbauer spectroscopy and thermoanalyses*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 136, p. 1816-1826, 2015. DOI: 10.1016/j.saa.2014.10.090
- [108] RISTIĆ, M.; KREHULA, S.; REISSNER, M.; MUSIĆ, S. ⁵⁷Fe Mössbauer, XRD, FT-IR, FE SEM Analyses of Natural Goethite, Hematite and Siderite. *Croatica Chemica Acta*, v. 90, n. 3, p. 499-506, 2017. DOI: 10.5562/cca3217.

-
- [109] DINARI, Amina; BENAMEUR, Tarek; KHOSHNAW, Fuad. Thermo-mechanical aging of carbon-black reinforced styrene-butadiene rubber under cyclic-loading. *Multidiscipline Modeling in Materials and Structures*, v. 20, n. 3, p. 526–545, 2024. DOI: 10.1108/MMMS-10-2023-0346.
- [110] LEI, Yanda; TANG, Zhenghai; GUO, Baochun; JIA, Demin. SBR/silica composites modified by a polymerizable protic ionic liquid. *Polymer Journal*, v. 42, p. 555–561, 2010. DOI: 10.1038/pj.2010.43.
- [111] KUMAR, A.; MOHANTY, S.; GUPTA, V. K. Butadiene rubber: Synthesis, microstructure, and role of catalysts. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 94, n. 3, p. 393–438, 2021. DOI: 10.5254/rct.21.79998.
- [112] CALARNOU, Laurie et al. Study of sequential abiotic and biotic degradation of styrene butadiene rubber. *Science of the Total Environment*, v. 926, art. 171928, 2024. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2024.171928.
- [113] ÇAVDAR, Ayfer Donmez; PEŞMAN, Emrah; TORUN, Sevda Boran. Effect of waste toner powder on the performance of microcrystalline cellulose-talc reinforced polypropylene hybrid composites. *Polymer Composites*, v. 45, n. 2, p. 1012–1023, 2024. DOI: 10.1002/pc.27832.
- [114] LI, J.; ZHANG, M.; WANG, X. Oxygen barrier effect of lamellar fillers on thermo-oxidative aging resistance of rubber composites. *Polymers*, v. 16, n. 3, 345, 2024. doi: 10.3390/polym16030345.
- [115] NAIMA, M.; BENOMAR, A.; ABDERRAHIM, M. Thermo-oxidative ageing of a SBR rubber: effects on mechanical and chemical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 135, n. 32, e48250, 2018. doi: 10.1002/app.48250.
- [116] BERKI, P.; GÖBL, R.; KARGER-KOCSIS, J. Structure and properties of styrene-butadiene rubber (SBR) with pyrolytic and industrial carbon black. *Polymer Testing*, v. 61, p. 404–415, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.05.039>.
- [117] BERKI, P.; KARGER-KOCSIS, J. Comparative properties of styrene-butadiene rubbers (SBR) containing pyrolytic carbon black, conventional carbon black, and organoclay. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, v. 55, n. 7, p. 749–763, 2016. <https://doi.org/10.1080/00222348.2016.1197511>
- [118] ANSORGE, S.; PAPAILIOU, K. Mechanical properties of silicone rubber under high loadings of alumina trihydrate filler. *Journal of Elastomers & Plastics*, v. 48, n. 4, p. 319–336, 2015. doi: 10.1177/0095244315580452