

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

TESE DE DOUTORADO

**RECICLAGEM DE RESÍDUO DE POLIURETANO PROVENIENTE DA
INDÚSTRIA DE REFRIGERADORES COMO CARGA EM COMPÓSITOS DE
BORRACHAS SBR/BN PARA APLICAÇÃO INDUSTRIAL**



Presidente Prudente

2023

CARLOS TOSHIYUKI HIRANOBE

**RECICLAGEM DE RESÍDUO DE POLIURETANO PROVENIENTE DA
INDÚSTRIA DE REFRIGERADORES COMO CARGA EM COMPÓSITOS DE
BORRACHAS SBR/BN PARA APLICAÇÃO INDUSTRIAL**

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutor à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, linha de pesquisa em Materiais Poliméricos, Híbridos e Nano-Estruturados; área de concentração em Ciência dos Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Renivaldo José dos Santos.

Presidente Prudente

2023

H668r	Hiranobe, Carlos Toshiyuki Reciclagem de resíduo de poliuretano proveniente da indústria de refrigeradores como carga em compósitos de borrachas SBR/BN para aplicação industrial / Carlos Toshiyuki Hiranobe. -- Presidente Prudente, 2023 136 p. : il., tabs., fotos Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente Orientador: Renivaldo José dos Santos 1. Refrigeradores. 2. Resíduo de poliuretano. 3. Compósitos de borracha. 4. Lorenz-Park. 5. Solado de sapato. I. Título.
-------	--

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

Essa ficha não pode ser modificada.

Impacto Potencial desta Pesquisa

Este trabalho tem como potencial esperado desenvolver o conhecimento científico por meio da fabricação de um produto (solado de calçado), utilizando material descartado (resíduos de poliuretano), visando a viabilidade econômica da empresa Metalfrio e a obtenção de benefícios sociais e ambientais. O trabalho integra a iniciativa privada, instituição pública de ensino, sociedade e meio ambiente, para atender às expectativas de cada setor. A empresa privada espera cumprir as políticas ambientais, atender aos indicadores locais de ecoeficiência (Programa SENAI selo verde), atender a certificação ISO 14001 e introduzir resíduos nos processos produtivos. A instituição pública de ensino (UNESP Campus de Rosana) tem como contrapartida o desenvolvimento do projeto científico, a prática do conhecimento e qualificação do discente, além da oportunidade do discente de interagir com setor industrial no campo de estudo. A sociedade e o meio ambiente se beneficiarão com redução de resíduos em aterros, menor de impacto ambiental, melhoria na qualidade de vida, compartilhamento de soluções verdes com outras empresas e geração de empregos. Diante do atraso no reinício da produção de refrigeradores devido a pandemia (COVID-19) e as incertezas políticas e econômicas do País, a empresa privada e a instituição de ensino não conseguiram celebrar contratos, assim não foi possível mensurar os reais impactos do potencial desta pesquisa, apesar da instituição de ensino ter desenvolvido uma solução para empresa.

Potential Impact of this Research

This work has the potential to develop scientific knowledge by manufacturing a product (shoe sole), using discarded material (polyurethane waste), with a view to the economic viability of Metalfrio and the achievement of social and environmental benefits. The work integrates the private sector, public educational institutions, society, and the environment, to meet the expectations of each sector. The private sector expects to comply with environmental policies, meet local eco-efficiency indicators (SENAI green seal program), meet ISO 14001 certification, and introduce waste into production processes. The public educational institution (UNESP campus of Rosana) has as a counterpart the development of the scientific project, the practice of knowledge and qualification of the student, in addition to the opportunity for the student to interact with the industrial sector in the field of study. Society and the environment will benefit from reduced waste in landfills, lower environmental impact, improved quality of life, sharing green solutions with other companies, and job creation. In view of the delay in the resumption of refrigerator production due to the pandemic (COVID-19) and the political and economic uncertainties in the country, the private company and the educational institution were unable to sign contracts, so it was not possible to measure the real impacts of the potential of this research, although the educational institution has developed a solution for the company.

ATESTADO DE APROVAÇÃO - DEFESA

Atestamos que **CARLOS TOSHIYUKI HIRANOBE**, RA nº: POS190811, RG nº 21.286.834-2, expedido pela SSP/SP, defendeu, no dia 26/05/2023, a tese intitulada **Reciclagem de resíduo de poliuretano proveniente da indústria de refrigeradores como carga em compósitos de borrachas SBR/BN para aplicação industrial**, junto ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Curso de Doutorado, tendo sido 'APROVADO'.

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

Bauru, 26 de maio de 2023



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

Dedico este Trabalho à minha esposa Márcia e ao meu orientador Renivaldo que não mediram esforços para me incentivar e apoiar durante o período mais importante da minha vida acadêmica.

AGRADECIMENTOS

A Deus por iluminar o meu caminho durante esta longa jornada.

À minha esposa Márcia, à minha filha Camila e à minha enteada Maira pelo amor, carinho, compreensão e em suportarem a minha ausência em muitos momentos.

À minha mãe Mitsuko e ao meu pai Teruyuki (in memoriam) por ter proporcionado condições para eu chegar até aqui.

Aos meus irmãos Osvaldo, Luci, Cristina, Marcelo e seus familiares pelo apoio e incentivo.

Ao Reitor da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” Prof. Dr. Pasqual Barretti” e a Pró-Reitoria de Pós-Graduação que tornaram possível frequentar as aulas da Posmat.

Ao Diretor do Campus da Unesp de Rosana Prof. Dr. Renivaldo José dos Santos que acreditou e confiou na minha capacidade.

Ao Chefe de Departamento de Engenharia da Unesp de Rosana Prof. Dr. Leonardo Lataro Paim por tornar possível a minha capacitação profissional.

A Divisão Técnica Acadêmica e a Seção Técnica Acadêmica de Ensino, Pesquisa e Extensão pelo apoio e incentivo para minha formação acadêmica.

Ao meu Orientador e grande amigo (nos meus momentos mais difíceis) Prof. Dr. Renivaldo José dos Santos que me apresentou o Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, tornou-me mestre e abriu novas oportunidades como pesquisador e docente.

A toda Comunidade (docentes, discentes, funcionários e terceirizadas) Unespiana de Rosana que de alguma forma contribuíram para chegar até aqui.

Ao Prof. Dr. Aldo Eloízio Job da Unesp de Presidente Prudente pela amizade, parceria e por abrir as portas do LTBA.

Ao Prof. Dr. Flávio Camargo Cabrera pela amizade, conselhos e colaborações.

Ao Prof. Dr. Michael Jones da Silva pela amizade, incentivo e conselhos.

Ao meu grande amigo, irmão e parceiro de doutorado Eng. Civil e Físico Gabriel Deltrejo Ribeiro, pela companhia e colaboração durante a fase de execução do projeto no laboratório LTBA.

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

A todos os Professores e funcionários do Programa Posmat.

Aos amigos do Departamento de Física do campus da Unesp de Presidente Prudente, em especial, Gabrieli, Andressa e Guilherme pela grande amizade construída.

Aos amigos do grupo de estudos do Laboratório de Tecnologia de Biomassa e Polímeros – LTBPoI, em especial Samara, João Canhada, Leandro Baffi, Marco, Arthur e Harison que de alguma forma contribuíram na pesquisa.

A Pró-Reitoria de Pós-Graduação da Unesp pelo auxílio mobilidade discente.

À Prope (Pró-Reitoria de Pesquisa da Unesp) pelo fomento nas publicações dos artigos científicos.

À MetalFrio pelo fornecimento dos resíduos de poliuretano.

Ao Grupo Arizona Componentes para Calçados LTDA pela moldagem dos solados de sapatos.

À Copasil Química Industrial LTDA pelo fornecimento do dióxido de silício precipitado CPS180.

À Aodran do Brasil Comércio de Produtos Químicos LTDA pelo fornecimento do promotor de adesão Chartwell.

Ao Laboratório de Resíduos Sólidos Urbanos da Unesp de Presidente Prudente sob a supervisão do Prof. Dr. Sílvio Rainho Teixeira e assistência do mestrando Gleyson, pelos ensaios de tração e rasgo.

Ao Campus da Unesp de Ilha Solteira e ao Técnico de Laboratório Elton, pelos ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura.

Ao Professor Dr. Giovanni Barrera Torres e a sua equipe do Instituto Tecnológico Metropolitano da Colômbia pelo suporte nas revisões de inglês, na qual foi possível publicarmos parte desta Tese como artigo científico.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

*“O período de maior ganho em conhecimento e
experiência é o período mais difícil da vida de
alguém.”*

(Dalai Lama)

Hiranobe, C. T. **Reciclagem de resíduo de poliuretano proveniente da indústria de refrigeradores como carga em compósitos de borrachas SBR/BN para aplicação industrial**. 2023. 136f. Tese (Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais) UNESP Campus de Rosana, Departamento de Engenharia, Rosana, 2023.

RESUMO

A indústria de refrigeradores gera milhões de toneladas de resíduos de poliuretano (PU) todos os anos, o que pode causar prejuízos ambientais e problemas à saúde humana. Neste trabalho, foi analisado o uso do resíduo de PU como carga de reforço em compósitos de borracha de estireno butadieno (SBR) e borracha natural (BN). Avaliou-se quantitativamente a interação interfacial da carga pela metodologia de Flory-Rehner (inchamento), utilizando a equação desenvolvida por Lorenz-Park. Posteriormente, os resultados desta avaliação foram comparados com os obtidos pelo método de Mooney-Rivlin, utilizando os dados dos ensaios de tensão *versus* deformação. Os resultados de resistência à tração sugerem que os compósitos com cargas apresentam comportamento similar aos materiais termoplásticos, como o polietileno de alta densidade e o policarbonato, apresentando curvas de tensão *versus* deformação com baixa resistência elástica, mas alta resistência plástica. A metodologia de Lorenz-Park estabelece que um valor do parâmetro a igual ou superior a 0,7 indica uma forte interação entre a carga de reforço e a matriz polimérica. Neste estudo, o valor do parâmetro a calculado foi de 0,9, o que representa uma forte interação entre a carga e a borracha. A microscopia eletrônica de varredura e a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier foram utilizadas para investigar a estrutura dos compósitos. As análises térmicas por DSC, DMA e TGA demonstraram estabilidade térmica do compósito. Assim sendo, em conformidade com os resultados obtidos, torna-se viável a utilização de resíduo de poliuretano micronizado como carga de reforço em compósitos de borracha, visando a fabricação de solados de calçados.

Palavras-chave: Refrigeradores, Resíduo de poliuretano, Compósitos de borracha, Lorenz-Park, Solado de Sapato.

Hiranobe, C. T. **Recycling waste polyurethane from the refrigeration industry as filler in SBR/NR composites for industrial applications**. 2023. 136f. Thesis (Doctoral in Materials Science and Technology) UNESP of Rosana, Engineering Department, Rosana, 2023.

ABSTRACT

The refrigerator industry generates millions of tons of polyurethane (PU) waste every year, which can cause environmental damage and health problems. In this work, the use of PU waste as a reinforcing filler in styrene-butadiene rubber (SBR) and natural rubber (NR) composites was analyzed. The interfacial interaction of the filler was quantitatively evaluated by the Flory-Rehner (swelling) methodology, using the equation developed by Lorenz-Park. Subsequently, the results of this evaluation were compared with those obtained by the Mooney-Rivlin method, using the data from the stress-strain tests. The tensile strength results suggest that the composites with fillers exhibit a behavior similar to thermoplastic materials, such as high-density polyethylene and polycarbonate, presenting stress-strain curves with low elastic modulus, but high plastic modulus. The Lorenz-Park methodology establishes that a value of the parameter α equal to or greater than 0.7 indicates a strong interaction between the filler and the polymer matrix. In this study, the calculated value of the parameter α was 0.9, which represents a strong interaction between the filler and the rubber. Scanning electron microscopy and Fourier transform infrared spectroscopy were used to investigate the structure of the composites. Thermal analysis by DSC, DMA and TGA showed thermal stability of the composite. Thus, in accordance with the results obtained, it becomes feasible to use micronized polyurethane waste as a reinforcing filler in rubber composites, aiming at the manufacture of shoe soles.

Keywords: Refrigerators, Polyurethane waste, Rubber composites, Lorenz-Park, Shoe sole.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química de (A) Termoplásticos e (B) Termofixos.....	28
Figura 2 - Estrutura química do cis-1,4 poli-isopreno.....	31
Figura 3 - Extração do látex da seringueira <i>Hevea brasiliensis</i>	33
Figura 4 - Modelo representativo da partícula de borracha natural.....	34
Figura 5 - Imagens de (a) crepe claro brasileiro e (b) fardos de 25 kg de crepe claro brasileiro.	36
Figura 6 - Tipos de plásticos mais produzidos no mundo (em porcentagem).....	39
Figura 7 - Estrutura de repetição típica do poliuretano.	41
Figura 8 - Estrutura química dos polióis.....	44
Figura 9 - Estrutura química dos isocianatos.	45
Figura 10 - Curva de resistência à tração para BN vulcanizado e não vulcanizado a uma deformação de 600%.	54
Figura 11 - Tipos de ligações sulfídicas formadas por enxofre entre as cadeias da borracha.	57
Figura 12 - Efeito da densidade de ligações cruzadas sobre as propriedades dos elastômeros vulcanizados.	58
Figura 13 - Fluxograma global do processo de vulcanização acelerada com enxofre.	59
Figura 14 - Reações simplificadas do processo de vulcanização.....	61
Figura 15 - Borracha sintética do tipo estireno butadieno 1502.	64
Figura 16 - Borracha natural do tipo crepe claro brasileiro.....	65
Figura 17 - Resíduo de poliuretano proveniente de (a) placas de isolamento térmico de refrigeradores, (b) bicos injetores para moldagem e (c) prensagem dos resíduos para transporte e aterramento.	66
Figura 18 - Resíduo de poliuretano após processo de micronização e granulometria.....	66

Figura 19 - Misturador aberto de rolos da marca Makintec.	69
Figura 20 - Curva reométrica característica de compostos de borracha.	72
Figura 21 - Abrasímetro utilizado nos ensaios de resistência à abrasão.....	77
Figura 22 - Modelo gravata tipo A para ensaios de tensão x deformação.	78
Figura 23 - Cortador em forma de haltere tipo C.	79
Figura 24 - Curvas reométricas dos compósitos vulcanizados com enxofre.	82
Figura 25 - Grau de dispersão da carga de PU na matriz de borrachas SBR/BN.	84
Figura 26 - Correlação entre a densidade de ligação cruzada por inchamento (Flory-Rehner) vs. variação de torque.	86
Figura 27 - Plotagem de $\sigma/(\lambda - \lambda^{-2})$ versus λ^{-1} dos compósitos sem PU (a) e com PU (b) 10 phr, (c) 20 phr, (d) 30 phr e (e) 40 phr.....	87
Figura 28 - Densidade de ligações cruzadas dos compósitos vulcanizados medidos por dois métodos: Flory–Rehner (linha preta) e Mooney–Rivlin (linha vermelha).....	89
Figura 29 - Imagens MEV de (a) Resíduo de poliuretano (500 μm); (b) Resíduo de poliuretano micronizado (20 μm); (c) Área superficial dos compósitos SNP_0 (100 μm); (d) Fratura dos compósitos SNP_0 (10 μm); (e) Área superficial dos compósitos SNP_{10} (100 μm); (f) Fratura dos compósitos SNP_{10} (10 μm); (g) Área superficial dos compósitos SNP_{20} (100 μm); (h) Fratura dos compósitos SNP_{20} (10 μm); (i) Área superficial dos compósitos SNP_{30} (100 μm); (j) Fratura dos compósitos SNP_{30} (10 μm); (k) Área superficial dos compósitos SNP_{40} (100 μm) e (l) Fratura dos compósitos SNP_{40} (10 μm).	91
Figura 30 - Imagens MEV 100 μm (1) e espectrogramas de EDX (2) dos resíduos de poliuretano (a2), dos compósitos SNP sem carga (b2) e com 40 phr de PU (c2).	94
Figura 31 - Espectros de FTIR do resíduo de poliuretano e compósitos de SBR/BN.	95
Figura 32 - Valores de dureza dos compósitos vulcanizados na escala Shore A.....	98
Figura 33 - Perda por abrasão dos compósitos vulcanizados.	99

Figura 34 - Curva de tensão vs. deformação dos compósitos vulcanizados.	100
Figura 35 - Resistência ao rasgo dos compósitos vulcanizados.	102
Figura 36 - Curvas de DSC dos compósitos vulcanizados.	104
Figura 37 - Curvas de módulo de armazenamento (E') dos compósitos vulcanizados.	106
Figura 38 - Curvas de tangente de delta ($\tan \delta$) dos compósitos vulcanizados.	107
Figura 39 - Curvas de TGA dos resíduos de poliuretano micronizado e compósitos vulcanizados.	108
Figura 40 – Área das curvas da perda de massa vs. temperatura do resíduo de poliuretano e dos compósitos vulcanizados.	110
Figura 41 - Curvas DTG dos resíduos de poliuretano micronizado e compósitos vulcanizados.	111
Figura 42 - Variação de Q/Q_g versus e^{-z} dos compósitos vulcanizados com resíduo de PU.	113
Figura 43 - Efeito da carga de enchimento sobre o Q/Q_g nos compósitos vulcanizados com resíduo de PU.	114
Figura 44 - Solado de calçado com resíduo de poliuretano.	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química do látex fresco.	34
Tabela 2 - Propriedades de algumas borrachas mais utilizadas comercialmente.	38
Tabela 3 - Energia de ligação das estruturas químicas.	55
Tabela 4 - Principais características fornecidas pelos sistemas de vulcanização.	56
Tabela 5 - Especificações da borracha sintética SBR-1502.	63
Tabela 6 - Especificações da borracha natural crepe claro brasileiro.	64
Tabela 7 - Propriedades e estrutura química dos reagentes.	67
Tabela 8 - Materiais utilizados na preparação dos compósitos.	68
Tabela 9 - Parâmetros reométricos dos compósitos SNP.	83
Tabela 10 - Densidade de ligações cruzadas calculada pela equação de Flory-Rehner.	85
Tabela 11 - Densidade de ligações cruzadas calculada pelo método de Mooney-Rivlin.	88
Tabela 12 - Número de onda e atribuições das bandas de resíduo de PU e de compósitos SBR/BN.	96
Tabela 13 - Propriedades mecânicas da resistência à tração na ruptura e módulo de tração a 100 e 300 % de alongação dos compósitos vulcanizados.	101
Tabela 14 - Resistência ao rasgo na ruptura dos compósitos vulcanizados.	102
Tabela 15 - Normas de ensaios de controle da qualidade em calçados e especificações.	115

LISTA DE DIAGRAMAS

Diagrama 1 - *Esquema do processo de produção de borracha sintética*37

Diagrama 2 - *Configuração geral do misturador aberto de dois rolos*.....70

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

- AIE** - Agência Internacional de Energia (*International Energy Agency*)
- ASTM** - Sociedade Americana de Testes e Materiais (*American Society for Testing and Materials*)
- BN** - Borracha natural
- BHT** - Butilhidroxitolueno (*Butylhydroxytoluene*)
- C** - Carbono
- CCB** - Crepe claro brasileiro
- CR** - Borracha de cloroprene (*Chloroprene rubber*)
- CV** - Vulcanização Convencional (*Conventional vulcanization*)
- DIN** - Instituto Alemão de Normalização (*Deutsches Institut für Normung*)
- DMA** - Análise Dinâmico Mecânica (*Dynamic Mechanical Analysis*)
- DSC** - Calorimetria Diferencial de Varredura (*Differential Scanning Calorimetry*)
- DTG** —Derivada da Análise Termogravimétrica (*Derivative of Thermogravimetric Analyzer*)
- E'** - Módulo de armazenamento
- E''** - Módulo de perda
- EBIA** - Associação Europeia das Indústrias de Cama (*European Bedding Industries' Association*)
- EDX** - Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios-X (*Energy Dispersive Spectroscopy*)
- EV** - Vulcanização Eficiente (*Efficient vulcanization*)
- FTIR** - Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (*Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*)
- GEB-1** - Borracha granulada escura brasileira tipo 1
- H** - Hidrogênio
- ISO** - Organização Internacional para Padronização (*International Organization for Standardization*)
- LTDA** - Limitada
- MBTS** - Dissulfeto de Benzotiazol (*Benzothiazyl Disulfide*)
- MDI** - 4,4'-Difenilmetano Diisocianato (*4,4'-Diphenylmethane Diisocyanate*)
- MEV** - (Microscópio eletrônico de varredura) *Scanning electron microscope*
- M_H** - Torque máximo
- M_L** - Torque mínimo
- MPa** - Mega Pascal
- N** - Nitrogênio
- NBR** - borracha acrilonitrila butadieno (*acrylonitrile butadiene rubber*)
- O** - oxigênio
- phr** - por cem partes de borracha (*per hundred rubber*)
- PEG 4000** - polietileno glicol 4000
- PNUMA** - Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (*United Nations Environment Program*)
- PU** - Poliuretano (*Polyurethane*)
- S** - Enxofre (*Sulfur*)

SARS-COV2 - Doença Respiratória Aguda Grave por Corona Vírus 2 (*Severe Acute Respiratory Corona Virus Disease 2*)

SBR - Borracha estireno butadieno (*styrene butadiene rubber*)

SEV - Vulcanização Semi-Eficiente (*Semi-efficient vulcanization*)

Si - Sílica

SIR - Padrão de borracha Indonésio (*Standard Indonesia Rubber*)

SMR - Padrão de borracha Malaio (*Standard Malaysia Rubber*)

SNP - Abreviação para composto de borracha SBR/NR/PU (*Styrene Natural Polyurethane*)

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

STR - Padrão de borracha Tailandês (*Standard Thailand Rubber*)

t₉₀ - tempo ótimo de cura

tan δ - fator de perda

t_c - Temperatura de cristalização (*crystallization temperature*)

TDI - Tolueno Diisocianato (*Toluene Diisocyanate*)

t_g - Temperatura de transição vítrea (*glass transition temperature*)

TGA - Análise Termogravimétrica (*Thermogravimetric Analyzer*)

t_m - Temperatura de fusão (*melting temperature*)

TMTD - Dissulfeto de Tetrametil Tiuram (*Tetramethyl Thiuram Disulfide*)

t_s - Tempo de segurança (*scorch time*)

TSR - Borracha Tecnicamente Especificada (*Technically Specified Rubber*)

UE - União Européia

VMQ - Borracha de Polissiloxano (*Polysiloxane rubber*)

ZnO - Óxido de zinco (*zinc oxide*)

ZnS - Sulfeto de zinco (*zinc sulfide*)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	22
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	28
2.1 Borracha Natural.....	31
2.1.2 Coleta do Látex para produção de borracha natural.....	32
2.1.3 Composição do Látex.....	33
2.1.4 Crepe Claro	35
2.2 Borrachas Sintéticas.....	36
2.2.1 Classificação e Propriedades das Borrachas Sintéticas.....	37
2.3 Poliuretano	39
2.3.1 Polioliol	43
2.3.2 Isocianato	44
2.3.3 Aditivos.....	46
2.3.4 Processo de Reciclagem do Poliuretano	46
2.4 Compósitos	49
2.5 Processos de cura	49
2.6 Sistemas de Vulcanização.....	53
2.6.1 Estrutura do Vulcanizado	57
2.6.2 Mecanismos de Vulcanização	58
3. OBJETIVOS.....	62
3.1 Objetivo geral	62
3.2 Objetivos específicos	62
4. PROCESSO EXPERIMENTAL	63
4.1 Materiais	63
4.1.1 Borracha Sintética	63
4.1.2 Borracha Natural	64
4.1.3 Resíduo de Poliuretano	65
4.1.4 Agentes de Vulcanização	67
4.2 Preparo dos Compósitos	68
4.3 Método de Caracterização	71
4.3.1 Comportamento Reológico	71
4.3.1.1 Reometria	71

4.3.1.2 Grau de dispersão da carga na matriz polimérica.....	72
4.3.2 Análise Morfológica e Estrutural	73
4.3.2.1 Densidade de Ligações Cruzadas utilizando a Equação de Flory-Rehner e a Teoria do inchamento no equilíbrio	73
4.3.2.2 Densidade de Ligações Cruzadas utilizando o Método de Mooney Rivlin ...	74
4.3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) acoplado	76
4.3.2.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier no modo de reflexão total atenuada.....	76
4.3.3 Comportamento Mecânico	76
4.3.3.1 Dureza	76
4.3.3.2 Ensaio de Resistência à Abrasão	77
4.3.3.3 Ensaio de Resistência à Tração	78
4.3.3.4 Ensaio de Resistência ao Rasgo	78
4.3.4 Comportamento Térmico	79
4.3.4.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	79
4.3.4.2 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)	80
4.3.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)	80
4.3.5 Análise das interações blenda de borrachas/pó de resíduo de poliuretano utilizando a Equação de Lorenz-Park	80
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	82
5.1 Comportamento Reológico	82
5.1.1 Reometria	82
5.1.2 Grau de dispersão da carga na matriz polimérica	83
5.2 Análise Morfológica e Estrutural.....	84
5.2.1 Densidade de Ligações Cruzadas por inchamento utilizando a Equação de Flory-Rehner	85
5.2.1.1 Correlação entre as densidades de ligações cruzadas por inchamento (Flory-Rehner) e a variação de torque	85
5.2.2 Densidade de Ligações Cruzadas por ensaio de resistência à tração utilizando a Equação de Mooney-Rivlin	86
5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios-X de Energia Dispersiva (EDX)	90
5.2.4 – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier no modo de reflexão atenuada	94
5.3 Comportamento Mecânico.....	97
5.3.1 Dureza	97

5.3.2 Resistência à Abrasão	98
5.3.3 Ensaio de Resistência à Tração	99
5.3.4 Ensaio de Resistência ao Rasgo	101
5.4 Comportamento Térmico	103
5.4.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	103
5.4.2 Análise Dinâmico Mecânico (DMA)	105
5.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)	108
5.5 Análise das interações blenda de borrachas/pó de resíduo de poliuretano utilizando a Equação de Lorenz-Park	112
6. APLICAÇÃO DO COMPÓSITO	115
7. CONCLUSÃO	117
8. TRABALHOS FUTUROS	118
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	119

1. INTRODUÇÃO

Segundo o Relatório do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA) e da Agência Internacional de Energia (AIE), estima-se que o número global de aparelhos de refrigeração aumente de 3,6 bilhões para 9,5 bilhões até 2050 [1]. Em média, um refrigerador é composto por 61% metais ferrosos, 28% plásticos, 6% isolantes térmicos (lã de vidro, lã de rocha ou espuma de poliuretano rígida), 4% vidros e 1% gás refrigerante [2,3]. Atualmente, os isolantes térmicos mais utilizados são feitos de poliuretanos (PU).

O PU apresenta propriedades de grande interesse tecnológico como resistência mecânica, resistência química e principalmente resistência acústica e térmica. Entre as principais aplicações do PU estão: isolamento térmico de refrigeradores e freezers, isolamento acústico de edificações, amortecimento para móveis, colchões, peças de automóveis, revestimentos, adesivos e selantes, rodas e pneus, painéis de madeira compostas, solas de sapato, roupas de esporte e dispositivos médicos [4,5]. Essa grande variedade de aplicações resulta em um aumento do consumo e causa desequilíbrios ambientais, pois esses produtos geralmente são bens duráveis com longa vida útil, que na maioria dos países são destinados aos aterros sanitários [6]. PU são considerados materiais versáteis e modernos, são amplamente utilizados na fabricação de produtos que atuam no conforto e bem-estar do ser humano [6,7]. A versatilidade do PU está na origem de seus precursores, sendo formado pela reação de policondensação de um ou mais grupos funcionais de isocianato ($-N=C=O$) com um poliol ($-OH$) contendo dois ou mais grupos hidroxilas. A proporção de isocianato e poliol pode ser ajustada de modo a conferir maior flexibilidade ou rigidez à espuma de poliuretano produzida, esta propriedade se deve à presença de três unidades poliméricas diferentes, um segmento macio, composto de poliol, um domínio duro, baseado em di ou poliisocianato, e um extensor de cadeia [6].

Os isocianatos podem ser de natureza alifática, cicloalifática e aromática sendo incorporados à cadeia do poliuretano por meio da reação com compostos contendo hidroxila, com diferentes polióis os quais podem conter éster, éter, amida, entre outros grupos funcionais [8]. Portanto, há uma grande variedade de PUs disponíveis no mercado sendo as suas propriedades dependentes da estrutura química e morfológica do polímero. Estes polímeros podem ser utilizados como materiais de revestimento para produtos elastoméricos de alto desempenho [9], dissipadores de calor [10] e como revestimento para blindagem antiestática ou eletromagnética [11,12].

Atualmente, os PUs representam quase 9% dos plásticos produzidos pelo homem, tornando-os o sexto polímero mais utilizado no mundo [13,14]. No entanto, alguns dos reagentes empregados em sua síntese e até mesmo alguns de seus componentes (por exemplo, fosfatos, glicóis e aminas), se descartados de maneira inadequada, podem ser prejudiciais aos organismos vivos e ao meio ambiente, uma vez que se absorvidos, têm o potencial de provocar câncer ou má formações congênitas [15].

Um estudo realizado pela Labyrinth Research & Markets Ltd, em 2019, revelou que, atualmente, cerca de 40 milhões de colchões chegam ao fim de sua vida útil somente na União Europeia (UE). Outro estudo realizado na UE pela European Bedding Industries' Association (EBIA), em 2020, mostrou que 49% dos colchões são descartados em aterros sanitários, 33% são enviados para usinas de energia e 17% são reciclados. Embora haja poucos dados disponíveis sobre PU de móveis, a Comissão Europeia estima que menos de 10% dos estofados são reciclados em toda a UE [16]. Considerando a produção de espuma e as taxas médias de acabamento, os membros da EUROPUR (Associação europeia de fabricantes de blocos de espuma de poliuretano flexível) estimam que o volume potencial pós-consumo de espuma de PU em bloco para fabricação de móveis está entre 350 a 400 kT por ano e entre 250 a 300 kT para fabricação de colchões.

A logística reversa para a devolução, desmonte, reutilização e reciclagem pode ser uma alternativa para o serviço pós-venda e pós-consumo de materiais e equipamentos [17]. A logística reversa também pode acrescentar valor socioeconômico e promover uma economia circular, a eficiência energética e a sustentabilidade local [18]. Os poliuretanos podem ser recuperados e reciclados por meio da reciclagem mecânica, processamento químico, termoquímico, recuperação de energia e degradação biológica [13,19]. O processamento mecânico é a maneira mais fácil e econômica de reciclar PU [20]. Neste processo, os resíduos sólidos de PU são moídos em pó ou grânulos e podem ser usados como cargas em outros materiais (isto é, colchões, travesseiros e brinquedos) ou diretamente como substratos para processos subsequentes. Os fragmentos de PU podem se tornar materiais de segunda vida ao serem aglutinados sob moldagem de compressão ou por injeção [19]. A reciclagem envolvendo processamentos químicos são complexos e difíceis quando comparados a reciclagem mecânica, pois deve-se levar em consideração os custos operacionais, temperatura aplicada e necessidade de substratos adicionais [21]. A polimerização do PU pode ser revertida, permitindo assim a recuperação dos reagentes por hidrólise, glicólise, aminólise ou alcoólise [13,19,21,22], produzindo polióis como produtos de reação. No processamento termoquímico, existem três tecnologias principais para a reciclagem do PU: pirólise (transformação do PU em gás, óleo e carbono), gaseificação e hidrogenação [13,19,23]. A reciclagem por recuperação de energia envolve o aquecimento de resíduos para produzir energia. Resultando em uma redução de volume de aproximadamente 99%, que é limitada por retardadores de chama da composição de PU e pela liberação de compostos tóxicos e cancerígenos, tais como monóxido de carbono, cianeto de hidrogênio, e óxidos de azoto (NOx) [13,19]. Com relação à viabilidade econômica, cada um destes métodos de reciclagem oferece um conjunto exclusivo de vantagens que os tornam particularmente benéficos para locais, aplicações ou requisitos específicos. No entanto, a reciclagem mecânica continua

sendo a opção mais econômica, pois não requer equipamentos e reagentes de alto custo ou o uso de altas temperaturas, quando comparada as reciclagens química, térmica e de recuperação de energia.

Atualmente, resíduos de poliuretano têm sido utilizados como aditivos para painéis de argamassa pré-fabricados [24], para absorção de óleos [25,26], como carga de enchimento em matriz de gesso [27] ou geopolímeros [28] e na redução da condutividade térmica na matriz de borracha natural (BN) [29].

Seguindo a linha de pesquisa de aplicação de resíduos de PU como cargas em matrizes, uma alternativa viável é a sua incorporação em matrizes poliméricas. Sendo mais comumente empregadas matrizes baseadas em borrachas naturais (BN) e sintéticas, entre elas se destaca a borracha de estireno-butadieno devido ao menor custo [30].

A borracha natural possui excelentes qualidades (por exemplo, resistência à tração, resistência ao rasgo e boa resistência à abrasão) que viabilizam a produção de pneus, correias transportadoras, sistemas de transferência de fluidos, vedação de carrocerias, suspensão de carros, vedações, adesivos, revestimentos e peças de carrocerias [31]. Além disso, a cristalização induzida por deformação em BN otimiza as propriedades mecânicas do material, especialmente sob altas amplitudes de deformação, esse comportamento torna a BN um elastômero único na indústria da borracha [32].

Embora a borracha sintética de estireno butadieno (SBR) tenha melhor resistência às intempéries, resistência às rachaduras e aderência em piso molhado do que a BN, apresenta propriedades inferiores no que tange a tensão e rasgo [33,34]. Assim, a mistura formada pelos dois tipos de borrachas deve proporcionar um bom equilíbrio nas propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos vulcanizados.

A fim de melhorar as propriedades mecânicas dos materiais à base de borracha, cargas de reforço, são normalmente utilizadas. No entanto, avaliar o efeito de reforço das cargas nos compósitos requer a compreensão das interações interfaciais que ocorrem entre a matriz polimérica e a carga, o que tem sido explicado por meio da utilização de diferentes modelos [35-39]. Por exemplo, o modelo de Flory-Rehner descreve o inchamento isotrópico da borracha reticulada no estado seco e relaciona o equilíbrio de expansão da rede com a taxa de inchamento da matriz reticulada. O modelo de Mooney-Rivlin pode ser empregado para definir o comportamento mecânico em termos de módulo de cisalhamento. Para uma dada deformação, o estado de tensão é determinado pelas derivadas da densidade de energia de deformação em relação aos componentes de deformação [40,41]. As propriedades mecânicas resultantes são importantes para definir o tipo de carga a ser incorporada aos compósitos. Em compósitos contendo material residual (como por exemplo fibra de sisal, fibra de coco, cinzas de bagaço de cana de açúcar etc.), é comumente utilizado o modelo matemático de Lorenz-Park pois este fornece uma maneira de prever como a adição de carga afetará as propriedades mecânicas do composto de borracha. O modelo de Mooney-Rivlin, por sua vez, deve ser usado para calcular suas densidades de ligações cruzadas e correlacioná-las com as propriedades interfaciais e de reforço de cada carga [35].

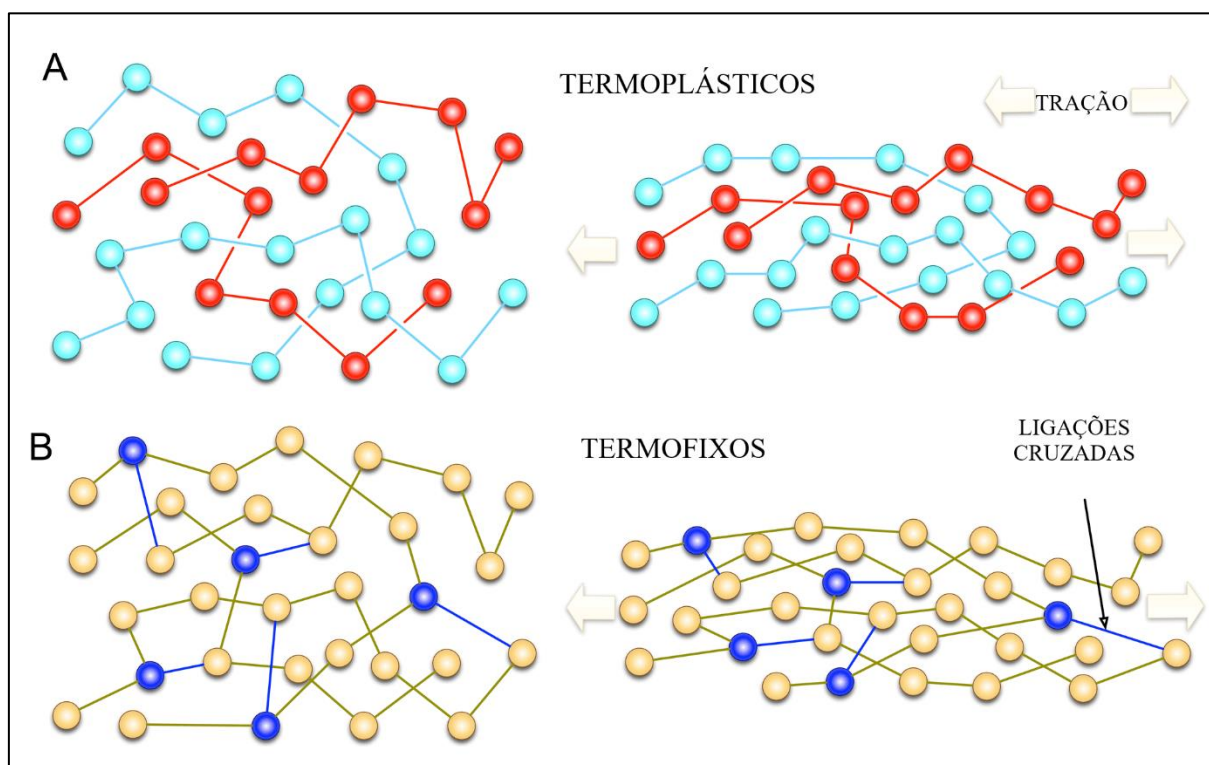
Na presente tese, investigamos um conjunto diversificado de condições de reforço visando aprimorar significativamente a resposta mecânica dos compósitos SBR/BN. Além disso, apresentamos uma abordagem inovadora na qual exploramos o potencial de reforço dos resíduos de poliuretano micronizado nas matrizes poliméricas. Em contraste com trabalhos anteriores, que se limitaram a abordagens convencionais, utilizamos um método pioneiro para calcular as densidades de ligações cruzadas. Empregamos a renomada equação de Lorenz-Park, amplamente conhecida por sua capacidade de determinar a interação interfacial entre a carga e as matrizes poliméricas no contexto dos compósitos. Para fins comparativos, também

realizamos uma análise com base no método de Mooney-Rivlin. Consideramos que tal abordagem inovadora nos proporciona uma compreensão aprofundada da interação matriz/carga, revelando novas percepções que até então não haviam sido abordados na literatura científica.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Polímeros são materiais de alta massa molar, podem ser de natureza orgânica ou inorgânica, e possuem uma estrutura composta pela repetição de pequenas unidades, denominadas "meros". Cada mero é uma unidade básica que compõe a cadeia polimérica, enquanto o monômero é uma molécula simples que serve como base para a formação do polímero. A união de diversos monômeros resulta na formação de uma macromolécula de alta massa molar, porém nem sempre a sua estrutura química apresenta uma mesma unidade de repetição [42]. Essa variedade presente em sua estrutura é o que proporciona aos materiais poliméricos propriedades térmicas, mecânicas e elétricas distintas, as quais são responsáveis por sua classificação como termoplásticos ou termofixos [43]. A Figura 1 ilustra uma representação esquemática da classificação dos polímeros e suas respectivas estruturas intermoleculares [44].

Figura 1 - Estrutura química de (A) Termoplásticos e (B) Termofixos.



Fonte: Wikimedia Commons, 2009 [44].

A. Termoplásticos: são materiais que requerem a aplicação de calor para serem moldados, e após o resfriamento, mantêm a forma em que foram moldados. Esses materiais possuem a capacidade de serem aquecidos novamente e moldados em diferentes formas, podendo ser reutilizados diversas vezes [43].

B. Termofixos ou Termorrígidos: são materiais que são moldados em formas permanentes e curados por meio de reações químicas, o que impede que sejam refundidos e remoldados, uma vez que se degradam ou se decompõem quando submetidos a temperaturas elevadas. Por essa razão, esses materiais não podem ser facilmente reaproveitados [43].

Como visto, a temperatura exerce grande influência nos materiais poliméricos. Na literatura podemos encontrar a descrição de pelo menos três temperaturas de transição importantes para os polímeros:

1. **Temperatura de fusão (T_m)**, ou em inglês "melting temperature", é a temperatura na qual um sólido passa do estado sólido para o líquido. Durante o processo de fusão, o calor é fornecido e dissolve a rede cristalina, enquanto a temperatura do material permanece constante. Portanto, a temperatura de fusão é bem definida [42,45].

2. **Temperatura de cristalização (T_c)**, ou em inglês "crystallization temperature", é a temperatura na qual ocorre a transição do estado líquido-amorfo do fundido para o estado cristalino, que é conhecido como cristalização. A temperatura de cristalização em polímeros é o ponto ou faixa de temperatura na qual as cadeias moleculares de um polímero amorfo (não-cristalino) começam a se organizar em uma estrutura ordenada semelhante a cristais. Isso ocorre quando o polímero fundido é resfriado e as cadeias moleculares têm a oportunidade de se alinhar e formar regiões cristalinas. Essas regiões cristalinas exibem uma estrutura regular e tridimensional, com uma disposição periódica das cadeias poliméricas. A temperatura de cristalização é influenciada pela estrutura química do polímero, sua massa molecular, taxa de resfriamento e outros fatores. A cristalização pode

afetar as propriedades físicas e mecânicas do polímero, incluindo a resistência, a dureza e a transparência. Além disso, a presença de regiões cristalinas pode influenciar as características de fusão e moldagem dos polímeros, desempenhando um papel importante na indústria de plásticos e na fabricação de produtos poliméricos. [42,45].

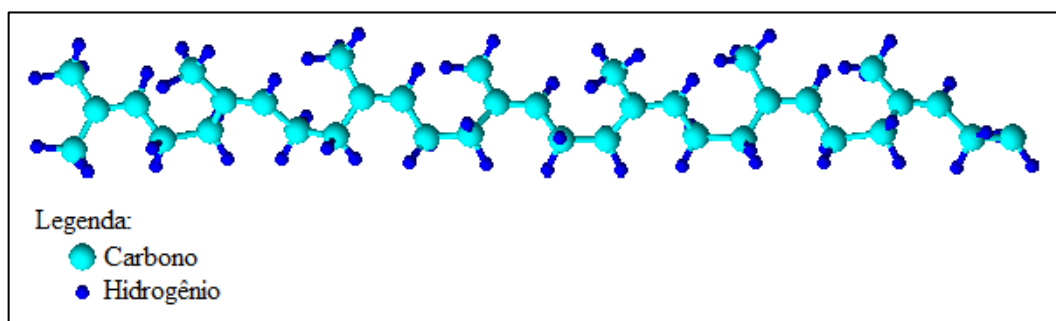
3. Temperatura de transição vítrea (Tg), ou em inglês "glass transition temperature", é a temperatura na qual ocorre a transição vítrea em polímeros amorfos e semicristalinos. A temperatura de transição vítrea da borracha, também conhecida como Tg, é um ponto de temperatura específico em que um elastômero ou borracha passa de um estado de alta flexibilidade e comportamento semelhante ao de um líquido para um estado mais rígido e vítreo, assemelhando-se mais a um sólido amorfo. Nesse ponto, as cadeias poliméricas da borracha perdem parte de sua mobilidade e não conseguem mais se mover livremente. A transição vítrea é uma mudança física fundamental que ocorre em muitos materiais poliméricos, incluindo borrachas e plásticos amorfos. Quando a temperatura é aumentada além da Tg, o material se torna mais elástico e maleável, enquanto abaixo da Tg, ele se torna mais rígido e quebradiço. A Tg é uma propriedade importante para a caracterização e o uso de materiais poliméricos, e afeta diretamente as propriedades mecânicas, a estabilidade dimensional e o comportamento térmico desses materiais. A compreensão da temperatura de transição vítrea é crucial na formulação de produtos de borracha e na determinação de suas faixas de temperatura de aplicação adequadas. [42,43,45].

Existem vários tipos de materiais elastoméricos, nas seções 2.1, 2.2 e 2.3 serão apresentados os tipos de borrachas natural, sintética e, especificamente, o polímero poliuretano, respectivamente. Na seção 2.4, é apresentada uma breve descrição dos materiais compósitos, enquanto nas seções 2.5 e 2.6 serão abordados o processo de cura e o sistema de reticulação, respectivamente.

2.1 Borracha Natural

A *Hevea brasiliensis*, conhecida como borracha natural (BN), é composta por cerca de 96% de cis-1,4 poli-isopreno e 4% de proteínas e lipídios [46]. A cadeia linear da BN exibe propriedades únicas de cristalização após deformação devido à sua estrutura altamente regular. Essa característica faz com que a BN cristalize rapidamente após o alongamento, proporcionando alta resistência à tração e resistência ao rasgo, mesmo quando utilizada em estado puro ou vulcanizado não reforçado. Além disso, a BN apresenta boa resistência à flexão, fadiga e geração de calor, o que a torna útil, por exemplo, em compostos para solas de sapato, que são flexionadas repetidamente. A sua resistência à abrasão é alta, e devido ao seu alto peso molecular, sendo resistente e elástica [47]. A Figura 2 ilustra a estrutura química da borracha natural ou cis-1,4 poli-isopreno.

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



Fonte: Autoria própria.

Existem diversos tipos de borracha natural, incluindo folhas defumadas (RSS- ribbed smoked sheets) feitas a partir de látex de campo coagulado, como os crepes claros preservados para evitar o escurecimento enzimático e as borrachas especificadas tecnicamente (TSR- technically specified rubbers). O TSR, introduzido pela indústria da borracha da Malásia [48], é conhecido como padrão de borracha malasiano (SMR), enquanto o padrão de borracha indonésio (SIR), tailandês (STR) e do Sri Lanka (SSLR) [49], são tipos de BN limpos e granulados, em vez de mantas de borracha. Esses tipos de BN são reprocessados para

se obter materiais com propriedades como viscosidade constante (SMR-CV), cor clara (SMR-L) ou graus específicos de sujidade e cinzas (SMR 5, 10, 20 e 50), por exemplo, SMR 5 é um grau de borracha que possui uma alta viscosidade e é utilizado principalmente para aplicações que exigem maior resistência e elasticidade. Já o SMR 20 é um grau intermediário de borracha, adequado para uma variedade de aplicações industriais. Os graus TSR têm propriedades mais consistentes do que as borrachas convencionais feitas de látex de campo coagulado [50]. O Brasil também produz BN, sendo as mais utilizadas GEB-1 (borracha granulada escura brasileira) e CCB (crepe claro brasileiro) de qualidade superior [51].

2.1.2 Coleta do Látex para produção de borracha natural

A obtenção do látex é realizada por meio de um processo denominado de "sangria", o qual é ilustrado na Figura 3. Nesse processo, uma faca especialmente projetada é utilizada para fazer cortes em ângulo de 25 a 30 graus, em relação ao plano horizontal do tronco da árvore no solo, removendo finas fatias da casca superficial até uma profundidade de aproximadamente 1 mm do câmbio vascular, região que ocorre a atividade celular responsável pela produção e armazenamento do látex. A "sangria" é realizada em intervalos regulares, com a abertura sendo feita de cima para baixo. A produção e as propriedades do látex são afetadas por fatores como a idade da árvore, fertilidade e umidade do solo, condições climáticas, frequência de corte, altura do painel, periodicidade da "sangria" e habilidade do extrator. Uma árvore de BN pode ser explorada economicamente por cerca de 20 ou 25 anos, após esse período, sua produtividade diminui, no entanto, a madeira pode ser aproveitada pela indústria madeireira [50].

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



Fonte: Rural Pecuária, 2023 [52].

O processo de "sangria" ou fluxo contínuo de látex, normalmente, é cessado após 2 ou 3 horas. Devido à presença de proteínas e carboidratos, o látex pode coagular prematuramente pela ação das atividades bacterianas. A pré-coagulação pode ser evitada por meio da adição de anticoagulantes, em pequenas quantidades, no látex. Os anticoagulantes mais comuns incluem amônia, formalina e sulfato de sódio. Recomenda-se o uso de sulfato neutro de hidroxilamina em conjunto com amônia como anticoagulante, especialmente se o látex for utilizado para a produção de borracha de viscosidade constante. No processamento do látex para produção de folhas de látex fumada ou crepe claro, o anticoagulante preferido é o sulfato de sódio [50,51].

2.1.3 Composição do Látex

O fluido leitoso da seringueira, conhecido como látex fresco, é neutro e tixotrópico, o que significa que sua viscosidade e densidade podem variar com o tempo e a temperatura. A densidade do látex é em torno de $0,98 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. O hidrocarboneto da borracha, chamado de cis-1,4 poli-isopreno, está em suspensão coloidal na água, formando agregados

moleculares de 0,5 a 1,0 μm de diâmetro. O látex contém, ainda, substâncias protéicas e nitrogenados como carboidratos, lipídios, sais minerais, carotenóides, resinas e enzimas. A composição química do látex é apresentada na Tabela 1 [53,54]:

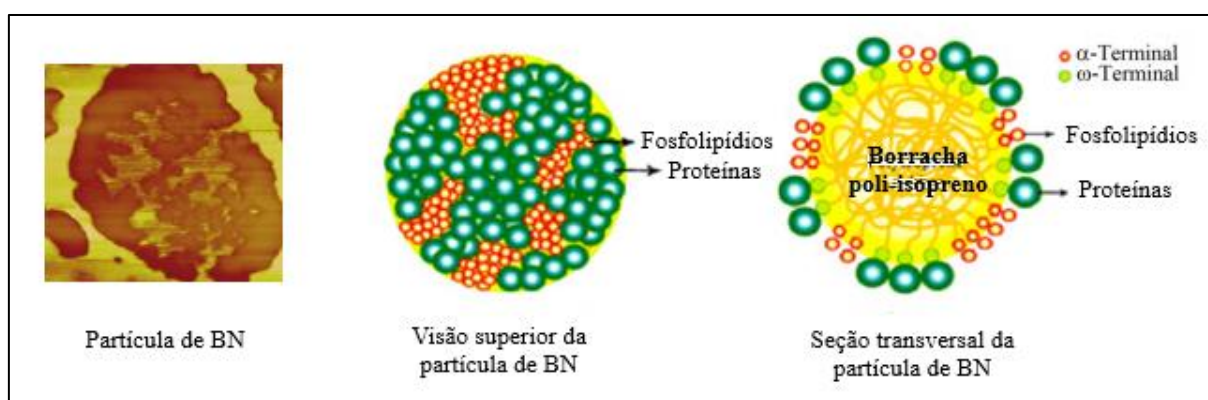
Tabela 1 - Composição química do látex fresco.

Constituintes	% em peso do látex
Borracha	30 - 40
Proteínas	1 – 1,5
Resinas	1,5 – 3
Minerais	0,7 – 0,9
Carboidratos	0,8 - 1
Água	55 - 60

Fonte: Handbook of Rubber, 2003 [50,54].

O modelo mais atual que descreve a partícula de borracha presente no látex fresco da BN, consiste, em uma esfera de hidrocarboneto de borracha, cercada por duas camadas distintas, sendo a camada interna composta por fosfolipídios e a camada externa por proteínas, como ilustrado na Figura 4 [53]:

Figura 4 - Modelo representativo da partícula de borracha natural.



Fonte: Nawamawat e Ho modificados, 2023 [55,56].

O látex fresco de BN contém três tipos de partículas distintas: as partículas de borracha, as partículas de "Frey-Wyssling" - que são partículas amarelas brilhantes

responsáveis pela coloração amarela das partículas de borracha - e os "lutóides" - que são organelas maiores que as partículas de látex e possuem membranas contendo carotenóides, ácidos, sais minerais, proteínas e hidrocarbonetos de borracha. Quando o látex é diluído, as membranas absorvem água e aumentam de volume, coagulando mais facilmente do que as partículas de borracha devido à presença de substâncias ácidas. Esse fenômeno é utilizado no processo de fracionamento para produção de borracha crepe [53,54].

2.1.4 Crepe Claro

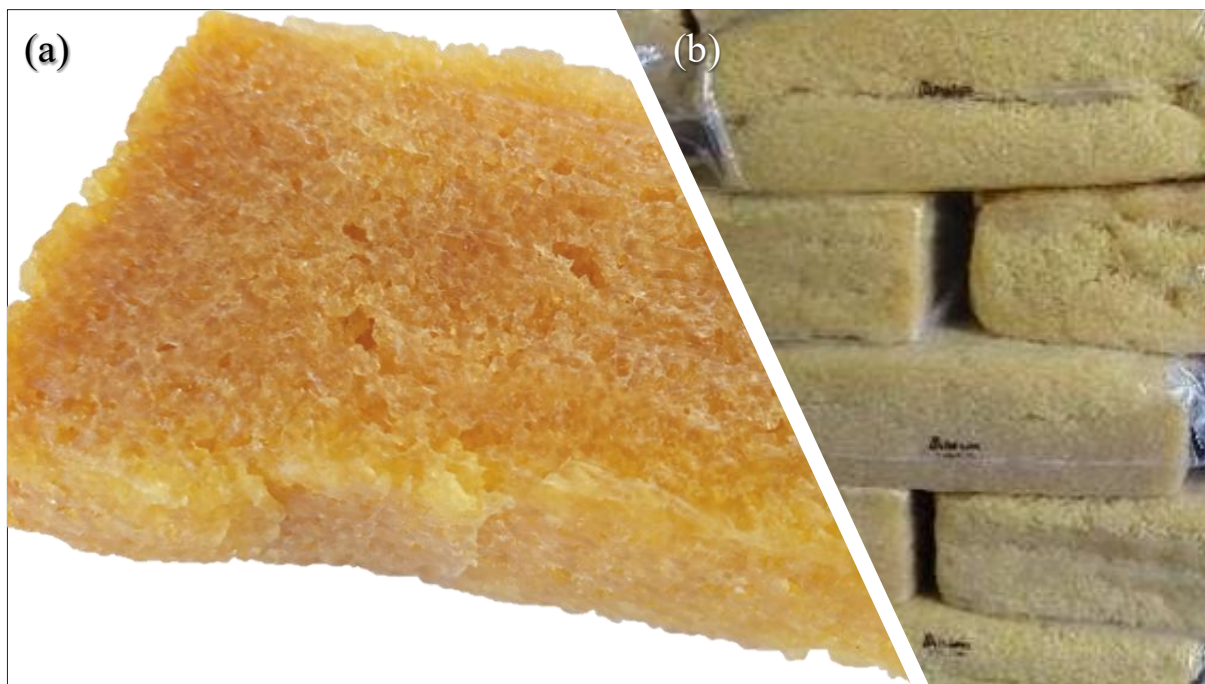
O crepe claro é um tipo de borracha natural de seringueira com alto grau de pureza, amplamente disponível no mercado consumidor. A Ásia é o principal produtor e exportador mundial de crepe. O processo de extração ocorre em condições limpas, higiênicas e cuidadosamente controladas. O crepe é usado principalmente em aplicações em que a cor clara é predominante e o vulcanizado deve ter excelente aderência e resistência ao rasgo. Durante a produção desta classe de borracha, nenhum produto químico lixiviável é adicionado e o nível de proteína naturalmente presente na borracha é reduzido ao mínimo. Portanto, os crepes de látex, com diferentes porcentagens de pureza, são tipos especiais de borracha fabricados para uso em várias aplicações, como aparelhos farmacêuticos e cirúrgicos de borracha, componentes de borracha em contato com alimentos e artigos infantis e brinquedos [50,53].

O processo de obtenção do crepe claro começa com a calandragem da borracha para remover o excesso de água. Em seguida, o processo de crepagem é realizado utilizando duas máquinas crepadoras, as quais transformam a borracha em uma manta. Após essa etapa, as mantas são encaminhadas para as máquinas laminadoras, que promovem a redução da sua espessura. Então, as mantas são penduradas em varais para a pré-secagem [51].

Durante a pré-secagem, as mantas de borracha recebem jatos de ar, por meio de ventiladores, para serem enviadas para a estufa o mais secas possível. Esse processo é crucial para a secagem adequada e para evitar sobrecarregar a estufa. Em seguida, as mantas são transferidas para estufas de secagem e permanecem por 72 horas, em temperatura entre 50 a 70 °C [51].

As estufas são projetadas para evitar que qualquer quantidade de fumaça entre em seu interior, prevenindo assim a alteração na cor e odor da borracha. Após esse período, o crepe está pronto para ser processado industrialmente [57]. A Figura 5 mostra o crepe claro brasileiro utilizado na produção dos compósitos.

Figura 5 - Imagens de (a) crepe claro brasileiro e (b) fardos de 25 kg de crepe claro brasileiro.



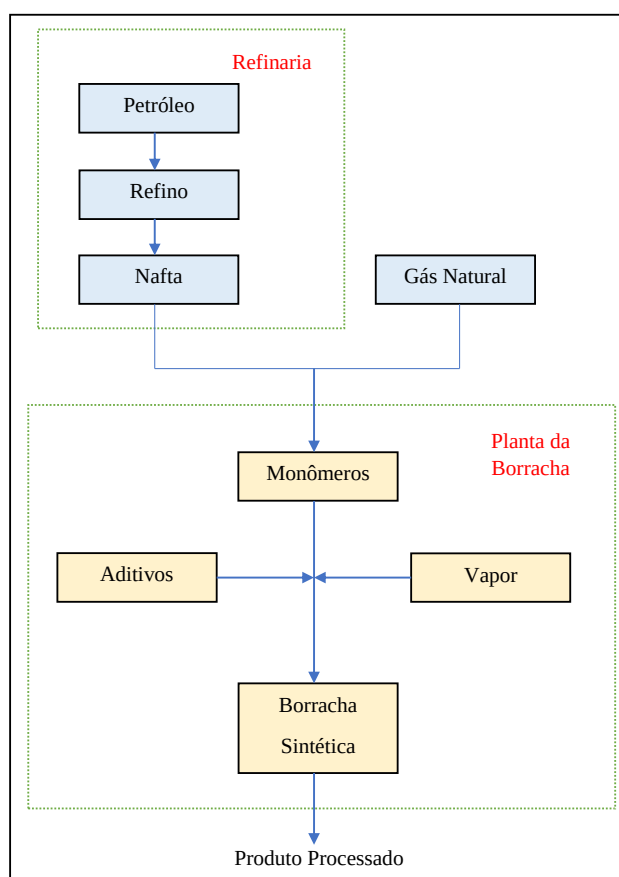
Fonte: MF rural, 2023 [58].

2.2 Borrachas Sintéticas

O processo de produção de borracha sintética começa com o refino de petróleo, carvão ou outros hidrocarbonetos, (Diagrama 1) que resulta em nafta, um dos produtos formados. A nafta é então combinada com gás natural para produzir monômeros, que são

usados como matéria-prima na produção de borracha. Os monômeros mais comumente utilizados incluem butadieno, estireno, isopreno, cloropreno, acrilonitrila, etileno ou propileno. Os monômeros são polimerizados usando vapor de processo como catalisador para formar cadeias poliméricas, que, por sua vez, resultam em substâncias de borracha. Essas substâncias podem ser processadas em artefatos de borracha por vulcanização, após a incorporação de agentes reticulantes [59].

Diagrama 1 - Esquema do processo de produção de borracha sintética.



Fonte: Siemens, 2023 [59].

2.2.1 Classificação e Propriedades das Borrachas Sintéticas

A Tabela 2 apresenta a classificação e as propriedades de algumas destas borrachas amplamente utilizadas nas indústrias.

Tabela 2 - Propriedades de algumas borrachas mais utilizadas comercialmente.

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 e Callister modificados, 2023 [43,45].

As borrachas sintéticas mais importantes são [60,61]:

1. **SBR ou Buna S** – Borracha de Estireno Butadieno: É a borracha sintética mais comumente utilizada pelas indústrias de automóveis e mineração, e apresenta em sua estrutura o copolímero de butadieno-estireno. Após a polimerização, esse material contém de 20 a 30% de estireno. Como o radical butadieno contém ligações duplas, este copolímero pode ser vulcanizado com enxofre por meio de ligações cruzadas. A presença de estireno no copolímero produz uma borracha mais resistente e forte. A borracha SBR tem um custo mais baixo do que a borracha natural, por isso é utilizada em muitas aplicações, como em bandas de rolamentos de pneus, onde apresenta maior resistência ao desgaste, embora gere mais calor. Uma desvantagem do SBR e da BN é que eles absorvem solventes orgânicos, como gasolina e óleo [43].

2. **NBR** – Borracha Acrilonitrila Butadieno: Trata-se de copolímeros de butadieno e acrilonitrila, cuja proporção varia de 55 a 82% de butadieno e de 45 a 18% de acrilonitrila. O grupo nitrila confere boa resistência a óleos e solventes, bem como maior resistência à abrasão e ao calor, embora reduza a flexibilidade molecular. As borrachas NBR são mais caras que as borrachas convencionais, sendo, portanto, empregadas em aplicações especiais, como mangueiras de combustível e juntas [43].

3. **CR** – Borracha de cloroprene: A borracha de cloroprene, também conhecida como neoprene, apresenta excelentes propriedades de resistência ao ozônio, calor e intempéries, além de boa resistência a óleos e excelente resistência ao fogo. Entretanto, não é adequada para aplicações elétricas, como a BN. Por esse motivo, é amplamente utilizada em revestimentos de tanques para produtos químicos, correias, mangueiras e vedações [45].

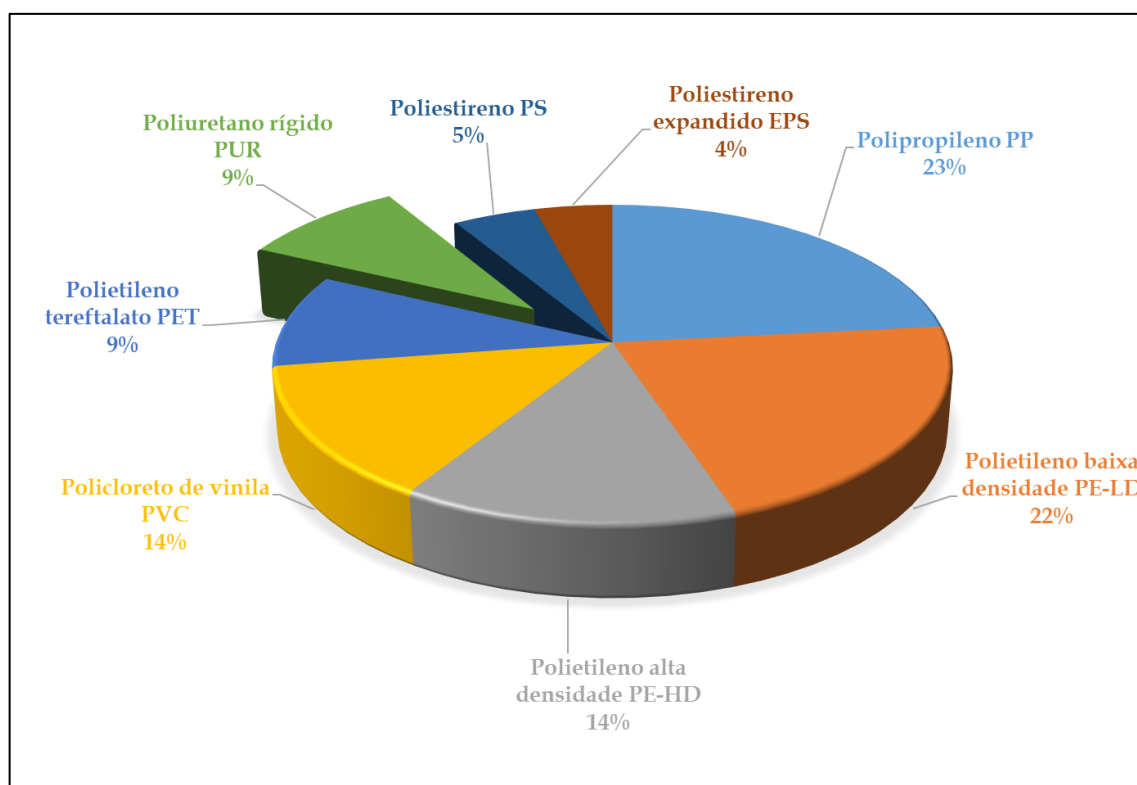
4. **VMQ** – Borracha de polissiloxano: A borracha de polissiloxano, ou VMQ do inglês “Vinyl Methyl Silicone”, é conhecida como borracha de silicone e é amplamente utilizada por suas excelentes propriedades elétricas e resistência a temperaturas extremas,

tanto altas quanto baixas. No entanto, sua resistência mecânica é relativamente baixa. O silicone é comumente utilizado como vedante em diversas aplicações, além de diafragmas e tubos em aplicações médicas [45].

2.3 Poliuretano

Poliuretano (PU) é um tipo de plástico termofixo com propriedades que, em alguns aspectos, podem ser comparadas às da borracha, podendo ser fabricado com diferentes níveis de rigidez. A polivalência desse material deve-se à sua capacidade de ser produzido com diversas densidades e viabilizando diversas aplicações [6]. Em 2020, por exemplo, a produção global de plásticos alcançou a marca de 367 milhões de toneladas, sendo que cerca de 9% desse total foi destinado à fabricação de poliuretano rígido. Isso faz com que ele seja o sexto tipo de plástico mais produzido em todo o mundo [13,14]. A Figura 6 ilustra um gráfico com os principais tipos de plásticos mais produzidos no mundo.

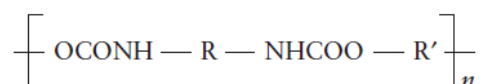
Figura 6 - Tipos de plásticos mais produzidos no mundo (em porcentagem).



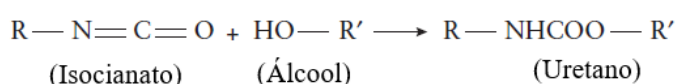
Fonte: Adaptado de Kemona e Li, 2023 [13,14].

O responsável pela descoberta do PU foi o químico alemão Otto Bayer, em 1937, quando o sintetizou pela primeira vez, na IG Farben industrie (Alemanha), por meio de uma reação química entre um poliéster diol e um diisocianato. Essa metodologia abriu novas possibilidades na química macromolecular, permitindo que os polímeros fossem sintetizados por meio de uma nova reação, a poliadição, que se tornou um dos métodos mais dinâmicos de produtos de polímeros. O PU cuja utilização abrange praticamente todos os campos de aplicação de polímeros, incluindo espumas, elastômeros, termoplásticos, termorrígidos, adesivos, revestimentos, selantes e fibras. É amplamente utilizado em móveis, roupas de cama, assentos para carros, solas de calçados, isolamento térmico para refrigeradores e edifícios, substitutos de madeira, embalagens e revestimentos, entre outros exemplos comuns de uso no dia a dia [62].

Os poliuretanos são um grupo de polímeros de heterocadeia que apresentam a seguinte unidade estrutural característica:



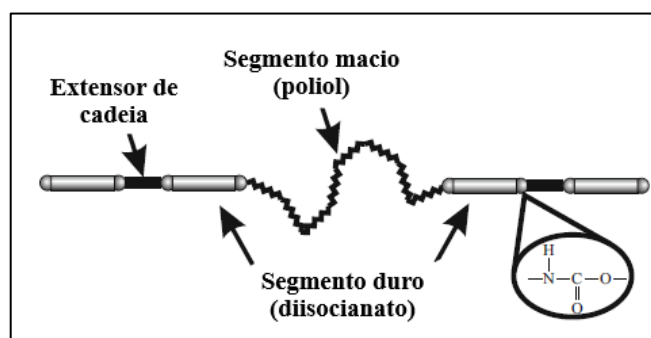
Há vários métodos para sintetizar grupos de uretano, sendo o mais comum a reação entre um isocianato e um álcool [62].



Os elastômeros de PU são compostos formados, geralmente, por três constituintes químicos: um diisocianato (aromático ou alifático), um diol de cadeia longa (ou macrodiol) e um diol extensor de cadeia de molécula pequena ou uma diamina. A reação desses componentes produz um copolímero com sequências extensoras da cadeia de macrodiol e diisocianato, denominado segmento macio (SM-diol) e segmento duro (SD-diisocianato),

respectivamente. O SM é geralmente composto por um polioliol com transição vítrea abaixo da temperatura ambiente, enquanto o SD é frequentemente uma molécula aromática relativamente rígida com transição vítrea acima da temperatura ambiente. Os SD são construídos a partir de sequências alternadas do extensor da cadeia de diisocianato, enquanto os SM se originam do polioliol. Os SD, sejam vítreos ou cristalinos, estão associados aos domínios rígidos que atuam como ligações cruzadas físicas e como partículas de enchimento dentro da matriz de SM emborrachada, devido à rigidez e às pontes de hidrogênio [63]. A Figura 7 ilustra um segmento da estrutura de repetição do poliuretano.

Figura 7 - Estrutura de repetição típica do poliuretano.



Fonte: Prisacariu, 2011 [63].

O poliuretano pode ser classificado em diferentes tipos, dependendo da proporção entre o polioliol e o isocianato utilizados na sua síntese. Dentre as principais classificações, destacam-se a espuma de poliuretano flexível, a espuma de poliuretano rígido e o poliuretano elastomérico [64].

a) **Espumas de poliuretano flexível** possuem morfologia com células predominantemente abertas, permitindo a livre circulação de ar ou "respiração" quando a espuma é flexionada. Essa característica confere excelentes propriedades de absorção sonora e baixa condutividade térmica. No entanto, elas descolorem rapidamente quando expostas à radiação UV. Uma outra família de espumas flexíveis (também conhecidas como "semi-flexíveis") é a espuma de pele integral. Essa espuma é composta por uma pele de alta

densidade e uma espuma central de baixa densidade. Devido às suas propriedades físicas adequadas e amplas, essas espumas são comumente utilizadas na indústria automotiva [65].

b) **As espumas de poliuretano rígido** são caracterizadas por uma alta porcentagem de células fechadas e baixa densidade ($25\text{--}150\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$), ocupando grandes espaços com uma pequena quantidade do material. O PU rígido tem sido cada vez mais requisitado por suas amplas aplicações, como isolante térmico em refrigeradores, edifícios e materiais de construção, além de ser utilizado como flutuador e como material de embalagem, acolchoamento e encapsulamento [66].

c) **Os elastômeros de PU** são conhecidos por sua grande versatilidade, sendo que a escolha dos diisocianatos e dióis utilizados em sua síntese permite obter uma ampla gama de propriedades físicas. Esses polímeros são formados por copolímeros de bloco linear e encontram-se em uma variedade de termoplásticos fundidos de PU, sintetizados principalmente a partir de dióis de poliéster ou policaprolactonas [63].

Os poliuretanos são polímeros termoestáveis que apresentam excelentes propriedades mecânicas, térmicas e químicas, tais como [67]:

1) **Baixa condutividade térmica:** é um isolante eficaz devido à sua baixa condutividade térmica. Isso significa que a transferência de calor através da superfície pode ser minimizada.

2) **Alta estabilidade térmica:** é um material resistente a altas temperaturas, tornando-o ideal para aplicações onde a resistência ao calor é importante.

3) **Baixa absorção de umidade:** possui baixa absorção de umidade, tornando-o um material ideal para isolamento em ambientes úmidos.

4) **Excelente capacidade de isolamento térmico:** é um excelente isolante e pode ser usado em uma variedade de aplicações, incluindo isolamento de edifícios, eletrodomésticos e encanamentos.

5) **Estabilidade dimensional:** mantém suas dimensões em uma ampla faixa de temperatura, tornando-o um material ideal para aplicações onde a estabilidade dimensional é importante, como em peças de máquinas e equipamentos.

6) **Resistência mecânica:** possuem excelente resistência mecânica, tornando-os ideais para aplicações que requerem alta resistência a impactos e abrasão.

7) **Flexibilidade:** trata-se de um material flexível que pode ser formulado com vários graus de dureza, desde borracha macia até espuma dura.

8) **Resistência à tração:** apresenta alta resistência à tração e é ideal para aplicações que requerem estas características.

9) **Resistência à abrasão:** é resistente à abrasão e pode ser utilizado, como revestimento de superfícies de rolos e correias transportadoras.

10) **Resistência química:** têm boa resistência química e podem ser formulados para serem resistentes a uma ampla variedade de produtos.

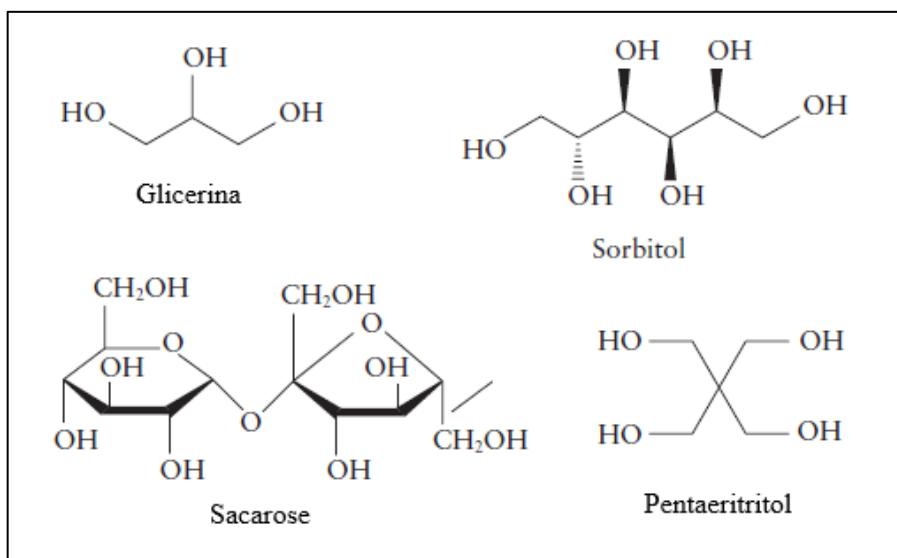
2.3.1 Poliols

Os polióis são compostos químicos que possuem mais de um grupo hidroxila em sua estrutura. Eles são utilizados como uma das principais matérias-primas na produção de poliuretanos e podem ser classificados como oligoméricos (de baixo peso molecular) ou poliméricos (de alto peso molecular). Os polióis são uma importante classe de resinas funcionais, utilizadas na fabricação de uma ampla variedade de produtos. Dependendo de seu peso molecular, estrutura e teor de hidroxila, eles podem apresentar-se como líquidos viscosos ou sólidos resinosos [68].

Existem cinco tipos de polióis considerados mais importantes: poliéter, poliéster, polibutadieno, policarbonato e poliacrilato. Embora todos sejam usados na produção de poliuretanos, os dois últimos são menos utilizados devido ao seu maior custo, sendo geralmente, escolhidos em situações em que é necessária uma resistência superior à

intempérie e/ou calor [69]. A Figura 8 apresenta a estrutura química de alguns tipos de polióis, como a glicerina, o sorbitol, a sacarose e o pentaeritritol.

Figura 8 - Estrutura química dos polióis.



Fonte: Alavi Nikje, 2016 [70].

Os polióis como extensores de cadeia são importantes para controlar as propriedades mecânicas, térmicas e físicas do PU, além de reduzir o custo total. Por exemplo, os polióis de poliéter oligoméricos melhoram a flexibilidade e tenacidade de poliéteres de poliuretanos, enquanto os polióis monoméricos, devido ao seu baixo peso equivalente, resultam em polímeros mais rígidos. Os polióis são amplamente utilizados em uma variedade de produtos, como fibras, espuma flexível, adesivos, selantes, tintas, pinturas e revestimentos. Quando aplicados em plásticos de engenharia, geralmente são copolimerizados com outros monômeros para produzir elastômeros de poliuretano e poliéster [62].

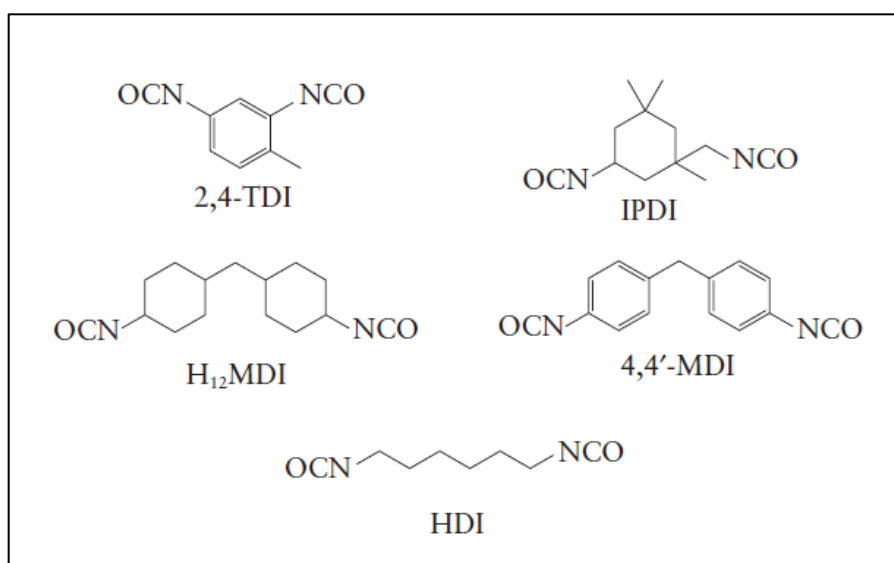
2.3.2 Isocianato

Os isocianatos são compostos químicos altamente reativos e de baixo peso molecular que encontram uma ampla variedade de aplicação na fabricação de espumas flexíveis e rígidas, fibras, revestimentos como tintas e vernizes, elastômeros, bem como na indústria automobilística, reparação de carrocerias e materiais de isolamento de edifícios.

Além disso, produtos de poliuretano em spray contendo isocianatos, foram desenvolvidos para uma variedade de usos comerciais, industriais e de varejo, para proteger superfícies como cimento, madeira, fibra de vidro, aço e alumínio, incluindo revestimentos protetores para caçambas de caminhões, reboques, barcos, fundações e decks [62].

Os diisocianatos, que contêm dois grupos isocianato, e os poliisocianatos são compostos amplamente utilizados. Eles podem ser de natureza alifática, cicloalifática, policíclica ou aromática e incluem TDI (tolueno diisocianato), MDI (4,4'-difenilmetano diisocianato), XDI (xileno diisocianato), TMXDI (meta-tetrametilxilileno diisocianato), HXDI (xileno diisocianato hidrogenado), NDI (naftaleno 1,5-diisocianato), PPDI (p-fenileno diisocianato), DDDI (3,3'-dimetildifenil-4,4'-diisocianato), HDI (1,6 hexametileno diisocianato), TMDI (2,2,4-trimetilhexametileno diisocianato), IPDI (isoforona diisocianato), H12MDI (4,4'-d ciclohexilmetano diisocianato), NDI (norbornano diisocianato) e DBDI (4,4'-dibenzil diisocianato) [68]. A Figura 9 mostra a estrutura química de alguns isocianatos mais utilizados.

Figura 9 - Estrutura química dos isocianatos.



Fonte: Alavi Nikje, 2016 [70].

2.3.3 Aditivos

Durante a síntese de poliuretano, podem ser necessária a incorporação de catalisadores, extensores de cadeia, surfactantes, reticulantes e outros aditivos. Geralmente, aminas terciárias e compostos orgânicos são utilizados como catalisadores. Os dióis difuncionais de baixo peso molecular, como etilenoglicol, dietilenoglicol e 1,4-butanodiol, são empregados como extensores de cadeia. O 1,4-BD é o extensor de cadeia mais importante na síntese de elastômeros de poliuretano. Já os trióis de baixo peso molecular (compostos com maior funcionalidade), como glicerol, trimetilolpropano, tetrol (por exemplo, pentaeritritol), diaminas (por exemplo, hexametileno diamina) e aminoálcool (por exemplo, dietanolamina), são considerados reticulantes [70].

2.3.4 Processo de Reciclagem do Poliuretano

O poliuretano pode ser reciclado de várias maneiras, incluindo processos mecânicos, químicos, termoquímicos, recuperação de energia e degradação biológica:

1) **Reciclagem Mecânica:** Uma abordagem comum para a reciclagem de resíduos de PU é a moagem desses materiais em pó e sua reutilização em diferentes aplicações. Essa técnica é conhecida como reciclagem mecânica e normalmente utiliza sobras e aparas de fábricas, além de produtos pós-consumo. O pó resultante do processo pode ser adicionado como carga na produção de espumas de PU ou elastômeros, sendo misturado primeiramente com o componente poliols. É possível incluir até 20% de material reciclado na composição dos produtos de PU moldados. Para ser adequado como carga, o tamanho de partícula do pó de PU deve ser inferior a 100-200 μm , sendo necessário o uso de diferentes técnicas de moagem e corte para atingir essa dimensão [6].

2) **Reciclagem Química:** O processamento por reciclagem química ou de matéria-prima modifica a composição química do material. O objetivo geral da reciclagem

química de poliuretano (PU) é converter os resíduos em suas matérias-primas originais, especialmente polióis e/ou outras matérias-primas valiosas. De outro modo, a principal finalidade da reciclagem química é recuperar monômeros como produtos principais resultantes da quebra das ligações de uretano sob condições de reação controladas. Para alcançar esse objetivo, podem ser utilizados métodos como hidrólise, aminólise, glicólise, além de técnicas combinadas e modificadas. Esses processos são mais complexos e podem envolver a utilização de produtos químicos para quebrar as ligações moleculares do poliuretano. Alguns desses produtos podem ser tóxicos, o que torna esse processo menos comum do que a reciclagem mecânica [6].

3) Reciclagem Termoquímica: Há quatro rotas primárias de processamento termoquímico: pirólise, aplicação em alto-forno, gaseificação e hidrogenação; porém os processos termoquímicos mais comuns são [71]:

- O processo de pirólise que envolve a decomposição térmica dos resíduos de poliuretano em um ambiente isento ou com baixa presença de oxigênio. Nesse processo, as macromoléculas são quebradas, gerando produtos gasosos, líquidos e sólidos. Apesar de ser um subproduto indesejado, uma quantidade muito limitada de carvão (produto sólido - biochar) é formada.
- A gaseificação é especialmente relevante para os materiais de poliuretano, pois é um processo em dois estágios que envolve o pré-aquecimento seguido pela gaseificação com ar ou oxigênio insuflado. Esse processo produz principalmente hidrogênio e monóxido de carbono (gás de síntese), que podem ser encaminhados para um processo de reforma para a produção de diversos produtos, como metanol e amônia.

4) Recuperação de Energia: A incineração com recuperação de energia é a técnica utilizada para a disposição final de materiais que não têm mercado a curto ou médio

prazo. Por essa razão, é uma opção a ser considerada para os restos de poliuretano contaminados (como laminados de PU em madeira, alumínio, couro ou tecidos) ou materiais plásticos mistos. Já que o PU contendo retardantes de chama tradicionais (como os retardantes bromados, Sb_2O_3 , etc.), empregados em materiais de construção civil como isolante, revestimentos de pisos e tetos; em materiais automotivos como bancos e painéis de instrumentos; entre outros, não podem ser facilmente reciclados, a incineração pode ser uma solução potencial. Para os resíduos de PU, a incineração resulta em uma redução de volume superior a 99%, ao mesmo tempo em que destrói completamente os agentes de expansão prejudiciais do PU, porém necessitam do controle de temperatura e emissão de gases [71].

5) **Degradação Biológica:** A biodegradação é o processo de quebra de substâncias orgânicas por meio de organismos vivos ou suas enzimas. Tal processo resulta na quebra das cadeias poliméricas e na eliminação de algumas de suas partes, o que leva à redução de seu peso molecular. Em condições favoráveis, a biodegradação pode até resultar na completa mineralização do material degradado. No entanto, a degradação completa de polímeros maiores geralmente requer a cooperação de muitos organismos diferentes e pode ocorrer em várias etapas, incluindo a quebra do polímero em monômeros, sua redução em compostos mais simples e, finalmente, sua degradação em dióxido de carbono, água e metano (em condições anaeróbicas). A biodegradação é considerada a forma mais ecologicamente correta de decompor resíduos de poliuretano, no entanto, requer tempo e micro-organismos apropriados [13].

Em suma, a reciclagem de resíduos de poliuretano pode ser feita de diversas formas, sendo a reciclagem mecânica, química e a reutilização as mais comuns. Cabe ressaltar que a escolha da forma de reciclagem dependerá do tipo de poliuretano a ser reciclado e das condições ambientais e econômicas do processo.

2.4 Compósitos

Os compósitos poliméricos são materiais que combinam dois ou mais tipos de polímeros para formar um material com propriedades melhoradas em relação aos seus constituintes individualmente. Eles são usualmente utilizados em aplicações em que a resistência mecânica, a rigidez e a durabilidade são importantes, como na fabricação de aeronaves, automóveis, equipamentos esportivos, materiais de construção e dispositivos médicos [72].

Os compósitos de borrachas podem ainda combinar-se com outras substâncias, chamadas cargas de reforço. Essas cargas de reforço podem ser escolhidas para melhorar diferentes características da borracha, como resistência mecânica, durabilidade, elasticidade e aderência [73].

As cargas de reforço mais conhecidas e utilizadas em compósitos de borrachas são as partículas de sílica e negro de fumo. A sílica é uma substância inorgânica que é adicionada à borracha para melhorar suas propriedades mecânicas e térmicas. Ela pode aumentar a resistência à abrasão, rigidez e tenacidade do material. Já o negro de fumo é uma substância carbonosa que ajuda a melhorar a aderência entre a borracha e outros materiais, como metais e plásticos [74].

2.5 Processos de cura

A borracha, material polimérico elástico, é amplamente utilizada em várias aplicações devido às suas propriedades mecânicas únicas. No entanto, a borracha não é resistente ao envelhecimento, não tem resistência química suficiente e é altamente aderente, o que limita seu uso em muitas aplicações. Para superar essas limitações, foi desenvolvido o processo de vulcanização, descoberto por Charles Goodyear, desde o século XIX [75].

A vulcanização é o processo mais importante do processamento da borracha porque envolve a adição de compostos de enxofre à borracha natural ou sintética e a aplicação de calor para produzir um composto de borracha endurecido e menos aderente. O processo envolve a formação de ligações cruzadas entre as moléculas de borracha, criando uma rede tridimensional que fornece maior resistência mecânica, resistência à abrasão, resistência química e durabilidade ao material [50,76].

A reação de vulcanização começa com a mistura de borracha com compostos de enxofre e aceleradores, como exemplo o acelerador de sulfenamida, o acelerador de tiuram e o acelerador de ditiocarbamato. O composto é então aquecido a uma temperatura elevada, geralmente acima de 140 °C, em um processo conhecido como cura. A cura é uma reação exotérmica que ocorre entre o enxofre e as cadeias de polímero de borracha. Durante a cura, as ligações cruzadas são formadas entre as cadeias, criando a rede tridimensional [77]. O processo de vulcanização se difere do processo de cura quando se emprega o enxofre como agente de reticulação [57].

O tempo e a temperatura de cura dependem da natureza dos compostos utilizados e da aplicação final do produto de borracha. A taxa de cura pode ser controlada pela quantidade e tipo de aceleradores utilizados. Os aceleradores melhoram a eficiência da cura, reduzindo o tempo e a temperatura necessários para a vulcanização. No entanto, se a quantidade de acelerador for excessiva, a vulcanização pode ocorrer rapidamente e levar à quebra prematura do produto de borracha [78].

O processo de vulcanização atualmente envolve a adição de diversos reagentes químicos à borracha [57]. Essa mistura de substâncias químicas é conhecida como composição ou formulação da borracha, e tem como objetivo conferir a este material

propriedades específicas, facilidade de processamento e melhorias em seu desempenho. Os reagentes químicos mais comuns para a reticulação ou cura da borracha são:

a) **Agentes de cura ou de vulcanização:** compostos químicos que são adicionados à borracha para promover a vulcanização e formar ligações químicas cruzadas entre as cadeias poliméricas. Essas ligações cruzadas aumentam a resistência à tração, ao rasgo, à abrasão e à deformação permanente, além de melhorar a estabilidade térmica e química da borracha. Existem vários tipos de agentes de cura disponíveis, como enxofre, selênio, telúrio, peróxidos, resinas fenólicas, além de compostos e aceleradores doadores de enxofre, como o dissulfeto de tetrametiluram (TMTD) e o 4,4-ditiobismorfolina (DTDM) [57,77].

b) **Aceleradores:** compostos químicos que ajudam a reduzir o tempo de processamento da borracha, acelerando a velocidade de vulcanização. Esses compostos aumentam a taxa de reação entre os agentes químicos na borracha, como o enxofre, e as cadeias. Isso resulta em uma vulcanização mais rápida e eficiente, reduzindo o tempo necessário para a produção em larga escala. Cada tipo de acelerador tem suas próprias propriedades e é adequado para diferentes tipos de borracha e aplicações [57,77].

c) **Ativadores** de vulcanização de borracha são usados para promover e acelerar o processo de vulcanização do material. Os ativadores de vulcanização são adicionados à borracha para aumentar a taxa de reação entre as moléculas de borracha e os agentes de vulcanização (enxofre). Existem vários tipos de ativadores de vulcanização disponíveis, incluindo óxidos metálicos (óxido de zinco - ZnO), ácidos graxos (ácido esteárico – $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$), aminas (R-NH_2) e compostos de enxofre, cada um com suas próprias vantagens e desvantagens em termos de desempenho e custo. A escolha do ativador de vulcanização dependerá do tipo de borracha e da aplicação final desejada [57,77].

d) **Cargas de enchimento e de reforço** são materiais adicionados aos compostos de borracha curada para melhorar as suas propriedades mecânicas, térmicas e químicas. Essas cargas ajudam a aumentar a resistência, a durabilidade, a estabilidade dimensional e a resistência a intempéries da borracha. As cargas de enchimento são materiais inertes, como carbonato de cálcio (CaCO_3), talco, caulim, sílica, barita e outras, que são adicionados à borracha para reduzir o custo do composto e melhorar a resistência ao desgaste e à abrasão. Eles são utilizados para aumentar o volume do composto, sem afetar significativamente as suas propriedades. Por outro lado, as cargas de reforço, são materiais ativos, como negro de fumo, sílica, caulim tratado, fibras de vidro e outros, que são adicionados à borracha para aumentar a resistência à tração, ao rasgo e à flexão, bem como para melhorar a rigidez e a estabilidade dimensional. Essas cargas são utilizadas em aplicações que exigem alta resistência e durabilidade, como pneus, correias transportadoras, mangueiras e outros produtos de borracha [57,77].

e) **Antioxidantes** de vulcanização de borrachas são substâncias que previnem a degradação do material durante o processo de vulcanização ao longo do tempo de uso. Eles protegem a borracha contra a ação de agentes externos como o calor, oxigênio e luz, que podem causar a oxidação da borracha e comprometer suas propriedades físicas [57,77].

f) **Plastificantes** são substâncias adicionadas ao processo de vulcanização da borracha com o objetivo de torná-la mais maleável e flexível. Eles ajudam a reduzir a rigidez e a dureza do material, tornando-o mais fácil de ser processado e modelado durante o processo de fabricação. Além disso, os plastificantes podem melhorar a resistência da borracha à fadiga e à fratura, bem como sua resistência ao envelhecimento e à ação de agentes externos, como a umidade e os raios UV. Diferentes tipos de plastificantes podem ser utilizados na composição da borracha, dependendo das propriedades desejadas e do tipo de material que está sendo produzido [57,77].

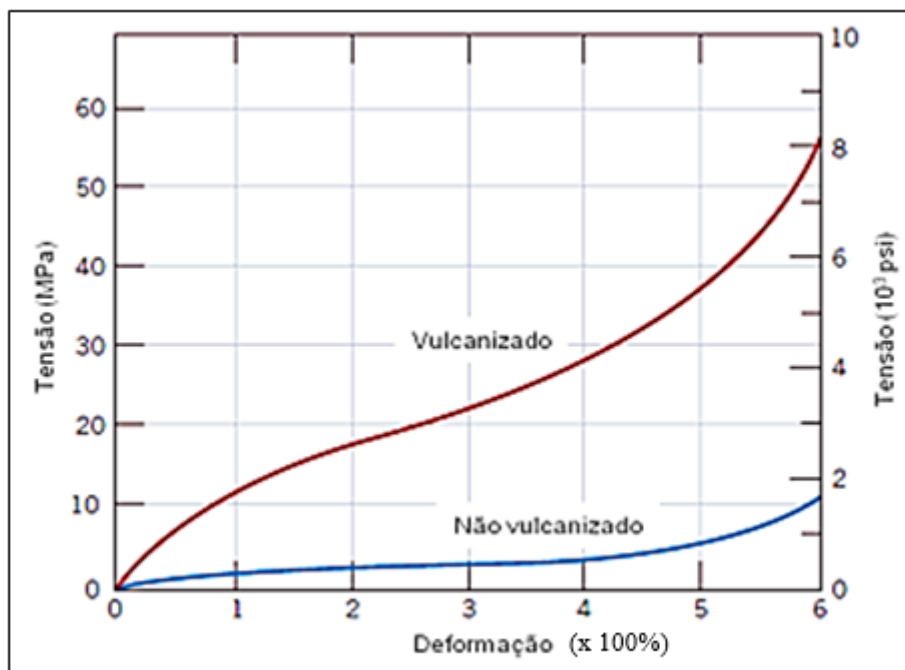
g) O anidrido maleico pode ser utilizado como **agente de acoplamento** para melhorar a aderência, como por exemplo, entre a borracha natural e o estireno butadieno (SBR) em uma mistura que contém poliuretano em pó como carga. O poliuretano em pó é uma carga inerte, que pode ser adicionada à mistura para aumentar sua resistência e reduzir seu custo. No entanto, a aderência entre o poliuretano em pó e os polímeros de borracha pode ser um problema, afetando negativamente a qualidade da borracha resultante. Nesse sentido, o anidrido maleico pode atuar como um agente de acoplamento para melhorar a aderência entre estes compostos, aumentando assim a resistência mecânica da mistura vulcanizada e reduzindo a probabilidade de delaminação ou separação entre os componentes. Além disso, o anidrido maleico também pode melhorar outras propriedades da borracha, como sua resistência ao envelhecimento e às intempéries. A quantidade e a forma de adição do agente de acoplamento devem ser cuidadosamente controladas a fim de se obter os melhores resultados em termos de aderência e propriedades da borracha resultante [79].

h) Além dos aditivos mencionados anteriormente, a composição da borracha também pode incluir **outros tipos de aditivos**, como pigmentos, agentes antiestáticos, retardantes de chama e lubrificantes. Esses aditivos têm funções específicas, como melhorar a aparência visual da borracha, reduzir o acúmulo de eletricidade estática e aumentar a resistência [57,77].

2.6 Sistemas de Vulcanização

A formação das ligações cruzadas por enxofre é obtida de forma relativamente fácil e fornece artefatos de borracha com excelentes propriedades elásticas, tais como resistência à flexão, ao rasgo e módulo dinâmico [80]. Na Figura 10 é possível observar uma curva típica de tensão x deformação da BN vulcanizada e não vulcanizada, na qual é evidenciada uma melhora significativa nas propriedades elásticas adquiridas com a vulcanização.

Figura 10 - Curva de resistência à tração para BN vulcanizado e não vulcanizado a uma deformação de 600%.



Fonte: Callister, 2020 [45].

A formulação básica de vulcanização para a borracha natural ou sintética contém, geralmente, uma quantidade de enxofre entre 1,0 a 3,0 phr (*per hundred rubber* – por cem partes de borracha) em combinação com quantidades menores de aceleradores para aumentar a eficiência da cura. Esse sistema convencional de cura é adequado para a maioria das aplicações, mas resulta em ligações cruzadas contendo de 3 a 8 átomos de enxofre, deixando a ligação S-S como um elo fraco no produto vulcanizado. Essa ligação é suscetível a quebras sob exposição ao calor ou estresse. A fim de melhorar a resistência térmica das ligações por enxofre, o principal método foca na redução da quantidade de enxofre e aumento da quantidade de acelerador na formulação [80,81]. A comparação das estruturas químicas e suas energias de ligação é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 - Energia de ligação das estruturas químicas.

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

Fonte: Princi, 2019 [80].

Ao longo dos anos, três sistemas de vulcanização foram desenvolvidos e são classificados, com base no nível de enxofre e na razão acelerador/enxofre [80,82].

Sistemas eficientes são aqueles em que baixo nível de enxofre e alto nível de acelerador são empregados em vulcanizados, nos quais temperaturas extremamente elevadas e resistência à reversão são requeridos [83]. Já no sistema convencional a dosagem de enxofre é alta e o nível de acelerador é baixo. Este sistema promove uma melhoria significativa na flexibilidade e nas propriedades mecânicas, porém diminui a resistência térmica e à reversão [80]. Para melhores níveis de propriedades mecânica e dinâmica dos vulcanizados e valores intermediários de flexibilidade, reversão e propriedades dinâmicas, os sistemas chamados semieficientes, com nível intermediário de enxofre e acelerador, são empregados [81]. Esses sistemas diferem no tipo de ligação cruzada que irão formar, o que afeta significativamente as propriedades do vulcanizado. Além do tipo de borracha utilizada, o tipo de ligações sulfídicas e a densidade de ligações cruzadas influenciam significativamente nas propriedades mecânicas dos vulcanizados [84,85]. A Tabela 4 resume a escala utilizada para quantidade de enxofre e acelerador, as estruturas e propriedades fornecidas pelos três sistemas.

Tabela 4 - Principais características fornecidas pelos sistemas de vulcanização.

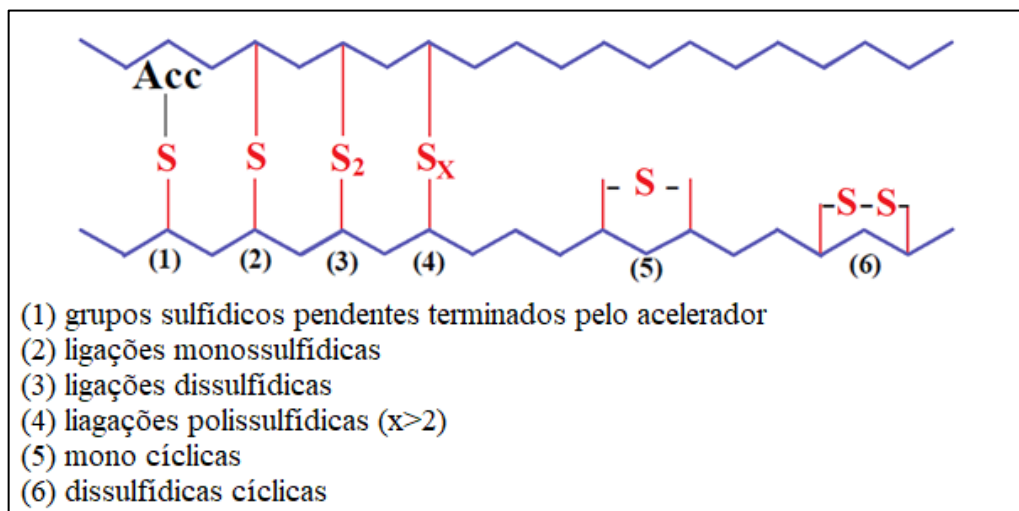
CARACTERÍSTICAS	SISTEMAS DE VULCANIZAÇÃO		
	Convencional	Semieficiente	Eficiente
Enxofre (phr)	2,0 – 3,5	1,0 – 1,7	0,4 – 0,8
Acelerador (phr)	1,2 – 0,4	2,4 – 1,2	5,0 – 2,0
Razão acelerador/enxofre	0,1 – 0,6	0,7 – 2,5	2,6 - 12
Ligação poli e dissulfídicas (%)	95	50	20
Ligação monossulfídicas (%)	5	50	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 [84].

As ligações cruzadas do tipo monossulfídicas, por exemplo, são conhecidas como sendo incapazes de troca, rearranjo ou ruptura para aliviar a tensão mecânica sem quebra da cadeia principal [83]. Ligações polissulfídicas, por outro lado, são capazes de rearranjar-se sob tensão através de quebra ou rearranjo, o que é, em parte, associado a alta resistência mecânica [80]. Ligações curtas, mono e dissulfídicas, contêm ligações de enxofre termicamente fortes, o que está associado a superior estabilidade térmica e oxidativa [81]. A Figura 11 ilustra os tipos de ligações sulfídicas formadas entre as cadeias da borracha.

Em geral, vulcanizados com sistema eficiente e com sistema convencional contém predominantemente ligações mono e dissulfídicas, e ligações polissulfídicas, respectivamente [84]. Além disso, sistemas convencionais normalmente apresentam maior densidade de ligações cruzadas em relação a sistemas eficientes [85].

Figura 11 - Tipos de ligações sulfídicas formadas por enxofre entre as cadeias da borracha.



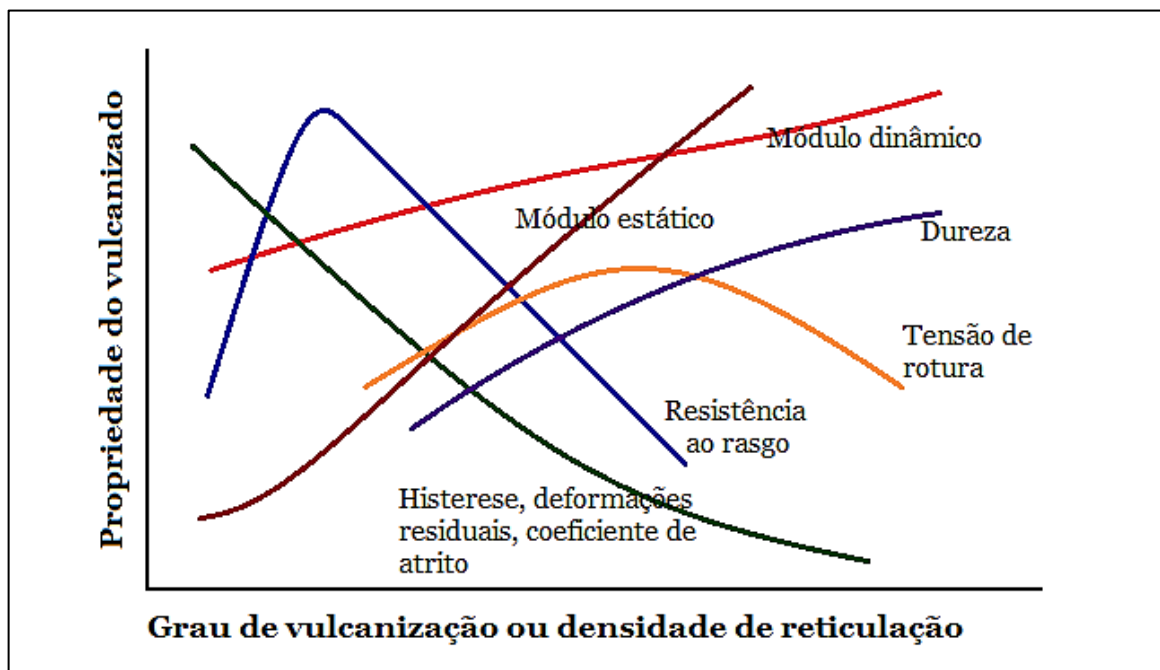
Fonte: Santos, 2014 [77].

2.6.1 Estrutura do Vulcanizado

As propriedades mecânicas dos compostos de BN vulcanizados têm uma relação direta com a densidade de ligações cruzadas, conforme apresentado na Figura 12. Assim, caracterizar um material é importante, tanto por razões científicas, quanto tecnológicas [86,87]. A resistência ao rasgo e resistência à fadiga, estão relacionadas com a energia na ruptura, e aumentam rapidamente com pequenos aumentos na densidade de ligações cruzadas, até um certo limite, a partir do qual estas propriedades são reduzidas devido à formação de reticulações adicionais. Isto acontece porque a energia na ruptura é uma propriedade relacionada à histerese, a qual diminui com o aumento da densidade de reticulações [87,88].

O aumento na quantidade de enxofre e acelerador, promove o aumento na densidade de reticulação e, portanto, aumenta o módulo de elasticidade, a dureza, entre outras propriedades do composto de BN vulcanizado. As propriedades apresentadas na Figura 12 não são funções apenas da densidade de ligações cruzadas, mas também são afetadas pelo tipo de ligação cruzada formada, tipo de polímero, natureza e quantidade de cargas de reforço [88].

Figura 12 - Efeito da densidade de ligações cruzadas sobre as propriedades dos elastômeros vulcanizados.



Fonte: Hermenegildo, 2017 e Caetano, 2010 [87,89].

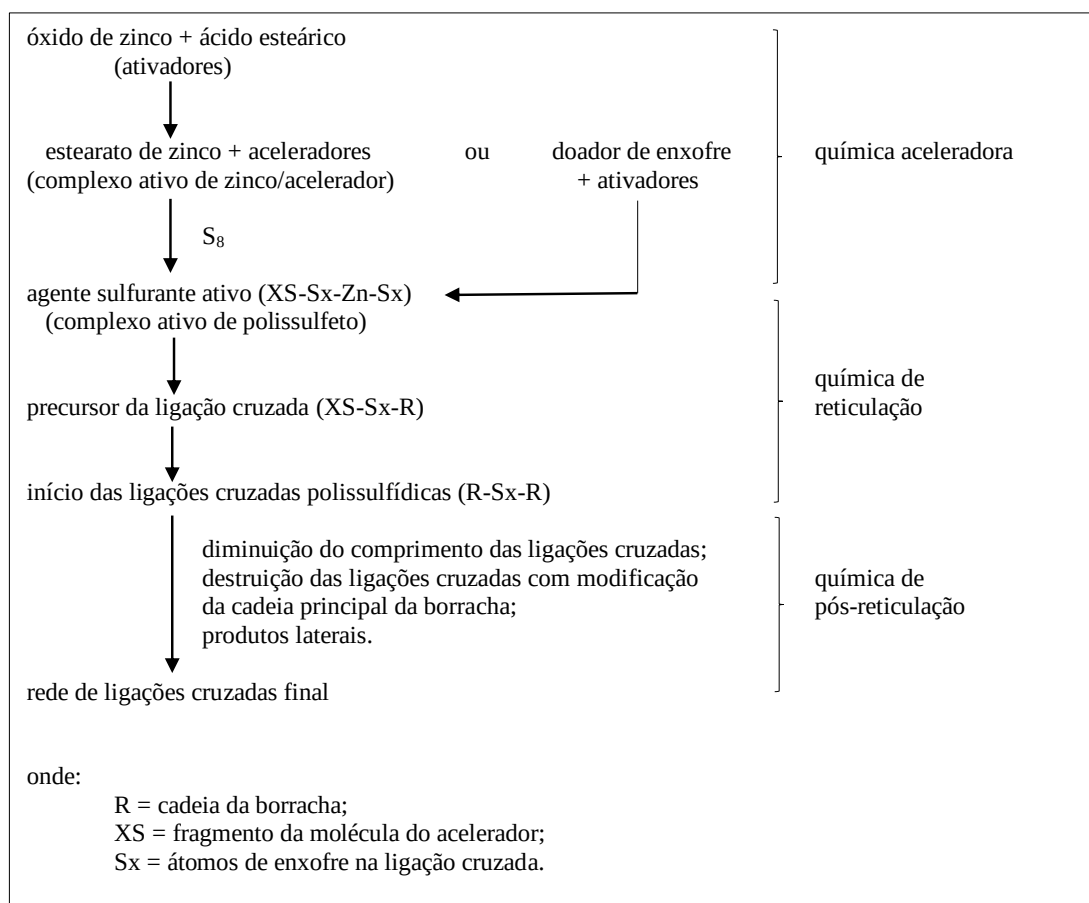
2.6.2 Mecanismos de Vulcanização

O mecanismo de vulcanização utilizando enxofre com adição de acelerador e agente de ativação, ainda é motivo de estudos [90,91], isso ocorre porque várias reações químicas ocorrem simultaneamente, cada uma seguindo sua própria velocidade na temperatura selecionada para a vulcanização [84]. O grau de dispersão e solubilidade do enxofre na matriz elastomérica também são fatores relevantes a serem considerados [92]. Além disso, há dificuldades em se determinar os mecanismos intermediários quando se utiliza uma grande variedade de ingredientes na formulação. Simplificadamente, os mecanismos de vulcanização via radical livre e iônico explicam a complexidade dessas reações [90,93].

O processo químico começa com a inclusão de agentes de ativação na matriz polimérica. Esses ativadores do processo de vulcanização são substâncias que aumentam a eficácia dos aceleradores, melhorando a sinergia entre o sistema de aceleração e o agente de vulcanização (enxofre) numa formulação elastomérica [94]. O óxido de zinco (ZnO) e o ácido esteárico [$\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$] são considerados ativadores essenciais para o sistema de

vulcanização e são amplamente utilizados pela indústria [94]. Quando aquecidos, estes materiais, reagem entre si, levando à formação de estearato de zinco $[\text{Zn}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2]$, o que torna o íon zinco (Zn^{2+}) altamente ativo e solúvel [95]. Durante a reação química entre o estearato de zinco e o acelerador orgânico, um complexo ativo é formado. Esse complexo pode reagir com o enxofre molecular por meio da abertura do anel de S_8 (enxofre), resultando na formação de um agente sulfurante [96]. O agente sulfurante, por sua vez, pode reagir posteriormente com as cadeias insaturadas da borracha para formar um precursor de ligações cruzadas. O precursor se apresenta na forma de polissulfeto ligado a um fragmento da molécula do acelerador, e está presente como grupo pendente na cadeia principal da borracha. O precursor subsequente, leva a formação de ligações cruzadas polissulfídicas [96]. A Figura 13 representa o fluxograma global do processo de vulcanização acelerada com enxofre.

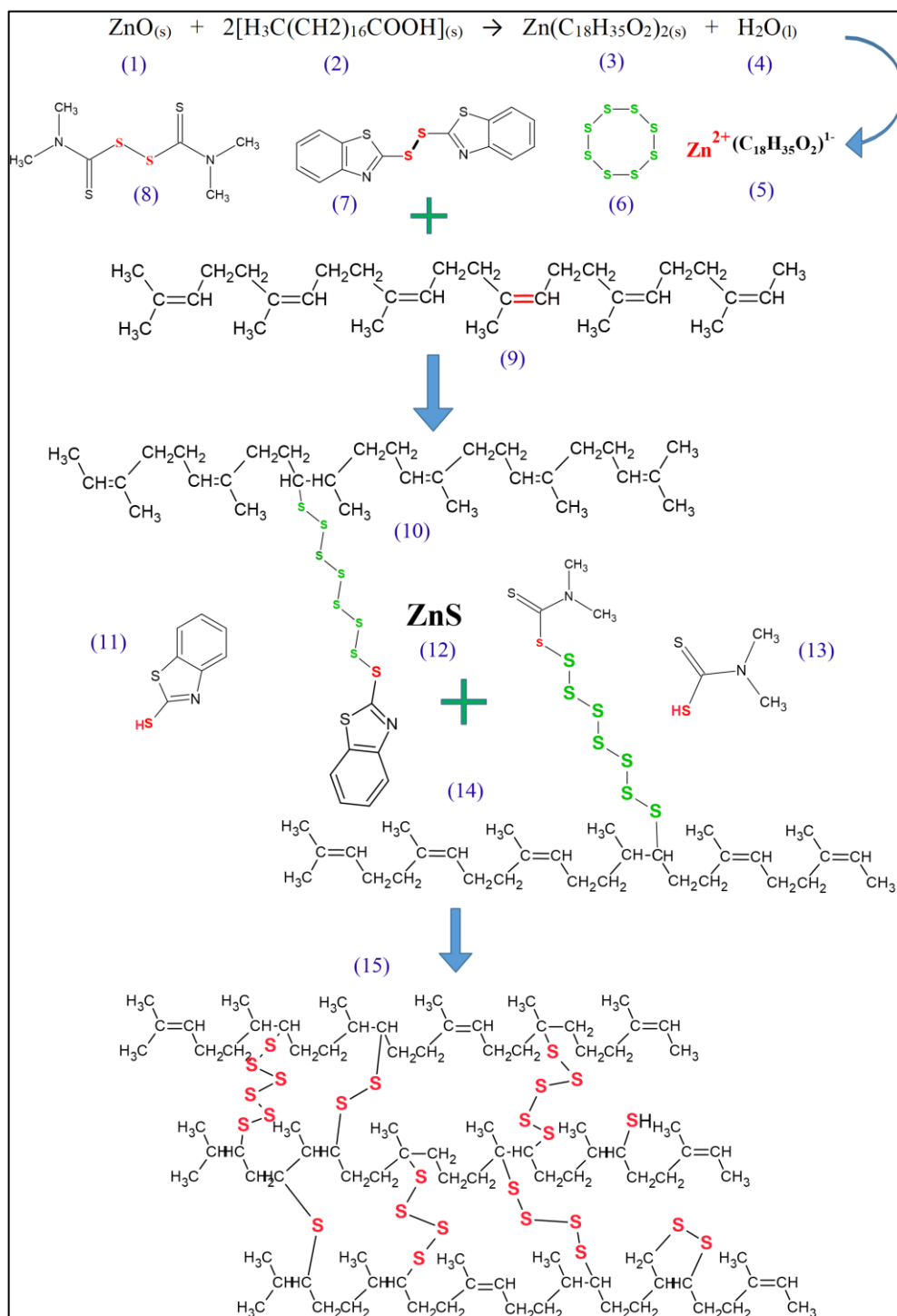
Figura 13 - Fluxograma global do processo de vulcanização acelerada com enxofre.



Fonte: Joseph (modificado), 2015 [93].

Mantidas as condições de temperatura e pressão, ao longo do processo de vulcanização, há uma diminuição da eficiência na formação de ligações cruzadas, devido a reações laterais como decomposição ou dessulfurização dos precursores [97]. Devido a essas reações laterais, é possível observar a formação de sulfetos cíclicos, dienos conjugados, trienos, sulfeto de zinco (ZnS), e grupos monossulfídicos pendentes. Essas espécies não têm capacidade para gerar ligações cruzadas [98]. Finalmente, a rede de ligações cruzadas formada inicialmente sofre maturação, podendo, durante esse processo ocorrer a dessulfurização (encurtamento das ligações cruzadas, eventualmente levando a ligações monossulfídicas) e/ou decomposição das ligações cruzadas polissulfídicas [96].

A Figura 14 ilustra de modo simplificado as reações químicas ocorridas no processo de vulcanização.

Figura 14 - Reações simplificadas do processo de vulcanização.

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.

Fonte: Autoria própria.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo desenvolver um compósito polimérico, reciclando o resíduo de poliuretano com a blenda de borracha estireno butadieno e borracha natural, visando assim inovação tecnológica em aplicações nas quais o compósito seja viável e ao mesmo tempo em que promova direcionamento seguro e ambientalmente correto de resíduos.

3.2 Objetivos específicos

- Avaliar a melhor proporção de SBR/BN/PU na formulação do compósito da borracha;
- Estudar os processos de reologia dos compósitos;
- Analisar as densidades de ligações cruzadas por inchamento em solvente orgânico e o reforço entre a blenda polimérica e a carga do resíduo de PU;
- Analisar as propriedades mecânicas dos compósitos por meio de ensaios mecânicos: tensão vs. deformação, resistência ao rasgo, resistência à abrasão e dureza;
- Caracterizar os compósitos por meio das técnicas de comportamento térmico: DSC, DMA e TGA;
- Estudar a morfologia e a estrutura dos compósitos, interação e interface dos constituintes por FTIR e MEV.

4. PROCESSO EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados na preparação dos compósitos de SBR/BN com resíduo de PU e os métodos utilizados para a caracterização dos compósitos.

4.1 Materiais

Nesta seção são apresentados os materiais (4.1.1 Borracha sintética, 4.1.2 Borracha natural e 4.1.3 Resíduo de poliuretano) e reagentes (4.1.4 Agentes de vulcanização) utilizados neste trabalho.

4.1.1 Borracha Sintética

A borracha sintética utilizada foi do tipo estireno butadieno 1502. Tal composto, em geral fornece ao vulcanizado boa propriedade térmica, além de possuir baixo custo entre as borrachas sintéticas. O fardo de SBR foi fornecido pela DLP Indústria e Comércio de Borrachas e Artefatos Ltda-ME, localizada no município de Poloni – SP. A Tabela 5 fornece as especificações e a Figura 15 mostra a borracha estireno butadieno (SBR1502) utilizada no preparo do compósito.

Tabela 5 - Especificações da borracha sintética SBR-1502.

Lote	Teor de material volátil (%)	Teor de cinzas (%)	Teor de ácido orgânico (%)	Teor de sabão (%)	Teor de estireno ligado (%)	Viscosidade Mooney (100 °C) ML (1+4)
SS1217F	0,70	0,90	5,70	0,32	23,5	49,00

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

Figura 15 - Borracha sintética do tipo estireno butadieno 1502.



Fonte: India Mart modificado, 2023 [99].

4.1.2 Borracha Natural

A borracha natural utilizada foi do tipo crepe claro brasileiro (CCB). A escolha deste material foi baseada na capacidade em fornecer ao composto vulcanizado boas propriedades mecânicas e térmicas, além de ser apropriada para trabalhar com incorporações de materiais em misturador aberto. O fardo de borracha natural do tipo CCB foi fornecido pela DLP Indústria e Comércio de Borrachas e Artefatos Ltda-ME. A Tabela 6 fornece as especificações da BN e a Figura 16 mostra a borracha natural utilizada.

Tabela 6 - Especificações da borracha natural crepe claro brasileiro.

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

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

Figura 16 - Borracha natural do tipo crepe claro brasileiro.

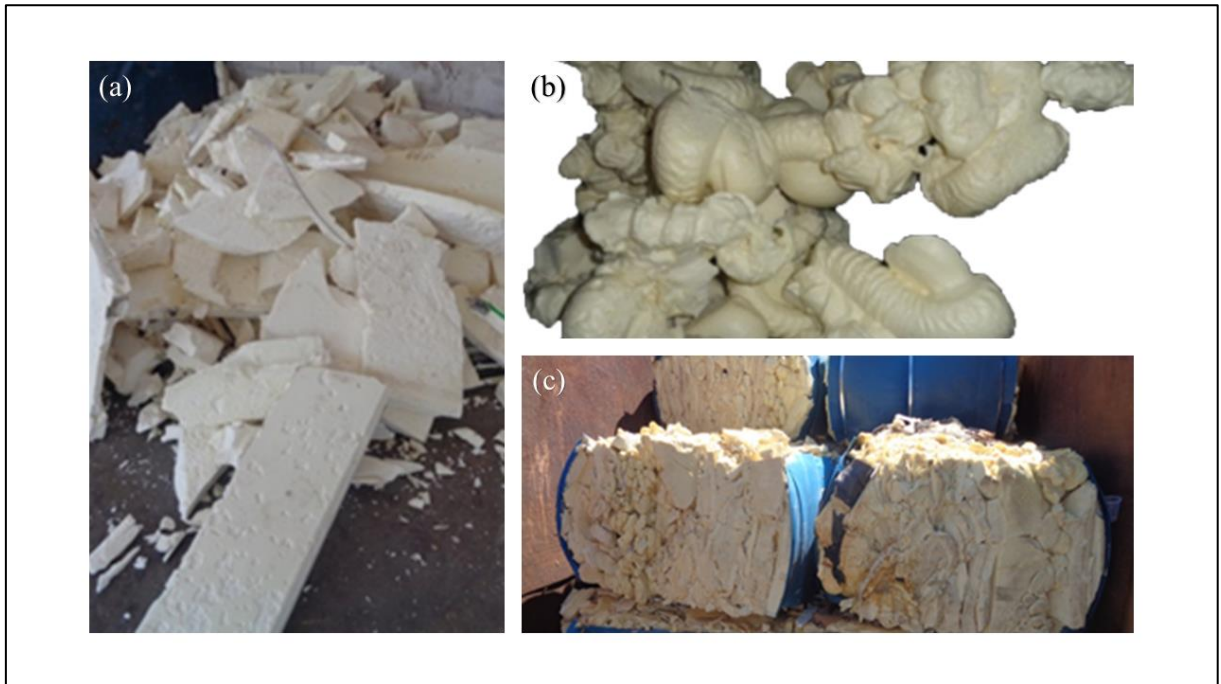


Fonte: Autoria própria.

4.1.3 Resíduo de Poliuretano

O resíduo de poliuretano (PU) foi doado da empresa de refrigeradores Metalfrio (Mato Grosso do Sul, Brasil), e a composição química informada pelo fornecedor foi de 165 partes de isocianato (MDI), 100 partes de poliol (éter diol) e 14 partes de gás pentano (agente expensor). O resíduo foi moído e peneirado para obtenção de granulometria inferior a 30 mesh. A Figura 17 mostra os resíduos de poliuretanos descartados pela empresa de refrigeradores.

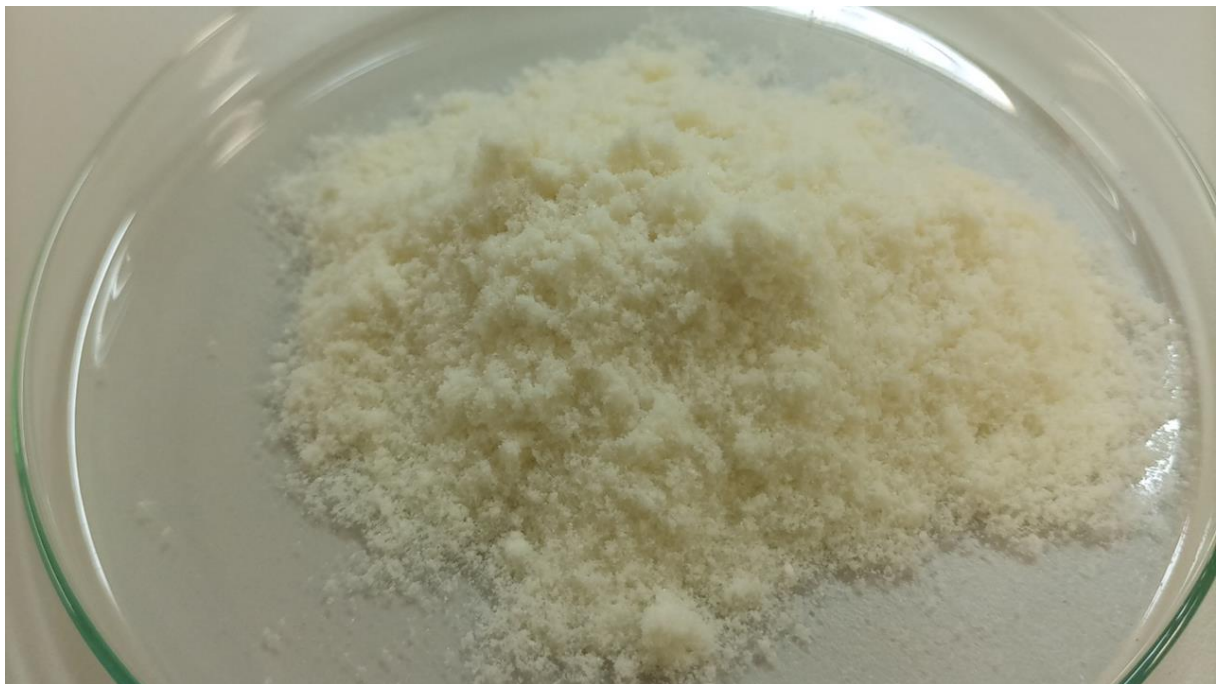
Figura 17 - Resíduo de poliuretano proveniente de (a) placas de isolamento térmico de refrigeradores, (b) bicos injetores para moldagem e (c) prensagem dos resíduos para transporte e aterramento.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 18 mostra o resíduo de poliuretano após o processo de micronização e separação granulométrica, utilizada no preparo dos compostos.

Figura 18 - Resíduo de poliuretano após processo de micronização e granulometria.



Fonte: Autoria própria.

4.1.4 Agentes de Vulcanização

Os materiais utilizados no processo de vulcanização dos compostos foram adquiridos comercialmente e utilizados sem prévia purificação. Todos os materiais, como enxofre, óxido de zinco e ácido esteárico possuíam grau de pureza próximo a 99%. Na Tabela 7, são identificados os compostos químicos utilizados.

Tabela 7 - Propriedades e estrutura química dos reagentes.

Compostos Químicos	Massa molar (g·mol ⁻¹)	Densidade específica (g·cm ⁻³)	Estrutura química
Borracha estireno butadieno SBR 1502	(158) _(n + m)	0,93	
Borracha natural cis-1,4-poli-isopreno	(68) _n	0,92 a 0,96	
Óxido de zinco	81,41	5,57	Zn=O
Ácido esteárico	284,48	0,94	
Polietileno glicol PEG 4000	3500 a 4000	1,2	
Antioxidante Vulkanox BHT	220,35	1,05	
Óleo mineral Naftênico	300 a 400	0,84 a 0,89	
Sílica	60	2,65	
Poliuretano (éter + MDI)	(266) _n	1,1 a 1,3	
Promotor de adesão Chartwell C-515.71HR®	---	1,23	(OH)—[M]—RX (M = metal, X = amina, diamina, metacrilato, etc)
Anidrido maleico	98	1,48	
Enxofre	256,52	2,07	
Dissulfeto de benzotiazol MBTS	332,47	1,53	
Dissulfeto de tetrametiltiuram TMTD	240,43	1,42	

Fonte: Autoria própria.

4.2 Preparo dos Compósitos

Os compósitos foram preparados em duas etapas. Na etapa inicial, foram estabelecidas as proporções de borrachas SBR/BN. Normalmente, os solados de sapatos são produzidos com 100 phr de SBR devido ao seu menor custo em comparação com o BN. No entanto, o material vulcanizado resultante apresenta baixa resistência mecânica, incluindo flexibilidade e resistência ao desgaste. A solução encontrada foi equilibrar os custos de aquisição das borrachas com suas propriedades, chegando à proporção de 70 phr de SBR e 30 phr de BN como uma opção viável do ponto de vista técnico. Foram realizadas avaliações da quantidade de resíduo de PU, utilizando valores de 0, 10, 20, 30 e 40 phr. Uma tentativa com 50 phr também foi realizada, no entanto, a quantidade em questão excedeu a capacidade da matriz elastomérica de incorporá-la, tornando a homogeneização do composto extremamente difícil. Além dos materiais mencionados, o número mínimo de reagentes a serem incorporados na mistura de borrachas foi avaliado para controlar e compreender a influência de cada aditivo. A Tabela 8 apresenta a formulação utilizada no preparo dos compósitos.

Tabela 8 - Materiais utilizados na preparação dos compósitos.

Componentes	Quantidades dos componentes em phr				
	SNP ₀	SNP ₁₀	SNP ₂₀	SNP ₃₀	SNP ₄₀
Borracha SBR 1502	70	70	70	70	70
Borracha natural CCB	30	30	30	30	30
óxido de zinco	5	5	5	5	5
ácido esteárico	2	2	2	2	2
PEG 4000	2	2	2	2	2
antioxidante vulcanox	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
óleo de processamento	3	3	3	3	3
sílica	5	5	5	5	5
resíduo de poliuretano moído	0	10	20	30	40
chartwell	1	1	1	1	1
anidrido maleico	0	0,3	0,6	0,9	1,2
enxofre	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
acelerador MBTS ¹	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
acelerador TMTD ²	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Total (phr)	123,7	134	144,3	154,6	164,9

SNP (Styrene Butadiene Rubber, Natural Rubber, Polyurethane). ¹dissulfeto de benzotiazol. ²dissulfeto de tetrametiltiuram. **Fonte:** Autoria própria.

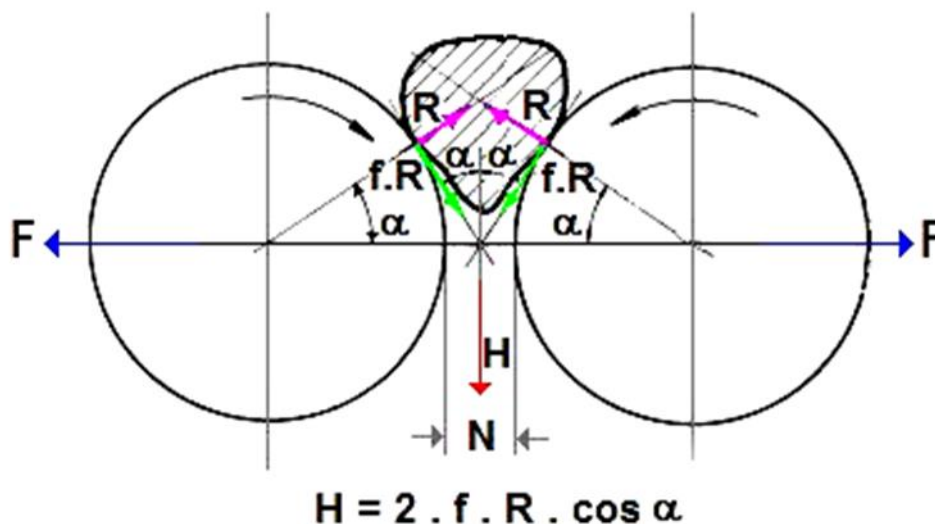
Os compósitos foram preparados num misturador aberto de rolos, como mostrado na Figura 19, com razão de fricção 1:1,25; segundo norma ASTM D3182-21a [100].

Figura 19 - Misturador aberto de rolos da marca Makintec.



Fonte: Autoria própria.

Inicialmente as borrachas SBR e BN foram mastigadas durante 10 minutos no misturador, para a formação de uma manta homogênea em torno do rolo e a ocorrência da perda momentânea das características elásticas por meio do cisalhamento das cadeias poliméricas, tornando-se plástica com baixa viscosidade. Tal processo facilita a incorporação dos agentes de ativação óxido de zinco, ácido esteárico e suas respectivas reações químicas na blenda, formando o estearato de zinco. Outros aditivos químicos foram adicionados e misturados por mais 10 minutos, como o plastificante polietileno glicol (PEG 4000) para melhorar a flexibilidade do composto, antioxidante vulcanox, óleo naftênico para facilitar o processamento do composto no misturador, promotor de adesão amino funcional Chartwell® e agente plastificante anidrido maleico (adicionado à 3% em função da quantidade de PU – valor comumente recomendado por fabricantes de sapatos, acima deste valor o material pode se tornar muito mole ou flexível) para melhorar a compatibilização entre a blenda de borracha e a carga, além das cargas sílica que é uma carga branca utilizada para enrijecer o composto e o resíduo de poliuretano micronizado como carga de reforço, adicionado em diferentes proporções. O Diagrama 2 mostra a configuração do misturador.

Diagrama 2 - Configuração geral do misturador aberto de dois rolos.

Fonte: Caetano, 2020 [101].

Onde:

F = força de afastamento entre os rolos,

H = componente da força de afastamento,

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

N = distância entre as superfícies dos rolos,

R = raio dos rolos,

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

Os compostos foram deixados em repouso por 24 horas para que o processo de reticulação fosse potencializado com a formação do estearato de zinco (produto da reação entre óxido de zinco e o ácido esteárico) facilitando, assim, a ação dos aceleradores e do enxofre que foram inseridos após este período. Após a adição dos aceleradores e enxofre, os compostos ficaram em repouso por mais 4 horas para que ocorresse a reação entre o estearato de zinco, aceleradores e enxofre.

Em seguida, as amostras foram submetidas aos ensaios reométricos utilizando a norma técnica ASTM D2084-19a [102] para a determinação do tempo ótimo de vulcanização (t_{90}), torque máximo (M_H) e torque mínimo (M_L).

Com os resultados dos parâmetros reométricos, os compostos, foram moldados por compressão em prensa hidráulica na temperatura de 160 °C e sob pressão de 3 MPa para confecção de corpos de provas.

4.3 Método de Caracterização

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

4.3.1 Comportamento Reológico

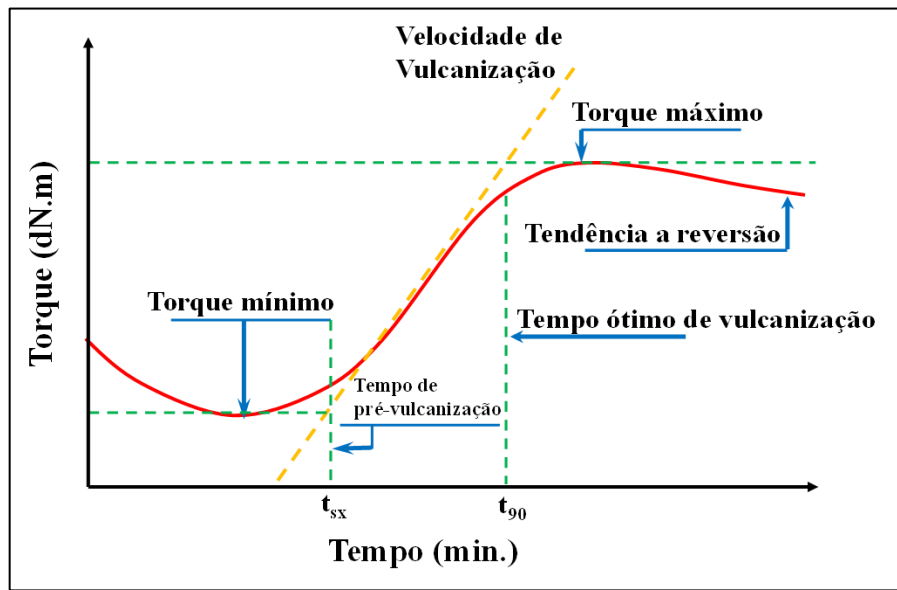
No item 4.3.1.1 será apresentada as condições dos ensaios de reometria e a obtenção dos parâmetros reométricos. E no item 4.3.1.2 será determinada o grau de dispersão da carga na matriz polimérica.

4.3.1.1 Reometria

O ensaio de reometria é utilizado para determinar as características de compostos de borracha e pode ser usado no controle de qualidade e pesquisa de novos compostos. Ele fornece informações como tempo ótimo de vulcanização, tempo de pré-vulcanização e torques máximo e mínimo aplicados em cada amostra. Os ensaios foram realizados em um reômetro de acordo com a norma ASTM D2084-19a e as propriedades viscoelásticas dos compostos vulcanizados com enxofre foram analisadas a 160 °C e arco de 1° no Laboratório de Tecnologia da Borracha da UNESP em Presidente Prudente-SP [85,102,103].

A Figura 20 apresenta a curva reométrica destacando os torques máximo e mínimo, a tendência a reversão, os tempos de pré-vulcanização (t_{s1}) e ótimo (t_{90}). O tempo de pré-vulcanização também pode ser denominado como scorth time e o t_{90} representa o tempo em que 90% das ligações cruzadas se formaram, este tempo, é utilizado no processo de vulcanização para interromper a transferência de calor a fim de evitar a degradação do material vulcanizado [103].

Figura 20 - Curva reométrica característica de compostos de borracha.



Fonte: Caetano, 2020 [101].

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

4.3.1.2 Grau de dispersão da carga na matriz polimérica

O grau de dispersão da carga de reforço numa matriz de borracha é uma medida da uniformidade com que as partículas de carga estão distribuídas na matriz. Um elevado grau de dispersão indica que as partículas de carga estão bem distribuídas, com um tamanho e forma uniforme. Isso pode melhorar as propriedades mecânicas da borracha, como resistência ao desgaste, resistência à abrasão e resistência à fratura. O grau de dispersão do PU nos compostos SBR/BN, pode ser determinado quantitativamente pela Equação (1) [104]:

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

Onde:

L = grau de dispersão da carga na matriz polimérica;

$\eta_r = [M_{Lc}/M_{Lg}]$;

$m_r = [M_{Hc}/M_{Hg}]$;

M_L é o torque mínimo;
 M_H é o torque máximo;
 c e g representam a carga e a goma pura, respectivamente.

4.3.2 Análise Morfológica e Estrutural

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

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

Quando um elastômero vulcanizado é imerso em solvente adequado, ou seja, que tenha tamanho e forma molecular compatíveis, e ainda, que mantenha a integridade do composto, as moléculas de solvente penetram na rede e incham a amostra. Após um certo tempo, um estado de equilíbrio é estabelecido, pois as forças da rede e as pressões osmóticas se equilibram. O grau de intumescimento depende da afinidade do solvente com o composto de borracha e da densidade da reticulação [105].

As densidades de ligações cruzadas foram estimadas pelo inchamento no equilíbrio em solvente orgânico, utilizando a Equação (2) desenvolvida por Flory-Rehner [106]. Nesta metodologia, as amostras foram pesadas até uma massa de aproximadamente $0,25 \pm 0,05$ g e imersas no tolueno, em ambiente escuro, por 5 dias até atingir o equilíbrio. As amostras foram então removidas, secas para remover o excesso de solvente e pesadas. Em seguida, as amostras foram colocadas na estufa a uma temperatura de 80 °C por 24 horas e pesadas. Os valores utilizados para o volume molar do tolueno (V_0) e para o parâmetro de

interação Flory-Huggins ($\chi_{Toluol, SBRBN}$) para blenda de borrachas foram $106,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ e 0,38 [107,108,109], 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 : densidade de ligações cruzadas (mol cm^{-3})

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

ρ_B : densidade da borracha;

V_0 : volume molar do solvente;

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

A determinação da densidade de cada compósito ou densidade específica, foi obtida por meio da densidade relativa, observadas as normas ASTM D297-21 [110] e ASTM D792-20 [111], que considera a massa da amostra no ar e em líquido de densidade conhecida. O álcool etílico de densidade de $0,79 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, foi utilizado como líquido de densidade conhecida. As densidades específicas determinadas na Equação (3) foram aplicadas na Equação (2), para o cálculo das densidades de ligações cruzadas.

$$\rho = \frac{\rho_L * m_A}{m_A - m_B} \quad (3)$$

Onde:

ρ = densidade da amostra (g cm^{-3});

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

m_A = massa da amostra no ar (g);

m_B = massa da amostra no líquido (g).

4.3.2.2 Densidade de Ligações Cruzadas utilizando o Método de Mooney Rivlin

As densidades de ligações cruzadas também foram estimadas pelo método de Mooney-Rivlin [112] que tem sido amplamente utilizada [113-117] para correlacionar o comportamento da deformação da rede com as propriedades de reticulação da rede polimérica. Essa teoria foi derivada da energia de deformação elástica nas borrachas ideais. A

teoria de Mooney-Rivlin funciona de forma razoável à níveis de tensão baixos a moderados.

A expressão geral é mostrada na Equação (4) [118-120]:

$$\sigma = \frac{F}{2A_0(\lambda - \lambda^{-2})} = C_1 + \frac{1}{\lambda} C_2 \quad (4)$$

Onde:

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

λ = taxa de alongamento;

C_1 = parâmetro relacionado com as estruturas da rede;

C_2 = parâmetro relacionado com as forças intermoleculares.

Os valores dos parâmetros de reticulação C_1 e C_2 , são obtidos pela linha de tendência por meio do gráfico de $\frac{\sigma}{(\lambda - \lambda^{-2})}$ vs $\frac{1}{\lambda}$, a interceptação da linha no eixo de $\frac{\sigma}{(\lambda - \lambda^{-2})}$ é o coeficiente linear e corresponde ao parâmetro de rede C_1 , já o parâmetro C_2 é obtido correlacionando-o com coeficiente angular [120].

A Equação 5, mostra uma relação entre a densidade de reticulação obtida por meio físico (η) e a constante C_1 , para estimar a densidade de reticulação do vulcanizado [119-121]:

$$\eta = \frac{C_1}{RT} \quad (5)$$

Onde:

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

R = constante universal dos gases;

T = temperatura absoluta (K).

A Equação 4 de Mooney Rivlin, apresenta limitação para valores de deformação alta, na prática, a equação só pode ser usada para determinar com precisão a densidade de reticulação na faixa de deformação por tensão entre 30 a 150 % ($\lambda^{-1} \approx 0,4$ a $0,7$), sendo a deformação medido na direção uniaxial [120-123].

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

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

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

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

4.3.3 Comportamento Mecânico

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

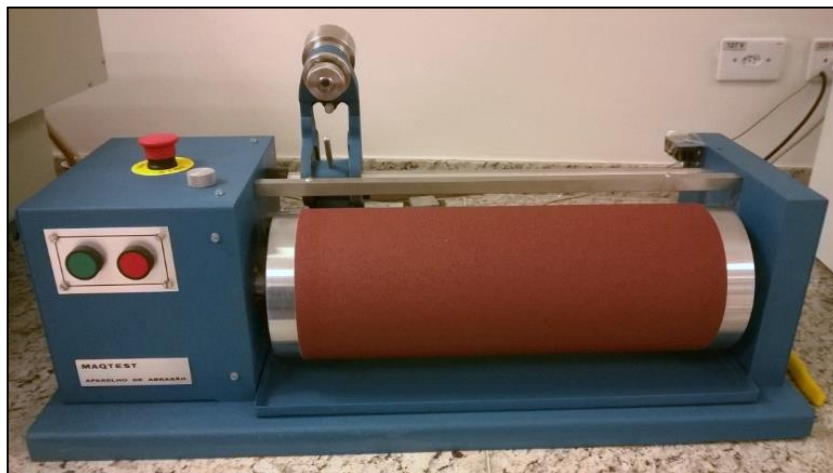
4.3.3.1 Dureza

A determinação da dureza foi realizada de acordo com a norma ASTM D2240-15 [124] em escala Shore A, utilizando durômetro analógico da marca Digimess, com capacidade de 0 a 100 e graduação 1 Shore A.

4.3.3.2 Ensaio de Resistência à Abrasão

Os ensaios de resistência à abrasão foram realizados em triplicatas, segundo a norma ASTM D5963-04 [125], no abrasímetro da marca Maqtest de rolo de rotação constante com frequência 40 ciclos por minuto. O cilindro tem diâmetro de 150 mm com curso de abrasão de 40 m, o deslocamento lateral do corpo de prova por uma volta do cilindro é de 4,2 mm, e a força aplicada pelo corpo de prova sobre o cilindro é de 5,0 N. A inclinação em relação à vertical do centro do eixo do suporte do corpo de prova é de 3°. A Figura 21 ilustra o abrasímetro.

Figura 21 - Abrasímetro utilizado nos ensaios de resistência à abrasão.



Fonte: Autoria própria.

O corpo de prova é fixado na pinça de diâmetro variável e sujeito a um movimento combinado de rotação do cilindro, translação sobre o cilindro e compressão sobre a lixa. O cálculo do índice de resistência à abrasão foi obtido usando a Equação (6), conforme norma ASTM D 5963-04 [125].

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

Onde:

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

Δm : Perda de massa do compósito, mg;

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

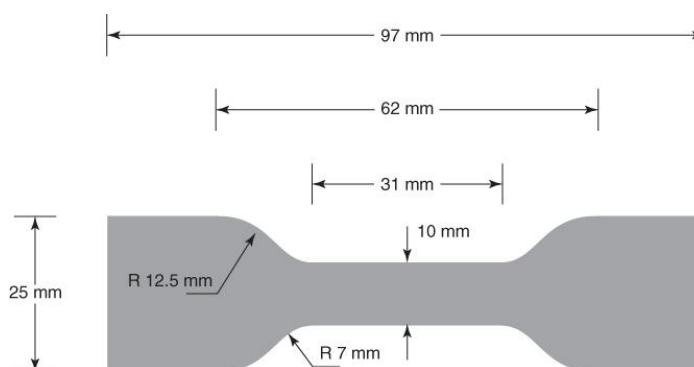
S : Índice de ataque real da lixa na borracha, mg;

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

4.3.3.3 Ensaio de Resistência à Tração

Os ensaios de tensão vs. deformação foram realizados na máquina universal de ensaios da marca Instron/Emic DL2000 a $500 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ com célula de carga de 5 kN e um transdutor de deformação interno, conforme norma ASTM D412-16 [126]. Nesses ensaios, foram realizados quintuplicatas de corpos de provas tipo A (corpos de provas de seção reta e haltere), conforme apresentados na Figura 22.

Figura 22 - Modelo gravata tipo A para ensaios de tensão x deformação.

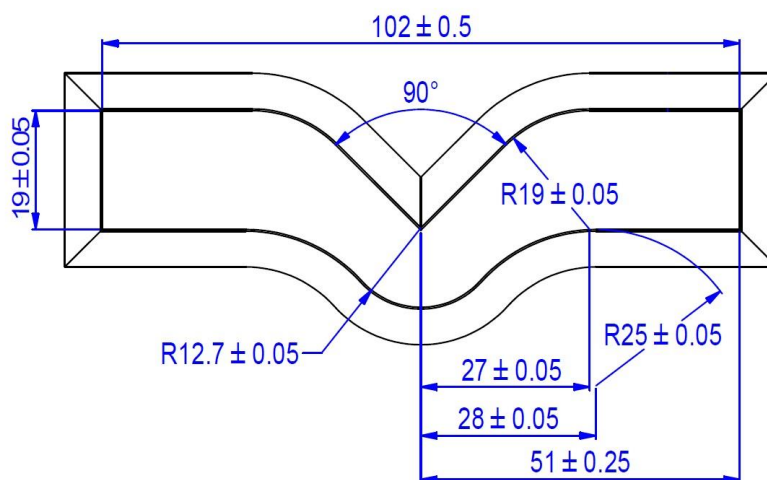


Fonte: Silva, 2020 [127].

4.3.3.4 Ensaio de Resistência ao Rasgo

Os ensaios resistência ao rasgo foram realizados na máquina universal de ensaios da marca Instron/Emic DL2000 a $500 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ com célula de carga de 5 kN e um transdutor de deformação interno, conforme norma ASTM D624-00 [128]. Nesses ensaios, utilizaram-se quintuplicatas de corpos de provas tipo C (corpos de provas com ângulo reto), conforme Figura 23.

Figura 23 - Cortador em forma de haltere tipo C.



Fonte: Kind Snail, 2021 [129].

4.3.4 Comportamento Térmico

Os compostos de borrachas quando expostos a variações de temperaturas por determinado período, podem sofrer alterações nas suas propriedades química e/ou física, comprometendo a integridade do composto, durabilidade e desempenho esperado [130]. Desta forma, para o entendimento do comportamento térmico dos compósitos, foram utilizados os ensaios de DSC, DMA e TGA. A descrição de cada ensaio será apresenta a seguir.

4.3.4.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

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

4.3.4.2 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

Os ensaios de análise dinâmico mecânica (DMA) foram realizados em um equipamento Netzsch modelo DMTA 242C, em modo de tração com a frequência de 10 Hz, com razão de aquecimento de 10 °C·min⁻¹ e intervalo de temperatura de -100 °C a 150 °C, em corpos de prova com dimensões de 10 x 5 x 0,25 mm aproximadamente.

4.3.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

Os ensaios de Análise Termogravimétrica (TGA) foram realizados em um equipamento da marca NETZSCH modelo 209, com faixa de temperatura ambiente em torno de 25 °C até 900 °C, com razão de aquecimento de 10 °C·min⁻¹ em atmosfera de nitrogênio e fluxo de 15 ml·min⁻¹. A quantidade de massa utilizada para a realização das medidas foi de aproximadamente 10 mg.

4.3.5 Análise das interações blenda de borrachas/pó de resíduo de poliuretano utilizando a Equação de Lorenz-Park

A interação entre o pó de resíduo de poliuretano e a blenda de borrachas foi determinada pelo método desenvolvido por Lorenz-Park [131] e os parâmetros obtidos dos ensaios de inchamento em solvente utilizado a Equação (7) [132]:

$$\frac{Q_c}{Q_g} = ae^{-z} + b \quad (7)$$

Onde:

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

z = Razão da massa do enchimento por unidade de massa de borracha

a e b são as constantes.

O valor de Q é calculado usando a Equação (8):

$$Q = \frac{w_s - w_d}{w_r \times 100 / w_F} \quad (8)$$

Onde:

w_s é o peso do compósito inchado quando atingido o equilíbrio entre o solvente orgânico e o polímero;

w_d é o peso do compósito seco;

w_r é o peso da borracha no compósito seco;

w_F é o peso total da formulação.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

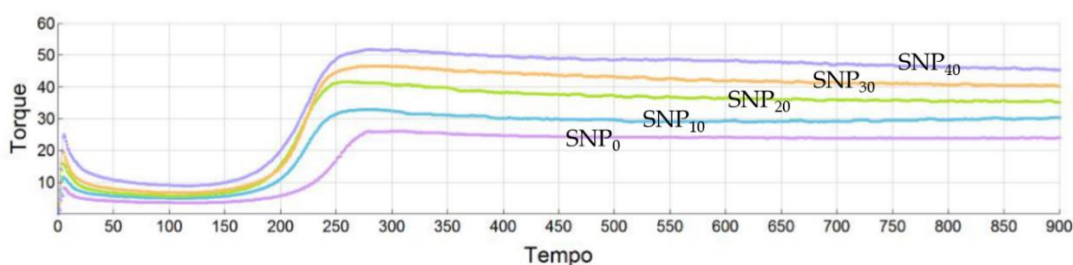
5.1 Comportamento Reológico

Nesta seção serão discutidos os resultados obtidos a partir dos estudos de reometria dos compósitos e do grau de dispersão da carga na matriz polimérica.

5.1.1 Reometria

O ensaio de reometria tem como finalidade determinar os parâmetros reométricos dos compósitos durante o processo de reticulação, tais como: torque mínimo (M_L), torque máximo (M_H), tempo de pré-cura (t_{s1}), tempo ótimo de cura (t_{90}) e variação de torque (ΔM). A Figura 24 mostra as curvas de reometria do torque *versus* tempo dos compósitos vulcanizados a 160 °C.

Figura 24 - Curvas reométricas dos compósitos vulcanizados com enxofre.



Fonte: Team Equipamentos, 2021 [102].

Os perfis das curvas reométricas auxiliam compreender de modo ilustrativo o comportamento de cada compósito. Os valores dos torques mínimo e máximo, variação de torque, tempo de segurança (t_s) e tempo ideal de cura (t_{90}) dos compósitos são mostrados na Tabela 9. O torque mínimo aumentou gradativamente com a incorporação do resíduo de poliuretano, fato associado ao aumento da viscosidade pela presença da carga. Além disso, a incorporação do resíduo de poliuretano e o aumento no número de ligações cruzadas, promoveu a um maior torque máximo. Observa-se um aumento gradativo na variação de

torque, ΔM , com a incorporação de cargas, isto é atribuído a formação das ligações cruzadas e as interações com a carga.

Tabela 9 - Parâmetros reométricos dos compósitos SNP.

Compósitos SNP (phr)	M_L (dN·m)	M_H (dN·m)	$\Delta M = (M_H - M_L)$ (dN·m)	t_s (min)	t_{90} (min)
0	$4,08 \pm 0,16$	$29,94 \pm 2,51$	$25,86 \pm 2,39$	$2,68 \pm 0,21$	$4,11 \pm 0,26$
10	$5,76 \pm 0,09$	$38,85 \pm 1,65$	$33,09 \pm 1,57$	$2,59 \pm 0,05$	$3,99 \pm 0,05$
20	$6,42 \pm 0,13$	$44,93 \pm 2,27$	$38,51 \pm 2,14$	$2,48 \pm 0,04$	$4,07 \pm 0,37$
30	$7,57 \pm 0,07$	$53,07 \pm 1,01$	$45,50 \pm 0,99$	$2,53 \pm 0,06$	$3,98 \pm 0,09$
40	$10,30 \pm 0,17$	$59,47 \pm 2,01$	$49,17 \pm 1,97$	$2,50 \pm 0,06$	$4,11 \pm 0,07$

Fonte: Autoria própria.

O tempo de segurança ou scorch time (t_s) é o tempo necessário para que o compósito comece a aquecer, a Tabela 9 mostra que os compósitos apresentaram (t_s) em torno de dois minutos e meio para começarem a absorver calor. E a adição de cargas não influenciou significativamente os valores do t_{90} , houve um pequeno decréscimo no t_{90} com 10 e 30 phr de PU, porém esses valores estão dentro do erro estimado no cálculo. A estabilidade no tempo de processo de cura pode estar relacionada à natureza neutra (pH entre 7 e 8) do material de enchimento, que não interfere na ação dos aceleradores.

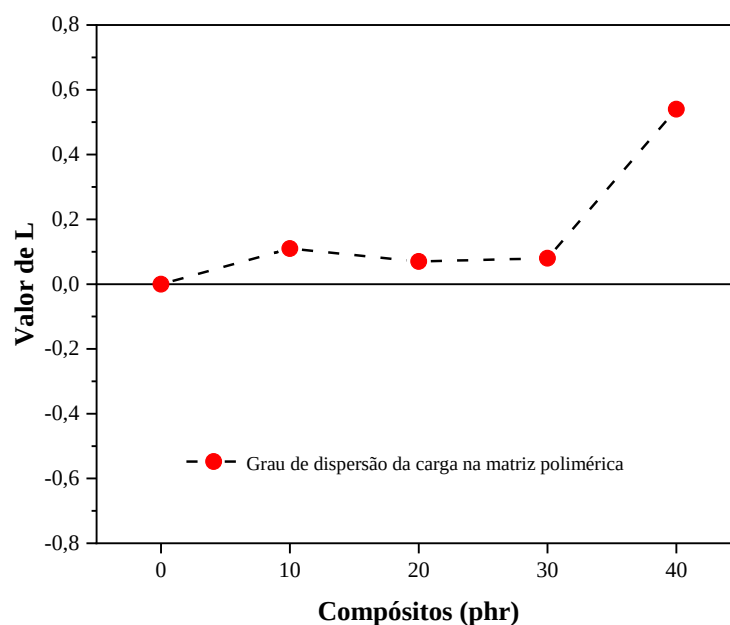
A nível molecular, pode-se concluir que o tempo ótimo de cura (t_{90}) para formação da reticulação (M_H) foi o mesmo tanto para o compósito sem carga (0 phr) quanto para o compósito com maior teor de carga (40 phr). Entretanto, houve um aumento de 98,6 % na construção da rede tridimensional. Esse ganho percentual é benéfico no setor empresarial, porque pode ser interpretado como uma redução no consumo de energia do equipamento.

5.1.2 Grau de dispersão da carga na matriz polimérica

Com base nos dados de propriedades dos torques mínimos e máximos (Tabela 9) os valores de L foram calculados pela Equação (1), e a dispersão do PU na matriz SBR/BN são mostrados na Figura 25. Um menor valor de L em uma determinada carga, em relação ao

compósito sem carga, significa um melhor grau de dispersão do PU. O grau de dispersão das cargas foi adequado até a incorporação de 30 phr de resíduo, a partir de 40 phr ocorre a inter aglomeração carga-carga que enfraquecem as propriedades mecânicas dos compósitos. Uma viscosidade menor tende a reduzir o torque mínimo e facilitar a dispersão da carga e fortalecer a interação SBR/BN-PU. A interação carga-matriz pode ser definida como ligações cruzadas físicas adicionais que contribuem para a densidade total de ligações cruzadas [133].

Figura 25 - Grau de dispersão da carga de PU na matriz de borrachas SBR/BN.



Fonte: Autoria Própria.

5.2 Análise Morfológica e Estrutural

Nesta seção são apresentados os resultados dos estudos morfológicos e estruturais dos compósitos obtidos: i) nos ensaios de densidade de ligações cruzadas por inchamento em solvente orgânico utilizando a Equação de Flory-Rehner; ii) densidade de ligações cruzadas por meio dos ensaios de resistência à tração utilizando a Equação de Mooney-Rivlin; iii) microscopia eletrônica de varredura (MEV) e iv) a espectroscopia do infravermelho no modo de refletância total atenuada.

5.2.1 Densidade de Ligações Cruzadas por inchamento utilizando a Equação de Flory-Rehner

A Tabela 10 apresenta os valores das densidades de ligações cruzadas (ν). Os resultados obtidos pelo método do inchamento apresentam certa correspondência com os resultados da variação de torque (Tabela 9) na qual se observa também, um aumento gradual nas densidades de ligações cruzadas. Valentim, et al. [134] identificaram um comportamento semelhante em seu trabalho quando aplicaram o modelo de Flory-Rehner e a correlacionaram com o modelo da ressonância magnética nuclear. Desta forma, para validar as análises de interação matriz polimérica e carga, foi utilizado o modelo de Mooney-Rivlin, no sentido de confirmar os resultados das densidades de ligações cruzadas pelo método do inchamento.

Tabela 10 - Densidade de ligações cruzadas calculada pela equação de Flory-Rehner.

Compósitos	Flory-Rehner (densidade de lig. cruzadas)
	$\nu \times 10^{-4} \text{ (mol cm}^{-3}\text{)}$
SNP ₀	1,90
SNP ₁₀	1,95
SNP ₂₀	2,05
SNP ₃₀	2,42
SNP ₄₀	2,67

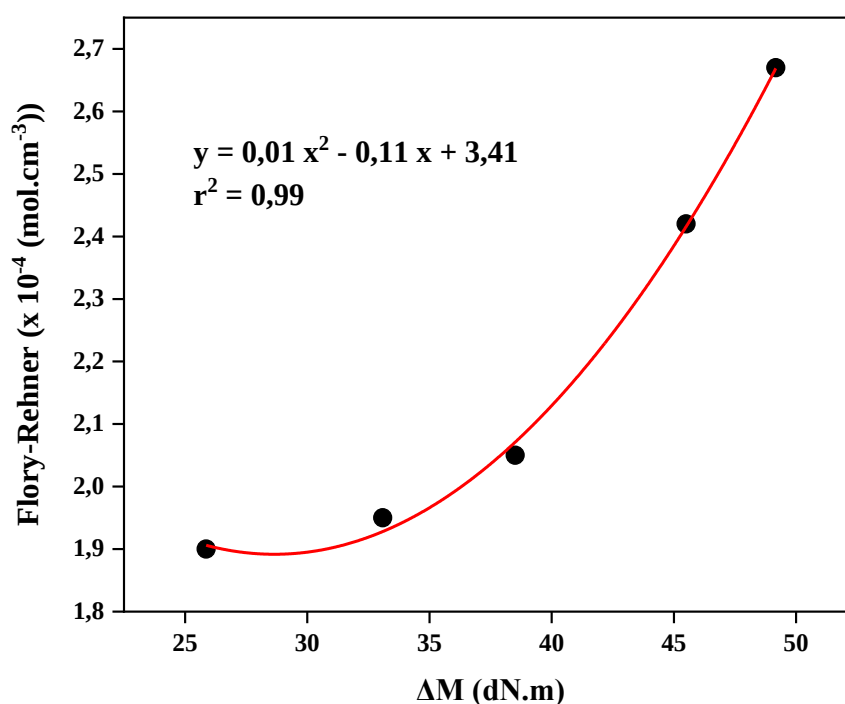
Fonte: Autoria Própria.

5.2.1.1 Correlação entre as densidades de ligações cruzadas por inchamento (Flory-Rehner) e a variação de torque

A Figura 26 ilustra uma curva polinomial crescente em um gráfico de variação de torque *versus* densidade de ligações cruzadas e indica uma relação não linear entre essas duas variáveis. Nesse contexto, a reta polinomial sugere que há uma relação de crescimento de segundo grau entre o torque aplicado e a densidade de ligações cruzadas dos compostos vulcanizados. A função polinomial de segundo grau crescente é uma função matemática que cresce muito rapidamente no início e depois desacelera à medida que se aproxima do limite.

Esta função é uma boa descrição do relacionamento entre a quantidade de resíduo de poliuretano moído adicionada ao composto e a densidade de ligação cruzada, porque a densidade de ligação cruzada aumenta muito rapidamente no início, mas depois desacelera à medida que se aproxima do limite máximo de ligações cruzadas que podem ser formadas.

Figura 26 - Correlação entre a densidade de ligação cruzada por inchamento (Flory-Rehner) vs. variação de torque.

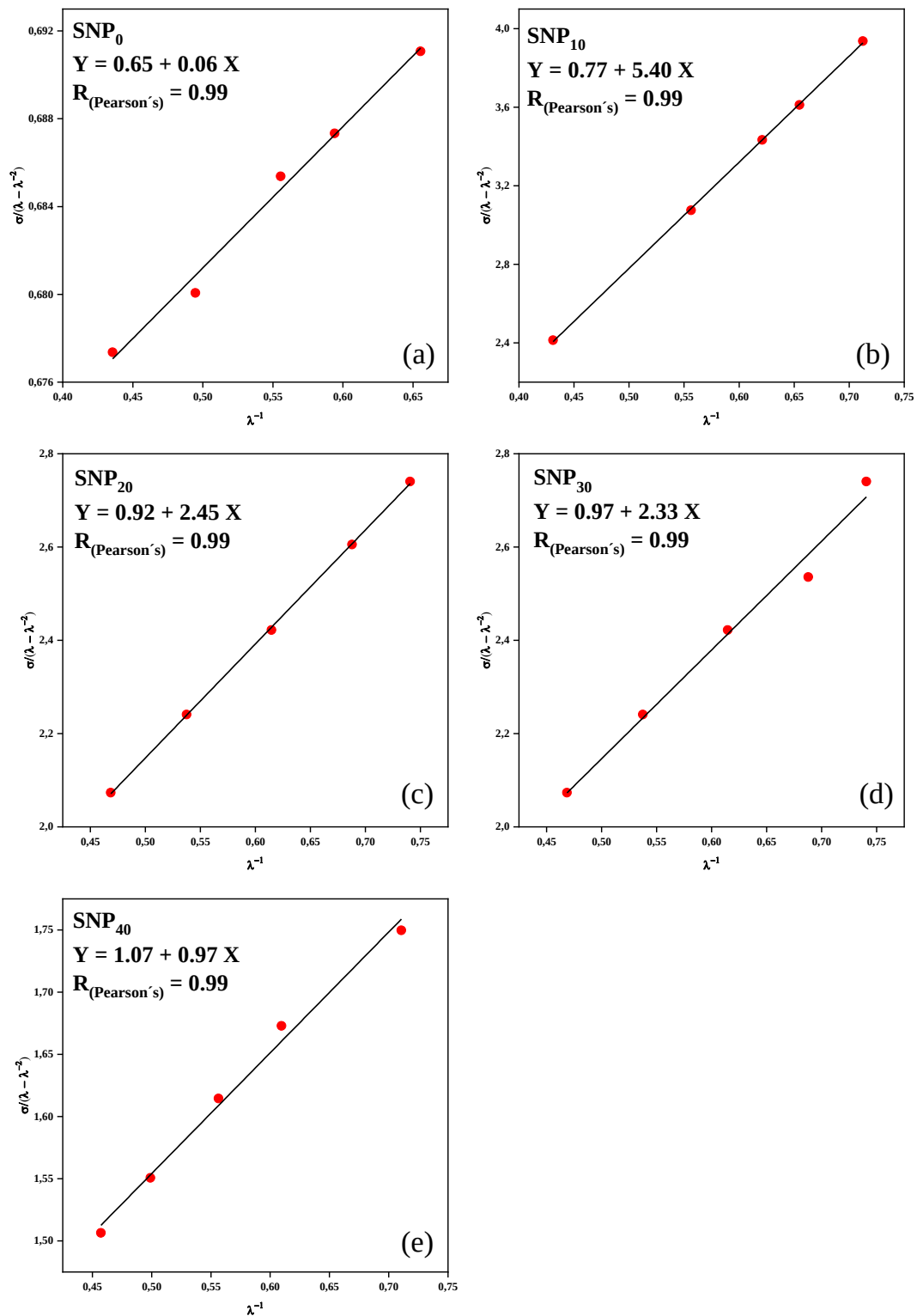


Fonte: Autoria própria.

5.2.2 Densidade de Ligações Cruzadas por ensaio de resistência à tração utilizando a Equação de Mooney-Rivlin

O método Mooney-Rivlin foi utilizado para determinar a densidade de ligações cruzadas por meio das medições de tensão vs. deformação dos compósitos vulcanizados. Na Figura 27 é apresentada a curva de regressão linear utilizada no sentido de se estimar as constantes C_1 e C_2 obtidas pelo método Mooney-Rivlin, usando dados dos testes de resistência à tração.

Figura 27 - Plotagem de $\sigma/(\lambda - \lambda^{-2})$ versus λ^{-1} dos compósitos sem PU (a) e com PU (b) 10 phr, (c) 20 phr, (d) 30 phr e (e) 40 phr.



Fonte: Autoria própria.

Conforme observado na Tabela 11, as densidades de ligações cruzadas (η) aumentaram para todos os compósitos binários em relação ao compósito de referência. Segundo Rooj et al. [135], C_1 e C_2 são as constantes relacionadas à estrutura da rede (ligações químicas) e à flexibilidade das cadeias da rede (emaranhamentos), respectivamente. O aumento da inclinação das curvas Mooney-Rivlin é atribuído a uma menor elasticidade das cadeias devido à forte interação entre o polímero e o enchimento, conforme relatado por Scieppati et al., [136], He et al., [137] e Lin et al., [138]. Os coeficientes de Mooney-Rivlin medidos a partir das curvas tensão-deformação confirma a boa interação entre o resíduo micronizado de poliuretano e a matriz polimérica. O aumento gradativo de C_1 sugere que a introdução do resíduo de poliuretano está contribuindo para uma rede de ligações cruzadas mais densa e rígida, o que pode ter várias implicações nas propriedades do material, como aumento da resistência à tração e rigidez. E as alterações dos valores de C_2 sugere que a flexibilidade das cadeias poliméricas nas diferentes formulações do compósito está sendo afetada de maneira sistemática pelo acréscimo do resíduo de poliuretano moído.

Tabela 11 - Densidade de ligações cruzadas calculada pelo método de Mooney-Rivlin.

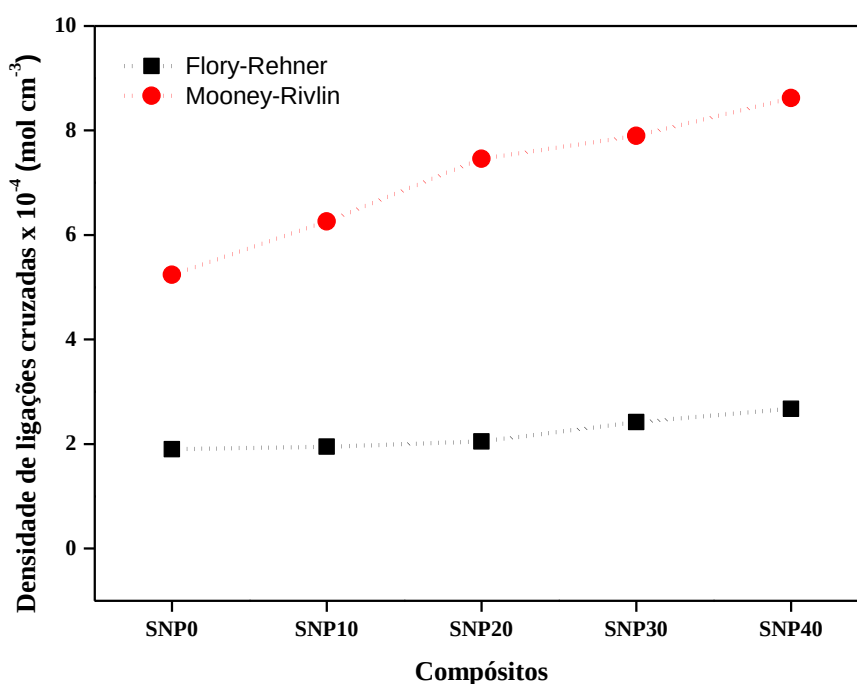
Compósitos	Mooney-Rivlin (densidade de lig. cruzadas)		
	$\eta \times 10^{-4} \text{ (mol cm}^{-3}\text{)}$	C_1	C_2
SNP ₀	5,24	0,65	0,06
SNP ₁₀	6,26	0,78	5,40
SNP ₂₀	7,46	0,92	2,45
SNP ₃₀	7,90	0,98	2,33
SNP ₄₀	8,62	1,07	0,97

Fonte: Autoria Própria.

A Figura 28 compara os valores das densidades de reticulação obtidos pelo método de Flory-Rehner (inchamento) com os obtidos pelo método de Mooney-Rivlin (tensão vs. deformação). No método do inchamento, a densidade de ligações cruzadas é determinada a partir da quantidade de solvente absorvido pela amostra e de parâmetros experimentais, como a massa da amostra e a concentração do solvente. Esse parâmetro é conhecido como

parâmetro de interação entre o solvente (toluol) e a matriz polimérica (mistura de borrachas SBR e BN), quanto menor o valor desse parâmetro, menor é a absorção de solvente pela matriz e maior é a densidade de ligações cruzadas. Já no método de resistência à tração, a densidade de ligações cruzadas é determinada a partir da medida da região elástica de uma amostra de borracha vulcanizada. A equação de Mooney-Rivlin é utilizada para relacionar a tensão aplicada com a densidade de ligações cruzadas. Como visto na Figura 28, ambos os métodos fornecem informações úteis sobre as propriedades da borracha vulcanizada, mas a escolha de qual método utilizar depende das propriedades específicas da amostra e das condições experimentais disponíveis.

Figura 28 - Densidade de ligações cruzadas dos compósitos vulcanizados medidos por dois métodos: Flory-Rehner (linha preta) e Mooney-Rivlin (linha vermelha).



Fonte: Autoria própria.

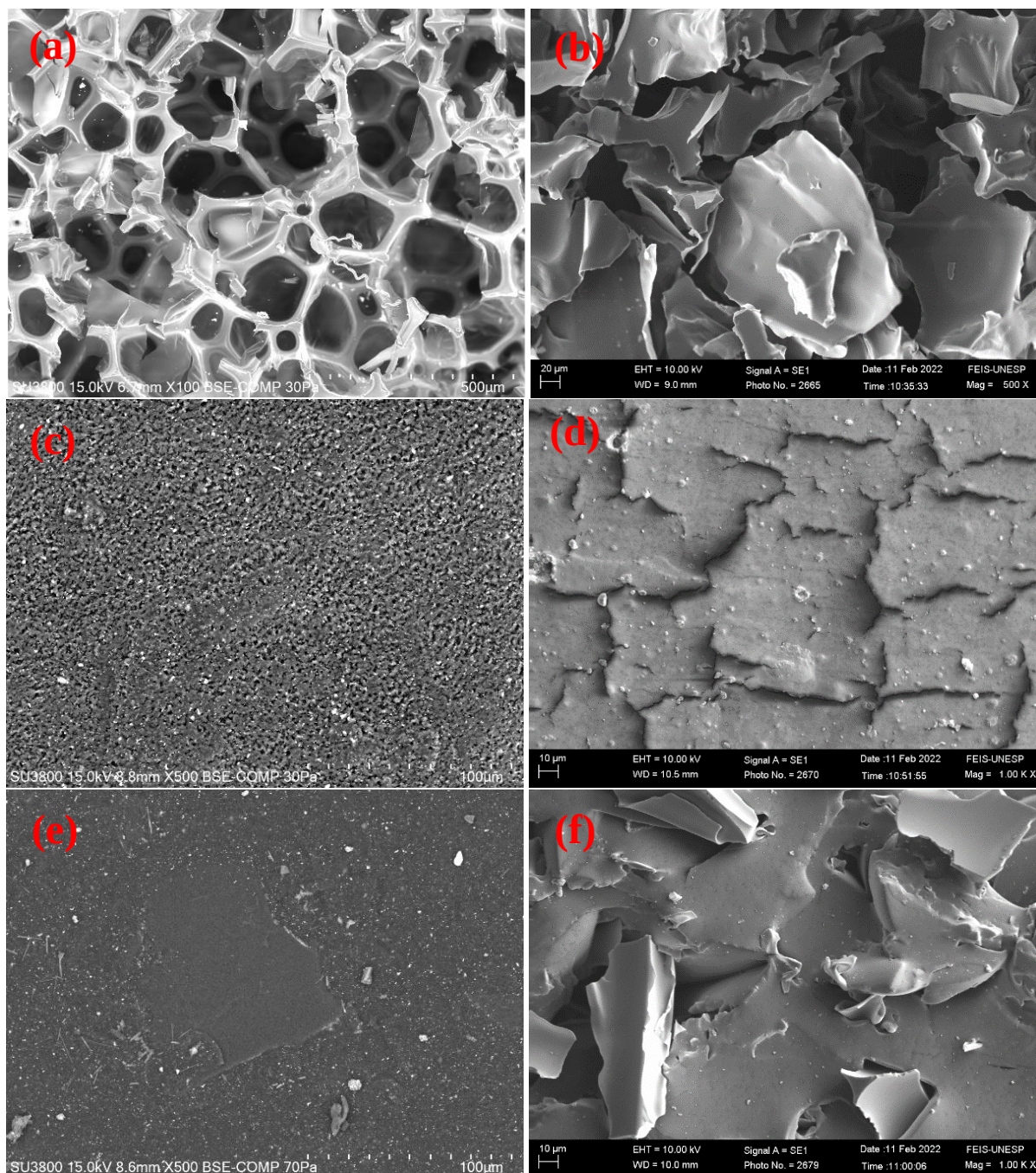
No método de Mooney-Rivlin os valores das densidades de ligações cruzadas foram superiores aos valores do método do inchamento no equilíbrio. Isso pode estar associado a forte interação carga-matriz em resposta ao esforço solicitado quando submetido a

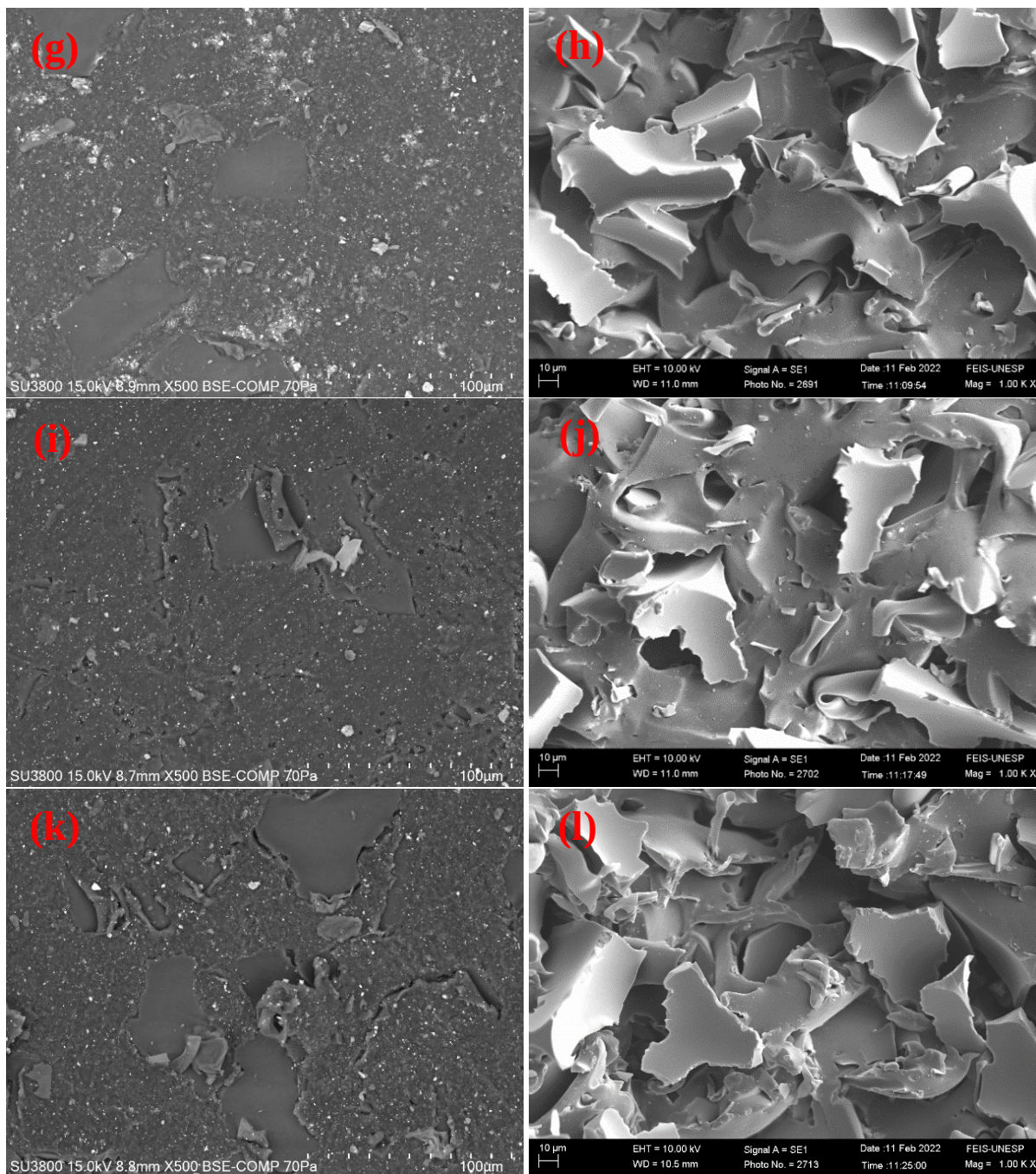
uma força de tração até a deformação plástica. Quanto maior a densidade de ligações cruzadas, maior é a rigidez da borracha e, conseqüentemente, maior é a tensão de tração necessária para deformá-la. Por outro lado, o método do inchamento em solvente orgânico baseia-se na relação entre o volume da borracha inchada e a concentração do solvente, que é afetada pela presença de ligações cruzadas, mas de forma menos acentuada. Apesar do método do inchamento ser a mais usual, a determinação da densidade de ligação cruzada do compósito vulcanizado pode ser obtida por ambas as metodologias.

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

As imagens MEV dos resíduos de PU e dos compósitos de borrachas foram feitas a partir dos corpos de provas antes e após passarem por processo mecânico como a micronização e o rompimento nos ensaios de tensão x deformação, e são apresentadas na Figura 29. Na Figura 29(a) é possível observar o corte laminar de uma estrutura celular da espuma de poliuretano, nota-se que o processo de reciclagem mecânica da espuma rígida de PU, afeta consideravelmente sua microestrutura, apresentando bordas afiadas que se assemelham a estrutura vítrea, conforme mostrado na Figura 29(b). A Figura 29(c) mostra claramente que a superfície do compósito sem carga (compósito de referência) é mais rugosa, porém apresenta uma alta homogeneidade das blendas poliméricas e dos agentes vulcanizantes. Após a fratura, Figura 29(d), observa-se a presença de ranhuras resultantes da deformação plástica.

Figura 29 - Imagens MEV de (a) Resíduo de poliuretano (500 μm); (b) Resíduo de poliuretano micronizado (20 μm); (c) Área superficial dos compósitos SNP_0 (100 μm); (d) Fratura dos compósitos SNP_0 (10 μm); (e) Área superficial dos compósitos SNP_{10} (100 μm); (f) Fratura dos compósitos SNP_{10} (10 μm); (g) Área superficial dos compósitos SNP_{20} (100 μm); (h) Fratura dos compósitos SNP_{20} (10 μm); (i) Área superficial dos compósitos SNP_{30} (100 μm); (j) Fratura dos compósitos SNP_{30} (10 μm); (k) Área superficial dos compósitos SNP_{40} (100 μm) e (l) Fratura dos compósitos SNP_{40} (10 μm).





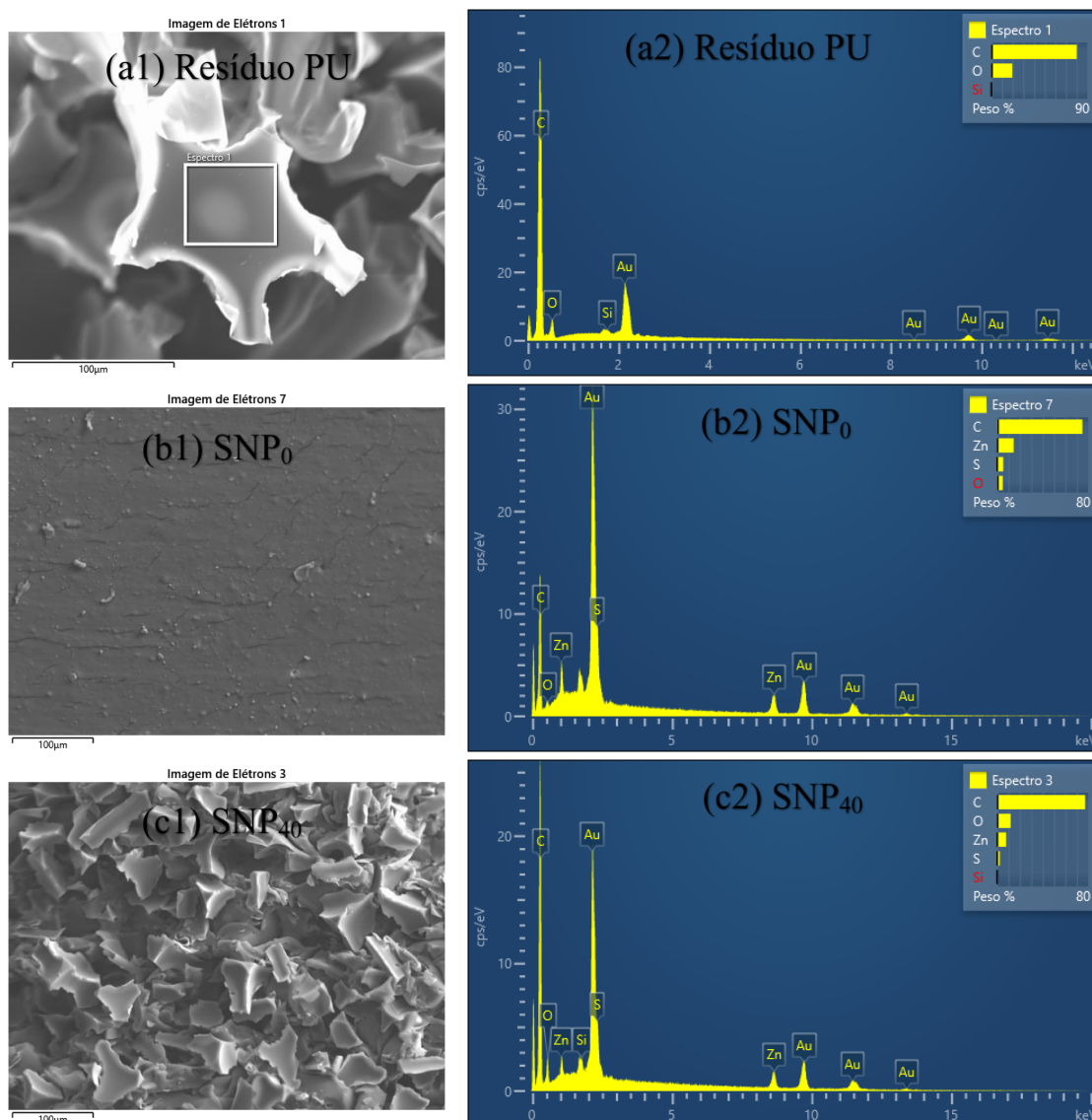
Fonte: Autoria própria.

Com a incorporação de cargas, observa-se uma superfície mais lisa para compósitos com 10 e 20 phr de PU, Figuras 29(e) e 29(g) respectivamente, devido a boa dispersão e interação entre matriz/carga. Enquanto a adição de 30 e 40 phr de PU, Figuras 29(i) e 29(k) respectivamente, origina-se escamações na superfície dos compósitos, provocadas pelo excesso de cargas.

A incorporação de cargas e o processo de tração até a ruptura, altera significativamente a morfologia dos compósitos como se pode observar nas Figuras 29(f), 29(h), 29(j) e 29(l) referente as imagens das fraturas (secção transversal). Nota-se uma mudança para uma superfície mais rugosa com exposição das bordas do resíduo de PU. De modo geral, existe uma boa interação entre a matriz polimérica e as cargas que se comportam como inclusões nas cadeias, porém, por causa das bordas afiadas e da nova microestrutura em forma de filete, o excesso de cargas danifica a estrutura da borracha e afetam negativamente as propriedades elásticas dos compósitos [139].

A Figura 30 mostra as áreas de testes e os espectros de raios-X de energia dispersiva (EDX) dos elementos químicos constituintes das amostras: i) do resíduo de poliuretano micronizado, ii) do compósito de SBR/BN sem carga e iii) do compósito com 40 phr de PU. Na Figura 30(a₂) observa-se que o resíduo de poliuretano é constituído por aproximadamente 74,6% de carbono e 25,28% de oxigênio proveniente do tipo de poliuretano comercial e de sílica como impureza, uma vez que esse material passa pelo processo de desmonte do aparelho de refrigeração e reciclagem mecânica do PU. A Figura 30(b₂) refere-se ao compósito sem adição de cargas, na região analisada observa-se a presença de zinco que está relacionada com o óxido de zinco, utilizado como ativador no processo de vulcanização e o enxofre, usado como agente de reticulação. Nesta região não foi detectada a presença da sílica, adicionada durante a formulação dos compostos para conferir melhoria nas propriedades mecânicas como a dureza e abrasão. Na Figura 30(c₂) observa-se a presença dos espectros de todos os constituintes mencionados anteriormente.

Figura 30 - Imagens MEV 100 μ m (1) e espectrogramas de EDX (2) dos resíduos de poliuretano (a2), dos compósitos SNP sem carga (b2) e com 40 phr de PU (c2).



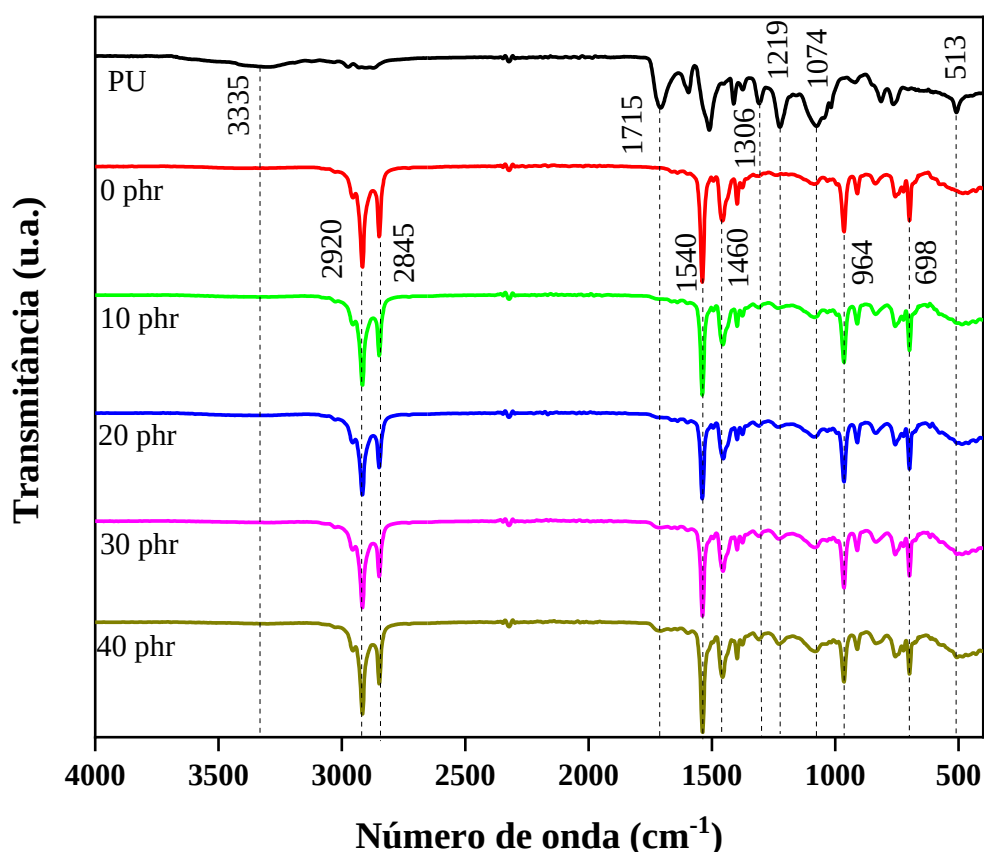
Fonte: Autoria própria.

5.2.4 – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier no modo de reflexão atenuada

A composição química do resíduo de poliuretano e dos compósitos de SBR/BN, evidenciados pela presença de grupos funcionais, são ilustradas na Figura 31. Na Tabela 12 são atribuídas os principais números de onda dos espectros de FTIR. O compósito de borrachas SBR e BN sem carga, tem predominância de espectros da borracha SBR, em virtude da sua formulação (70 phr de SBR e 30 phr de BN).

Os compósitos vulcanizados apresentaram espectros semelhantes, o espectro de número de onda 1540 cm^{-1} é observado nos compósitos de borracha e sua presença pode estar associado as ligações de amida em proteínas da borracha natural [140]. Apenas a borracha natural é derivada do látex que apresenta essa proteína, e, portanto, pode apresentar esse espectro no infravermelho. Uma hipótese para a variação da amplitude nos compósitos é a presença de resíduos de óxido de zinco ou ácido esteárico que não reagiram na borracha vulcanizada, e podem estar interagindo com as proteínas da borracha natural, afetando a amplitude do espectro de transmitância [141,142].

Figura 31 - Espectros de FTIR do resíduo de poliuretano e compósitos de SBR/BN.



Fonte: Autoria própria.

No resíduo de poliuretano, observa-se um espectro de número de onda 1715 cm^{-1} atribuído à vibração do estiramento C=O (uretano) [143]. Esse espectro também aparece nos

compósitos de borracha, mas a largura desse espectro aumenta com o teor de carga. Este evento pode estar relacionado com a presença de outra espécie molecular, como o anidrido maleico, que apresenta um espectro próximo de 1710 cm^{-1} atribuído à vibração de estiramento C=C [144,145]. A Tabela 12 identifica os espectros de FTIR dos compósitos.

Tabela 12 - Número de onda e atribuições das bandas de resíduo de PU e de compósitos SBR/BN.

Resíduo de Poliuretano Micronizado		
Número de onda (cm^{-1})	Atribuições	Referência
3728	Estiramento da ligação -OH	[146]
3335	Estiramento N-H (isocianato)	[147,148]
2913	Estiramento CH_2	[146]
1715	Vibração do estiramento C=O (uretano)	[146,149]
1592	Vibração da ligação C-N (uretano)	[146]
1508	Vibração C=C do anel aromático	[147]
1410	Vibração C-C dos anéis aromáticos (isocianato)	[146]
1306	Vibração de estiramento e flexão de C-H (uretano)	[146]
1219	Estiramento C-N (uretano)	[146]
1074	Estiramento N-CO-O (grupo uretano -NHCO)	[146]
810	Ligação C-H de anéis aromáticos (isocianato)	[146]
513	Ligação C-H de anéis aromáticos (isocianato)	[146]
Blenda SBR/BN (70/30) phr		
Número de onda (cm^{-1})	Atribuições	Referência
2920	Estiramento -CH do anel aromático	[147]
2845	Estiramento -CH do anel aromático	[147]
1634	Estiramento C=C	[147]
1540	Estiramento grupo amida	[140]
1460	Dobramento $-\text{CH}_3$	[147]
1080	Estiramento Si-O (carga branca SiO_2 adicionada na blenda)	[150]
964	Estiramento C-C do anel aromático	[151]
698	Estiramento C-C do anel aromático	[151]

Fonte: Autoria própria.

Outros espectros são observados no resíduo de poliuretano e aparecem nos compósitos de borracha, como nos números de onda 1306 e 1219 cm^{-1} , que é atribuída à vibração de estiramento C-H e CN, respectivamente, do grupo uretano [152]. Em 1306 cm^{-1} , o polietileno glicol 4000, um plastificante, pode influenciar na intensidade dos espectros relacionados às ligações C-H, uma vez que o plastificante pode afetar a mobilidade das

cadeias poliméricas da borracha [153]. Evidencia-se, também, outro espectro em 1080 cm^{-1} , que pode estar relacionado à vibração de estiramento Si-O-Si e da outra espécie molecular com vibração de estiramento C-O-C do éter que compõem o PU [154,155].

5.3 Comportamento Mecânico

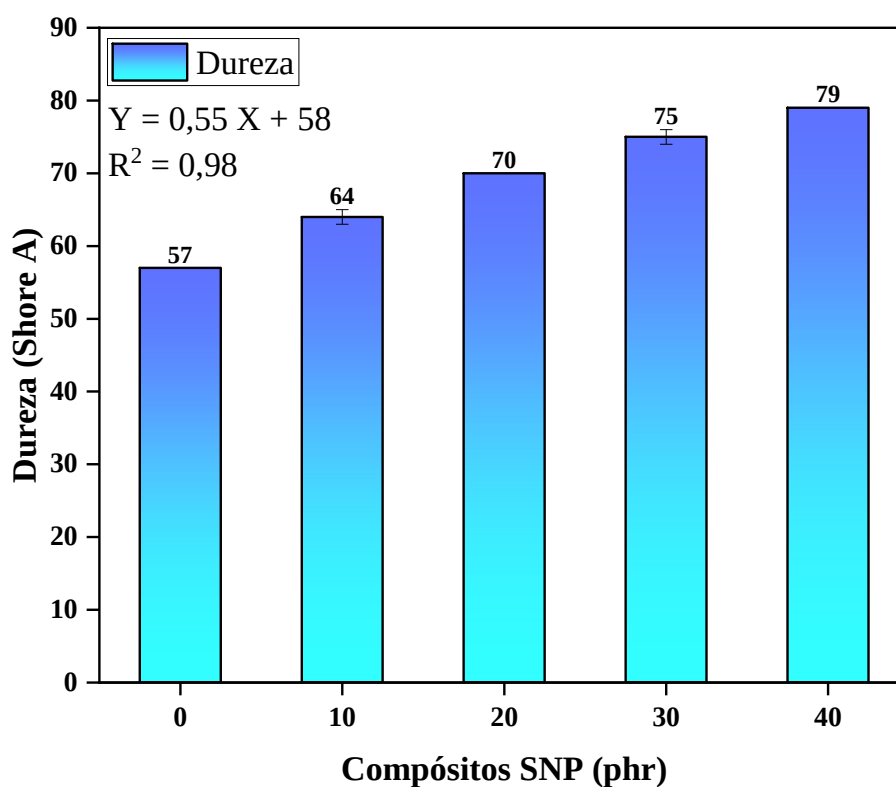
Os comportamentos mecânicos dos compósitos foram avaliados por meio dos ensaios de dureza na escala Shore A, resistência à abrasão, resistência à tração e resistência ao rasgo nas condições normais de temperatura e pressão.

5.3.1 Dureza

A dureza na escala Shore A é uma medida da resistência de um material à deformação elástica. É comumente usada na indústria de borracha para determinar a rigidez de um material. A escala Shore A varia de 0 a 100, sendo 0 a dureza de um material muito macio, como uma borracha de silicone, e 100 a dureza de um material muito rígido, como um plástico rígido. No caso de um compósito de mistura de borracha SBR e natural com resíduo de PU em pó como carga, a dureza na escala Shore A será influenciada pela proporção de cada componente na mistura e pela quantidade de carga de PU adicionada.

Observa-se da Figura 32 que a adição de cargas gera um aumento de modo gradual e linear na dureza dos compósitos, isso ocorre porque o PU em pó é um material rígido e sólido, que pode preencher os espaços vazios entre as moléculas de borracha SBR e natural, tornando a mistura mais rígida e menos elástica. Bashpa et al. [156], apresentou resultado semelhante no ensaio de dureza quando estudou o reaproveitamento de sucata de sola de sapato à base de poliuretano como carga de reforço em borracha natural.

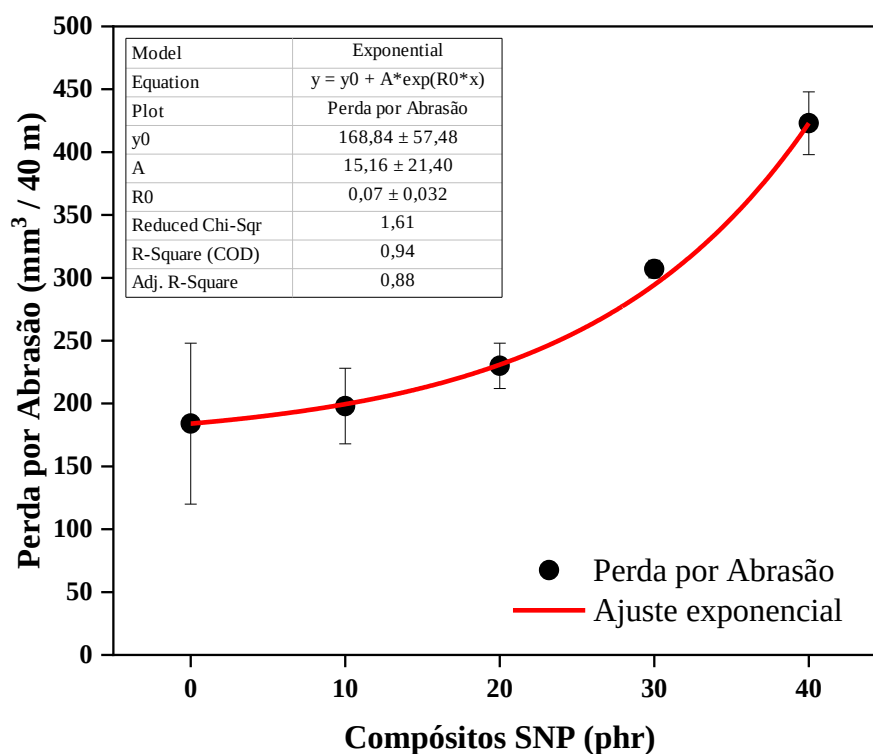
Figura 32 - Valores de dureza dos compósitos vulcanizados na escala Shore A.



Fonte: Autoria própria

5.3.2 Resistência à Abrasão

A Figura 33 ilustra os valores da perda por abrasão. Neste ensaio, mensura-se a resistência do material pelo desgaste ao atrito. O compósito formado apenas pelas misturas das borrachas SBR e BN (0 phr) apresentou boa resistência à abrasão. Contudo, a adição de cargas reduziu significativamente a resistência ao atrito, sendo mais evidente para os compósitos com 30 e 40 phr de PU. Em um nível molecular, a resistência à abrasão pode ser influenciada por diversos fatores, tais como a força de ligação intermolecular, a resistência ao cisalhamento, a presença de aditivos (cargas) e a estrutura molecular do material em questão. Neste caso, tanto a presença, quanto o excesso de cargas, criaram vários pontos de tensão que facilitam o desgaste do material quando submetido as condições de fricção. Na Figura 33, observa-se que o desgaste ocorreu de modo exponencial.

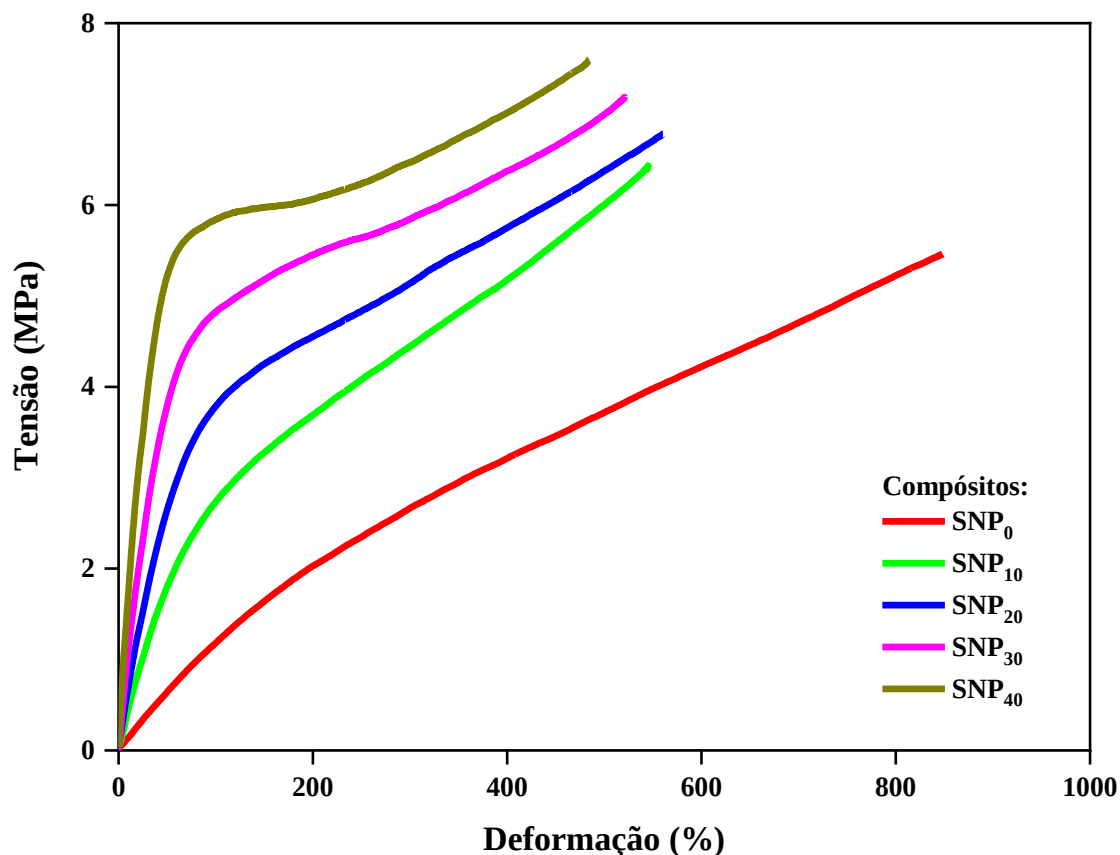
Figura 33 - Perda por abrasão dos compósitos vulcanizados.

Fonte: Autoria própria.

5.3.3 Ensaio de Resistência à Tração

A resistência à tração é mostrada na Figura 34 e na Tabela 13 são apresentados os valores da resistência à tração na ruptura. Pode-se ver claramente, na Figura 34, que há uma transição no comportamento elástico dos compósitos sem carga para um comportamento mais rígido dos compósitos com a inserção da carga. O compósito sem carga apresenta uma curva típica de materiais elásticos, flexíveis e resilientes. A adição de 10 phr de PU no compósito fornece uma curva intermediária entre um material rígido e elástico. A incorporação de 20, 30 e 40 phr torna o material mais rígido com tensão de elasticidade máxima entre 2 à 4,5 MPa e acima deste valor o compósito começa a exibir deformação plástica até a sua ruptura.

Figura 34 - Curva de tensão vs. deformação dos compósitos vulcanizados.



Fonte: Autoria própria.

Para compósitos com carga acima de 20 phr, foi observado outro fenômeno na região plástica em que o material passa a apresentar deformação permanente mesmo após cessada a tensão. Nesse ponto, há um estiramento do material vulcanizado, e é alcançada a tensão de escoamento, a qual é um parâmetro importante para avaliar a resistência do material à deformação plástica. Em especial pode-se comparar tais resultados com os de outros materiais termoplásticos como o polietileno de alta densidade e o policarbonato.

Na Tabela 13 observa-se que a incorporação de cargas aumentou de modo gradual os valores da tensão na ruptura, porém houve uma diminuição nos valores da deformação na ruptura, isso pode ser explicado pela restrição da mobilidade das cadeias da borracha devido a interação carga/matriz e ao enrijecimento dos compósitos.

Tabela 13 - Propriedades mecânicas da resistência à tração na ruptura e módulo de tração a 100 e 300 % de elongação dos compósitos vulcanizados.

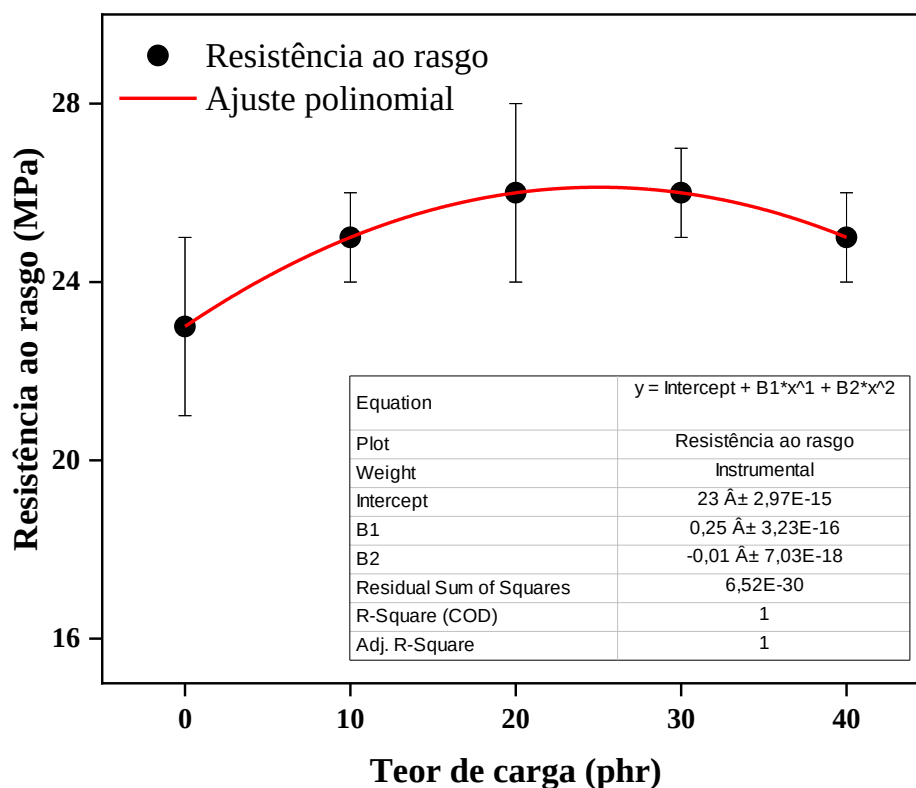
Compósitos	Tensão na ruptura (MPa)	Deformação na ruptura (%)	M 100% (MPa)	M 300% (MPa)
SNP ₀	5,54 ± 0,15	853,47 ± 29,33	1,18	2,67
SNP ₁₀	6,41 ± 0,16	545,70 ± 15,02	2,73	4,44
SNP ₂₀	6,89 ± 0,11	565,03 ± 9,60	3,78	5,14
SNP ₃₀	7,19 ± 0,14	521,36 ± 17,97	4,82	5,84
SNP ₄₀	7,57 ± 0,14	487,03 ± 15,99	5,83	6,47

Fonte: Autoria própria.

Com base na densidade de reticulação, observou-se um aumento nos módulos de tração a 100% e 300% com a adição de cargas. Esse resultado é consistente com os dados apresentados na Tabela 9, que demonstra a variação de torque relacionada à formação das ligações cruzadas. É importante ressaltar que os módulos de tração dependem exclusivamente da densidade de reticulação.

5.3.4 Ensaio de Resistência ao Rasgo

A Figura 35 apresenta o gráfico relativo à resistência ao rasgo dos compósitos de SBR/BN (70/30 phr) com e sem carga (PU). Nota-se que a incorporação de cargas no compósito de borracha, inicialmente, aumenta a resistência ao rasgo até 20 phr, devido à distribuição uniforme de tensão na rede polimérica, conforme mostrado nas imagens MEV das Figuras 29 (f) e (h). A presença das cargas pode reforçar a matriz elastomérica e, portanto, reduzir a propagação de trincas na superfície, melhorando assim a resistência ao rasgo. No entanto, à medida que mais cargas são incorporadas, as partículas de carga tendem a se aglomerar, formando zonas de maior rigidez e enfraquecendo a matriz elastomérica, conforme imagens MEV das Figuras 29 (j) e (l). Isso cria uma distribuição desigual de tensão na rede polimérica, o que aumenta a probabilidade de propagação de trincas e diminui da resistência ao rasgo.

Figura 35 - Resistência ao rasgo dos compósitos vulcanizados.

Fonte: Autoria própria.

A Tabela 14 apresenta os resultados da resistência ao rasgo na ruptura dos compósitos SNP.

Tabela 14 - Resistência ao rasgo na ruptura dos compósitos vulcanizados.

Compósitos	Força (MPa)	Deformação (%)
SNP ₀	$23,11 \pm 2,00$	$183,2 \pm 21,25$
SNP ₁₀	$25,02 \pm 1,34$	$106,88 \pm 7,98$
SNP ₂₀	$26,03 \pm 2,42$	$99,83 \pm 11,48$
SNP ₃₀	$26,05 \pm 1,36$	$68,82 \pm 4,55$
SNP ₄₀	$25,08 \pm 1,21$	$52,54 \pm 3,27$

Fonte: Autoria própria.

A adição de 20 phr de PU apresentou uma pequena melhora na resistência ao rasgo, em 13%, quando comparada com a borracha binária de referência (0 phr). Entretanto a resistência à deformação diminuiu, devido ao enrijecimento dos compósitos e a influência da interação carga-carga, que a partir de 30 phr de resíduo começa a enfraquecer a interação

carga-matriz, confirmados com os resultados dos ensaios de dureza, apresentados na Figura 32, e com os resultados de grau de dispersão da carga, mostrada na Figura 25, respectivamente.

5.4 Comportamento Térmico

Nesta seção são discutidos os comportamentos térmicos dos ensaios de DSC, DMA e TGA dos compósitos.

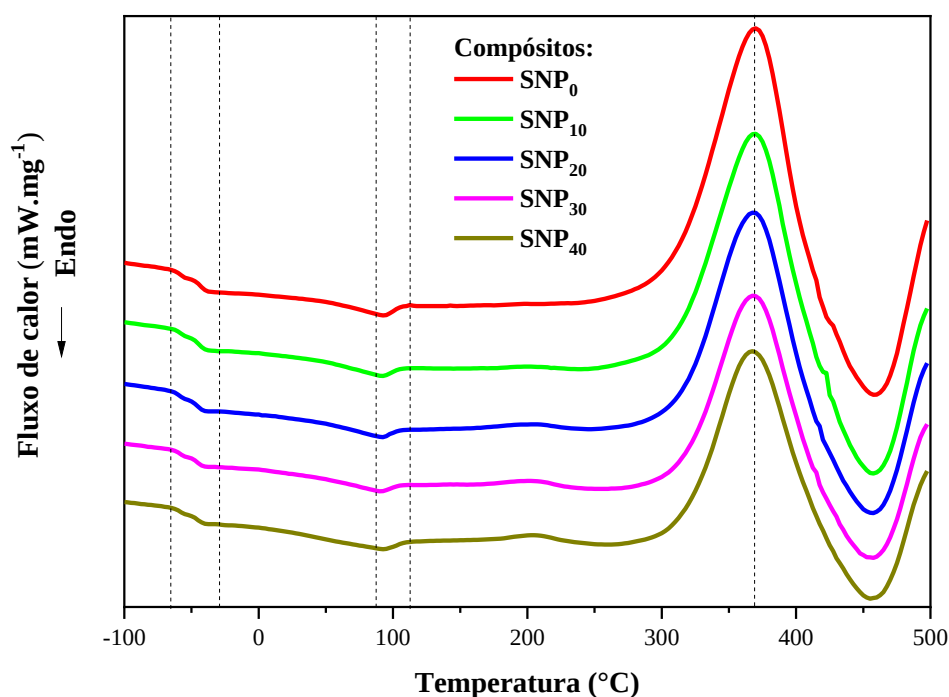
5.4.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Os ensaios de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizados na faixa de temperatura de -100 a 500 °C. Nessa faixa, as moléculas poliméricas amorfas, em baixas temperaturas, encontram-se em um estado vítreo, no qual seus movimentos moleculares são impedidos. Com o aumento da temperatura no compósito, ocorre um processo envolvendo o movimento molecular segmentar no polímero vítreo. A temperatura na qual a mobilidade segmentar na cadeia polimérica começa é denominada temperatura de transição vítrea (T_g). À medida que os graus de liberdade aumentam acima da T_g (os graus de liberdade, no contexto da termodinâmica dos polímeros, são os movimentos moleculares possíveis das cadeias poliméricas), a capacidade térmica do polímero também aumenta. Portanto, durante uma varredura DSC de um polímero, observa-se uma mudança na linha de base na T_g . Para se obter uma determinação mais precisa da T_g , é necessário resfriar o compósito a uma taxa de resfriamento especificada e encontrar a temperatura na qual ocorre o congelamento completo. [157].

Na Figura 36 é mostrada as curvas de fluxo de calor dos compósitos na qual nota-se a ocorrência de três eventos principais. O primeiro evento endotérmico ocorre próxima entre a faixa de temperatura de -65 a -30 °C sendo mais evidente à -40 °C e é atribuída a

temperatura de transição vítrea do compósito. É importante ressaltar que a temperatura de transição vítrea (T_g) não é uma propriedade fixa do polímero, e pode ser influenciada por muitos fatores diferentes, incluindo a presença de aditivos, o grau de reticulação, o teor de umidade e o histórico térmico da amostra. Na literatura [157] a temperatura de transição vítrea da borracha sintética SBR varia de -65 a -50 °C, enquanto para a BN é cerca de -75 a -70 °C e o resíduo de PU na faixa de -45 a -20 °C. Nessa região de transição vítrea (-40 °C) houve a formação de apenas um evento endotérmico, sugerindo que a mistura das borrachas é miscível.

Figura 36 - Curvas de DSC dos compósitos vulcanizados.



Fonte: Autoria própria.

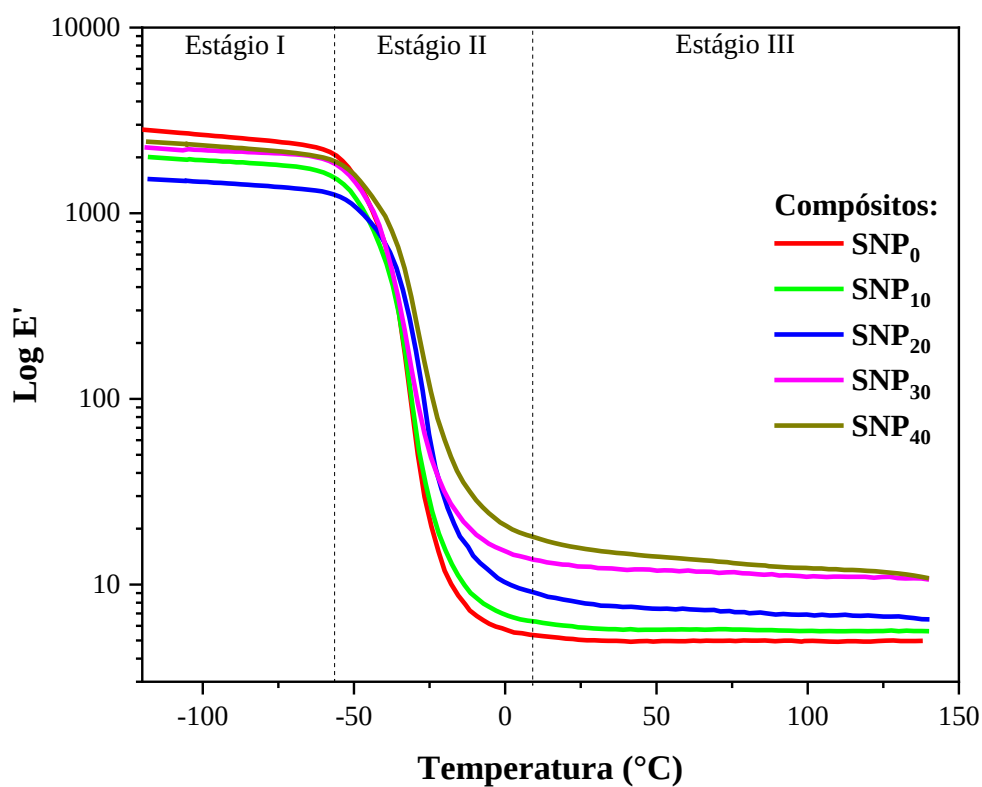
O segundo evento endotérmico acontece com maior evidência na temperatura próxima à 92,5 °C e é atribuído aos materiais voláteis dos compósitos. Já o terceiro evento é exotérmico e amplificado, ocorre na faixa de temperatura entre 300 a 450 °C e é evidenciado

próximo à temperatura de 370 °C. Este evento é atribuído a degradação das cadeias das borrachas SBR, BN e resíduo de PU.

5.4.2 Análise Dinâmico Mecânico (DMA)

As curvas do módulo de armazenamento (E') em escala logarítmica são apresentadas na Figura 37. Esta técnica foi realizada para investigar as propriedades dos compósitos de SBR/BN com resíduo de PU quando submetidos a uma tensão periódica com frequência e temperaturas controladas.

Na região à esquerda da Figura 37, denominada de estágio I, corresponde ao estado vítreo, onde há restrições nos movimentos das cadeias moleculares. Os valores dos módulos elásticos dos compósitos, nesta região, estão próximos a 2000 MPa. Isso é seguido pela transição vítrea, estágio II, onde o polímero muda de uma consistência vítrea para borrachosa. Para valores superiores da temperatura vítrea, todos os compósitos apresentaram uma queda abrupta do módulo de armazenamento, este decaimento, está relacionada com o aumento do grau de liberdade da movimentação das cadeias, em particular, as mais longas do polímero e da dissipação de energia mecânica, devido a relaxação das cadeias. A transição vítrea serve como uma importante referência ou estado correspondente para a resposta viscoelástica. Na região de transição, os módulos diminuem para aproximadamente 20 MPa. Começando como um vidro rígido, os compósitos amolecem, variando de uma consistência rígida a uma consistência macia e maleável. Acima da transição vítrea na região do platô borrachoso, estágio III, os polímeros têm as características verdadeiramente elásticas que é associada às borrachas. Os valores dos módulos para esta região são próximos à 10 MPa.

Figura 37 - Curvas de módulo de armazenamento (E') dos compósitos vulcanizados.

Fonte: Autoria própria.

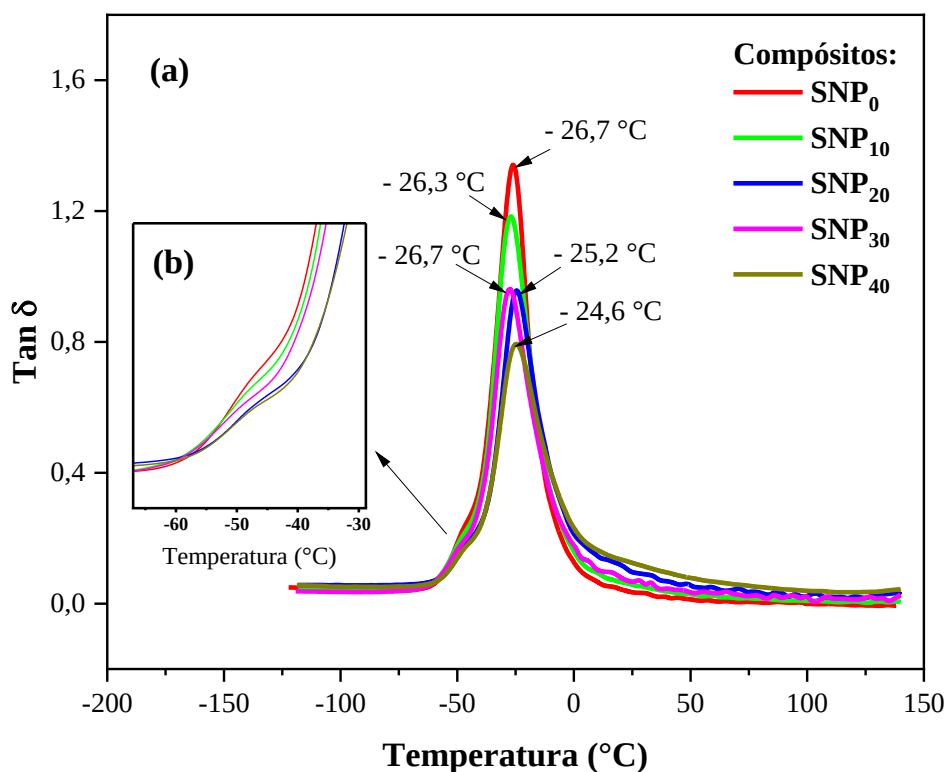
A determinação da temperatura de transição vítrea é uma ferramenta importante porque identifica o tipo de material e o campo de aplicação desse material. Por exemplo, o pneu de borracha de um automóvel é macio e dúctil porque, em temperaturas normais de operação, está bem acima de sua temperatura de transição vítrea. Se a temperatura de transição vítrea fosse maior do que sua temperatura de operação, o pneu não teria a flexibilidade necessária para se aderir ao pavimento [157].

As curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura são mostradas na Figura 38(a) e evidenciam o relaxamento das cadeias e a dissipação máxima da energia do sistema. O $\tan \delta$ é denominado de fator de perda do material que pode ser por meio mecânico, térmico ou ambos. O $\tan \delta$ pode ser determinado pela razão entre o módulo de perda ou dissipação de energia (E'') que é uma medida do caráter viscoso ou natureza líquida do material dividido

pelo módulo de armazenamento (E') que é uma medida do caráter elástico ou da natureza sólida do material. Um fator de perda alto indica que o material tem alta capacidade de dissipar energia, enquanto um fator de perda baixo indica que o material é mais elástico e tem menor capacidade de dissipação de energia. Observa-se na Figura 38(a) que as curvas de $\tan \delta$ tendem a diminuir as suas amplitudes com o incremento de cargas, o que as tornam mais elásticas do que o compósito de referência, podemos entender que este aumento na elasticidade dos compósitos com carga está relacionado com a forte interação entre a carga e a matriz polimérica.

Para todos os compósitos a máxima dissipação térmica acontece com maior intensidade por volta da temperatura de -26°C , conforme mostram os picos de intensidade das curvas de $\tan \delta$. Nesta faixa de temperatura de transição vítrea dos compósitos ocorrem movimentos de rotação e translação das cadeias.

Figura 38 - Curvas de tangente de delta ($\tan \delta$) dos compósitos vulcanizados.



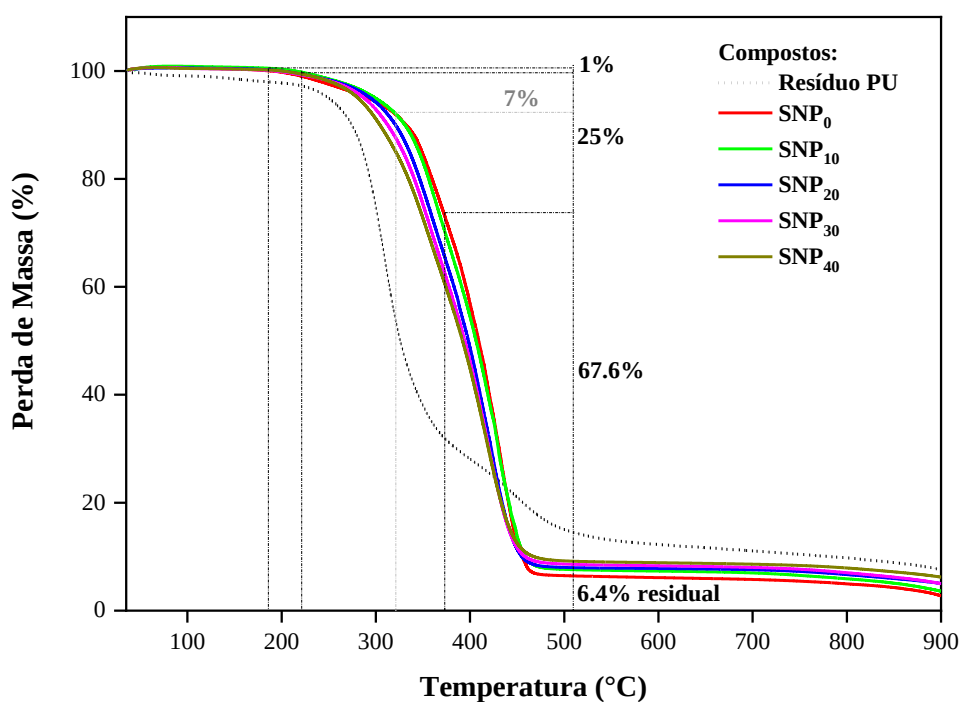
Fonte: Autoria própria.

Na Figura 38(b) observa-se a presença de um pequeno evento, próximo a temperatura de $-51\text{ }^{\circ}\text{C}$ e em seguida outro evento com maior intensidade na temperatura de $-26\text{ }^{\circ}\text{C}$, essas duas temperaturas de transição vítrea correspondem as borrachas SBR e BN misturadas ao resíduo de poliuretano. Nesse caso, as temperaturas de transição vítrea das borrachas tendem a aumentar e a temperatura de transição vítrea do PU tende a diminuir, encurtando assim o intervalo de temperatura entre as duas transições vítreas. Portanto a extensão desse encurtamento é uma medida de miscibilidade e, no caso ideal de uma mistura, há uma única T_g .

5.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

Os resultados TG e DTG, obtidos de uma amostra de resíduo de poliuretano micronizado e seus compósitos de elastômero SBR/BN 70/30 phr, são exibidos nas Figuras 39 e 41, respectivamente.

Figura 39 - Curvas de TGA dos resíduos de poliuretano micronizado e compósitos vulcanizados.



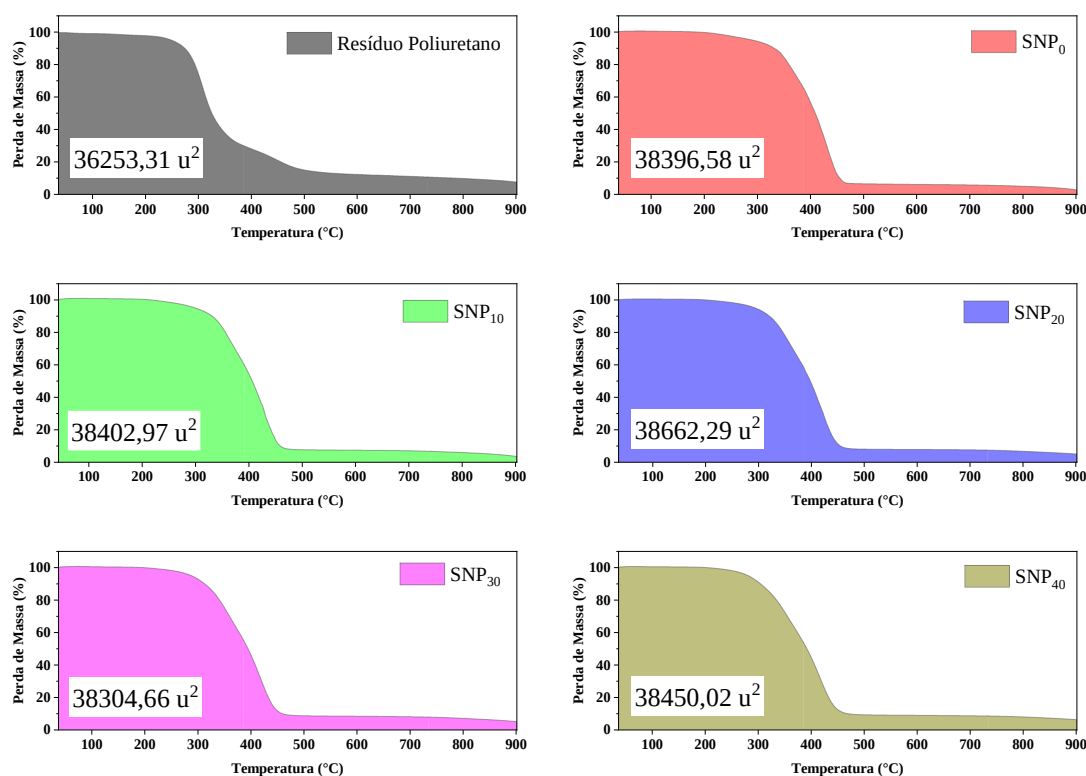
Fonte: Autoria própria.

Na Figura 39 observa-se três eventos de perda de massa. A primeira perda de massa, entre 186 e 221 °C, corresponde a 1% do peso total das blendas e é atribuída a volatilização do óleo de processamento ou outros aditivos de vulcanização de baixo ponto de ebulição [158]. A segunda perda de massa de 25%, que apresenta uma taxa máxima na temperatura de 350 °C, é devido à decomposição da borracha natural (BN), porém, cerca de 7% dessa perda de massa é devido a decomposição do segmento duro (uretano) do resíduo de PU [159]. E o último evento com perda de massa de 67,6% e pico de DTG a 422 °C corresponde à borracha de estireno butadieno (SBR) e ao segmento macio (poliol) do poliuretano [160]. A massa residual (cerca de 6,4%) foi similar para todos os compósitos e consiste nos materiais inorgânicos presentes na amostra, como a sílica, zinco e outros aditivos químicos usados no processo de cura e os contaminantes contidos nas placas de poliuretanos proveniente da indústria de refrigeração.

A área abaixo da curva TG pode ser usada para avaliar a quantidade total de material que se decompõe durante o experimento, incluindo a decomposição dos polímeros e das cargas. Além disso, o perfil apresentado pela área, quer seja de base mais estreita ou mais larga pode inferir a uma cadeia de constituintes mais homogênea ou mais heterogênea. Uma cadeia heterogênea, nesse contexto, refere-se a uma molécula de polímero que é composta por diferentes tipos de ligações, grupos funcionais e monômeros ou unidades repetitivas, neste caso mistura de borrachas SBR/BN e a adição de PU. A presença de cadeias heterogêneas pode afetar as propriedades físicas e químicas da mistura, incluindo sua estabilidade térmica e a decomposição durante a análise termogravimétrica. Neste experimento, observa-se que a área do perfil de perda de massa do compósito de referência, sem carga, é mais estreita se comparada com a área do perfil do resíduo de PU, isso quer dizer que o compósito de referência tem a sua composição mais homogênea do que o resíduo de PU. Ainda é possível observar um deslocamento ocorrendo na região da temperatura de transição vítrea da borracha

(tg), diminuindo os valores das tgs à medida em que mais cargas foram adicionadas, porém o incremento de cargas também aumenta a quantidade de massa residual. Assim, a área logo abaixo do perfil da curva da perda de massa vs. temperatura tende a aumentar, tornando a cadeia cada vez mais heterogênea. Contudo, essa heterogeneidade dos constituintes das cadeias não é suficiente para comprometer a interação carga/matriz por termodegradação. A Figura 40 mostra as áreas das curvas de perda de massa vs. temperatura do resíduo de PU e dos compósitos vulcanizados.

Figura 40 – Área das curvas da perda de massa vs. temperatura do resíduo de poliuretano e dos compósitos vulcanizados.

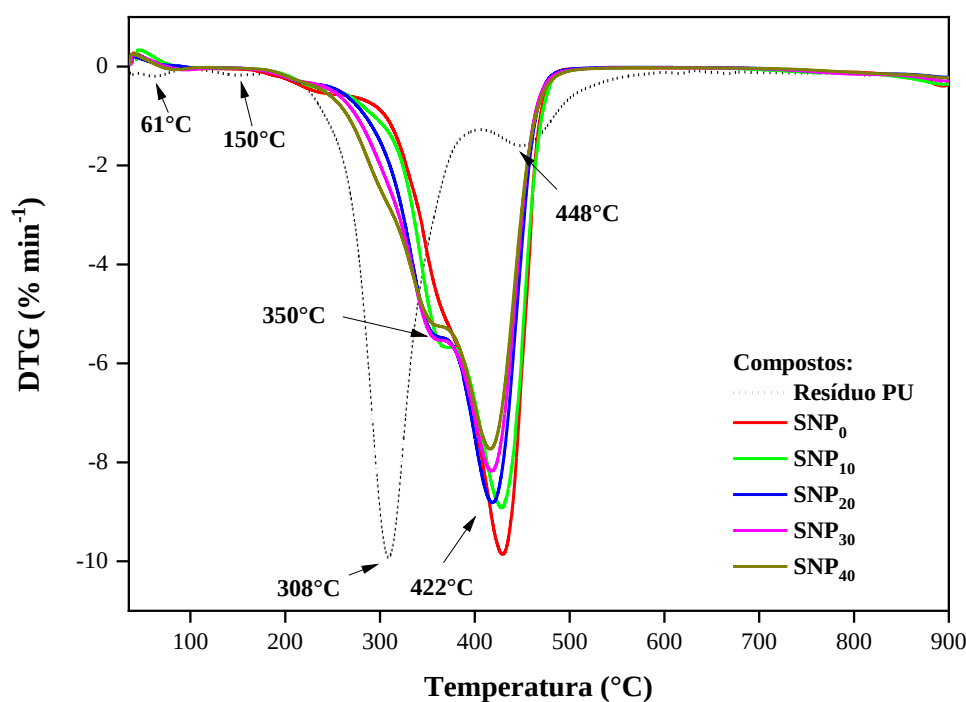


Fonte: Autoria própria.

Conforme observado nas curvas termogravimétricas derivadas (DTG) na Figura 41, o material apresentou quatro picos de degradação. O primeiro pico ($\sim 61^\circ\text{C}$) está associado à liberação de água e materiais voláteis contidos nos resíduos de poliuretano e o segundo pico

(~150°C) à remoção de materiais de baixa estabilidade térmica presentes na blenda SBR/BN e aditivos de vulcanização [158].

Figura 41 - Curvas DTG dos resíduos de poliuretano micronizado e compósitos vulcanizados.



Fonte: Autoria própria.

O terceiro pico ocorre à 350 °C e corresponde a decomposição da borracha natural, porém há uma sobreposição da decomposição do resíduo de poliuretano, evidenciado na temperatura de 308 °C e se refere ao segmento uretano do resíduo [159]. E finalmente, no quarto pico de temperatura, observa-se que a degradação térmica da mistura de borrachas SBR e BN ocorrem em duas etapas, na qual o menor valor foi para BN (350 °C) e o maior valor para SBR (~422 °C). Um pico de 448 °C é observado na degradação do resíduo de PU, referente ao segmento macio (poliol) do PU, porém este pico não é observado nos compósitos de vulcanizados.

5.5 Análise das interações blenda de borrachas/pó de resíduo de poliuretano utilizando a Equação de Lorenz-Park

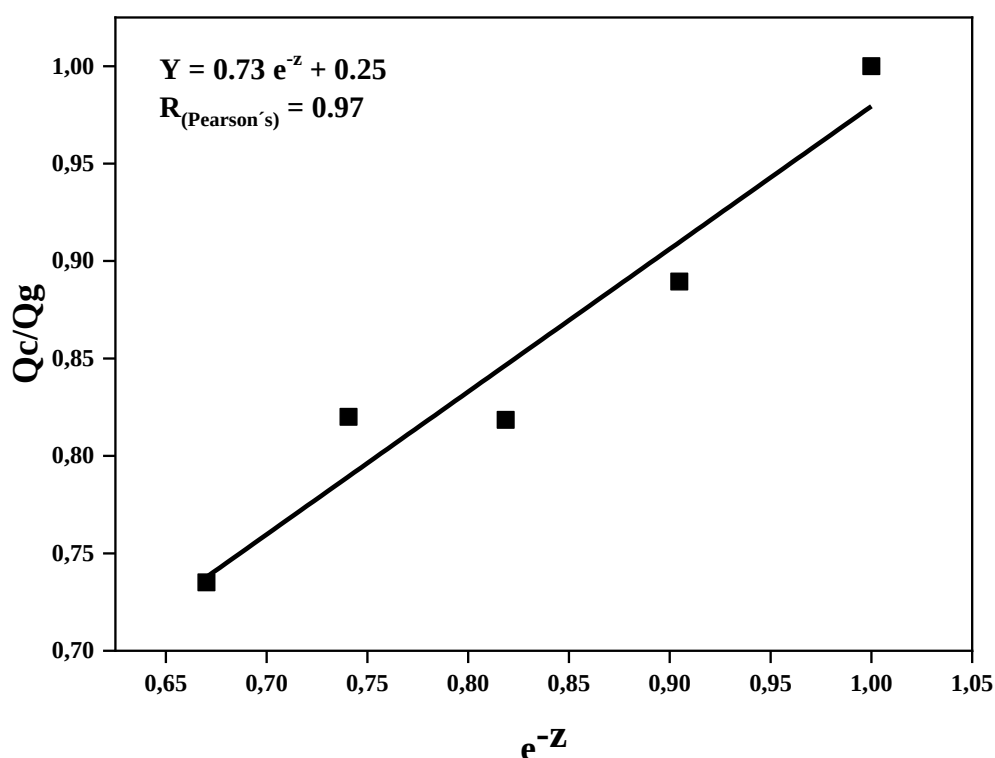
Os resultados do inchamento das massas em solvente orgânico (Flory-Rehner) foram utilizados no cálculo da razão Q_c/Q_g aplicando-se a Equação 7. A razão Q_c/Q_g reflete a restrição ao inchaço da matriz de borracha nas proximidades das partículas de carga. Quando a borracha é imersa em solvente orgânico, este tende a penetrar nos interstícios da borracha, e em resposta ao solvente, a borracha se expande, essa expansão pode ser limitada pela presença das partículas de carga. Quanto maior o valor de Q_c/Q_g , menor será a extensão da interação entre a carga/matriz (maior quantidade de carga), porque a interação tende a acontecer entre a carga/carga. E z é a razão entre a quantidade de carga por quantidade de borracha (phr). Logo o aumento da quantidade de carga no compósito gera um decaimento exponencial de z [161,162].

A Figura 42 mostra uma relação linear com inclinação crescente da curva Q_c/Q_g versus e^{-z} . O primeiro ponto do gráfico refere-se ao compósito sem carga, logo a razão Q_c/Q_g é igual a 1 e o seu decaimento exponencial, também é igual a 1. Com adição de cargas a razão Q_c/Q_g diminui porque Q_c é um parâmetro relacionado ao inchamento da borracha na presença de cargas, logo as cargas funcionam como uma obstrução da passagem do solvente e diminuem a quantidade deste na borracha. A adição de cargas também provoca o decaimento de z [163].

Os parâmetros $\underline{a}$ e $\underline{b}$ mostraram-se constantes na equação da reta, com valores numéricos de 0,73 e 0,25, respectivamente, com coeficiente de correlação (R) de 0,97. Segundo Lorenz e Park [131], quanto maior o valor da inclinação $\underline{a}$, mais forte é a interação carga/borracha, desde que o valor do parâmetro $\underline{a}$ seja superior a 0,7. Assim o valor

encontrado para o parâmetro a foi superior a 0,7, correspondendo a forte interação carga/borracha.

Figura 42 - Variação de Q_c/Q_g versus e^{-z} dos compósitos vulcanizados com resíduo de PU.

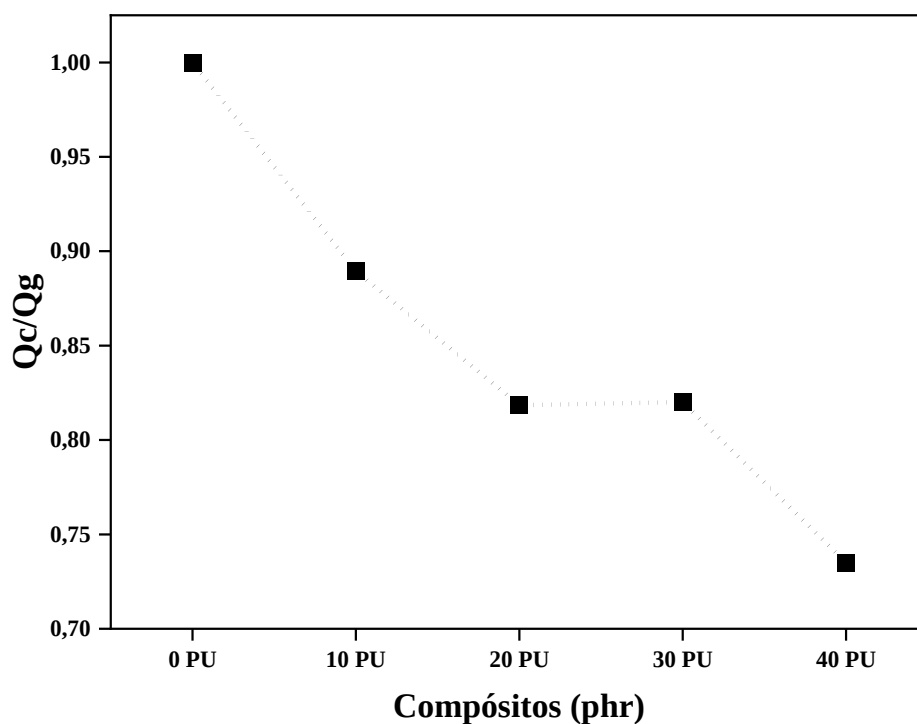


Fonte: Autoria Própria.

Embora todos os compósitos tivessem a mesma formulação e sistema de reticulação, a Figura 43 mostra uma diminuição em Q_c/Q_g à medida que a quantidade de carga aumentava. Isso está associado a uma melhoria nas propriedades mecânicas, que é atribuída a uma forte interação interfacial entre as cadeias de elastômeros e os resíduos de PU. De acordo com a literatura [164-167], os grupos funcionais C=O e NH presentes nos sais de diamina dos ácidos carboxílicos dos segmentos duros de uretano e uréia e os grupos funcionais C=O presentes nos segmentos moles de poliéster aumentam as propriedades mecânicas de compostos de borracha preenchidos com PU. Este reforço resulta de uma interação molecular dipolo-dipolo entre o grupo C=O e as ligações cruzadas de enxofre e ponte de hidrogênio entre os grupos NH nos compósitos de borracha. Neste estudo, tal reforço

foi observado nos compósitos preenchidos com 20 phr de PU. Naqueles preenchidos com mais de 20 phr de PU, a falta de compatibilidade é atribuída a uma fraca interação matriz elastomérica/carga PU. Valores altos de Q_c/Q_g indicam interações fracas de preenchimento-matriz.

Figura 43 - Efeito da carga de enchimento sobre o Q_c/Q_g nos compósitos vulcanizados com resíduo de PU.



Fonte: Autoria própria.

6. APLICAÇÃO DO COMPÓSITO

A Figura 44 ilustra o solado de sapato moldado na empresa Grupo Arizona Componentes para Calçados LTDA, que incorporou as amostras na linha de produção.

Figura 44 - Solado de calçado com resíduo de poliuretano.



Fonte: Autoria Própria.

O novo composto para solas de sapato apresentou leveza e dureza apropriada, sendo adequada para resistência à tração, resistência ao rasgo e propriedade de aderência.

Tabela 15 - Normas de ensaios de controle da qualidade em calçados e especificações.

Tipos de Ensaio	Normas	Mínimo	Compósitos				
			SNP ₀	SNP ₁₀	SNP ₂₀	SNP ₃₀	SNP ₄₀
Densidade (g·cm ⁻³)	DIN 53504:2017-03 Para solas de borracha termoplástica levemente expandida ou compacta [168].	0,9	1,04	1,06	1,07	1,08	1,09
Tensão de ruptura (MPa)		5	5,54	6,41	6,89	7,19	7,57
Deformação na ruptura (%)		500	853	546	565	521	487
Dureza (Shore A)	DIN 53505:2000-08 Para tacão de borracha vulcanizada [169].	75	57	64	70	75	79
Resistência à abrasão (mm ³ / 40 m)	DIN 53516: 1987 Para tacão ou materiais para fabricação com composições elastoméricas (borrachas) vulcanizadas maciças [170].	*Muito bons até 150 **Muito bons de 40 a 60 *Bons até 200 **Bons de 60 a 80 *Suficientes até 250 **Suficientes de 80 a 130 *Não aceitáveis acima 250 **Não aceitáveis acima 130	184	198	230	307	423

Fonte: SENAI-RS, 2006 [171]

Conforme demonstrado na Tabela 15, os novos solados de calçados, atendem aos requisitos técnicos mínimos necessários tanto para o calçado profissional como para o calçado casual masculinos, porém a formulação ainda requer ajustes para adequar a confecção industrial; trabalhos semelhantes foram produzidos por Gama et al. [172] e De Paiva et al. [173].

7. CONCLUSÃO

O presente trabalho demonstrou a viabilidade de produção de novos compósitos por meio do uso de resíduos de poliuretano micronizado como carga em matriz de blendas poliméricas. Essa abordagem se alinha com os objetivos sustentáveis, criando oportunidades para as indústrias de refrigeradores adotarem a economia circular.

Os resultados obtidos nos testes foram promissores, por meio dos ensaios reométricos pode-se notar que a presença de cargas não influenciou no tempo ideal de cura, sugerindo uma economia de custo energético para reticular os compósitos com cargas. De acordo com os resultados da variação de torque e dureza, a incorporação de cargas aumentou a rigidez do material quando comparadas ao compósito de referência. O comportamento térmico analisado por DSC, DMA e TG demonstraram estabilidade térmica do compósito, e uma temperatura de transição vítrea abaixo da temperatura ambiente. Os espectros de FTIR não foram afetados com a incorporação de cargas. Os resultados das densidades de ligações cruzadas obtidos pelo método de Flory-Rehner sofreram aumento quando com o incremento da quantidade de poliuretano. Além disso, os resultados do método de Mooney-Rivlin aplicado ao modelo de interação de Lorenz-Park demonstraram forte interação interfacial entre a blenda polimérica e a carga. Portanto, este trabalho demonstra que os resíduos de poliuretanos podem ser reciclados e aplicados na fabricação de solados de calçados, evitando prejuízo ao meio ambiente, além da redução de custo com matéria-prima e energia.

8. TRABALHOS FUTUROS

Em continuidade a trabalhos futuros e ampliar o conhecimento, propomos:

- Aprimoramento da formulação para o solado de calçado.
- Possibilidade de aplicação do resíduo de poliuretano em outros materiais, como por exemplo, assentos de automóveis.
- Avaliação do custo e benefício no reaproveitamento dos resíduos de poliuretano.
- Possibilidade de reaproveitar o resíduo de poliuretano micronizado misturado ao polioli.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. Press Release. 2020. Disponível: <<https://www.iea.org/news/climate-friendly-cooling-could-cut-years-of-greenhouse-gas-emissions-and-save-trillions-of-dollars>> (acesso 21/06/22).
- [2] LI, Xin et al. Material flow analysis of discarded refrigerators from households in urban and rural areas of China. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 149, p. 577-585, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.06.027>.
- [3] KIM, Hyung Chul; KEOLEIAN, Gregory A.; HORIE, Yuhta A. Optimal household refrigerator replacement policy for life cycle energy, greenhouse gas emissions, and cost. *Energy Policy*, v. 34, n. 15, p. 2310-2323, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2005.04.004>.
- [4] SONNENSCHNEIN, Mark F. *Polyurethanes: science, technology, markets, and trends*. John Wiley & Sons, 2021.
- [5] KLUG, Valentin et al. Comparative life cycle assessment of different production processes for waterborne polyurethane dispersions. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 9, n. 27, p. 8980-8989, 2021. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c01359>.
- [6] NIKJE, Mir Mohammad Alavi. Recycling of polyurethane wastes. In: *Recycling of Polyurethane Wastes*. De Gruyter, 2019. <https://doi.org/10.1515/9783110641592>.
- [7] AKINDOYO, John O. et al. Polyurethane types, synthesis and applications—a review. *Rsc Advances*, v. 6, n. 115, p. 114453-114482, 2016. <https://doi.org/10.1039/C6RA14525F>.
- [8] DAS, Abhijit; MAHANWAR, Prakash. A brief discussion on advances in polyurethane applications. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, v. 3, n. 3, p. 93-101, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2020.07.002>.
- [9] SUHAS, D. P. et al. Preparation and characterization of novel polyurethanes containing 4, 4'-{oxy-1, 4-diphenyl bis (nitromethylidene)} diphenol schiff base diol. *Polymer Engineering & Science*, v. 54, n. 1, p. 24-32, 2014. <https://doi.org/10.1002/pen.23532>.
- [10] KIM, Ki Tae et al. Graphene coated with alumina and its utilization as a thermal conductivity enhancer for alumina sphere/thermoplastic polyurethane composite. *Materials Chemistry and Physics*, v. 153, p. 291-300, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.01.016>.
- [11] NGUYEN, Duc Anh et al. Properties of thermoplastic polyurethane/functionalised graphene sheet nanocomposites prepared by the in situ polymerisation method. *Polymers and Polymer Composites*, v. 18, n. 7, p. 351-358, 2010. <https://doi.org/10.1177/096739111001800701>.
- [12] RAGHU, Anjanapura V. et al. Preparation and physical properties of waterborne polyurethane/functionalized graphene sheet nanocomposites. *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 209, n. 24, p. 2487-2493, 2008. <https://doi.org/10.1002/macp.200800395>.
- [13] KEMONA, Aleksandra; PIOTROWSKA, Małgorzata. Polyurethane recycling and disposal: Methods and prospects. *Polymers*, v. 12, n. 8, p. 1752, 2020. <https://doi.org/10.3390/polym12081752>.
- [14] LI, Xianrui et al. Recent applications and developments of Polyurethane materials in pavement engineering. *Construction and Building Materials*, v. 304, p. 124639, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124639>.
- [15] ADETUNJI, Charles Oluwaseun et al. Environmental Impact of Polyurethane Chemistry. *Polyurethane Chemistry: Renewable Polyols and Isocyanates*, p. 393-411, 2021. DOI: 10.1021/bk-2021-1380.ch014.

- [16] EUROPUR. 2023. Disponível: <<https://europur.org/wp-content/uploads/2021/10/EoL-Brochure-2021-EUROPUR.pdf>> (acesso 08/01/23).
- [17] LIAO, Albert. Reverse logistics. In: *Warranty Chain Management*. Springer, Singapore, 2022. p. 143-166. https://doi.org/10.1007/978-981-19-2104-9_6.
- [18] ISLAM, Md Tasbirul; HUDA, Nazmul. Reverse logistics and closed-loop supply chain of Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE)/E-waste: A comprehensive literature review. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 137, p. 48-75, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.05.026>.
- [19] ZIA, Khalid Mahmood; BHATTI, Haq Nawaz; BHATTI, Ijaz Ahmad. Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review. *Reactive and functional polymers*, v. 67, n. 8, p. 675-692, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2007.05.004>.
- [20] GAUSAS, Laurynas et al. Catalytic hydrogenation of polyurethanes to base chemicals: from model systems to commercial and end-of-life polyurethane materials. *JACS Au*, v. 1, n. 4, p. 517-524, 2021. <https://doi.org/10.1021/jacsau.1c00050>.
- [21] HEIRAN, Roghayeh et al. Glycolysis: An efficient route for recycling of end of life polyurethane foams. *Journal of Polymer Research*, v. 28, n. 1, p. 1-19, 2021. <https://doi.org/10.1007/s10965-020-02383-z>.
- [22] VANBERGEN, Thomas et al. Recycling of Flexible Polyurethane Foam by Split-Phase Alcoholysis: Identification of Additives and Alcoholyzing Agents to Reach Higher Efficiencies. *ChemSusChem*, v. 13, n. 15, p. 3835-3843, 2020. <https://doi.org/10.1002/cssc.202000949>.
- [23] DATTA, Janusz; KOPCZYŃSKA, Patrycja. From polymer waste to potential main industrial products: Actual state of recycling and recovering. *Critical reviews in environmental science and technology*, v. 46, n. 10, p. 905-946, 2016. <https://doi.org/10.1080/10643389.2016.1180227>.
- [24] BRIONES-LLORENTE, Raúl et al. Testing of the integrated energy behavior of sustainable improved mortar panels with recycled additives by means of energy simulation. *Sustainability*, v. 11, n. 11, p. 3117, 2019. <https://doi.org/10.3390/su11113117>.
- [25] SANTUCCI, Vincenzo; FIORE, Silvia. Recovery of Waste Polyurethane from E-Waste—Part I: Investigation of the Oil Sorption Potential. *Materials*, v. 14, n. 21, p. 6230, 2021. <https://doi.org/10.3390/ma14216230>.
- [26] SANTUCCI, Vincenzo; FIORE, Silvia. Recovery of waste polyurethane from e-waste. Part II. investigation of the adsorption potential for wastewater treatment. *Materials*, v. 14, n. 24, p. 7587, 2021. <https://doi.org/10.3390/ma14247587>.
- [27] GÓMEZ-ROJO, Raúl et al. Characterization of polyurethane foam waste for reuse in eco-efficient building materials. *Polymers*, v. 11, n. 2, p. 359, 2019. doi: 10.3390/polym11020359.
- [28] BERGAMONTI, L. et al. Lightweight hybrid organic-inorganic geopolymers obtained using polyurethane waste. *Construction and Building Materials*, v. 185, p. 285-292, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.006>.
- [29] BASHPA, P. et al. Reutilization of polyurethane-based shoe sole scrap as a reinforcing filler in natural rubber for the development of high-performance composites. *Journal of Elastomers & Plastics*, p. 00952443221108514, 2022. <https://doi.org/10.1177%2F00952443221108514>.
- [30] PIRITYI, David Zoltan; BARANY, Tamas; PÖLÖSKEI, Kornél. Hybrid reinforcement of styrene-butadiene rubber nanocomposites with carbon black, silica, and graphene. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 139, n. 32, p. e52766, 2022. <https://doi.org/10.1002/app.52766>.

- [31] BAKHSHIZADE, Ali; GHASEMI-GHALEBAHMAN, Ahmad; HAJIMOUSA, Mohammad Ali. Effect of Nanoclay Filler on Fatigue Life of Natural Rubber/Styrene-Butadiene Blend. *Advances in Polymer Technology*, v. 2022. <https://doi.org/10.1155/2022/5950215>.
- [32] BURGAZ, Engin; GENCOGLU, Okan; GOKSUZOGLU, Mert. Carbon black reinforced natural rubber/butadiene rubber and natural rubber/butadiene rubber/styrene-butadiene rubber composites: Part I: Rheological, mechanical and thermomechanical properties. *Research on Engineering Structures and Materials*, v. 5, n. 3, p. 233, 2019. <http://dx.doi.org/10.17515/resm2019.74ma1123>.
- [33] AKYÜZ, Seher et al. Effects of NR/SBR ratio on mechanical properties and artificial mechanical performance of anti-vibration bushings. *Iranian Polymer Journal*, v. 30, n. 12, p. 1317-1328, 2021. <https://doi.org/10.1007/s13726-021-00971-4>.
- [34] TANGUDOM, Paveena; THONGSANG, Sirinthorn; SOMBATSOMPOP, Narongrit. Cure and mechanical properties and abrasive wear behavior of natural rubber, styrene-butadiene rubber and their blends reinforced with silica hybrid fillers. *Materials & Design*, v. 53, p. 856-864, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.07.024>.
- [35] SANTOS, Renivaldo J. et al. Using the Lorenz-Park, Mooney-Rivlin, and dynamic mechanical analysis relationship on natural rubber/leather shavings composites. *Journal of Applied Polymer Science*, p. 51880, 2022. <https://doi.org/10.1002/app.51880>.
- [36] DAL, Hüsnü; AÇIKGÖZ, Kemal; BADIENIA, Yashar. On the performance of isotropic hyperelastic constitutive models for rubber-like materials: a state of the art review. *Applied Mechanics Reviews*, v. 73, n. 2, 2021. <https://doi.org/10.1115/1.4050978>.
- [37] XIANG, Yuhai et al. A general constitutive model of soft elastomers. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, v. 117, p. 110-122, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2018.04.016>.
- [38] REBELLO, Nathan J.; BEECH, Haley K.; OLSEN, Bradley D. Adding the Effect of Topological Defects to the Flory-Rehner and Bray-Merrill Swelling Theories. *ACS Macro Letters*, v. 10, n. 5, p. 531-537, 2021. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.0c00909>.
- [39] PAULIN, J. Alberto et al. Revisiting the Flory-Rehner equation: taking a closer look at the Flory-Huggins interaction parameter and its functionality with temperature and concentration with NIPA as a case example. *Polymer Bulletin*, v. 79, n. 8, p. 6709-6732, 2022. <https://doi.org/10.1007/s00289-021-03836-1>.
- [40] PENG, Xiangfeng; HAN, Lei; LI, Luxian. A consistently compressible Mooney-Rivlin model for the vulcanized rubber based on the Penn's experimental data. *Polymer Engineering & Science*, v. 61, n. 9, p. 2287-2294, 2021. <https://doi.org/10.1002/pen.25757>.
- [41] KIM, Beomkeun et al. A comparison among Neo-Hookean model, Mooney-Rivlin model, and Ogden model for chloroprene rubber. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, v. 13, n. 5, p. 759-764, 2012. <https://doi.org/10.1007/s12541-012-0099-y>.
- [42] CANEVAROLO JR, S. V. *Ciências dos polímeros*. 2a edição ed. São Paulo: Artliber Editora Ltda, v. 1, 2006.
- [43] SMITH, William F.; HASHEMI, Javad. *Fundamentos de engenharia e ciência dos materiais*. Amgh Editora, cap10, pg 332, ed 5, 2013.
- [44] WIKIMEDIA COMMONS. 2009. Disponível <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Thermoplastic_elastomer_TPE.png> (acesso: 31/03/23).
- [45] CALLISTER, William D.; RETHWISCH, David G. *Materials science and engineering: an introduction*. New York: wiley, cap 15, pg 550, ed 9, 2020.
- [46] OHM, R. F. (Ed.). *The Vanderbilt Rubber Handbook*. RT Vanderbilt Company, 1990.

- [47] SUBRAMANIAM, A. in Rubber Technology, 3rd Edition, Ed., M. Morton, Van Nostrand Reinhold, New York, 1987, 179.
- [48] D. R. St. Cyr in Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology, Volume 20, 3rd Edition, John Wiley & Sons, New York, 1982, 468.
- [49] HOFFMAN, W. Rubber technology handbook, Hanser. New York, p. 239, 1989.
- [50] SADHAN, K.; WHITE, J. R. De Rubber Technologist's Handbook. Rapra Technology Limited: Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, SY4 4NR, UK, 2001.
- [51] DA COSTA ALVES, Márcia Regina. Estudo da borracha natural para utilização em períodos de entre-safra num mesmo composto. 2004. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas.
- [52] RURAL PECUÁRIA. Investir em seringueira é bom negócio e dá retorno a médio e longo prazo. 2021. Disponível: <<https://blog.buscarrural.com/agricultura/investir-em-seringueira-e-um-bom-negocio/>> (acesso 02/04/23).
- [53] TILLEKERATNE, L. M. K., Handbook of Rubber: Processing Technology. Rubber Research Institute of Sri Lanka, V. 2, 2003.
- [54] MATOS, C. F.; GALEMBECK, F.; ZARBIN, A. J. G. Nanocompósitos Multifuncionais de Látex de Borracha Natural e Nanoestruturas de Carbono. Revista Virtual de Química, Curitiba, p. 73-96, 2017. DOI: 10.21577/1984-6835.20170008.
- [55] NAWAMAWAT, Kanjane et al. Surface nanostructure of Hevea brasiliensis natural rubber latex particles. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 390, n. 1-3, p. 157-166, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.09.021>.
- [56] HO, C. C. Fundamentals and recent applications of natural rubber latex in dipping technology. Chemistry, Manufacture, and Application of Natural Rubber, p. 317-361, 2021. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818843-9.00007-2>.
- [57] DALL'ANTONIA, A. C.; et al. Caracterização mecânica e térmica da borracha natural formulada e vulcanizada dos clones: GT 1, IAN 873, PB 235 e RRIM 600. Polímeros, p. 63-71, 2009. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282009000100015>.
- [58] MF Rural – O agronegócio passa por aqui. Disponível em <<https://www.mfrural.com.br/detalhe/143383/borracha-natural-clara-ccb1-e-geb-granulado-escuro-brasileiro>> acesso 10/08/2023.
- [59] SIEMENS – Production of synthetic rubber. 2013. Disponível em <<https://pdfs.semanticscholar.org/ede2/eccc10fd23aaf1dd7a11a1d83a18abe683d5.pdf>> acesso 01/04/2023.
- [60] BRYDSON, John Andrew. Rubber chemistry. 1978.
- [61] SIMPSON, Richard B. (Ed.). Rubber basics. iSmithers Rapra Publishing, 2002.
- [62] IONESCU, Mihail. Chemistry and technology of polyols for polyurethanes. iSmithers Rapra Publishing, 2nd edition, vol.1, 2016.
- [63] PRISACARIU, Cristina. Polyurethane elastomers: from morphology to mechanical aspects. Springer Science & Business Media, 2011. DOI 10.1007/978-3-7091-0514-6.
- [64] LIANG, Chao et al. Material flows of polyurethane in the United States. Environmental Science & Technology, v. 55, n. 20, p. 14215-14224, 2021. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c03654>.

- [65] NIKJE, Alavi et al. “Split-phase” glycolysis of flexible PUF wastes and application of recovered phases in rigid and flexible foams production. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v. 46, n. 3, p. 265-271, 2007. <https://doi.org/10.1080/03602550601153091>.
- [66] NIKJE, Mir Mohammad Alavi; NIKRAH, Mahin. Chemical recycling and liquefaction of rigid polyurethane foam wastes through microwave assisted glycolysis process. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, v. 44, n. 6, p. 613-617, 2007. <https://doi.org/10.1080/10601320701285003>.
- [67] SINGH, Harpal. Rigid polyurethane foam: a versatile energy efficient material. In: *Key Engineering Materials*. Trans Tech Publications Ltd, 2016. p. 88-98. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.678.88>.
- [68] SHARMIN, Eram; ZAFAR, Fahmina. Polyurethane: an introduction. *Polyurethane*, v. 1, p. 3-16, 2012. <http://dx.doi.org/10.5772/2416>.
- [69] SONNENSCHNEIN, Mark F. *Polyurethanes: science, technology, markets, and trends*. John Wiley & Sons, 2021. ISBN 978-1-118-73783-5.
- [70] ALAVI NIKJE, Mir Mohammad. *Recycling of polyurethane wastes*. De Gruyter, 2016. ISBN: 978-191024-276-6.
- [71] DENG, Yimin et al. Reviewing the thermo-chemical recycling of waste polyurethane foam. *Journal of environmental management*, v. 278, p. 111527, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111527>.
- [72] WU, Chenchen et al. Manufacturing technologies of polymer composites—A Review. *Polymers*, v. 15, n. 3, p. 712, 2023. <https://doi.org/10.3390/polym15030712>.
- [73] GREENOUGH, Stephanie; DUMONT, Marie-Josée; PRASHER, Shiv. The physicochemical properties of biochar and its applicability as a filler in rubber composites: A review. *Materials Today Communications*, v. 29, p. 102912, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102912>.
- [74] LIU, Ruiyin et al. Comparative study on the synergistic reinforcement of lignin between carbon black/lignin and silica/lignin hybrid filled natural rubber composites. *Industrial Crops and Products*, v. 187, p. 115378, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115378>.
- [75] GUISE-RICHARDSON, Cai. Redefining Vulcanization: Charles Goodyear, patents, and industrial control, 1834-1865. *Technology and Culture*, v. 51, n. 2, p. 357-387, 2010. <https://www.jstor.org/stable/40647103>.
- [76] VIJAYARAM, Thoguluva Raghavan. A technical review on rubber. *International Journal on Design and Manufacturing Technologies*, v. 3, n. 1, p. 25-37, 2009. <http://dx.doi.org/10.18000/ijodam.70043>.
- [77] SANTOS, Renivaldo José dos. Obtenção de compósitos de borracha natural com resíduo industrial de couro reticulados com diferentes peróxidos. 2014. 101 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2014. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/115765>> (acesso 13/04/2023).
- [78] KRUŽELÁK, J.; SÝKORA, R.; HUDEC, I. Vulcanization of rubber compounds with peroxide curing systems. *Rubber chemistry and technology*, v. 90, n. 1, p. 60-88, 2017.
- [79] ANBUPALANI, Manju Sri; VENKATACHALAM, Chitra Devi; RATHANASAMY, Rajasekar. Influence of coupling agent on altering the reinforcing efficiency of natural fibre-incorporated polymers—A review. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v. 39, n. 13-14, p. 520-544, 2020. <http://dx.doi.org/10.1177/0731684420918937>.
- [80] PRINCI, Elisabetta. *Rubber: science and technology*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2019. ISBN 978-3-11064031-1.

- [81] KRUŽELÁK, Ján; HUDEC, Ivan. Vulcanization systems for rubber compounds based on IIR and halogenated IIR: An overview. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 91, n. 1, p. 167-183, 2018. <https://doi.org/10.5254/rct-18-82609>.
- [82] ARAVANIS, A. E. Efeito do sistema de reticulação nas propriedades de compostos de borracha natural para peças de engenharia do setor automotivo. Dissertação. 2006. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/16885>> (acesso 13/04/2023).
- [83] OLIVEIRA, Maria Aparecida de Souza et al. Influência do método de vulcanização nas propriedades mecânicas e na densidade de ligações cruzadas da borracha natural. *Polímeros*, v. 26, p. 43-48, 2016. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.2051>.
- [84] ARVIND MAFATLAL GROUP – Vulcanization & Accelerators. Disponível em <<http://www.nocil.com/Downloadfile/DTechnicalNote-Vulcanization-Dec10.pdf>> (acesso 07/04/23).
- [85] SIRQUEIRA, A. S.; SOARES, B. G. O efeito de EPDM modificado com grupos mercapto ou tioacetato na cinética de vulcanização de misturas NR/EPDM. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 16, n. 4, p. 299-304, 2006. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282006000400009>.
- [86] VALLAT, M. F.; RUCH, F.; DAVID, M. O. A structural study of EPDM networks—the influence of the crosslinking mode on their microscopic structure. *European polymer journal*, v. 40, n. 7, p. 1575-1586, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.01.026>.
- [87] HERMENEGILDO, G. Desenvolvimento de uma formulação elastomérica de EPDM para aplicação em temperaturas elevadas. Tese. 2018. Disponível em: < <https://repositorio.ucs.br/handle/11338/3678>> (acesso 13/04/2023).
- [88] A. Y. Coran, 7 - Vulcanization A2 - Mark, James E. Academic Press: Burlington, 2005.
- [89] CAETANO, M. J. L.; Misturadores abertos. Disponível em < <https://www.ctborracha.com/processos/mistura/tipos-de-misturadores/misturadores-abertos/>> (acesso 07/04/23).
- [90] JUNGER, D. F. C. Análise térmica de misturas de borracha natural e polibutadieno: efeitos da razão elastomérica e da incorporação dos aditivos. IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, 2007.
- [91] FAGUNDES, E. C. M. Estudo do sistema N-Ciclohexil-2-Benzotiazol-Sulfenamida (CBS)/enxofre na vulcanização da borracha natural. Dissertação. 1999. Disponível em: < <http://hdl.handle.net/10183/159455>> (acesso 13/04/2023).
- [92] COSTA, H. M. Da; et al. Aspectos históricos da vulcanização. *Polímeros: ciência e tecnologia*, v. 13, n. 2, 2003. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282003000200011>.
- [93] 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.
- [94] GUJEL, A. A. Obtenção e caracterização de artefatos elastoméricos contendo aditivos provenientes de fontes renováveis. Dissertação. 2014. Disponível em < <https://repositorio.ucs.br/handle/11338/713>> (acesso 13/04/2023).
- [95] AKIBA, M.; HASHIM, A. S. Vulcanization and crosslinking in elastomers. *Progress in polymer science*, v. 22, n. 3, p. 475-521, 1997. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(96\)00015-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(96)00015-9).
- [96] BUDEMBERG, E. R. Caracterização da sílica amorfa extraída da casca de arroz obtida por pré-hidrólise ácida e calcinação, e sua aplicação em borracha de estireno-butadieno (SBR). Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. DOI: 10.11606/T.97.2013.tde-08102013-095809.
- [97] MORRISON, N. J.; PORTER, M. Zinc accelerator complex. *Rubber Chemistry and Technology*, p. 63 V. 57, 1984. <https://doi.org/10.5254/1.3536002>.

- [98] PARKS, C. R.; PARKER, D. K.; CHAPMAN, D. A. Zinc accelerator complex. *Rubber Chemistry and Technology*, p. 467 V. 45, 1972. <https://doi.org/10.5254/1.3544723>.
- [99] INDIA MART; Rubber and rubber products. Disponível em <<https://www.indiamart.com/proddetail/sbr-1502-synthetic-rubber-6156437762.html>>; (acesso 14/08/2023).
- [100] NORMA, ASTM D3182-21a Prática padrão para borracha - materiais, equipamentos e procedimentos para misturar compostos padrão e preparar folhas vulcanizadas padrão, ASTM American Society for Testing and Materials, 2021.
- [101] CAETANO, M. J. L.; Misturadores abertos. Disponível em <<https://www.ctborracha.com/processos/mistura/tipos-de-misturadores/misturadores-abertos/>>, (acesso 07/04/23).
- [102] NORMA, ASTM D2084-19a Método de Teste Padrão para Propriedade de Borracha - Vulcanização Usando Medidor de Cura de Disco Oscilante, ASTM American Society for Testing and Materials, 2019.
- [103] GUERRA, B.B.; FURTADO, C.R.G.; COUTINHO, F.M.B. Avaliação Reológica de Elastômeros e suas Composições. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.14, n.4, p.289-294, 2004. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282004000400017>.
- [104] LEE, B. L. Reinforcement of uncured and cured rubber composites and its relationship to dispersive mixing—an interpretation of cure meter rheographs of carbon black loaded SBR and cis-polybutadiene compounds. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 52, n. 5, p. 1019-1029, 1979. <https://doi.org/10.5254/1.3535250>.
- [105] MANSILLA, M. A et al. Natural rubber/styrene-butadiene rubber blends prepared by solution mixing: Influence of vulcanization temperature using a Semi-EV sulfur curing system on the microstructural properties. *Polymer Testing*, v. 63, p. 150-157, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.07.025>.
- [106] FLORY, Paul J.; REHNER JR, John. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks I. Rubberlike elasticity. *The journal of chemical physics*, v. 11, n. 11, p. 512-520, 1943. <https://doi.org/10.1063/1.1723791>.
- [107] FORREST, Martin J. *Rubber Analysis: Characterisation, Failure Diagnosis and Reverse Engineering*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2019. ISBN: 978-3-11-064027-4.
- [108] SONG, Pan; WU, Xiaoyu; WANG, Shifeng. Effect of styrene butadiene rubber on the light pyrolysis of the natural rubber. *Polymer Degradation and Stability*, v. 147, p. 168-176, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.12.006>.
- [109] KIM, Do Young et al. Correlation between the crosslink characteristics and mechanical properties of natural rubber compound via accelerators and reinforcement. *Polymers*, v. 12, n. 9, 2020. <https://doi.org/10.3390/polym12092020>.
- [110] NORMA, ASTM D297-21, Métodos de Teste Padrão para Produtos de Borracha - Análise Química, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2022.
- [111] NORMA, ASTM D792-20, Métodos de Teste Padrão para Densidade e Gravidade Específica (Densidade Relativa) de Plásticos por Deslocamento, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2020.
- [112] MOONEY, Melvin. A theory of large elastic deformation. *Journal of applied physics*, v. 11, n. 9, p. 582-592, 1940. <https://doi.org/10.1063/1.1712836>.

- [113] DZULKIFLI, A. I.; SAID, C. M. S.; HAN, C. C. Determination of Crosslink Concentration by Mooney-Rivlin Equation for Vulcanized NR/SBR Blend and its Influence on Mechanical Properties. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, v. 19, n. 6, p. 1309-1317, 2015. ISSN 1394-2506.
- [114] EL-SABBAGH, SH a; YEHA, A. A. Detection of crosslink density by different methods for natural rubber blended with SBR and NBR. *Egyptian Journal of Solids*, v. 30, n. 2, p. 157-173, 2007. DOI: 10.21608/ejs.2007.149034.
- [115] XIA, Z. et al. Determination of crosslinking density of hydrogels prepared from microcrystalline cellulose. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 127, n. 6, p. 4537-4541, 2013. <https://doi.org/10.1002/app.38052>.
- [116] TRELOAR, L. R. G. *The physics of rubber elasticity*. Oxford University Press, USA, 1975.
- [117] TANASI, P. et al. Thermo-reversible crosslinked natural rubber: A Diels-Alder route for reuse and self-healing properties in elastomers. *Polymer*, v. 175, p. 15-24, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.04.059>.
- [118] HOWSE, Samantha et al. Experimental determination of the quantity and distribution of chemical crosslinks in unaged and aged natural rubber. II: A sulfur donor system. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 92, n. 3, p. 513-530, 2019. <https://doi.org/10.5254/rct.19.81473>.
- [119] HAGEN, Roger; SALMÉN, Lennart; STENBERG, Bengt. Effects of the type of crosslink on viscoelastic properties of natural rubber. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 34, n. 12, p. 1997-2006, 1996. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(19960915\)34:12%3C1997::AID-POLB5%3E3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(19960915)34:12%3C1997::AID-POLB5%3E3.0.CO;2-N)
- [120] SOMBATSOMPOP, N. Practical Use of the Mooney–Rivlin Equation for Determination of Degree of Crosslinking of Swollen NR Vulcanisates. *J. Sci. Soc. Thailand*, v. 24, n. 3, p. 199-204, 1998.
- [121] SOMBATSOMPOP, N. Analysis of cure characteristics on cross-link density and type, and viscoelastic properties of natural rubber. *Polymer–Plastics Technology and Engineering*, v. 37, n. 3, p. 333-349, 1998. <https://doi.org/10.1080/03602559808006932>.
- [122] BOBEAR, W. J. Chain density in rubber networks. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 40, n. 5, p. 1560-1569, 1967. <https://doi.org/10.5254/1.3539165>.
- [123] CHAN, B. L. et al. The influence of curing systems on the properties of natural rubber. In: *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*. New York: Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 1974. p. 61-86. <https://doi.org/10.1002/polc.5070480108>.
- [124] NORMA, ASTM D2240-15e1 Método de Teste Padrão para Propriedade de Borracha - Durômetro Dureza, ASTM American Society for Testing and Materials, 2021.
- [125] NORMA, ASTM D5963-04 Método de Teste Padrão para Propriedade de Borracha - Resistência à Abrasão (Rotary Drum Abrader), ASTM American Society for Testing and Materials, 2015.
- [126] NORMA, ASTM D412 -16 Métodos de teste padrão para elastômeros de borracha e termoplásticos vulcanizados - tensão, ASTM American Society for Testing and Materials, 2021.
- [127] SILVA, L. F. M. et al. Manufacturing of quality specimens. Disponível em <<https://download.e-bookshelf.de/download/0000/7534/37/L-X-0000753437-0001828949.XHTML/index.xhtml>> (Acesso 10/02/2020).
- [128] NORMA, ASTM D624-00 Método de teste padrão para resistência ao rasgo de borracha vulcanizada convencional e elastômeros termoplásticos, ASTM American Society for Testing and Materials, 2020.

- [129] KIND SNAIL – Cortador em forma de haltere. Disponível em <<https://www.kindsnail.com/product.php?mode=show&id=56&lg=en>> acesso 26/03/2023.
- [130] BUZETO, F. A. Modificação de superfície da borracha natural por descarga corona. 2007. 67f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP.
- [131] LORENZ, O.; PARK, C. R. The crosslinking efficiency of some vulcanizing agents in natural rubber. *Journal of Polymer Science*, v. 50, n. 154, p. 299-312, 1961. <https://doi.org/10.1002/pol.1961.1205015404>.
- [132] SANTOS, Renivaldo J. et al. Using the Lorenz–Park, Mooney–Rivlin, and dynamic mechanical analysis relationship on natural rubber/leather shavings composites. *Journal of Applied Polymer Science*, p. 51880, 2022. <https://doi.org/10.1002/app.51880>.
- [133] SURYA, I.; ISMAIL, H. The degree of filler dispersion, rheometric and mechanical properties of carbon black-filled styrene-butadiene rubber composites in the presence of alkanolamide. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Publishing, 2019. p. 012063. doi:10.1088/1757-899X/523/1/012063.
- [134] VALENTÍN, J. L. et al. Uncertainties in the determination of cross-link density by equilibrium swelling experiments in natural rubber. *Macromolecules*, v. 41, n. 13, p. 4717-4729, 2008. <https://doi.org/10.1021/ma8005087>.
- [135] ROOJ, Sandip; DAS, Amit; HEINRICH, Gert. Tube-like natural halloysite/fluoroelastomer nanocomposites with simultaneous enhanced mechanical, dynamic mechanical and thermal properties. *European Polymer Journal*, v. 47, n. 9, p. 1746-1755, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2011.06.007>.
- [136] SCHIEPPATI, Jacopo et al. Temperature impact on the mechanical and fatigue behavior of a non-crystallizing rubber. *International Journal of Fatigue*, v. 144, p. 106050, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2020.106050>.
- [137] HE, Shaojian et al. Performance improvement in nano-alumina filled silicone rubber composites by using vinyl tri-methoxysilane. *Polymer Testing*, v. 67, p. 295-301, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.03.023>.
- [138] LIN, Tengfei et al. Reactivity of sulfide-containing silane toward boehmite and in situ modified rubber/boehmite composites by the silane. *Applied surface science*, v. 280, p. 888-897, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.05.084>.
- [139] DJEKIĆ, Petar; MILUTINOVIĆ, Biljana; TOMIĆ, Mladen. Application Of Polyurethane Waste In Virgin Rubber Blends. *Acta Technica Corviniensis-Bulletin of Engineering*, v. 11, n. 1, p. 51-53, 2018.
- [140] FAN, X., XU, H., ZHANG, Q., SONG, Y., & ZHENG, Q. (2019). Insight into the weak strain overshoot of carbon black filled natural rubber. *Polymer*, 167, 109-117. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.01.076>.
- [141] SADEGHI, M., MALEKZADEH, M., TAGHVAEI-GANJALI, S., & MOTIEE, F. (2021). Correlations between natural rubber protein content and rapid predictions of rheological properties, compression set and hardness of rubber compound. *Journal of the Indian Chemical Society*, 98(11), 100162. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2021.100162>.
- [142] CHONGCHAROENCHAIKUL, T., MIYAJI, K., JUNKONG, P., POOMPRADUB, S., & IKEDA, Y. (2022). Synergistic effect of cuttlebone particles and non-rubber components on reinforcing ability of natural rubber and synthetic isoprene rubber composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 139(24), 52375. <https://doi.org/10.1002/app.52375>.

- [143] WONG, C. S., HASSAN, N. I., SU'AIT, M. S., SERRA, M. A. P., GONZALEZ, J. A. M., GRANDA, L. A., & BADRI, K. H. (2019). Photo-activated self-healing bio-based polyurethanes. *Industrial Crops and Products*, 140, 111613. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111613>.
- [144] HOYOS, M., FINA, A., CARNIATO, F., PRATO, M., & MONTICELLI, O. (2011). Novel hybrid systems based on poly (propylene-g-maleic anhydride) and Ti-POSS by direct reactive blending. *Polymer degradation and stability*, 96(10), 1793-1798. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.07.018>.
- [145] SCLAVONS, M., FRANQUINET, P., CARLIER, V., VERFAILLIE, G., FALLAIS, I., LEGRAS, R. & THYRION, F. C. (2000). Quantification of the maleic anhydride grafted onto polypropylene by chemical and viscosimetric titrations, and FTIR spectroscopy. *Polymer*, 41(6), 1989-1999. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00377-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00377-8).
- [146] DE OLIVEIRA, Beatriz P. et al. Eco-friendly polyurethane foams based on castor polyol reinforced with açaí residues for building insulation. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, v. 24, n. 2, p. 553-568, 2022. <https://doi.org/10.1007/s10163-021-01341-1>.
- [147] PAVIA, Donald L. et al. *Introdução à espectroscopia*. Cengage Learning, 2010.
- [148] RAGHU, A. V. et al. Synthesis and characterization of novel polyurethanes based on 2, 6-bis (4-hydroxybenzylidene) cyclohexanone hard segments. *Journal of applied polymer science*, v. 104, n. 1, p. 81-88, 2007. <https://doi.org/10.1002/app.25518>.
- [149] RAGHU, A. V. et al. Synthesis, characterization, and molecular modeling studies of novel polyurethanes based on 2, 2'-[ethane-1, 2-diylbis (nitrilomethylidene)] diphenol and 2, 2'-[hexane-1, 6-diylbis (nitrilomethylidene)] diphenol hard segments. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 44, n. 20, p. 6032-6046, 2006. <https://doi.org/10.1002/pola.21686>.
- [150] HAYEEMASAE, Nabil et al. Halloysite nanotubes filled natural rubber composites: functionality, crystallinity and thermal studies. *Journal of Engineering Science*, v. 15, n. 1, p. 1-10, 2019. <https://doi.org/10.21315/jes2019.15.1>.
- [151] BAETA, D. A. et al. The use of styrene-butadiene rubber waste as a potential filler in nitrile rubber: order of addition and size of waste particles. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 26, p. 23-31, 2009. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322009000100003>.
- [152] MOZAFFARI, Z., NIKJE, M. M. A., & PEYMANI, A. (2022). Synthesis and characterization of antibacterial polyurethane rigid foam nanocomposites by incorporation of tea tree oil as a natural biocide. *Materials Today Communications*, 32, 104171. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104171>.
- [153] WU, Y., LI, L., CHEN, S., QIN, J., CHEN, X., ZHOU, D., & WU, H. (2020). Synthesis, characterization, and crystallization behaviors of poly (D-lactic acid)-based triblock copolymer. *Scientific reports*, 10(1), 1-12. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-60458-9>.
- [154] LUO, F., WU, K., & LU, M. (2016). Enhanced thermal stability and flame retardancy of polyurethane foam composites with polybenzoxazine modified ammonium polyphosphates. *RSC advances*, 6(16), 13418-13425. <https://doi.org/10.1039/C5RA27256D>.
- [155] SHIN, M., LEE, Y., RAHMAN, M., & KIM, H. (2013). Synthesis and properties of waterborne fluorinated polyurethane-acrylate using a solvent-/emulsifier-free method. *Polymer*, 54(18), 4873-4882. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.07.005>.
- [156] BASHPA, P. et al. Reutilization of polyurethane-based shoe sole scrap as a reinforcing filler in natural rubber for the development of high-performance composites. *Journal of Elastomers & Plastics*, v. 54, n. 6, p. 1040-1060, 2022. <https://doi.org/10.1177/00952443221108514>.
- [157] DEE, P. P.; CHOUDHURY, N. Roy; DUTTA, N. K. (Ed.). *Thermal analysis of rubbers and rubbery materials*. Smithers Rapra, cap 3, pg 68, 2010. ISBN: 978-1-84735-104-2.

- [158] FERNÁNDEZ-BERRIDI, María José et al. 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. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2006.02.027>.
- [159] YANG, Rong et al. Preparation, characterization and thermal degradation behavior of rigid polyurethane foam using a malic acid based polyols. *Industrial Crops and Products*, v. 136, p. 121-128, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.04.073>.
- [160] SUŁKOWSKI, W. W. et al. Thermogravimetric analysis of composites obtained from polyurethane and rubber waste. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, v. 556, n. 1, p. 39-51, 2012. <https://doi.org/10.1080/15421406.2012.635907>.
- [161] HASEENA, A. P. et al. Investigation on interfacial adhesion of short sisal/coir hybrid fibre reinforced natural rubber composites by restricted equilibrium swelling technique. *Composite Interfaces*, v. 11, n. 7, p. 489-513, 2004. <https://doi.org/10.1163/1568554042722955>.
- [162] HE, Fan et al. Interfacial interactions and properties of natural rubber-silica composites with liquid natural rubber as a compatibilizer and prepared by a wet-compounding method. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 135, n. 30, p. 46457, 2018. <https://doi.org/10.1002/app.46457>.
- [163] KUMAR, R. Prasantha; THOMAS, Sabu. Tear and processing behaviour of short sisal fibre reinforced styrene butadiene rubber composites. *Polymer international*, v. 38, n. 2, p. 173-182, 1995. <https://doi.org/10.1002/pi.1995.210380210>.
- [164] SOMBATSOMPOP, N. Dynamic mechanical properties of SBR and EPDM vulcanisates filled with cryogenically pulverized flexible polyurethane foam particles. *Journal of applied polymer science*, v. 74, n. 5, p. 1129-1139, 1999. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19991031\)74:5%3C1129::AID-APP9%3E3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19991031)74:5%3C1129::AID-APP9%3E3.0.CO;2-Q).
- [165] SOMBATSOMPOP, N. Dynamic mechanical properties of ground flexible polyurethane foam particles and carbon-black-filled rubber vulcanisates. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v. 37, n. 1, p. 1-18, 1998. <https://doi.org/10.1080/03602559808006909>.
- [166] ISMAIL, H. et al. Modes of action of a multifunctional additive in a carbon black filled natural rubber compound. *Plastics, Rubber & Composites Processing and Appl.*, v. 1, n. 23, p. 43-52, 1995. ISSN :0959-8111.
- [167] SIMS, GL A.; SOMBATSOMPOP, N. Pulverised flexible polyurethane foam particles as a filler in natural rubber vulcanisates. *Cellular polymers*, v. 15, n. 2, p. 90-104, 1996.
- [168] NORMA DIN 53504:2017-03 Teste de borracha - Determinação da resistência à tração na ruptura, tensão de tração no escoamento, alongamento na ruptura e valores de tensão em um teste de tração. DIN Deutsches Institut für Normung (Instituto Alemão de Normalização), 2017.
- [169] NORMA DIN 53505:2000-08 Teste de Dureza Shore A e Shore D de Borracha (Padrão Estrangeiro). DIN Deutsches Institut für Normung (Instituto Alemão de Normalização), 2000.
- [170] NORMA DIN 53516:1987 Ensaio de borracha e elastômeros; determinação da resistência à abrasão. DIN Deutsches Institut für Normung (Instituto Alemão de Normalização), 1987.
- [171] Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas – SBRT. 2006. Disponível <<http://www.sbrt.ibict.br>> (acesso 30/03/23).
- [172] GAMA, Nuno et al. Insights into PU/EVA Blends Produced Using Industrial Residues Towards Eco-efficient Materials. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 30, n. 4, p. 1451-1461, 2022. <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02289-x>.

- [173] DE PAIVA, Fábio Friol Guedes et al. 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. <https://doi.org/10.1007/s10163-018-0801-y>.

ANEXOS

➤ *Artigo publicado em revista como primeiro autor durante a execução desta tese:*

- Materials Research – “*Cross-Linked Density Determination of Natural Rubber Compounds by Different Analytical Techniques*” – **Carlos Toshiyuki Hiranobe**, Gabriel Deltrejo Ribeiro, Giovanni Barrera Torres, Elton Aparecido Prado dos Reis, Flávio Camargo Cabrera, Aldo Eloizo Job, Leonardo Lataro Paim e Renivaldo José dos Santos (2021). DOI: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2021-0041>.
- Journal of Applied Polymer Science – “*Recycling waste polyurethane from the refrigeration industry as filler in SBR/NR composites for industrial applications*” – **Carlos Toshiyuki Hiranobe**, Gabrieli Toefero Tolosa, Gleyson Tadeu de Almeida Santos, João Pedro Jenson de Oliveira, Eduardo Roque Budemberg, Michael Jones da Silva, Flávio Camargo Cabrera, Aldo Eloizo Job, Leonardo Lataro Paim, Giovanni Barrera Torres e Renivaldo José dos Santos (2023). DOI: <https://doi.org/10.1002/app.53709>.
- Materials Research – “*Evaluation of the properties of natural rubber bio composite and guava residue (Psidium guajava L.) as sustainable application*” – **Carlos T. Hiranobe**, Alex R. da Silva, Marco A. G. Cruz, João C. S. Canhada, Samara S. Araújo, José A. Rocha, Harison F. dos Santos, Gabriel Deltrejo Ribeiro, Gabrieli R. Tolosa, Gleyson T. A. Santos, Eduardo R. Budemberg, Cláudia G. de Azevedo e Renivaldo José dos Santos (2023). DOI: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2022-0515>.

➤ *Artigo publicado em revista como coautor durante a execução desta tese:*

- The Electrochemical Society (ECS) Journal of Solid State Science and Technology – “*A Facile Controlled-Synthesis Method of Nanoparticles of Nickel Oxide/Hydroxide Anchored in Graphite/RGO for Alcohol Oxidation*” – João P. J. de Oliveira, Acelino C. de Sá, Miguel S. P. Sousa, **Carlos T. Hiranobe** e Leonardo L. Paim (2021). DOI: <https://doi.org/10.1149/2162-8777/abdc42>.

- Journal of Rubber Research – “*Effect of Sulfur Donor and co-Agent as Scorch Delay System Over Third Monomer EPDM-ENB Content*” – Cibele M. L. Sartori, **Carlos T. Hiranobe**, Renivaldo J. dos Santos, Flávio C. Cabrera e Aldo E. Job (2021). DOI: <https://doi.org/10.1007/s42464-021-00099-3>.
- Polymer Bulletin – “*Mechanical and Rheological Properties of Partial Replacement of Carbon Black by Treated Ultrafine Calcium Carbonate in Natural Rubber Compounds*” – Vitor Peixoto Klienchén de Maria, Fábio Friol Guedes de Paiva, Flávio Camargo Cabrera, **Carlos Toshiyuki Hiranobe**, Gabriel Deltrejo Ribeiro, Leonardo Lataro Paim, Aldo Eloizo Job e Renivaldo José dos Santos (2021). DOI: <https://doi.org/10.1007/s00289-021-03891-8>.
- Research, Society and Development – “*Resíduos Sólidos Urbanos de Poda de Gramíneas como Fonte Alternativa de Energia: Um Estudo de Caso na Cidade de Rosana*” – Caio Mendonça, João Pedro Jenson de Oliveira, **Carlos Toshiyuki Hiranobe**, Renivaldo José dos Santos e Leonardo Lataro Paim (2021). DOI: <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v10i13.20803>.
- Journal of Applied Polymer Science – “*Using the Lorenz-Park, Mooney-Rivlin and Dynamic Mechanical Analysis Relationship on Natural Rubber/Leather Shavings*” – Renivaldo J. dos Santos, **Carlos T. Hiranobe**, Guilherme Dognani, Michael J. Silva, Leonardo L. Paim, Flávio C. Cabrera, Giovanni B. Torres e Aldo E. Job (2021). DOI: <https://doi.org/10.1002/app.51880>.
- Science of the Total Environment – “*Determination of Cr(VI) in leather residues grafite/paraffin composite electrodes modified with reduced graphene oxide nanosheets*” – João P. J. de Oliveira, **Carlos T. Hiranobe**, Giovanni B. Torres, Renivaldo J. dos Santos e Leonardo L. Paim (2022). DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155318>.
- Crystals (MDPI) – “*Physical-Mechanical Properties of Chartwell® Coupling Agent-Treated Calcium Carbonate and Silica-Reinforced Hybrid Natural Rubber Composites*” – Gabriel Deltrejo Ribeiro, **Carlos Toshiyuki Hiranobe**, José Francisco Resende da Silva, Giovanni Barrera Torres, Leonardo Lataro Paim, Aldo Eloizo Job, Flávio Camargo Cabrera e Renivaldo José dos Santos (2022). DOI: <https://doi.org/10.3390/cryst12111552>.
- Science of the Total Environment – “*The invasive Egeria densa macrophyte and its potential as a new renewable energy source: A study of degradation kinetics*”

and thermodynamic parameters” – Cláudia Gonçalves de Azevedo, Renivaldo José dos Santos, **Carlos Toshiyuki Hiranobe**, Andréia Fátima Zanette, Aldo Eloizo Jobb e Michael Jones da Silva (2023). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158979>.

- Journal of Material Cycles and Waste Management – “*Production of new concrete with leather tannery waste used as partial replacement of the natural sand*” – João C. S. Canhada, Fábio F. G. Paiva, Gabriel M. M. Shinohara, Fernando Okimoto, **Carlos T. Hiranobe**, Sílvia R. Teixeira, Aldo E. Job e Renivaldo J. Santos (2023). DOI: <https://doi.org/10.1007/s10163-022-01586-4>.

➤ *Capítulo de livro publicado como coautor durante a execução desta tese:*

- Gears of the future – Capítulo 5: “*Determinação da densidade de ligações cruzadas em borracha natural para diferentes sistemas de vulcanização*” – Arthur Pimentel de Carvalho, Harison Franca dos Santos, **Carlos Toshiyuki Hiranobe**, Eduardo Roque Budemberg, Gabriel Deltrejo Ribeiro, Giovanni Barrera Torres, José Francisco Resende, Leonardo Lataro Paim, Leandra Oliveira Salmazo, Miguel Ángel Rodríguez Pérez e Renivaldo José dos Santos (2022). Editora Atena ISBN 978-65-5983-868-4 – DOI: <https://doi.org/10.22533/at.ed.6842204025>.
- Collection: Applied electrical engineering – Capítulo 15: “*Determinação da densidade de ligações cruzadas em borracha de estireno butadieno (SBR) para diferentes sistemas de vulcanização*” – Harison Franca dos Santos, Arthur Pimentel de Carvalho, **Carlos Toshiyuki Hiranobe**, Eduardo Roque Budemberg, Gabriel Deltrejo Ribeiro, Giovanni Barrera Torres, José Francisco Resende, Leonardo Lataro Paim, Leandra Oliveira Salmazo, Miguel Ángel Rodríguez Pérez e Renivaldo José dos Santos (2022). Editora Atena ISBN 978-65-5983-858-5 – DOI: <https://doi.org/10.22533/at.ed.58522280115>.

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

- 1ª Reunião Técnica Virtual do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (RTVPosmat) – “*Avaliação das Propriedades*

Mecânicas dos Compósitos de Borracha Estireno Butadieno e Resíduo de Poliuretano” – **Carlos Toshiyuki Hiranobe**, Gabriel Deltrejo Ribeiro, Flávio Camargo Cabrera, Cibeles de Moraes Lima Sartori, Aldo Eloizio Job, Leonardo Lataro Paim e Renivaldo José dos Santos (2020). ISBN: 978-65-5941-065-1.

- II Congresso Brasileiro Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia (COBICET) – “*Avaliação do Negro de Fumo Pirolítico Proveniente dos Pneus de Caminhões e Aplicação em Matriz de Borracha Natural*” – **Carlos Toshiyuki Hiranobe**, Gabriel Deltrejo Ribeiro, Flávio Camargo Cabrera, Leonardo Lataro Paim, Aldo Eloizio Job e Renivaldo José dos Santos (2021). ISSN: 2764-0582 - DOI: 10.29327/143026.
- 24º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECiMat) – “*Avaliação das propriedades do biocompósito de borracha natural e resíduo da goiaba (psidium guajava l.) como aplicação sustentável*” – **Carlos T. Hiranobe**, Gabriel D. Ribeiro, Gabriele R. Tolosa, Gleyson T. A. Santos, Flávio C. Cabrera, José F. R. da Silva, Leonardo L. Paim, Aldo E. Job, Giovanni B. Torres e Renivaldo J. dos Santos (2022).
- 24º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECiMat) – “*Produção de compósitos de borracha natural com resíduo de pó de toner em substituição do negro de fumo comercial*” – João C. S. Canhada, Daniel S. Rufino, Gabrieli R. Tolosa, Flávio C. Cabrera, **Carlos T. Hiranobe**, Leonardo L. Paim, Aldo E. Job, Elton P. A. Reis e Renivaldo J. dos Santos (2022).

➤ *Trabalhos apresentados em Congressos como colaborador durante a execução desta tese:*

- II Congresso de Energia Renováveis (ConER) – “*Caracterização Térmica do Carvão de Pequim Para Uso Como Energia Térmica*” – Bruna Ruri Kobayachi; Renivaldo José dos Santos, **Carlos Toshiyuki Hiranobe** e Pedro Henrique Mariano Santos (2021).
- XII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria (CBRATEC) & V Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria (CPANATEC) – “*Análises Térmicas do Carvão de Pequim Para Uso Como Biomassa*” – Bruna Ruri Kobayachi, Pedro Henrique Mariano Santos, **Carlos Toshiyuki Hiranobe**, Gabriel Deltrejo Ribeiro e Renivaldo José dos Santos (2021).

- 24º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECiMat) – *“Avaliação de resíduo de açaí como carga ecologicamente correta para produção de biocompósito com borracha natural”* – Samara S. Araújo, Gleyson T. de A. Santos, Gabrieli R. Tolosa, **Carlos T. Hiranobe**, José F. R. da Silva, Michael J. Silva, Aldo E. Job, Giovanni B. Torres e Renivaldo J. dos Santos (2022).
- 24º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECiMat) – *“Síntese e caracterização de UiO-66/EDTA à base de PTA obtido através da reciclagem do PET”* – Leonardo M. Simonato, **Carlos T. Hiranobe**, Michael J. Silva, João P. B. S. Rios, Gleyson T. de Almeida, Gabrieli R. Tolosa, Aldo E. Job, Renivaldo J. dos Santos e Leonardo L. Paim (2022).
- 24º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECiMat) – *“Desenvolvimento e caracterização de compósitos SBR/Nanomateriais de Carbono para potenciais aplicações em dispositivos flexíveis”* – João P. B. S. Rios, **Carlos T. Hiranobe**, Michael J. Silva, João P. G. Silva, Leonardo M. Simonato, Gleyson T. de Almeida, Gabrieli R. Tolosa, Aldo E. Job, Renivaldo J. dos Santos e Leonardo L. Paim (2022).
- 24º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECiMat) – *“Caracterização térmica da biomassa da dillenia indica (maçã-de-elefante) como fonte alternativa para geração de energia”* – Leandro G. Baffi, **Carlos T. Hiranobe**, Leonardo L. Paim, Aldo E. Job e Renivaldo J. dos Santos (2022).
- 24º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECiMat) – *“Aplicação de negro de carbono recuperado de pneus inservíveis como carga para elastômeros: propriedades reométricas e mecânicas”* – Renivaldo J. dos Santos, **Carlos T. Hiranobe**, Leonardo L. Paim, Eduardo R. Budenberg e Flávio C. Cabrera (2022).
- 24º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECiMat) – *“Obtenção de eletrodos de grafite/nanotubos de carbono modificados com polímeros molecularmente impressos para determinação de ácido hidroxibenzóico”* – Leonardo L. Paim, Miguel S. Porto, **Carlos T. Hiranobe**, Renivaldo J. Santos e Ellen A. Vadora (2022).
- 24º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECiMat) – *“Desenvolvimento de um compósito baseado em nanotubos de carbono e*

pentacianonitrosilferrato para aplicação em cátodos de baterias de potássio” –

João P. G. Silva, João P. B. S. Rios, Leonardo M. Simonato, **Carlos T. Hiranobe**, Renivaldo J. dos Santos e Leonardo L. Paim (2022).

- 24º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECiMat) – *“Obtenção e caracterização de compósitos trifásicos de borracha natural/resíduo de couro/PZT”* – Diego S. Melo, **Carlos T. Hiranobe**, Renivaldo J. dos Santos e Michael J. da Silva (2022).
- 1ª Fase do XXXIV Congresso de Iniciação Científica da UNESP – FEC Rosana/SP – *“Desenvolvimento de um compósito baseado em nanotubos de carbono e pentacianonitrosilferrato para aplicação em cátodos de baterias de potássio”* – João Pedro Godoy Silva, Leonardo Lataro Paim, **Carlos Toshiyuki Hiranobe** e Renivaldo José dos Santos (2022).
- 2ª Fase do XXXIV Congresso de Iniciação Científica da UNESP – *“Desenvolvimento de um compósito baseado em nanotubos de carbono e pentacianonitrosilferrato para aplicação em cátodos de baterias de potássio”* – João Pedro Godoy Silva, Leonardo Lataro Paim, **Carlos Toshiyuki Hiranobe** e Renivaldo José dos Santos (2022).
- 1ª Fase do XXXIV Congresso de Iniciação Científica da UNESP – FEC Rosana/SP – *“Caracterização mecânica de compósitos SBR, nanotubos de carbono e óxido de grafeno para potenciais aplicações em dispositivos flexíveis”* – João Pedro Rios, Leonardo Lataro Paim, **Carlos Toshiyuki Hiranobe** e Renivaldo José dos Santos (2022).
- 1ª Fase do XXXIV Congresso de Iniciação Científica da UNESP – FEC Rosana/SP – *“Desenvolvimento e caracterização do UiO-66/EDTA/Mg para possibilidades de armazenamento de hidrogênio em estado sólido”* – Leonardo Montañó Simonato, Leonardo Lataro Paim, Renivaldo José dos Santos e **Carlos Toshiyuki Hiranobe** (2022).

➤ *Visitas técnicas durante a execução desta tese:*

- Metafrio Solutions - A unidade fabril brasileira localiza-se em Três Lagoas/MS - data de visitação 29/07/2019.
- Arizona Indústria e Comércio de Componentes para Calçados LTDA – Localizada no município de Franca/SP - data de visitação 18/11/2019.