

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

**“COMPÓSITO EXPANDIDO DE BORRACHA NATURAL COM MADEIRA:
MATERIAIS PARA ISOLAMENTO TÉRMICO E ACÚSTICO
NA CONSTRUÇÃO CIVIL”**

Laura Neves de Alencar

Orientador: Prof. Dr. Aldo Eloizo Job

Presidente Prudente
2019



Laura Neves de Alencar

**“COMPÓSITO EXPANDIDO DE BORRACHA NATURAL COM MADEIRA:
MATERIAIS PARA ISOLAMENTO TÉRMICO E ACÚSTICO NA
CONSTRUÇÃO CIVIL”**

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

Presidente Prudente

2019

Alencar, Laura Neves de.
Compósito expandido de borracha natural com
madeira: materiais para isolamento térmico e acústico
na construção civil / Laura neves de Alencar, 2019
46 f. : il.

Orientadora: Aldo Eloizo Job

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual
Paulista. Programa de Pós-graduação em Ciência e
Tecnologia de Materiais, Bauru, 2019

1. Borracha natural. 2. Madeira. 3. Bio-compósito.
4. Isolamento térmico. 5. Isolamento acústico.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE LAURA NEVES DE ALENCAR, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 28 dias do mês de junho do ano de 2019, às 14:00 horas, no(a) Unesp - Câmpus de Presidente Prudente, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. ALDO ELOIZO JOB do(a) Departamento de Física / UNESP/Câmpus de Presidente Prudente, Prof^a. Dr^a. ANA MARIA PIRES do(a) Departamento de Química e Bioquímica / Faculdade de Ciências e Tecnologia - UNESP - Presidente Prudente, Prof. Dr. RENIVALDO JOSE DOS SANTOS - Orientador(a) do(a) Curso de Engenharia de Energia / Campus Experimental de Rosana - UNESP/Rosana, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de LAURA NEVES DE ALENCAR, intitulada **"COMPÓSITO EXPANDIDO DE BORRACHA NATURAL COM MADEIRA: MATERIAIS PARA ISOLAMENTO TÉRMICO E ACÚSTICO NA CONSTRUÇÃO CIVIL"**. Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADA. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. ALDO ELOIZO JOB

Prof^a. Dr^a. ANA MARIA PIRES

Prof. Dr. RENIVALDO JOSE DOS SANTOS

*Dedico esse trabalho a minha mãe, **Magda**, e
minhas tias, **Maria Francisca e Monica** por
serem minhas inspirações na carreira acadêmica.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por infinitos motivos, mas principalmente por colocar as pessoas certas no meu caminho.

Agradeço aos amigos pelo amor, eu nunca fui tão feliz e me diverti tanto como sou depois de conhecer vocês.

Ao Rafael maranhão que me fez acreditar novamente nas pessoas.

A minha amiga Letícia que me acolheu quando eu não tinha mais ninguém e me mostrou que a vida sempre pode melhorar.

Ao meu amigo César que me inspira a ter uma opinião justa e fiel ao que penso.

A minha amiga Camila que se tornou meu coração, e me ensina a ser melhor.

Ao meu amigo Régis por ser meu companheiro, por me amar exatamente como eu sou e sempre dizer o que sente.

Aos meus amigos Thiago e Luís Felipe que eu amei na primeira conversa.

Aos meus amigos Lincoln, Ricardo, Renan e Thawanne. Há sempre algo bom, alguém bom pra toda fase difícil e vocês foram o que tive na minha rotina durante 4 longos meses.

Agradeço aos meus avós por proporcionarem toda doçura e proteção que um lar poderia ter.

A minha irmã, Luísa, quem me ensina diariamente a lutar por mim e por quem eu amo,

a minha tia “Kika” e prima Isadora por me mostrarem que a felicidade e o amor são o que há de mais precioso nesse mundo,

a minha tia Monica que me ensina a não ser tão dura comigo mesma, que a vida pode me dar tudo é só saber pedir,

ao meu pai, Rafael, que me ensinou a amar sem exigir, sem cobrar, sem querer mudar.

E a agradeço principalmente a mulher responsável por toda a minha história, quem eu admiro profundamente. Ela é minha mãe, pai, amiga, conselheira e exemplifica que vale a pena estudar, que vale a pena ser bom e ter caráter. Te amo, Dona Magda.

Ao professor Fernando Okimoto por confiar a ideia desse trabalho a mim, por sempre estar disponível aos alunos interessados e pela paciência.

Agradeço ao Flávio Cabrera que mesmo com todas as minhas dificuldades acreditou na minha capacidade e tornou essa pesquisa em realidade.

Ao professor Aldo E. Job por me apresentar e incluir ao grupo de pesquisa LTBA.

Ao Professor Miguel A. Rodrigues Pérez e a Leandra O. Salmazo pela parceria no projeto e disposição em ajudar os alunos da Unesp.

Agradeço ao meu amigo Fábio F. Paiva não só pela participação ativa nesse projeto, mas também pelo coração enorme.

Agradeço a minha amiga Williene F. Penha Bezerra que se tornou essencial nesses dois anos e meio, foi quem me acompanhou desde o começo, com quem eu dividi horas de estudos, lágrimas e risadas.

Agradeço ao meu amigo Guilherme Dognani pela disposição de me ajudar sempre.

Agradeço a oportunidade de estar cursando mestrado na Unesp e a todos do grupo LTBA: Dalita, Gabriel, Gabrielli, Giovani, Saulo, Sheila e Vitor.

RESUMO

Com os avanços na área de construção civil e crescimento da população mundial, torna-se necessário desenvolver políticas para o gerenciamento e reaproveitamento dos resíduos gerados a fim de evitar descarte incorreto, contaminações ambientais além de gerar novos materiais de engenharia agregando valor aos resíduos. Para tanto, propõe-se o uso de borracha natural expandida como matriz polimérica para incorporação do resíduo de eucalipto, como carga de reforço, para a produção de biocompósitos aplicados como isolamento térmico e acústico na construção civil. O resíduo de madeira foi micronizado e incorporado a borracha natural nas proporções de 20, 40 e 60 phr. A estrutura celular bem como a densidade relativa, densidade celular, tamanho e distribuição dos poros nos compósitos foram estudados. Determinou-se sua capacidade de isolamento térmico pelo método da fonte plana transiente (TPS) e acústico por meio do tubo de impedância. As espumas de BN/M₄₀ e BN/M₆₀ apresentaram ampliação da capacidade de isolamento acústico em relação a borracha natural, sem resíduos, atribuído uma redução no tamanho de poros e espessamento de paredes de células. BR/M₄₀ registrou o maior pico de absorção de 0,83 a uma frequência de 3257 Hz, mais de três vezes maior que a borracha natural, semelhante à absorção de poliuretano que apresenta cerca de 0,70 para espumas rígidas e 0,90 para os flexíveis a 4000 Hz. O compósito BN/M₆₀ mostra uma absorção distinta entre 1500 e 2500 Hz, o que indica que as amostras podem ser usadas como absorvedor de som dentro de uma determinada faixa de frequência e se tornar um material alternativo para isolamento acústico de edifícios como forma de reutilização de resíduos de madeira.

Palavras-chave: *Borracha natural; madeira; bio-compósito; isolamento térmico; isolamento acustico.*

ABSTRACT

With advances in the area of civil construction and world population growth, it becomes necessary to develop policies for the management and reuse of generated waste in order to avoid incorrect disposal, environmental contamination and, as consequence, generate new engineering materials adding value to the waste. Therefore, it is proposed the use of expanded natural rubber as polymeric matrix with incorporation of the eucalyptus residue as reinforcing filler for the production of eco-composites to be applied as thermal and acoustic insulation in civil construction. The wood residue was micronized and incorporated into the natural rubber in proportions of 20, 40 and 60 phr. The cell structure as well as the relative density, cell density, size and pore distribution in the composites were studied. The thermal insulation capacity was determined by the transient flat source (TPS) and acoustic method by means of the impedance tube. The foams of NR/W₄₀ and NR/W₆₀ showed amplification of the acoustic insulation capacity in relation to natural rubber without residues attributed to a reduction in the pore size and thickening of cell walls. NR/W₄₀ recorded the highest absorption peak of 0.83 at a frequency of 3257 Hz, more than three times higher than natural rubber, similar to polyurethane absorption which presents around to 0.70 for rigid foams and 0.90 for the flexibles at 4000 Hz. The NR/W₆₀ composite shows a distinct absorption between 1500 to 2500 Hz which indicate that the samples can be used as a sound absorber within a certain frequency range and, become an alternative material for acoustic insulation of buildings as a form to wood waste reuse.

Keywords: *Natural rubber*; wood; eco-composites; thermal insulation; sound insulation.

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1. (a) Extração do látex da Seringueira, (b) Estrutura química do poli (cis-1,4-isopreno).</i>	4
<i>Figura 2. (a) Estrutura de células abertas, (b) Estrutura de células fechadas, (c) Estrutura de células mista. [Modificado de 49].</i>	8
<i>Figura 3. Compósitos expandidos (a) BN, (b) BN/M20 e (c) BN/M40.</i>	15
<i>Figura 4. NR/M40 (a) antes da vulcanização, (b) após a vulcanização.</i>	16
<i>Figura 5. Estrutura das espumas (a) BN, (b) BN/M20, (c) BN/M40 e (d) BN/M60.</i>	20
<i>Figura 6. Estrutura celular da espuma BN/M20: (1) pele, (2) região de transição e (3) região central.</i>	21
<i>Figura 7. Histogramas: BN, BN/M20, BN/M40 e BN/M60.</i>	22
<i>Figura 8. Imagens dos orifícios nas paredes celulares a) BN, b) BN/M20, c) BN/M40, d) BN/M60.</i>	24
<i>Figura 9. Imagens da fibra de madeira (a) 1 KX, (b) 4 KX.</i>	26
<i>Figura 10. Espectro da madeira por energia dispersiva de raios X.</i>	26
<i>Figura 11 Espectros de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) no modo ATR do resíduo de madeira e da azodicarbonamida.</i>	27
<i>Figura 12. Espectros de absorção no infravermelho com transformada de fourier (FT-IR) no modo ATR dos compósitos expandidos BN e BN/M60 e sólidos BNS e BNS/M60.</i>	28
<i>Figura 13. Curva termogravimétrica do Azodicarbonamida.</i>	29
<i>Figura 14. Curva termogravimétrica do resíduo de madeira.</i>	30
<i>Figura 15. Curva termogravimétrica dos compósitos expandidos.</i>	31
<i>Figura 17. Calorimetria exploratória diferencial dos compósitos espumados.</i>	33
<i>Figura 18. Calorimetria Diferencial de Varredura dos compósitos sólidos.</i>	33
<i>Figura 19. Coeficiente de absorção sonora dos compósitos espumados.</i>	36

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1. Formulação clássica de goma pura.....</i>	<i>13</i>
<i>Tabela 2. Formulação dos compósitos espumados</i>	<i>14</i>
<i>Tabela 3. Formulação dos compósitos sólidos.....</i>	<i>14</i>
<i>Tabela 4. Densidade relativa, porosidade e densidade celular.</i>	<i>23</i>
<i>Tabela 5. Medida de células abertas.....</i>	<i>24</i>
<i>Tabela 6. Fluorescência de raio-X da madeira.....</i>	<i>25</i>
<i>Tabela 7. Energia dispersiva de raios X do resíduo.</i>	<i>25</i>
<i>Tabela 8. Módulo de elasticidade dos compósitos espumados.....</i>	<i>34</i>
<i>Tabela 9. Condutividade térmica dos compósitos.</i>	<i>35</i>

LISTA DE ABREVIATURAS

Å	<i>Angstrom</i>
ABNT	<i>Associação Brasileira de Normas Técnicas</i>
ADC	<i>Azodicarbonamida</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BN	<i>Borracha natural expandida</i>
BN/M ₂₀	<i>Borracha natural expandida com de 20 phr de cagar de madeira</i>
BN/M ₄₀	<i>Borracha natural expandida com de 40 phr de cagar de madeira</i>
BN/M ₆₀	<i>Borracha natural expandida com de 60 phr de cagar de madeira</i>
BNS	<i>Borracha natural</i>
BNS/M ₂₀	<i>Borracha natural com de 20 phr de cagar de madeira</i>
BNS/M ₄₀	<i>Borracha natural com de 40 phr de cagar de madeira</i>
BNS/M ₆₀	<i>Borracha natural com de 60 phr de cagar de madeira</i>
DSC	<i>Calorimetria Diferencial de Varredura</i>
GW	<i>Gigawatt</i>
MBTS	<i>Dissulfeto de dibenzotiazol</i>
NBR	<i>Normas Brasileiras</i>
phr	<i>Parts per hundred of rubber</i>
TG	<i>Termogravimetria</i>
TMTM	<i>Monossulfeto de tetrametil tiuram.</i>
TPS	<i>Método da fonte plana transiente</i>
WPC	<i>Wood–Polymer Composites</i>

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
1.1 Látex e Borracha Natural	3
1.2 Resíduo de Madeira.....	4
1.3 Compósitos	5
1.4 Agentes Expumantes	6
1.5 Espumas Expansivas.....	7
1.5.1 Estrutura da Célula	8
1.5.2 Distribuição do tamanho das células e tamanho das células.....	9
1.5.3 Anisotropia.....	9
1.6 Mecanismo de formação de poros	10
CAPÍTULO 2 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	12
2.1 Crepe claro brasileiro – RRIM 600	12
2.2 Serragem de Eucalipto.....	12
2.3 Reagentes.....	12
2.4 Composição inicial	12
2.5 Método de Preparação.....	13
2.6 Ensaios de Caracterização.	15
2.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	15
2.6.2 Densidade Relativa.....	16
2.6.3 Tamanho da célula e distribuição do tamanho das células.....	17
2.6.4 Densidade Celular	17
2.6.5 Conteúdo de células abertas	17
2.7 Componentes estruturais	18
2.7.1 Fluorescência de Raio X.....	18
2.7.2 Espectrômetro de absorção no infravermelho com transformada de fourier (FT-IR) no modo ATR	18
2.8 Análise Térmica	18
2.8.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	18
2.8.2 Termogravimetria (TG)	18
2.9 Ensaio de compressão.....	19
2.10 Método da fonte plana Transiente (TPS)	19
2.11 Método do tubo de impedância.....	19

<i>CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES</i>	20
3.1 <i>Caracterização da espuma</i>	20
3.1.1 <i>Estrutura Celular</i>	20
3.1.2 <i>Tamanho da célula e distribuição do tamanho das células</i>	21
3.1.3 <i>Densidade relativa e Densidade celular</i>	22
3.1.4 <i>Medida de células abertas</i>	23
3.2 <i>Componentes estruturais</i>	25
3.2.1 <i>Fluorescência de Raio X</i>	25
3.2.2 <i>Energia dispersiva de raios X (EDX)</i>	25
3.2.3 <i>Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de fourier (FT-IR) no modo ATR</i>	26
3.3 <i>Análise Térmica</i>	28
3.3.1 <i>Termogravimetria (TG)</i>	28
3.3.2 <i>Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)</i>	31
3.4 <i>Ensaio mecânico de compressão</i>	34
3.5 <i>Condutividade Térmica</i>	34
3.6 <i>Ensaio Acústico</i>	35
4. <i>CONCLUSÃO</i>	38
<i>REFERÊNCIAS</i>	39

INTRODUÇÃO

A madeira representa um recurso natural utilizado principalmente em embalagem, construção, mobiliário e geração de energia. Na Europa, cerca de 46% da madeira no fim da vida são reciclados e 51% incinerados [1]. Atualmente, a reciclagem de resíduos de madeira envolve a produção de painéis [2,3], pellets [4], compostagem [5] e cama de animais [6]. No Brasil, os resíduos de madeira foram aplicados na geração de energia, produzindo 0,43 GW em 2018, no entanto, 493.500 toneladas não foram especificadas e destinadas a aterros sanitários [7]. Por outro lado, as fibras de madeira também têm sido aplicadas na fabricação de vidro [8], aglutinante na produção de painéis [9], biocarvão para modificar a trabalhabilidade do solo, aumentando a resistência à compactação [10]. No entanto, os resíduos de madeira ainda são erroneamente descartados em todo o mundo, gerando preocupações ambientais ou até mesmo aumentando os custos de produção com manuseio e descarte em aterros sanitários.

Quando associado a polímeros, na fabricação de compósito de madeira sintética (Wood–Polymer Composites - WPC) [11, 12, 13, 14, 15] fibras de madeira são utilizadas na substituição de artefatos de madeira, além de aplicações a funções estruturais (vigas) [16]. Polímeros são amplamente utilizados na construção civil, principalmente relacionados a materiais de poliuretano, em termos de isolamento térmico e acústico para produção de espumas [17,18,19, 20, 21]. Além dessas aplicações, as espumas têm sido exploradas como revestimento de stents [22], dispositivos de blindagem [23], sensores de deformação [24], entre outros. No entanto, o poliuretano é produzido a partir de materiais petroquímicos [25], ou seja, um recurso não renovável e, também, gera problemas ambientais durante o procedimento de obtenção. Portanto, espumas poliméricas de base biológica tem crescente interesse como materiais alternativos, como espumas de poliuretano produzidas a partir de óleo de pirólise [25, 23], de lignina Kraft [26] e polióis obtidos pela liquefação de eucalipto [27]. Desta forma, a borracha natural surge como uma alternativa renovável. Atualmente as cargas utilizadas são cargas ativas, como a sílica ou o negro de fumo, prejudiciais a saúde humana [28]. Nessas circunstâncias, surgiram estudos para substituí-los, os biocompósitos ganharam destaque na incorporação de resíduos orgânicos e industriais, como bagaço-de-cana [29], resíduo de couro [30], palha de cereais [31], madeira [32]. Como espumas, a

borracha natural também tem sido usada para o conforto na fabricação de materiais de cama [33], adsorvente de óleo [34], sensores vestíveis [35], dissipadores de calor em certos sistemas ou dispositivos eletrônicos [36] e isolamento acústico [37].

As pesquisas já realizadas em borracha natural com carga de madeira concentram-se nos estudos das propriedades mecânicas em função do tamanho das fibras [38], doses de irradiação [39], sistema de vulcanização [40] e tratamento térmico das fibras [32]; outras propriedades foram pouco exploradas.

Este trabalho tem como objetivo desenvolver um biomaterial, reutilizando resíduos de madeira e incorporando-os em compósitos expandidos de borracha natural como uma alternativa para o uso de espumas na construção civil. Os compósitos serão avaliados quanto às propriedades térmicas, mecânicas e estruturais, com ênfase nas características termoacústicas, validando a aplicação como material de vedação na construção.

CAPÍTULO 1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Látex e Borracha Natural

Macromoléculas são moléculas com mais de 100 átomos encadeados, podendo ser de origem natural ou sintética. Polímeros são macromoléculas com unidades químicas repetidas regularmente (meros) ligadas covalentemente com segmentos de 100 a 1.000.000 Å, tendo elevada massa molecular [41, 42].

Inicialmente pensava-se que a borracha natural (BN) e outros produtos eram materiais coloidais de pequenas moléculas, até que em 1920, Staudingner propôs se tratar de materiais constituídos de cadeias longas, porém ainda não havia provas, sendo a tese aceita somente em 1928 [41].

Há vários critérios para caracterizarmos os polímeros, em termos de estrutura química, origem, número de monômeros, fusibilidade e/ou solubilidade, etc. A borracha ou elastômero é classificado essencialmente pelo seu comportamento mecânico, flexível e impermeável [41]. Em estado natural a borracha é sensível a variação de temperatura: Em baixas temperatura torna-se rígida e quebradiça, em altas temperaturas se apresenta macia e pegajosa se decompondo com facilidade [42].

A borracha natural de interesse comercial é oriunda do látex obtido da seiva de plantas da família das Euforbiáceas. No Brasil, é extraído principalmente do gênero *Hevea brasilienses*, comumente conhecida como Seringueira [43]. O látex é composto por três frações: (1) componentes não-borracha, lutóides e partículas de *Frey-Wyssling*; (2) o soro com natureza proteica e sais; (3) e a borracha (hidrocarboneto isoprênico).

A estrutura química da BN é composta pelo monômero cis-1,4-poli (isopropreno), como ilustrado na figura abaixo [44]:

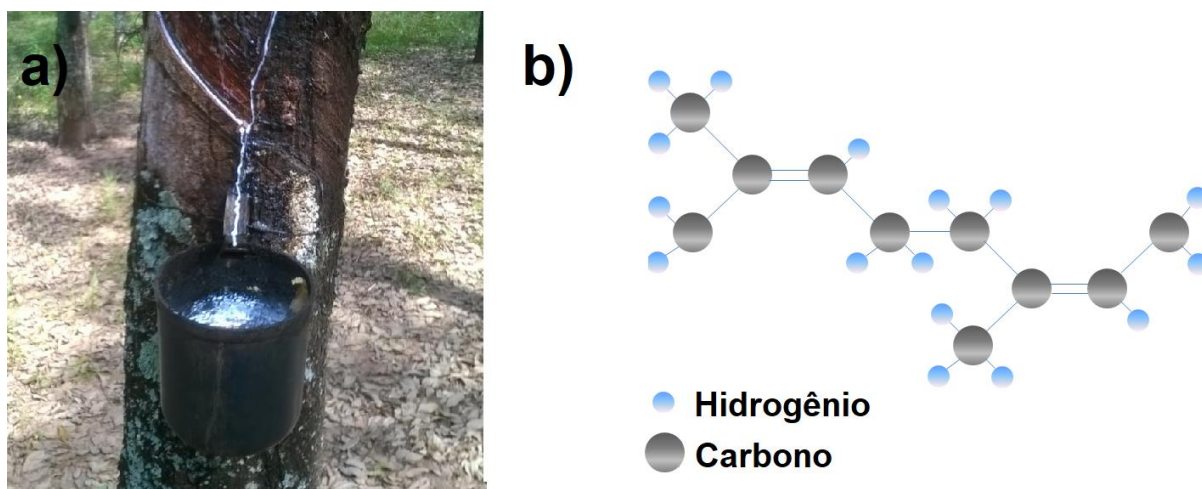


Figura 1. (a) Extração do látex da Seringueira, (b) Estrutura química do poli (cis-1,4-isopreno).

Após várias tentativas para melhorar suas características, em 1839, Charles Goodyear descobriu o processo de vulcanização a partir da incorporação de enxofre e aquecimento da borracha natural. Esse método mantém a capacidade elástica da borracha e anula sua sensibilidade a variações de temperatura [42].

Devido propriedades como resiliência, elasticidade, resistência à abrasão, propriedades isolantes e maleabilidade a baixas temperaturas a borracha natural torna-se indispensável na indústria [45]. Apesar das borrachas sintéticas como a butílica, cloropreno ou poliisopreno possuírem tais propriedades, não superam o custo-desempenho da BN, o que a torna insubstituível [46].

1.2 Resíduo de Madeira

Segundo a ABNT NBR 10004 resíduos nos estados sólidos e semi-sólidos, são aqueles oriundos de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Também são inclusos líquidos que não podem ser lançados no esgoto ou corpos de água, ou exijam soluções técnicas e economicamente inacessíveis [47].

O resíduo proveniente da indústria madeireira encontra-se na classe II A – não perigosos e inertes, porém sabe-se que a madeira é inflamável e degradável, podendo ser foco de incêndios ou proliferação de insetos [47-48]. Esse conceito só pode ser aplicado a aqueles materiais nos quais não foram acrescentados produtos químicos, nesse caso como agravante há contaminação dos solos por esses agentes [49].

Todo subproduto, seja ele primário ou secundário, da indústria madeireira ou atividades florestais, é considerado resíduo, assim essa classificação engloba a

casca, a costaneira, pontas, aparas, lascas, nós, pó-de-serra e as maravalhas [50].

O setor madeireiro em 2016 produziu 47,8 milhões de tonelada de resíduos sólidos, dessa quantidade 70,5% são de atividade florestais e 29,5% pelas indústrias. Dos 14,1 milhões de resíduos da indústria 66% são designados para a geração de energia em substituição dos combustíveis fósseis, 25,5% como matéria-prima por outras empresas do setor, 5% são compostos por lama de cal e cinza das caldeiras que também são reutilizados, restando 493,5 mil toneladas sem aproveitamento e destinados para aterros [7].

Em relação ao ano de 2015, 2016 teve um aumento de 0,5% no crescimento de área total plantada, tendo uma produtividade florestal média de 35,7 m³/ha, acarretada unicamente pelo aumento das áreas com eucalipto, já que os outros gêneros continuaram sem mudança [8].

A lei 12.305/10 estipula que em determinadas situações é obrigatório um plano de gerenciamento de resíduos sólidos, no qual as empresas são obrigadas a dar um destino ao resíduo produzido; incluso nessa obrigatoriedade se encontra os resíduos de madeira, conforme especificado no art. 20 [50].

Assim justifica-se o uso de serragem como carga nesse presente estudo, devido a grande capacidade de produção de madeira e necessidade de dar correto direcionamento e agregar valor ao resíduo de madeira, seja ele proveniente da produção ou descarte moveleiro, possibilitando a produção de um biocompósito a partir de um resíduo biodegradável, visando explorar o desempenho termoacústico da madeira, por vezes, pouco explorado.

1.3 Compósitos

Compósito é definido como dois ou mais materiais misturados em escala macroscópica (podem ser identificados a olho nu), sem se difundirem ou dissolverem completamente um no outro. A combinação desses materiais tem por finalidade conseguir melhorar ou gerar determinada característica que sozinhos os materiais não apresentam [53-54]. Compósito polimérico é o nome dado ao polímero que se adiciona uma carga (particular e/ou fibrosa) para melhorar ou gerar determinada característica [51].

Historicamente a origem dos compósitos é desconhecida, porém há referências muito antigas desses materiais. No antigo Egito o contraplacado já era usado para melhorar a resistência da madeira [52].

Os compósitos podem ser classificados de quatro maneiras distintas: (1) materiais compósitos fibrosos que consistem em fibras inseridas em uma matriz, (2) compósitos laminados que consistem em camadas de vários materiais, (3) compósitos particulados que são compostos de partículas dispersas em uma matriz, (4) combinações de alguns ou de todos os três primeiros tipos [53].

Majoritariamente compósitos poliméricos possuem um aglutinante ou matriz e o reforço/enchimento. O reforço é caracterizado por normalmente ser mais rígido, sólido ou fibroso. Recentemente observa-se uma crescente atenção voltada para esses compósitos por manifestar propriedades como rigidez, resistência a abrasão, propriedades elétricas, etc.[54].

Geralmente são usados dois tipos de preenchimento para compósitos poliméricos, os minerais ou orgânicos. Os enchimentos de origem mineral trazem a vantagem de custo, resistência à degradação térmica entre outras características, destacando a classe de “enchimento funcionais” que não focam no custo, mas sim no seu desempenho. As cargas minerais apesar de possuírem vantagens, como resistência química e elétrica, possuem alta densidade e redução na resistência a abrasão [53].

Quando o compósito possui uma ou mais fases de origem biológica, tal como a matriz polimérica natural e/ou carga natural, é considerado como biocompósito [55]. As fibras, além de resistência possuem flexibilidade e dão origem a um composto mais leve. Dentre as fibras, a madeira é mais utilizada, e seu compósito tem sido usado para substituir a madeira em uma grande diversidade de produto e infraestrutura [53].

1.4 Agentes Espumantes

Agentes espumantes são conceituados como substâncias introduzidas a um polímero, que em circunstâncias propícias, expandem a matriz formando uma espuma polimérica [56].

Os agentes espumantes podem ser classificados em duas classes gerais: físicos ou químicos. Agentes físicos passam por uma mudança de estado físico, como ebulição ou incorporação do gás sob pressão na matriz derretida; como exemplos de agentes espumantes físicos temos água, clorofluorcarbonetos (CFCs) e hidrocarbonetos com baixo ponto de ebulição, porém o uso requer equipamentos de processamento, armazenamento e manuseio [57, 58].

Quando ocorre uma reação química para fornecer gás ao sistema a substância é chamada de agente espumante químico; normalmente sólido, ele é degradado em um ou mais gases. Na maioria dos casos a decomposição é induzida termicamente, porém pode ser estimulado quimicamente [57,60].

Os agentes químicos podem ser subdivididos em endotérmicos, que absorvem calor durante a decomposição, e exotérmicos, liberam calor ao se degradar [57].

Em geral, agentes endotérmicos liberam dióxido de carbono, sendo ele inerte, não inflamável, sem degradar o polímero. Por exercerem baixa pressão em um polímero fundido e terem menor taxa de decomposição produzem células menores e formam uma pele espessa [57].

Agentes exotérmicos, geralmente derivados de hidrazina, produzem nitrogênio e em menor quantidade monóxido de carbono e amônia. Em comparação aos endotérmicos possuem uma menor faixa de temperatura de composição, com expansão mais eficiente, gerando maior quantidade de gás por massa [58].

A azodicarbonamida (ADC) é um importante agente expensor químico exotérmico, possui maior rendimento e por esse motivo é o mais utilizado. É um pó de cor amarelo-alaranjado que se decompõem por volta de 205°C; sua temperatura pode ser reduzida com a adição de ativadores, como sais metálicos, ácidos orgânicos, ureia e álcool ou ainda com o tamanho da partícula. Partículas menores possuem maior área de superfície de contato acelerando o processo [57, 58, 59]

1.5 Espumas Expansivas

Espumas são materiais compostos por duas fases, onde o material gasoso se encontra disperso em outro material denso e contínuo, sendo ele de origem natural ou artificial. Quando provenientes de uma espumação química, o agente expensor se degrada formando moléculas livres de gás que são convertidas em bolhas, geralmente acarretada por mudanças abrupta do sistema, no qual não permite uma resposta suave do mesmo [60, 54, 61].

Além da matriz pode-se acrescentar cargas às espumas gerando outras fases sólidas sendo elas de enchimento fibroso ou outras, inorgânicas, originárias de vidro, cerâmica ou metal, ou polímeros de origem natural [62]. A temperatura de transição vítrea varia de acordo com a composição química, o grau de cristalinidade e reticulação, na qual estabelece se a espuma é flexível ou rígida [32].

Os materiais celulares espumados têm sua estrutura diretamente ligada as suas propriedades, estas serão descritas nesse capítulo.

1.5.1 Estrutura da Célula

Os polímeros expandidos são caracterizados por possuírem células em sua estrutura, as quais podem ser abertas ou fechadas, Figura 2. Células abertas permitem o ar passar livremente entre elas, Figura 2a, já as fechadas possuem faces conectadas cercando os poros formando uma fase descontínua, Figura 3b. Há ainda um terceiro tipo, Figura 2c: estruturas de células parcialmente abertas, as quais exibem um sistema intermediário [60, 54, 62].

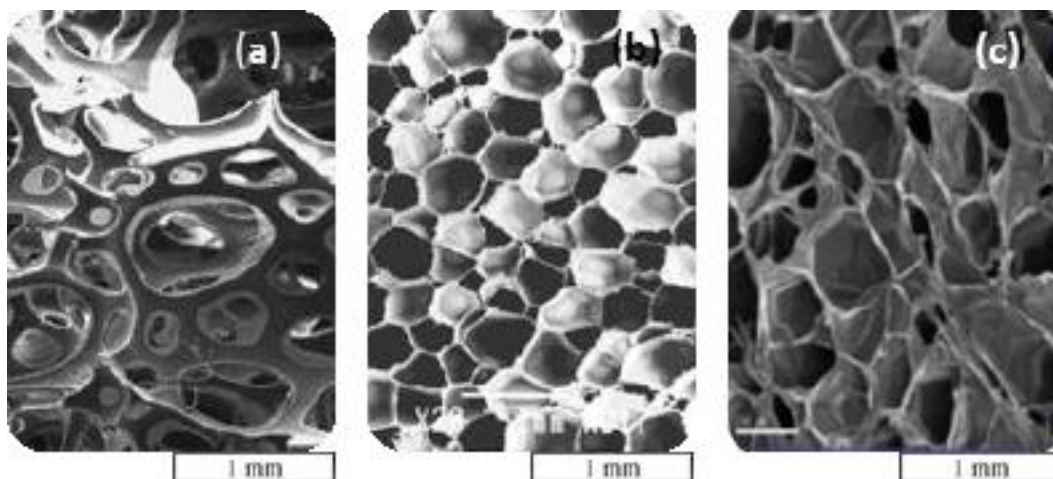


Figura 2. (a) Estrutura de células abertas, (b) Estrutura de células fechadas, (c) Estrutura de células mista. [Modificado de 49].

A organização física da célula determina as propriedades dos polímeros espumados. Nota-se que espumas de células ocluídas tem melhores resultados para o isolamento térmico e elétrico, enquanto poros abertos possuem um melhor desempenho para isolamento acústico, maior capacidade de absorção de água, umidade e permeabilidade ao gás e vapor [63].

A fase gasosa das células abertas é composta por ar, já em poros isolados podemos encontrar hidrogênio, dióxido de carbono ou líquidos voláteis, variando de acordo com o agente expensor usado. A fase gasosa de células fechadas constitui inicialmente por esses agentes que serão substituídos gradativamente por ar, pelo processo de difusão, essa composição primária pode afetar suas propriedades de condutividade de calor/ eletricidade entre outros [32⁶¹].

1.5.2 Distribuição do tamanho das células e tamanho das células

Outro fator que interfere diretamente nas propriedades é o diâmetro médio das células e sua distribuição pela matriz; diversos fatores são responsáveis por esses parâmetros como o tipo de matriz, o agente espumante e a adição de carga [60].

Quando as condições são mantidas (composição química, peso volumétrico, proximidade das células), observa-se, por exemplo, que a condutividade térmica aumenta quando o tamanho das células diminui. Esse comportamento é associado à espessura da parede e convecção na célula. Em geral o tamanho das células não afeta de maneira significativa as propriedades mecânicas, porém quando excedido uma dada proporção de expansão, a parede celular enfraquece reduzindo as propriedades mecânicas [54, 62].

Em poros com estruturas alongadas há uma variação maior do tamanho das células tendendo a ter características mecânicas inferiores aos que possuem células homogêneas.

1.5.3 Anisotropia

Durante o processo de formação das espumas há uma série de tensões mecânicas não uniformes através do volume, elas provocam um estiramento na direção da formação da espuma, ou seja, as bolhas se expandem ao longo das direções de tensão local mínima [62, 18].

Existem duas maneiras de ocorrer a anisotropia, no qual uma pode ser acrescida da outra: (1) onde depende a formação das células e o molde (2) e das propriedades da parede celular [64].

Esse comportamento, do alongamento da célula, é mais evidente no processo de espumação livre e em materiais com menores densidades. É notado que o alongamento da célula no crescimento livre é reduzido do fundo para as camadas superiores. No processo de espumação fechada além da anisotropia ser menor se comparado ao livre, o estiramento acontece somente adjacente às paredes do molde. A pressão é outro fator que interfere diretamente nesse aspecto, quanto maior a pressão, mais esférica tende a ser a célula [32, 62].

A anisotropia da célula (R) pode ser medida pela razão entre a maior dimensão celular e a menor. Essa medida gira em torno de 1, para espumas isotrópicas, a 10 ou mais para as anisotrópicas [45].

$$R = \frac{L}{l}$$

R = Grau de anisotropia; valor típico para espumas de polímeros: 1,3;

L =: Maior dimensão celular;

l = Menor dimensão celular.

1.6 Mecanismo de formação de poros

O mecanismo de formação de poros é dividido em: nucleação, crescimento, degeneração celular e estabilização. A nucleação é definida como o processo onde há uma fase instável, na qual a partir de uma pequena perturbação, forma outra fase. É a primeira etapa do mecanismo de formação de poros que se inicia com a decomposição de um agente espumante químico, por altas temperaturas, ou físico, por uma mudança brusca na pressão [65].

Durante o processo de formação de poros a célula em formação tem que ultrapassar uma determinada barreira energética, chegando a um raio mínimo para que o processo de nucleação ocorra; a medida que o poro atinge esse diâmetro ele tende a crescer espontaneamente, porém quando ela não consegue alcançar essa medida mínima a célula se desfaz e o gás é novamente disperso na matriz [65].

A nucleação é classificada de duas maneiras: homogênea e heterogênea. Na nucleação homogênea não há a presença de impurezas, como cargas de enchimento; na nucleação heterogênea a interface sólido e líquido tem uma barreira energética menor, o que faz com que seja um local preferencial para a formação de poros [66].

Após essa primeira etapa a matriz e a célula tendem a estabelecer um equilíbrio por meio de gradiente de pressão. Quando os poros assumem uma pressão superior à matriz e essa pressão é crítica o gás, ao invés de se difundir pelo polímero, inicia o processo de crescimento celular.

Na tentativa de diminuir a área superficial os poros tendem a mudar sua estrutura, assim ocorre à degeneração formando células maiores. Existem alguns mecanismos de degeneração, um deles é o engrossamento no qual há células de diferentes tamanhos próximas umas das outras e o gás passa das menores para as maiores. Outro tipo de degeneração é a coalescência, ocorrendo quando a resistência do polímero é baixa e as células crescem muito acarretando no rompimento das paredes celulares formando um único poro [32, 64].

Por fim a célula precisa ficar estável, essa última fase está ligada à viscosidade da matriz e determina o grau de expansão final do polímero. A estabilização pode ser regulada por dois métodos: estabilização química, controlada pelas ligações cruzadas, e físicas, por meio de resfriamento rápido [67].

CAPÍTULO 2 – MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Crepe claro brasileiro – RRIM 600

A borracha natural utilizada para produzir as espumas foi o tipo Crepe Claro Brasileiro - RRIM 600, com viscosidade de Mooney 98. Possui alta produção e, quando, em condições ambientais de pouca variabilidade, apresenta reprodutibilidade em larga escala, além de maior qualidade, pureza e homogeneidade que as demais borrachas brasileiras [47]. O material foi doado pela empresa DPL Indústria e Comercio de Borrachas e Artefatos – ME, situada na cidade de Poloni –SP.

2.2 Serragem de Eucalipto

A madeira coletada tem origem do resíduo do corte de madeira da empresa COMAVE LTDA, localizada em Presidente Prudente – SP. Para conseguir uma melhor interação da matriz com a carga a serragem passou por um micronizador MC 250 fabricado pela Metalúrgica Schilling Ltda, produzindo fibras de 5 a 10 µm de diâmetro em média. O material foi utilizado a temperatura ambiente, como coletado, sem necessidade de passar pela estufa ou outro tipo de secagem.

2.3 Reagentes

Os reagentes usados para a ativação e vulcanização de compósitos foram comercialmente obtidos e usados como comprados. O óxido de zinco foi fornecido pela Labsynth Produtos para Laboratórios. O ácido esteárico, o plastificante trietanolamina e o enxofre puro para vulcanização foram fornecidos pela Jand Indústria Química e Comércio de Produtos Químicos Ltda. Os dissulfuretos aceleradores de 2,2-dibenzotiazol (MBTS) e sulfeto de tetrametiltiuram (TMTM) foram fornecidos pela Shandong Shanxian Chemical Co. Ltd. O agente de expansão químico, azodicarbonamida poroso com tipologia AD, foi doado pela empresa Proquite chemical industry S / A.

2.4 Composição inicial

Inicialmente foram realizados ensaios preliminares com a formulação clássica de goma pura (Tabela 1).

Tabela 1. Formulação clássica de goma pura.

Reagentes	Formulação e Composição (phr ^a)			
	BN	BN/M ₂₀	BN/ M ₄₀	BN/ M ₆₀
Borracha Natural (BN)	100	100	100	100
Ácido Esteárico	2	2	2	2
Óxido de Zinco	5	5	5	5
Óleo parafínico	3,5	3,5	3,5	3,5
Madeira	0	20	40	60
Azodicarbonamida (ADC)	10	10	10	10
MBTS ^b	0,8	0,8	0,8	0,8
TMTM ^c	1,2	1,2	1,2	1,2
Enxofre	2,5	2,5	2,5	2,5

^a phr: parts per hundred of rubber. ^b MBTS: dissulfeto de dibenzotiazol. ^c TMTM: monossulfeto de tetrametil tiuram.

Durante os testes práticos foi observado a degradação dos compósitos; por essa razão, por meio de teste e tentativa, houve uma adaptação da fórmula, reduzindo a quantidade de aceleradores e enxofre.

2.5 Método de Preparação

A metodologia de preparação dos biocompósitos foi baseada na norma ASTM D 3182 [68]. Inicialmente o crepe claro brasileiro foi introduzido na câmara aberta (Makintec, modelo 379) com razão de fricção de 1,0:1,25, nas proporções mostradas na Tabela 2. A preparação dos compósitos é realizada em duas etapas. Primeiramente, o óxido de zinco e o ácido esteárico foram incorporados ao NR até a completa homogeneização e permaneceram estáveis por 24 h, a fim de permitir a formação de estearato de zinco e facilitar a ação de aceleradores e enxofre no processo de cura. Na segunda etapa, o óleo parafínico foi incorporado para melhorar a dispersão da madeira, seguido da adição do resíduo de madeira, os aceleradores MBTS e TMTM, finalmente adicionar a azodicarbonamida (ADC) como agente de expansão e enxofre (reticulador).

A massa foi pesada e prensada a frio em uma forma de 0,5 cm, em seguida o

compósito foi colocado em uma forma de 1,5 cm de espessura vulcanizados e expandidos através do processo de transferência de calor em uma prensa hidráulica aquecida eletricamente (Mastermac-Modelo Vulcan 400 / 20-1, com pressão máxima de 210 kgf / cm²) para moldar em espuma de borracha microcelular. Este processo envolveu uma cura simultânea e formação de espuma a 150 ° C durante 20 minutos. As amostras foram cortadas em cilindros de 3 cm de diâmetro.

Para fins comparativos produziu-se amostras com as mesmas proporções de reagentes e cargas sem azodicarbonamida como ilustrado na Tabela 3. As amostras foram vulcanizadas na mesma temperatura e tempo.

Os compósitos foram identificados de acordo com a quantidade de madeira, BN para a borracha natural sem carga, BN/M₂₀ para o biocompósito com 20 phr de resíduo e progressivamente. Aqueles sem a adição de ADC são diferenciados pela letra "S".

Tabela 2. Formulação dos compósitos espumados

Materiais	Formulação e Composição (phr ^a)			
	BN	BN/M ₂₀	BN/ M ₄₀	BN/ M ₆₀
Borracha Natural (BN)	100	100	100	100
Ácido Esteárico	2	2	2	2
Óxido de Zinco	5	5	5	5
Óleo parafínico	3,5	3,5	3,5	3,5
Madeira	0	20	40	60
Azodicarbonamida (ADC)	10	10	10	10
MBTS ^b	0,3	0,3	0,3	0,3
TMTM ^c	0,8	0,8	0,8	0,8
Enxofre	1,75	1,75	1,75	1,75

^a phr: parts per hundred of rubber. ^b MBTS: dissulfeto de dibenzotiazol. ^c TMTM: monossulfeto de tetrametil tiuram.

Tabela 3. Formulação dos compósitos sólidos

Materiais	Formulação e Composição (phr ^a)			
	BNS	BNS/M ₂₀	BNS/M ₄₀	BNS/M ₆₀

Borracha Natural (BN)	100	100	100	100
Ácido Esteárico	2	2	2	2
Óxido de Zinco	5	5	5	5
Óleo parafínico	3,5	3,5	3,5	3,5
Madeira	0	20	40	60
Azodicarbonamida	0	0	0	0
MBTS ^b	0,3	0,3	0,3	0,3
TMTM ^c	0,8	0,8	0,8	0,8
Enxofre	1,75	1,75	1,75	1,75

^a phr: parts per hundred of rubber. ^b MBTS: dissulfeto de dibenzotiazol. ^c TMTM: monossulfeto de tetrametil tiuram.

A espuma BN é produzida para fins comparativos e verificação do efeito que a carga tem sobre o biocompósito. Como observado a borracha natural adquiri cor de acordo com a incorporação dos aditivos, a opacidade da BN é justificada pelo ácido esteárico e zinco, já as com serragem obtém cor similar a da madeira conforme aumentada a quantidade de resíduo incorporado (Figura 3).

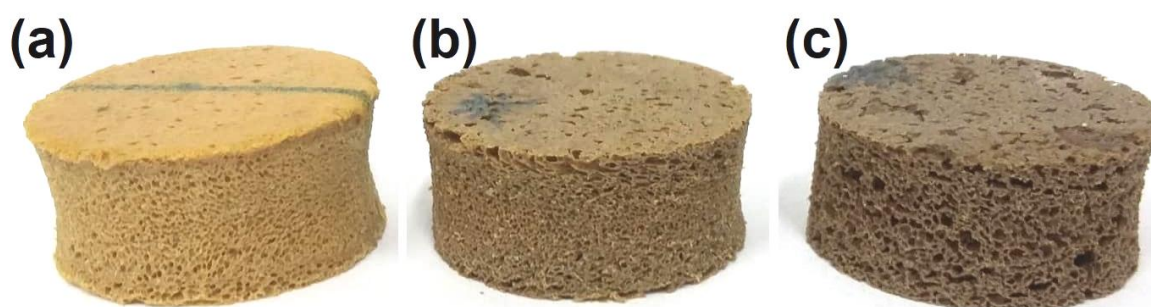


Figura 3. Compósitos expandidos (a) BN, (b) BN/M20 e (c) BN/M40.

2.6 Ensaios de Caracterização.

2.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens foram obtidas no laboratório da Faculdade de Valladolid em Valladolid - Espanha, em parceria com o professor Miguel Ángel Rodríguez Pérez, utilizando um equipamento da marca Jeol– Modelo Jsm 820. O corte foi feito paralelo ao crescimento da espuma e recoberta com ouro pela técnica de *sputtering*.

A técnica energia dispersiva de raios X (EDX) foi realizada no laboratório

multi-usuário na Faculdade de ciência e tecnologia - Campus da Unesp Presidente Prudente/ SP, utilizando o aparelho Carls Zeiss – Mod. LS15. Foi analisada a morfologia das fibras e sua composição no detector de elétrons.

2.6.2 Densidade Relativa

O cálculo da densidade real da espuma foi realizado segundo a norma ASTM D 1622-08 [69], o processo consistiu em determinar a densidade aparente, referente a espuma (após o processo de vulcanização), Figura 4, e a densidade do polímero (antes de submeter a cura). De acordo com a equação:

$$\rho_r = \frac{\rho_{espuma}}{\rho_{polímero}}$$

ρ_r = densidade relativa

ρ_{espuma} = densidade da espuma

$\rho_{polímero}$ = densidade do polímero (900 à 1200 Kg/m³)

Pode-se definir que um aumento no tamanho do poro diminui a densidade, e consequentemente reduz a resistência das paredes e arestas, ou seja, há uma diminuição na resistência mecânica da espuma.

As medidas para determinar os volumes foram feitas com um paquímetro, pelo método geométrico, e massa medida em uma balança eletrônica com precisão de 0,0001g

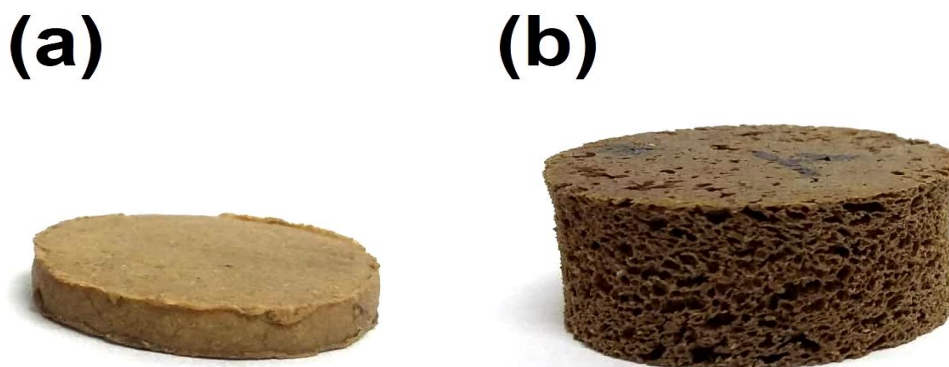


Figura 4. NR/M40 (a) antes da vulcanização, (b) após a vulcanização.

2.6.3 Tamanho da célula e distribuição do tamanho das células

O tamanho dos poros foi calculado a partir de sua estrutura utilizando micrografias (mod JSM 820, Joel). As imagens foram analisadas com o auxílio do *software imageJ*.

2.6.4 Densidade Celular

A partir da densidade relativa obteve-se o valor da porosidade. O número de células por centímetro cúbico de material espumado e a área foram calculados utilizando as imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura (mod JSM 820, Joel) na Universidade de Valladolid. Densidade celular trata-se da determinação do número de células pela área da amostra sólida. O cálculo foi realizado de acordo com a teoria de Kumar [70] utilizando o *software ImageJ*.

$$N_o = \frac{N_v}{1 - V_f}$$

N_o = número de células por centímetro cúbico do material sólido

N_v = número de células por centímetro cúbico do material espumado

V_f = fração de volume de vazios (porosidade)

$$N_v = \left[\frac{(nM^2)}{A} \right]^{3/2}$$

n = número de células

M = fator de ampliação da micrografia

A = área (cm²)

$$V_f = 1 - \frac{\rho_f}{\rho_s}$$

$\frac{\rho_f}{\rho_s}$ = densidade relativa

2.6.5 Conteúdo de células abertas

Para determinar a quantidade de células abertas do compósito e sua morfologia real utilizou-se o picnômetro de gás (mod AccuPyc II 1340 *Micromeritics*), seguindo a ASTM D2856-94 [71], aplicando a equação:

$$OC = 100 \times \frac{V_g - V_p}{V_g(1 - \rho_r)}$$

Onde V_g representa o volume geométrico, V_p o volume medido pelo picnômetro de gás e ρ_r a densidade relativa.

2.7 Componentes estruturais

2.7.1 Fluorescência de Raio X

A fluorescência de raio X do resíduo de madeira micronizado foi realizada pela empresa Dairix, localizada em Sumarezinho/São Paulo por meio da fluorescência portátil XL5, calibrada com minérios e minerais. Por se tratar de um resíduo de serralheria exposto ao meio, a análise tem o objetivo verificar materiais inorgânicos.

2.7.2 Espectrômetro de absorção no infravermelho com transformada de fourier (FT-IR) no modo ATR

A análise das espumas e dos compósitos sólidos foram realizadas num espectrômetro da marca Bruker, modelo Vetor 22, com número de onda no intervalo de 600 – 4000 cm^{-1} , utilizando 32 *scans* com 4 cm^{-1} de resolução espectral.

2.8 Análise Térmica

2.8.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A análise por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC mod 209 da Netzsch) foi realizada com razão de aquecimento de 10°C/min, em uma atmosfera de N_2 com fluxo de 15 mL/min, num intervalo de temperatura entre -100°C a 500°C. As amostras tinham massa de aproximadamente 6 mg.

2.8.2 Termogravimetria (TG)

Termogravimetria foi feita no equipamento SDT Q600 V20.9 Build 20 com ar, pertencente ao Laboratório de Materiais Cerâmicos (LaMac) do Departamento de Física da FCT/UNESP em Presidente Prudente com razão de aquecimento de 10 °C/min, na faixa de temperatura de ambiente até 500°C, pelo fato da degradação típica da cadeia polimérica estabilizar em torno de 450 °C.

2.9 Ensaio de compressão

Foram realizados ensaios de compressão pelo teste Universal (Mód 5.500R6025 – INSTRON) em amostras de espuma cilíndrica de 1,5 cm de altura por 3 cm de diâmetro baseado na norma ASTM D 1621. A deformação limite adotada foi 75% a velocidade constante de 6 mm/min [72]. O módulo de compressão foi avaliado pela equação abaixo [73].

$$E = \frac{F}{A\varepsilon}$$

Onde E é o módulo de compressão, F a *força aplicada*, A a área e ε a deformação.

2.10 Método da fonte plana Transiente (TPS)

A condutividade térmica dos compósitos foram baseados pela ISO/DIS 22007-2.2 [74⁷²] pelo método da fonte plana transiente, disco quente, do modelo HDMD com um sensor de 2 mm de raio, aplicando uma potência de 10 mW com uma resistência de 6,7142 Ω

2.11 Método do tubo de impedância

A absorção sonora foi determinada utilizando um tubo de impedância (modelo UA-1630, Bruel e Kjaer). O teste foi realizado de acordo com o procedimento padrão detalhado em ASTM E 1050-10 [75]. O coeficiente de absorção sonora foi calculado na faixa de frequência de 0-6000 Hz.

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterização da espuma

3.1.1 Estrutura Celular

A Figura 5 mostra as imagens de MEV das espumas que ilustram a estrutura das amostras.

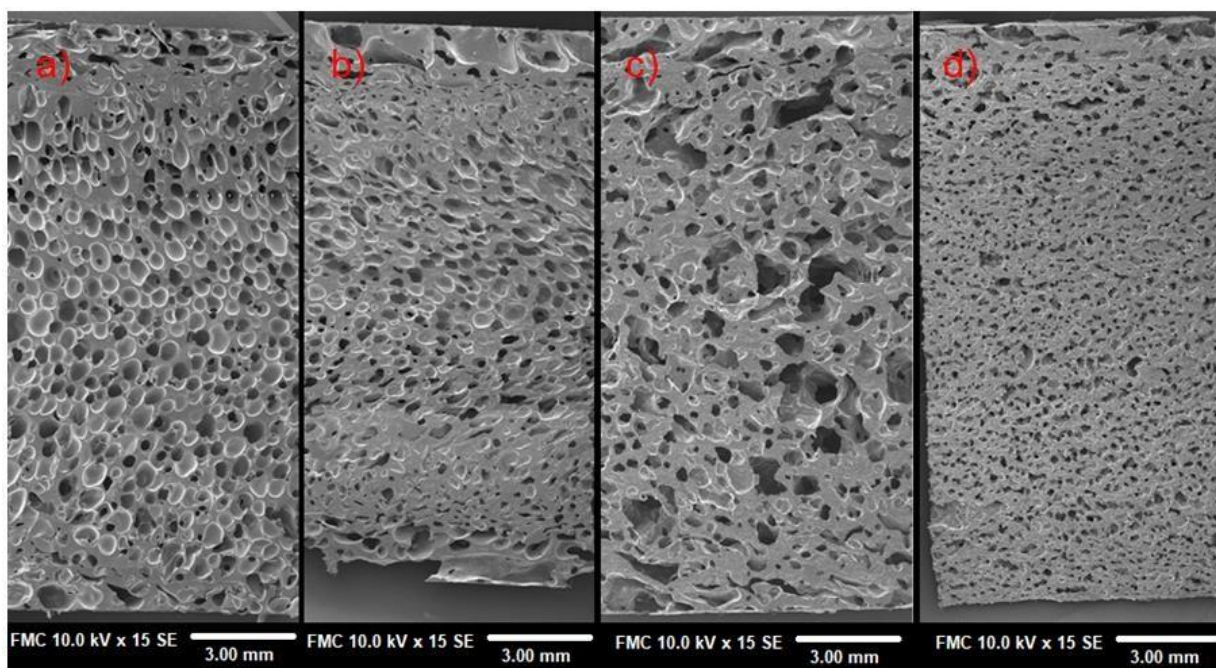


Figura 5. Estrutura das espumas (a) BN, (b) BN/M20, (c) BN/M40 e (d) BN/M60.

Três regiões distintas são observadas na morfologia das espumas BN e BN/M₂₀ (Figura 6): a camada da pele (1), a região de transição (2) e a região do núcleo (3). A solidificação é iniciada pela camada de pele, apresentando uma estrutura sólida. As regiões de transição e central são caracterizadas por células, mas com diferentes morfologias celulares. A região de transição sofre a maior influência da temperatura, consequentemente, o crescimento das células foi dificultado, resultando na formação de células menores e deformadas, enquanto a região central tem células esféricas relativamente uniformes. Ameli *et al.* e Jahani *et al.* observaram camadas semelhantes produzindo espumas moldadas por injeção [76, 77, 78].

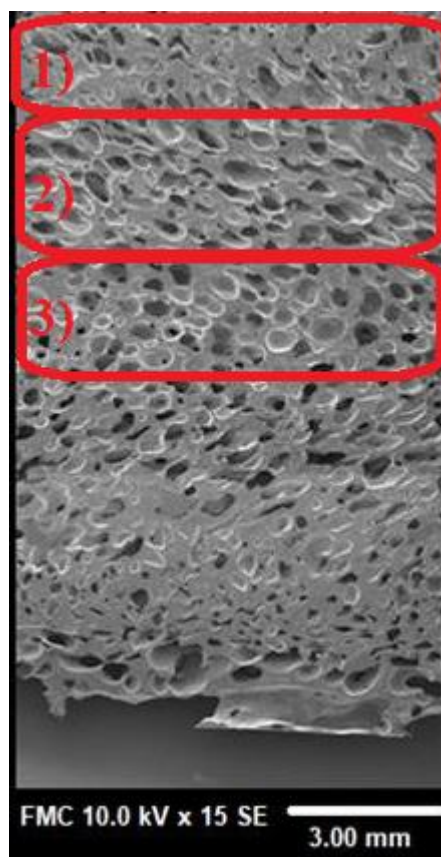


Figura 6. Estrutura celular da espuma BN/M20: (1) pele, (2) região de transição e (3) região central.

As amostras BR/M₄₀ e BR/M₆₀ sofreram maior interferência de temperatura. A condutividade térmica do resíduo de eucalipto é maior que a da borracha natural, levando ao aumento da taxa de aquecimento. Por esse motivo, esses compostos apresentam apenas a pele e as regiões de transição.

3.1.2 Tamanho da célula e distribuição do tamanho das células

As distribuições de tamanho celular são apresentadas na Figura 7. À medida que a quantidade de carga na matriz polimérica aumenta, o tamanho do poro diminui, com uma redução de 0,4 mm de diâmetro. Esse comportamento é relatado por Gil *et al.* justificado pelo aumento da rigidez da espuma, dificultando a expansão [79].

A amostra BN/M₄₀ apresenta maior quantidade de células de até 0,2 mm de diâmetro, porém um pequeno número de poros são maiores que 1 mm, o que pode ser justificado pelo efeito de degeneração, que na tentativa de reduzir a área superficial os poros tendem a alterar sua estrutura, formando células maiores. Bernardo *et al.* relata este efeito em espumas de polietileno de alta densidade [80].

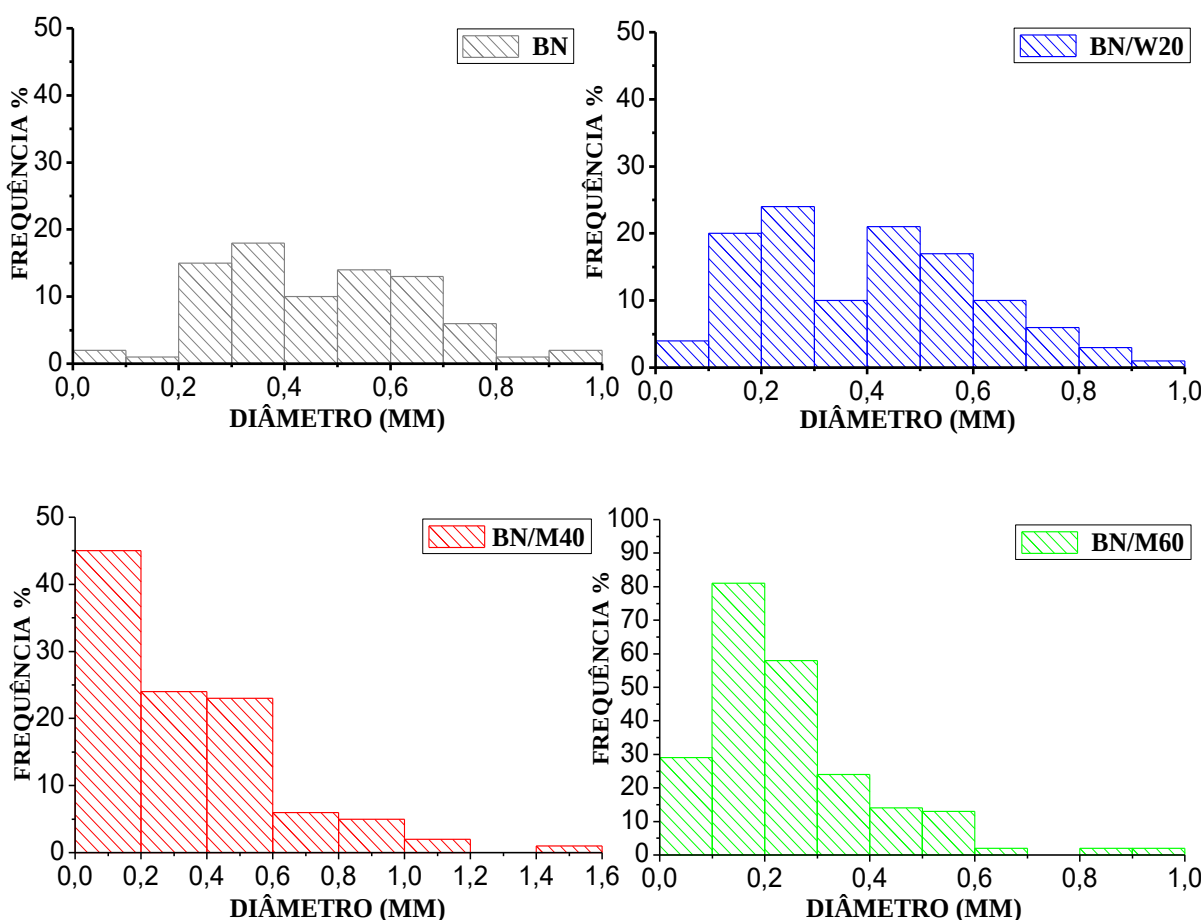


Figura 7. Histogramas: BN, BN/M20, BN/M40 e BN/M60.

O diâmetro das células depende da matriz, do tipo de agente expensor, do método de produção das espumas, cargas utilizadas e a densidade relativa. Salmazo *et al* obteve células com tamanho médio de 3,9 μm utilizando 5 phr de ADC e borracha natural [81], Najib *et al* desenvolveu uma espuma de borracha natural com diâmetro de até 2,3 mm com bicarbonato de sódio [37]. O presente trabalho apresenta células milimétricas assim como Tomyangkul, por possuírem matriz de borracha natural com carga de fibra natural [82].

3.1.3 Densidade relativa e Densidade celular

Como consequência da redução do tamanho dos poros, a densidade real e o número de células por cm^3 de material sólido são alterados, como mostrado na Tabela 4. Nota-se que a densidade relativa é diretamente proporcional à quantidade de resíduo de madeira. A densidade celular muda de 20.090.369 (BN) para 50.649.744 (BN/M₆₀), atribuída à maior resistência à força pela incorporação de resíduos que bloqueiam o processo de expansão, gerando números/tamanhos

menores de células [79].

Como consequência do processo de degeneração explicado acima, o BN/M₄₀ possui densidade relativa próxima à BN (450 Kg/m³), justificada pela combinação de células menores e maior porção de vazios (por unidade de volume).

Tabela 4. Densidade relativa e densidade celular.

Compósito	ρ_f/ρ_s (Kg/m³)	No (Cell/cm³)
BN	460	20.090,369
BN/M ₂₀	530	30.223,781
BN/M ₄₀	450	29.750,139
BN/M ₆₀	830	50.649,744

3.1.4 Medida de células abertas

Nas imagens de MEV, Figura 8, é possível visualizar orifícios nas paredes celulares, sugerindo uma estrutura interligada entre as células, confirmada pela análise de conteúdo de células abertas, Tabela 5, ao qual todas as amostras carregadas com resíduo de madeira obtiveram mais de 90%.

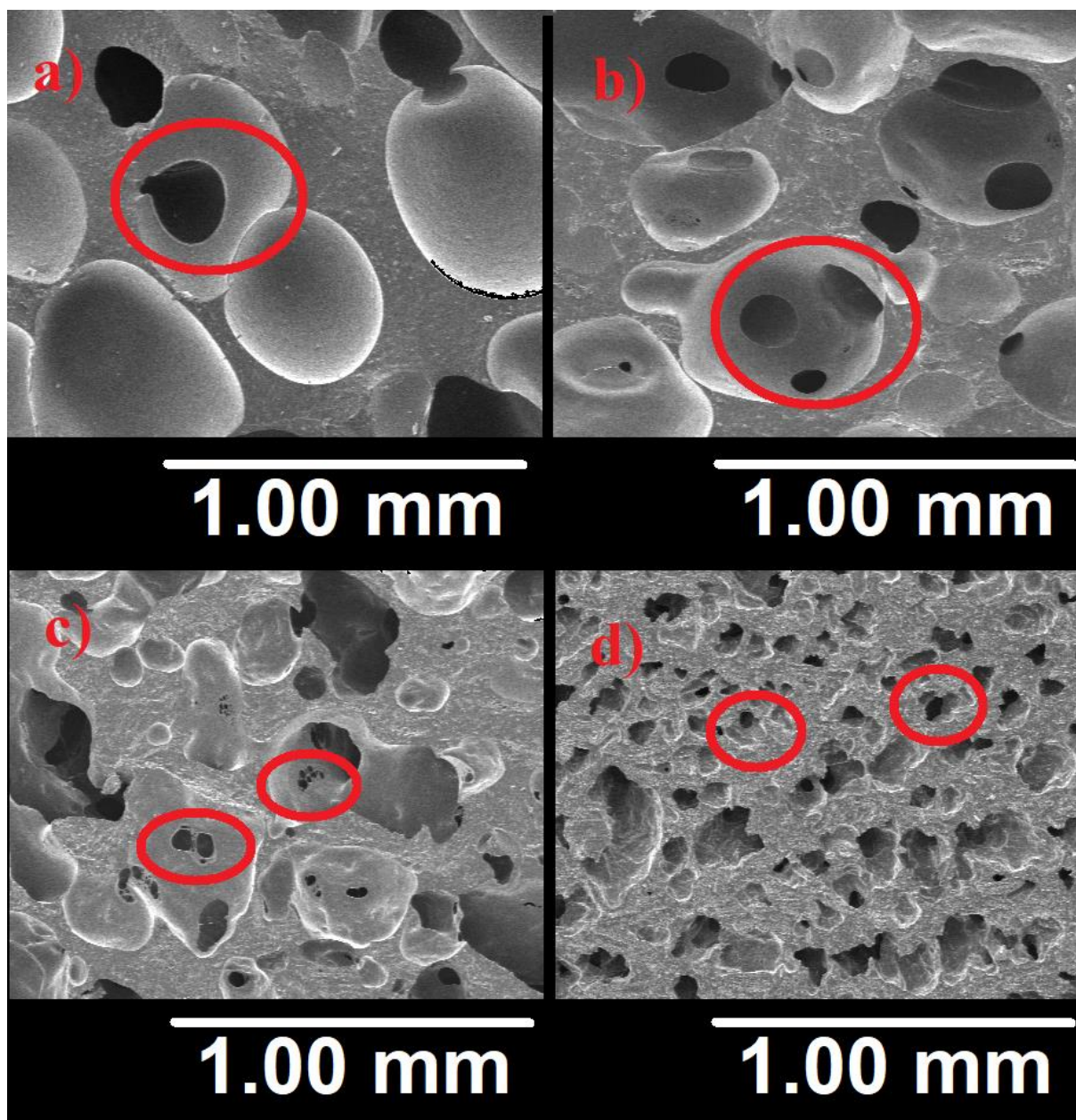


Figura 8. Imagens dos orifícios nas paredes celulares a) BN, b) BN/M₂₀, c) BN/M₄₀, d) BN/M₆₀.

Tabela 5. Medida de células abertas.

Compósito	OC (%)	Desvio
BN	84,60	3,093
BN/M ₂₀	99,10	0,568
BN/M ₄₀	101,00	0,071
BN/M ₆₀	97,17	1,797

3.2 Componentes estruturais

3.2.1 Fluorescência de Raio X

A Tabela 6 ilustra a composição inorgânica do resíduo de eucalipto. Em maior quantidade, não chegando a 2%, se observa a sílica.

Tabela 6. Fluorescência de raio X da madeira.

Elemento	Massa (%)
Ca	0,7080
Cl	0,1428
Fe	0,2804
Ni	0,1736
S	0,1226
K	0,2478
Si	1,9830
Outros	0,0856

3.2.2 Energia dispersiva de raios X (EDX)

A análise de EDX confirma a composição do resíduo de madeira, se tratando de um composto orgânico com uma proporção mínima inorgânica, como mostra a Tabela 7. Na Figura 9 as imagens de MEV do resíduo de madeira são apresentadas, nota-se que a fibra apresenta sulcos os quais aumentam a superfície de contato permitindo melhor adesão a matriz polimérica [32].

Tabela 7. Energia dispersiva de raios X do resíduo.

Elemento	Massa (%)
C	68,69
O	31,16

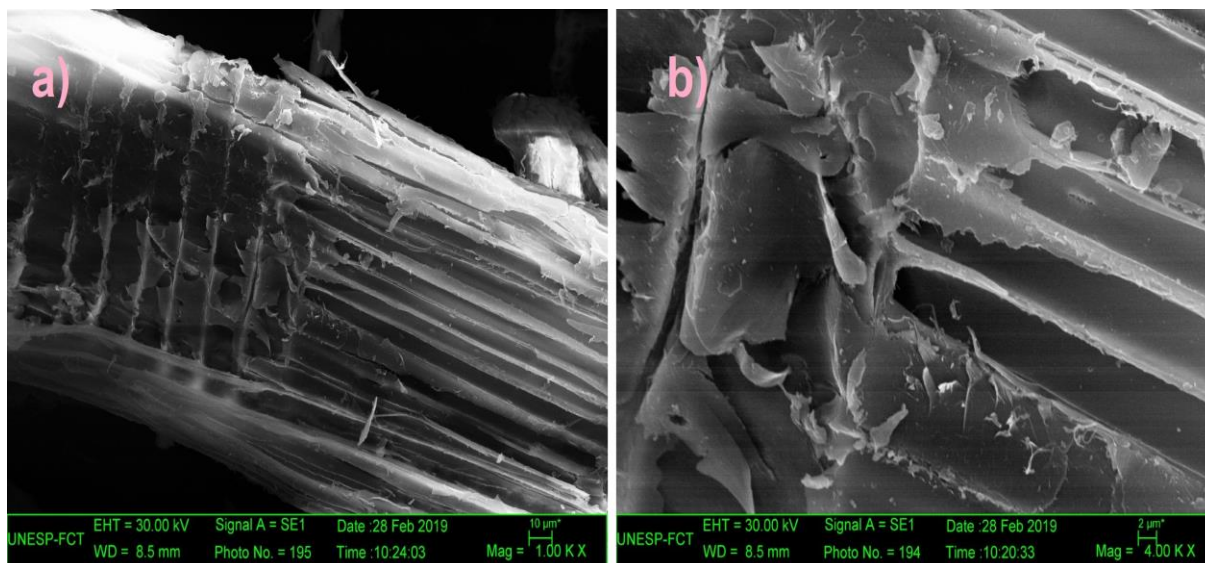


Figura 9. Imagens da fibra de madeira (a) 1 KX, (b) 4 KX.

No espectro de EDX verifica-se presença do elemento ouro (Figura 10), que é justificada pelo recobrimento da amostra durante o processo de preparo da mesma.

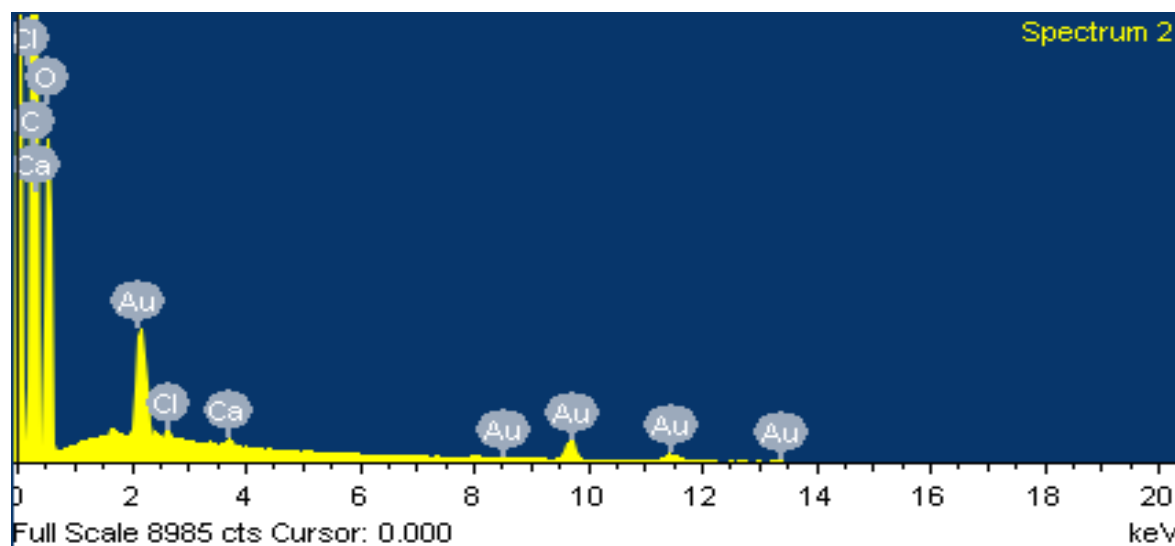


Figura 10. Espectro da madeira por energia dispersiva de raios X.

3.2.3 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de fourier (FT-IR) no modo ATR

Para complementar a caracterização dos compósitos foi realizada a técnica FT-IR. Na Figura 11 tem-se os espectros do agente expansor azodicarbonamida e do resíduo de madeira a fim de comparar com os perfis de absorção dos compósitos.

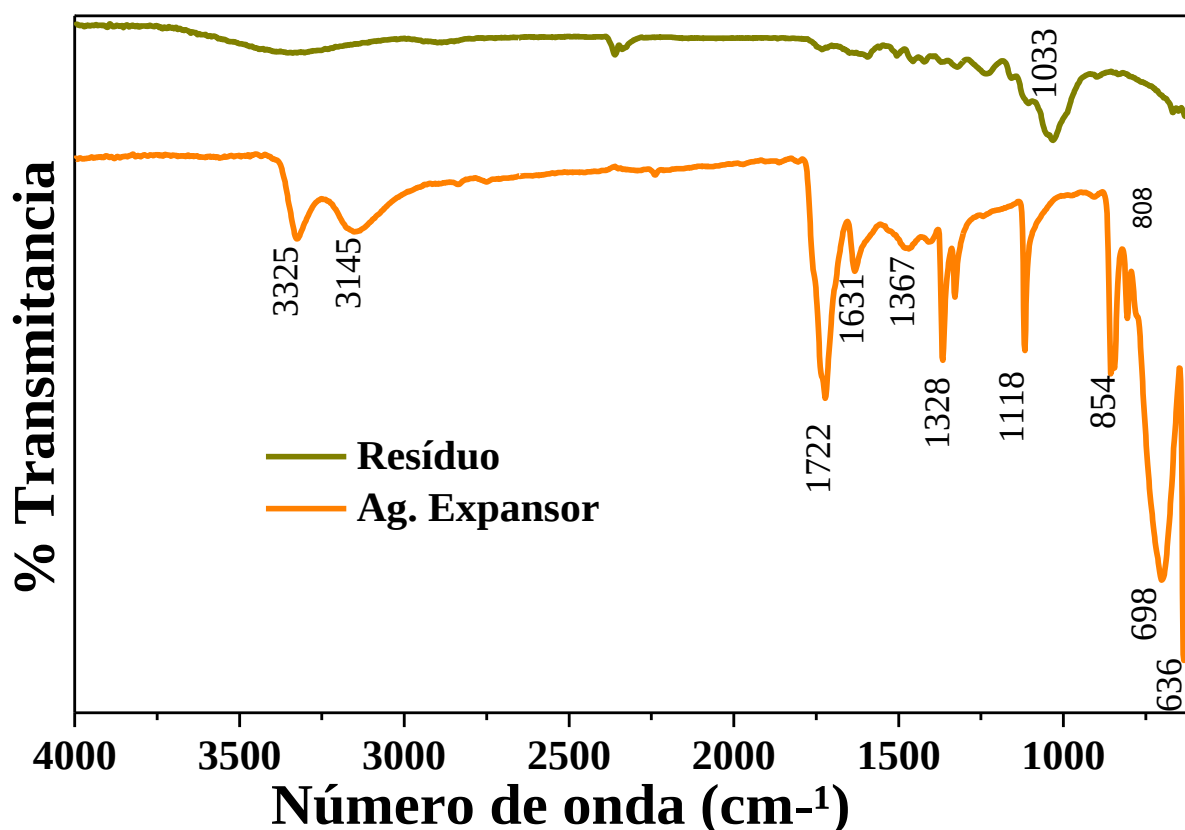


Figura 11. Espectros de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) no modo ATR do resíduo de madeira e da azodicarbonamida.

Os picos acima de 3000 cm^{-1} são atribuídos a estiramentos de N-H. Já as bandas observadas em 1722 e 1631 cm^{-1} correspondem ao estiramento C=O das cetonas conjugadas. Em 1367 cm^{-1} refere-se estiramento de N=N. Em 1118 cm^{-1} observa-se grupos funcionais de C=O=C e C=OH. Por fim, os quatro últimos picos, 854 , 808 , 98 e 636 cm^{-1} são relativos a C-H e NH aminas alifáticas [83].

O resíduo de madeira apresenta um pico em 1033 cm^{-1} relativo à deformação axial da ligação C-CH₂, referente a lignina [84].

A Figura 12 tem-se espectro de absorção de infravermelho dos compósitos espumados BN e BN/M₆₀, e dos sólidos BNS e BNS/M₆₀.

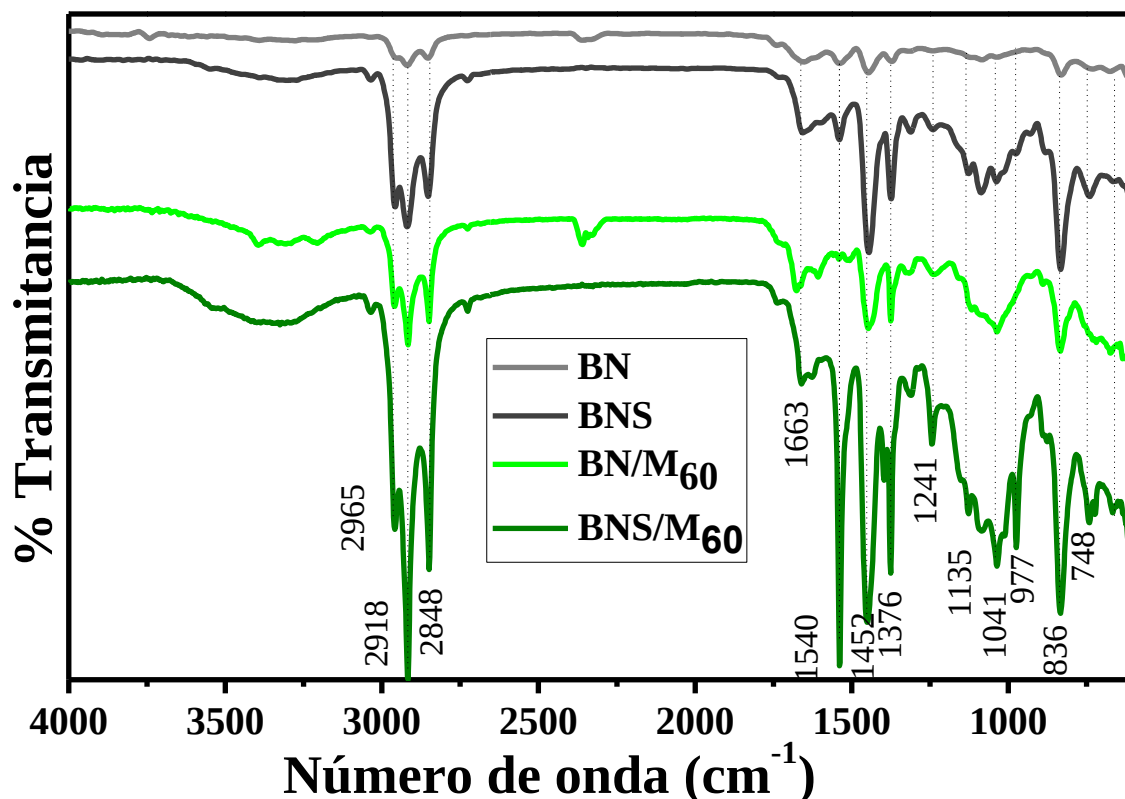


Figura 12. Espectros de absorção no infravermelho com transformada de fourier (FT-IR) no modo ATR dos compósitos expandidos BN e BN/M₆₀ e sólidos BNS e BNS/M₆₀.

O pico 2965 cm^{-1} é referente ao estiramento da ligação C-H do carbono olefínico, a bandas 2918 cm^{-1} e 2848 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico do grupo metila. Os picos 1663 cm^{-1} e 1540 cm^{-1} condizem com estiramento da ligação C=C. Em 1452 cm^{-1} e 1376 cm^{-1} ocorre a deformação do CH₂ e deformação simétrica do grupo metila, já as bandas 1241 , 1135 e 1041 cm^{-1} são atribuídas à deformação angular fora do plano e fora de fase do grupo metilênico, deformação axial da ligação C-CH₂ no plano, respectivamente. De 836 cm^{-1} a 661 cm^{-1} são referentes a compostos aromáticos C-H e NH aminas alifáticas [85].

Nota-se que o acréscimo da carga e agente expensor no compósito gera apenas interações físicas, mantendo as propriedades da borracha.

3.3 Análise Térmica

3.3.1 Termogravimetria (TG)

Esse método foi realizado para observar a perda de massa do agente expensor e da carga de eucalipto. Conforme mostra a Figura 13 a decomposição do agente expensor inicia-se a 175 °C , com maior intensidade em 221 °C pela saída de

N₂. Em um segundo estágio da degradação é atribuída a perda de NH₃. Por fim tem-se quebra de ligações de C=O com saída de CO.

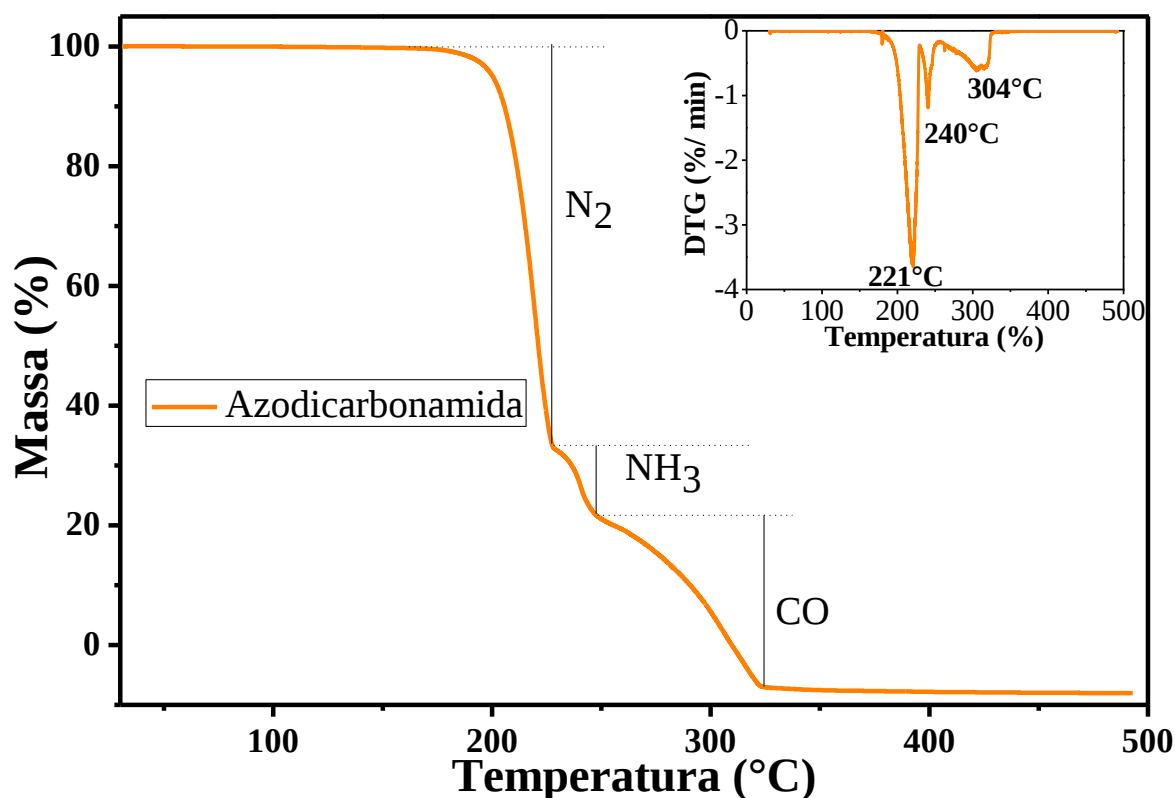


Figura 13. Curva termogravimétrica do Azodicarbonamida.

O azodicarbonamida gera células a partir de sua degradação e liberação dos gases, assim o percentual de massa perdido é relacionado ao rendimento dos gases. O maior percentual é apresentado pela liberação de N₂, correspondendo ao maior responsável pela expansão. Ativadores podem aumentar o rendimento do gás, Fishwick e Wright estudaram um mecanismo de hidrólise catalítica de uma amida da ADC liberando NH₃ e no final uma descarboxilação produziu CO₂ e N₂ [86].

O início da decomposição da azodicarbonamida é 175°C, porém a prensagem é feita a 150°C. Devido ao uso do óxido de zinco na composição a degradação do agente expensor é antecipada, permitindo realizar espumação do polímero durante o processo de cura. Diversos autores estudam a influencia de sais e óxidos na decomposição de agentes expansores. Lally e Alter provaram que a temperatura de decomposição da ADC poderia ser diminuída usando alguns sais de chumbo e estanho [87]. Fishwick e Wright analisaram o efeito de sílica, sal de chumbo e sal de estanho, usando HDPE e PVC como matriz polimérica [86]. Marshall estudou o

efeito de ativadores e inibidores em formulações de plastisol usando um ativador, a temperatura de decomposição do ADC, a taxa foi tão baixa quanto 150°C [88].

Na Figura 14, por sua vez, tem-se a curva termogravimétrica do resíduo de madeira. Inicialmente por volta de 100°C a madeira perde somente água, 8,48% de massa total, entre 100 °C a 200 °C denomina-se zona de estabilidade térmica. Em torno de 450 °C o processo estabiliza obtendo uma massa residual de 8,89%.

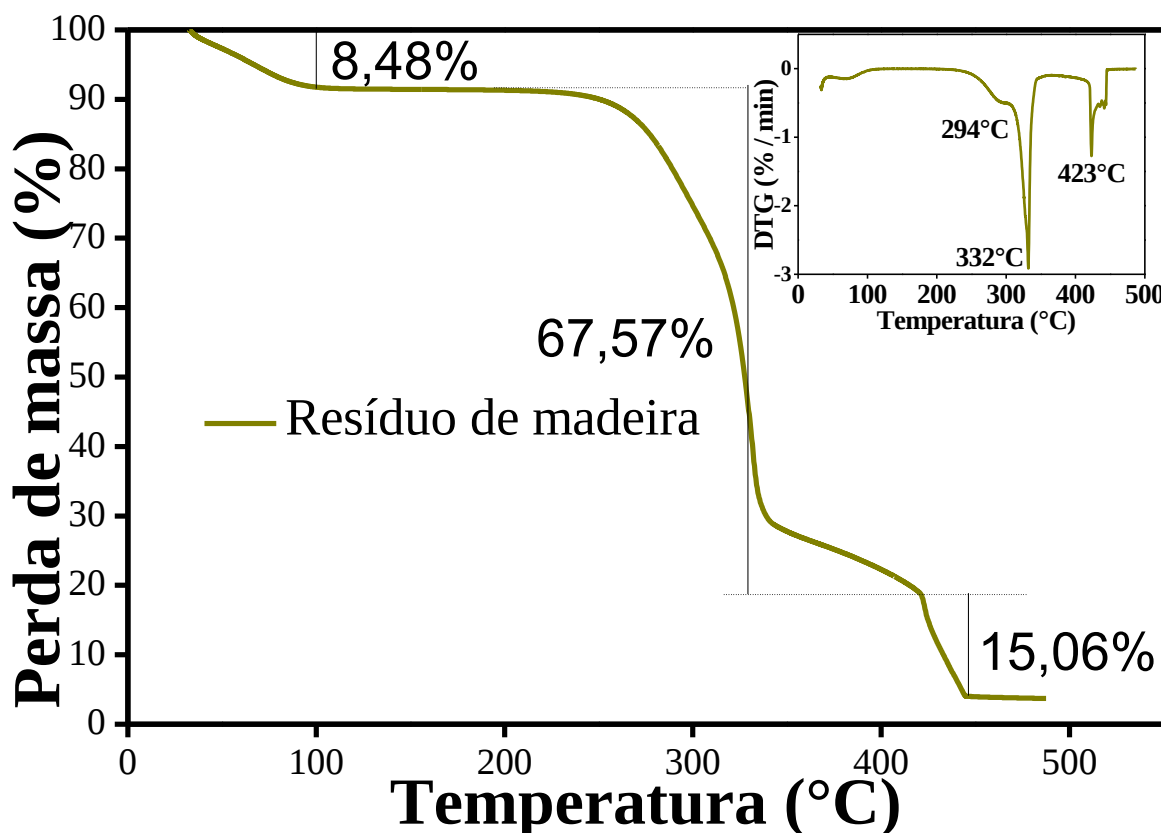


Figura 14. Curva termogravimétrica do resíduo de madeira.

O pico principal da madeira a 332°C é referente à decomposição da celulose, enquanto o ombro a cerca de 294°C representa a decomposição da hemicelulose. A decomposição da lignina ocorre em um intervalo de temperatura amplo, a lignina produz alto rendimento de carbono. Oudia *et al.* relataram o mesmo comportamento [89]. A madeira de eucalipto produz um alto pico de metano em 423°C, o que pode ser atribuído à clivagem dos grupos metila da lignina [90].

A termogravimetria dos compósitos expandidos, com e sem carga, é apresentada na Figura 15. A degradação tem um comportamento típico da borracha vulcanizada, com perda de massa entre 240°C a 450°C [91].

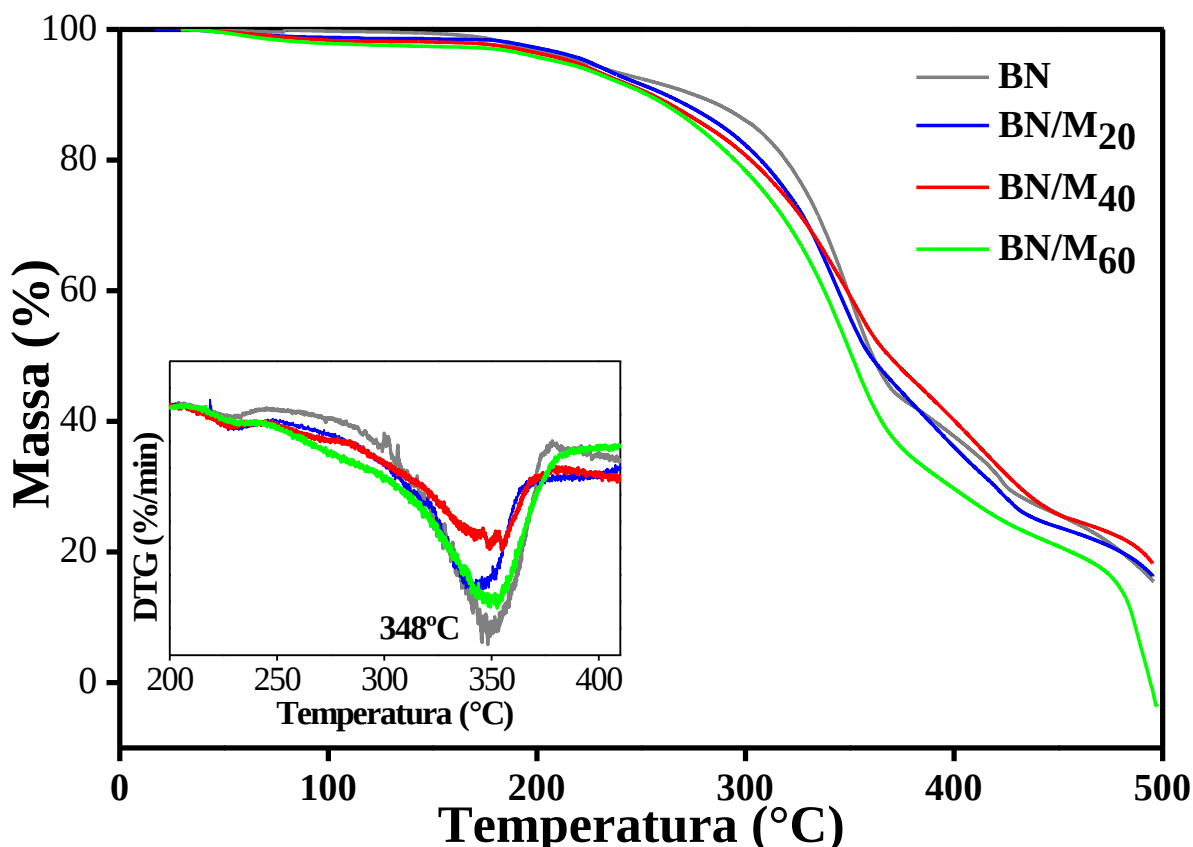


Figura 15. Curva termogravimétrica dos compósitos expandidos.

3.3.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A Figura 16 mostra a calorimetria exploratória diferencial do agente expensor azodicarbonamida, um pico exotérmico e dois endotérmicos indicando que a degradação térmica completa ocorre em diferentes etapas. O primeiro pico exotérmico a 209°C é associado a decomposição primária do ADC ($\text{H}_4\text{N}_4\text{C}_2\text{O}_2$), produzindo sólidos e gases; em seguida a 237°C e 307 °C a reações endotérmicas são referentes a degradação dos sólidos originários da primeira reação ($\text{H}_3\text{N}_3\text{C}_2\text{O}_2$ e $\text{H}_6\text{N}_4\text{C}_2\text{O}_2$). O primeiro e segundo picos indicam que competitividade das reações, Labarta *et al.* estudaram a ADC relatando esses fenômenos [92].

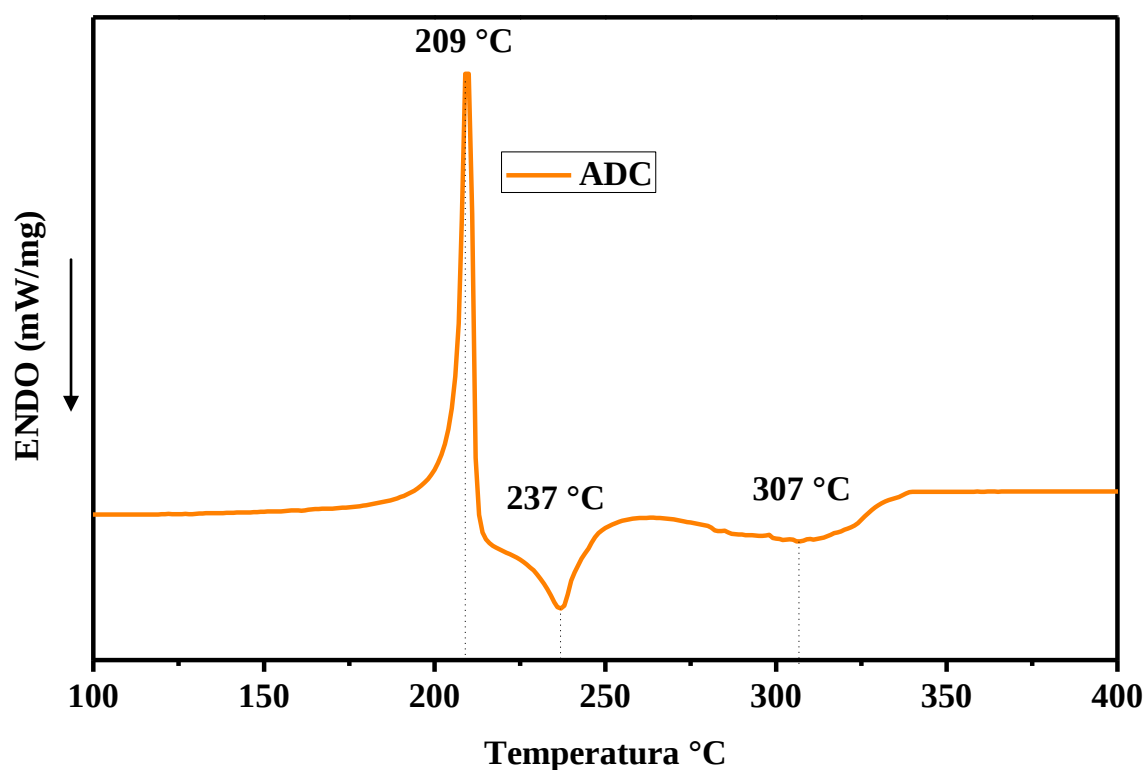


Figura 16. Calorimetria exploratória diferencial da azodicarbonamida.

A Figura 17 a seguir mostra a análise dos compósitos espumados. O pico em -60 °C trata-se da transição vítrea (T_g) da borracha natural. A adição de carga ou agente expensor não provocam deslocamento na temperatura de transição vítrea, indicando uma interação física [85]. Em 93°C o pico exotérmico refere-se a perda de água da borracha e da madeira, pode-se observar que a medida que aumenta a proporção de madeira o pico cresce.

Os picos em 205°C e 254°C são causados pelo agente expensor, a reação exotérmica devido à degradação primária, seguindo da decomposição secundária. Em 372°C observa-se um pico exotérmico devido a degradação da cadeia polimérica [85].

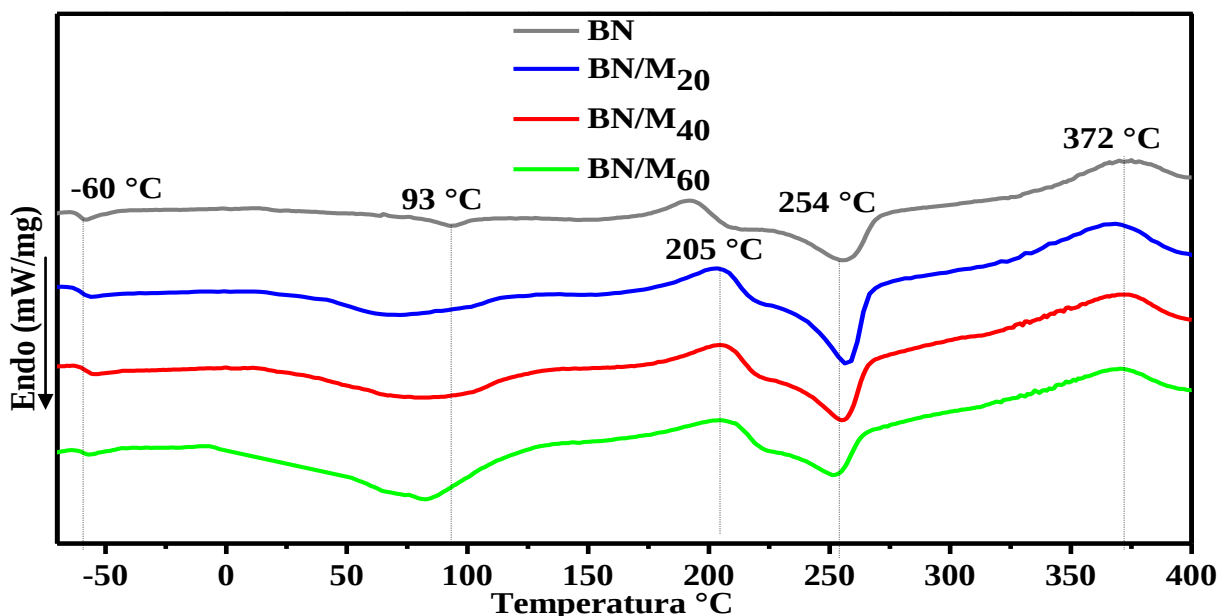


Figura 17. Calorimetria exploratória diferencial dos compósitos espumados.

A Figura 18 são análises dos compósitos sem agente expensor, nota-se o mesmo comportamento das amostras com agente expensor, transição vítrea próxima a -60°C, e dois picos endotérmicos a 94°C e 373°C (com uma pequena variação de temperatura) referente a perda de água e degradação das cadeias poliméricas, indicando quem o agente expensor não interfere na estrutura do compósito.

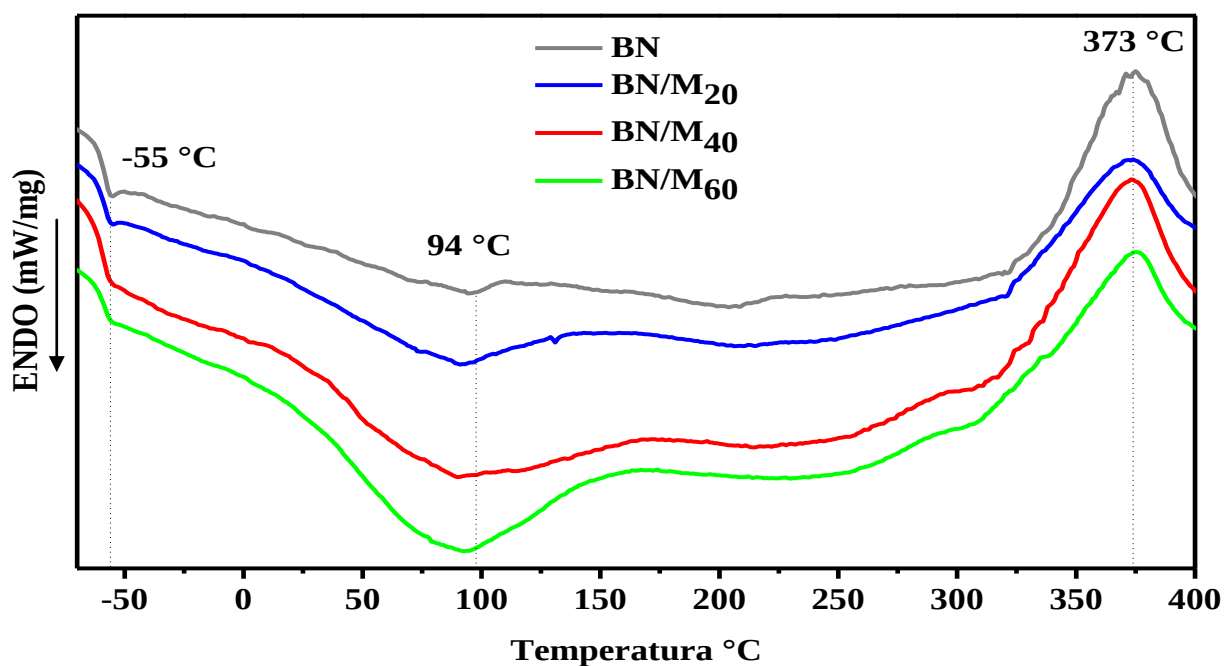


Figura 18. Calorimetria Diferencial de Varredura dos compósitos sólidos.

3.4 Ensaio mecânico de compressão

Testes mecânicos de compressão foram realizados na direção paralela à expansão. A Tabela 8 mostra o módulo de elasticidade (E). A interação da carga com a matriz reduz a eficiência de transferência de tensões da borracha aumentando o trabalho para deformar as amostras, aumentando assim o módulo elástico [93, 94].

Tabela 8. Módulo de elasticidade dos compósitos espumados.

Compósito	E (MPa)	ρ_f/ρ_s
BN	2.785 ± 1	0.46
BN/M ₂₀	13.148 ± 2	0.53
BN/M ₄₀	14.665 ± 4	0.45
BN/M ₆₀	38.073 ± 5	0.83

O módulo de elasticidade de compressão da espuma é mais dependente da estrutura e densidade celular do que da adesão entre polímero e enchimento [95]. O primeiro fato a ser considerado, com aumento da rigidez, é o acréscimo de carga, que nesse caso se comporta como uma carga de reforço. À medida que a densidade relativa aumenta o tamanho dos poros diminui, levando a uma melhoria significativa na rigidez e consequentemente produz paredes celulares mais espessas, como esperado; o módulo de elasticidade aumenta com compósitos de maior resistência a compressão. A exceção é BN/M₄₀ devido ao fenômeno de degeneração [94].

3.5 Condutividade Térmica

Os valores obtidos dos compósitos expandidos e sólidos são apresentados na Tabela 9. Um aumento na condutividade térmica é observado para espumas mais densas, atribuído à quantidade de madeira introduzida na formulação.

A condutividade térmica das espumas apresenta um o aumento pouco expressivo em relação a BN e BN/M₄₀, 0,024 W/mK; quando comparado a BN/M₆₀ essa diferença passou para 0,080 W/mK, podemos associar a alta condutividade das espumas a sua estrutura celular aberta, por mobilizarem o ar seco, facilitando a condutividade [63]. A razão de densidade e condutividade térmica é relatada por Cavašin *et al.* e Gao *et al.* observando que espumas menos densas têm uma fração volumétrica de ar maior. A redução do tamanho do poro reduz a fase gasosa do

compósito, e caracterizada por uma condutividade térmica muito mais baixa (0,026 W/mK) em comparação com a borracha natural expandida e madeira [96, 97]. Essa justificativa se aplica quando comparado os compósitos expandidos e sólidos. Em relação às borrachas sem carga há um aumento de 0,038 W/mK do compósito espumado para o sólido. A maior condutividade térmica da madeira em relação a borracha natural, é a razão pela qual a condutividade térmica aumenta proporcionalmente com o acréscimo de carga.

Tabela 9. Condutividade térmica dos compósitos.

Compósito	Cond. Térmica (W/mK)
BN	0,132 ± 0,0003
BN/M ₂₀	0,140 ± 0,0030
BN/M ₄₀	0,156 ± 0,000
BN/M ₆₀	0,212 ± 0,0016
BNS	0,170 ± 0,0010
BNS/M ₂₀	0,201 ± 0,0013
BNS/M ₄₀	0,227 ± 0,0028
BN/M ₆₀	0,228 ± 0,0044

Espumas de poliuretano são amplamente utilizadas no campo de conservação de energia e condutividade térmica, Choe, Choi e Kim estudaram como o diâmetro da célula interfere na condutividade térmica do poliuretano com 0,024 W/mK [98]. Liu *et al.* estudaram o isolamento térmico de fibras de abacá e bambu com epóxi, atingindo 0,315 W/mK para fibras de abacá e 0,245 W/mK para fibras de bambu [99]. Arkar, Domjan e Medved analisaram um sistema de vedação usando um painel de isolamento a vácuo usado comercialmente com 0,0045 W/K, madeira laminada com 0,14 W/mK e painel de mudança de fase comercial com 0,16 W/mK [100].

3.6 Ensaio Acústico

A propriedade de absorção de som dos materiais porosos está relacionada ao tamanho dos poros internos e às interconexões de poros; a capacidade da espuma de agir como material absorvedor de som é mostrado na Figura 19. A amostra

BN/M₄₀ registrou o maior pico de absorção de 0,83 em uma frequência de 3257 Hz, mantendo uma boa absorção sonora acima de 1500 Hz e BN/M₆₀ com o maior pico a 0,47 a 2000 Hz, com uma faixa de absorção entre 1500 a 2500 Hz. Estes picos distintos indicam que as amostras podem ser usadas como um material absorvedor de som dentro de certa faixa de frequência.

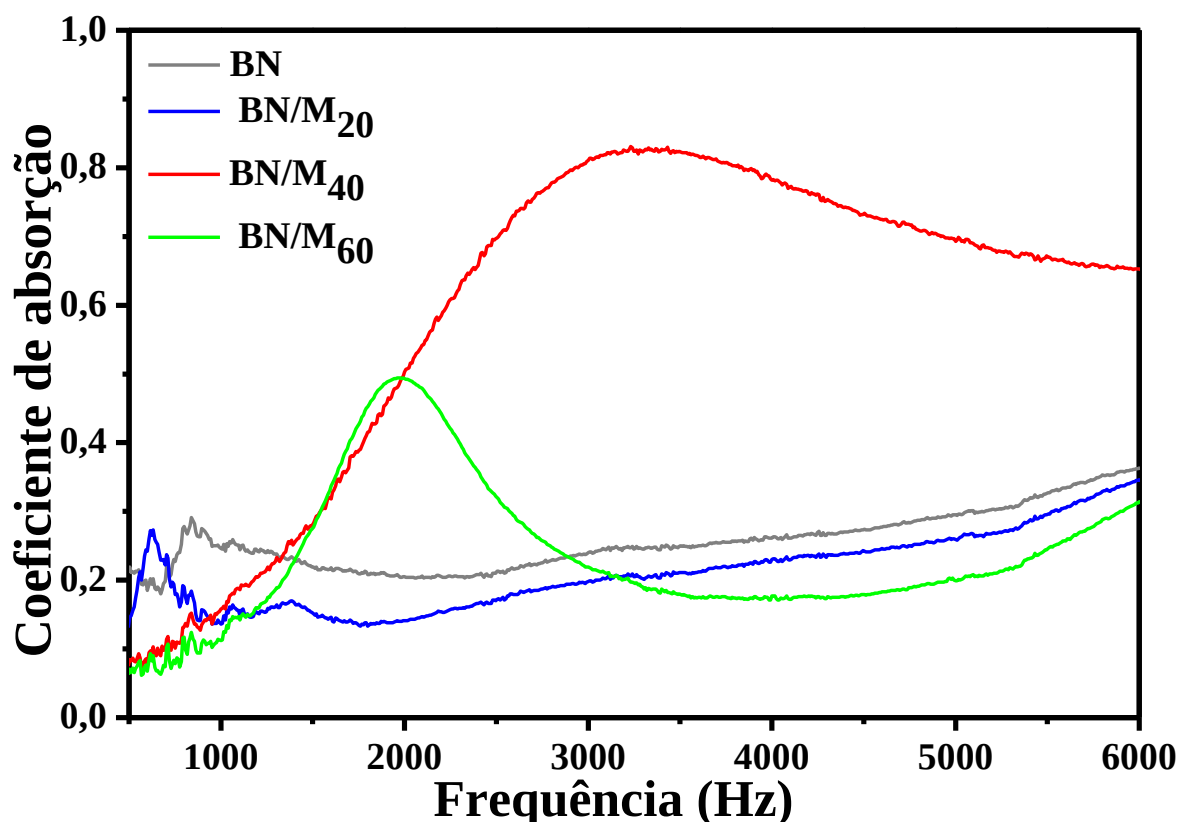


Figura 19. Coeficiente de absorção sonora dos compósitos espumados.

Antônio *et al.* desenvolveram placas compósitas feitas a partir de cascas de arroz, grânulos de cortiça expandida e grânulos de borracha reciclada, nos quais possui coeficientes de absorção acima de 0,9 para uma frequência entre 1000 e 2000 Hz, mas entre 3000 e 4000 Hz estão abaixo de 0,6 [101]. Colom *et al.* estudaram um composto com matriz de PVC reciclado e PVC plastificado reforçado com borracha moída que não possuía absorção sonora superior a 0,4 a 4000 Hz [102]. Wu *et al.* analisaram painéis de polietileno com/sem tecido de fibra de carbono com núcleo de poliuretano com coeficiente de absorção acústica de cerca de 0,9 para 1500 Hz e 0,43 para 3500 Hz [103].

O coeficiente de absorção sonora é a capacidade de dissipação do som e uma pequena reflexão sonora. As ondas sonoras pressionam os componentes do ar

a fluir para dentro e/ou para fora da célula; essas forças de atrito forçam a parede celular a se esticar, dobrar e deformar, convertendo energia sonora em calor. A capacidade das espumas BN/M₄₀ e BN/M₆₀ dissiparem o som em comparação com as outras duas espumas é reforçada pela maior espessura da parede e cavidades abertas que permitem o maior fluxo sonoro. Células menores produzem paredes celulares mais espessas e rígidas, suportando maior força de atrito permitindo e refletindo uma quantidade menor de ondas sonoras, além de aumentar a dissipação de som aumentando a velocidade do ar devido ao afunilamento da passagem de ar na amostra [104]

4. CONCLUSÃO

Espumas de borracha natural foram produzidas usando azodicarbonamida como agente de expansão e enxofre como agente de reticulação. Resíduos de madeira de *Eucalyptus* spp. foi usado como um enchedor de reflorestamento produzindo compósitos de espuma (NR / W20, NR / W40 e NR / W60. As propriedades morfológicas, comportamento mecânico, absorção sonora e condutividade térmica foram avaliadas para todos os compósitos de forma sutil.

As fibras de madeira diminuem o tamanho das células, bem como aumentam a espessura da parede celular, no entanto, todas as espumas apresentam estruturas celulares altamente inhomogêneas, o que resulta em uma ampla distribuição de diferentes tamanhos de células. A densidade relativa aumenta proporcionalmente os resíduos carregados, porém o NR / W40 teve uma redução de densidade devido à degeneração celular.

Os resultados mostraram que os resíduos carregados influenciam na absorção sonora. O aumento do módulo de compressão e armazenamento justifica-se pela diminuição do tamanho das células por unidade de volume e consequente aumento da parede celular aumentando a rigidez do compósito. A eficiência do isolamento térmico está associada à densidade da espuma; no entanto, não foram obtidas alterações significativas com a adição do resíduo de eucalipto. Mesmo com o aumento da condutividade térmica, os valores estão próximos ao comercialmente utilizado, possibilitando sua aplicação em um sistema que combina outros painéis.

REFERÊNCIAS

-
- [1] Faraca G., Boldrin A., Aattrup T. Resource quality of wood waste: The importance of physical and chemical impurities in wood waste for recycling. *Waste Management*, v. 87, p. 135-147, 2019.
- [2] Rofii M. N., Yumigeta S., Kojima Y., Suzuki S.. Effect of furnish type and high-density raw material from mil residues on properties of particleboard panels. *Journal of Wood Science*, v. 59, p. 402-409, 2013.
- [3] Azambuja R. R, Castro V. G., Trianoski R., Iwakiri S. Utilization of construction and demolition waste for particleboard production. *Journal of Building Engineering*, v. 20, p. 488-49, 2018.
- [4] Lu D., Tabil L. G., Wang D., Wang G., Emami S.. Experimental trials to make wheat straw pellets with wood residue and binders. *Biomass and Bioenergy*, v. 69, p. 287-296, 2014.
- [5] Kebibeche H., Khelil O., Kacem M., Harche M. K. Addition of wood sawdust during the co-composting of sewage sludge and wheat straw influences seeds germination. *Ecotoxicology and environmental safety*, v. 168, p. 423-430, 2019.
- [6] WILLIS, G. L. Animal bedding material. U.S. Patent n. 5,964,187, 1999.
- [7] IBÁ – Indústria Brasileira de Árvores. Relatório IBA 2017. São Paulo. 2017
- [8] Li, T., Zhu, M., Yang, Z., Song, J., Dai, J., Yao, Y., Luo W., Pastel G., Yang B., Hu, L. Wood composite as an energy efficient building material: Guided sunlight transmittance and effective thermal insulation. *Advanced Energy Materials*, v. 6, n. 22, p. 1601122, 2016.
- [9] Souza, A. M., Nascimento, M. F., Almeida, D. H., Silva, D. A. L., Almeida, T. H., Christoforo, A. L., Lahr, F. A. . Wood-based composite made of wood waste and epoxy based ink-waste as adhesive: A cleaner production alternative. *Journal of Cleaner Production*. v. 193, p. 549-562, 2018.
- [10] Ahmed, A. S. F.; Raghavan, V. Influence of wood-derived biochar on the physico-mechanical and chemical characteristics of agricultural soils. *Int. Agrophys*, v. 32, p. 1-10, 2018.
- [11] Friedrich, D. Effects from natural weathering on long-term structural performance of wood-polymer composite cladding in the building envelope. *Journal of Building Engineering*, v. 23, p. 68-76, 2019.
- [12] Bütün F. Y, Sauerbier P., Militz H., Mai, C. The effect of fibreboard (MDF) disintegration technique on wood polymer composites (WPC) produced with recovered wood particles. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 118, p. 312-316, 2019.

-
- [13] Saddem M., Koubaa A., Bouafif H., Migneault S., Riedl B. Effect of fiber and polymer variability on the rheological properties of wood polymer composites during processing. *Polymer Composites*, v. 40, n. S1, p. E609-E616, 2019
- [14] Dimitriou A., Hale M. D., Spear, M. J. The effect of pH on surface activation of wood polymer composites (WPCs) with hydrogen peroxide for improved adhesion. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 85, p. 44-57, 2018.
- [15] Fortini A., Mazzanti V. Combined effect of water uptake and temperature on wood polymer composites. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 135, n. 35, p. 46674, 2018.
- [16] Heiduschke, A.; Haller, P. Fiber-Reinforced Plastic-Confined Wood Profiles Under Axial Compression. *Structural Engineering International. Structural Engineering International*, v. 3. p. 246-253. 2010.
- [17] Shau-Tarng, L.; Park, C.B., Ramesh, N.S. *Polymeric Foams. Science and Technology*. Taylor & Francis Group, Broken , 2007.
- [18] VELAR,W.D.; *Química e Tecnologia dos Poliuretanos 2ed*. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria, 1999.
- [19] Wu, L. W; et all. Flexible polyurethane foam-based sandwich composites: Preparation and evaluation of thermal, acoustic, and electromagnetic properties. *Journal of Applied Polymer Science*. v. 135, p. 48. 2018.
- [20] Kirpluks, M., Kalnbunde, D., Benes, H., & Cabulis, U. Natural oil based highly functional polyols as feedstock for rigid polyurethane foam thermal insulation. *Industrial Crops & Products*, v. 122, p. 627-636. 2018.
- [21] Cao L., Fu Q., Si Y., Ding B., Yu J.. Porous materials for sound absorption. *Composites Communications*. v. 10, p. 25-35. 2018.
- [22] Chen, W., di Carlo, C., Devery, D., McGrath, D. J., McHugh, P. E., Kleinsteinberg, K., Jockenhoevel S., Hennink W. E., Kok, R. J. Fabrication and characterization of gefitinib-releasing polyurethane foam as a coating for drug-eluting stent in the treatment of bronchotracheal câncer. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 548, p. 803-811. 2018.
- [23] Idowu, A.; Boesl, B.; Agarwal, A. 3D graphene foam-reinforced polymer composites - A review. *Carbon*, v. 135, p. 52-71. 2018.
- [24] Hu, T., Xuan, S., Ding, L., Gong, X. Stretchable and magneto-sensitive strain sensor based on silver nanowire-polyurethane sponge enhanced magnetorheological elastomer. *Materials and Design*, v. 156, p. 528-537. 2018.
- [25] Schulzke, T., Iakovleva, A., Cao, Q., Conrad, S., Zabelkin, S., Grachev, A.. Polyurethane foams produced from pyrolysis oil – Production and possible

application. *Biomass and Bioenergy*, v. 115, p. 195-202. 2018.

[26] Mahmood, Z. Yuan, J. Schmidt, C. C. Xu. Preparation of bio-based rigid polyurethane foam using hydrolytically depolymerized Kraft lignin via direct replacement or oxypropylation. *European Polymer Journal*, v. 68, p. 1-9, 2015.

[27] Domingos I. J., Fernandes A. P., Ferreira J., Cruz-Lopes L., Esteves B. M. Polyurethane Foams from Liquefied Eucalyptus globulus Branches. *BioResources*, v. 14, p. 31-43, 2019.

[28] Stellman, J. M. *Encyclopaedia of occupational health and safety*. International Labour Organization, 1998.

[29] de Paiva, F. F. G., de Maria, V. P. K., Torres, G. B., Dognani, G., dos Santos, R. J., Cabrera, F. C., Job, A. E. Sugarcane bagasse fiber as semi-reinforcement filler in natural rubber composite sandals. *Journal of Material Cycles and Waste Management*. v. 21, n. 2, p. 326-335, 2019.

[30] Santos, R. J., Agostini, D. L., Cabrera, F. C., Budenberg, E. R., & Job, A. E. Recycling Leather Waste: Preparing and Studying on the Microstructure, Mechanical, and Rheological Properties of Leather Waste/Rubber Composite. *POLYMER COMPOSITES*. v. 36. p. 2275-2281, 2015.

[31] Masłowski, M., Miedzianowska, J., Strzelec, K. Natural Rubber Composites Filled with Cereals Straw Modified with Acetic and Maleic Anhydride: Preparation and Properties. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 26, n. 10, p. 4141-4157, 2018.

[32] Tavassoli, F., Razzaghi-Kashani, M., & Mohebbi, B. Hydrothermally treated wood as reinforcing filler for natural rubber bio-composites. *Journal of Polymer Research*, v. 25, n. 1, p. 3, 2018.

[33] Huang, M. Zhang, C. Guo, L. Shi, L. P. Lin . Experimental investigations on the effects of bottom ventilation on the fire behavior of natural rubber latex foam. *Applied Thermal Engineering*, v. 133, p. 201-210, 2018.

[34] Chin C. C., Musbah N. D. L., Abdullah I., Lazim A. M. Characterization and Evaluation of Prudent Liquid Natural Rubber-Based Foam for Oil Spill Control Application. *Arabian Journal for Science and Engineering*, v. 43, p. 6097-6108, 2018.

[35] Zhang W., Yin B., Wang J., Mohamed A., Jia H.. Ultrasensitive and wearable strain sensors based on natural rubber/graphene foam. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 785, p. 1001-1008, 2019.

[36] Tangboriboon N., Rortchanakarn S., Petcharoen K., Sirivat A.. Effects of Foaming Agents and Eggshell Calcium Carbonate (CaCO₃) Filler on Natural Rubber foam Physical-Thermal-Mechanical Properties. *Journal of Rubber Research*, v. 19m n. 2, p. 71-96, 2016.

-
- [37] Najib N. N., Ariff Z. M, Bakar A. A, Sipaut, C. S.. Correlation between the acoustic and dynamic mechanical properties of natural rubber foam: Effect of foaming temperature. *Materials & Design*, v. 32, n. 2, p. 505-511, 2011
- [38] Ichazo M. N., Hernández M., Albano C., González J. Curing and physical properties of natural rubber/wood flour composites. In: *Macromolecular symposia*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag, v. 239, n. 1, p. 192-200, 2006
- [39] Manaila, E., Stelescu, M., Craciun, G., & Ighigeanu, D. Wood sawdust/natural rubber ecomposites cross-linked by electron beam irradiation. *Materials*, v. 9, n. 7, p. 503, 2016.
- [40] Ismail, H., Jaffri, R. M., & Rozman, H. D. The effects of filler loading and vulcanisation system on properties of oil palm wood flour-natural rubber composites. *Journal of Elastomers & Plastics*, v. 35, n. 2, p. 181-192, 2003.
- [41] MANO, E. B; MENDES, L.C., *Introdução a Polímeros*, Edgard Blücher, 2a.edição, 1999.
- [42] LOKENSGARD, E. *Plásticos Industriais*, Cengage Learning. 5ªedição, 2014.
- [43] Brydson, J. A. *Rubber Chemistry*. Relatório. Applied science publishers Ltd. 1ª edição, 1978.
- [44] Han, C. C., Sabu T., Laly P., Jithin J., Hanna M. *Natural Rubber Materials*. RSC Publishing, v. 2 – Composites and Nanocomposites, 2014.
- [45] Rippel, M. M., Bragança, F. F. Borracha natural e nanocompósitos com argila. *Química Nova*, v. 32, p. 818-826, 2009.
- [46] Van Beilen, J. B., Poirier, Y. Establishment of new crops for the production of natural rubber, v. 25, n. 11, p. 522-529, 2007.
- [47] ABNT NBR 10004. Resíduos sólidos – Classificação. 2ª edição, 2004.
- [48] Ruivo, M. D. L. P., Castro, R. M. D. S., Ramos, W. F., Porro, R., Sousa, L. M. D., Jardim, M. A. G. Análise da Indústria Madeireira na Amazônia: Gestão, uso e armazenamento de resíduos. *RBCIAMB*. v. 43, p.1-16, 2017.
- [49] Quirino, W. F. UTILIZAÇÃO ENERGÉTICA DE RESÍDUOS VEGETAIS. LABORATÓRIO DE PRODUTOS FLORESTAIS LPF/IBAMA.14p, 2003.
- [50] Araujo, H. J. B. Aproveitamento de Resíduos das Indústrias de Serraria do Acre para Fins Energéticos. EMBRAPA, *Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Centro de Pesquisa Agroflorestal do Acre Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*. 2003.

-
- [51] CANEVAROLO JR, Sebastião V. Ciência dos polímeros. Artiliber editora, São Paulo, p. 110-115, 2002.
- [52] Bloyaert, C. New PVC resin for wood–polymer composites. *Plastics, Rubber and Composites*, v. 37, p. 383-387. 2008.
- [53] Jones, R. M. *Mechanics of composite materials*. 2^o edition. Taylor e Francis. 1999.
- [54] Shau-Tarng, L.; Park, C.B., Ramesh, N.S. *Polymeric Foams*. Science and Technology. Taylor & Francis Group, Broken , 2007.
- [55] M John M. J, Thomas S. Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate polymers*, v. 71, n. 3, p. 343-364, 2008.
- [56] NIAOUNAKIS, M. Chapter 9-Foaming and Foamed Products. *Biopolymers: Processing and Products*, William Andrew Publishing, Oxford, p. 327-359, 2015.
- [57] HECK III, Rhomie L. A review of commercially used chemical foaming agents for thermoplastic foams. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, v. 4, n. 2, p. 113-116, 1998.
- [58] Quinn, Stephen. "Chemical blowing agents: providing production, economic and physical improvements to a wide range of polymers." *Plastics, Additives and Compounding* v.3, n. 5, p. 16-21, 2001.
- [59] E. L. Gonzalez , L. O. Salmazo, A. L. Gil, M. A. R. Perez. Study of the effect of different electron irradiation doses on the decomposition temperature of azodicarbonamide. *Polymer Engineering & Science*. v. 59, n. 4, p. 791-798, 2019.
- [60] Lee, S. T., Park, C. B., & Ramesh, N. S. *Polymeric foams: science and technology*. CRC press, 2006.
- [61] Klemptner, D.; Frisch, K.C. *Handbook of polymeric foams and foam technology*. Hanser Publishers. 1991
- [62] Shutov F. A. Foamed Polymers. Cellular Structure and Properties, in *Advances in Polymer Science*, 51. 157- 215, Springer-Verlag. Berlin (1983).
- [63] Mark J. E. *Polymer foams Handbook*, 2nd Edition. Springer Science, 2007.
- [64] Gibson, L.J.; Ash, M.F. *Cellular Solids: Structure and Properties*. 2th ed. Cambridge University Press: Cambridge, 1997.
- [65] Colton, J.S.; Suh, N.P. The nucleation of microcellular thermoplastic foam with additives: Part I: Theoretical considerations. *Polymer Engineering & Science*, v. 27, p. 485–492, 1987.

-
- [66] McClurg, R.B. Design criteria for ideal foam nucleating agents. *Chemical Engineering Science*, v.59, p. 5779–5786, 2004.
- [67] Liu, P.; Liu, D.; Zou, H.; Fan, P.; Xu, W. Structure and properties of Closed-Cell foam prepared from irradiation crosslinked silicone rubber. *Journal of Applied Polymer Science*. v.113, p.3590–3595, 2009.
- [68] American Society for Testing and Materials (ASTM). “ASTM D 3182 – 89 Standard Practice for Rubber—Materials, Equipment, and Procedures for Mixing Standard Compounds and Preparing Standard Vulcanized Sheets”, USA. Disponível em: <http://files.instrument.com.cn/bbs/upfile/2007118155512.pdf>.
- [69] American Society Testing and Materials (ASTM). “ASTM D1622/D1622M – 14. Standard Test Method for Apparent Density of Rigid Cellular Plastics”. Annual Book of ASTM Standards.
- [70] Kumar V. Process synthesis for manufacturing microcellular thermoplastic parts. PhD. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, 1988.
- [71] American Society Testing and Materials (ASTM). “ASTM D6226-10. Standard Test Method for Open Cell Content of Rigid Cellular Plastics”. Annual Book of ASTM Standards.
- [72] American Society Testing and Materials (ASTM). “ASTM, D. 1621, Standard Test Method for Compressive Properties Of Rigid Cellular Plastics”. American Society for Testing and Materials, New York, 2010.
- [73] Wongpa J., Kiattikomol K., Jaturapitakkul C., Chindaprasirt P. Compressive strength, modulus of elasticity, and water permeability of inorganic polymer concrete. *Materials & Design*, v. 31, n. 10, p. 4748-4754, 2010.
- [74] International Organization for Standardization .ISO/DIS 22007-2.2, Standards, (2008).
- [75] American Society Testing and Materials (ASTM). “ASTM E1050-10. Standard test method for impedance and absorption of acoustical materials using a tube, two microphones and a digital frequency analysis system”. American Society for Testing and Materials.
- [76] Jahani, D., Ameli, A., Saniei, M., Ding, W., Park, C. B., Naguib, H. E. Characterization of the Structure, Acoustic Property, Thermal Conductivity and Mechanical Property of Highly Expanded Open-Cell Polycarbonate Foams. *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 300, n. 1, p. 48-56, 2015.
- [77] Jahani, D., Ameli, A., Jung, P. U., Barzegari, M. R., Park, C. B., & Naguib, H. Open-cell cavity-integrated injection-molded acoustic polypropylene foams. *Materials & Design*, v. 53, p. 20-28, 2014.
- [78] Pilla, S., Kramschuster, A., Yang, L., Lee, J., Gong, S., & Turng, L. S. . Microcellular injection molding of polylactide with talc. *J Cell Plast*, v. 29, n. 4, p.

1258-1265, 2009..

- [79] Gil, A. L., Bellucci, F. S., Velasco, D., Ardanuy, M., Perez, M. A. R. Cellular structure and mechanical properties of starch-based foamed blocks reinforced with natural fibers and produced by microwave heating. *Industrial crops and products*, v. 66, p. 194-205, 2015.
- [80] Bernardo, V., Gutierrez, E. L., Gil, A. L., Perez, M. A. R. Highly anisotropic crosslinked HDPE foams with a controlled anisotropy ratio: Production and characterization of the cellular structure and mechanical properties. *Materials & Design*, v. 114, p. 83-91, 2017.
- [81] OLIVEIRA-SALMAZO, Leandra et al. Natural rubber foams with anisotropic cellular structures: Mechanical properties and modeling. **Industrial Crops and Products**, v. 80, p. 26-35, 2016.
- [82] TOMYANGKUL, Supitcha et al. Enhancing sound absorption properties of open-cell natural rubber foams with treated bagasse and oil palm fibers. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v. 35, n. 8, p. 688-697, 2016.
- [83] SOCRATES, G. Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts. John Wiley & Sons, 2004.
- [84] Sun, Y., & Xue, B. Understanding structural changes in the lignin of Eucalyptus urophylla during pretreatment with an ionic liquid-water mixture. *Industrial crops and products*, v. 123, p. 600-609, 2018.
- [85] Dall'antonia, A.C.; Martins, M.A.; Moreno, R.M.B.; Mattoso, L.H.C.; GONÇALVES, P.S.; JOB, A.E. Caracterização mecânica e térmica da borracha natural formulada e vulcanizada dos clones: GT 1, IAN 873, PB 235 e RRIM 600. *Polímeros* v.19, p.63-71, 2009
- [86] Fishwick, M. J., Anthony J. Wright. Comparison of methods for the extraction of plant lipids. *Phytochemistry*, v. 16, n. 10, p. 1507-1510, 1977.
- [87] Lally, R. E., Alter L. M. ACTIVATOR PERFORMANCE IN PRODUCTION OF VINYL FOAM-ORGANO-METALLIC ACTIVATOR USED TO LOWER DECOMPOSITION TEMPERATURE OF BLOWING AGENT. *SPE JOURNAL*, v. 23, n. 11, p. 69-&, 1967.
- [88] MARSHALL, R. A. Blowing agent decomposition in vinyl foams. *Journal of Vinyl Technology*, v. 13, n. 3, p. 144-147, 1991.
- [89] Oudia, A., Mészáros, E., Simões, R., Queiroz, J., & Jakab, E. Pyrolysis-GC/MS and TG/MS study of mediated laccase biodelignification of Eucalyptus globulus kraft pulp. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 78, n. 2, p. 233-242, 2007.
- [90] Jakab E., Faix O., Till F. Thermal decomposition of milled wood lignins studied by thermogravimetry/mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 40, p. 171-186, 1997.

-
- [91] THOMAS, S.; GROHENS, Y.; JYOTISHKUMAR, P. (Ed.). Characterization of polymer blends: miscibility, morphology and interfaces. John Wiley & Sons, 2014.
- [92] Labarta, J. A. R, Olaya, M. D. M., Marcilla, A.. DSC study of transitions involved in thermal treatment of foamable mixtures of PE and EVA copolymer with azodicarbonamide. *Journal of applied polymer science*, v. 102, n. 3, p. 2015-2025, 2006.
- [93] El Eraki, M. H., El Lawindy, A. M. Y., Hassan, H. H., & Mahmoud, W. E. Mahmoud. The physical properties of pressure sensitive rubber composites. *Polymer Degradation and Stability*, v. 91, n. 7, p. 1417-1423, 2006.
- [94] Osman, M. A., Atallah, A., Suter, U. W.. Suter. Influence of excessive filler coating on the tensile properties of LDPE–calcium carbonate composites. *Polymer*, v. 45, n. 4, p. 1177-1183, 2004.
- [95] Gibson L. J., Ashby, M. J. *Cellular Solids: Structure and Properties*, (2nd ed.) Cambridge University Press, Cambridge, UK 1997
- [96] Cavasin, M., Giannis, S., Salvo, M., Casalegno, V., Sangermano, M. Mechanical and thermal characterization of an epoxy foam as thermal layer insulation for a glass fiber reinforced polymer. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 135, n. 47, p. 46864.
- [97] Gao, J., Wang, J., Xu, H., Wu, C. Preparation and properties of hollow glass bead filled silicone rubber foams with low thermal conductivity. *Materials & Design*, v. 46, p. 491-496, 2013.
- [98] Choe H., Choi Y., Kim Y., Hyeun J. Threshold cell diameter for high thermal insulation of water-blown rigid polyurethane foams. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 73, p. 344-350, 2019.
- [99] Liu K., Takagi H., Osugi R., Yang Z. Effect of physicochemical structure of natural fiber on transverse thermal conductivity of unidirectional abaca/bamboo fiber composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 43, n. 8, p. 1234-1241, 2012.
- [100] Arkar C., Domjan S., Medved S. Lightweight composite timber façade wall with improved thermal response. *Sustainable cities and society*, v. 38, p. 325-332, 2018.
- [101] António J., Tadeu A., Marques B., Almeida J. A., Pinto V. Application of rice husk in the development of new composite boards. *Construction and Building Materials*, v. 76, p. 432-439, 2018.
- [102] Colom X., Cañavate J., Carrillo F, Lis M. J. Acoustic and mechanical properties of recycled polyvinyl chloride/ground tyre rubber composites. *Journal of Composite Materials*, v. 48, n. 9, p. 1061-1069, 2014.
- [103] Wu L. W, Ban J. Y., Jiang Q., Li T. T., Shiu B. C., Peng H. K., Huang, S W., Lou C. W., Lin J. H. Flexible polyurethane foam-based sandwich composites:

Preparation and evaluation of thermal, acoustic, and electromagnetic properties. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 135, n. 48, p. 46871, 2018.

[104] Han F., Seiffert G., Zhao Y., Gibbs B. Acoustic absorption behaviour of an opencelled aluminium foam. *J Phys D Appl Phys*, v. 36, n. 3, p.294–302, 2003.