



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CÂMPUS EXPERIMENTAL DE ROSANA
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
MATERIAIS - POSMAT

TESE DE DOUTORADO

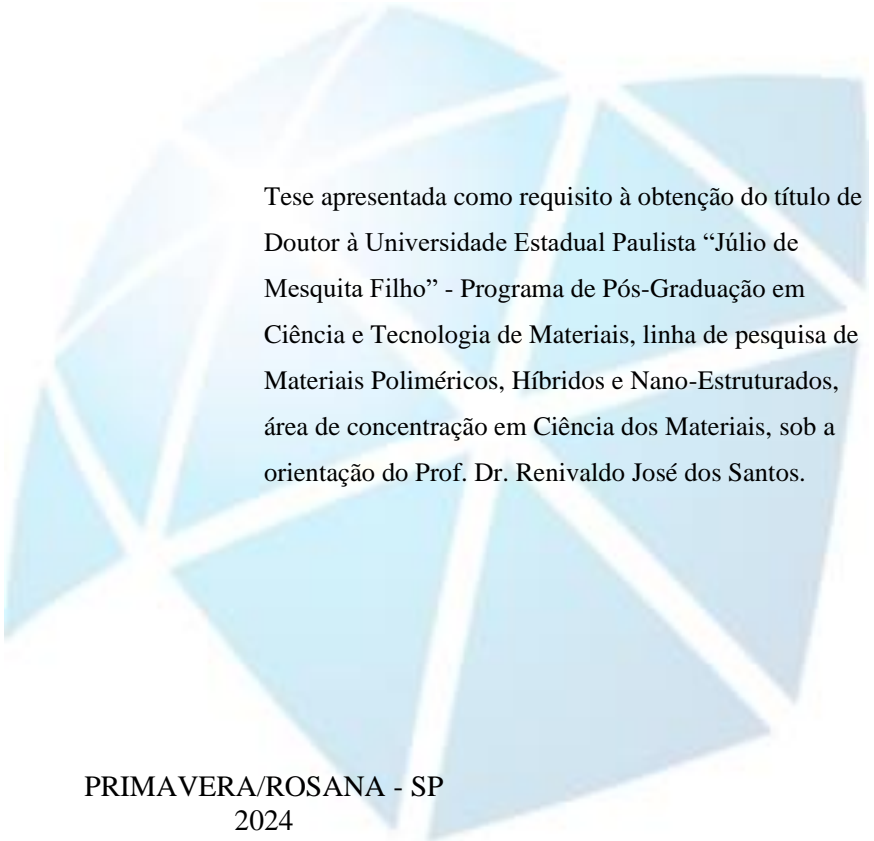
**REVESTIMENTO TÉRMICO PARA HABITAÇÕES
POPULARES COM COMPÓSITOS EXPANDIDOS DE
BORRACHA DE ESTIRENO-BUTADIENO (SBR)
COM RESÍDUO INDUSTRIAL COURO**

PRIMAVERA/ROSANA - SP
2024



GABRIEL DELTREJO RIBEIRO

**REVESTIMENTO TÉRMICO PARA HABITAÇÕES
POPULARES COM COMPÓSITOS EXPANDIDOS DE
BORRACHA DE ESTIRENO-BUTADIENO (SBR)
COM RESÍDUO INDUSTRIAL COURO**



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

PRIMAVERA/ROSANA - SP
2024

R484r Ribeiro, Gabriel Deltrejo
Revestimento térmico para habitações populares com
compósitos expandidos de borracha de estireno-butadieno
(SBR) com resíduo industrial couro / Gabriel Deltrejo
Ribeiro. -- Rosana, 2024
169 p. : il., tabs., fotos

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

1. Materiais de construção. 2. Borracha expandida. 3.
Borracha SBR. 4. Isolante térmico. 5. Habitações
populares. I. Título.

Impacto Potencial desta Pesquisa

Esta pesquisa apresenta uma solução inovadora no campo dos materiais de construção, focando no desenvolvimento de compósitos de borracha de estireno-butadieno (SBR) expandido com dispersão industrial de couro micronizado para melhorar a eficiência energética e o conforto térmico em habitações populares de áreas urbanas com condições climáticas extremas. Este novo material, especialmente o composto SBR/Couro 20 phr, mostrou-se superior em isolamento térmico com uma condutividade térmica de apenas $0,073 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e a capacidade de reduzir a temperatura interna em cerca de $15 \text{ }^\circ\text{C}$, oferecendo uma alternativa mais durável e sustentável que os materiais convencionais como placas de construção, compensados, fibra de vidro, telhados de asfalto, e telhas de cimento. A abordagem não apenas promove a estabilidade térmica e a saúde dentro das habitações urbanas, mas também integra práticas de reciclagem ao utilizar resíduos industriais de couro, contribuindo para a economia circular e causando o impacto ambiental associado à produção de novos materiais de construção. Este estudo, ao alinhar eficiência energética com responsabilidade ambiental, estabelece uma base para futuras inovações no setor de construção civil, mostrando como soluções sustentáveis, *eco-friendly*, podem revolucionar a construção de habitações populares e fornecer benefícios duradouros para o meio ambiente, a economia e a sociedade.

Potential Impact of this Research

This research presents an innovative solution in the field of construction materials, focusing on the development of expanded styrene-butadiene rubber (SBR) composites with industrial dispersion of micronized leather to enhance energy efficiency and thermal comfort in public housing in urban areas with extreme climate conditions. This new material, especially the SBR/Leather 20 phr compound, proved superior in thermal insulation with a thermal conductivity of just $0.073 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ and the ability to reduce the internal temperature by about $15 \text{ }^\circ\text{C}$, offering a more durable and sustainable alternative to conventional materials such as construction boards, plywood, fiberglass, asphalt roofing, and cement tiles. The approach not only promotes thermal stability and health within urban dwellings but also integrates recycling practices by utilizing industrial leather waste, contributing to the circular economy and mitigating the environmental impact associated with the production of new building materials. This study, by aligning energy efficiency with environmental responsibility, lays the foundation for future innovations in the construction sector, showing how sustainable, *eco-friendly* solutions can revolutionize the construction of public housing and provide long-lasting benefits for the environment, economy, and society.

Resumo Gráfico



Fonte: Autorial própria.

Termo de Aprovação

GABRIEL DELTREJO RIBEIRO

" REVESTIMENTO TÉRMICO PARA HABITAÇÕES POPULARES COM COMPÓSITOS EXPANDIDOS DE BORRACHA DE ESTIRENO-BUTADIENO (SBR) COM RESÍDUO INDUSTRIAL COURO"

**Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutor à
Universidade Estadual Paulista (UNESP) "Júlio de Mesquita Filho" -
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais.**

Orientador: Prof. Dr. Renivaldo José dos Santos
Coordenadoria de Curso de Engenharia de Energia, UNESP Campus de Rosana.

Banca Avaliadora:

Prof.^a Dra. Ana Maria Pires
Química e Bioquímica, UNESP Campus de Presidente Prudente.
Presidente Prudente – SP.

Prof.^a Dra. Ângela Mitie Otta Kinoshita
PRPPG - Pós-graduação em Meio Ambiente e Desenvolvimento Regional,
Universidade do Oeste Paulista – UNOESTE.
Presidente Prudente - SP.


Prof.^a Dra. Danielle Goveia
Coordenadoria de curso de Engenharia de Produção, UNESP Campus de Itapeva.
Itapeva - SP.

Prof. Dr. Augusto Batagin Neto
Ciências e Tecnologia, UNESP Campus de Itapeva.
Itapeva - SP.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE GABRIEL DELTREJO RIBEIRO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 17 dias do mês de maio do ano de 2024, às 14:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de TESE DE DOUTORADO de GABRIEL DELTREJO RIBEIRO, intitulada **REVESTIMENTO TÉRMICO PARA HABITAÇÕES POPULARES COM COMPÓSITOS EXPANDIDOS DE BORRACHA DE ESTIRENO BUTADIENO (SBR) COM RESÍDUO INDUSTRIAL COURO**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. RENIVALDO JOSÉ DOS SANTOS (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia de Energia / Faculdade de Engenharia e Ciências - Unesp/Câmpus de Rosana, Profa. Dra. ANGELA MITIE OTTA KINOSHITA (Participação Virtual) do(a) Pós-Graduação em meio ambiente e desenvolvimento regional / Universidade do Oeste Paulista, Prof^a. Dr^a. DANIELLE GOVEIA (Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia Produção / Instituto de Ciências e Engenharia - Câmpus de Itapeva, Prof. Dr. AUGUSTO BATAGIN NETO (Participação Virtual) do(a) Departamento de Ciências e Tecnologia / Instituto de Ciências e Engenharia - Unesp/Câmpus de Itapeva, Profa. Dra. ANA MARIA PIRES (Participação Virtual) do(a) Departamento de Química e Bioquímica / Faculdade de Ciências e Tecnologia - Unesp/Câmpus de Presidente Prudente. Após a exposição pelo doutorando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. RENIVALDO JOSÉ DOS SANTOS

Documento assinado digitalmente
 **RENIVALDO JOSE DOS SANTOS**
Data: 17/05/2024 16:48:36-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Dedico este trabalho a minha amada esposa Sílvia, ao meu amado filho João Lucas, aos meus colegas de pesquisa em especial ao Carlos e ao Renivaldo, ao grupo de pesquisa LTBÁ e LTBPol que me apoiaram e fortaleceram nessa jornada, em que todos não mediram esforços para que eu vencesse esse novo desafio em minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus por guiar os meus passos e iluminar o meu caminho sempre de mãos dadas comigo.

A minha amada esposa Silvinha por todo apoio, respeito, incentivo, orações, paciência, amor, carinho e compreensão para com as etapas vividas ao longo desse trabalho, em que sempre me motivou e acreditou que esse momento seria possível, aceitando e fazendo os sacrifícios necessários.

A meu amado e lindo filho João Lucas que sempre me recebia em casa com um grande sorriso, abraços e beijos, que foram o combustível e energia para prosseguir e vencer cada etapa e novo desafio.

Aos meus avós que estão no céu ao lado dos anjos, que muito amo, por terem sido exemplos de pai e mãe, e sempre terem ficado ao meu lado em todos os momentos, eterna gratidão.

A minha mãe que é muito especial e iluminada, Vera cheia de graça, que sempre me aconselha e orienta com muito amor, mostrando o caminho a ser seguido, e sempre ora por mim.

Ao meu padrasto Roberto (Roro), verdadeiro amigo e pai, presente em todos os momentos especiais da minha vida, orientando e conversando com amor e carinho.

Ao meu irmão Diego parceiro de todos os momentos, a minha cunhada Nathalia e ao meu sobrinho Pedro que muito amo, pelo carinho, apoio e incentivo.

Ao meu sogro e sogra, Silvio e Luzia, por terem acreditado que essa conquista seria possível e principalmente pelo amor, carinho e compressão.

Ao meu Orientador e grande amigo Prof. Dr. Renivaldo José dos Santos, que nunca esquecerei do que ele fez e faz de forma tão singela por mim, companheiro de graduação e exemplo de vida e superação, gratidão por estar ao meu lado nessa jornada e descobertas da ciência, se cheguei até aqui foi porque ele estava ao meu lado.

Ao grande amigo, irmão e parceiro Carlos, que fiz ao longo dessa jornada que se iniciou no mestrado, e que se não fosse pelo incentivo, apoio, momentos de estudos, discussões científicas e muitos cafezinhos essa conquista não teria sido possível, tenho enorme gratidão e carinho.

Ao Prof. Dr. Aldo Eloizo Job da FCT/Unesp de Pres. Prudente por me receber de braços abertos no grupo de pesquisa do Laboratório de Tecnologia de Borrachas e Aplicações (LTBA) possibilitando o avanço científico, além do carinho e atenção que sempre teve comigo.

Ao Prof. Dr. Fernando Sérgio Okimoto da FCT/Unesp de Pres. Prudente por me auxiliar nos ensaios de condutividade térmica.

Ao Professor Dr. Miguel Angel Rodríguez Pérez e a Dra. Leandra Oliveira Salmaço da Universidad de Valladolid, UVA, Espanha por me auxiliarem nos ensaios de transmissão acústica.

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.

Ao grupo de pesquisa do LTBA, Gabrieli, Andressa, Vitor, Cibeli, Celina, em que todos me acolheram e orientaram ao longo da pesquisa, momentos que nunca esquecerei e que foram fundamentais, além da grande amizade que foi construída.

Ao Laboratório de Resíduos Sólidos Urbanos da Unesp de Presidente Prudente sob a supervisão do Prof. Dr. Sílvio Rainho Teixeira por sempre me receber de braços abertos e pela assistência e parceria de Gleyson Tadeu Almeida Santos, por não medir esforços em ajudar e auxiliar nos ensaios de fluorescência de raio X, tração e compressão.

Ao Guilherme Dognani que é base e referência em pesquisa, agradeço as discussões científicas de extrema qualidade e auxílio nas discussões e reflexões.

Ao João Canhada pela amizade, conselhos e colaborações

Aos Professores da banca de qualificação e de defesa por terem aceitado o convite para comporem a banca, contribuindo para a melhora do trabalho de modo tão significativo.

A todos os Professores e funcionários do Programa Posmat, em especial a Thamires Nascimento Parussolo, Ingrid Tiemy Taira e Leticia Lopes Veronez que além de fazerem um belo trabalho, conseguem nos apoiar e orientar, cuidando para que tudo saia correto.

A empresa Proquitec, em especial ao César, que forneceu o antioxidante, óleo plastificante e os agentes expansores para este trabalho agregando qualidade aos materiais e permitindo o avanço da pesquisa com sucesso, além de toda a educação, disposição e atenção prestadas.

A Aodran do Brasil Comércio de Produtos Químicos LTDA pelo fornecimento do carbonato de cálcio tratado com o promotor de adesão Chartwell.

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

A Pró-Reitoria de Pós-Graduação da Unesp.

*"Se pude enxergar mais longe,
foi porque me apoiei em ombros de gigantes".
(Frase da carta de Isaac Newton em 1675 para Robert Hooke)*

¹O SENHOR é o meu pastor, nada me faltará.
²Deitar-me faz em verdes pastos, guia-me mansamente a águas tranquilas.
³Refrigera a minha alma; guia-me pelas veredas da justiça, por amor do seu nome.
⁴Ainda que eu andasse pelo vale da sombra da morte, não temeria mal algum,
porque tu estás comigo; a tua vara e o teu cajado me consolam.
⁵Preparas uma mesa perante mim na presença dos meus inimigos,
unges a minha cabeça com óleo, o meu cálice transborda.
⁶Certamente que a bondade e a misericórdia me seguirão todos os dias
da minha vida; e habitarei na casa do Senhor por longos dias.
(Bíblia Sagrada: Salmos 23:1-6)

Artigos publicados em revistas como primeiro autor durante a execução desta tese:

- **RIBEIRO, G. D.**; HIRANOBE, C. T.; DA SILVA, J. F. R.; TORRES, G. B.; PAIM, L. L.; JOB, A. E.; CABRERA, F. C.; DOS SANTOS, R. J. DOS. *Physical-Mechanical Properties of Chartwell® Coupling Agent-Treated Calcium Carbonate and Silica-Reinforced Hybrid Natural Rubber Composites*. *Crystals*, v. 12, p. 1552, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/cryst12111552>.
- **RIBEIRO, G. D.**; HIRANOBE, C. T.; ARAÚJO, S. S.; FILGUEIRA, M. S.; ROCHA, J. A.; MUKUNO, J. S.; SALMAZO, L. O.; GOMES, A. S.; TOLOSA, G. R.; GENNARO, E. M.; JOB, A. E.; RODRÍGUEZ PÉREZ, M. A.; SANTOS, R. J. *Sustainable construction materials for low-cost housing: Thermal insulation potential of expanded SBR composites with leather waste*. *Journal of Materials Research and Technology*, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.04.234>.

Artigos publicados em revistas como coautor durante a execução desta tese:

- DE MARIA, V. P. K.; DE PAIVA, F. F. G.; CABRERA, F. C.; HIRANOBE, C. T.; **RIBEIRO, G. D.**; PAIM, L. L.; JOB, A. E.; SANTOS, R. J. DOS. *Mechanical and rheological properties of partial replacement of carbon black by treated ultrafine calcium carbonate in natural rubber compounds*. *Polymer Bulletin (Berlin. Internet)*, v. 10, p. 1-19, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00289-021-03891-8>.
- HIRANOBE, C. T.; **RIBEIRO, G. D.**; TORRES, G. B.; REIS, E. A. P. DOS; CABRERA, F. C.; JOB, A. E.; PAIM, L. L.; SANTOS, R. J. DOS. *Cross-Linked Density Determination of Natural Rubber Compounds by Different Analytical Techniques*. *Materials Research*, v. 24, p. e20210041, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2021-0041>.
- HIRANOBE, C. T.; SILVA, A. R. DA; CRUZ, M. A. G.; CANHADA, J. C. S.; ARAÚJO, S. S.; ROCHA, J. A.; SANTOS, H. F. DOS; **RIBEIRO, G. D.**; TOLOSA, G. R.; SANTOS, G. T. A.; BUDEMBERG, E. R.; AZEVEDO, C. G. DE; SANTOS, R. J. DOS. *Evaluation of the properties of natural rubber bio composite and guava residue (Psidium guajava L.) as sustainable application*. *Materials Research*, v. 26, p. 1-9, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2022-0515>.
- CARVALHO, A. P.; SANTOS, H. F.; **RIBEIRO, G. D.**; HIRANOBE, C. T.; GOVEIA, D.; GENNARO, E. M.; PAIM, L. L.; SANTOS, R. J. DOS. *Sustainable Composites: Analysis of Filler-Rubber Interaction in NR-SBR/Polyurethane Composites Using the Lorenz-Park*

Method and Scanning Electron Microscopy. *Polymers*, v. 16(4), p. 471, 2024. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym16040471>.

- ROCHA, J. A.; HIRANOBE, C. T.; HIRANOBE, M. F.; ARAÚJO, S. S.; FILGUEIRA, M. S.; **RIBEIRO, G. D.**; CARDIM, H. P.; MUKUNO, J. S.; SILVA, J. F. R.; ANDOLFATO, R. P.; CAMACHO, J. S.; SANTOS, R. J. *Strategic diagnosis for improvements in the execution of structural masonry*. *Journal of Engineering Research*, v. 4, n. 13, p. 1-16, 2024. DOI: https://doi.org/10.22533/at.ed.317413242_9043.
- CRUZ, M. A. G; HIRANOBE, C. T.; CARDIM, G. P.; CABRERA, F. C.; **RIBEIRO, G. D.**; TOLOSA, G. R.; GARCIA, R. E.; SANTOS, R. J. *Artificial neural network modeling for predicting the carbon black content derived from unserviceable tires for elastomeric composite production*. *Journal Of Applied Polymer Science*, v. 1, p. 1-12, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.55951>.

Capítulos de livros publicados 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.585222_80115.

Trabalhos apresentados em Congressos durante a execução desta tese:

- I Congresso Brasileiro Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia (COBICET) – “*Estudo Comparativo da Influência das Cargas de Sílica e Carbonato de Cálcio Tratados com Agentes de Acoplamento em Compósito de Borracha Natural*” – **Gabriel Deltrejo Ribeiro**, Carlos

Toshiyuki Hiranobe, Elton Aparecido Prado Reis, Aldo Eloizio Job, Flavio Camargo Cabrera e Renivaldo José dos Santos (2020). ISBN: 978-65-88243-19-0.

- 1ª Reunião Técnica Virtual do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (RTVPosmat) – “*Carbonato de Cálcio Tratado na Substituição Parcial de Sílica em Compósitos de Borracha Natural*” – **Gabriel Deltrejo Ribeiro**, Carlos Toshiyuki Hiranobe, Elton Aparecido Prado Reis, Aldo Eloizio Job, Flávio Camargo Cabrera e Renivaldo Jose (2020). ISBN: 978-65-5941-065-1.

Trabalhos apresentados em Congressos como colaborador 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, Cibele 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).
- XII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria (CBRATEC) & V Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria (CPANATEC) – “*Análises Térmicas do Carvão de Pequi Para Uso Como Biomassa*” – Bruna Ruri Kobayachi, Pedro Henrique Mariano Santos, Carlos Toshiyuki Hiranobe, **Gabriel Deltrejo Ribeiro** e Renivaldo José dos Santos (2021).

RIBEIRO, G. D. **Revestimento térmico para habitações populares com compósitos expandidos de borracha de estireno-butadieno (SBR) com resíduo industrial couro.** 2024. 169f. Tese (Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais) Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Engenharia e Ciências, Rosana, 2024.

RESUMO

Nos últimos anos, tem-se observado um interesse crescente na melhoria da eficiência energética e do conforto térmico em habitações populares, especialmente em regiões sujeitas a condições climáticas extremas. Os materiais convencionais utilizados na construção civil, como tijolos e concreto, evidenciam deficiência nas questões energéticas, resultando em elevadas temperaturas internas. Esse cenário não apenas impacta o bem-estar dos residentes, mas também aumenta o consumo de energia, especialmente para sistemas de ar-condicionado, podendo sobrecarregar a infraestrutura elétrica em áreas de clima quente, ocasionando interrupções no fornecimento de energia e consequências adversas para a comunidade e a indústria local. Este estudo propõe uma solução inovadora e sustentável: a utilização de borracha estireno-butadieno (SBR) expandida com raspa de couro micronizada, com propriedades de isolamento térmico. A capacidade de isolamento térmico dos compósitos foi avaliada por meio dos métodos de fluxo de calor, análise de fluxo de calor em placas quente/fria e método acústico por tubo de impedância. Destaca-se o compósito SBR/Couro 20 phr como uma alternativa viável, promissora e sustentável, apresentando significativa capacidade de isolamento térmico, com uma condutividade térmica de $0,073 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e atenuação de temperatura próxima de $15 \text{ }^\circ\text{C}$, potencialmente contribuindo para o aumento do conforto e da qualidade de vida em áreas urbanas. Os resultados de isolamento térmico dos demais compósitos também superaram os materiais de construção tradicionais, como placas de construção, compensados, fibra de vidro, telhado de asfalto e telhas de cimento. O estudo demonstra a viabilidade do reaproveitamento do couro como carga de reforço em espumas à base de borracha para a produção de materiais isolantes térmicos, oferecendo uma solução sustentável para mitigar o aquecimento urbano e melhorar a qualidade de vida nas cidades.

Palavras-chave: Borracha SBR expandida, condutividade térmica, isolamento acústico, isolamento térmico e resíduo de couro.

RIBEIRO, G. D. **Thermal insulation for low-cost housing using expanded styrene-butadiene rubber (SBR) composites with industrial leather waste.** 2024. 169f. Thesis (Doctoral in Materials Science and Technology) São Paulo State University (UNESP), School of Engineering and Sciences, Rosana, 2024.

ABSTRACT

In recent years, there has been a growing interest in improving energy efficiency and thermal comfort in public housing, especially in regions subject to extreme weather conditions. Conventional materials used in construction, such as bricks and concrete, show a lack of energy efficiency, resulting in high internal temperatures. This scenario not only impacts the well-being of residents but also increases energy consumption, especially for air conditioning systems, potentially overloading the electrical infrastructure in hot climate areas, causing interruptions in power supply and adverse consequences for the community and local industry. This study proposes an innovative and sustainable solution: the use of expanded styrene-butadiene rubber (SBR) with micronized leather shavings, which possess thermal insulation properties. The insulation capacity of the composites was assessed using heat flow methods, hot/cold plate heat flow analysis, and the impedance tube acoustic method. The SBR/Leather 20 phr composite stands out as a viable, promising, and sustainable alternative, exhibiting significant thermal insulation capacity with a thermal conductivity of $0.073 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ and temperature attenuation close to $15 \text{ }^\circ\text{C}$, potentially contributing to increased comfort and quality of life in urban areas. The thermal insulation results of the other composites also surpassed traditional building materials, such as construction boards, plywood, fiberglass, asphalt roofing, and cement tiles. The study demonstrates the feasibility of reusing leather as a reinforcement filler in rubber-based foams for the production of thermal insulation materials, offering a sustainable solution to mitigate urban heating and improve the quality of life in cities.

Keywords: Expanded SBR rubber, thermal conductivity, acoustic insulation, thermal insulation, leather waste.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

ABIEC	- Associação Brasileira das Indústrias Exportadoras de Carnes
ABNT	- Associação Brasileira de Normas Técnicas
ADC	- Azodicarbonamida
AIBN	- Azobisisobutironitrilo
ASTM	- Sociedade Americana de Testes e Materiais (<i>American Society for Testing and Materials</i>).
ATR	- Transformada de Fourier utilizada na análise dos dados do FT-IR (<i>Attenuated total reflection</i>)
BS	- Poroso BS é um expansor à base de bicarbonato de sódio
CETESB	- Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental
CFCs	- Clorofluorcarbonetos
CFD	- Deflexão da força de compressão (<i>compression force deflection</i>)
CIIR	- Borracha de isobutileno-isopreno clorada
cps	- Centipoise (unidade dinâmica da viscosidade)
CR	- Borracha de cloropreno
Cr³⁺	- Sulfato de cromo trivalente
Cr⁶⁺	- Sulfato de cromo hexavalente
CRI	- Velocidade de cura da análise reométrica
DMA	- Análise dinâmico-mecânica (<i>Dynamic-mechanical analysis</i>).
DPC	- Deformação permanente em compressão (%)
DSC	- Calorimetria Exploratória Diferencial (<i>Diferencial scanning calorimetry</i>)
DTG	- Derivada de primeira ordem da curva do gráfico do ensaio da TGA
DTGS	- Detector de sulfato de triglicina deutero para um espectrômetro de infravermelho (<i>deuterated triglycine sulfate</i>)
E'	- Módulo de armazenamento
E''	- Módulo de perda
EDX	- Espectroscopia por energia dispersiva
EPDM	- Borracha de Etileno-propileno-dieno
FMI	- Fundo Monetário Internacional
FRX	- Fluorescência de Raios X (<i>X-Ray Fluorescence</i>)
FT-IR	- Espectroscopia Vibracional de Absorção na região do IV com Transformada de Fourier (FT-IR) (<i>Spectroscopy Fourier Transform Infrared</i>)
HC	- Alta Capacidade (<i>High Capacity</i>)
IECC	- <i>International Energy Conservation Code</i>
IFD	- Deflexão da força de recuo (<i>indentation force deflection</i>)

ISO	- <i>International Organization for Standardization</i>
L	- Dispersão do resíduo
MBTS	- Acelerador de Vulcanização - Dissulfeto de benzotiazila
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
M_H	- Torque máximo medido no reômetro
M_L	- Torque mínimo medido no reômetro
MMT	- Montmorilonita
N₀	- Densidade celular
NBR	- Norma Brasileira
NBR	- Borracha de acrilonitrila butadieno
PCM	- Materiais de Mudança de Fase (<i>Phase Change Materials</i>)
PCM	- Materiais de mudança de fase
PE	- Borracha de Polietileno
PEG 4000	- Polietileno glicol (plastificante utilizado na vulcanização)
phr	- Partes por 100 partes de borracha (<i>per hundred of rubber</i>)
PLA	- Ácido polilático
PP	- Polipropileno
PS	- Poliestireno
PU	- Poliuretano
PVC	- Cloreto de polivinila
RT	- Temperatura Ambiente (<i>Room Temperature</i>)
SBR	- Borracha de Estireno-Butadieno
SC-C	- Poroso SC-C é um expansor à base de azodicarbonamida
t₉₀	- Tempo necessário para que o torque atinja 90% do torque máximo
Tan δ	- Tangente de delta (relação módulo de perda pelo módulo de armazenamento)
T_g	- Temperatura de transição vítrea
TGA	- Termogravimetria
TMTM	- Acelerador de Vulcanização - Monossulfeto de Tetrametiltiuram
t_{s1}	- Tempo, em minutos, necessário para aumentar o torque mínimo M _L em uma unidade de torque
USD	- dólar dos Estados Unidos (<i>United States Dollar</i>)
UV	- Radiação ultravioleta (UV)
ΔM	- Variação do torque medido no reômetro

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Benefícios do uso de resíduos para produção de materiais *ecofriendly*..... 32
- Figura 2.** Evolução do rebanho bovino do Brasil de 2012 a 2022. 39
- Figura 3.** Infográfico do perfil da carne brasileira em 2022..... 40
- Figura 4.** Couro após o tratamento com solução de sulfato básico de Cr^{3+} produzindo uma manta de couro que recebe o nome de *wet-blue*. Em (a) Manta de couro *wet-blue* esticada; (b) Pilha de couro *wet-blue* no curtume e em (c) Rebaixadeira e serragem (pó de rebaixadeira) resultante da operação de rebaixamento. 41
- Figura 5.** Formação da estrutura do elastômero SBR. Em (a) copolímero com os seus dois monômeros: estireno e butadieno, em (b) imagem do registro fotográfico e em (c) outra representação do SBR..... 46
- Figura 6.** Modelagem da vulcanização e mecanismo para melhor desempenho tribológico da borracha de estireno-butadieno em escala atômica. Em (a) Polimerização dos monômeros estireno e butadieno para formação do SBR e em (b) Estrutura espacial do SBR vulcanizado com detalhes da ligação cruzada formada com enxofre. 48
- Figura 7.** Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) apresentado por Wei, Y., Zhou, H., Deng, H. *et al.* de (A) uma espuma de células fechadas [149], (B) espuma de células parcialmente abertas [150] e (C) espuma de células abertas [151]. 50
- Figura 8.** Nucleação e crescimento de bolhas em função da energia livre..... 52
- Figura 9.** Decomposição do bicarbonato de sódio em carbonato de sódio, água e dióxido de carbono. 57
- Figura 10.** Decomposição do Azodicarbonamida (ADC) puro com reações primárias (i) e (ii), e reações secundárias que ocorrem como ácido isociânico (iii), (iv), (v) e (vi)..... 59
- Figura 11.** Registro fotográfico da borracha sintética tipo Estireno-Butadieno (SBR) 1502.. 62
- Figura 12.** Registro fotográfico do micronizador da marca SCHILLING: (a) Vista frontal do sistema de filtragem, que separa as partículas finas das mais grossas, assegurando uniformidade no tamanho das partículas processadas. (b) Vista lateral do moinho de facas, equipado com lâminas rotativas de alta velocidade que cortam ou trituram o material, facilitando a micronização eficiente. (c) Vista superior do processador, destacando a rosca sem fim utilizada para o transporte contínuo do material. 64
- Figura 13.** Registro fotográfico do couro: (a) Raspas de couro coletadas após o processo de rebaixo, mostrando a forma bruta e inicial do material. (b) Raspas de couro após o processo de micronização, destacando a transformação na textura e na granulometria para partículas finamente processadas. 64
- Figura 14.** Registro fotográfico dos agentes expansores fornecidos pela Proquitech: (a) Poroso SC-C, uma versão otimizada de Azodicarbonamida (ADC), especialmente desenvolvida para melhorar a eficiência e precisão no processo de expansão. (b) Poroso BS, um agente expensor

à base de bicarbonato de sódio, ideal para aplicações que requerem formação de células abertas em borrachas esponjosas.	67
Figura 15. Carbonato de Cálcio (a) registro fotográfico (b) fórmula química	70
Figura 16. Misturador aberto de cilindros – Makintec, mod. 379M.	72
Figura 17. Processamento da Borracha Estireno-Butadieno (SBR): do couro a vulcanização dos compósitos.	73
Figura 18. Protótipos de compósitos de borracha SBR expandida com resíduos de couro. (a) Placas de 190 x 190 mm, comprimento e largura, com espessura de $15,5 \pm 0,5$ mm, encaixadas. (b) Detalhe do encaixe sobreposto entre as placas através de rebaixos de 8,0 mm (c) Placas livres e detalhe do corte transversal de uma das placa.	74
Figura 19. Curva reométrica característica.....	78
Figura 20. Equipamento e Configuração de Teste para Medição da Condutividade Térmica. (a) Esquema do equipamento de análise de fluxo de calor utilizado para determinar a condutividade térmica conforme a norma ASTM C518, calibrado de acordo com a ASTM C1363. (b) Câmara de isolamento térmico apresentando a amostra do compósito SBR/Couro 50 phr, com dimensões de 190 x 190 mm e espessura de $15,5 \pm 0,5$ mm, posicionada entre duas câmaras como barreira térmica. Os quatro termopares frontais, destacados em azul, estão distribuídos nos centroides dos quatro quadrantes.	90
Figura 21. Esboço esquemático de um aparelho de tubo de impedância.	92
Figura 22. Curva reométrica, com 1° de oscilação do disco e isoterma de 160 °C, dos compósitos SBR/Couro e a goma (00 phr) como referência.	93
Figura 23. Grau de Dispersão (L) do resíduo de couro na matriz de borracha SBR: A imagem mostra a dispersão do resíduo de couro em diferentes concentrações na matriz de borracha SBR. A linha contínua indica a goma pura (00 phr), utilizada como referência para análise comparativa dos compósitos com adição de couro.	96
Figura 24. Densidade de ligações cruzadas por inchamento Flory-Rehner (massa $\approx 0,25 \pm 0,05$ g, imersa em tolueno por 5 dias, após segue para a estufa por 24 horas a 60 °C) dos compósitos SBR/Couro e a goma (00 phr) como referência.	97
Figura 25. Imagens relacionadas à raspa de couro micronizada in natura e ao compósito SBR/Couro 50 phr: (a) mostra raspa de couro micronizada para 50 mesh com diâmetro inferior a 0,297 mm; (b) apresenta o MEV das fibras da raspa de couro micronizada com ampliação de 50 vezes; (c) exibe uma ampliação de 1.000 vezes do compósito SBR/Couro 50 phr, as setas indicam as fibras de couro e o círculo vermelho indica a região ampliada em (d), que mostra uma ampliação de 5.000 vezes, destacando a característica fibrosa do couro e as camadas da matriz polimérica.	99
Figura 26. Densidade dos compósitos SBR/Couro expandidos (espumas) calculados de acordo com ASTM D297 [184] aplicando a Equação (6).	101
Figura 27. Densidade relativa, calculada conforme a ASTM D1622 [186] e a Equação (7) – que é a razão entre a densidade da borracha antes da vulcanização e expansão (ρ_s) e a densidade	

após o processo de formação da espuma (ρ_f) – e Porosidade, que representa a fração volumétrica de vazios (V_f), determinada pela Equação (12)..... 102

Figura 28. Densidade celular (N_0) determinada pela aproximação teórica de Kumar através da Equação (10), através da área da amostra sólida é determinado o número de células para um volume unitário..... 103

Figura 29. Imagens do MEV da **goma (00 phr)** com aproximação de (a) 50 vezes e (b)100 vezes. Análise da (c) Distribuições total dos poros por área, (d) Nova distribuição para poros com áreas até $20.10^3 \mu\text{m}^2$ e (e)Imagem do registro fotográfico da espuma no formato cilíndrico 30 mm de diâmetro e 10 mm de espessura..... 104

Figura 30. Imagens do MEV para **SBR/Couro 10 phr** com aproximação de (a) 50 vezes e (b)100 vezes. Análise da (c) Distribuições total dos poros por área, (d) Nova distribuição para poros com áreas até $20.10^3 \mu\text{m}^2$ e (e)Imagem do registro fotográfico da espuma no formato cilíndrico 30 mm de diâmetro e 10 mm de espessura..... 105

Figura 31. Imagens do MEV para **SBR/Couro 20 phr** com aproximação de (a) 50 vezes e (b)100 vezes. Análise da (c) Distribuições total dos poros por área, (d) Nova distribuição para poros com áreas até $20.10^3 \mu\text{m}^2$ e (e)Imagem do registro fotográfico da espuma no formato cilíndrico 30 mm de diâmetro e 10 mm de espessura..... 105

Figura 32. Imagens do MEV para **SBR/Couro 30 phr** com aproximação de (a) 50 vezes e (b)100 vezes. Análise da (c) Distribuições total dos poros por área, (d) Nova distribuição para poros com áreas até $20.10^3 \mu\text{m}^2$ e (e)Imagem do registro fotográfico da espuma no formato cilíndrico 30 mm de diâmetro e 10 mm de espessura..... 106

Figura 33. Imagens do MEV para **SBR/Couro 40 phr** com aproximação de (a) 50 vezes e (b)100 vezes. Análise da (c) Distribuições total dos poros por área, (d) Nova distribuição para poros com áreas até $20.10^3 \mu\text{m}^2$ e (e)Imagem do registro fotográfico da espuma no formato cilíndrico..... 107

Figura 34. Imagens do MEV para **SBR/Couro 50 phr** com aproximação de (a) 50 vezes e (b)100 vezes. Análise da (c) Distribuições total dos poros por área, (d) Nova distribuição para poros com áreas até $20.10^3 \mu\text{m}^2$ e (e)Imagem do registro fotográfico da espuma no formato cilíndrico 30 mm de diâmetro e 10 mm de espessura..... 107

Figura 35. Anisotropia dos compósitos de SBR com couro e a goma (00 phr) como referência. Determinada pela razão entre a maior e menor dimensão linear do poro. 109

Figura 36. Modelos reais de geometria 2D a partir de imagens MEV para espumas (a) SBR - Goma (00 phr), (b) SBR/Couro 10 phr, (c) SBR/Couro 20 phr e (d) SBR/Couro 30 phr..... 110

Figura 37. Espectroscopia de energia dispersiva de raio X - EDX do compósito SBR/Couro 50 phr (a) imagem da área analisada, (b) dispersão dos elementos químicos identificados, (c) tabela fornecida com os elementos identificados, (d) identificação do cromo nas fibras de couro presentes no compósito SBR/Couro 50 phr e (e) espectro do EDX..... 111

Figura 38. Em (a) é apresentado a raspa de couro micronizada com fibras na ordem de 50 mesh (diâmetro < 0,297 mm) e em (b) representação estrutural do cromo ligado a estrutura do couro após o processamento de curtimento..... 114

Figura 39. Exemplos dos principais tipos de vibrações moleculares considerando a molécula de H ₂ O.	115
Figura 40. Espectroscopia Vibracional de Absorção na região do IV com Transformada de Fourier (FT-IR) modo ATR (resolução espectral de 2 cm ⁻¹ , detector DTGS com 120 scans e analisado sobre uma janela de cristal de diamante) dos compósitos de SBR com couro, da goma (00 phr) como referência e da raspa de couro micronizada.....	115
Figura 41. Espectroscopia Vibracional de Absorção na região do IV com Transformada de Fourier (FT-IR) modo ATR (resolução espectral de 2 cm ⁻¹ , detector DTGS com 120 scans e analisado sobre uma janela de cristal de diamante) da raspa de couro micronizada.....	118
Figura 42. Histerese do ensaio de deformação com limite de 75% a velocidade constante de 6 mm min ⁻¹ , para a (a) goma (00 phr) e os compósitos SBR/Couro (b) 10 phr, (c) 20 phr, (d) 30 phr, (e) 40 phr e (f) 50 phr. Essas imagens apresentam ao lado o detalhe das curvas de com a deflexão da força de compressão (<i>compression force deflection</i> - CFD) e controle da deflexão da força de recuo (<i>indentation force deflection</i> - IFD), respectivamente através das linhas contínuas e tracejadas. Em (g) o comparativo para todos os compósitos no ciclo 1 e em (h) o comparativo para todos os compósitos no ciclo 5.	119
Figura 43. Histerese do ensaio de deformação com limite de 75% a velocidade constante de 6 mm min ⁻¹ , para os compósitos SBR/Couro e a goma (00 phr) como referência.	122
Figura 44. Tensão máxima do ensaio de deformação com limite de 75% a velocidade constante de 6 mm min ⁻¹ , para os compósitos SBR/Couro e a goma (00 phr) como referência.	123
Figura 45. Módulo de elasticidade do ensaio de deformação com limite de 75% a velocidade constante de 6 mm min ⁻¹ , para os compósitos SBR/Couro e a goma (00 phr) como referência.	124
Figura 46. Deformação permanente em compressão a 25% da espessura da espuma, em 70 °C por 24 h, e coeficiente de Poisson para os compósitos SBR/Couro e a goma (00 phr) como referência.	126
Figura 47. Dureza Shore A aferida com um durômetro Kiltler e perda de volume por Abrasão medida através de um tambor rotativo com frequência de 40 rpm, 150 mm de diâmetro e distância nominal equivalente a 40 m, dos compósitos SBR/Couro e a goma (00 phr) como referência.	129
Figura 48. Módulo de armazenamento (E') do DMA, no modo de flexão de três pontos, força perpendicular à espuma, frequência 2,0 Hz, razão de aquecimento 5 °C min ⁻¹ , fator proporcional 1,1, amplitude 1,20 µm, força dinâmica máxima 5,0 N, para os compósitos SBR/Couro e a goma (00 phr) como referência.	132
Figura 49. Curvas de tan δ do DMA, no modo de flexão de três pontos, força perpendicular à espuma, frequência 2,0 Hz, razão de aquecimento 5 °C min ⁻¹ , fator proporcional 1,1, amplitude 1,20 µm, força dinâmica máxima 5,0 N, para os compósitos SBR/Couro e a goma (00 phr) como referência.	134
Figura 50. Curva da Termogravimetria (TGA) para os compósitos SBR/Couro e a goma (00 phr) como referência. Usada atmosfera de N ₂ com fluxo de 15 mL min ⁻¹ , razão de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ e massa aproximada de 10 mg.....	136

- Figura 51.** Curva da Termogravimetria e DTG para os compósitos SBR/Couro e a goma (00 phr) como referência. Usada atmosfera de N₂ com fluxo de 15 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e massa aproximada de 10 mg. 136
- Figura 52.** Curva da Termogravimetria e DTG para a raspa de couro micronizada. Usada atmosfera de N₂ com fluxo de 15 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e massa aproximada de 10 mg. 138
- Figura 53.** Curva da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para os compósitos SBR/Couro e a goma (00 phr) como referência. Usada atmosfera de N₂ com fluxo de 15 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e massa aproximada de 10 mg. 140
- Figura 54.** Condutividade térmica e atenuação térmica para os compósitos SBR/Couro e a goma (00 phr) como referência. Os compósitos ensaiados possuem 190 x 190 mm, comprimento e largura, com espessura de 15,5 ± 0,5 mm. 142
- Figura 55.** Curva característica de absorção acústica dos compósitos SBR/Couro e a goma (00 phr) como referência, segundo a ASTM E1050-10, conduzido a 20 °C, no intervalo de 500-6500 Hz, para amostras com diâmetro de 30 mm e espessura de 10 mm. Os pontos cartesianos marcados em cada pico do gráfico representam as grandezas físicas dos eixos, indicados como (α; f(Hz)). 145
- Figura 56.** Coeficiente de absorção acústica normalizado (α_N) dos compósitos SBR/Couro e a goma (00 phr) como referência, segundo a ASTM E1050-10, conduzido a 20 °C, no intervalo de 500-6500 Hz, para amostras com diâmetro de 30 mm e espessura de 10 mm. 146

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Condutibilidade térmica de compósitos de resíduos em aplicações de construção civil	31
Tabela 2. Massa molar e estrutura química dos reagentes	65
Tabela 3. Propriedades físico-químicas do Poroso SC-C.....	68
Tabela 4. Propriedades físico-químicas do Poroso BS.....	68
Tabela 5. Formulação padrão de vulcanização listada na sequência de incorporação, processamento e homogeneização.....	72
Tabela 6. Propriedades reométricas, com 1° de oscilação do disco e isotermas de 160 °C, dos compósitos SBR/Couro e a goma (00 phr) como referência.	94
Tabela 7. Propriedades morfológicas dos poros das espumas de SBR com couro e a goma (00 phr) como referência.....	100
Tabela 8. Composição química dos constituintes do resíduo da raspa de couro por fluorescência de raios X (FRX)	113
Tabela 9. Principais picos evidenciados pelo FT-IR modo ATR (resolução espectral de 2 cm ⁻¹ , detector DTGS com 120 scans e analisado sobre uma janela de cristal de diamante) dos compósitos de SBR com couro, da goma (00 phr) e da raspa de couro micronizada.	116
Tabela 10. Deformação permanente em compressão a 25% da espessura da espuma, em 70 °C por 24 h, e coeficiente de Poisson para os compósitos SBR/Couro e a goma (00 phr) como referência.	126
Tabela 11. Condutividade térmica e atenuação térmica para os compósitos SBR/Couro e a goma (00 phr) como referência. Os compósitos ensaiados possuem 190 x 190 mm, comprimento e largura, com espessura de 15,5 ± 0,5 mm.	142
Tabela 12. Comparação da condutividade térmica para diferentes matrizes poliméricas com cargas distintas e materiais usuais da construção civil que vem sendo pesquisado.	144

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	24
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	30
2.1. Revestimento Térmico para Habitações Populares	30
2.2. Avanços em Materiais de Isolamento Térmico para Construção Sustentável	33
2.3. O Papel dos Resíduos de Couro na Sustentabilidade Ambiental e Industrial	38
2.4. Borracha de Estireno-Butadieno (SBR): Uma Jornada de Inovação desde o Campo de Batalha até a Indústria	44
2.5. Dinâmica de Formação de Espumas Expansivas e suas Aplicações em Isolamento Térmico	49
2.6. Propriedades e Processos de Agentes Expansores	55
3. MATERIAIS	62
3.1. Borracha Sintética SBR.....	62
3.2. Raspa de couro	63
3.3. Agentes de Cura	64
3.4. Agentes Expansores	66
3.5. Aditivos: Antioxidante e plastificantes	69
3.6. Carga de enchimento	70
4. MÉTODOS EXPERIMENTAIS	71
4.1. Método de preparação dos compósitos	71
4.2. Métodos de caracterização	76
4.2.1. Comportamento Reológico	77
4.2.2. Densidade de Ligações Cruzadas por Inchamento (Flory-Rehner).....	79
4.2.3. Densidade Relativa	80
4.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Histograma e Anisotropia	81
4.2.5. Densidade Celular e Distribuição do Tamanho das células.....	83
4.2.6. Fluorescência de Raios X (FRX).....	84
4.2.7. Espectroscopia Vibracional de Absorção na região do IV com Transformada de Fourier (FT-IR)	84
4.2.8. Dinâmica de Histerese: Teste de Compressão com Análise de Recuo.....	85
4.2.9. Deformação Permanente e coeficiente de Poisson	86

4.2.10 Perda por Abrasão.....	87
4.2.11 Dureza (Shore A).....	87
4.2.12 Análise Mecânica Dinâmica (DMA).....	88
4.2.13 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	88
4.2.14 Termogravimetria (TGA)	89
4.2.15 Condutividade Térmica	89
4.2.16 Absorção Acústica	91
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	93
5.1 Comportamento Reológico	93
5.2 Análise da Densidade de Ligações Cruzadas por Inchamento (Flory-Rehner)	97
5.3 Morfologia Celular.....	99
5.4 Fluorescência de Raios X (FRX)	112
5.5 Espectroscopia Vibracional de Absorção na região do IV com Transformada de Fourier (FT-IR).....	115
5.6 Dinâmica de Histerese: Teste de Compressão com Análise de Recuo	119
5.7 Deformação Permanente e Coeficiente de Poisson.....	125
5.8 Dureza Shore A e Resistência a Abrasão	129
5.9 Análise Mecânica Dinâmica (DMA).....	132
5.10 Termogravimetria (TGA).....	135
5.11 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	139
5.12 Condutividade térmica	141
5.13 Propriedade acústica.....	145
6. CONCLUSÃO.....	148
7. PERSPECTIVAS.....	151
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	152

1. INTRODUÇÃO

A urbanização acelerada das últimas décadas tem gerado uma série de desafios complexos para as cidades em todo o mundo. O aumento da densidade populacional e a expansão das atividades urbanas têm levado a um aquecimento significativo do ambiente urbano, resultando em um fenômeno conhecido como "ilhas de calor". Essas ilhas de calor são áreas urbanas onde as temperaturas são substancialmente mais altas do que as áreas circundantes, devido à absorção e retenção de calor pelos materiais urbanos e à escassez de áreas verdes [1].

O aquecimento urbano resultante das ilhas de calor acentua problemas de saúde, especialmente em populações vulneráveis como crianças e idosos, aumentando a incidência de doenças relacionadas ao calor e agravando condições médicas preexistentes. Este impacto na saúde pública está intrinsecamente ligado a consequências econômicas, pois o desconforto térmico eleva a demanda por refrigeração, o que impulsiona os custos de energia para residentes e empresas e pode diminuir a produtividade em ambientes de trabalho inadequadamente climatizados [2].

Além dos impactos na saúde humana, o aquecimento urbano também pode ter consequências econômicas significativas. Por exemplo, o aumento da demanda por energia para refrigeração durante os meses mais quentes pode levar a picos de consumo de eletricidade e aumentos nos custos de energia para os residentes e empresas. Além disso, o aumento das temperaturas urbanas pode afetar negativamente a produtividade no local de trabalho, especialmente em ambientes sem ar condicionado adequado [3, 4, 5].

As perspectivas futuras são alarmantes tanto em termos econômicos quanto ambientais. O Fundo Monetário Internacional (FMI) projeta uma contração de 3% na economia global até 2050, acelerada por uma redução antecipada de 3% já em 2020 devido aos impactos da pandemia do Coronavírus (COVID-19) [6]. Paralelamente, Erdem Cuce e colaboradores destacam que a temperatura média da superfície terrestre se elevou aproximadamente 0,8 °C, com dois terços desse aumento ocorrendo nas últimas três décadas [7].

Avançando nos estudos, o Sexto Relatório de Avaliação (AR6) do IPCC afirmou que a temperatura média global da superfície aumentou em aproximadamente 1,09 °C, tomando como linha de base pré-industrial o período de 1850-1900 até 2011-2020 [8]. Além disso, o relatório enfatiza que esse aquecimento recente é sem precedentes nos últimos milhares de anos e atribui a maior parte desse aumento às atividades humanas nas últimas décadas. Essa

tendência climática, intensificada pela ação humana, representa desafios significativos para a sustentabilidade global.

É essencial desenvolver estratégias e implementar ações que transformem o panorama atual. Especificamente na construção civil, é notório que materiais convencionais como tijolos e concreto geralmente apresentem baixa eficiência energética. [9]. Essa característica resulta em um aumento da temperatura interna das habitações, especialmente em regiões de clima quente. Tal condição não apenas reduz o conforto térmico dos residentes, mas também pode provocar problemas de saúde e incrementar o consumo de energia devido à maior dependência de sistemas de ar-condicionado [10].

Em algumas regiões e durante certos períodos, o consumo de energia elétrica para refrigeração residencial compete diretamente com a demanda do setor industrial. Esta competição pode sobrecarregar a infraestrutura elétrica existente, levando a falhas e interrupções no fornecimento de energia. Para prevenir colapsos mais graves, as concessionárias de energia podem ser forçadas a adotar medidas como redução de carga ou desligamentos programados em áreas específicas da rede. O tempo necessário para o restabelecimento do fornecimento de energia pode variar de algumas horas a vários dias, causando prejuízos significativos e desconforto não apenas para a população, mas também afetando o comércio, hospitais e indústrias [11].

Diante dos crescentes desafios climáticos e econômicos impostos pelo aquecimento urbano, torna-se crucial adotar estratégias que mitiguem esses impactos de forma integrada. A utilização de materiais termoisolantes em edifícios urbanos exemplifica uma solução eficaz, que não apenas reduz a transferência de calor e melhora o conforto interno, mas também diminui a carga sobre os sistemas de climatização. Esse avanço pode significativamente reduzir o consumo energético urbano, contribuindo para a sustentabilidade econômica e ambiental das cidades

Estudos têm demonstrado que o uso de materiais termoisolantes em edificações pode resultar em reduções significativas no consumo de energia destinada ao aquecimento e à refrigeração. Por exemplo, uma análise realizada pela Agência Internacional de Energia identificou que a implementação de medidas de eficiência energética, incluindo o uso de isolamento térmico, tem o potencial de reduzir o consumo de energia em edifícios urbanos em até 50%. Este dado sublinha a eficácia de adotar materiais termoisolantes como uma estratégia fundamental para a sustentabilidade urbana e para a mitigação dos impactos do aquecimento global em ambientes construídos [12].

Para mitigar os efeitos adversos das mudanças climáticas e reduzir o consumo de energia elétrica, têm emergido pesquisas focadas em modelagem e simulações, bem como no desenvolvimento de materiais compósitos que funcionam como isolantes térmicos. Em particular, Sheng *et al.* [13] avaliaram a resiliência térmica de uma instalação de vida assistida durante episódios extremos de calor e frio, assim como durante interrupções no fornecimento de energia elétrica. Utilizando modelagem e análises detalhadas, o estudo examinou os impactos de treze medidas de eficiência energética sobre a resiliência térmica e a capacidade dos sistemas de energia de reserva. Os resultados indicaram que, embora a ventilação natural seja eficaz para reduzir o superaquecimento no verão, as medidas de isolamento térmico podem apresentar resultados variados entre os eventos de calor extremo e frio intenso.

Outro estudo significativo no campo da simulação computacional foi conduzido por Anter *et al.* [14], que exploraram a integração de materiais de mudança de fase (PCM) nas paredes de edifícios para aprimorar o desempenho térmico e reduzir o consumo de energia. Focado no ambiente árido de Aswan, Egito, durante o verão, este estudo analisou o comportamento térmico de longo prazo de paredes que incorporam diferentes tipos e espessuras de PCM. As simulações computacionais ajudaram a avaliar como essas variáveis afetam a temperatura interna das paredes. Os resultados mostraram que o PCM, especialmente o PCM RT-35HC — material de mudança de fase que opera eficientemente em temperaturas próximas à ambiente (RT = *Room Temperature*), muda de estado a 35 °C, possui alta capacidade de armazenamento térmico (HC = *High Capacity*) — é eficaz em diminuir o fluxo de calor interno e em manter a temperatura das paredes internas dentro de níveis ótimos, evidenciando seu potencial como uma solução eficiente para o controle térmico em climas quentes.

No contexto do desenvolvimento de materiais compósitos modernos, Kocyigit *et al.* [15] exploraram a fabricação de um concreto celular inovador que incorpora um material de mudança de fase (PCM) composto por ácido caprílico (C₈H₁₆O₂), um ácido graxo saturado, infundido em pó de basalto residual. Este concreto foi projetado para o armazenamento de energia térmica em edificações e demonstrou capacidade de termorregulação solar, ajudando a manter as temperaturas internas mais estáveis e confortáveis. Embora a adição do PCM tenha resultado em uma redução moderada na resistência mecânica do concreto, o material exibiu alta eficiência em ciclos repetidos de fusão e solidificação. Essas características indicam que o concreto celular desenvolvido por Kocyigit *et al.* representa uma opção viável e sustentável para construções, contribuindo significativamente para a conservação de energia e uma termorregulação mais eficiente em edifícios.

Em um estudo realizado por Kumar *et al.* [5], é feita uma análise comparativa das propriedades e do desempenho de diversos materiais de isolamento utilizados na construção civil. Este estudo sublinha a crucial importância do isolamento para a eficiência energética e para o conforto térmico interno, considerando que o isolante é um determinante chave no controle do ganho e da perda de calor em edifícios. Propõe-se um esquema de otimização que avalia as propriedades térmicas, higroscópicas, acústicas, de reação ao fogo, ambientais e os custos associados a esses materiais, com uma atenção especial às variações necessárias em diferentes zonas climáticas. O estudo também aponta que o uso de materiais de isolamento sustentáveis pode reduzir significativamente o risco de superaquecimento durante os meses de verão e enfatiza a importância de considerar múltiplos critérios na seleção do isolamento mais adequado

Diante da necessidade urgente de reduzir o consumo de energia e promover a sustentabilidade ambiental, a demanda por materiais compósitos ecoeficientes tem crescido significativamente. Este interesse é evidenciado pelo aumento das iniciativas globais que visam desenvolver revestimentos térmicos eficazes, de baixa densidade e economicamente acessíveis, destacando-se como uma prioridade em centros de pesquisa e inovação tecnológica. Estas soluções visam não apenas melhorar o desempenho energético dos edifícios, mas também contribuir para a redução da pegada ecológica da indústria da construção [16].

Entre as várias alternativas exploradas, destaca-se o potencial dos compósitos poliméricos expandidos que incorporam resíduos de couro bovino, como aparas e raspas. Esses resíduos são ricos em sulfato de cromo trivalente (Cr^{3+}), empregado no curtimento, que ao reagir com as fibras de colágeno do couro, não só melhora a resistência e a estabilidade do material, mas também realça sua estética após o tingimento. Além disso, o sulfato de cromo torna o couro mais resistente à decomposição bacteriana e aumenta sua durabilidade, características que são altamente valorizadas pela indústria de curtimento. A possibilidade de reaproveitamento desses resíduos para uso em materiais de construção inovadores destaca-se como uma estratégia sustentável e economicamente viável para lidar com resíduos e promover a ecoeficiência na indústria da construção [17].

No entanto, é crucial ressaltar os riscos associados ao manuseio e descarte inadequados de resíduos contendo cromo. Sob certas condições ambientais, o cromo trivalente (Cr^{3+}), que é a forma mais estável, pode ser oxidado a cromo hexavalente (Cr^{6+}). O Cr^{6+} não é estável em sua forma isolada; ele existe predominantemente na forma de cromatos $[\text{CrO}_4]^{2-}$ em meio básico ou dicromatos $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$ em meio ácido. Essa oxidação ocorre especialmente sob exposição prolongada à luz solar ou na presença de agentes oxidantes, como óxidos de

manganês. O Cr^{6+} , presente na forma de cromatos, é carcinogênico e extremamente prejudicial ao meio ambiente. Essa transformação pode contaminar solos e corpos d'água, evidenciando a necessidade de práticas rigorosas de gestão ambiental e de tecnologias avançadas de tratamento para prevenir a poluição e garantir a sustentabilidade no uso desses materiais [18].

Matrizes poliméricas representam uma plataforma ideal para incorporação de resíduos de couro, devido à sua habilidade de encapsular esses materiais. Esta encapsulação não só previne a oxidação do cromo trivalente (Cr^{3+}) em cromo hexavalente (Cr^{6+}) — um processo que poderia liberar compostos carcinogênicos — mas também reforça as propriedades mecânicas dos compósitos, garantindo a segurança ambiental do material [19]. Adicionalmente, a inclusão de um agente expensor confere porosidade ao compósito, criando células de ar que diminuem sua condutividade térmica. Isso torna o material ideal para isolamento térmico [20]. A mesma porosidade facilita também a absorção de som, ampliando as aplicações do compósito para isolamento acústico [21]. Tal característica é extremamente benéfica em ambientes que necessitam de controle de ruído, como edifícios residenciais e industriais.

Na busca por alternativas sustentáveis, o estudo conduzido por Ulfat *et al.* [22], adotou uma abordagem inovadora ao reciclar resíduos da indústria de curtimento de couro, especificamente a poeira de polimento. Esses resíduos foram reprocessados em compósitos de isolamento térmico usando poliestireno. A pesquisa teve um duplo propósito: mitigar a poluição do ar derivada desses resíduos e criar um material compósito eficiente. A fusão da poeira de polimento com poliestireno e um agente expensor produziu um compósito poroso que exibe baixa condutividade térmica, elevada resistência à compressão e boa estabilidade térmica. Os resultados promissores sugerem que esses compósitos expandidos são adequados para uso como isolantes térmicos em construção civil, oferecendo uma solução ecológica que favorece a economia circular e reduz a poluição atmosférica.

Em estudos anteriores conduzidos por nosso grupo de pesquisa, Garcia *et al.* [23] desenvolveram uma técnica inovadora para reciclar resíduos de couro, utilizando-os como material de enchimento em espumas de borracha natural. O processo envolveu variar a quantidade de resíduos de couro incorporados nas espumas, que foram então examinadas através de testes morfológicos e mecânicos. Observamos que um aumento na proporção de resíduos de couro levou à formação de células menores e mais uniformes nas espumas, bem como a um aumento significativo em sua rigidez. Esses resultados demonstram a contribuição do nosso grupo para a área, apresentando uma estratégia eficaz e ecologicamente correta para a reutilização de resíduos de couro e indicando potencial para a produção de novos materiais sustentáveis e "*eco-friendly*".

No âmbito da inovação sustentável, os compósitos expandidos feitos de borracha de estireno butadieno (SBR) surgiram como uma opção promissora. Eles se destacam devido às suas propriedades térmicas superiores, baixo custo relativo em comparação com outras borrachas sintéticas, e a capacidade de integrar resíduos industriais, como resíduos de couro. Essa combinação não apenas promove a sustentabilidade ambiental, mas também implica um uso eficiente de subprodutos industriais. Importante destacar, esses compósitos também oferecem potencial como materiais acústicos, ampliando ainda mais suas aplicações práticas.

A absorção sonora dos materiais é crucial para aumentar o conforto acústico em ambientes residenciais, especialmente em áreas urbanas onde o ruído externo é uma preocupação constante. A utilização de compósitos expandidos de borracha de estireno butadieno (SBR) enriquecidos com resíduo industrial de couro não só oferece isolamento térmico eficaz, mas também ajuda a diminuir o ruído indesejado. Isso resulta em ambientes mais tranquilos e confortáveis para os moradores, particularmente em habitações populares. Além disso, essas características fazem dos compósitos expandidos uma solução versátil, multifuncional e sustentável, que atende a desafios globais e específicos na construção civil.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. *Revestimento Térmico para Habitações Populares*

O desenvolvimento de materiais isolantes térmicos tem sido um elemento crucial para a expansão humana, permitindo a ocupação e estabelecimento de comunidades em regiões com condições climáticas extremas que antes eram consideradas inabitáveis. Desde o início do século XX, a invenção e o aprimoramento de isolantes, como a fibra de vidro e o poliestireno expandido, possibilitaram a construção de habitações em regiões árticas e subárticas. Esses materiais ajudaram a manter o calor interno das casas, reduzindo a necessidade de aquecimento constante e tornando a vida nesses locais mais viável [24, 25].

A inovação contínua em isolantes térmicos introduziu materiais ainda mais eficientes, como o aerogel na década de 1960, com uma das menores condutividades térmicas de qualquer sólido. O aerogel se tornou crucial para aplicações de isolamento tanto em ambientes extremamente frios quanto no espaço, facilitando não apenas a construção eficiente na Terra, mas também avançando a exploração espacial [26]. Em ambientes desérticos, onde as temperaturas podem alcançar extremos opostos de calor e frio, os avanços nos isolantes térmicos permitiram a construção de habitações que mantêm condições internas toleráveis apesar das severas variações de temperatura entre o dia e a noite. Materiais como o poliuretano e EPS foram fundamentais para adaptar edifícios a essas condições, reduzindo drasticamente a carga de energia para refrigeração durante o dia e aquecimento durante a noite [27].

Essas evoluções refletem não apenas inovações técnicas, mas também uma resposta às necessidades humanas de adaptar e moldar ambientes para maior conforto e sustentabilidade. A história dos materiais isolantes é, portanto, uma parte integral da história da arquitetura moderna e da engenharia civil, demonstrando como a tecnologia pode superar os desafios impostos por ambientes naturais extremos e melhorar significativamente a qualidade de vida das pessoas [28, 29].

Historicamente, uma variedade de materiais tradicionais tem sido empregada como isolantes térmicos em habitações populares. Entre os mais comuns estão a fibra de vidro, a lã de rocha, o poliestireno expandido (EPS) [30], o poliuretano (PU) [31] e o aglomerado de cortiça [32]. Esses materiais apresentam condutividades térmicas variadas; a fibra de vidro, por exemplo, possui uma condutividade térmica de aproximadamente $0,032\text{-}0,044 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e uma densidade média de $0,012\text{-}0,020 \text{ g cm}^{-3}$ [33], enquanto o EPS apresenta uma condutividade térmica entre $0,032$ e $0,038 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e uma densidade que varia de $0,015$ a $0,030 \text{ g cm}^{-3}$ [34].

Estes valores servem como referência para avaliar a eficácia dos novos compósitos SBR/Couro, que se destacam por integrar sustentabilidade e eficiência energética. Eles desafiam os padrões tradicionais de isolamento térmico com uma abordagem inovadora que combina resíduo de couro a uma matriz de borracha SBR.

Na continuidade dessa busca por inovação e sustentabilidade, a condutibilidade térmica de compósitos feitos de resíduos tem sido extensivamente estudada nas últimas décadas. Essas pesquisas refletem uma tendência crescente em direção à reutilização de resíduos, onde alguns estudos já apresentam resultados promissores, enquanto outros são pioneiros no campo. A Tabela 1 compila dados de várias pesquisas, destacando as condutividades térmicas de diferentes compósitos que incorporam resíduos, ilustrando o potencial desses materiais em aplicações de construção civil, e reforça o compromisso com a melhoria contínua dos padrões de isolamento térmico.

Tabela 1. Condutibilidade térmica de compósitos de resíduos em aplicações de construção civil

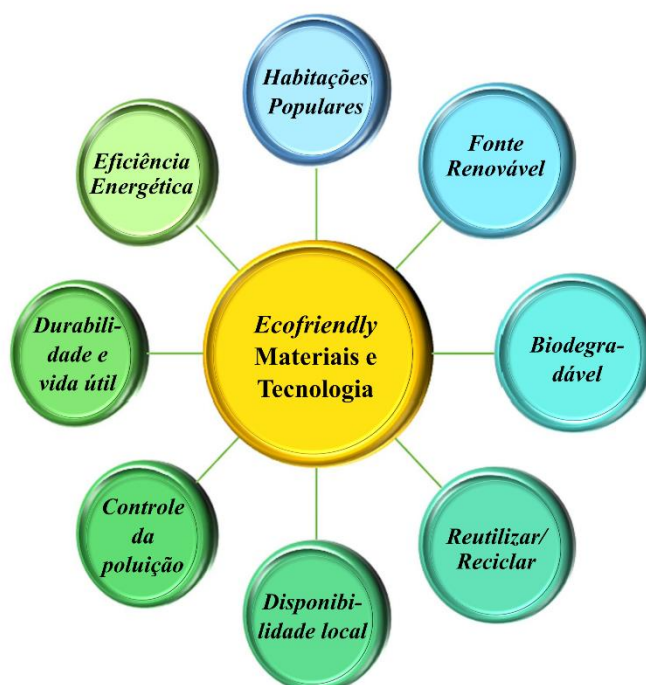
Autores	Materiais	Condutividade térmica ($Wm^{-1} K^{-1}$)	Referência
Liuzzi <i>et al.</i>	Palha/Tijolo	0,038 - 0,320	[35]
Mahieu <i>et al.</i>	Casca de girassol/Cânhamo de linho triturado	0,066 - 0,077	[36]
Walker e Pavia	Cânhamo/Concreto	0,060 - 0,542	[37]
San-Antonio-González <i>et al.</i>	Poliestireno expandido/Gesso	0,078 - 0,129	[38]
Sutcu <i>et al.</i>	Azeitona/Tijolo	0,084 - 0,760	[39]
Guna <i>et al.</i>	Fibra de coco verde/Bagaço – Cola de poliuretano	0,140 - 0,170	[40]
Ali <i>et al.</i>	Bagaço/Curauá/Juta – Resina de poliuretano	0,141 - 0,157	[41]
Guna <i>et al.</i>	Fibra de coco/Lã/Gesso	0,170 - 0,305	[42]
Pedreño-Rojas <i>et al.</i>	Resíduo de madeira/Gesso	0,200 - 0,500	[43]
Liuzzi e Stefanizzi	Palha/Concreto	0,226 - 1,350	[44]
Pinto e Carvalho	Gesso/Fibra de sisal	0,750 - 0,910	[45]

Fonte: Autoria própria.

O presente estudo busca corroborar com essa tendência, mostrando que a produção de espumas de borracha estireno-butadieno (SBR) com a incorporação de resíduo de couro micronizado como carga pode apresentar resultados promissores em diversas propriedades avaliadas. Os compósitos SBR/Couro têm potencial para se destacar como opções viáveis e ecológicas para o isolamento térmico em construções sustentáveis. Eles podem proporcionar

um desempenho térmico comparável ao de materiais convencionais, enquanto oferecem vantagens adicionais ligadas à sustentabilidade ambiental. Essa combinação de eficiência térmica, durabilidade e responsabilidade ecológica pode fazer dos compósitos SBR/Couro uma escolha ideal para revestimento térmico em habitações populares. Além de melhorar o conforto dos ocupantes, esses materiais podem desempenhar um papel crucial na promoção de comunidades mais sustentáveis e resilientes. A Figura 1 ilustra os benefícios do uso de resíduos na produção desses materiais *ecofriendly*, enfatizando seu impacto positivo no ambiente e na sociedade.

Figura 1. Benefícios do uso de resíduos para produção de materiais ecofriendly.



Fonte: adaptado de Sangmesh, 2023 [29]

Por fim, é essencial enfatizar que a escolha de focar a tese em habitações populares, em vez de outros tipos de construção, está fundamentada na necessidade de enfrentar os desafios particulares de conforto térmico e eficiência energética em comunidades de baixa renda. Essas áreas são frequentemente marcadas por construções com isolamento inadequado, resultando em altos custos de energia e condições de vida desconfortáveis que afetam diretamente o bem-estar e a saúde dos moradores. Além disso, o foco em habitações populares responde diretamente à urgência de promover práticas sustentáveis e acessíveis na construção, essenciais para mitigar os impactos das mudanças climáticas em comunidades vulneráveis.

O uso de compósitos de borracha estireno-butadieno (SBR) com resíduo de couro se alinha com o objetivo de desenvolver soluções de isolamento térmico que não só são eficazes, mas também economicamente viáveis para habitações de baixo custo. Essa abordagem sustenta o conceito de economia circular, maximizando o uso de materiais reciclados e reduzindo o desperdício. Implementar tais tecnologias em habitações populares pode proporcionar uma redução significativa no consumo de energia, diminuindo os custos de aquecimento e refrigeração e, conseqüentemente, melhorando a qualidade de vida dessas comunidades. Assim, a pesquisa poderá contribuir para a construção de futuros conjuntos habitacionais mais sustentáveis e resilientes, onde a eficiência energética e o conforto ambiental sejam acessíveis a todos, reforçando o papel da inovação tecnológica no avanço social e na sustentabilidade urbana.

Diante dos desafios identificados no uso de materiais isolantes em habitações populares, torna-se crucial explorar os avanços mais recentes no campo de materiais de isolamento térmico. Estes avanços não estão apenas aprimorando as propriedades térmicas dos materiais, mas também abordando as necessidades de sustentabilidade ambiental e econômica em projetos de construção. No próximo item, serão discutidos os desenvolvimentos inovadores que representam os esforços contínuos da indústria e da academia para criar soluções mais eficazes e ecologicamente corretas.

2.2 Avanços em Materiais de Isolamento Térmico para Construção Sustentável

No Brasil, a norma ABNT BR 15220/2016 [46] sobre o Desempenho Térmico de Edificações recomenda o uso de materiais tradicionais para isolamento térmico na construção civil, incluindo mantas e lãs de rocha ou vidro. Esta norma define a eficiência térmica de um isolante pela sua "condutividade térmica", medida em laboratório e representada pela letra grega λ (lambda) ou pelo fator k. É importante notar que a condutividade térmica dos isolantes pode variar em função da temperatura a que são expostos e da sua densidade. A norma também fornece uma tabela de valores de λ para diversos materiais, validados experimentalmente, que serve de referência essencial na seleção do material isolante mais adequado.

Nos EUA, as estratégias de isolamento térmico em edificações são rigorosamente orientadas por normas e códigos estabelecidos, que promovem a eficiência energética e a sustentabilidade ambiental. Entre as normas mais influentes estão a ASHRAE Standard 90.1 [47] e o International Energy Conservation Code (IECC) [48]. O ASHRAE Standard 90.1 estabelece critérios detalhados para a performance térmica, incluindo métodos para calcular a energia embutida e a vida útil dos materiais isolantes. O IECC é atualizado bianualmente e

continua a refinar suas exigências para melhorar a conservação de energia em novas construções e renovações. Essas normas não apenas destacam os benefícios energéticos e ambientais, mas também definem práticas padrão para o uso de materiais isolantes, assegurando a adoção de soluções eficientes e responsáveis [49].

Os materiais de isolamento térmico desempenham um papel crucial na eficiência energética das edificações. Diversos materiais, especialmente aqueles classificados como "renováveis", "recicláveis" ou "*eco-friendly*", oferecem vantagens significativas em relação aos tradicionais. Esses benefícios incluem menor impacto ambiental e redução no consumo de recursos naturais, tornando-os opções promissoras para a construção civil. Tais materiais não só ajudam a preservar o meio ambiente, mas também contribuem para a sustentabilidade a longo prazo das infraestruturas urbanas [50, 51].

Visando minimizar o impacto ambiental e melhorar a qualidade de vida das pessoas, o uso de materiais que funcionam como revestimentos termoisolantes nas edificações civis apresenta-se como uma solução real e viável. Estes materiais podem ser instalados rapidamente e de forma econômica e sustentável, tanto em construções existentes quanto em novos empreendimentos que necessitem de isolamento térmico. À medida que o isolamento mantém as temperaturas internas dos edifícios mais estáveis, o consumo energético e a demanda de recursos para sistemas de aquecimento ou refrigeração são significativamente reduzidos. Isso contribui para o equilíbrio do balanço térmico urbano [49, 52]. Adicionalmente, as propriedades termoacústicas desses materiais, frequentemente descritos como "alternativos", "recicláveis", "sustentáveis" ou "verdes", reforçam seu apelo [53, 54].

A pesquisa em materiais inovadores para isolamento térmico continua a expandir, com diversos estudos focando na modificação da condutividade térmica do concreto. Tradicionalmente, este material possui uma condutividade aproximada de $0,600 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [55]. No entanto, pesquisas recentes têm demonstrado potenciais reduções significativas nesta propriedade. Por exemplo, o trabalho de Islam, M. M. U. *et al.* [56] desenvolveu um concreto leve e sustentável usando partículas de borracha. Eles constataram que partículas de 8 a 15 mm reduzem a condutividade térmica para $0,490 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$, enquanto partículas de 15 a 25 mm resultaram em uma condutividade de $0,610 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$. A inclusão de fibras de aço diminuiu ainda mais essa propriedade para $0,380 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Em uma abordagem paralela, Martina Záleská *et al.* [57] exploraram o uso de concreto ecológico, substituindo agregados naturais por agregado fino de borracha. Este método alcançou uma condutividade térmica de $0,534 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$, evidenciando melhor isolamento térmico em comparação com as formulações tradicionais. Esses estudos ilustram como

inovações em composições de concreto podem contribuir para soluções de construção mais eficientes e ambientalmente sustentáveis.

A busca por materiais isolantes eficientes continua a ser uma área de intenso estudo na construção civil, envolvendo uma variedade de materiais com distintas propriedades térmicas. Os materiais convencionais como placas de construção ($0,170 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$), compensado ($\text{Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$), e telhas de cimento, juntamente com fibra de vidro e telhado de asfalto, apresentam condutividades térmicas variando de $0,170$ a $0,800 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [58, 59, 60]. Em contraste, tecnologias mais avançadas como os painéis de isolamento a vácuo oferecem valores extremamente baixos de condutividade térmica, cerca de $0,005 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$, enquanto madeira laminada e painéis de mudança de fase comercial registram $0,140 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e $0,160 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$, respectivamente. Estes sistemas de vedação inovadores foram profundamente analisados em estudos conduzidos por Arkar, Domjan e Medved [61].

Além disso, Liu *et al.* [62] exploraram o uso de fibras naturais como abacá e bambu, combinadas com resina epóxi, para isolamento térmico. Seus resultados mostraram condutividades térmicas de $0,315 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ para abacá e $0,245 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ para bambu, destacando o potencial desses materiais naturais em aplicações de construção sustentável.

No setor da construção civil, os polímeros espumados têm sido amplamente empregados como soluções eficazes para isolamento térmico e acústico [49]. Esses materiais incluem opções convencionais como lã de rocha [63, 64], lã de vidro [65], poliestireno [66], espuma fenólica [67], poliuretano [68], poliisocianurato [69], celulose [70], cortiça [71], fibras de madeira [21], agregado leve de argila expandida (LECA) [72], vermiculita expandida [73].

Adicionalmente, materiais alternativos estão ganhando popularidade devido às suas propriedades sustentáveis e *eco-friendly*. Estes incluem cânhamo (produzido a partir de *Cannabis sativa*) [74, 75], quenafe (obtido de *Hibiscus cannabinus*) [76], linho (derivado de *Linum usitatissimum*) [77], lã de ovelha [6, 78], fibra de coco [79], borracha reciclada [80], fibra de juta [81] e painéis à base de papelão [82].

Materiais avançados como o aerogel, conhecido por sua estrutura de poros ultrafinos (2 a 50 nm) e alta porosidade aberta, oferecem isolamento térmico superior [83]. Este material inovador é utilizado não apenas em construções, mas também em aplicações especializadas como revestimentos para *stents* farmacológicos [84], dispositivos de blindagem [85], sensores de deformação [86], destacando a versatilidade e o potencial dos polímeros espumados no avanço tecnológico.

Após explorar uma série de materiais isolantes e avançados, é importante destacar a borracha de estireno-butadieno (SBR), um elastômero que se distingue por suas propriedades

multifacetadas. Caracterizada por sua resistência superior, durabilidade e excelente capacidade de deformação por compressão, a SBR é também reconhecida por sua resistência a trincas, ao desgaste e por suas propriedades avançadas de envelhecimento e isolamento térmico. Essas características fazem dela uma escolha prevalente em diversas indústrias críticas. Amplamente empregada em setores que demandam materiais robustos, o SBR é utilizado desde a indústria automotiva até a aeroespacial, incluindo aplicações militares e na engenharia de defesa nacional. Além disso, suas aplicações se estendem ao setor de saúde, onde é utilizado em equipamentos médicos e cuidados de saúde diretos, demonstrando sua versatilidade e importância estratégica em contextos de alta exigência [87, 88, 89, 90].

A exploração contínua das propriedades versáteis da borracha de estireno-butadieno (SBR) inclui pesquisas voltadas para a otimização e ampliação de suas aplicações. Estudos recentes como o de Ez-Zahraoui, S *et al.* [91], investigaram o uso de subprodutos industriais, como a lama de fosfato — um resíduo comum —, para reforçar as propriedades mecânicas do SBR em compostos de polietileno de alta densidade. Essa integração mostrou melhorias significativas na performance mecânica dos materiais.

Pesquisadores como Bélanger, N.; Macek, H. *et al.* [92], e Balachandrakurup, V.; Gopalakrishnan, J. [93], têm explorado alternativas ecológicas aos componentes tradicionais em compostos de SBR. Estes estudos não apenas melhoram as propriedades térmicas e mecânicas do SBR mas também contribuem significativamente para reduzir o impacto ambiental da produção industrial. Da mesma forma, os esforços de Jiang, C. *et al.* [94] para converter lignina em nano-biocarvão enfatizam a versatilidade do SBR em integrar materiais renováveis que substituem aditivos convencionais como o negro de fumo.

Além de suas aplicações industriais e tecnológicas, o SBR desempenha um papel crucial em setores de alta exigência como a automotiva, aeroespacial e de defesa, onde materiais robustos e duráveis são indispensáveis. O desenvolvimento de compostos de SBR que incorporam nanotecnologias e materiais avançados demonstra a adaptabilidade deste elastômero às necessidades de inovação tecnológica e sustentabilidade ambiental [95, 96, 97, 98].

À medida que a indústria de polímeros, particularmente a de borracha de estireno-butadieno (SBR), busca avanços sustentáveis, a inovação em suas propriedades físicas — mecânicas, térmicas, acústicas e elétricas — torna-se essencial. Recentemente, o foco tem sido na utilização de resíduos industriais e naturais para melhorar essas propriedades e reduzir o impacto ambiental associado à produção de materiais convencionais.

Pesquisadores têm explorado diversos resíduos como cargas potenciais para compostos de borracha. Por exemplo, Santos, R. J. dos *et al.* [99] demonstraram que as cinzas de bagaço de cana, um subproduto da indústria açucareira, podem ser utilizadas como enchimento para aumentar a resistência mecânica e a estabilidade térmica em compostos de borracha natural. Este uso não apenas oferece uma alternativa sustentável, mas também melhora a eficiência dos materiais fabricados.

Além disso, estudos sobre resíduos de couro têm mostrado resultados promissores. Canhada, J. C. S. *et al.* [100] investigaram o uso desses resíduos como substituto parcial da areia em concreto, melhorando tanto a sustentabilidade quanto as propriedades mecânicas do material final. Paralelamente, Santos, R. J. *et al.* [101] avaliaram a integração de resíduos de couro em compostos de borracha, onde foi observada uma melhoria significativa na microestrutura e nas propriedades mecânicas e reológicas.

A incorporação de resíduos de goiaba (*Psidium guajava L.*), estudada por Hiranobe, Carlos T. *et al.* [102], também revela benefícios significativos, especialmente na melhoria das propriedades acústicas e térmicas dos biocompósitos de borracha natural. Estes resíduos não apenas proporcionam uma utilização eficaz de subprodutos alimentares, mas também abrem novas possibilidades para aplicações industriais que exigem materiais com melhor isolamento e menor pegada ambiental.

A integração de resíduos industriais e naturais em materiais poliméricos como o SBR evidencia uma direção promissora para o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis na indústria de polímeros. Ao melhorar as propriedades dos materiais e ao mesmo tempo reduzir o impacto ambiental, esses avanços apoiam uma transição para práticas de produção mais verdes e responsáveis. Com sua capacidade de adaptação e melhoramento, o SBR está se estabelecendo como um material essencial para o futuro de aplicações industriais diversificadas e ambientalmente conscientes.

O resíduo de couro é um dos materiais considerados ambientalmente prejudiciais, principalmente devido à sua baixa biodegradabilidade e às dificuldades associadas à sua reciclagem. Em nível global, a utilização de resíduos de couro é limitada; frequentemente, eles se degradam até se tornarem mercadorias sem valor econômico. Constituídos por materiais que não se decompõem facilmente sob condições normais, a prática mais comum para a eliminação dos resíduos de couro é a incineração, que, embora pareça uma solução imediata, contribui significativamente para a poluição local. Esta queima libera gases tóxicos que não apenas deterioram a qualidade do ar nas regiões vizinhas, mas também contribuem globalmente para a

intensificação do efeito estufa, exacerbando fenômenos climáticos extremos como ondas de calor intensas [101, 103].

Diante dos desafios apresentados pelo descarte de resíduos de couro, explorar métodos alternativos e sustentáveis de processamento e reutilização torna-se crucial. Estes métodos devem não só diminuir os efeitos prejudiciais ao meio ambiente, mas também valorizar esses resíduos como recursos potenciais, transformando-os em materiais úteis para novas aplicações industriais.

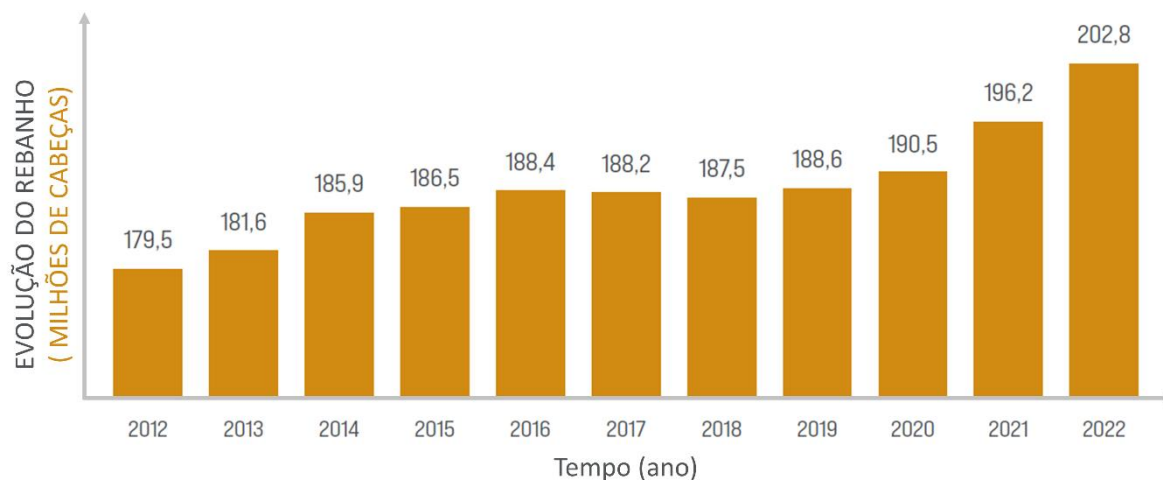
As inovações na formulação de SBR estão adaptando-se para incorporar resíduos de couro de maneiras que promovam tanto a eficiência material quanto a responsabilidade ambiental. Este tópico é crucial para entender como o SBR pode ser otimizado para uso em aplicações que exigem durabilidade e resiliência, ao mesmo tempo em que contribui para práticas de produção mais sustentáveis. A pesquisa e desenvolvimento em compostos de SBR que utilizam resíduos de couro não só melhoram as propriedades físicas e mecânicas dos materiais, mas também oferecem uma solução para o desafio de descarte de resíduos de couro.

A integração de resíduos industriais e naturais em materiais poliméricos como o SBR evidencia uma direção promissora para o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis na indústria de polímeros. Ao melhorar as propriedades dos materiais e ao mesmo tempo reduzir o impacto ambiental, esses avanços apoiam uma transição para práticas de produção mais verdes e responsáveis. Com sua capacidade de adaptação e melhoramento, o SBR está se estabelecendo como um material essencial para o futuro de aplicações industriais diversificadas e ambientalmente conscientes.

2.3 O Papel dos Resíduos de Couro na Sustentabilidade Ambiental e Industrial

Segundo o "BEEF REPORT 2023: Perfil da Pecuária no Brasil" da Associação Brasileira das Indústrias Exportadoras de Carnes (ABIEC) [104], a pecuária de corte brasileira está posicionada para um significativo crescimento futuro. O rebanho bovino do Brasil é projetado para aumentar em 1% até 2032, passando de 179,5 milhões de cabeças em 2012 para 202,8 milhões em 2022, impulsionado por avanços na eficiência e adoção de tecnologia de ponta, dados apresentados na Figura 2. A produção de carne é esperada para alcançar cerca de 12,9 milhões de toneladas equivalente carcaça, com as exportações projetadas para crescer para 3,6 milhões de toneladas, um aumento de 19%. Este crescimento reflete uma demanda global crescente e é apoiado pela intensificação das práticas agrícolas, como evidenciado pelo estudo de Cardoso *et al.* [105], que promove tanto a eficiência produtiva quanto a sustentabilidade ambiental.

Figura 2. Evolução do rebanho bovino do Brasil de 2012 a 2022.

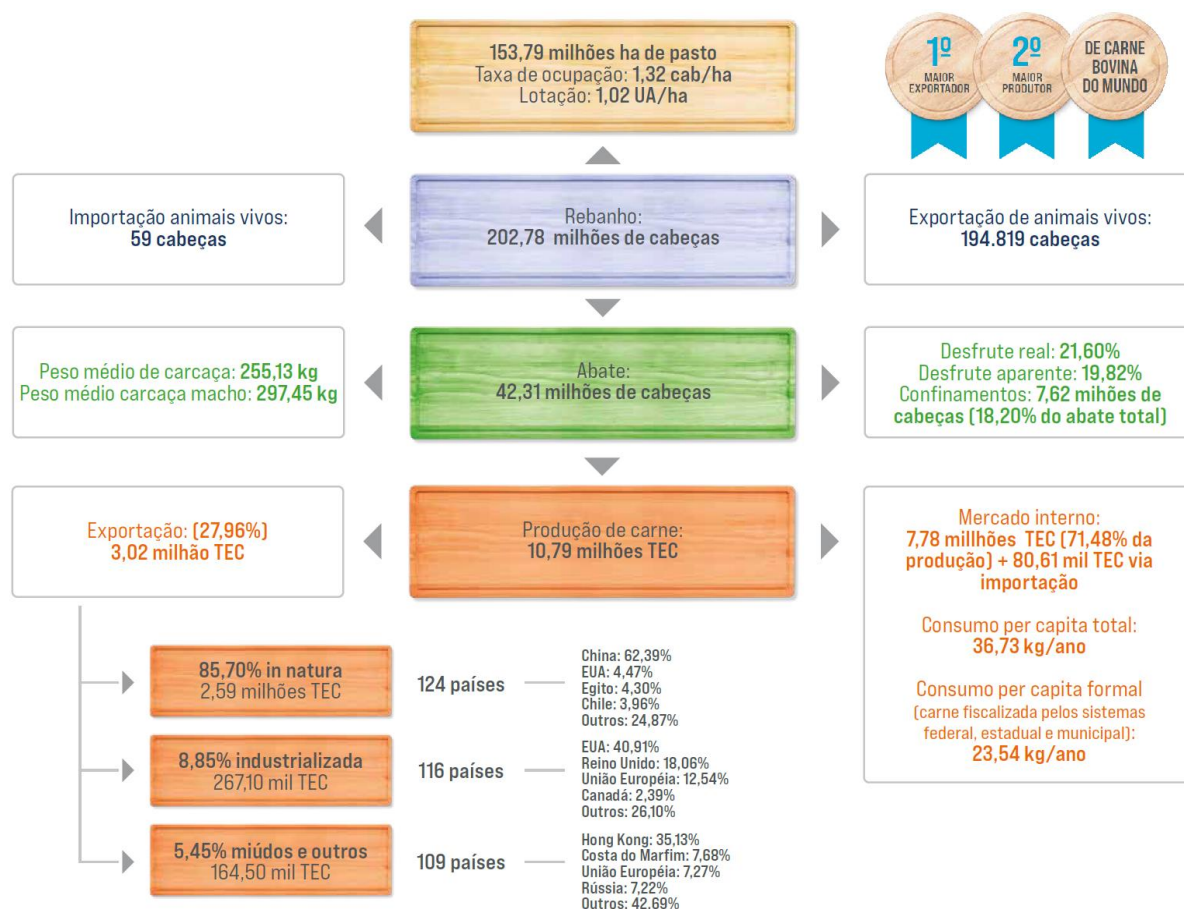


Fonte: Adaptado de "BEEF REPORT 2023: Perfil da Pecuária no Brasil", Associação Brasileira das Indústrias Exportadoras de Carnes (ABIEC), 2023 [104].

De acordo com o mesmo relatório da ABIEC, o Brasil detém 12,18% do rebanho mundial, uma posição de liderança global atrás apenas da Índia, que possui 18,37%. Contribui com 14,34% para a produção mundial de carne bovina, sendo superado apenas pelos EUA com 17,09%. Esses dados notáveis são amplificados pelo estudo de Martin *et al.* [106], que sugere que a diversificação das espécies em fazendas pode aumentar a sustentabilidade e eficácia, reduzindo a pressão sobre recursos naturais e melhorando a biodiversidade. Essas práticas não apenas aumentam a produção, mas também atuam como um catalisador para o faturamento histórico de USD 12,97 bilhões em 2022, um aumento de 40,8% em relação ao ano anterior. Na Figura 3 é apresentado um infográfico do perfil da carne brasileira em 2022.

O setor pecuário brasileiro desempenha um papel crucial na economia, como evidenciado pelo "BEEF REPORT 2023". Em 2022, a carne bovina representou 44,2% das exportações pecuárias, enquanto a bovinocultura de corte compreendeu 9% das exportações do agronegócio brasileiro. A integração dos princípios da economia circular no manejo de resíduos sólidos, conforme discutido por Mancini *et al.* [107], pode transformar significativamente o impacto ambiental do setor. Esta abordagem não apenas promove o uso eficiente de recursos através da reciclagem de subprodutos, mas também enfatiza a necessidade de inovações sustentáveis que atendam às demandas por responsabilidade ambiental e social.

Figura 3. Infográfico do perfil da carne brasileira em 2022



Fonte: Adaptado de "BEEF REPORT 2023: Perfil da Pecuária no Brasil", Associação Brasileira das Indústrias Exportadoras de Carnes (ABIEC), 2023 [104].

No contexto global, a indústria de curtume brasileira é reconhecida por sua inovação e capacidade de escalabilidade. O couro necessita de tratamentos químicos especializados para ser utilizado em aplicações tecnológicas, pois sem esses tratamentos, ele se deterioraria rapidamente, resultando em decomposição e emissão de odores desagradáveis. As pesquisas são voltadas para desenvolver técnicas que retardem essa deterioração natural e aumentem a resistência do material, tanto mecânica quanto química. Esses estudos são fundamentais para estender a vida útil do couro e expandir suas utilidades nas tecnologias emergentes [108].

Os processos de pesquisa têm aprimorado o método de curtimento que fixa os agentes curtentes nas fibras de colágeno do couro. Esse método resulta na estabilização das fibras através de ligações cruzadas, essenciais para a integridade estrutural do material. Isso leva a uma diminuição na capacidade do colágeno de absorver água, fenômeno esse atribuído à conversão dos grupos líofílicos em grupos hidrófobos, devido à interação dos pontos reativos do colágeno com os agentes curtentes. Ademais, a rigidez mecânica das proteínas é aumentada

pela reticulação das suas cadeias polipeptídicas, melhorando a estabilidade hidrotérmica do material [109, 110].

Ao longo dos séculos, diversos agentes curtentes foram utilizados para o tratamento de couro, mas o cromo se destacou entre eles devido às superiores propriedades mecânicas que confere ao produto final. Este metal de transição, que não ocorre livremente na natureza, é primordialmente extraído de minerais como a cromita ($\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$) e a crocoíta. O cromo é encontrado principalmente nas formas trivalente (Cr^{3+}) e hexavalente (Cr^{6+}), sendo a cromita o composto mais abundante de cromo disponível naturalmente [111].

O processo de beneficiamento do couro envolve várias etapas operacionais, culminando no curtimento do couro em uma solução de sulfato básico de Cr^{3+} . Este tratamento produz uma manta de couro conhecida como *wet-blue*, assim chamada devido ao seu característico tom azulado. A manta de couro *wet-blue*, ilustrada na Figura 4, não possui uma forma ou espessura uniformes, o que torna necessário um processo adicional chamado *Crust*. Durante o *Crust*, o material é nivelado em uma máquina rebaixadeira para atingir as dimensões e formas desejadas. No entanto, esse processo de desbaste gera um resíduo sólido conhecido como pó de rebaixadeira.

Figura 4. Couro após o tratamento com solução de sulfato básico de Cr^{3+} produzindo uma manta de couro que recebe o nome de *wet-blue*. Em (a) Manta de couro *wet-blue* esticada; (b) Pilha de couro *wet-blue* no curtume e em (c) Rebaixadeira e serragem (pó de rebaixadeira) resultante da operação de rebaixamento.



Fonte: Adaptado do Guia técnico do setor de curtumes, 2018 [112]

Atualmente, o pó de rebaixadeira representa uma significativa preocupação tanto comercial quanto ambiental. Segundo dados da Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB) [113], aproximadamente 225 kg de pó de rebaixadeira são produzidos por cada tonelada de couro *wet-blue* processado, e cerca de 3% deste volume contém Cr^{3+} . Este resíduo sólido, portanto, deve ser manuseado conforme estabelecido nos Artigos 51 a 55 do Decreto 8468/76 [114], alterado pelo Decreto 15425/80 [115], que especifica a necessidade de uma destinação final adequada.

De acordo com a legislação vigente, o manejo deste resíduo torna-se um problema financeiro considerável para os proprietários de curtumes. A ausência de aplicabilidade prática para o pó de rebaixadeira significa que ele deve ser descartado em instalações apropriadas, o que implica em custos adicionais significativos. Este desafio destaca a necessidade urgente de desenvolver métodos mais eficazes e econômicos de reciclagem ou reutilização para esses materiais, minimizando assim seu impacto ambiental e financeiro.

A destinação inadequada de resíduos de curtume, especificamente o pó de rebaixadeira que contém cromo trivalente (Cr^{3+}), é uma questão ambiental crítica. Fatores como calor, umidade, pH, e agentes oxidantes, além de exposição prolongada, podem converter o Cr^{3+} em cromo hexavalente (Cr^{6+}). Este último, devido à sua baixa biodegradabilidade, não só contamina rios e solos, mas também se acumula em organismos vivos, onde está associado ao desenvolvimento de doenças graves, incluindo câncer [111].

O Cr^{6+} é extremamente perigoso ao contato com a pele devido à sua forte capacidade de penetração cutânea, sendo classificado como mutagênico e carcinogênico. Segundo a *Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act* (CERCLA, 2013) [116, 117], ele é a décima sétima substância mais tóxica. Além disso, a ABNT/NBR-10.004 [118] classifica o pó de rebaixadeira como resíduo de classe I, indicativo de materiais com características perigosas como inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade.

Dado o significativo risco que representa, há uma crescente pressão para desenvolver práticas de manejo mais seguras e sustentáveis. Grupos de pesquisa estão, portanto, investigando alternativas para minimizar os impactos ambientais, promovendo técnicas que evitam a formação de Cr^{6+} e melhorando as práticas de descarte e estocagem [119].

A formação de Cr^{6+} a partir de Cr^{3+} nos resíduos de couro é um processo complexo, influenciado por múltiplos fatores ambientais. Teorias atuais sugerem que a oxidação do Cr^{3+} pela presença de oxigênio leva à formação de cromatos, com a alta temperatura e umidade agindo como facilitadores dessa transformação. A reação pode ser catalisada quando o oxigênio reage com ligações duplas em compostos orgânicos presentes no resíduo. Este entendimento sublinha a necessidade de controle rigoroso das condições de armazenamento dos resíduos para prevenir danos ecológicos e à saúde [120, 121, 122, 123, 124].

Os resíduos de couro, decorrentes do processo de curtimento, são caracterizados por sua estrutura fibrosa, adequada para reforçar compósitos termoplásticos. Esses materiais podem ser incorporados em polímeros como polietileno (PE), polipropileno (PP), cloreto de polivinila (PVC) e poliestireno (PS) através de técnicas de polimerização *in situ* [125]. O uso de agentes

de acoplamento, como apresentado por Parisi *et al.* [126], melhora a compatibilidade e as propriedades mecânicas desses compósitos, resultando em aumentos significativos na resistência à tração, alongamento e estabilidade térmica, particularmente quando as fibras de couro são otimizadas em concentração e tratadas para maximizar a adesão à matriz polimérica.

Adicionalmente, a adição de resíduos de couro em biopolímeros, como o ácido polilático (PLA), tem se mostrado uma estratégia sustentável que não apenas reduz custos, mas também potencializa as propriedades mecânicas sem comprometer a biodegradabilidade. Ambone *et al.* [127] desenvolveram compostos de PLA reforçados com fibras de couro, que demonstraram melhorias notáveis no módulo de elasticidade, tornando os resíduos de couro componentes valiosos para o desenvolvimento de novos materiais ecologicamente responsáveis e funcionalmente avançados.

Dando continuidade à discussão sobre o aproveitamento de resíduos de couro, sua aplicação na indústria da borracha natural (BN) é estratégica para aprimorar propriedades fundamentais como durabilidade, adesão, resistência ao rasgo e à abrasão. A integração de fibras de couro curtido ao cromo em BN gera compósitos que exibem notáveis melhorias não apenas em termos mecânicos e de flexibilidade, mas também em estabilidade térmica e biodegradabilidade.

Santos *et al.* [101] demonstram que esses resíduos aumentam significativamente a resistência à tração e a dureza dos compósitos, com excelente reprodutibilidade e uniformidade na distribuição das fibras de couro como cargas efetivas. Essa uniformidade é crucial para a manutenção da qualidade e da consistência das propriedades físicas dos materiais produzidos, tornando-os adequados para a fabricação de produtos como calçados e bolsas. Adicionalmente, Ravichandran e Natchimuthu [128] relatam que estas fibras promovem a incorporação de uma maior quantidade de borracha reciclada no látex virgem, fortalecendo o material vulcanizado e mitigando o inchaço em ambientes orgânicos e aquosos.

Compostos de borracha de acrilonitrila butadieno (NBR) com raspa de couro tratada e neutralizada, como os desenvolvidos por El-Sabbagh e Mohamed [129], têm demonstrado um fortalecimento nas propriedades mecânicas, incluindo resistência à tração e módulo de Young, apesar de uma redução no alongamento à ruptura. De maneira similar, Ferreira *et al.* documentaram que misturas de borracha de estireno-butadieno (SBR) e NBR com fibras curtas de couro aumentaram a resistência ao rasgo em 15%, tornando-os ideais para componentes de calçados, como solas.

O elastômero EPDM, quando combinado com partículas de couro de grandes dimensões, preserva a estabilidade térmica do compósito e amplia significativamente a

resistência ao rasgo, antes e após o envelhecimento térmico. Meşe *et al.* [130] atribuem este benefício à natureza fibrosa do couro, que impede o crescimento de fissuras no material.

O estudo conduzido por Shabani *et al.* [131] com fibras de couro foram investigadas como carga para melhorar compostos elastoméricos, incluindo borracha de nitrila butadieno (NBR), borracha de cloropreno (CR), monômero de etileno-propileno-dieno (EPDM), e borracha de isobutileno-isopreno clorada (CIIR). As fibras de couro demonstraram não alterar significativamente a viscosidade inicial, processabilidade ou tempo de cura dos compostos, mas contribuíram para um aumento na densidade de ligação cruzada e na dureza dos materiais. Embora a resistência à tração dos compostos à base de NBR tenha melhorado devido à compatibilidade entre o NBR e as fibras de couro, a aplicação de fibras nos outros tipos de elastômeros reduziu ligeiramente suas propriedades de resistência, indicando uma compatibilidade variável. Além disso, a incorporação de fibras de couro melhorou a resistência dos compostos contra líquidos, mas não teve impacto considerável na resiliência ou na estabilidade térmica dos materiais. Este estudo revela tanto o potencial quanto as limitações das fibras de couro como reforços em elastômeros, destacando áreas para futuras pesquisas para otimizar sua aplicabilidade.

Devido à natureza fibrosa do couro, muitas das pesquisas focaram nas propriedades mecânicas dos compósitos, deixando uma lacuna significativa no estudo de suas capacidades como isolante termoacústico em materiais expandidos. Esta área pouco explorada oferece um campo promissor para investigação, especialmente com o uso de borracha de estireno-butadieno (SBR), uma vez que nenhuma pesquisa anterior abordou especificamente a combinação de SBR com resíduos de couro. Explorar o uso de SBR expandido junto a resíduos de couro pode revelar propriedades inovadoras para isolamento termoacústico, abrindo novas possibilidades para aplicações em construção civil e outras indústrias focadas em eficiência energética e sustentabilidade ambiental.

2.4 Borracha de Estireno-Butadieno (SBR): Uma Jornada de Inovação desde o Campo de Batalha até a Indústria

A história da borracha de estireno-butadieno (SBR) é marcada por avanços significativos que começaram na década de 1920 com o desenvolvimento da polimerização por emulsão. Este processo permitiu a criação de elastômeros com pesos moleculares mais elevados, abrindo novas possibilidades para aplicações industriais e militares. Na Alemanha, a pesquisa intensificada na década de 1930 visava o uso militar do SBR, refletindo a crescente

demanda por materiais sintéticos que pudessem substituir a borracha natural, então amplamente utilizada [132].

Inicialmente, as propriedades do SBR não correspondiam às da borracha natural, limitando seu uso. No entanto, as melhorias tecnológicas subsequentes permitiram que suas propriedades fossem significativamente aprimoradas. Durante a Segunda Guerra Mundial, a escassez de borracha natural impulsionou os Estados Unidos e outros países a aumentarem a produção de SBR. A necessidade de uma alternativa confiável e acessível à borracha natural estabeleceu o SBR como um material crucial tanto durante como após o conflito [133].

O período pós-guerra viu a transição da produção de SBR para fins militares para aplicações civis, incluindo a fabricação de pneus, calçados, e diversos outros produtos de consumo. A flexibilidade e a resistência melhoradas do SBR, combinadas com seu custo relativamente baixo, solidificaram sua posição como um substituto vital para a borracha natural em muitos campos industriais [134].

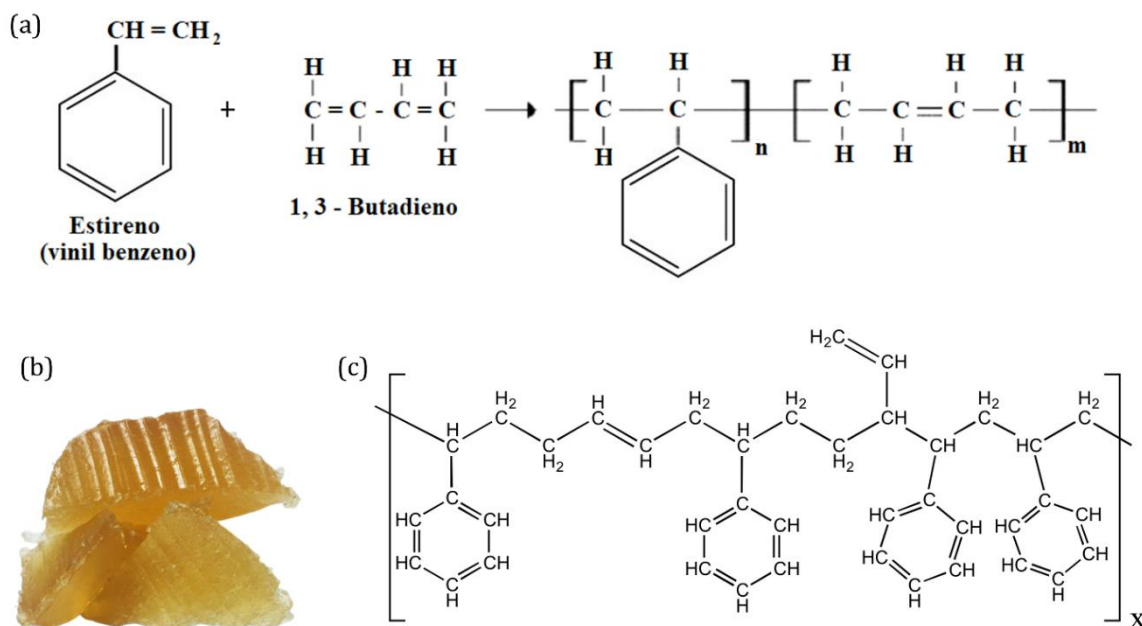
Essa trajetória destaca não apenas a evolução do SBR como um material sintético, mas também como as circunstâncias históricas podem acelerar o desenvolvimento tecnológico e a adoção de novos materiais.

O elastômero SBR, um copolímero de estireno e butadieno, destaca-se no mercado de polímeros devido às suas propriedades multifuncionais. Com uma boa resistência ao envelhecimento e excelente resistência à abrasão, este material é também altamente resistente à água do mar, o que o torna ideal para aplicações marítimas. Além disso, mantém boas propriedades em condições de baixa temperatura, facilitando seu uso em ambientes frios sem comprometer a elasticidade ou durabilidade.

O SBR é notável não apenas por essas características, mas também por seu eficiente isolamento térmico e acústico, qualidades que são essenciais em setores como construção civil e automotivo, onde redução de ruídos e controle de temperaturas são críticos. Estas capacidades de isolamento são devido à sua estrutura celular que pode ser ajustada durante a fabricação para maximizar tanto a absorção sonora quanto a resistência térmica. Essas características são cruciais para a fabricação de uma variedade de produtos, desde peças mecânicas e componentes automotivos até solas de calçados, forros para carpetes e tapetes [135, 136].

Adicionalmente, sua capacidade de ser modificado por adesivos e sua utilização como modificadores de asfalto ampliam seu uso na construção civil e na indústria de pneus, onde a demanda por materiais duráveis e econômicos é constante [137]. A Figura 5 ilustra a complexa estrutura molecular de uma borracha sintética SBR, fundamentando sua adaptabilidade e resistência em diversas aplicações.

Figura 5. Formação da estrutura do elastômero SBR. Em (a) copolímero com os seus dois monômeros: estireno e butadieno, em (b) imagem do registro fotográfico e em (c) outra representação do SBR.



Fonte: Caetano, 2019 [138].

O desempenho do SBR pode ser significativamente melhorado através da integração de uma gama diversificada de aditivos em suas formulações elastoméricas. Aditivos como cargas (negro de fumo e sílica), que proporcionam resistência e durabilidade, e agentes de cura, que estabilizam as ligações químicas sob condições extremas, são fundamentais. Ativadores e aceleradores são adicionados para otimizar o processo de vulcanização, aumentando a eficiência de produção e melhorando as propriedades mecânicas do produto final [139, 140].

Proteções adicionais contra deterioração por envelhecimento, exposição ao ozônio, e raios UV são alcançadas através de estabilizadores UV e antioxidantes. Aditivos específicos como retardantes de chama são essenciais para aplicações que exigem altos padrões de segurança, enquanto os agentes de expansão são utilizados para melhorar a porosidade e isolamento térmico. Esses aditivos não só ampliam as propriedades físicas e químicas do SBR mas também impactam significativamente o custo e a eficácia ambiental da formulação, tornando-o um material ainda mais versátil e economicamente viável para um amplo espectro de aplicações industriais [141].

O processo de vulcanização do SBR transforma a macromolécula da borracha em uma estrutura tridimensional estável através da formação de ligações cruzadas, induzidas por agentes reticulantes, incluindo selênio, telúrio, polissulfetos e peróxidos. Cada um desses agentes oferece diferentes vantagens dependendo da aplicação específica e das propriedades

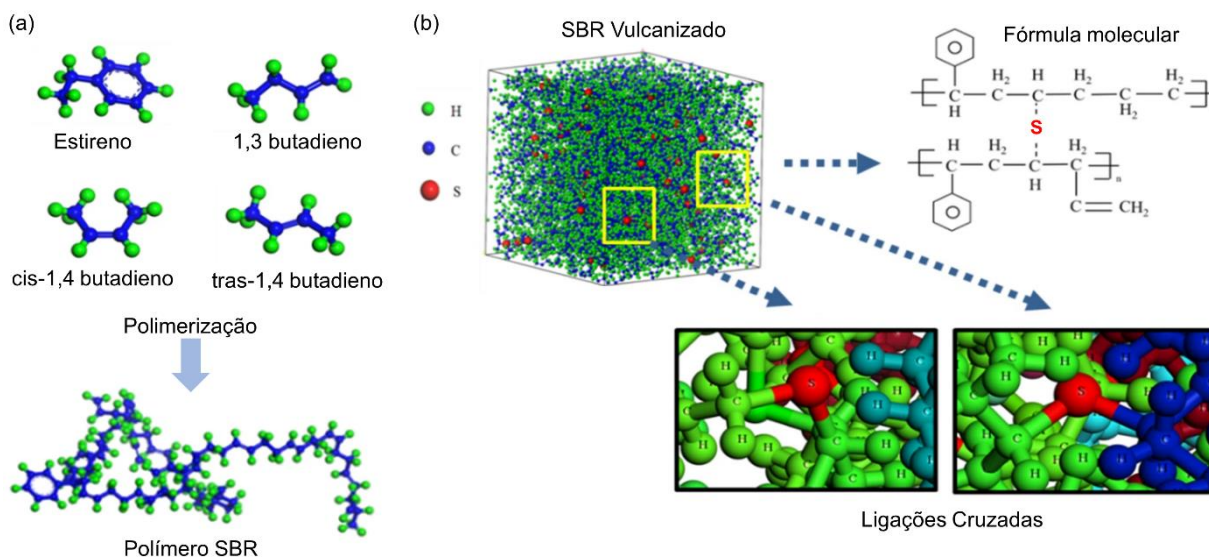
requeridas. No entanto, atualmente, o enxofre é o agente de reticulação mais utilizado, primordialmente devido à sua capacidade de formar ligações cruzadas de maneira eficiente e rápida, na Figura 6 é apresentada a modelagem da vulcanização da borracha de estireno-butadieno em escala atômica. Esta escolha reflete uma busca contínua pela otimização dos tempos de processamento e pelo aprimoramento da durabilidade e elasticidade do material final [142]. Suas principais vantagens são:

- Fácil ajuste no controle do início da vulcanização;
- Alta flexibilidade durante a compostagem;
- Possibilidade de utilização de ar quente;
- Melhores propriedades mecânicas;
- Possibilidade de controlar o tamanho da reticulação;
- Baixo custo.

Este processo de cura é crucial não apenas para conferir ao SBR maior resistência mecânica e elasticidade, mas também para reduzir significativamente sua tendência à deformação permanente sob compressão. Adicionalmente, a vulcanização diminui a sensibilidade do material às variações extremas de temperatura, tanto quente quanto frio, melhorando sua aplicabilidade em ambientes desafiadores. A formação dessas ligações cruzadas é fundamental para assegurar que as propriedades melhoradas pelo uso de cargas e aditivos, discutidas anteriormente, sejam permanentemente fixadas na matriz polimérica, resultando em um elastômero mais robusto e versátil para uma ampla gama de aplicações industriais. A compreensão dessas transformações é essencial para a análise dos parâmetros de cura específicos que seguem [143, 144].

As principais características do processo de cura da borracha SBR são evidenciadas por variáveis como o *scorch time*, ou a resistência à vulcanização prematura, que define o tempo necessário para iniciar a reticulação. Este aspecto é crucial para determinar a qualidade do produto final, influenciando a taxa de formação dos retículos e a extensão da reticulação ao término do processo. Medidas como o torque mínimo (M_L) e o torque máximo (M_H) quantificam a viscosidade e a rigidez da borracha, respectivamente, enquanto o tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) indica o momento em que noventa por cento do torque máximo já foi atingido, um indicador crítico de quando a vulcanização está próxima de sua completude [145, 146].

Figura 6. Modelagem da vulcanização e mecanismo para melhor desempenho tribológico da borracha de estireno-butadieno em escala atômica. Em (a) Polimerização dos monômeros estireno e butadieno para formação do SBR e em (b) Estrutura espacial do SBR vulcanizado com detalhes da ligação cruzada formada com enxofre.



Fonte: modificado de Zhang, T., Huang, H., Li, W. et al., 2020 [144].

Além dos aditivos e agentes vulcanizantes previamente mencionados, as cargas constituem uma subcategoria essencial de aditivos sólidos utilizados em matrizes poliméricas, como o SBR. Incorporadas com o objetivo de reduzir custos e aprimorar propriedades físicas cruciais — tais como densidade do composto, estabilidade dimensional, dureza, viscosidade, resistência ao impacto e resistência à fadiga — estas cargas melhoram as propriedades através de alterações químicas, incluindo ligações químicas entre as cargas e a matriz, ou através do volume físico que ocupam dentro da matriz. Essas interações são vitais não apenas para otimizar as características mecânicas, mas também para fortalecer a integridade estrutural e a performance do produto final [101, 102].

As cargas interagem com a matriz polimérica de SBR de maneiras fundamentalmente importantes: elas podem formar ligações químicas ou simplesmente ocupar espaço físico dentro da matriz, influenciando diretamente a densidade, a estabilidade dimensional, a dureza, a viscosidade, a resistência ao impacto, e a fadiga do material. A eficácia destas interações é significativamente amplificada por agentes de acoplamento, como o silano, que promove uma melhor adesão entre a sílica e o elastômero. Este acoplamento resulta em compostos de SBR com propriedades mecânicas superiores. Adicionalmente, a escolha e a quantidade de carga empregada têm impactos diretos não apenas nas propriedades do material, mas também nos custos de produção e nas características ambientais do produto final, enfatizando a importância de uma formulação cuidadosa e estratégica [147, 148].

Após essas análises sobre o SBR, sua jornada desde a substituição durante restrições de guerra até sua prevalência em aplicações industriais e civis não apenas sublinha a versatilidade do SBR, mas também revela sua capacidade de adaptação frente a desafios tecnológicos e econômicos contemporâneos. As propriedades aprimoradas através de avanços em aditivos, técnicas de vulcanização, e a eficácia dos agentes de acoplamento, destacam o SBR como um componente essencial em diversos setores, atendendo a demandas rigorosas de desempenho e sustentabilidade. Conclui-se, portanto, que o contínuo desenvolvimento e inovação em suas formulações são vitais para maximizar suas aplicações futuras, assegurando que o SBR continue a ser uma escolha preeminente em materiais poliméricos.

Tendo em vista a robustez do SBR e suas capacidades comprovadas em uma gama diversificada de aplicações, explorar sua utilização como espuma termoacústica apresenta uma oportunidade promissora para avançar ainda mais em suas aplicações tecnológicas. A expansão do SBR em formas de espuma pode significativamente ampliar suas propriedades de isolamento térmico e acústico, tornando-o ideal para setores como construção civil, automotivo e industrial, onde o controle eficiente de temperatura e som é crucial.

O desenvolvimento de espumas de SBR expandido, que integram a leveza com a resistência mecânica e a durabilidade do elastômero, pode resultar em materiais com capacidades de isolamento superiores. Estes materiais não só atenderiam às necessidades de eficiência energética, mas também contribuiriam para a construção de ambientes mais silenciosos e confortáveis. Além disso, o potencial de reciclagem e adaptação em diferentes densidades e formatos oferece um caminho versátil para a inovação sustentável.

Portanto, o estudo detalhado e a exploração do SBR como uma espuma termoacústica abrem novas avenidas para superar desafios contemporâneos na engenharia de materiais. Continuar a inovação e pesquisa nesta direção não apenas solidificará a posição do SBR no mercado de polímeros, mas também destacará sua importância em contribuir para soluções de engenharia mais sustentáveis e eficientes. Assim, avançamos com um foco renovado em aproveitar as propriedades únicas do SBR para atender e exceder os rigorosos padrões de performance e sustentabilidade demandados pelos setores modernos.

2.5 Dinâmica de Formação de Espumas Expansivas e suas Aplicações em Isolamento Térmico

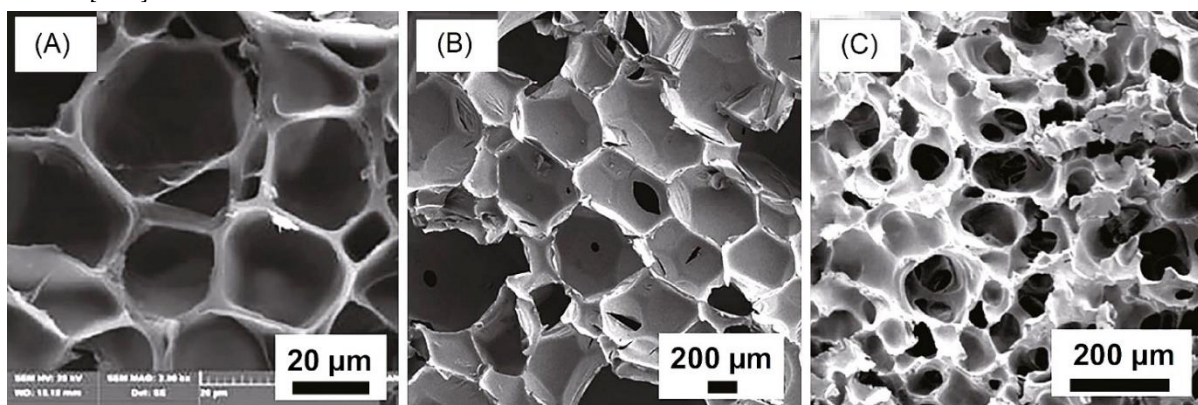
Espumas são materiais bifásicos distintivos, compostos por um componente gasoso disperso de maneira uniforme em uma matriz sólida. Esta matriz pode ser derivada de fontes naturais ou sintetizadas quimicamente. No processo de fabricação química, utiliza-se agentes

expansores que se decompõem para liberar gases. Estes gases formam bolhas que se integram à estrutura sólida, provocando uma expansão volumétrica rápida e marcante, que altera permanentemente a configuração interna do material e impede transições suaves nas suas propriedades físicas [149, 150 151].

A Figura 7 ilustra claramente as diferenças entre as configurações celulares, exibindo exemplos de espumas com células fechadas, parcialmente abertas e completamente abertas. O conceito de célula aqui refere-se ao espaço interno formado dentro da espuma, determinado pelo grau de conexão entre esses espaços. Células fechadas são isoladas entre si, contendo ar ou outro gás, o que as torna eficazes para isolamento térmico. Células parcialmente abertas têm conexões limitadas, enquanto células completamente abertas estão totalmente interconectadas, alterando suas propriedades isolantes. Esta visualização facilita a compreensão das variáveis estruturais entre as configurações celulares e destaca as implicações práticas dessas características para aplicações em construção civil e outras indústrias que requerem materiais com propriedades isolantes específicas. Ao longo desta tese, o termo poro também é usado em um contexto mais amplo para descrever quaisquer espaços vazios dentro dos materiais, complementando a análise das características estruturais das células.

Nas matrizes poliméricas, como na vulcanização de compósitos, essa liberação gasosa é crucial para a criação de porosidade. A estrutura porosa resultante geralmente se categoriza em duas formas: células abertas e células fechadas. Células abertas são poros interligados que se conectam ao ambiente externo, permitindo a troca de gases e contribuindo para propriedades como isolamento acústico e térmico melhorado. Em contraste, células fechadas contêm bolhas de gás completamente isoladas que não permitem comunicação com o exterior, proporcionando uma barreira eficaz contra a transferência de calor e umidade [152].

Figura 7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) apresentado por Wei, Y., Zhou, H., Deng, H. et al. de (A) uma espuma de células fechadas [149], (B) espuma de células parcialmente abertas [150] e (C) espuma de células abertas [151].



Fonte: H. Zhang et al., 2018 [149], T. Kuang, et al., 2016 [150] e J. Ma, M. Zhan e K. Wang, 2015[151]

Durante o processo de formação de espuma, a dinâmica de expansão celular é impulsionada pela pressão dos gases liberados pela decomposição dos agentes expansores. A nucleação, que é a etapa inicial deste processo, ocorre quando as moléculas do agente expensor se decompõem sob altas temperaturas, liberando gases que começam a formar pequenos núcleos de poros dentro da matriz polimérica [153].

Este fenômeno de nucleação é governado por princípios termodinâmicos. A formação inicial de um poro é um evento que supera uma barreira energética específica, conhecida como energia de ativação de nucleação. A estabilização de um núcleo ocorre quando o raio do poro atinge um valor crítico, definido pela Equação 1, de Gibbs-Thomson [154]:

$$r_c = \frac{2\gamma}{\Delta P} \quad (1)$$

Onde:

r_c : raio crítico (m);

γ : é a tensão superficial da interface gás-sólido (N m^{-1});

ΔP : diferença de pressão entre o interior e o exterior do poro (N m^{-2}).

Se o raio do poro formado é menor que o raio crítico, a tensão superficial prevalece e o poro tende a colapsar, resultando na dispersão do gás de volta à matriz. No entanto, se o raio atinge ou ultrapassa o valor crítico, a pressão interna do gás favorece o crescimento espontâneo do poro, facilitando a expansão da espuma. Este comportamento é detalhado na Figura 8, que ilustra a curva característica do raio do poro em relação à energia livre de Gibbs [154].

O crescimento do poro pode também ser descrito pela lei de difusão de gases, em que o gás migra de regiões de alta pressão para regiões de menor pressão, aumentando o volume do poro conforme mostrado na Equação (2):

$$\text{Taxa de crescimento do poro} \propto \frac{\Delta P \cdot r}{\mu} \quad (2)$$

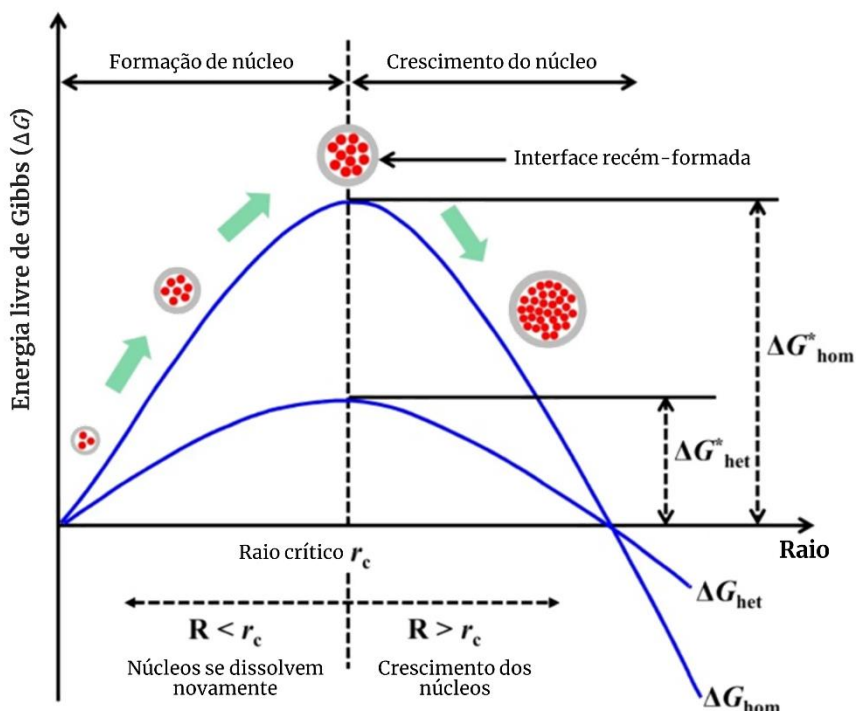
Onde:

r : raio do poro (m);

μ : viscosidade da matriz (Pa s)

ΔP : diferença de pressão entre o interior e o exterior do poro (N m^{-2}).

Figura 8. Nucleação e crescimento de bolhas em função da energia livre



Fonte: adaptado de Mengyao Dong, 2023 [154]

Na fabricação de materiais poliméricos, tais como espumas e borrachas, a complexidade do processo de vulcanização e a formação de poros reflete a delicada interação entre diversos componentes da matriz. Agentes de vulcanização como o enxofre promovem a formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, aumentando a rigidez e a viscosidade da matriz, o que beneficia a durabilidade e resistência mecânica do material, mas pode restringir a expansão necessária para a criação efetiva de poros [155].

Paralelamente, a incorporação de cargas e resíduos na matriz polimérica pode desempenhar papéis duplos e contraditórios neste contexto. Por um lado, esses aditivos podem atuar como facilitadores da expansão dos poros. Sendo já dispersos na matriz, eles exercem uma pressão interna que pode potencialmente facilitar a nucleação e o crescimento dos poros ao oferecerem núcleos heterogêneos para a formação de bolhas de gás durante a espumação. Este efeito é particularmente benéfico em processos onde a flexibilidade da matriz é suficiente para acomodar a expansão adicional induzida pela presença dessas partículas.

A energia livre de Gibbs necessária para formar um núcleo crítico sob condições heterogêneas é tipicamente menor do que em condições homogêneas, devido à presença de sites de nucleação pré-existentes que reduzem a barreira energética para a formação de poros, conforme ilustrado na Figura 8.

Por outro lado, cargas e resíduos também podem aumentar a rigidez da matriz por meio da formação de novas ligações cruzadas ou secundárias entre as cadeias poliméricas e as partículas incorporadas. No caso de fibras e certos tipos de resíduos, eles podem induzir tensões que contrariam a expansão, funcionando como pontos de ancoragem que restringem a mobilidade das cadeias poliméricas e conseqüentemente a formação de poros. Este fenômeno é crítico, pois a presença de tensões internas adversas pode alterar significativamente tanto as propriedades mecânicas quanto as capacidades de expansão das espumas, conforme evidenciado por diversas investigações [152, 153, 154, 155].

O principal desafio na formulação de espumas e borrachas poliméricas reside em equilibrar influências opostas para otimizar as propriedades mecânicas e funcionais dos materiais. A seleção cuidadosa dos tipos e quantidades de cargas e resíduos, juntamente com os agentes de vulcanização e condições de processamento apropriadas, é fundamental para alcançar a sinergia desejada entre durabilidade e capacidade isolante. Esta abordagem garante que o material final cumpra as exigências específicas de suas aplicações. A interação entre a mecânica do gás e as propriedades físicas da matriz é crucial, pois determina a morfologia final da espuma, incluindo a distribuição de tamanho dos poros e a densidade, aspectos vitais para as propriedades isolantes e mecânicas da espuma.

Esta correspondência entre a mecânica do gás e as propriedades físicas da matriz determina a morfologia final da espuma, incluindo a distribuição de tamanho de poro e a densidade da espuma, que são cruciais para suas propriedades isolantes e mecânicas.

Durante o processo de formação de espuma, a viscosidade da matriz polimérica desempenha um papel crucial na determinação da estrutura celular resultante. Conforme relatado por Rostami-Tapeh-Esmaeil *et al.* [156], as espumas de células abertas são mais frequentes em materiais que apresentam baixa viscosidade. Esta condição de baixa viscosidade facilita a expansão e interconexão dos poros, permitindo que os gases escapem mais facilmente, resultando em uma estrutura porosa aberta que é ideal para aplicações que requerem maior permeabilidade ou isolamento acústico.

Por outro lado, polímeros com alta viscosidade tendem a formar estruturas de células fechadas. A alta viscosidade inibe a expansão rápida e o escape dos gases, levando à formação de bolhas isoladas que são encapsuladas dentro da matriz polimérica. Essas células fechadas proporcionam uma excelente barreira contra a transferência de calor e umidade, tornando-as adequadas para aplicações que necessitam de isolamento térmico superior e resistência à penetração de água.

Esta dinâmica é essencial para entender como manipular as propriedades do material durante o processo de fabricação para alcançar o tipo de estrutura celular desejada. Controlar a viscosidade pode, portanto, ser visto como uma estratégia chave para engenheiros de materiais que buscam otimizar as espumas poliméricas para aplicações específicas. A capacidade de prever e modelar estas condições impacta diretamente na qualidade e funcionalidade do produto final.

As espumas poliméricas são objeto de estudos intensivos que exploram suas propriedades multifacetadas. Um dos focos principais dessas investigações é a estabilidade dimensional e a modificação das propriedades térmicas para aplicações específicas. Por exemplo, Zhanyou Ji *et al.* [157] examinaram espumas compostas de borracha de estireno-butadieno/etileno acetato de vinila, empregando um processo de reticulação alternada, o que demonstra a versatilidade na manipulação da estrutura interna das espumas para alcançar estabilidade dimensional aprimorada.

Aumentar a condutividade térmica também é um objetivo primordial, visando otimizar as espumas para sistemas de transporte ferroviário e motores elétricos. Luqiang Li *et al.* [158] conseguiram elevar a condutividade térmica de $0,1875 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ para impressionantes $7,725 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ usando uma combinação de resina epóxi/grafite e espuma de cobre/nanotubos de carbono, ilustrando o impacto significativo que materiais compósitos podem ter na dissipação de calor. Similarmente, Canção Shiqiang e Yong Zhang [159] utilizaram SBR enriquecido com um híbrido de nanotubo de carbono funcionalizado com polímero @ óxido de grafeno reduzido, onde uma carga de 3% em peso aumentou a condutividade térmica para $0,450 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$, dobrando a eficácia comparada ao SBR puro.

Contrastando com esses avanços, Hanan M. Eyssa, Soma A. El Mogy, e Hussein A. Youssef [160] focaram em maximizar a eficiência de isolamento térmico das espumas de SBR utilizando nanocargas de CaCO_3 e montmorilonita (MMT), alcançando condutividades térmicas tão baixas quanto $0,053 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$, destacando o uso de nanotecnologia para melhorar as propriedades isolantes.

O poliuretano (PU), amplamente utilizado na fabricação de espuma, tem sido explorado para reduzir ainda mais sua condutividade térmica. Sylwia Członka *et al.* [161] estudaram compósitos de espumas rígidas de PU com enchimento de sílica em pó e líquido iônico, conseguindo reduzir a condutividade térmica para $0,026 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$, o que é ideal para aplicações que exigem isolamento térmico superior, como na construção e refrigeração. A investigação de Choe, Choi e Kim [162] sobre o efeito do diâmetro das células na condutividade

térmica do PU demonstrou que menores diâmetros podem efetivamente diminuir a condutividade para $0,024 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Além disso, o terpolímero de etileno, propileno e dieno (EPDM) tem sido utilizado para desenvolver espumas biocompósitos, como mostrado por Guowei Chen, Arvind Gupta e Tizazu H. Mekonnen [163], que incorporaram fibras de madeira tratadas com silano, alcançando condutividades térmicas extremamente baixas de $0,003 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$, propícias para aplicações que requerem isolamento térmico extremo. Yi Wei Wang e colaboradores levaram essa abordagem para o isolamento de motores de foguete sólidos, com resultados promissores [164].

Estas investigações destacam a adaptabilidade das espumas poliméricas em uma variedade de aplicações industriais e comerciais, desde isolamento térmico em edificações e veículos até componentes essenciais em sistemas de energia e aeroespacial. A integração de nanotecnologias, como nanotubos de carbono e grafeno, abre novos caminhos para o desenvolvimento de materiais com propriedades térmicas e mecânicas otimizadas, estabelecendo as bases para inovações futuras capazes de transformar indústrias inteiras.

À medida que avançamos na exploração da vasta gama de aplicações e do potencial dos materiais poliméricos, torna-se crucial compreender os componentes fundamentais que facilitam estas transformações, especialmente os agentes de expansão. Esses compostos são vitais não apenas para impulsionar a formação das estruturas celulares desejadas, mas também para influenciar diretamente a eficácia e as características dos produtos finais. No próximo segmento, exploraremos em detalhe os diferentes tipos de agentes de expansão, examinando seus mecanismos de ação e discutindo como eles podem ser otimizados para aprimorar ainda mais o desempenho das espumas poliméricas em diversos contextos industriais.

2.6 Propriedades e Processos de Agentes Expansores

Agentes expansores são compostos químicos cruciais no processo de fabricação de espumas poliméricas, desempenhando um papel fundamental na formação da estrutura celular por meio da geração de gases sob condições controladas. Estes agentes são essenciais na produção de materiais compósitos leves e isolantes térmicos e são geralmente classificados pela faixa de temperatura na qual são ativados, o que determina as características físicas e mecânicas das espumas produzidas. Além disso, eles são divididos em duas categorias principais: físicos e químicos.

Agentes Físicos incluem substâncias como água, clorofluorcarbonetos (CFCs), e hidrocarbonetos de baixo ponto de ebulição. Estes compostos provocam expansão por meio de

mudanças físicas e geralmente requerem equipamentos especializados devido às suas propriedades voláteis e à necessidade de controle preciso durante o processamento para evitar a perda de eficácia e garantir a segurança operacional.

Agentes Químicos, por outro lado, funcionam através de reações químicas que liberam gases durante a decomposição. Eles são frequentemente sólidos, de aparência pulverulenta, e podem ser classificados como endotérmicos ou exotérmicos. Agentes endotérmicos, como o Azodicarbonamida (ADC), absorvem calor durante a decomposição e liberam dióxido de carbono, enquanto agentes exotérmicos produzem gases como nitrogênio, monóxido de carbono e amônia, juntamente com a liberação de calor.

Dada a complexidade do processo de expansão e a busca por propriedades específicas de isolamento térmico e acústico, a utilização de dois agentes expansores, cada um com diferentes temperaturas de ativação, representa uma técnica significativa. Essa abordagem permite uma expansão mais uniforme e controlada da matriz polimérica, resultando em uma estrutura de células mais homogênea e estável. Esta técnica não só melhora as propriedades físicas da espuma, como também aumenta a eficiência do processo, permitindo alcançar níveis desejados de expansão com menor consumo de energia e menor tempo de processamento.

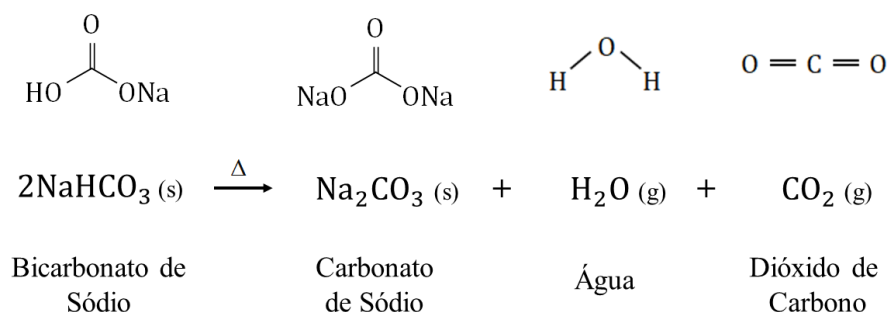
A flexibilidade na formulação é uma vantagem crucial no uso de múltiplos agentes expansores em espumas poliméricas. Esta abordagem permite ajustes precisos nas proporções de cada agente, adaptando as propriedades físicas da espuma às exigências específicas de cada aplicação. Tal versatilidade não apenas facilita a otimização do processo de fabricação, mas também permite uma gestão de custos mais eficiente, reduzindo despesas de produção sem sacrificar a qualidade do produto final. Estudos comparativos demonstram que a combinação de bicarbonato de sódio e azodicarbonamida, por exemplo, supera a eficácia de agentes tradicionais como azobisisobutironitrilo (AIBN) em termos de velocidade de reação e controle de porosidade em temperaturas variadas [165].

Particularmente, a combinação de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) e azodicarbonamida (ADC) oferece benefícios significativos no controle das características de expansão e densidade das células. Esses agentes, quando utilizados conjuntamente, permitem a criação de espumas com propriedades físicas superiores, adaptáveis a uma ampla gama de aplicações industriais e comerciais. Dados experimentais indicam que essa combinação reduz a variabilidade na densidade das células em até 30% comparada ao uso de cada agente isoladamente, melhorando significativamente a uniformidade e a resistência mecânica das espumas. Esta sinergia entre o bicarbonato de sódio e a ADC é crucial para alcançar uma qualidade superior nas espumas produzidas [166, 167].

A estrutura celular homogênea obtida por meio da ativação sequencial de dois agentes expansores contribui significativamente para a resistência mecânica aumentada, uniformidade da densidade celular, e melhoramento do isolamento térmico e acústico. Além disso, a eficiência do processo de expansão é aprimorada, reduzindo tanto o consumo de energia quanto o tempo necessário para alcançar a expansão adequada. Diagramas de fase e estudos de dinâmica molecular, como apresentados em [154], ilustram como as interações entre os gases gerados e a matriz polimérica evoluem com o aumento da temperatura, fornecendo informações cruciais para a otimização dos parâmetros de processamento.

Para ilustrar a complexidade química envolvida nesses processos, consideremos a decomposição do bicarbonato de sódio (NaHCO_3), um dos agentes chave. Sob aplicação de calor, o bicarbonato de sódio se decompõe em dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O) e carbonato de sódio (Na_2CO_3). Esta reação ocorre em uma faixa de temperatura de aproximadamente 50°C a 160°C . A equação química que descreve esta decomposição é apresentada na Figura 9, destacando o papel fundamental deste processo na formação da estrutura celular das espumas.

Figura 9. Decomposição do bicarbonato de sódio em carbonato de sódio, água e dióxido de carbono.



Fonte: Callister, W. D., 2007 [58]

Este desdobramento químico libera gases que formam as células da espuma, fundamentais para conferir as propriedades de isolamento térmico e leveza desejadas nas aplicações finais. A precisão no controle da temperatura de decomposição e na proporção dos agentes expansores é crucial para garantir a consistência e eficácia deste processo. Uma gestão adequada desses parâmetros assegura que as espumas produzidas atendam às especificações de qualidade e desempenho exigidas pelas diversas aplicações industriais [58].

Similarmente, o azodicarbonamida (ADC), outro agente expensor amplamente utilizado, passa por um processo de decomposição térmica complexo que é essencial para a

formação eficiente das células de espuma SBR expandida. Este processo inicia-se quando a temperatura atinge o ponto de decomposição do ADC, geralmente entre 150°C e 200°C. Neste estágio, as ligações N-N na molécula de ADC começam a se quebrar, desencadeando a liberação de gases. Esta decomposição resulta na formação de radicais livres altamente reativos, principalmente nitrogênio molecular (N₂) e dióxido de carbono (CO₂), que são os principais gases responsáveis pela expansão da matriz polimérica.

A formação de radicais livres e a subsequente geração de gases criam uma matriz celular dentro do polímero que não apenas reduz a densidade do material, mas também melhora suas propriedades isolantes. A eficácia deste processo depende diretamente da estabilidade térmica e da taxa de decomposição do ADC, fatores que devem ser meticulosamente controlados para maximizar a uniformidade das células da espuma e, por consequência, as características mecânicas e térmicas do produto final.

Esses radicais livres, formados na etapa anterior, reagem rapidamente com o ADC restante, liberando continuamente gases como nitrogênio (N₂), dióxido de carbono (CO₂), e vapor de água (H₂O). Estes gases ficam retidos dentro da matriz polimérica do SBR, gerando pressão que provoca a expansão do polímero e a formação de células ou bolhas de gás. Este fenômeno não apenas influencia a estrutura porosa das espumas, mas também é crucial para definir suas propriedades isolantes e mecânicas, contribuindo significativamente para a leveza e eficácia isolante do material final.

Concomitantemente ao processo de decomposição e à formação das células de espuma, o material polimérico frequentemente passa por um processo de vulcanização ou cura, que ocorre geralmente a temperaturas mais elevadas, entre 150°C e 180°C. Este processo adicional é vital para garantir a estabilidade dimensional e a resistência mecânica da espuma de SBR resultante. A vulcanização, que estabelece ligações cruzadas dentro da matriz polimérica, não apenas reforça a estrutura da espuma, mas também melhora sua durabilidade e a resistência contra diversos estresses mecânicos e térmicos.

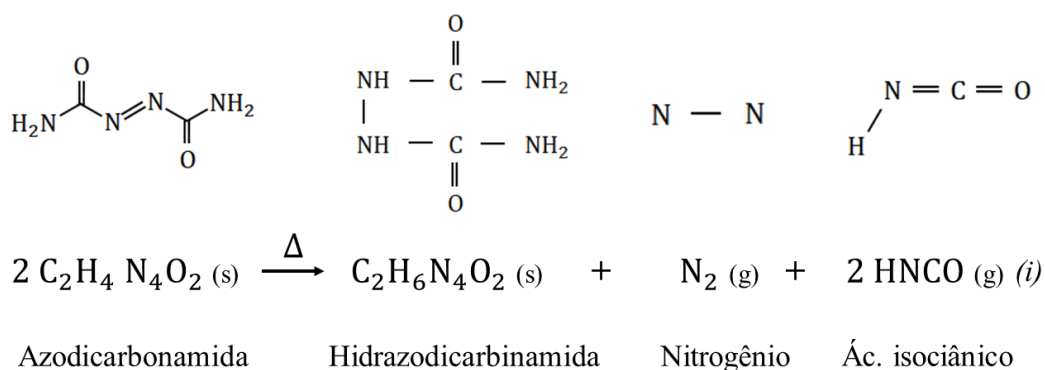
Além dos gases de nitrogênio, dióxido de carbono e vapor de água, a decomposição do ADC pode também liberar subprodutos indesejados, como o ácido cianúrico. É imperativo controlar cuidadosamente as condições de fabricação para minimizar a formação desses resíduos e assegurar a qualidade da espuma produzida. A presença de subprodutos como o ácido cianúrico pode impactar negativamente as propriedades físicas da espuma e limitar sua aplicabilidade em diferentes contextos industriais, destacando a necessidade de uma gestão rigorosa do processo de fabricação para evitar comprometimento da integridade e funcionalidade do produto final.

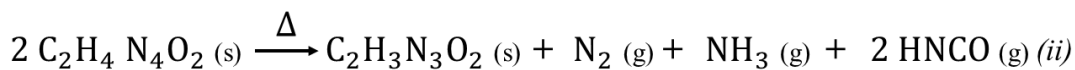
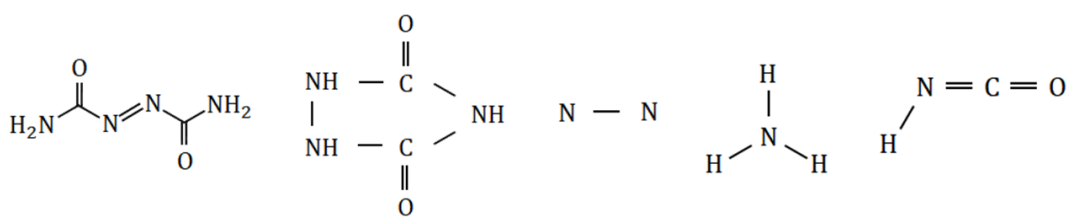
Com um entendimento aprofundado dos detalhes do processo de decomposição do azodicarbonamida, os fabricantes têm a capacidade de ajustar as condições de produção para obter espumas de SBR com características específicas ajustadas às necessidades de diversas aplicações industriais. Estas características incluem a densidade desejada, o tamanho de células, e propriedades mecânicas específicas. Ajustes precisos na temperatura e na composição química do ambiente de reação são essenciais para moldar essas propriedades de forma efetiva.

Em resumo, a decomposição do azodicarbonamida ocorre através de uma série de reações detalhadas nas reações (i) a (vi) apresentadas na Figura 10. A complexidade do processo é grande e a extensão das reações depende fortemente das condições ambientais e do estado químico dos reagentes. As reações primárias, identificadas como (i) e (ii), iniciam a decomposição, enquanto as reações secundárias (iii) a (vi) continuam a sequência, resultando em produtos como ácido isociânico. Este conhecimento detalhado permite aos engenheiros e cientistas de materiais otimizar ainda mais os processos de fabricação de espumas poliméricas, melhorando tanto a eficiência quanto a qualidade dos produtos finais [168].

É importante destacar que os sólidos resultantes da decomposição da azodicarbonamida, como o urazol ($C_2H_3N_3O_2$) e a hidrazocarbonamida ($C_2H_6N_4O_2$), atuam como agentes de nucleação que facilitam a formação das bolhas de gás. Simultaneamente, os gases produzidos — ácido isociânico (HNCO), amoníaco (NH_3), nitrogênio (N_2) e monóxido de carbono (CO) — promovem o crescimento dessas bolhas. Esses compostos não apenas definem a estrutura celular das espumas, mas também influenciam diretamente suas propriedades térmicas e mecânicas, sublinhando a importância de controlar meticulosamente a decomposição química durante o processo de fabricação [169].

Figura 10. Decomposição do Azodicarbonamida (ADC) puro com reações primárias (i) e (ii), e reações secundárias que ocorrem como ácido isociânico (iii), (iv), (v) e (vi).





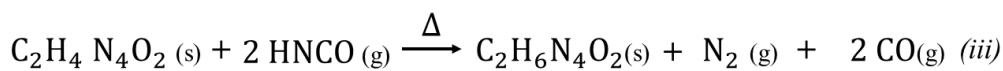
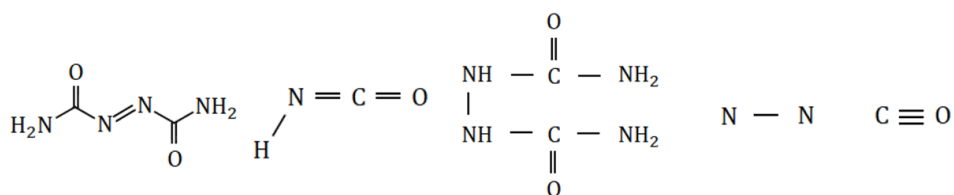
Azodicarbonamida

Urazol

Nitrogênio

Amônia

Ác. isociânico

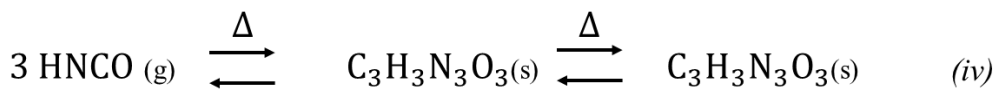
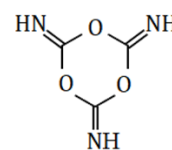
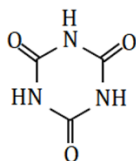
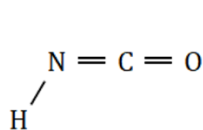


Azodicarbonamida

Ác. isociânico

Hidrazodicar-
binamida

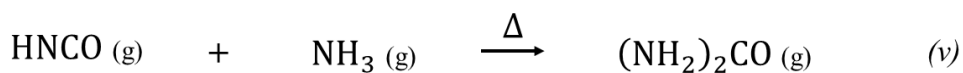
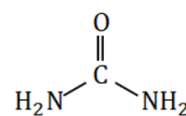
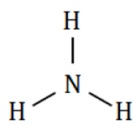
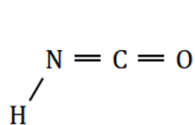
Nitrogênio

Monóxido
de Carbono

Ác. isociânico

Ác. Cianúrico

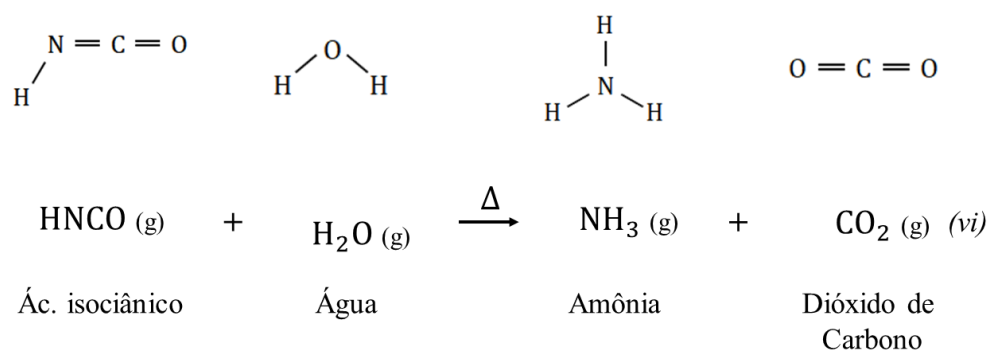
Ciamelida



Ác. isociânico

Amônia

Ureia



Fonte: modificado de Pereira, 2014 [169] e de Reyes-Labarta, J. A. e Marcilla, A, 2012 [168].

Na fabricação de espumas poliméricas, o carbonato de sódio libera CO₂ a baixas temperaturas, enquanto a azodicarbonamida libera CO₂ e N₂ a temperaturas mais altas, essencial para desenvolver espumas com propriedades desejadas.

3. MATERIAIS

Nesta seção, descrevemos os componentes essenciais utilizados na formulação dos compósitos, que incluem a matriz polimérica selecionada, resíduos processados de curtume, agentes de vulcanização, aceleradores, agentes expansores, aditivos funcionais e cargas de enchimento. Cada um desses materiais foi escolhido por suas propriedades específicas que contribuem para a eficácia isolante, durabilidade e sustentabilidade do compósito final. A análise subsequente detalha as funcionalidades de cada componente, elucidando como suas interações contribuem para as propriedades desejadas do compósito e alinhando-as com os objetivos de inovação e eficiência energética propostos pela pesquisa.

3.1 Borracha Sintética SBR

A borracha sintética utilizada neste estudo é o tipo Estireno-Butadieno (SBR) 1502, ilustrada na Figura 11. Este material foi fornecido pela DLP Indústria e Comércio de Borrachas e Artefatos Ltda-ME, localizada em Poloni, São Paulo. As especificações técnicas do lote SS1217F são: teor de material volátil de 0,70%, teor de cinzas de 0,90%, ácido orgânico em 5,70%, sabão em 0,32%, estireno ligado de 23,5%, viscosidade Mooney de 49,00 ML (1+4) a 100°C, e densidade de 0,94 g cm⁻³.

Figura 11. Registro fotográfico da borracha sintética tipo Estireno-Butadieno (SBR) 1502.



Fonte: Autoria própria.

O SBR 1502 é produzido por polimerização em emulsão, um processo que gera um polímero com distribuição de massa molecular relativamente uniforme. Essa uniformidade resulta em propriedades de processamento favoráveis, como boa fluidez e consistência durante a moldagem, extrusão e prensagem. O estireno, um monômero aromático, proporciona rigidez

e resistência ao desgaste, enquanto o butadieno, um monômero alifático, confere elasticidade e flexibilidade. O código “1502” descreve especificamente o teor de estireno de aproximadamente 23,5% e uma viscosidade Mooney média, indicando uma viscosidade adequada que facilita a mistura com aditivos e cargas, bem como a vulcanização eficiente. Essas características proporcionam um equilíbrio entre facilidade de processamento e propriedades mecânicas robustas, tornando o SBR 1502 amplamente utilizado em aplicações que exigem desempenho confiável e eficiência na fabricação.

A SBR 1502 é amplamente reconhecida por suas excelentes propriedades mecânicas, adaptabilidade a variados processos de manufatura e versatilidade de aplicação, tornando-a ideal para produtos que exigem durabilidade e resistência, como solados de calçados, equipamentos esportivos, e revestimentos para rolos em cores claras. A seleção deste tipo de borracha para o desenvolvimento dos compósitos visa explorar sua capacidade de melhorar a integridade estrutural e a eficiência isolante dos materiais finais.

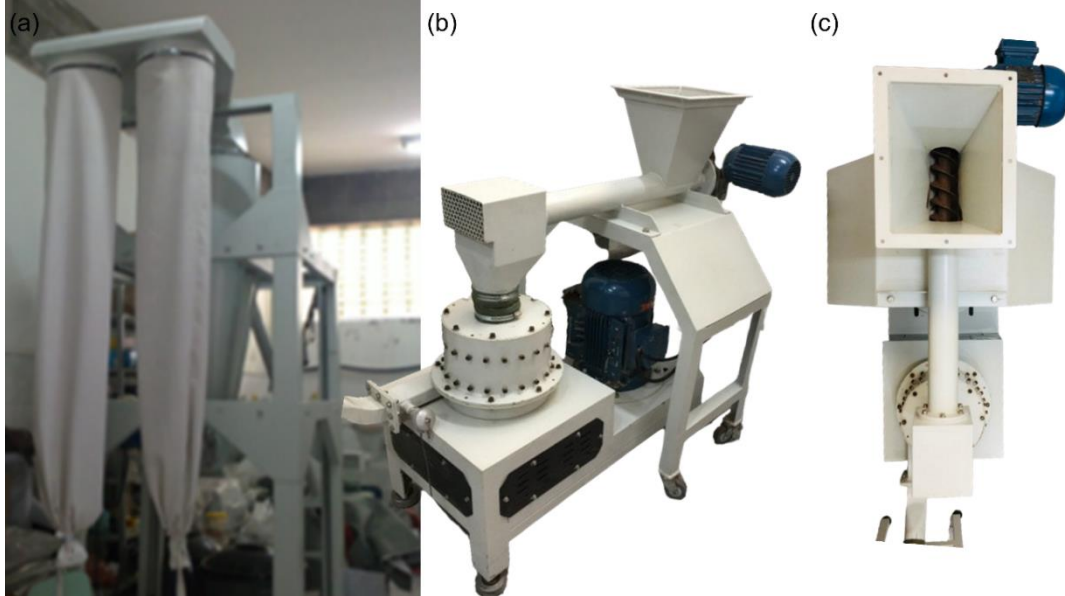
3.2 Raspa de couro

O resíduo de couro utilizado foi fornecido pelo Curtume Touro LTDA, localizado em Presidente Prudente. Este material consiste em pequenas tiras resultantes do processo de uniformização da espessura das mantas de couro. Para aumentar a área de superfície e reduzir o tamanho das fibras para uma granulometria de 50 *mesh*, o material foi processado utilizando um micronizador da marca SCHILLING, conforme ilustrado na Figura 12. Este equipamento está instalado no Laboratório de Tecnologia de Borrachas e Aplicações (LTBA), no Núcleo Morumbi da UNESP em Presidente Prudente.

Para preservar a qualidade do couro micronizado e evitar o aumento de umidade, o material foi armazenado em sacos plásticos pretos, hermeticamente fechados. Durante o manuseio e processamento do material, foram utilizados equipamentos de proteção individual, incluindo luvas, máscaras e óculos de proteção. A Figura 13 apresenta o couro tal como coletado no curtume e após o processo de micronização.

Com a matriz polimérica e o resíduo, agora claramente apresentados, os próximos itens a serem explorados são os agentes de cura e de expansão, além dos aditivos e cargas de enchimento. Cada um desses componentes desempenha um papel vital em otimizar as propriedades do compósito final, garantindo que atendam aos requisitos específicos de desempenho e sustentabilidade do projeto. A análise subsequente se concentrará em detalhar esses elementos, destacando como contribuem para a eficácia dos compósitos desenvolvidos.

Figura 12. Registro fotográfico do micronizador da marca SCHILLING: (a) Vista frontal do sistema de filtragem, que separa as partículas finas das mais grossas, assegurando uniformidade no tamanho das partículas processadas. (b) Vista lateral do moinho de facas, equipado com lâminas rotativas de alta velocidade que cortam ou trituram o material, facilitando a micronização eficiente. (c) Vista superior do processador, destacando a rosca sem fim utilizada para o transporte contínuo do material.



Fonte: Autoria própria.

Figura 13. Registro fotográfico do couro: (a) Raspas de couro coletadas após o processo de rebaixo, mostrando a forma bruta e inicial do material. (b) Raspas de couro após o processo de micronização, destacando a transformação na textura e na granulometria para partículas finamente processadas.



Fonte: Autoria própria.

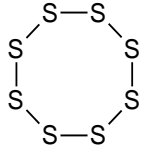
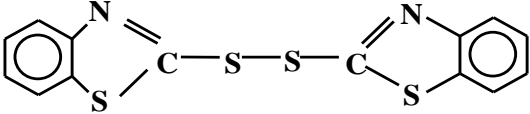
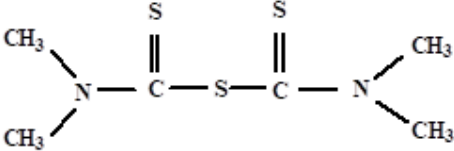
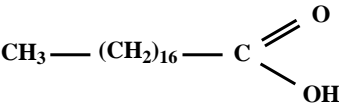
3.3 Agentes de Cura

Os agentes de cura utilizados na fabricação dos compósitos foram adquiridos comercialmente e empregados sem qualquer purificação prévia. Os componentes, incluindo

enxofre, dissulfeto de dibenzotiazol (MBTS), monossulfeto de tetrametiltiuram (TMTM), ácido esteárico e óxido de zinco, são caracterizados por um alto grau de pureza. As características fundamentais desses materiais são resumidas na Tabela 2, que apresenta os nomes dos compostos, suas massas molares e estruturas químicas.

O óxido de zinco, fornecido pela *Labsynth Products for Laboratories*, e o ácido esteárico, doado pela *Jand Chemical Industry and Trade in Chemical Products Ltd.*, desempenham um papel crucial no sistema de vulcanização ao potencializar a eficácia dos aceleradores. Quando combinados, esses dois aditivos reagem para formar o estearato de zinco, um composto que atua como um precursor essencial no sistema de vulcanização. Esta reação não só melhora a sinergia entre os aceleradores e os agentes de vulcanização, mas também estabiliza a matriz polimérica ao reduzir a temperatura de degradação do agente de expansão, azodicarbonamida. Consequentemente, isso facilita a cura e a expansão simultâneas do polímero, otimizando o processo de vulcanização e melhorando a eficiência e as propriedades do material final.

Tabela 2. Massa molar e estrutura química dos reagentes

Composto	Massa Molar (g mol ⁻¹)	Estrutura Química
Enxofre S ₈	256,52	
Dissulfeto de dibenzotiazol (MBTS) C ₁₄ H ₈ N ₂ S ₄	332,47	
Monossulfeto de Tetrametiltiuram (TMTM) C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄	208,37	
Ácido Esteárico C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284,48	
Óxido de Zinco ZnO	81,41	Zn — O

Fonte: Santos, 2014 [101].

O enxofre, fornecido pela *Jand Chemical Industry and Trade in Chemical Products Ltd.*, desempenha um papel essencial no processo de vulcanização. Este elemento é incorporado à matriz polimérica para formar ligações cruzadas entre os sítios ativos, resultando na formação de macromoléculas robustas durante a vulcanização. As ligações cruzadas são fundamentais para melhorar a resistência mecânica e a elasticidade do material.

Paralelamente, o uso de aceleradores, especificamente o dissulfeto de dibenzotiazol (MBTS) e o monossulfeto de tetrametiltiuram (TMTM), ambos adquiridos da *Shandong Shanxian Chemical Co. Ltd.*, são vitais não apenas para melhorar as propriedades físicas do compósito, mas também para controlar a cinética da cura. Eles reduzem a energia de ativação necessária para as reações de vulcanização, permitindo que o enxofre faça as ligações cruzadas de maneira mais eficiente entre as cadeias poliméricas.

Esta interação acelera o processo de cura e contribui significativamente para a melhoria das propriedades finais do material, como aumento da elasticidade, resistência ao calor, e durabilidade mecânica. Adicionalmente, os aceleradores regulam a taxa e a extensão da vulcanização, assegurando uma distribuição uniforme de ligações cruzadas, essencial para alcançar as propriedades desejadas de resistência e flexibilidade no produto final.

A seleção cuidadosa e a dosagem correta de aceleradores são cruciais para otimizar a eficiência do processo e as características do compósito, evitando desafios comuns como a iniciação prematura da vulcanização (*escorching*) ou a vulcanização incompleta, fatores que podem comprometer a qualidade e o desempenho do produto.

Por fim, os aceleradores desempenham papéis distintos dentro do processo: o MBTS atua como um acelerador primário, oferecendo uma velocidade de cura moderada e segurança de processamento, enquanto o TMTM, utilizado como acelerador secundário em combinação com o MBTS, visa aumentar a velocidade de cura. Esta combinação é particularmente útil para processos que requerem cura rápida e temperaturas de vulcanização reduzidas, além de contribuir para uma melhor resistência ao envelhecimento do material. Esses atributos sublinham a importância dos aceleradores na produção de compósitos que não apenas atendem aos requisitos técnicos, mas também às expectativas de longevidade e eficiência.

3.4 Agentes Expansores

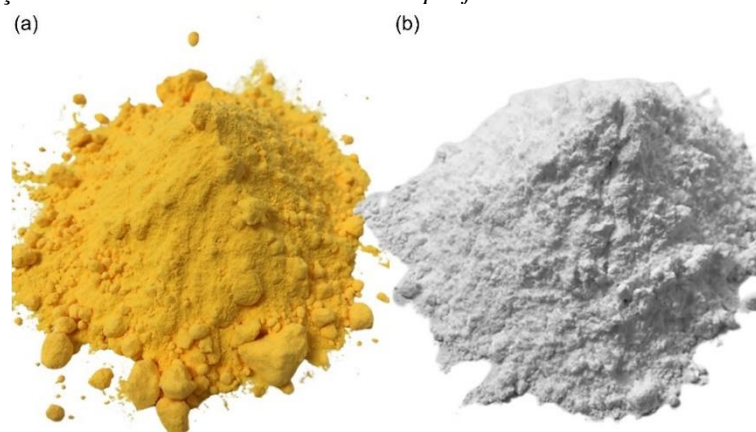
No desenvolvimento dos compósitos, foram empregados dois agentes expansores cruciais: a azodicarbonamida e o carbonato de sódio. A azodicarbonamida apresenta uma densidade de $1,66 \text{ g cm}^{-3}$ e é capaz de liberar entre 200 a 240 cm^{-3} de gás por grama, enquanto

o carbonato de sódio, com uma densidade de $2,30 \text{ g cm}^{-3}$, libera de 75 a 125 cm^{-3} de gás por grama. Ambos os agentes possuem granulometria aproximada de $5 \text{ }\mu\text{m}$, facilitando uma distribuição homogênea e eficaz dentro da matriz polimérica.

Estes agentes de expansão foram gentilmente fornecidos pela PROQUITEC – Indústria de Produtos Químicos e Representação Comercial S.A., localizada em Vargem Grande Paulista, São Paulo, Brasil. A escolha desses materiais se baseia em suas propriedades físico-químicas que permitem ajustar precisamente a estrutura celular das espumas produzidas, otimizando tanto as características mecânicas quanto as propriedades isolantes do material final.

O Poroso SC-C, desenvolvido pela Proquitec, é uma versão otimizada de Azodicarbonamida (ADC) projetada para aprimorar a produção de espumas poliméricas. Esta formulação especializada controla meticulosamente o tamanho das partículas, possibilitando a decomposição a temperaturas mais baixas — aproximadamente 160°C — comparativamente aos 205°C usuais para ADC padrão. Essa característica potencializa uma ativação precoce e mais controlada, crucial para aplicações exigentes em precisão no processo de expansão. Na Figura 14 é apresentada a sua coloração característica.

Figura 14. Registro fotográfico dos agentes expansores fornecidos pela Proquitec: (a) Poroso SC-C, uma versão otimizada de Azodicarbonamida (ADC), especialmente desenvolvida para melhorar a eficiência e precisão no processo de expansão. (b) Poroso BS, um agente expansor à base de bicarbonato de sódio, ideal para aplicações que requerem formação de células abertas em borrachas esponjosas.



Fonte: Autoria própria.

Adicionalmente, a inclusão de ativadores como sais metálicos e ácidos orgânicos na formulação do Poroso SC-C pode potencialmente permitir uma flexibilidade fina da temperatura de decomposição. Esta possibilidade oferece aos fabricantes uma possibilidade valiosa para adaptar as propriedades mecânicas das espumas às exigências específicas de cada aplicação, potencialmente sem comprometer a segurança ou eficiência. Tabela 3 apresenta as propriedades físico-químicas do

Poroso SC-C, destacando as vantagens potenciais desta formulação avançada em comparação com agentes expansores tradicionais [154, 165, 166, 167, 168].

Tabela 3. Propriedades físico-químicas do Poroso SC-C

Propriedades - Poroso BS	
Estado físico	Sólido (Pó Fino)
Cor	Amarelo
Odor	Inodor
pH	Não Aplicável
Ponto de fulgor	Decompõe-se acima de 150°C
Densidade	1,650 - 1,750 g cm ⁻³
Volume de gás liberado	200 - 240 mL g ⁻¹
Solubilidade	Em hidróxido de sódio

Fonte: Indústria de Produtos Químicos e Representação Comercial S.A. - PROQUITEC

O Poroso BS da Proquitec é um agente expensor à base de bicarbonato de sódio, especialmente formulado para a produção de esponjas de borracha de célula aberta. Este composto é selecionado por suas características ideais que facilitam a criação de estruturas com porosidade controlada, essencial para aplicações que requerem rápida difusão de gases e excelente resiliência. As propriedades físico-químicas detalhadas do Poroso BS são apresentadas na Tabela 4, ilustrando os parâmetros cruciais que o qualificam como uma escolha eficaz para este tipo específico de aplicação industrial.

Tabela 4. Propriedades físico-químicas do Poroso BS

Propriedades - Poroso BS	
Estado físico	Sólido (Pó Fino)
Cor	Branco
Odor	Odor característico
pH	Não Aplicável
Ponto de fulgor	Decompõe-se acima de 155°C
Densidade	2,300 - 2,680 g cm ⁻³ (25°C)
Volume de gás liberado	75 - 125 mL g ⁻¹
Solubilidade	Pouco solúvel em água

Fonte: Indústria de Produtos Químicos e Representação Comercial S.A. - PROQUITEC

O Poroso BS é notável por sua facilidade de dispersão, o que garante completa decomposição durante o processo de fabricação. Este agente expensor é micronizado junto com compostos minerais que auxiliam na dispersão eficaz do material ativo, assegurando uma incorporação uniforme na matriz de borracha. Além disso, não emite odores durante a decomposição e contribui para evitar o colapso estrutural em borrachas esponjosas. A utilização do Poroso BS em combinação com outros agentes expansores, como os dinitrosos e aqueles à base de azodicarbonamida, não apenas reduz custos, mas também minimiza os odores desagradáveis frequentemente associados aos dinitrosos.

3.5 Aditivos: Antioxidante e plastificantes

Os aditivos essenciais para este projeto, incluindo plastificantes e antioxidantes, foram fornecidos pela PROQUITEC – Indústria de Produtos Químicos e Representação Comercial S.A., localizada em Vargem Grande Paulista, São Paulo/SP. O Prolite M, um óleo plastificante, foi especialmente selecionado por sua eficácia em reduzir o atrito entre a carga e a matriz polimérica, facilitando a incorporação rápida e eficiente dos componentes. Desenvolvido para aplicação em placas microporosas de SBR e borracha natural, o Prolite M é apresentado na forma de granulado branco. Este composto possui um teor de cinzas que varia de 27,0 a 37,0%, um ponto de amolecimento entre 60 a 73 °C, e uma densidade de 1,370 a 1,470 g mL⁻¹ a 25 °C. Sua formulação, que inclui resinas vegetais e sintéticas, é ideal para compostos altamente carregados, minimizando a migração branca nas placas microporosas.

Adicionalmente, o polietileno glicol (PEG 4000) foi utilizado como outro plastificante para aumentar a flexibilidade dos compósitos. Com uma massa molar de 3500 a 4000 g mol⁻¹ e densidade específica de 1,2 g cm⁻³, o PEG 4000 efetivamente reduz a viscosidade do polímero de borracha, facilitando sua mistura com outros ingredientes e moldagem em diferentes formas. Este aditivo também aprimora a resistência à tração e a capacidade de absorver impactos dos compósitos.

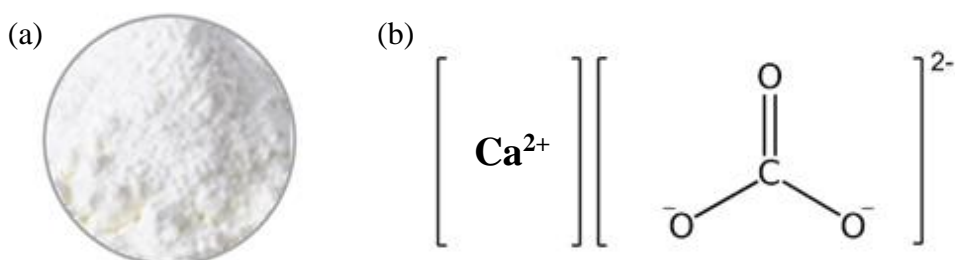
O antioxidante escolhido, Protetox NS da Proquitec, é um fenol estirenado que se apresenta como um líquido de tonalidade amarela viscosa. Este possui propriedades que incluem uma densidade de 1,08 ± 0,05 g mL⁻¹ (25 °C), uma viscosidade de 3500-6000 cps, e uma classificação de cor Gardner não superior a 3. Indicado para compósitos de alto desempenho, o Protetox NS atribui resistência ao material contra manchas e amarelamento, oferece proteção eficiente contra os efeitos da luz e do calor, e não prejudica o processo de vulcanização. Dependendo do grau de proteção necessário, recomenda-se a utilização de 1 a 3 partes por cem de borracha (phr).

3.6 Carga de enchimento

Conforme definido pela norma ISO 1382/2012, uma carga é um "ingrediente de composição sólida, normalmente adicionado em quantidades substanciais às composições de borracha ou látex por razões técnicas ou econômicas" [170]. Na prática, o uso de cargas como o carbonato de cálcio, que é mais econômico do que a borracha, permite a redução do custo do produto final por substituir parte do volume de borracha utilizado [171].

O carbonato de cálcio (CaCO_3) é uma escolha prevalente devido às suas propriedades favoráveis: é um pó fino, microcristalino, branco, inodoro e insípido com uma massa molecular de $100,0869 \text{ g mol}^{-1}$ e uma densidade aparente entre $0,47$ e $0,62 \text{ g cm}^{-3}$. A Figura 15 ilustra tanto o aspecto físico quanto a fórmula química do carbonato de cálcio.

Figura 15. Carbonato de Cálcio (a) registro fotográfico (b) fórmula química



Fonte: Autoria própria.

Além de seus benefícios econômicos, a introdução de carga de carbonato de cálcio também simplifica o processo de produção, reduzindo o tempo e o consumo energético durante etapas como calandragem e extrusão. Este composto contribui significativamente para o vulcanizado com melhorias em propriedades como módulo, tensão de ruptura, alongamento na ruptura, resistência ao rasgo e ao desgaste [172].

As partículas ultrafinas do carbonato de cálcio variam de 30 nm a 100 nm, o que potencializa sua eficácia como carga. Para maximizar a interação entre o carbonato de cálcio inerte e a matriz polimérica apolar, que naturalmente apresenta fraca interação, um tratamento superficial foi aplicado usando 2% do agente de acoplamento Chartwell C-515.71HR[®], é um promotor de adesão orgânico metálico funcional amino de reatividade aumentada, sintetizado com um complexo metálico neutralizado estabilizado. Ele é fornecido como uma solução em propileno glicol. fornecido pela Aodran do Brasil Ltda.

A próxima seção abordará as técnicas e procedimentos adotados e a metodologia aplicada para avaliar as características e o desempenho dos compostos desenvolvidos.

4. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Neste contexto, serão expostos os métodos experimentais empregados no processo de elaboração dos compósitos, bem como os métodos adotados para sua caracterização. Na seção 4.1, será discorrido sobre o método de preparação dos compósitos, explicitando-se os procedimentos e recursos envolvidos. As técnicas de caracterização empregadas neste estudo serão detalhadas na seção seguinte e subdividida em comportamento reológico, análise morfológica e estrutural, comportamento mecânico, análise térmica, condutividade térmica e propriedade acústica.

4.1 Método de preparação dos compósitos

Os compósitos de borracha incorporam cargas de alta miscibilidade de maneira eficiente. A formulação e composição desses materiais foram estabelecidas com base em estudos relacionados a fibras orgânicas e cargas inorgânicas em compósitos de borracha, assim como em pesquisas sobre espumas [21, 99, 102, 101, 147, 173, 174, 175, 176]. Adicionalmente, a utilização de dois agentes espumantes traz vantagens significativas para a produção, como um maior controle do processo de expansão, a possibilidade de regular a densidade e alterar as características físicas e a uniformidade estrutural das células, conferindo assim maior flexibilidade na fabricação e resultando em compósitos com desempenho aprimorado e custos otimizados.

A formulação empregada no preparo das misturas é detalhada na Tabela 5. A nomenclatura para identificação dos compósitos foi definida conforme a quantidade de fibras de couro adicionadas, sendo “00 phr” a amostra sem carga, denominada “goma”. Os compósitos foram preparados em um misturador aberto de cilindros da marca Makintec, modelo 379M (ver Figura 16), operando com uma razão de fricção de 1:1,25, conforme especificado pela norma ASTM D3182/07 [177].

A diferença de um quarto de volta na rotação dos cilindros promove o cisalhamento das cadeias poliméricas, alterando a estrutura molecular para uma forma plástica de baixa viscosidade, o que facilita a incorporação das cargas e reagentes, além de auxiliar na reação destes com a borracha.

As massas foram medidas em phr (*per hundred of rubber* – tradução livre: por cem de borracha), indicando que 10 phr corresponde a 10% da massa total de borracha processada. A concentração de resíduos de couro foi ajustada em incrementos de 10 phr, variando de 10 a

50 phr de couro micronizado. Além disso, uma amostra controle sem adição de cargas foi preparada, utilizando apenas a goma pura, referida como 00 phr.

Tabela 5. Formulação padrão de vulcanização listada na sequência de incorporação, processamento e homogeneização.

	Materiais e Reagentes	Quantidade (phr)	Densidade (g cm⁻³)	Componente
1º Estágio	Borracha de estireno-butadieno (SBR)	100	0,94	Matriz polimérica
	Couro	00/10/20/30/40/50	0,25	Carga
	PEG 4000	3	1,20	Aditivo
	Ácido Esteárico	2	0,85	Ativador
	Óxido de Zinco	4	5,57	Ativador
	Carbonato de Cálcio (CaCO ₃)	20	2,71	Aditivo
	Antioxidante - Protetox NS	2,5	1,08	Aditivo
	Óleo Plastificante - Prolite M	3	1,40	Aditivo
2º Estágio	MBTS ^a	1,2	1,53	Acelerador primário
	TMTM ^b	0,8	1,40	Acelerador secundário
	Enxofre	2,5	2,07	Agente de cura
	Azodicarbonamida (C ₂ H ₄ N ₄ O ₂)	10	1,65	Agente expensor
	Bicarbonato de Sódio (NaHCO ₃)	6	2,3	Agente expensor

^a MBTS: Benzothiazyl Disulfide

^b TMTM: Tetramethylthiuram Monosulfide

Fonte: Aatoria própria.

Figura 16. Misturador aberto de cilindros – Makintec, mod. 379M.

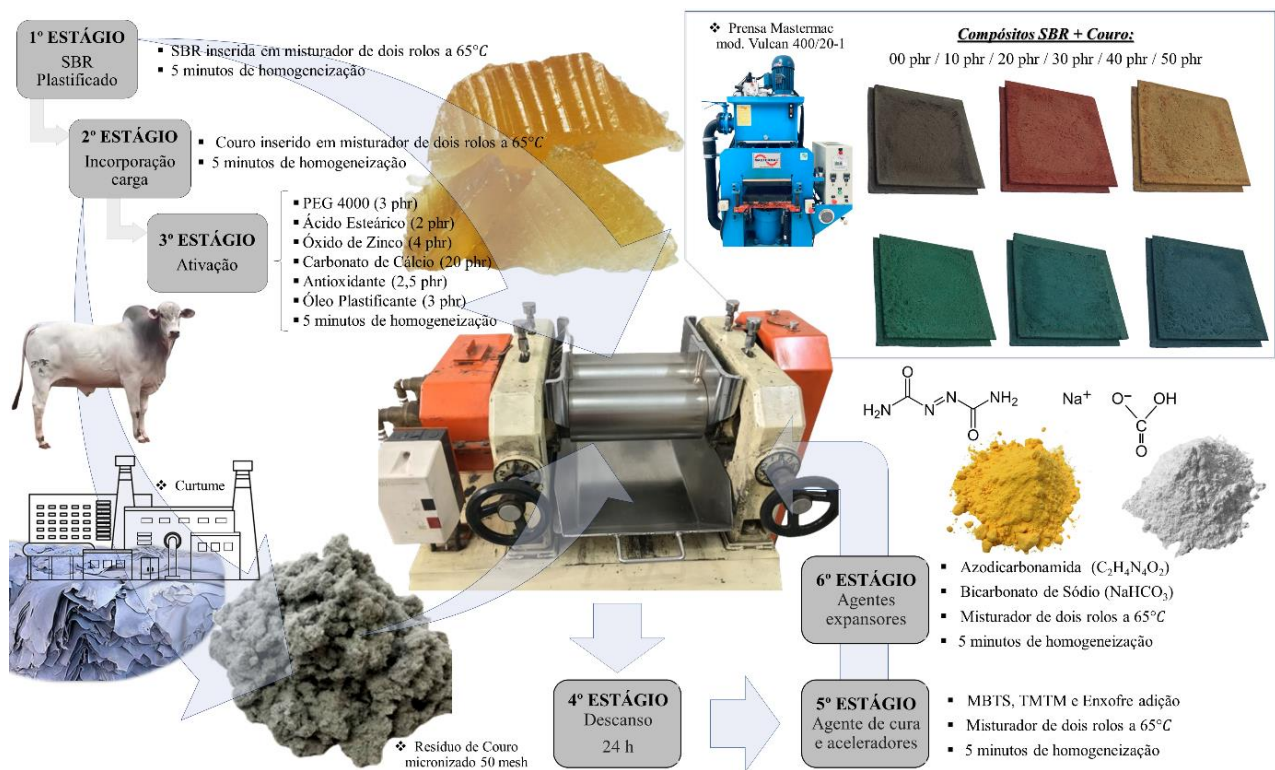


Fonte: Aatoria própria.

Inicialmente, a borracha de estireno-butadieno é plastificada no misturador a uma temperatura de cerca de 65 °C durante 5 minutos. Após este processo, o couro é adicionado para melhorar a dispersão e homogeneização, seguindo-se a incorporação do PEG 4000 para garantir uma mistura homogênea e estável. O ácido esteárico e o óxido de zinco são adicionados subsequentemente para ativar a borracha, favorecendo o processo de reticulação pela formação de estearato de zinco e facilitando a adição subsequente de aceleradores e enxofre. O carbonato de cálcio é adicionado para ajustar o pH, juntamente com antioxidantes e óleo plastificante, antes da amostra ser deixada em repouso por 24 horas.

Após a ativação da borracha os agentes de cura (aceleradores e enxofre) e os agentes expansores são integrados à mistura. A análise reométrica, conforme a norma ASTM D3182-21 [178], é realizada para definir o tempo ideal de prensagem (t_{90}) a 160 °C e sob pressão de 120 kgf cm⁻², além de determinar os torques máximo (M_H) e mínimo (M_L). A Figura 17 ilustra o processo de incorporação do couro e a vulcanização da borracha SBR, bem como os protótipos resultantes dos compósitos de borracha SBR expandida com resíduos de couro.

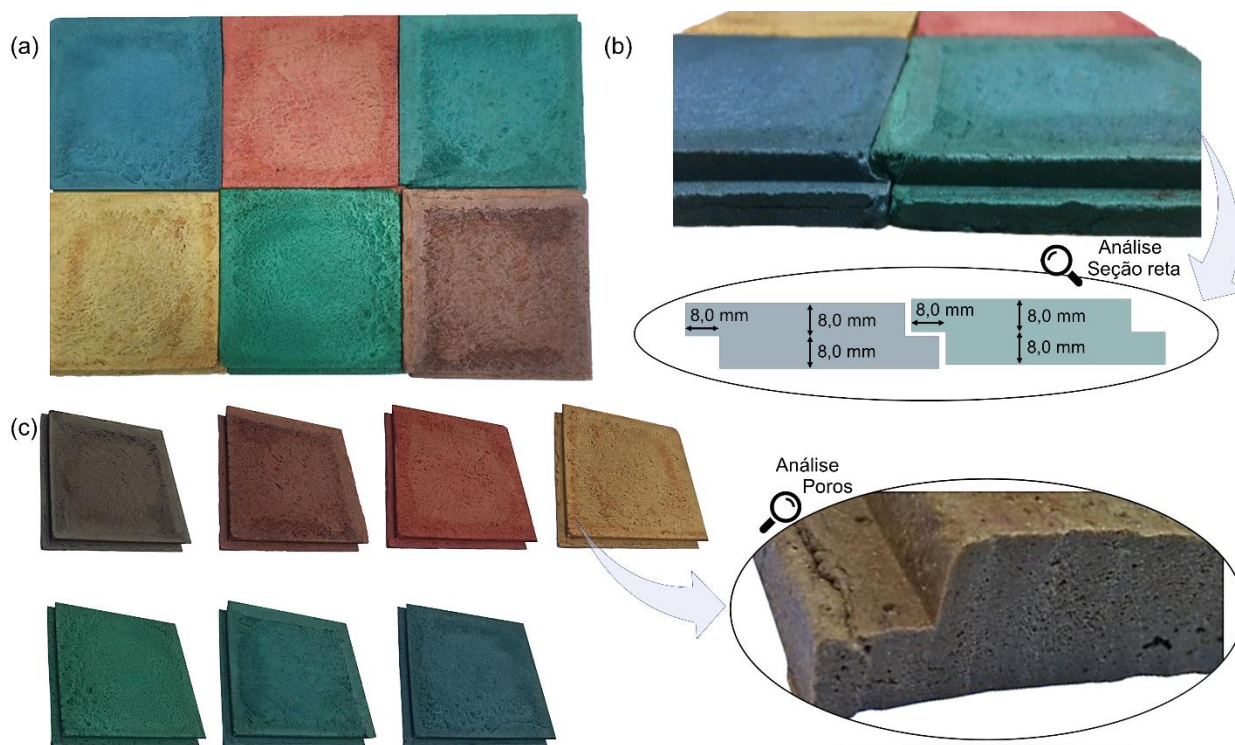
Figura 17. Processamento da Borracha Estireno-Butadieno (SBR): do couro a vulcanização dos compósitos.



Fonte: Autoria própria.

Utilizamos o Corante Líquido Xadrez[®] da Lanxess Deutschland GmbH, Alemanha, para colorir os compósitos, como ilustrado na Figura 18. Esses corantes à base de água possuem uma alta concentração de pigmentos que permite o uso de pequenas quantidades para alcançar a cor desejada e são formulados para resistir a condições ambientais adversas, mantendo as cores vivas e estáveis ao longo do tempo. Sua solubilidade em água facilita a mistura com a matriz polimérica durante o processo de fabricação.

Figura 18. Protótipos de compósitos de borracha SBR expandida com resíduos de couro. (a) Placas de 190 x 190 mm, comprimento e largura, com espessura de $15,5 \pm 0,5$ mm, encaixadas. (b) Detalhe do encaixe sobreposto entre as placas através de rebaixos de 8,0 mm (c) Placas livres e detalhe do corte transversal de uma das placa.



Fonte: Autoria própria.

Durante a fabricação, o corante é adicionado diretamente à mistura de borracha SBR e resíduos de couro no misturador aberto, garantindo uma distribuição uniforme da cor em toda a matriz do compósito. A quantidade de corante foi ajustada visualmente, adicionando-se progressivamente até que a tonalidade desejada fosse alcançada. A mistura é então processada sob condições controladas de temperatura e pressão para curar os compósitos, fixando a cor de maneira eficaz e evitando alterações na tonalidade com o tempo.

As peças dos compósitos, medindo 190 mm x 190 mm, foram projetadas com uma inovação prática: apresentam indentações nas quatro laterais, permitindo um encaixe perfeito em todos os lados. Essa característica destaca-se por promover um intertravamento eficaz entre

todas as peças, conferindo versatilidade e praticidade à montagem. A funcionalidade de encaixe facilita a construção e otimiza a estabilidade estrutural do conjunto, ideal para aplicações que demandam montagens rápidas e seguras. A concepção inteligente e a funcionalidade das peças são essenciais para um sistema modular eficiente, que atende às necessidades de projetos que valorizam tanto a estética quanto a funcionalidade.

Os protótipos coloridos evidenciam não apenas a viabilidade dos compósitos de borracha SBR com resíduos de couro para aplicações práticas, mas também a possibilidade de customização estética, essencial para aplicações onde a aparência do material é fundamental, conforme demonstrado.

A seleção dos métodos de caracterização foi cuidadosamente planejada para cobrir todas as propriedades críticas dos compósitos de borracha. O objetivo é assegurar que os compósitos cumpram os critérios essenciais de resistência, estabilidade e isolamento requeridos para suas aplicações práticas. As técnicas escolhidas para cada grupo de testes são introduzidas a seguir e serão explicadas em detalhes nas próximas seções:

- ***Comportamento Reológico:***
 - *Análise Reológica e Grau de Dispersão da Carga na Matriz Polimérica:* Avaliação da uniformidade com que a carga é distribuída dentro da matriz polimérica.
 - *Densidade de Ligações Cruzadas por Inchamento em Solvente Orgânico (Flory-Rehner):* Determinação da densidade de ligações cruzadas através do grau de inchamento das amostras em solvente orgânico.

- ***Análise Morfológica e Estrutural:***
 - *Espectroscopia Vibracional de Absorção na região do IV com Transformada de Fourier (FT-IR) modo ATR:* Identificação dos grupos funcionais e composição química das amostras.
 - *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com EDX:* Análise detalhada da morfologia superficial e composição elementar.
 - *Densidade Relativa e Celular:* Medição da densidade das amostras e estrutura celular.
 - *Distribuição do Tamanho das Células e Anisotropia:* Avaliação do tamanho e orientação das células dentro dos compósitos.

- Fluorescência de Raio X (FRX): Análise da composição elementar das amostras.
- **Comportamento Mecânico:**
 - Dureza Shore A: Medição da dureza superficial das amostras.
 - Ensaio de Resistência à Abrasão: Teste da capacidade das amostras de resistir ao desgaste superficial.
 - Ensaio de Resistência à Compressão - Teste de Deflexão: Avaliação da resistência das amostras à compressão e deformação.
 - Deformação Permanente e Coeficiente de Poisson: Medição da deformação residual após a aplicação de carga e determinação do coeficiente de Poisson.
- **Comportamento Térmico:**
 - Análise Dinâmica Mecânica (DMA): Estudo das propriedades mecânicas das amostras em diferentes temperaturas.
 - Termogravimetria (TGA): Avaliação da estabilidade térmica e decomposição térmica das amostras.
 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC): Medição das transições térmicas, como fusão e cristalização.
- **Análise Termoacústica:**
 - Condutividade Térmica: Aferição da capacidade das amostras de conduzirem energia térmica.
 - Propriedade Acústica: Avaliação da eficácia das amostras em absorver ou bloquear o som.

4.2 Métodos de caracterização

A avaliação do Comportamento Reológico é essencial para entender como as cargas afetam a viscosidade e a elasticidade dos compósitos sob diferentes condições de processamento, impactando diretamente suas propriedades finais. A densidade de ligações cruzadas, determinada pelo método Flory-Rehner, fornece informações valiosas sobre a estrutura molecular e a integridade da matriz polimérica, essenciais para entender suas propriedades mecânicas e térmicas.

Através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), analisamos a morfologia interna dos compósitos, incluindo a distribuição e o tamanho das células e a presença de falhas estruturais. Esta análise é complementada pela avaliação da anisotropia, que ajuda a entender a uniformidade e orientação dos poros, influenciando as propriedades mecânicas e de isolamento dos compósitos.

Análises Químicas, como a Fluorescência de Raios X (FRX) e a Espectroscopia Vibracional de Absorção na região do IV com Transformada de Fourier (FT-IR), são utilizadas para identificar elementos e grupos químicos nos compósitos. Essas técnicas são cruciais para analisar as interações entre os componentes e avaliar a composição química dos materiais.

A Caracterização Mecânica é vital para projetar compósitos que cumpram requisitos específicos de resistência e durabilidade. Testes como resistência à compressão, deformação permanente, coeficiente de Poisson, perda por abrasão e dureza Shore A, são realizados para avaliar a adequação dos compósitos a diversas aplicações industriais.

O Comportamento Térmico dos compósitos é investigado através de técnicas como Análise Mecânica Dinâmica (DMA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TGA). Essas análises ajudam a compreender como as propriedades dos materiais variam com a temperatura, essenciais para aplicações que exigem alta performance sob condições térmicas variadas.

Por fim, as propriedades de Isolamento Térmico e Acústico são estudadas para determinar a eficácia dos compósitos em melhorar o conforto e a eficiência energética em ambientes construídos. Esses estudos são fundamentais para o desenvolvimento de soluções sustentáveis e eficientes.

Em resumo, a aplicação desses métodos de caracterização fornece uma visão detalhada das propriedades dos compósitos, facilitando o desenvolvimento de materiais adaptados para atender demandas específicas de desempenho e sustentabilidade. Os métodos específicos de cada grupo de testes são detalhados a seguir.

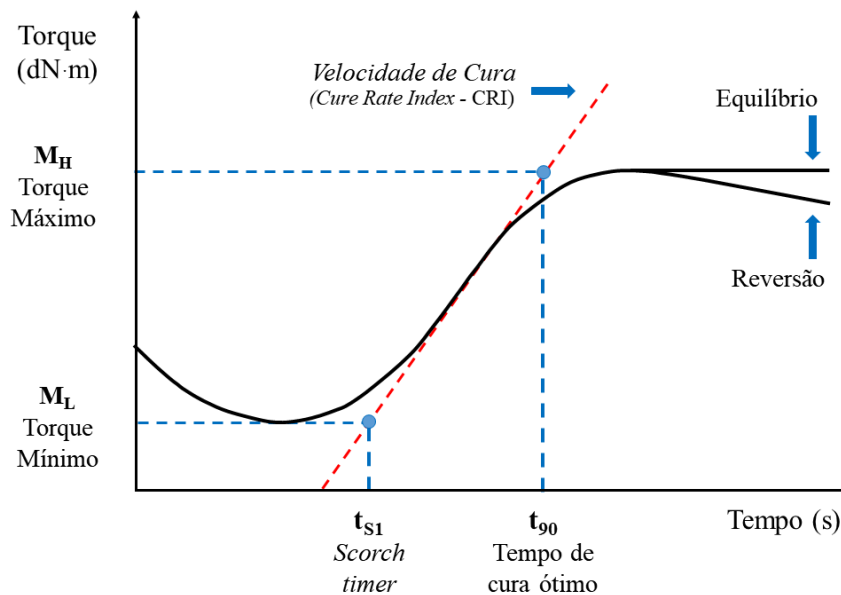
4.2.1 Comportamento Reológico

A curva reométrica foi obtida utilizando um reômetro da indústria TEAM (1300 W), com 1° de oscilação do disco, isoterma de 160 °C e rampa de aquecimento conforme a norma ASTM D2084/19 [179], no Laboratório de Tecnologia de Borracha e Aplicações (LTBA) da FCT/UNESP de Presidente Prudente–SP. Após estabelecer os parâmetros ideais de vulcanização, como tempo e temperatura, o material foi submetido a um processo de prensagem

quente a 160 °C na Prensa Mastermac-Modelo Vulcan 400/20-1, sob pressão máxima de 210 kgf cm⁻² utilizando um molde em aço 1010/1020 (150 x 150 x 2 mm) conforme a norma ASTM D3182/21 [178]. O comportamento dos corpos de prova foi avaliado em triplicatas.

Na Figura 19, observa-se uma curva característica de vulcanização: inicialmente, ao ser aquecida até 160 °C, a amostra apresenta redução da viscosidade, indicando o ponto de torque mínimo. Com o tempo, inicia-se a vulcanização, marcada por um aumento de 1 ou 2 dN m no torque, registrado como *scorch timer* (t_{S1}). O torque então continua a aumentar até atingir um valor máximo, resultado da formação de ligações cruzadas na matriz polimérica, tanto pelo agente reticulante quanto pelas cargas. O tempo ótimo para vulcanização (t_{90}) é definido considerando 90% da diferença entre o torque máximo e o mínimo. Após alcançar o pico, o torque pode apresentar reversão, indicando que a borracha desse tipo não deve ser sobre-vulcanizada, ou pode permanecer constante por um período prolongado no patamar máximo.

Figura 19. Curva reométrica característica



Fonte: Montgomery T. Shaw, 1989 [180].

O Índice de Velocidade de Cura (CRI) é um parâmetro crucial para avaliar a eficiência do processo de vulcanização. Ele é determinado pela diferença entre os tempos de cura; um menor intervalo entre esses tempos indica um valor mais alto de CRI. Este índice é calculado conforme a Equação (3):

$$CRI = \frac{100}{t_{90} - t_{51}} \quad (3)$$

Onde t_{90} é o tempo necessário para atingir 90% da cura total, e t_{51} é o tempo até o início da vulcanização. Além disso, o grau de dispersão do resíduo de couro em compósitos de borracha natural pode ser quantificado através da Equação (4) [181].

$$L = \eta_r - m_r = \frac{M_{Lc}}{M_{Lg}} - \frac{M_{Hc}}{M_{Hg}} \quad (4)$$

onde L representa o grau de dispersão da carga na matriz polimérica; η_r é a razão $[M_{Lc}/M_{Lg}]$; m_r é a razão $[M_{Hc}/M_{Hg}]$; M_L é o torque mínimo; M_H é o torque máximo; c e g representam a carga e a goma pura, respectivamente.

Essas equações são fundamentais para entender tanto a eficácia do processo de vulcanização quanto a uniformidade da dispersão da carga nos compósitos, proporcionando conhecimentos valiosos sobre as propriedades finais do material.

4.2.2 Densidade de Ligações Cruzadas por Inchamento (Flory-Rehner)

A densidade de ligações cruzadas nos compósitos foi determinada utilizando a técnica de inchamento. Inicialmente, amostras com massa aproximada de $0,25 \pm 0,05$ g foram imersas em tolueno, um solvente orgânico, por um período de 5 dias. Após a imersão, as amostras foram removidas e secas para eliminar o excesso de solvente, e então pesadas. Posteriormente, as amostras foram colocadas em uma estufa a 60 °C por 24 horas e pesadas novamente. Os valores obtidos, incluindo a massa da amostra seca, a massa da amostra após o inchamento e a massa do solvente retido, foram utilizados para calcular o volume de inchamento (V_B). A densidade de ligações cruzadas foi então calculada utilizando a Equação (5), conforme a metodologia desenvolvida por Flory-Rehner [182, 183]:

$$\frac{1}{(2Mc)} = \frac{-\ln(1 - V_B) + V_B + \chi(V_B)^2}{(\rho_B)(V_0)(V_B^{\frac{1}{3}} - \frac{V_B}{2})} \quad (5)$$

Onde:

$1/(2M_c)$: 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.

Para a determinação da densidade dos compósitos, adotou-se o método especificado pela norma ASTM D297 [184]. Este procedimento envolve medir a massa da amostra tanto no ar quanto submersa em um líquido de densidade conhecida. Utilizou-se álcool etílico, com densidade de $0,79 \text{ g cm}^{-3}$, para este fim. As massas obtidas foram utilizadas para calcular a densidade dos compósitos através da Equação (6) [185], detalhada na referência citada. O comportamento das amostras foi avaliado em triplicatas para garantir a consistência dos resultados.

$$\rho = \frac{\rho_L * m_A}{m_A - m_B} \quad (6)$$

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).

Estes processos asseguram uma avaliação precisa das propriedades reológicas dos compósitos, refletindo a eficácia da reticulação na matriz polimérica.

4.2.3 Densidade Relativa

A determinação da densidade relativa (ρ_r) dos compósitos de espuma é uma etapa crucial para compreender as características físicas do material, especialmente em relação à sua leveza e capacidade de isolamento. Para este propósito, a densidade relativa foi calculada de acordo com a norma ASTM D1622 [186]. Esta norma estabelece o método para medir a densidade da espuma, que é um indicador chave de como a estrutura celular do material afeta suas propriedades mecânicas e térmicas.

A Equação (7) utilizada para o cálculo da densidade relativa compara a densidade da borracha antes e depois do processo de vulcanização e expansão. A densidade da borracha crua (ρ_s), medida antes desses processos, serve como referência para avaliar o quanto a estrutura do material foi alterada pela introdução de agentes expansores e pelo processo de cura:

$$\rho_r = \frac{\rho_f}{\rho_s} \quad (7)$$

Onde:

ρ_r : densidade relativa da borracha (g cm^{-3});

ρ_f : densidade da espuma (g cm^{-3});

ρ_s : densidade da borracha crua (g);

O processo é meticuloso, pois requer que a espuma seja completamente formada e estável, garantindo que as medições reflitam as propriedades finais do material. Para garantir a consistência e a precisão dos resultados, cada amostra foi submetida ao mesmo procedimento em triplicatas.

A avaliação da densidade relativa não apenas revela a leveza e a eficiência na utilização de recursos do material, mas também proporciona informações valiosas sobre a porosidade e a integridade estrutural do compósito. Essas características são cruciais para aplicações que demandam alta durabilidade e resistência mecânica.

4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Histograma e Anisotropia

Para a análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizou-se o microscópio eletrônico *Hitachi* SU3800. As amostras foram examinadas sob alto vácuo e a uma tensão de 20 kV, usando um detector de elétrons secundários, com ampliações de 1.000 e 10.000 vezes. As amostras foram metalizadas com uma fina camada de ouro utilizando o *Sputtering* da marca *Quorum* modelo Q150TE e fixadas em um porta-amostra (*stub*) com fita condutora dupla face de carbono. Este procedimento foi realizado no Laboratório de Biosistemas (LBS) da FCT/UNESP de Presidente Prudente–SP.

A composição elementar em pontos específicos das amostras foi determinada usando espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) com um detector Bruker XFlash 630M. O tamanho dos poros e as áreas foram quantificados por meio da análise de histogramas, gerados a partir de dados coletados de três imagens de MEV de cada compósito, utilizando o *software ImageJ*. Este *software* está configurado para identificar e medir a área de cada célula visível na imagem, calcular o número total de células e executar uma análise cumulativa da distribuição dos poros.

A partir das imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos compósitos, realizou-se uma análise detalhada da distribuição celular. Em seguida, elaborou-se

um histograma baseando-se na distribuição cumulativa de poros. Esse método proporciona uma representação linear das áreas dos poros, o que facilita uma análise mais aprofundada da estrutura do material poroso. Conforme descrito pela Equação (8), a área das colunas do histograma por intervalo é relacionada com seus valores médios, divididos pela área total da amostra.

$$DL = \frac{A_c * VM_c}{A_T} \quad (8)$$

Onde:

DL : distribuição linear;

A_c : área da coluna por intervalo do histograma;

VM_c : valor médio da área da coluna por intervalo do histograma;

A_T : área total das colunas do histograma.

Para avaliar com precisão a anisotropia dos poros, utilizamos o software *ImageJ* para analisar imagens de MEV dos compósitos. Este programa é eficaz para calcular diversas métricas geométricas, incluindo as maiores e menores dimensões dos poros. A maior dimensão celular (L) refere-se à maior extensão possível dentro de uma célula individual da estrutura porosa, ou seja, a distância mais longa dentro da célula. A menor dimensão celular (l) representa a menor distância possível dentro da mesma célula. A relação entre essas medidas define a anisotropia dos poros. Este parâmetro é crucial para entender o crescimento e a orientação dos poros nas espumas de SBR, e é calculado conforme expresso pela Equação (9):

$$R = \frac{L}{l} \quad (9)$$

Onde:

R : grau de anisotropia;

L : maior dimensão celular;

l : menor dimensão celular.

Compreender a medida da anisotropia dos poros é essencial para avaliar a uniformidade e a direção do crescimento das estruturas porosas nos compósitos. Nas espumas isotrópicas, onde os poros são uniformemente distribuídos e orientados, essa medida geralmente se aproxima de 1, indicando que os poros possuem dimensões quase iguais em todas as direções. Em contraste, nas espumas anisotrópicas, que apresentam uma orientação preferencial dos poros devido a fatores como direção do crescimento ou condições de processamento, a medida de anisotropia pode ser significativamente maior, atingindo valores de 10 ou mais. Isso indica uma variação acentuada no tamanho dos poros entre diferentes eixos, refletindo uma estrutura mais direcional [187].

A análise de três imagens de MEV por compósito é realizada para garantir uma avaliação abrangente e representativa da estrutura porosa, minimizando vieses de amostragem e ressaltando a variabilidade entre os poros. Este procedimento assegura que as informações coletadas sejam robustas e refletivas das características reais do material.

4.2.5 Densidade Celular e Distribuição do Tamanho das células

A densidade celular (N_0) dos compósitos foi determinada utilizando a aproximação teórica de Kumar, aplicada através da Equação (10). Esta metodologia permite calcular o número de células por volume unitário com base na área da amostra sólida.

$$N_0 = \frac{N_v}{1 - V_f} \quad (10)$$

sendo N_v o número de células por centímetro cúbico do material espumado, e V_f a fração volumétrica de vazios, denominada porosidade. Esses parâmetros são calculados através da Equação (11) e Equação (12), respectivamente. Foi avaliado o comportamento dos corpos de prova em triplicatas.

$$N_v = \left[\frac{nM^2}{A} \right]^{\frac{3}{2}} \quad (11)$$

$$V_f = 1 - \rho_r \quad (12)$$

Onde:

n : número de células;

M : fator de ampliação da área da imagem do MEV;

A : área analisada da amostra.

ρ_r : densidade relativa da espuma

A análise da distribuição do tamanho das células visa avaliar como o tamanho varia em função do precursor sólido empregado. Essa distribuição é quantificada pelo número de células por determinada faixa de tamanho, e a análise é conduzida através de imagens obtidas por MEV.

Para garantir a precisão dos resultados, o comportamento dos corpos de prova foi avaliado em triplicatas, proporcionando uma base de dados confiável para a análise estatística.

Este procedimento assegura que a avaliação das características estruturais dos compósitos seja tanto representativa quanto repetível.

4.2.6 Fluorescência de Raios X (FRX)

A análise química quali-quantitativa utilizando a técnica de Fluorescência de Raios X (FRX) foi conduzida a vácuo com o equipamento *Shimadzu*, modelo FRX-7000. Este instrumento é capaz de escanear elementos desde o sódio (Na) até o escândio (Sc) e do alumínio (Al) até o urânio (U). As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização e Resíduos Sólidos (LCRS) da FCT/UNESP de Presidente Prudente–SP.

O equipamento utiliza uma fonte primária de radiação de um cátodo de ródio (Rh), focado através de um colimador com diâmetro de 5 mm para garantir a precisão na análise dos elementos. As amostras foram preparadas acomodando-as em uma cápsula de material polimérico.

Esta configuração permite uma caracterização detalhada da composição química dos materiais, fornecendo informações fundamentais sobre os elementos presentes nas amostras. Estes dados são cruciais para entender as propriedades dos compósitos e para investigar quaisquer variações químicas que possam influenciar o desempenho dos materiais em aplicações específicas.

4.2.7 Espectroscopia Vibracional de Absorção na região do IV com Transformada de Fourier (FT-IR)

As análises por Espectroscopia Vibracional de Absorção na região do IV com Transformada de Fourier (FT-IR) foram conduzidas utilizando um espectrômetro da marca *Bruker*, modelo *Invenio*[®], que é equipado com um módulo de Refletância Total Atenuada (ATR) com cristal de diamante. As medições foram realizadas na faixa de 500 a 4.000 cm^{-1} , com uma resolução de 2 cm^{-1} e um total de 120 *scans* para cada amostra, garantindo uma alta precisão e repetibilidade nos resultados.

Este equipamento está instalado no Laboratório de Biosistemas (LBS) da FCT/UNESP de Presidente Prudente–SP. A metodologia FT-IR modo ATR é especialmente valorizada por sua eficiência em analisar a composição química e estrutural de polímeros e compósitos, permitindo identificar grupos funcionais específicos e avaliar interações moleculares dentro da matriz do material. Para assegurar a confiabilidade dos dados, o

comportamento dos corpos de prova foi avaliado em triplicatas. Este procedimento é essencial para compreender as propriedades químicas fundamentais dos compósitos e para explorar como essas características influenciam suas aplicações práticas.

4.2.8 Dinâmica de Histerese: Teste de Compressão com Análise de Recuo

Os ensaios da dinâmica de histerese foram realizados utilizando o equipamento de teste universal (Modelo 5.500R6025 – *INSTRON*) no Laboratório de Materiais Celulares (CellMat), localizado no Departamento de Física da Matéria Condensada da Universidade de Valladolid, Espanha. Amostras cilíndricas de espuma com 1,5 cm de altura e 3 cm de diâmetro foram submetidas a testes conforme a norma ASTM D3574 X6 [188].

Durante os testes, a deformação limite foi estabelecida em 75%, com uma velocidade constante de compressão de 6 mm min⁻¹. Foram realizados cinco ciclos de compressão para cada amostra, alternando entre tensão zero e 75% de deformação, e retornando a tensão zero. Isso incluiu controle da deflexão da força de compressão (*compression force deflection - CFD*) e controle da deflexão da força de recuo (*indentation force deflection - IFD*), permitindo a medição da perda de energia por histerese das espumas. A perda de energia foi quantificada usando a Equação (13), enquanto a Equação (14) foi empregada para determinar o módulo de elasticidade das amostras [58].

$$H(\%) = \frac{E_{CFD}}{(E_{CFD} - E_{IFD})} \quad (13)$$

Onde:

H : perda de energia por histerese (%)

E_{CFD} : energia mecânica máxima na deflexão da força de compressão (J);

E_{IFD} : energia mecânica mínima na deflexão da força de recuo (J);

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (14)$$

Onde:

E : módulo de elasticidade (MPa);

σ : tensão aplicada (MPa);

ε : deformação (mm/mm).

Este método de teste fornece dados cruciais sobre a capacidade das espumas de absorver e recuperar de compressões, o que é essencial para avaliar sua aplicabilidade em diversas situações práticas.

4.2.9 Deformação Permanente e coeficiente de Poisson

A deformação permanente foi avaliada em conformidade com a norma ASTM D395-18. Este teste envolve a compressão do corpo de prova a 25% de sua espessura original entre duas placas compressivas, seguido de uma exposição a 70 °C por 24 horas em uma estufa normalizada. Após este período, os corpos de prova são imediatamente removidos das placas e deixados para esfriar durante 30 minutos em uma superfície de baixa condutividade térmica. A espessura final é então medida para calcular a deformação permanente em compressão (DPC), conforme a Equação (15):

$$DPC(\%) = \frac{(e_0 - e_f) \cdot 100}{(e_0 - e_n)} \quad (15)$$

Onde:

DPC : deformação permanente em compressão (%);

e_0 : espessura inicial do corpo de prova (mm);

e_f : espessura final do corpo de prova (mm);

e_n : espessura das barras espaçadores (mm).

Quando um material é esticado ou comprimido, ele normalmente se expande ou contrai perpendicularmente à direção da força aplicada. O coeficiente de Poisson quantifica essa relação, sendo definido como a razão entre a deformação transversal e a deformação longitudinal. Esta relação é representada pela Equação (16), que calcula o coeficiente com base nas mudanças dimensionais observadas nas direções perpendicular e paralela à força aplicada [58].

$$\nu = -\frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_z} = -\frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_z} \quad (16)$$

Onde:

ν : coeficiente de Poisson (mm/mm);

ε_x : deformação ao longo do eixo x, eixo transversal (mm);

ε_y : deformação ao longo do eixo y, eixo transversal (mm);

ε_z : deformação ao longo do eixo z, eixo longitudinal (mm);

Esses testes, também realizados com compressão de 25% da espessura inicial do corpo de prova e em triplicatas, fornecem dados essenciais para entender e controlar o comportamento mecânico dos materiais sob diferentes condições de aplicação. Ambos os testes

foram realizados em triplicatas no Laboratório de Tecnologia de Borracha e Aplicações (LTBA) da FCT/UNESP de Presidente Prudente–SP.

4.2.10 Perda por Abrasão

A perda por abrasão foi avaliada utilizando um Abrasímetro MaqTest de Tambor Rotativo, disponível no Laboratório de Tecnologia de Borracha e Aplicações (LTBA) da FCT/UNESP de Presidente Prudente–SP. Este teste foi realizado conforme a norma ASTM D5963 [189], com os cilindros operando a uma frequência de rotação de 40 rpm e um diâmetro de 150 mm, cobrindo uma distância nominal de 40 metros. Durante os testes, uma força de 5,0 N foi aplicada às amostras, com uma inclinação de 3° em relação ao eixo vertical.

O índice de resistência à abrasão foi calculado utilizando a Equação (17):

$$I_R = \frac{m_1 \rho_t}{m_t \rho_1} \times 100 (\%) \quad (17)$$

Onde:

I_R : índice de resistência à abrasão, em porcentagem;

m_1 : massa da borracha padrão (mg);

m_t : massa do compósito teste (mg);

ρ_1 : densidade da borracha padrão (mg cm^{-3});

ρ_t : densidade do compósito teste (mg cm^{-3}).

Os valores de densidade dos compósitos testados, utilizados para o cálculo do índice de resistência à abrasão, já foram apresentados na Equação (6) do item 4.2.2. A análise foi realizada em triplicatas para cada corpo de prova para garantir a confiabilidade e a repetibilidade dos resultados.

4.2.11 Dureza (Shore A)

A dureza dos compósitos, influenciada pela incorporação de cargas na matriz polimérica, foi determinada utilizando um durômetro Kiltler, conforme a norma ASTM D2240 [190]. Este teste foi realizado no Laboratório de Tecnologia de Borracha e Aplicações (LTBA) da FCT/UNESP de Presidente Prudente–SP. O método envolve a aplicação de um penetrador sobre o corpo de prova, onde a profundidade de penetração inversamente correlaciona-se com o valor de dureza registrado: quanto maior a profundidade alcançada, menor é o valor de dureza. O comportamento dos corpos de prova foi avaliado em triplicatas.

4.2.12 Análise Mecânica Dinâmica (DMA)

A Análise Mecânica Dinâmica (DMA) foi realizada utilizando uma amostra de espuma com formato retangular, medindo 40 mm de comprimento, 10 mm de largura e 4,5 mm de espessura. O teste foi conduzido no equipamento *Netzsch* modelo DMTA 242C, situado no Laboratório de Tecnologia de Borracha e Aplicações (LTBA) da FCT/UNESP de Presidente Prudente-SP. Para este teste, foi adotado o modo de flexão de três pontos, com a força sendo aplicada perpendicularmente à espuma [191, 192]. Este método é particularmente eficaz para caracterizar espumas rígidas e densas de diferentes polímeros, oferecendo dados valiosos sobre suas propriedades elásticas e viscoelásticas.

As condições de teste foram estabelecidas com uma frequência de 2,0 Hz e uma razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹, abrangendo um intervalo de temperatura de -100 °C até 100 °C. A amplitude de deformação foi fixada em 1,20 µm com uma força dinâmica máxima de 5,0 N, e o fator proporcional ajustado para 1,1. Essas configurações garantem a precisão necessária para avaliar as respostas mecânicas do material sob diversas condições térmicas.

O comportamento dos corpos de prova foi avaliado em triplicatas para assegurar a repetibilidade e a confiabilidade dos resultados obtidos, fornecendo uma base confiável para a análise e interpretação dos dados.

4.2.13 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise por DSC foi realizada utilizando o equipamento *Netzsch*, modelo DSC 204 – Phoenix, disponível no Laboratório de Tecnologia de Borracha e Aplicações (LTBA) da FCT/UNESP de Presidente Prudente-SP. Para os testes, foram empregados cadinhos de alumínio (Al) em uma atmosfera inerte de nitrogênio (N₂), com um fluxo de 15 mL min⁻¹. As medições cobriram um intervalo de temperatura de -100 °C a 500 °C, com uma razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, e a massa das amostras utilizadas foi de aproximadamente 10 mg.

Esta técnica é essencial para avaliar o comportamento térmico dos compósitos, pois permite a identificação precisa de transições térmicas, incluindo processos endotérmicos e exotérmicos. Essas informações são cruciais para entender as propriedades dos materiais, como a estabilidade térmica e as mudanças de fase que podem ocorrer sob condições de aquecimento controlado [193].

O comportamento dos corpos de prova foi rigorosamente avaliado em triplicatas, garantindo a consistência e a confiabilidade dos dados coletados. Essa abordagem assegura uma

análise detalhada e representativa das propriedades térmicas dos materiais, fundamentais para otimizar sua aplicação em diversos contextos industriais e de pesquisa.

4.2.14 Termogravimetria (TGA)

A Termogravimetria (TGA) foi realizada utilizando o equipamento *Netzsch* modelo 209, no Laboratório de Tecnologia de Borracha e Aplicações (LTBA) da FCT/UNESP de Presidente Prudente–SP. Este teste é crucial para avaliar a estabilidade térmica dos compósitos e a decomposição térmica dos materiais. Os testes foram configurados com uma faixa de temperatura de 50 °C a 900 °C, utilizando um porta-amostra de alumina (Al_2O_3) capaz de suportar até 1.700 °C. A atmosfera inerte de nitrogênio (N_2) com um fluxo de 15 mL min^{-1} e uma razão de aquecimento de 10 °C min^{-1} foram mantidas durante os testes. As amostras, com uma massa de aproximadamente 10 mg, foram analisadas de acordo com a norma ASTM D6370 [194].

A TGA permite quantificar a perda de massa dos materiais à medida que são aquecidos, o que é fundamental para compreender as propriedades térmicas, como a temperatura de degradação e a estabilidade dos materiais em diferentes condições. O comportamento dos corpos de prova foi avaliado em triplicatas para garantir a precisão dos resultados e a reprodutibilidade dos dados. Este controle de qualidade assegura que os dados obtidos são confiáveis e representativos das propriedades térmicas do material analisado.

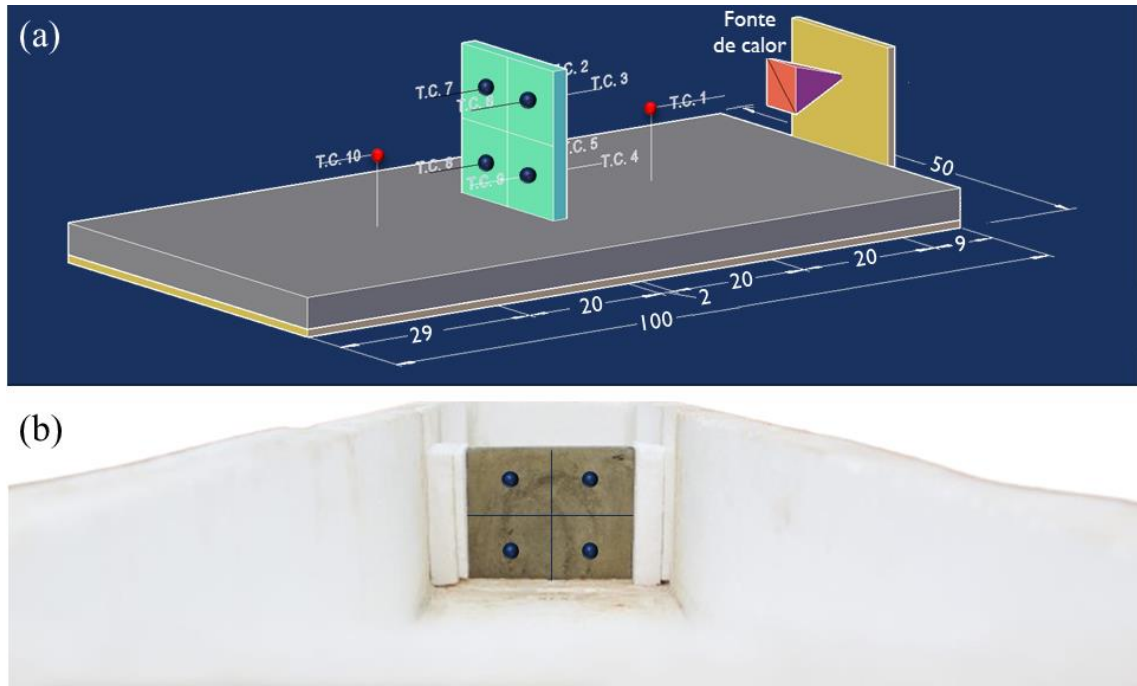
4.2.15 Condutividade Térmica

O procedimento para determinar a condutividade térmica foi realizado conforme a norma ASTM C518 [195, 196, 197, 198, 199], utilizando um método de análise de fluxo de calor em um sistema de placas quente/fria, calibrado de acordo com a norma ASTM C1363 [200, 201, 202] no Laboratório de Tecnologia e Canteiro Experimental da FCT/UNESP de Presidente Prudente–SP. A amostra de compósito, com dimensões de 190 x 190 mm (comprimento e largura) e uma espessura de $15,5 \pm 0,5$ mm, funcionou como uma barreira dividindo duas câmaras. Em uma das câmaras estava situada a fonte de calor, e em ambas, as temperaturas foram medidas por termopares posicionados de forma estratégica: um sensor entre a fonte de calor e o compósito e outro equidistante do compósito na outra câmara.

O compósito foi equipado com quatro termopares de cada lado, posicionados nos centroides de seus quatro quadrantes, para garantir uma medição precisa da distribuição térmica

conforme é apresentado na Figura 20. O comportamento dos corpos de prova foi avaliado em triplicatas, proporcionando dados confiáveis e repetíveis.

Figura 20. Equipamento e Configuração de Teste para Medição da Condutividade Térmica. (a) Esquema do equipamento de análise de fluxo de calor utilizado para determinar a condutividade térmica conforme a norma ASTM C518, calibrado de acordo com a ASTM C1363. (b) Câmara de isolamento térmico apresentando a amostra do compósito SBR/Couro 50 phr, com dimensões de 190 x 190 mm e espessura de $15,5 \pm 0,5$ mm, posicionada entre duas câmaras como barreira térmica. Os quatro termopares frontais, destacados em azul, estão distribuídos nos centroides dos quatro quadrantes.



Fonte: A autoria própria.

Para calibrar as perdas de calor do equipamento, utilizou-se uma amostra com condutividade térmica conhecida [195], permitindo calcular a eficiência energética (α_{ef}) de 10,98% em relação à energia emitida pela fonte, com o restante sendo dissipado. A condutividade térmica dos compósitos foi determinada aplicando a Equação (18):

$$Q = Q_g \alpha = \frac{\lambda A \Delta T}{e} \quad (18)$$

Onde:

Q : fluxo de calor na área medida (W);

Q_g : fluxo de calor gerado (W);

α : eficiência energética (%);

λ : condutividade térmica do material ($\text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$);

A : área de medição (m^2);

ΔT : diferença de temperatura entre as faces da amostra ($^{\circ}\text{C}$);

e : espessura do corpo de prova (m).

Refletindo sobre os desafios impostos pelo aquecimento urbano e a necessidade de materiais eficientes em termos de isolamento térmico já discutidos, a análise detalhada da condutividade térmica dos compósitos revela-se fundamental. Ao compreender como os compósitos gerenciam a transferência de calor, podemos avançar no desenvolvimento de soluções construtivas que ofereçam conforto térmico sustentável e economicamente viável, alinhando-se às metas globais de eficiência energética e impacto ambiental reduzido.

4.2.16 Absorção Acústica

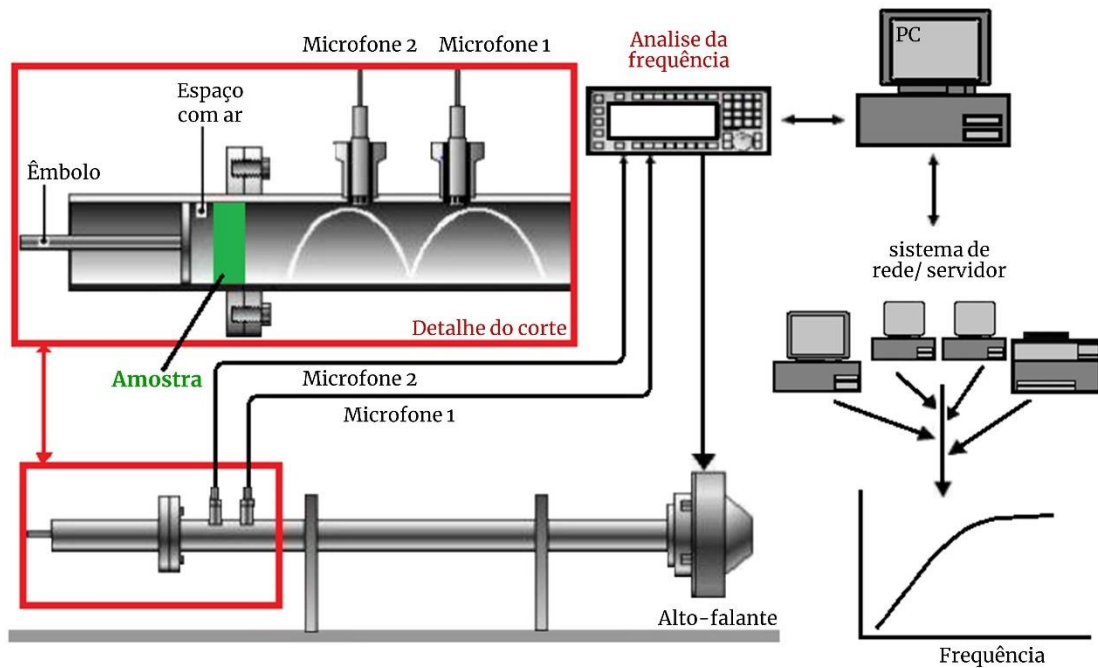
O coeficiente de absorção acústica foi analisado utilizando o tubo de impedância Modelo UA-1630, da Bruel e Kjaer, no Laboratório de Materiais Celulares (CellMat) do Departamento de Física da Matéria Condensada da Universidade de Valladolid, Espanha. Este teste foi executado conforme o padrão ASTM E1050-10 [203], que detalha o procedimento para medir a absorção sonora de materiais em uma faixa de frequência de 500 a 6400 Hz, a uma temperatura ambiente de 20 °C.

O equipamento consiste em um tubo de impedância equipado com dois microfones, que estão conectados a um analisador digital de sinais por meio de condicionadores de sinal e um sistema de aquisição de dados. Um alto-falante é acoplado a uma extremidade do tubo, enquanto um êmbolo ajustável está posicionado na outra extremidade para variar o comprimento do tubo. A amostra, com 30 mm de diâmetro e 10 mm de espessura, foi colocada próxima ao êmbolo, mantendo-se um espaço de ar entre a amostra e o êmbolo para simular a configuração descrita por Raja Vankayala e apresentado na Figura 21 [204].

O software acoplado ao equipamento processa os sinais dos microfones para calcular a intensidade das pressões sonoras incidente e refletida, essenciais para determinar o coeficiente de absorção acústica. O mesmo gera um gráfico do coeficiente de absorção acústica em função da frequência. Este gráfico é essencial para identificar as frequências onde o material é mais eficaz como isolante acústico, com valores mais altos indicando melhor desempenho. A análise desses gráficos é fundamental para otimizar o desempenho acústico do material em aplicações específicas.

Durante a preparação, a camada de pele da amostra foi removida para expor a superfície de espuma perpendicular, e o teste foi realizado em triplicata para garantir a precisão e a reprodutibilidade dos resultados. Esta metodologia permite uma avaliação detalhada das propriedades acústicas do material, essencial para aplicações que exigem isolamento sonoro ou melhoria na qualidade acústica de ambientes.

Figura 21. Esboço esquemático de um aparelho de tubo de impedância.



Fonte: modificado de Raja Vankayala, 2013 [204].

Concluimos as seções sobre métodos de caracterização para os compósitos SBR/Couro, em que as técnicas detalhadas e o cuidado na preparação das amostras garantem a confiabilidade e consistência dos dados coletados. Com a metodologia bem estabelecida, estamos agora prontos para avançar para o item 5. Resultados e Discussão, onde exploraremos como os dados coletados se alinham com as hipóteses propostas e como contribuem para avanços no desenvolvimento de materiais de construção sustentáveis e eficazes para habitações populares.

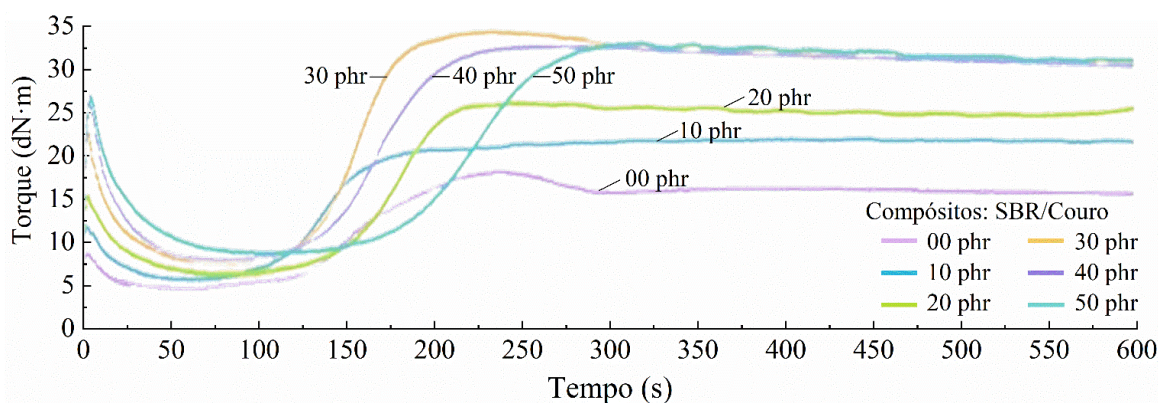
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Comportamento Reológico

O comportamento reológico dos compósitos, conforme observado nas curvas apresentadas na Figura 22 e analisado através dos dados na Tabela 6, revela informações valiosas sobre como a adição de carga influencia as propriedades reológicas dos materiais. A crescente viscosidade dos compósitos com o aumento da carga indica não apenas uma maior resistência ao fluxo sob baixa deformação, mas também uma maior rigidez do material. Essa rigidez é um indicativo direto de como a carga modifica a estrutura interna e o comportamento do compósito sob tensão.

Os valores de torque mínimo (M_L), que representam a viscosidade a baixa deformação, aumentam progressivamente, refletindo uma incorporação mais substancial da carga na matriz polimérica. Isso é consistente com a teoria de que uma maior quantidade de carga resulta em uma matriz mais densa e complexa, onde as partículas estão interligadas mais firmemente, aumentando assim a viscosidade geral do sistema.

Figura 22. Curva reométrica, com 1° de oscilação do disco e isotermas de 160 °C, dos compósitos SBR/Couro e a goma (00 phr) como referência.



Fonte: Autoria própria.

Por outro lado, com relação ao comportamento dos valores de torque máximo (M_H), que aumentam até um ponto de 30 phr e depois estabilizam. A estabilização dos valores de M_H após esse ponto sugere que a estrutura do compósito atinge um estado de saturação. Isso significa que a matriz tem uma quantidade ótima de carga para que as propriedades reológicas sejam maximizadas sem prejudicar a maleabilidade e outras propriedades físicas do material. A adição de mais carga além desse ponto de saturação não melhora as propriedades reológicas,

o que pode ser atribuído à limitação do espaço disponível para acomodar mais partículas sem causar aglomeração excessiva.

Essa aglomeração pode levar à inconsistência na dispersão das partículas de carga, resultando em zonas de *stress* concentrado dentro do compósito, que potencialmente reduzem a eficácia do reforço oferecido pela carga. Consequentemente, compreender e controlar a dispersão da carga é fundamental para otimizar as propriedades reológicas e garantir a homogeneidade do compósito.

Tabela 6. Propriedades reométricas, com 1° de oscilação do disco e isotermas de 160 °C, dos compósitos SBR/Couro e a goma (00 phr) como referência.

Compósitos SBR/Couro	M_L (dNm)	M_H (dNm)	$\Delta M = (M_H - M_L)$ (dNm)	t_{s1} (s)	t_{90} (s)	$CRI = 100/(t_{90} - t_{s1})$ (s ⁻¹)
00 phr	2,8 ± 0,2	17,1 ± 1,9	14,2 ± 2,1	113 ± 1	207 ± 7	1,06 ± 0,08
10 phr	4,0 ± 0,1	21,1 ± 1,1	17,2 ± 1,2	96 ± 2	186 ± 3	1,11 ± 0,05
20 phr	4,7 ± 0,1	25,5 ± 1,4	20,8 ± 1,5	126 ± 2	206 ± 1	1,25 ± 0,03
30 phr	6,0 ± 0,4	34,1 ± 0,6	28,1 ± 1,0	113 ± 2	184 ± 1	1,41 ± 0,03
40 phr	6,4 ± 0,2	32,3 ± 3,1	25,9 ± 3,3	118 ± 4	207 ± 7	1,12 ± 0,11
50 phr	7,2 ± 0,2	32,8 ± 4,4	25,5 ± 4,6	156 ± 5	268 ± 8	0,89 ± 0,13

Fonte: Autoria própria.

Adicionalmente, a formação de ligações cruzadas, como indicado pela variação do torque (ΔM), é um fator crucial na determinação do comportamento mecânico dos compósitos. Nos compósitos SBR/Couro 30 phr, a formação de ligações cruzadas é maximizada, como demonstrado pelo maior valor de ΔM , reforçando a hipótese de que essa quantidade de carga facilita uma rede de ligações intermoleculares. Essa rede não apenas contribui para a estabilidade estrutural, mas também melhora as propriedades mecânicas gerais, tais como resistência à tração e compressão.

Importante destacar, a adesão do couro ao SBR é devida à interação física, caracterizada por forças de *Van der Waals* e outras interações intermoleculares, em vez de ligações químicas covalentes. Esta interação física promove uma dispersão uniforme do couro na matriz de borracha, contribuindo para o reforço mecânico do compósito.

Portanto, o estudo detalhado do comportamento reológico dos compósitos sob várias condições de carga não apenas ajuda na compreensão fundamental das interações carga-matriz, mas também orienta o *design* de novos materiais com propriedades mecânicas e

reológicas otimizadas para aplicações específicas. Ao alcançar um equilíbrio entre a adição de carga e a manutenção das propriedades desejáveis, é possível desenvolver compósitos que atendam às exigências de desempenho em aplicações industriais e de engenharia.

O tempo de pré-vulcanização (t_{sI}), também conhecido como *scorch time*, é o período necessário para que uma composição elastomérica alcance uma temperatura específica antes da formação das primeiras ligações cruzadas durante o processo de vulcanização. Inicialmente, quando a borracha está fria ou próxima da temperatura ambiente, é exigido um torque maior para manipulá-la.

À medida que a temperatura aumenta, a borracha amolece e começa a se espalhar dentro da cavidade e ao redor do disco, resultando em um decréscimo do torque necessário para manipulá-la. Este decréscimo no torque indica que a borracha está começando a se tornar mais maleável, sinalizando o início do processo de vulcanização. Um *scorch time* muito curto pode levar à pré-vulcanização da composição elastomérica, o que pode resultar em dificuldades no processamento e no produto final não atingir as características desejadas.

Neste estudo, os compósitos demonstraram, em sua maioria, tempos de t_{sI} semelhantes ao compósito de referência, com exceção do compósito de 50 phr, no qual o excesso de cargas tende a ocasionar um torque inicial mais elevado, conseqüentemente retardando o início da vulcanização. Em meios ácidos os aceleradores são consumidos e retarda o processo de cura, esse efeito só é observado no tempo ótimo de cura do compósito que possui 50 phr de couro, indicando a saturação da carga na matriz polimérica [205].

Vários fatores influenciam o índice de velocidade de cura, incluindo a temperatura de vulcanização, a composição da borracha, agentes vulcanizantes e a presença de aditivos que aceleram ou retardam o processo. O controle cuidadoso do índice de velocidade de cura é crucial para assegurar a consistência na produção de produtos de borracha vulcanizada, garantindo propriedades mecânicas, químicas e de desempenho adequadas.

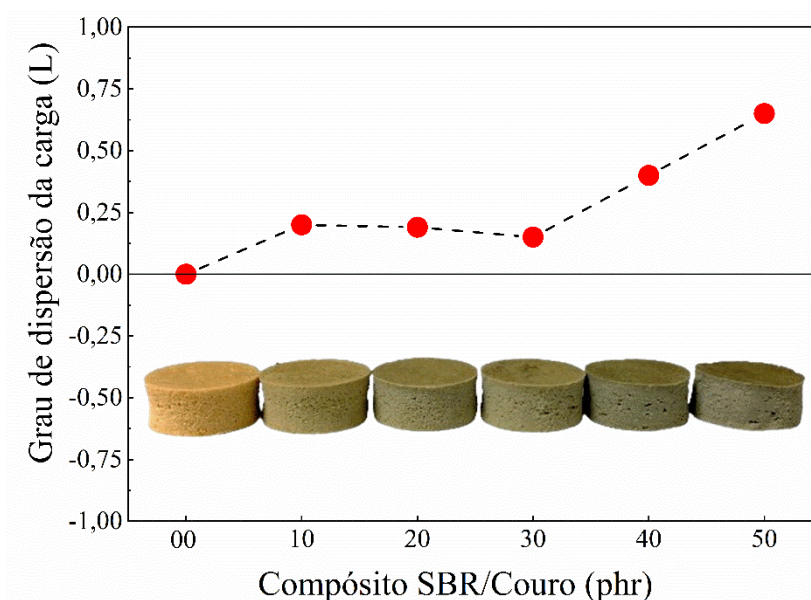
Os resultados do estudo mostram que o compósito SBR/Couro com 30 phr teve o maior índice de velocidade de cura, seguido pelos compostos com 20 e 10 phr. Isso ressalta como a quantidade de carga influencia a velocidade de vulcanização, enfatizando a necessidade de um controle preciso para alcançar as propriedades desejadas nos compósitos de borracha e couro. Portanto, um índice de velocidade de cura mais alto pode ser positivo se houver interesse em acelerar e otimizar o processo de produção, potencialmente aumentando a eficiência e a produtividade.

A análise da dispersão do resíduo de couro (L) na matriz polimérica SBR, detalhada na Figura 23, demonstra que a carga é eficientemente dispersa dentro da matriz até 30 phr de

resíduo, resultando em uma melhoria das propriedades mecânicas do compósito. No entanto, ao exceder este limiar, especificamente em 40 phr e 50 phr, a interação entre as partículas de carga se intensifica.

Esta mudança de comportamento indica que a adição de resíduo além de 30 phr leva à saturação do sistema, marcada por um valor mais baixo de L , que sinaliza uma eficiência de dispersão decrescente. Após este ponto de saturação, as melhorias nas propriedades mecânicas cessam, e podem surgir complicações devido à aglomeração excessiva e dificuldades de processamento. Esta observação sublinha a importância de manter a carga dentro de um limite ótimo para evitar efeitos adversos no desempenho do compósito.

Figura 23. Grau de Dispersão (L) do resíduo de couro na matriz de borracha SBR: A imagem mostra a dispersão do resíduo de couro em diferentes concentrações na matriz de borracha SBR. A linha contínua indica a goma pura (00 phr), utilizada como referência para análise comparativa dos compósitos com adição de couro.



Fonte: Autoria própria.

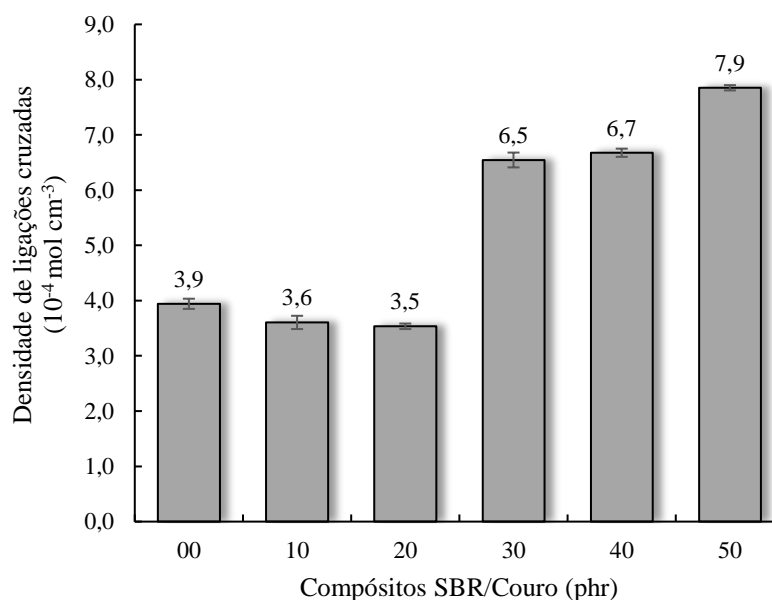
A avaliação do grau de dispersão do resíduo de couro, conforme apresentado na Figura 23e apoiado pelos dados de torque mínimo e máximo da Tabela 6, confirma que a matriz SBR atinge um ponto de saturação acima de 30 phr de couro. Esta constatação valida as observações anteriores de que incrementos adicionais de carga além desse limiar não melhoram as propriedades reológicas e podem até comprometer a integridade e funcionalidade do compósito. Portanto, a saturação marca um limite crítico além do qual a adição de mais resíduo de couro não traz benefícios adicionais, destacando a importância de otimizar a quantidade de carga.

Para uma compreensão mais aprofundada do processo de formação das ligações cruzadas e suas implicações nas propriedades mecânicas dos compósitos, o próximo tópico de discussão abordará a densidade de ligações cruzadas por inchamento em solvente orgânico, utilizando a equação desenvolvida por Flory-Rehner. Este estudo detalhado ajudará a esclarecer como a estrutura molecular do compósito evolui com a adição de diferentes quantidades de resíduo de couro e seu impacto nas propriedades finais do material.

5.2 Análise da Densidade de Ligações Cruzadas por Inchamento (Flory-Rehner)

A teoria de Flory-Rehner fornece uma base essencial para entender a relação entre a densidade de ligações cruzadas e o intumescimento de materiais elastoméricos. Segundo essa teoria, uma menor densidade de ligações cruzadas geralmente resulta em maior intumescimento do material, devido à maior capacidade do solvente de penetrar e expandir a matriz polimérica. Portanto, a análise dos dados na Figura 24 requer uma avaliação cuidadosa dos fatores que influenciam o intumescimento do compósito e, por extensão, a dissolução da borracha.

Figura 24. Densidade de ligações cruzadas por inchamento Flory-Rehner (massa $\approx 0,25 \pm 0,05$ g, imersa em tolueno por 5 dias, após segue para a estufa por 24 horas a 60 °C) dos compósitos SBR/Couro e a goma (00 phr) como referência.



Fonte: Autoria própria.

Um desses fatores críticos é a porosidade do material. Uma porosidade mais elevada facilita a penetração do solvente nas partes internas do compósito, o que contribui para um maior intumescimento. Esse aumento no intumescimento sugere que o compósito possui uma densidade de ligações cruzadas relativamente menor em comparação com materiais menos

porosos. Além disso, a densidade do material também desempenha um papel crucial. Conforme a densidade aumenta, há mais material de borracha disponível para intumescer, o que pode ser interpretado como uma indicação de menor densidade de ligações cruzadas. Esta relação inversa entre densidade e intumescimento é fundamental para compreender as propriedades estruturais e mecânicas dos compósitos, proporcionando informações valiosas para otimizar a performance do material em aplicações práticas.

Nas análises dos compósitos SBR/Couro, observou-se uma transição significativa na estrutura dos materiais à medida que a quantidade de carga de couro aumentava. Com adições de 10 e 20 phr de couro, os compósitos apresentam uma densidade mais baixa (relação massa por volume) e porosidade maior, o que facilitou a penetração do solvente durante os testes de intumescimento. Essas características indicam que, em níveis mais baixos de carga, a matriz polimérica mantém maior espaço intermolecular, permitindo maior mobilidade do solvente.

Contudo, ao elevar a concentração de couro para 30, 40 e 50 phr, os compósitos exibem um aumento na densidade de ligações cruzadas e também na densidade material, refletindo uma estrutura mais compacta com poros menores. Esta alteração na microestrutura complica significativamente a penetração do solvente, devido tanto à redução da porosidade quanto à formação de uma barreira física mais robusta criada pelo couro saturado na matriz. Além disso, o aumento das ligações cruzadas, tanto físicas quanto químicas, contribui para a rigidez e estabilidade do compósito, restringindo ainda mais a mobilidade do solvente.

Essa progressão na composição dos compósitos evidencia um ponto-chave: a saturação do couro na matriz não apenas atua como uma barreira física que limita a penetração do solvente, mas também modifica a rede de ligações cruzadas. Portanto, os compósitos com maior conteúdo de couro, especialmente acima de 30 phr, tornam-se estruturalmente mais densos e menos permeáveis, o que é um fator crucial para aplicações onde a resistência à penetração de fluidos é desejável [206].

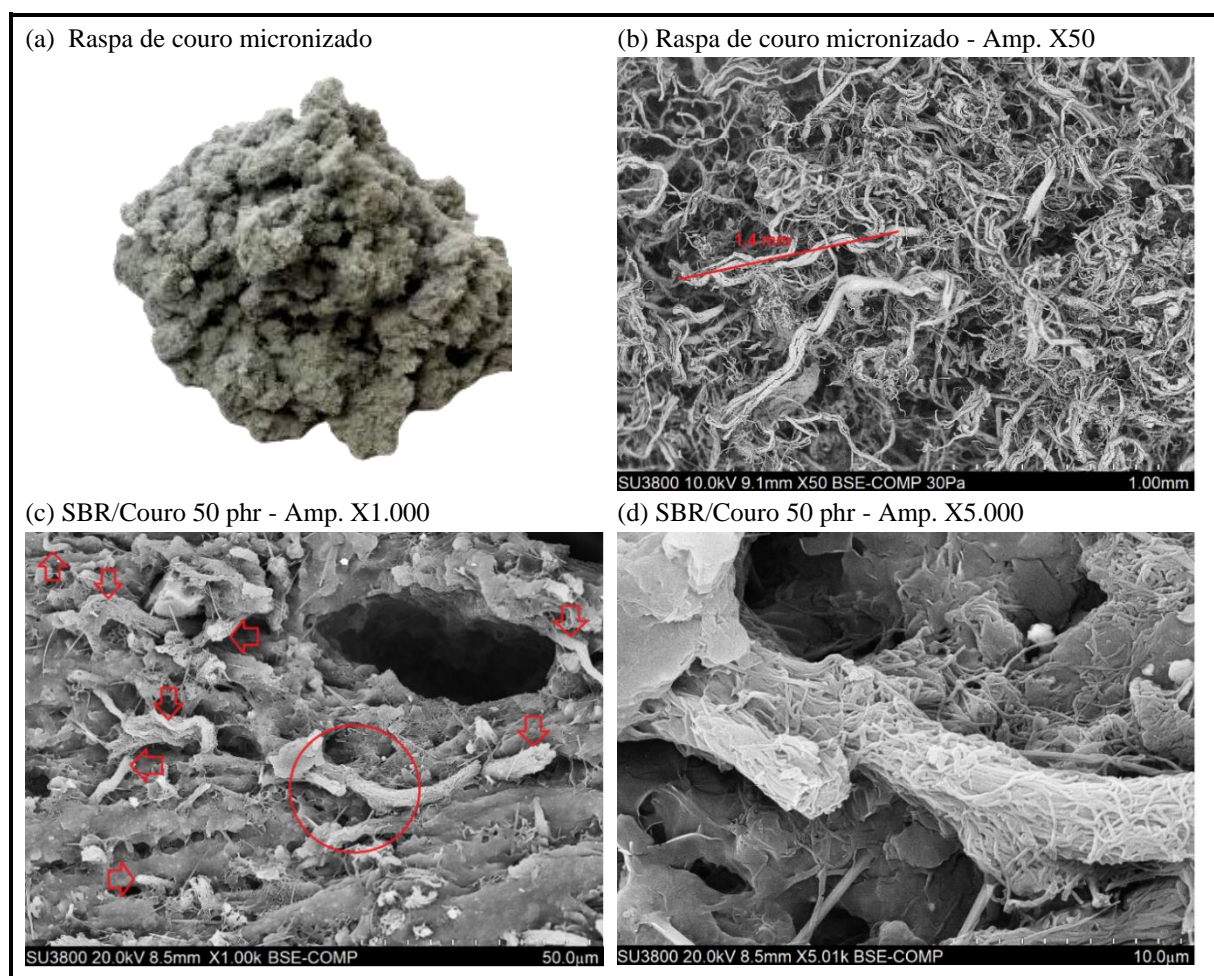
Essa dinâmica entre a densidade material, a porosidade, e a densidade de ligações cruzadas é essencial para entender as propriedades mecânicas e de durabilidade dos compósitos SBR/Couro. A compreensão detalhada desses fatores é vital para o desenvolvimento de compósitos com propriedades otimizadas para a aplicação em revestimentos térmicos em habitações populares. Estes materiais, ao serem empregados em contextos de construção civil, devem oferecer não apenas isolamento térmico eficiente, mas também resistência mecânica e durabilidade sob condições ambientais variadas.

Aprofundando a investigação sobre as características estruturais destes materiais, o próximo item da discussão, explorará como a estrutura porosa dos compósitos influencia sua capacidade de isolamento e resistência. Este exame detalhado da morfologia celular ajudará a correlacionar a microestrutura dos materiais com suas funcionalidades práticas, essenciais para otimizar o desempenho dos revestimentos térmicos nas habitações populares.

5.3 Morfologia Celular

A distribuição e as características físicas das fibras de couro podem ser visualizadas na Figura 25, que também mostram o compósito SBR/Couro 50 phr. É importante ressaltar que estas são imagens representativas, obtida a partir de análises realizadas em todas as amostras. As imagens das demais amostras serão apresentadas e discutidas posteriormente.

Figura 25. Imagens relacionadas à raspa de couro micronizada in natura e ao compósito SBR/Couro 50 phr: (a) mostra raspa de couro micronizada para 50 mesh com diâmetro inferior a 0,297 mm; (b) apresenta o MEV das fibras da raspa de couro micronizada com ampliação de 50 vezes; (c) exibe uma ampliação de 1.000 vezes do compósito SBR/Couro 50 phr, as setas indicam as fibras de couro e o círculo vermelho indica a região ampliada em (d), que mostra uma ampliação de 5.000 vezes, destacando a característica fibrosa do couro e as camadas da matriz polimérica.



Fonte: Autoria própria.

No processo de formação de espumas de SBR com inclusão de couro, observa-se que as fibras estão distribuídas de forma irregular e agregada dentro da matriz de borracha. As fibras de couro, com comprimento máximo de 1,4 mm e diâmetros inferiores a 0,297 mm, estão fisicamente ancoradas ao SBR, porém formam aglomerados que indicam uma saturação da matriz. Este fenômeno é evidenciado nas análises reométricas e pela densidade de ligações cruzadas, obtida pelo método de inchamento, que revelam dificuldades na dispersão homogênea das fibras. Este arranjo peculiar das fibras aumenta a energia necessária para a nucleação e o crescimento das células durante a expansão da espuma, afetando assim a estrutura celular final [21, 58].

A inclusão de couro modifica substancialmente as propriedades físicas da matriz antes e após a vulcanização, como apresentado na Tabela 7. Antes da vulcanização, a densidade da massa crua aumenta consideravelmente com a adição de couro, indo de 1,43 g cm⁻³ na goma pura até 1,91 g cm⁻³ no compósito SBR/Couro 50 phr, um aumento de 33,5%. Após a vulcanização, a densidade das espumas também muda de forma escalonada com a concentração de couro.

Tabela 7. Propriedades morfológicas dos poros das espumas de SBR com couro e a goma (00 phr) como referência.

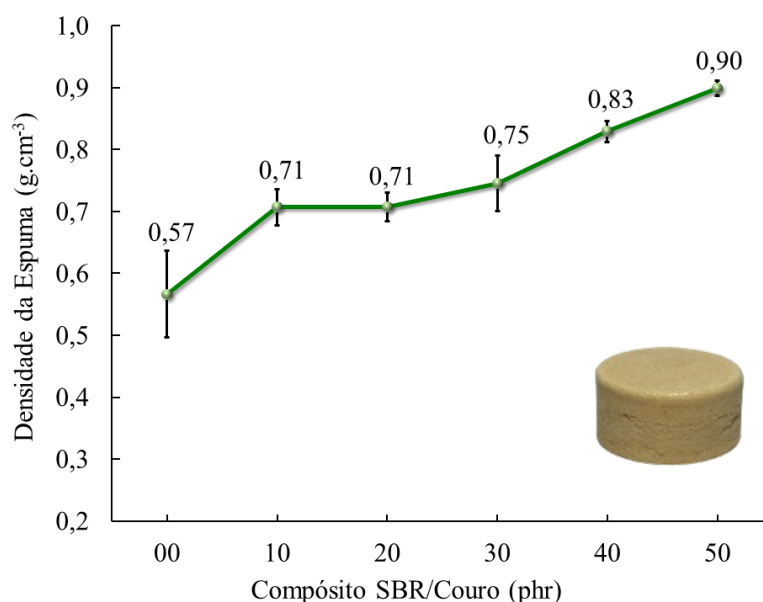
Compósitos SBR/Couro	Densidade Massa Crua ρ_s (g cm ⁻³)	Densidade Espuma ρ_f (g cm ⁻³)	Densidade Relativa ρ_r (%)	Porosidade da Espuma V_f (%)	Densidade Celular N_0 (10 ⁹ cel cm ⁻³)	Quantidade de poros medidos
00 phr	1,43 ± 0,05	0,57 ± 0,07	0,40	0,60	133 ± 8	152
10 phr	1,83 ± 0,07	0,71 ± 0,03	0,39	0,61	136 ± 5	152
20 phr	1,86 ± 0,05	0,71 ± 0,02	0,38	0,62	102 ± 10	123
30 phr	1,75 ± 0,07	0,75 ± 0,05	0,42	0,58	179 ± 17	194
40 phr	1,77 ± 0,04	0,83 ± 0,02	0,47	0,53	188 ± 18	214
50 phr	1,91 ± 0,06	0,90 ± 0,01	0,47	0,53	211 ± 22	231

Fonte: Autoria própria.

Essa mudança progressiva na densidade das espumas com o aumento da concentração de couro não apenas influencia a densidade em si, mas também induz alterações significativas na estrutura física das espumas. À medida que a densidade aumenta, observa-se uma alteração correspondente na espessura das paredes celulares dos compósitos. Este aumento na densidade, que alcança até 58% no compósito SBR/Couro 50 phr em relação à goma pura, conforme apresentado na Figura 26, sugere uma potencial melhoria nas propriedades mecânicas

das espumas. As paredes celulares mais robustas são capazes de suportar maiores cargas e resistir a deformações mais efetivamente, enquanto a predominância de células fechadas oferece um excelente potencial para uso como isolante térmico. Essas células ajudam a reter o ar dentro da estrutura, minimizando a transferência de calor e melhorando a eficiência do isolamento térmico. Estas características tornam os compósitos SBR/Couro candidatos promissores para aplicações que exigem materiais com boas propriedades mecânicas e térmicas.

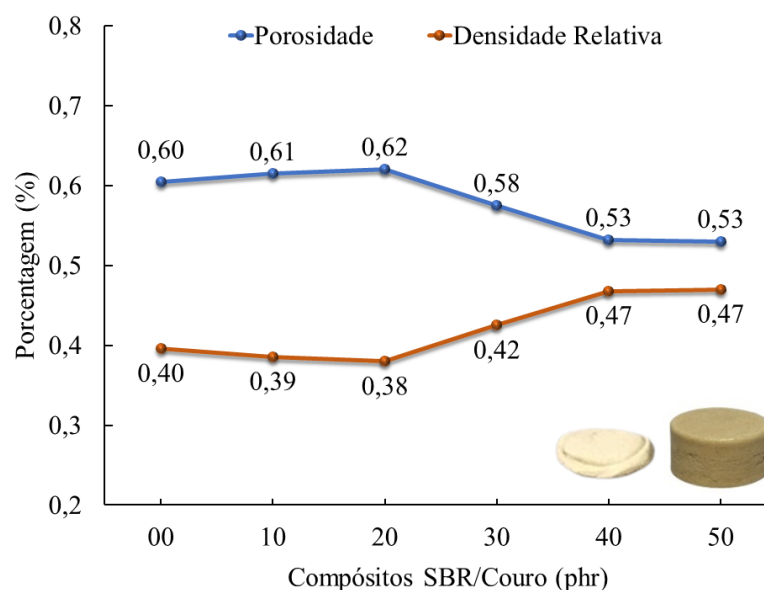
Figura 26. Densidade dos compósitos SBR/Couro expandidos (espumas) calculados de acordo com ASTM D297 [184] aplicando a Equação (6).



Fonte: Autoria própria.

Outro parâmetro é a densidade relativa das espumas, apresentada na Figura 27, que exhibe variações mínimas entre os compósitos com adições de 10 e 20 phr. Isso indica que a expansão e a nucleação mantêm uma constância relativa, apesar das alterações significativas nas densidades. Esse comportamento pode ser atribuído à complexa interação entre as fibras de couro e a matriz de SBR durante o processo de formação de espumas. Importante destacar que a soma da porosidade e da densidade relativa é sempre igual a um. Conseqüentemente, à medida que mais couro é adicionado ao sistema polimérico, a porosidade diminui enquanto a densidade relativa aumenta. Esta transição é particularmente evidente para adições de 30 phr, indicando o início da saturação do sistema. Para adições de 40 e 50 phr, observa-se uma estabilização, sugerindo que 30 phr marca o ponto de transição crítico.

Figura 27. Densidade relativa, calculada conforme a ASTM D1622 [186] e a Equação (7) – que é a razão entre a densidade da borracha antes da vulcanização e expansão (ρ_s) e a densidade após o processo de formação da espuma (ρ_f) – e Porosidade, que representa a fração volumétrica de vazios (V_f), determinada pela Equação (12).

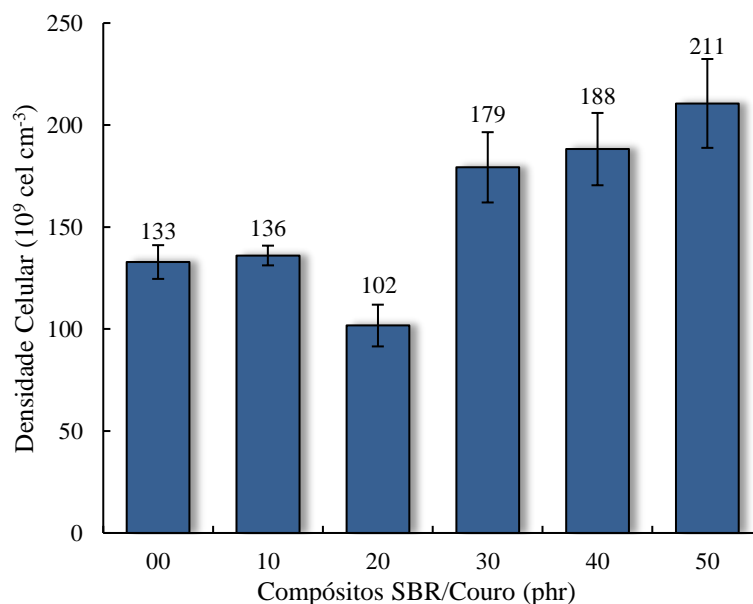


Fonte: Autoria própria.

Continuando com a investigação sobre as mudanças estruturais, a adição inicial de 10 phr de couro resultou em uma manutenção no número de poros, similar ao observado na goma pura, com 152 poros contados. No entanto, ao aumentar a concentração de couro para 20 phr, a quantidade de poros diminuiu para 123, indicando uma restrição no crescimento celular possivelmente devido à rigidez aumentada da matriz. Com o incremento para 30 phr, a quantidade de poros aumentou para 194, continuando a crescer para 214 e 231 nos compostos de 40 e 50 phr, respectivamente. Esse aumento sugere que, embora a nucleação tenha sido efetiva, a presença das fibras de couro limitou o crescimento dos poros, favorecendo a formação de poros menores em comparação com os poros maiores observados na goma.

As variações no número e tamanho dos poros não apenas refletem as mudanças na porosidade discutidas anteriormente, mas também impactam a densidade celular (N_0), que calcula o número de células por volume unitário, baseado na área da amostra sólida. Conforme demonstrado no método de caracterização 4.2.5 e calculado pelas Equações 10, 11 e 12, a densidade celular apresenta variações significativas. O menor valor de N_0 foi observado no composto de 20 phr, indicando uma redução no número de células por centímetro cúbico, conforme ilustrado na Figura 28, reforçando a inter-relação entre porosidade, densidade relativa e densidade celular na análise das propriedades dos compostos.

Figura 28. Densidade celular (N_0) determinada pela aproximação teórica de Kumar através da Equação (10), através da área da amostra sólida é determinado o número de células para um volume unitário.



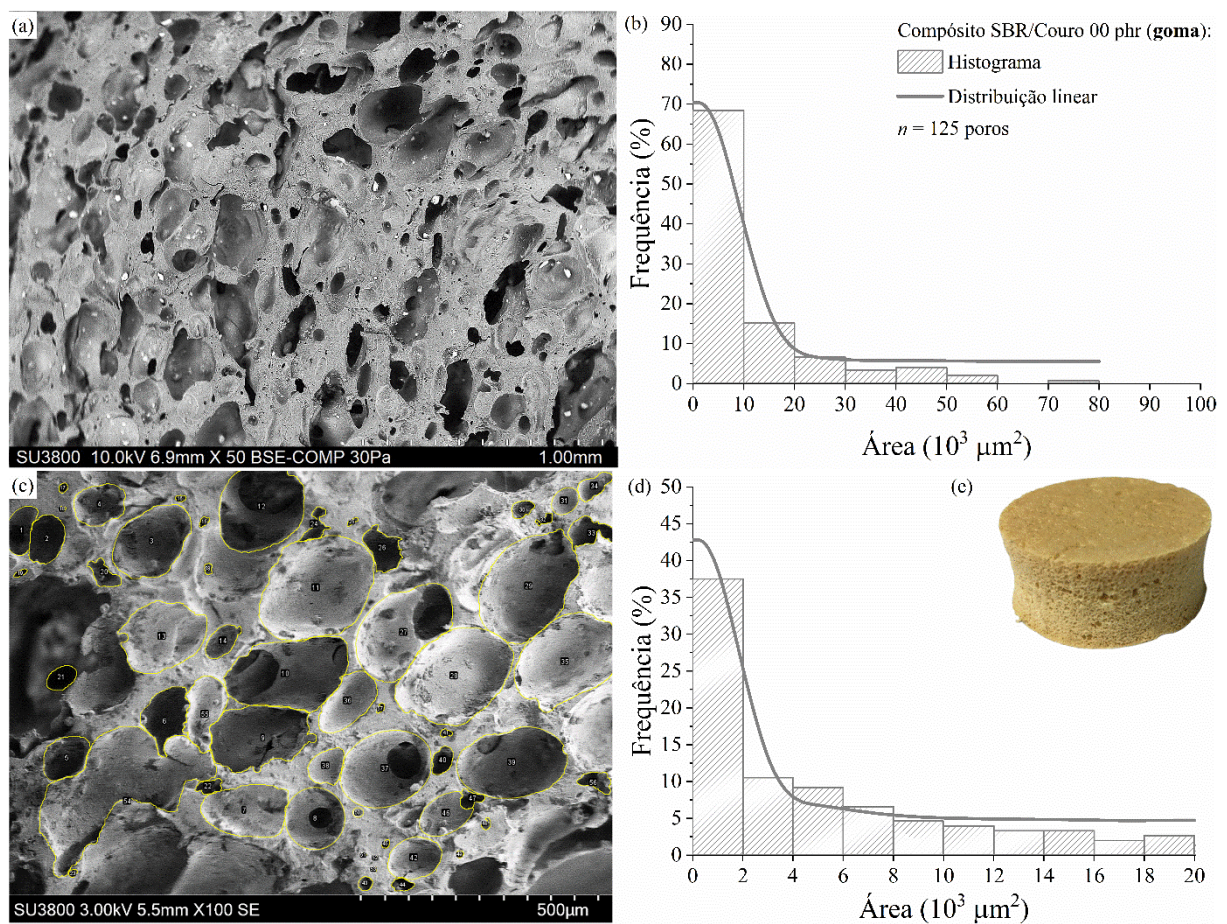
Fonte: Autoria própria.

Outro aspecto significativo a ser considerado é a natureza das células formadas. A predominância de células fechadas devido à adição de couro é particularmente relevante para as propriedades de isolamento térmico do material. As células fechadas contêm bolhas de gás isoladas que não se conectam ao ambiente externo, diferentemente das células abertas. Esta configuração é crucial porque minimiza a transferência de calor através do material, dado que a troca de ar entre as células é extremamente limitada, resultando em uma redução da condutividade térmica. Além disso, a densidade mais elevada e a estrutura de células fechadas conferem às espumas características ideais para isolantes térmicos, incluindo maior resistência mecânica e menor absorção de umidade. Estas propriedades são essenciais para aplicações que não apenas requerem isolamento térmico, mas também necessitam de estabilidade e durabilidade em ambientes adversos [156].

De acordo com Rostami-Tapeh-Esmaeil *et al.* [156], observa-se que materiais com baixa viscosidade tendem a formar espumas de células abertas, enquanto que polímeros com alta viscosidade favorecem a formação de estruturas de células fechadas. A viscosidade desses polímeros pode ser avaliada por meio de ensaios reométricos, cujos resultados são refletidos pelo aumento do torque mínimo, conforme já apresentado na Figura 22 e posteriormente pela análise da Tabela 6. Notadamente, o aumento no torque observado com a adição de couro aos compósitos resultou na predominância de poros com células fechadas. Este fenômeno é ilustrado nas Figura 29 a Figura 34, que exibem duas imagens representativas de cada

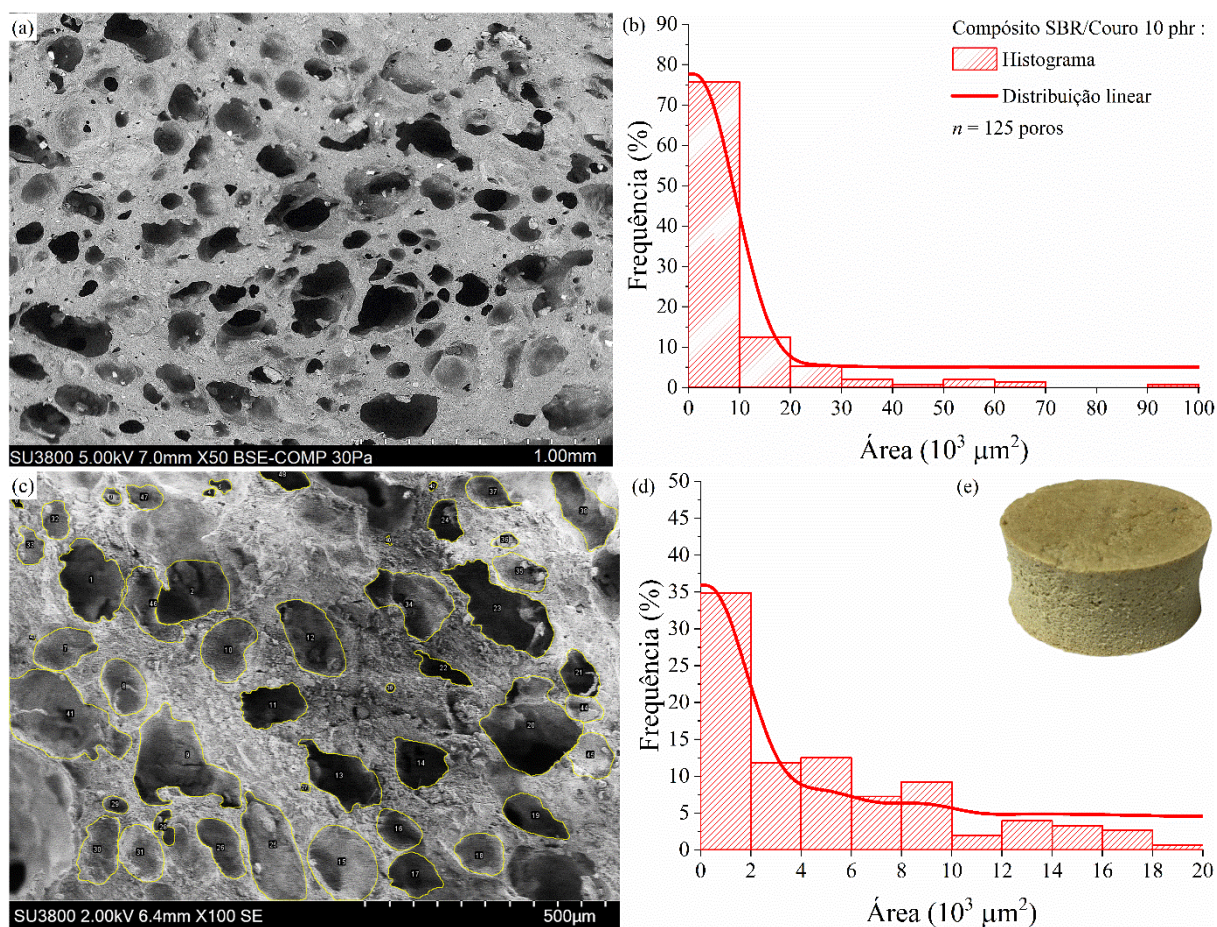
compósito, selecionadas a partir de três análises de MEV. As análises adicionais para a distribuição das áreas dos poros são mostradas nas subfiguras (b), com a distribuição de todos os poros, e (d), focada nos poros menores, até $20 \cdot 10^3 \mu\text{m}^2$. Estas análises ajudam a entender a distribuição predominante dos poros menores nos compósitos.

Figura 29. Imagens do MEV da **goma (00 phr)** com aproximação de (a) 50 vezes e (b) 100 vezes. Análise da (c) Distribuições total dos poros por área, (d) Nova distribuição para poros com áreas até $20 \cdot 10^3 \mu\text{m}^2$ e (e) Imagem do registro fotográfico da espuma no formato cilíndrico 30 mm de diâmetro e 10 mm de espessura.



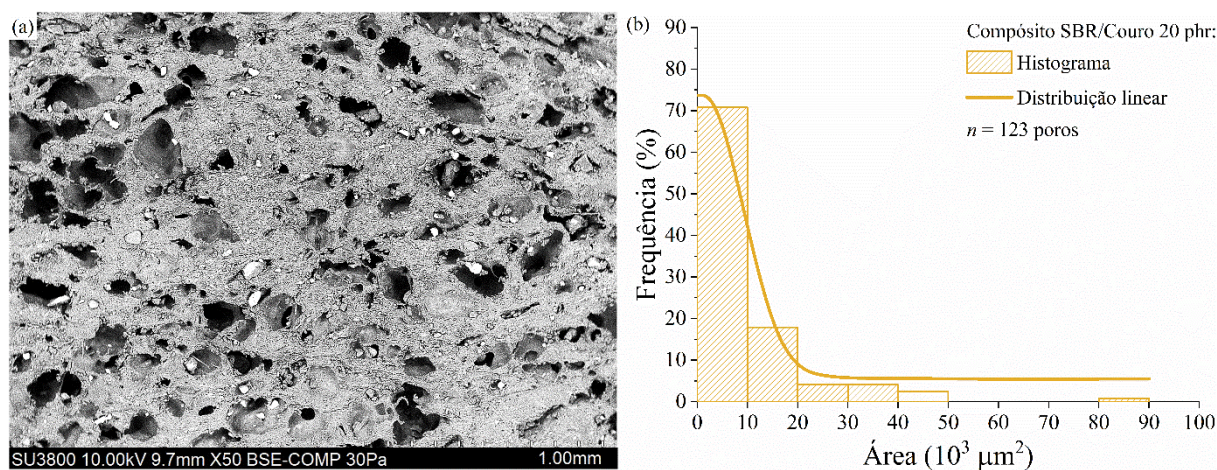
Fonte: Autoria própria.

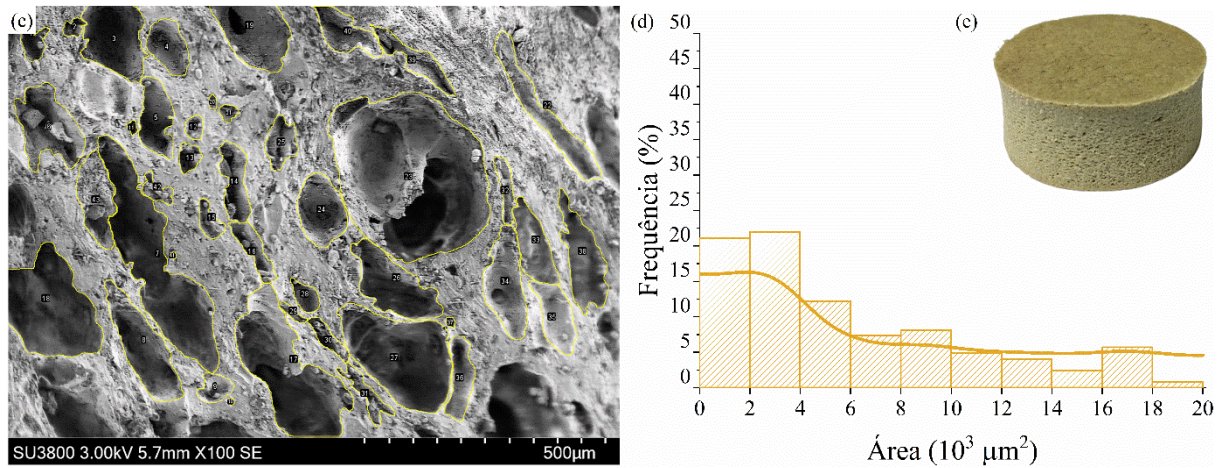
Figura 30. Imagens do MEV para SBR/Couro 10 phr com aproximação de (a) 50 vezes e (b) 100 vezes. Análise da (c) Distribuições total dos poros por área, (d) Nova distribuição para poros com áreas até $20 \cdot 10^3 \mu\text{m}^2$ e (e) Imagem do registro fotográfico da espuma no formato cilíndrico 30 mm de diâmetro e 10 mm de espessura.



Fonte: Autoria própria.

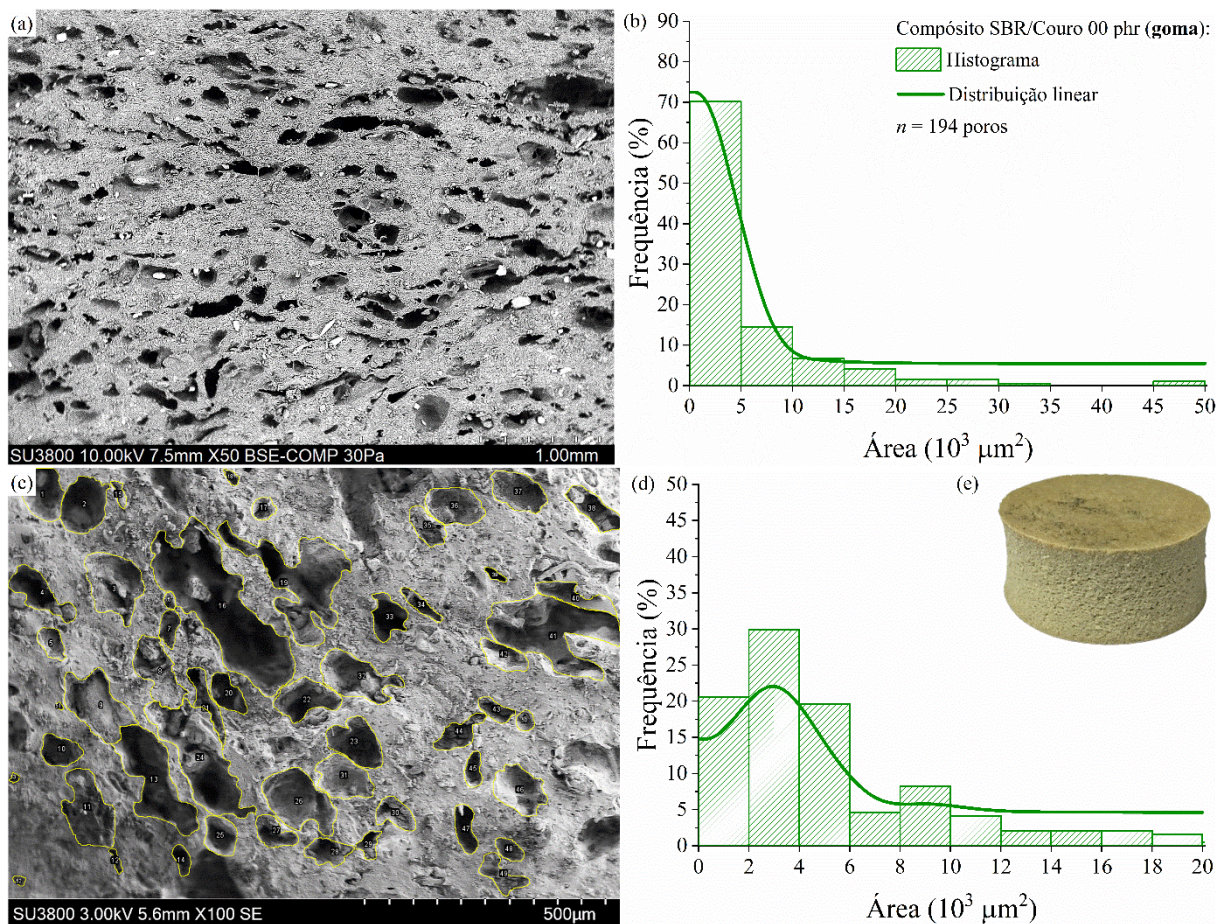
Figura 31. Imagens do MEV para SBR/Couro 20 phr com aproximação de (a) 50 vezes e (b) 100 vezes. Análise da (c) Distribuições total dos poros por área, (d) Nova distribuição para poros com áreas até $20 \cdot 10^3 \mu\text{m}^2$ e (e) Imagem do registro fotográfico da espuma no formato cilíndrico 30 mm de diâmetro e 10 mm de espessura.





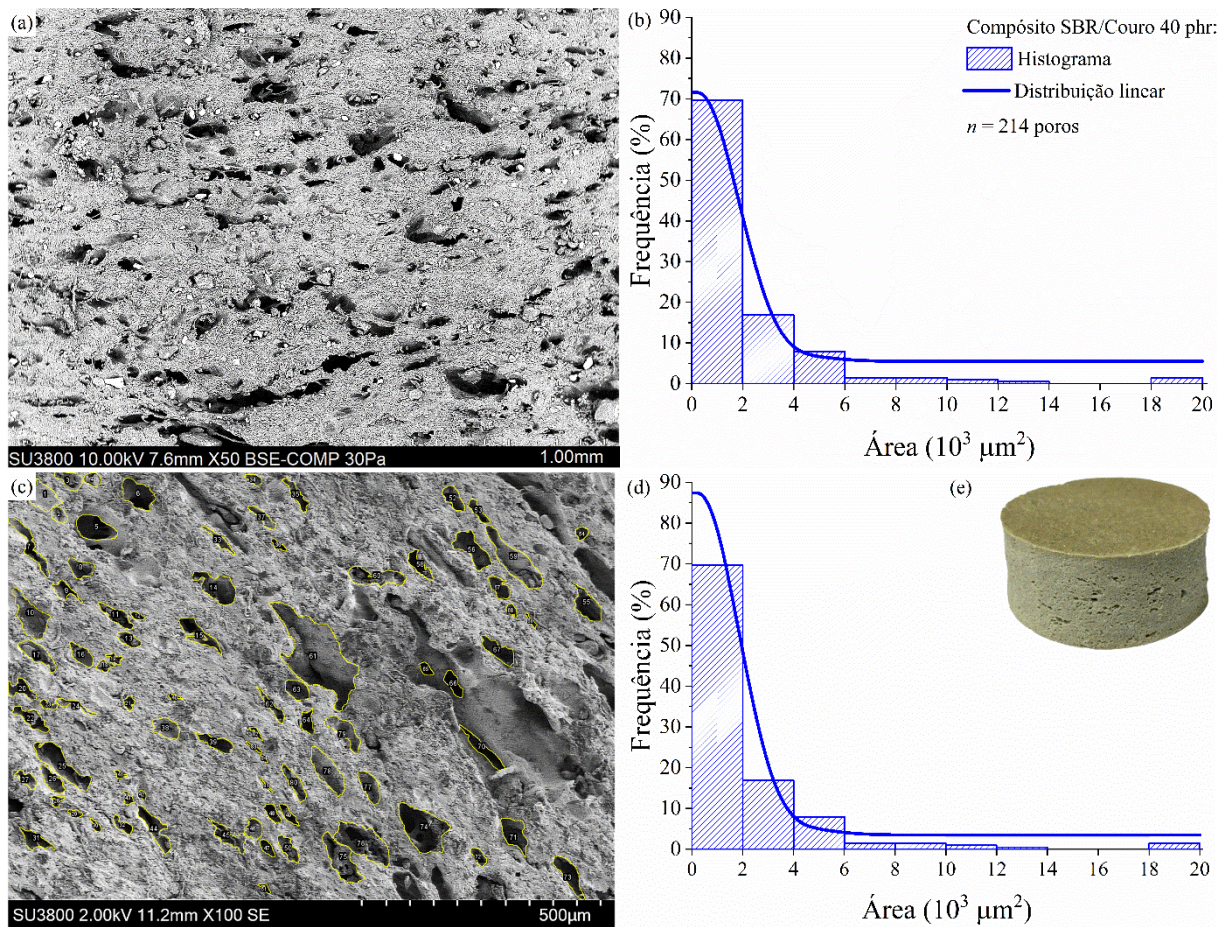
Fonte: Autoria própria.

Figura 32. Imagens do MEV para SBR/Couro 30 phr com aproximação de (a) 50 vezes e (b) 100 vezes. Análise da (c) Distribuições total dos poros por área, (d) Nova distribuição para poros com áreas até 20.10³ µm² e (e) Imagem do registro fotográfico da espuma no formato cilíndrico 30 mm de diâmetro e 10 mm de espessura.



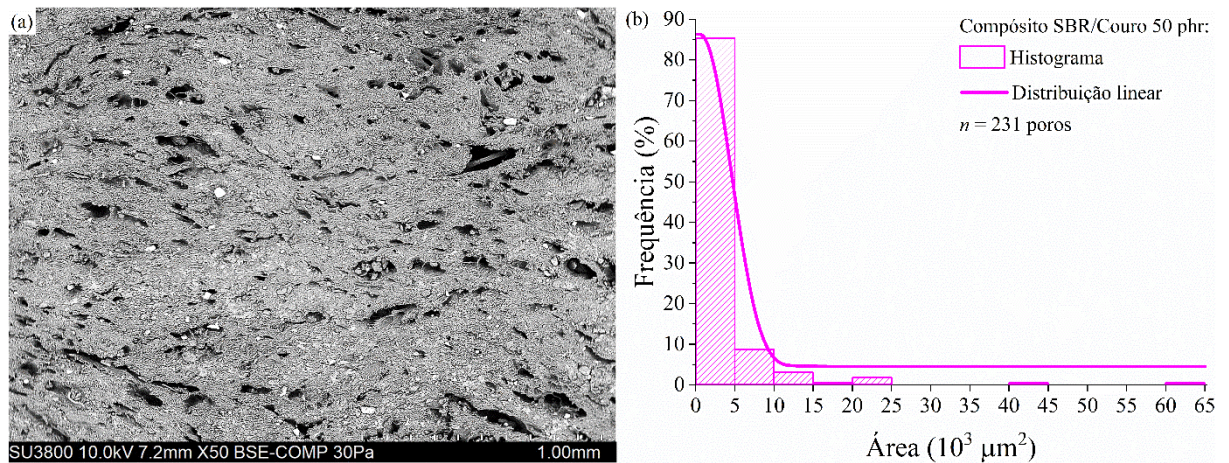
Fonte: Autoria própria.

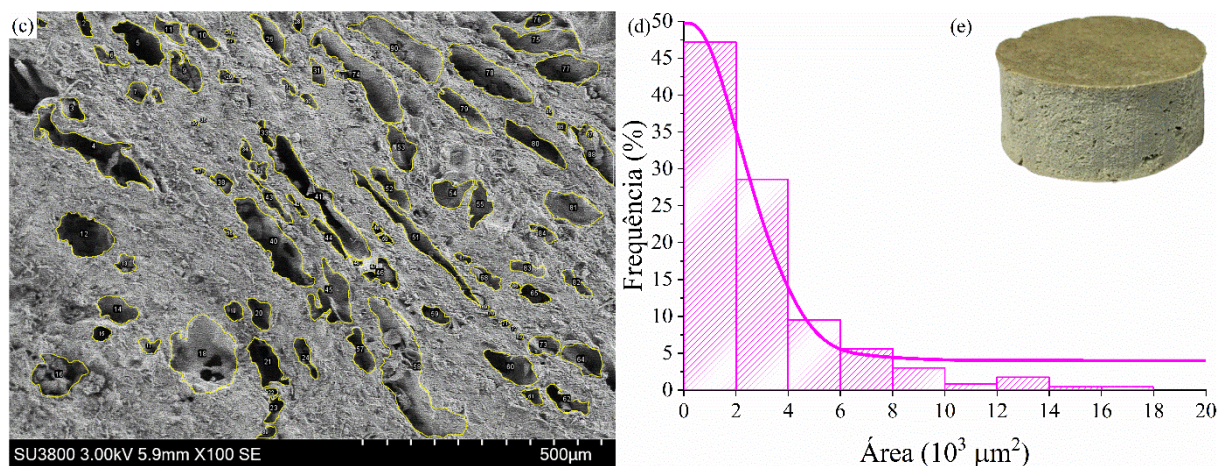
Figura 33. Imagens do MEV para SBR/Couro 40 phr com aproximação de (a) 50 vezes e (b) 100 vezes. Análise da (c) Distribuições total dos poros por área, (d) Nova distribuição para poros com áreas até $20 \cdot 10^3 \mu\text{m}^2$ e (e) Imagem do registro fotográfico da espuma no formato cilíndrico.



Fonte: Autoria própria.

Figura 34. Imagens do MEV para SBR/Couro 50 phr com aproximação de (a) 50 vezes e (b) 100 vezes. Análise da (c) Distribuições total dos poros por área, (d) Nova distribuição para poros com áreas até $20 \cdot 10^3 \mu\text{m}^2$ e (e) Imagem do registro fotográfico da espuma no formato cilíndrico 30 mm de diâmetro e 10 mm de espessura.





Fonte: Autoria própria.

Aprofundando a discussão sobre as características da distribuição dos poros nas espumas SBR/Couro e seu impacto no desempenho térmico do material, é fundamental entender como a heterogeneidade observada contribui para as propriedades de isolamento térmico. Na espuma SBR/Couro com 20 phr, a variabilidade na distribuição dos tamanhos dos poros indica uma estrutura mais complexa e menos uniforme. Esta heterogeneidade é crucial porque espaços irregulares dentro da matriz polimérica podem efetivamente interromper o caminho do calor, proporcionando barreiras adicionais à transferência térmica.

Por outro lado, a espuma SBR/Couro com 40 phr, que apresenta uma maior proporção de poros menores que $20 \cdot 10^3 \mu\text{m}^2$, demonstra que a densidade aumentada de poros pequenos pode ser estrategicamente vantajosa. Os poros menores, distribuídos de maneira densa, reduzem a amplitude de movimento das moléculas de ar, diminuindo a capacidade do ar de transferir calor por convecção dentro da espuma. Isso é especialmente benéfico em aplicações de isolamento térmico onde a minimização da transferência de calor é desejável [207, 208].

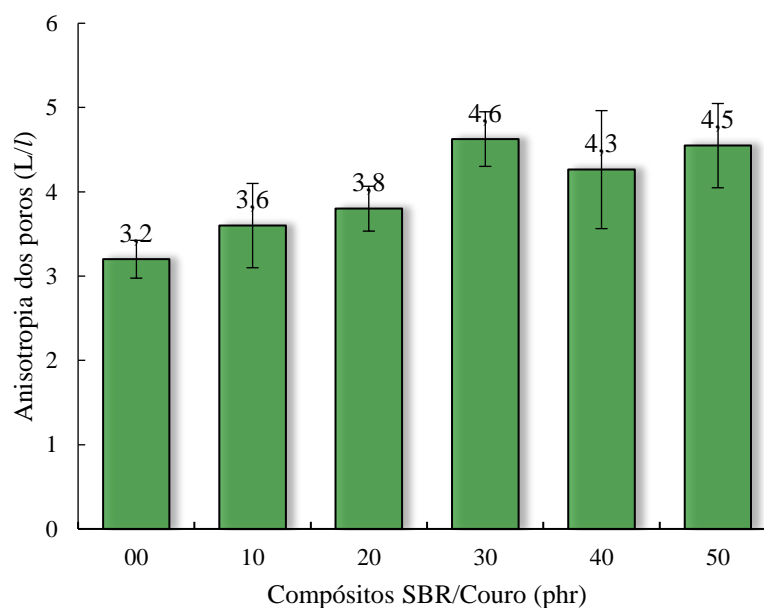
Além disso, a interação entre a viscosidade do polímero, influenciada pela adição de fibras de couro, e a formação de poros revela um aspecto crítico do *design* de materiais com propriedades isolantes otimizadas. Como observado, polímeros com maior viscosidade, induzida pela presença de couro, tendem a formar estruturas de células fechadas, que são mais eficazes em restringir o fluxo de calor do que células abertas. As células fechadas contêm bolsas de ar isoladas que agem como pequenos isolantes térmicos, dificultando ainda mais a passagem do calor através do material.

Este entendimento ressalta a importância de controlar a composição e as condições de processamento dos compósitos SBR/Couro para ajustar as características estruturais das

espumas, como a densidade e a distribuição dos poros, visando melhorar seu desempenho como isolantes térmicos. A capacidade de afinar essas propriedades pode levar ao desenvolvimento de materiais de construção que não só atendem às normas de eficiência energética, mas também contribuem para a sustentabilidade ambiental, aproveitando resíduos industriais de couro de uma maneira inovadora e eficaz.

A anisotropia dos poros nas espumas de SBR/Couro é um indicador crucial da maneira como as tensões internas e as características do material influenciam a forma e a orientação dos poros durante a expansão. Conforme ilustrado na Figura 35, a anisotropia mede a relação entre as maiores e menores dimensões lineares dos poros. A tendência dos poros de se expandirem preferencialmente na direção de menor tensão local reflete o comportamento do material sob as condições de processamento, incluindo a liberação de gases pelo agente expensor, a configuração do molde e a própria resistência mecânica da parede celular.

Figura 35. Anisotropia dos compósitos de SBR com couro e a goma (00 phr) como referência. Determinada pela razão entre a maior e menor dimensão linear do poro.



Fonte: Autoria própria.

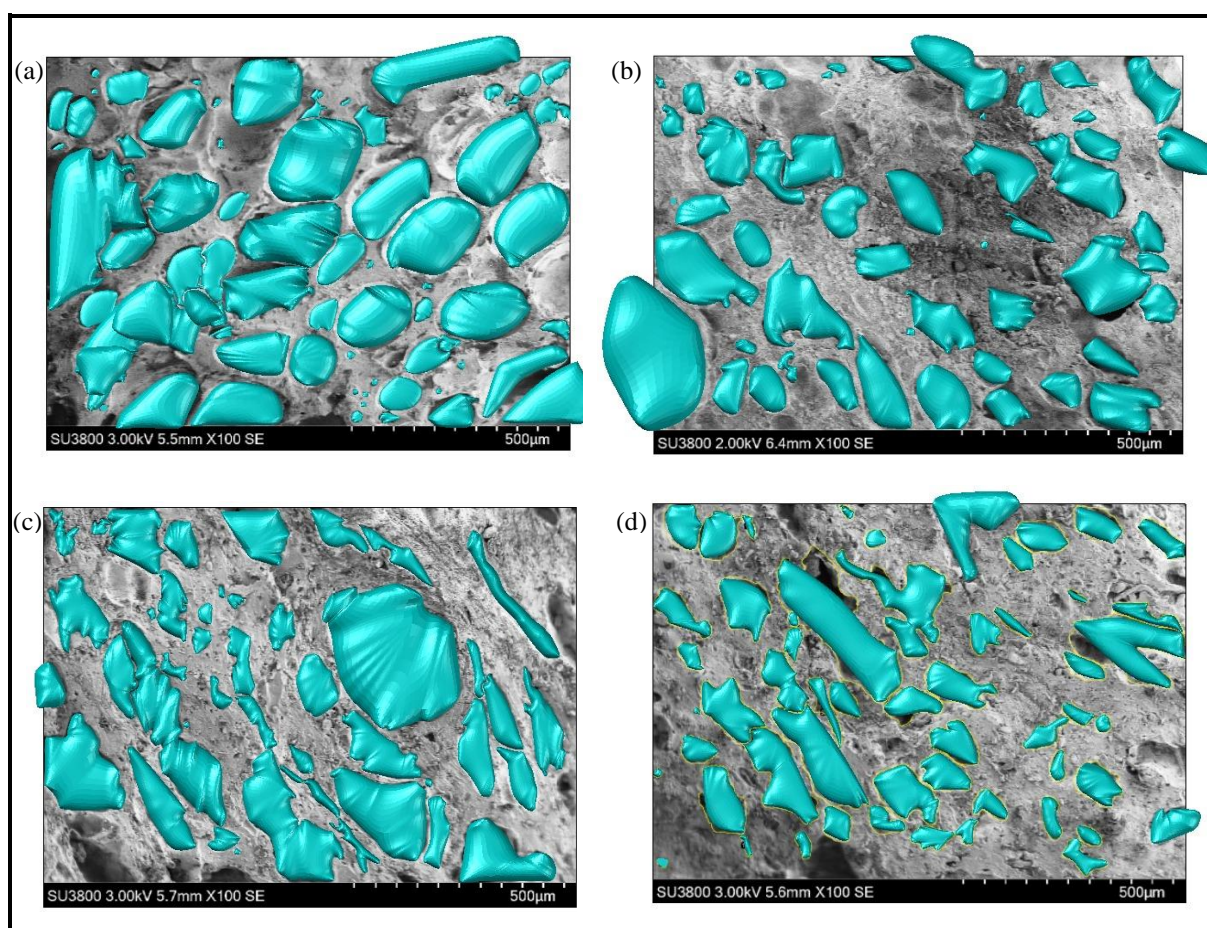
As fibras de couro, incorporadas ao compósito, exercem uma resistência significativa às tensões internas de tração, o que afeta a expansão dos poros. À medida que o couro é adicionado, observa-se um aumento na densidade das massas cruas antes da vulcanização, contribuindo para uma maior anisotropia nos compósitos resultantes. Essa alteração é evidenciada pela alongação mais acentuada dos poros ao longo da direção de menor

resistência, indicando uma maior anisotropia à medida que aumenta a concentração de couro nos compósitos.

Novamente, em 30 phr, é notado um ponto de transição, marcando um aumento significativo na anisotropia até este ponto e, posteriormente, observam-se apenas pequenas variações em torno de um valor médio para as concentrações de 40 e 50 phr. Esse comportamento indica um limiar crítico na composição do compósito, onde a adição de couro impacta de maneira decisiva na orientação e distribuição das células dentro da matriz, estabilizando-se em concentrações mais altas.

Para elucidar visualmente esses efeitos, foram desenvolvidos modelos reais de geometria 2D, que são apresentados na Figura 36.

Figura 36. Modelos reais de geometria 2D a partir de imagens MEV para espumas (a) SBR - Goma (00 phr), (b) SBR/Couro 10 phr, (c) SBR/Couro 20 phr e (d) SBR/Couro 30 phr.



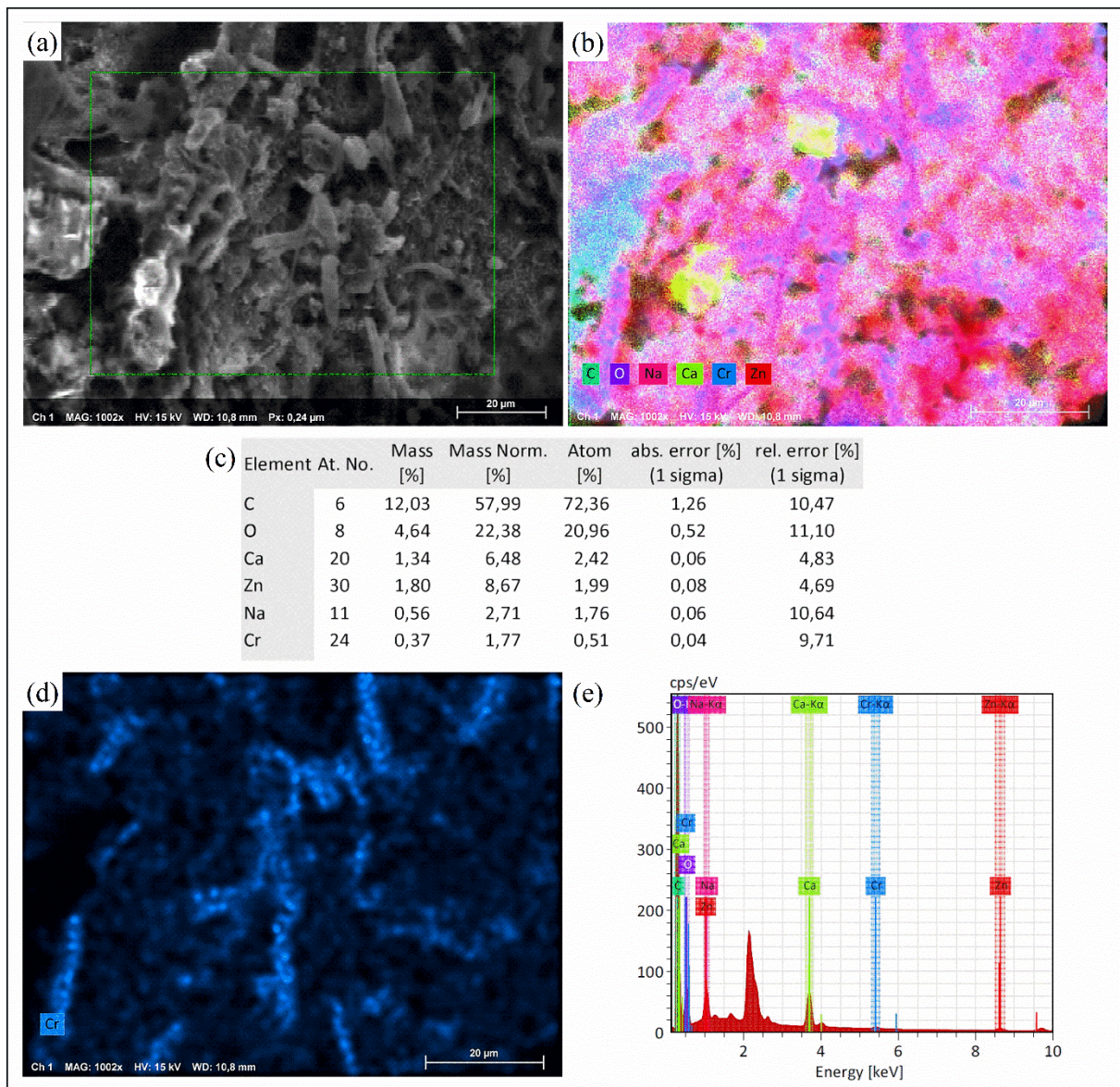
Fonte: Autoria própria.

Esses modelos foram construídos com base nas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das espumas SBR/Couro nas concentrações de 10 phr, 20 phr, e 30 phr,

bem como para a goma pura (00 phr). A escolha desses modelos foi pautada no grau de dispersão do resíduo de couro na matriz de borracha SBR, um aspecto crucial que foi previamente destacado na Figura 23. A análise desses modelos 2D fornece uma representação clara de como a anisotropia se manifesta em diferentes composições.

Para uma visualização detalhada da composição química, a Figura 37 apresenta o espectro EDX do compósito SBR/Couro com 50 phr.

Figura 37. Espectroscopia de energia dispersiva de raio X - EDX do compósito SBR/Couro 50 phr (a) imagem da área analisada, (b) dispersão dos elementos químicos identificados, (c) tabela fornecida com os elementos identificados, (d) identificação do cromo nas fibras de couro presentes no compósito SBR/Couro 50 phr e (e) espectro do EDX.



Fonte: Autoria própria.

A Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX) é empregada aqui como uma técnica fundamental para elucidar a composição química dos materiais. Foi selecionado o compósito com 50 phr de couro devido à sua alta concentração de couro, o que eleva a probabilidade de detecção dos seus elementos químicos específicos. Este espectro é crucial para entender como os elementos do couro se integram com a matriz de SBR, revelando detalhes importantes sobre a interação entre os componentes e a estabilidade química do compósito.

A análise EDX da área testada revela uma composição dominada por 57,99% de carbono e 22,32% de oxigênio, refletindo os principais componentes da matriz polimérica do SBR. Esses elementos são típicos do polímero base e indicam a estrutura principal da matriz. Além disso, a análise detectou 6,48% de cálcio, que é atribuído ao carbonato de cálcio, um aditivo comum em compósitos para melhorar propriedades como rigidez e resistência ao calor.

Interessantemente, 8,67% de zinco foram identificados, associados ao uso de óxido de zinco como agente de ativação no processo de vulcanização do SBR. O óxido de zinco facilita a formação de ligações cruzadas na estrutura do polímero, essencial para o desenvolvimento de propriedades mecânicas desejadas. Adicionalmente, 2,71% de sódio foram detectados, o que pode ser proveniente do bicarbonato de sódio usado como agente de expansão, ou relacionado aos processos de tratamento do couro. Este último uso é menos comum, mas significativo para entender as modificações químicas introduzidas durante o processamento do couro.

Por fim, a presença de 1,77% de cromo é um indicativo direto do couro curtido usado nos compósitos. O cromo é empregado no curtimento para melhorar a durabilidade e a resistência do couro, e sua presença confirma a integração efetiva do couro ao compósito. Esta análise não só confirma a composição esperada baseada nos materiais de entrada e no processo de fabricação, mas também sublinha a complexidade da interação entre os componentes do compósito, que pode influenciar significativamente as propriedades finais do material. Para aprofundar a análise no próximo item será abordado a Fluorescência de Raios X (FRX).

5.4 Fluorescência de Raios X (FRX)

Após uma análise detalhada dos elementos químicos presentes nos compósitos de SBR/Couro utilizando a técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX), a investigação continua para aprofundar o entendimento das propriedades materiais e das interações químicas. A técnica de FRX permite analisar mais ampla dentro dos compósitos a presença e distribuição de elementos. Esta técnica permitirá não apenas validar os dados obtidos por EDX, mas também explorar em maior detalhe as variações elementares em diferentes

amostras, proporcionando uma visão mais completa da composição química e das mudanças estruturais induzidas pela adição de couro ao SBR.

A Tabela 8 apresenta a constituição química dos resíduos de couro micronizado obtidos por fluorescência de raios X. O FRX indica que, além dos elementos químicos cromo e sódio, que foram determinados nos ensaios de EDX da Figura 37, foram detectados outros compostos inorgânicos significativos, como cloro e enxofre, e elementos em concentrações menores que 1%, incluindo silício, alumínio, ferro, potássio e vanádio.

Tabela 8. Composição química dos constituintes do resíduo da raspa de couro por fluorescência de raios X (FRX)

Elementos	Na	Cr	Cl	S	Si	Ca	Al	Fe	K	V
Porcentagem em massa (%m)	52,21	22,87	13,66	8,52	1,16	0,54	0,51	0,38	0,09	0,06

Fonte: Autoria própria.

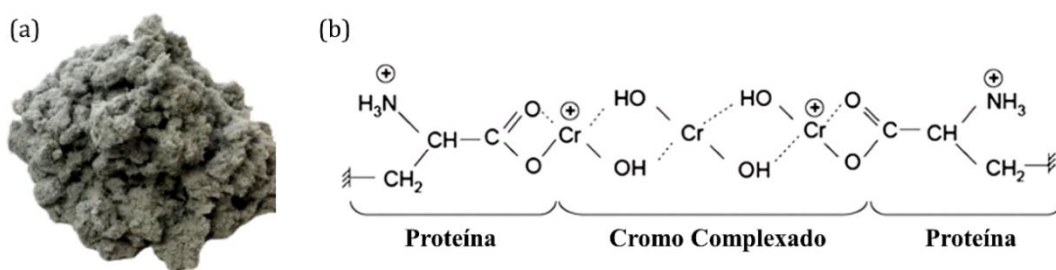
Estes elementos são frequentemente associados aos agentes utilizados nos diversos banhos de tratamento a que o couro é submetido durante seu processamento. Esta análise detalhada revela a complexidade dos componentes envolvidos no tratamento do couro, oferecendo perspectivas valiosas sobre as implicações ambientais e técnicas destes processos. A presença de elementos como cloro, enxofre, e metais como alumínio e ferro, evidencia o uso intenso de produtos químicos no curtimento e acabamento do couro, destacando a importância de considerar esses fatores na reutilização de resíduos de couro em materiais compósitos [209].

A Figura 38 traz a representação estrutural do couro após o processo de curtimento, onde o cromo, adicionado na forma de sulfato, desempenha um papel crucial. O cromo atua como ponte, interligando os grupos proteicos do couro, o que resulta em uma maior estabilidade química e mecânica do produto final. Este processo não só aumenta a durabilidade do couro, mas também transforma sua estrutura em uma forma mais resistente e menos biodegradável, influenciando significativamente as propriedades do compósito de SBR/Couro, especialmente em termos de resistência mecânica e térmica. A compreensão dessa interação molecular é fundamental para avaliar a viabilidade do uso de resíduos de couro como reforço em materiais poliméricos e suas vantagens em aplicações de isolamento térmico [210].

Conforme abordado no item 2.2, o uso de cromo no processo de curtimento de couro levanta preocupações ambientais e de saúde consideráveis. Para avançar nesta discussão,

exploramos uma inovação prática e sustentável que aborda eficazmente esses desafios. Este segmento enfoca a tecnologia de encapsulamento em SBR, uma abordagem que não apenas previne a oxidação do Cr^{3+} para Cr^{6+} , mas também fortalece a integridade estrutural e eleva a segurança dos compósitos resultantes.

Figura 38. Em (a) é apresentado a raspa de couro micronizada com fibras na ordem de 50 mesh (diâmetro < 0,297 mm) e em (b) representação estrutural do cromo ligado a estrutura do couro após o processamento de curtimento.



Fonte: adaptado de Ribeiro, 2010 [210].

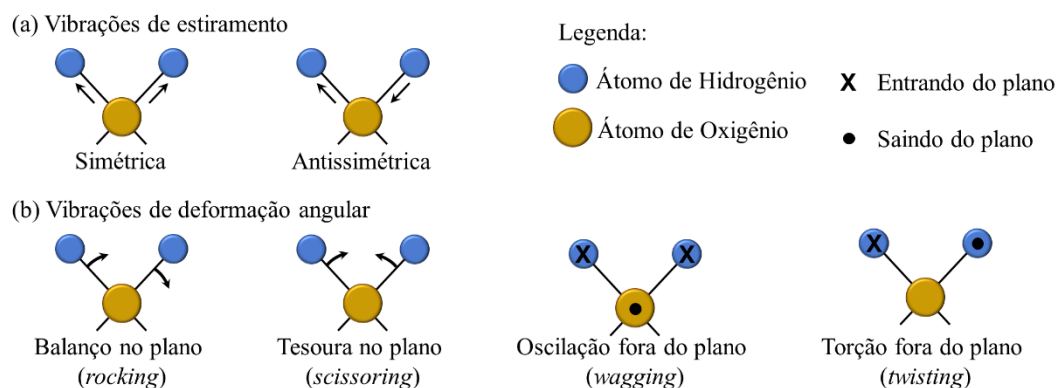
O cromo trivalente (Cr^{3+}), embora amplamente utilizado no curtimento devido ao seu custo acessível e eficácia, permanece na pele em cerca de 2 a 3% durante a fabricação, como indicado pela referência [100]. Segundo a norma ABNT NBR 10.004/2004, o Cr^{3+} é classificado como um material de classe I – perigoso, necessitando de condições específicas de armazenamento para evitar sua exposição ao ar livre. Fatores ambientais como calor e umidade podem acelerar a oxidação do Cr^{3+} a Cr^{6+} , um contaminante notório devido à sua durabilidade ambiental e toxicidade, capaz de infiltrar ecossistemas e acumular-se biologicamente, apresentando sérios riscos à saúde como agente mutagênico e carcinogênico [101].

Adotar a reciclagem dos resíduos de couro para criar novos materiais econômicos e seguros surge como uma solução viável. Ao integrar esses resíduos na matriz de SBR, demonstrou-se a capacidade de encapsular efetivamente o cromo trivalente, impedindo sua conversão em formas mais nocivas. Este processo não apenas bloqueia a geração de agentes carcinogênicos, mas também garante a segurança ambiental do material. Implementar essa estratégia pode significar uma redução substancial nos custos associados ao descarte de resíduos, destacando o potencial para práticas mais sustentáveis na indústria do couro [19].

5.5 Espectroscopia Vibracional de Absorção na região do IV com Transformada de Fourier (FT-IR)

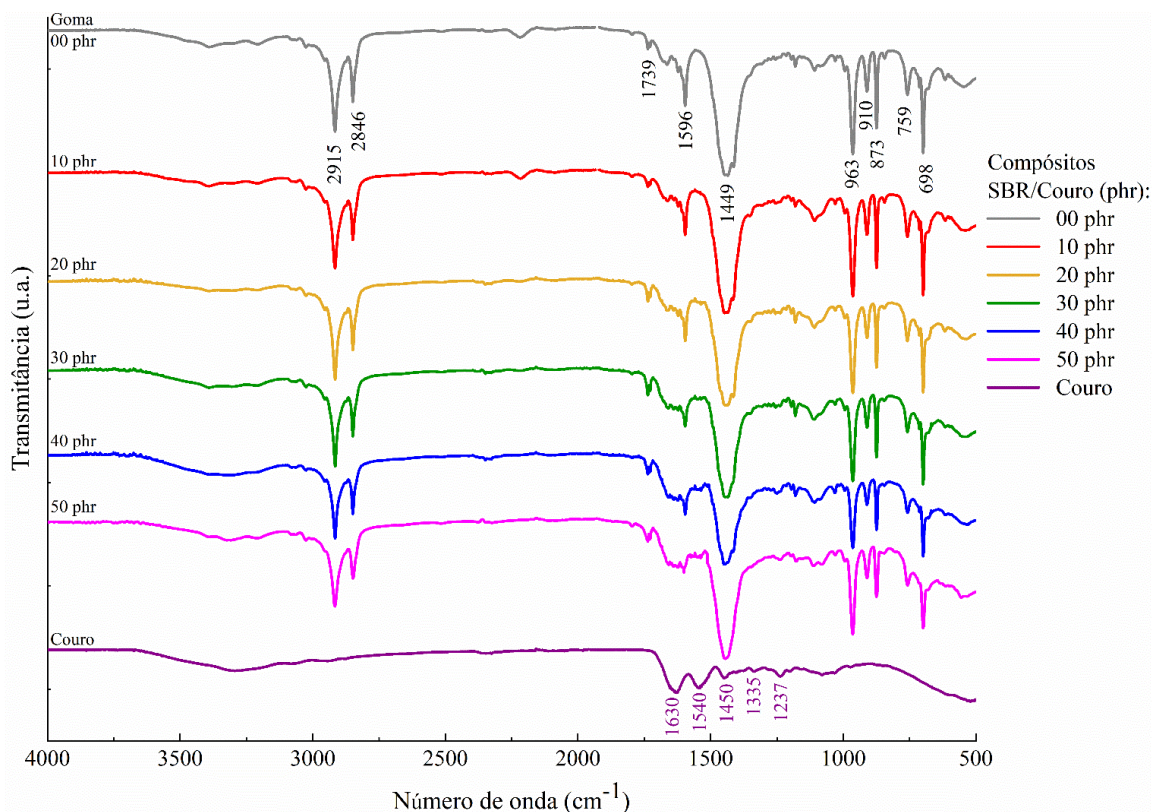
Na Figura 39, são ilustradas as vibrações axiais e angulares, oferecendo uma base visual para a interpretação dos dados de FT-IR discutidos. Subsequentemente, a Figura 40 exhibe os espectros FT-IR dos compósitos SBR/Couro, comparando-os com a goma pura (00 phr) e a raspa de couro micronizada.

Figura 39. Exemplos dos principais tipos de vibrações moleculares considerando a molécula de H_2O .



Fonte: Adaptado de Larkin, 2017 [211] e Campanella, 2021 [212].

Figura 40. Espectroscopia Vibracional de Absorção na região do IV com Transformada de Fourier (FT-IR) modo ATR (resolução espectral de 2 cm^{-1} , detector DTGS com 120 scans e analisado sobre uma janela de cristal de diamante) dos compósitos de SBR com couro, da goma (00 phr) como referência e da raspa de couro micronizada.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 9 complementa essas visualizações ao detalhar os principais números de onda observados para cada amostra, proporcionando um entendimento mais preciso das modificações estruturais e químicas nos materiais.

Tabela 9. Principais picos evidenciados pelo FT-IR modo ATR (resolução espectral de 2 cm^{-1} , detector DTGS com 120 scans e analisado sobre uma janela de cristal de diamante) dos compósitos de SBR com couro, da goma (00 phr) e da raspa de couro micronizada.

Número de onda (cm^{-1})	Atribuições	Referência
Estireno-Butadieno (SBR) – ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5 + \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2$)		
2915	Estiramento -CH do anel aromático	215, 216
2846	Estiramento -CH do anel aromático	215, 216
1739	Vibrações C=O de grupos aldeídos	217
1596	Estiramento C-N + Deformação N-H de Amida secundária	218
1449	Dobramento -CH ₃	219
963	Estiramento C-C do anel aromático	220
910	Ligações duplas de 1,2-vinil	213
873	Deformação fora do plano de CO_3^{2-} proveniente do carbonato de cálcio adicionado.	214
759	Deformação fora do plano do CH	214
698	Estiramento C-C do anel aromático (relacionada a 1,4-cis)	220
Raspa de couro micronizado		
1630	Grupo das amidas primárias, vibrações do tipo estiramento axial da ligação C=O	222
1540	Grupo das amidas secundárias, formadas por flexão NH e do estiramento CN	223
1450	Vibrações do tipo angular antissimétrica fora do plano do grupo de metileno (CH_2)	224
1335	Grupo das amidas terciárias, flexão NH	223
1237	Grupo das amidas terciárias, estiramento CN	223
1080	Modo vibracional de estiramento C=O presente nos lipídios da queratina	224

Fonte: Autoria própria.

Os espectros revelam características distintas dos compósitos. As bandas em 2915 cm^{-1} e 2846 cm^{-1} , por exemplo, correspondem aos estiramentos -CH dos anéis aromáticos, refletindo a presença e integração desses grupos funcionais na matriz do compósito [215, 216]. Além disso, a vibração em 1739 cm^{-1} , atribuída a grupos carbonila (C=O), é típica de sistemas contendo aldeídos e está associada às características químicas da matriz polimérica [217]. No entanto, no couro, a banda de 1630 cm^{-1} também indica a presença de carbonilas, mas em uma faixa coincidente com vibrações de amidas, caracterizando os grupos funcionais do couro como

proteínas estruturais. Essa distinção evidencia que a carbonila está presente nos dois sistemas, sendo influenciada tanto pela estrutura do couro quanto pela matriz de goma já existente no compósito. Essa análise reforça a importância de considerar as diferenças nos grupos funcionais e suas contribuições para as propriedades químicas gerais do compósito.

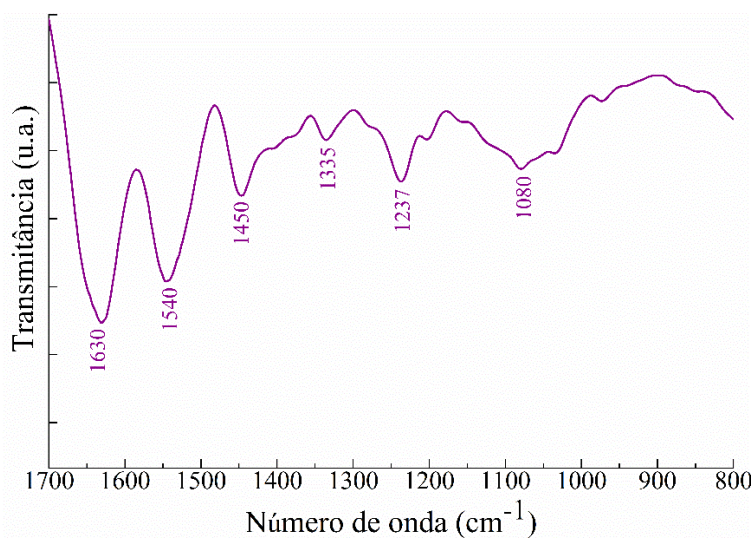
A banda em 1596 cm^{-1} , associada ao estiramento C-N e à deformação N-H de amidas secundárias, sugere a possível formação de amidas em regiões de interação entre o SBR e as fibras de couro. Esse resultado sugere que as amidas podem contribuir para a compatibilidade química entre os componentes do compósito, potencialmente favorecendo uma melhor adesão entre as fases. Tal interação poderia resultar em propriedades mecânicas mais robustas e maior durabilidade, embora mais estudos sejam necessários para confirmar se a formação de amidas ocorre predominantemente na interface ou em outras regiões do compósito. [218].

Adicionalmente, deformação $-\text{CH}_3$, identificado na banda de 1449 cm^{-1} , e o estiramento C-C do anel aromático [219], observado a 963 cm^{-1} , são fundamentais para a caracterização dos diferentes grupos funcionais presentes no compósito. Estes grupos funcionais contribuem significativamente para as características químicas do material, influenciando diretamente suas propriedades físicas e químicas [220].

Por outro lado, a análise FT-IR do couro isoladamente revela características químicas próprias, claramente diferenciadas das do compósito SBR/Couro. Essas características são detalhadamente ilustradas na Figura 41, onde as bandas identificadas corroboram com achados de outras pesquisas [101, 221, 223]. Notavelmente, a banda em 1630 cm^{-1} está associada ao grupo das amidas primárias, sugerindo a presença de ligações C=C em estiramento axial, um indicativo da estrutura proteica complexa do couro [222].

As amidas secundárias são destacadas em 1540 cm^{-1} , enquanto as amidas terciárias são observadas entre 1335 cm^{-1} e 1237 cm^{-1} , atribuídas respectivamente à flexão NH e ao estiramento CN [223]. Adicionalmente, a banda em 1080 cm^{-1} ressalta o modo vibracional de estiramento C=O, comumente presente nos lipídios da queratina. Esta proteína fibrosa, predominante na camada externa da pele bovina, desempenha um papel essencial na manutenção da integridade estrutural do couro. A presença marcante dessa proteína no espectro FT-IR do couro não só confirma sua composição química como também destaca seu potencial contributivo à estabilidade do compósito de SBR/Couro, reforçando a importância de entender cada componente do material compósito em termos de suas propriedades únicas e interações [224].

Figura 41. Espectroscopia Vibracional de Absorção na região do IV com Transformada de Fourier (FT-IR) modo ATR (resolução espectral de 2 cm^{-1} , detector DTGS com 120 scans e analisado sobre uma janela de cristal de diamante) da raspa de couro micronizada.



Fonte: Autoria própria.

Outros componentes químicos envolvidos na formulação dos compósitos, como os agentes expansores e agentes de cura, não puderam ser identificados na análise por FT-IR. Isso ocorre porque esses componentes geralmente reagem ou se decompõem durante o processo de fabricação, alterando sua estrutura química original de maneira que não permitem uma detecção clara por meio desta técnica.

Por fim, após essas análises das interações possíveis nos compósitos SBR/couro, observa-se que não há indicações claras de que a incorporação do couro tenha alterado as ligações químicas primárias covalentes da matriz polimérica. Essa conclusão foi baseada na ausência de deslocamentos significativos nos modos vibracionais característicos da matriz polimérica e no não desaparecimento de sinais nos espectros de FT-IR, o que sugere que os materiais mantiveram sua identidade química individual. Isso indica que as modificações introduzidas pelo couro contribuem principalmente através de adesão superficial, envolvendo interações físicas de Van der Waals, e não afetam substancialmente a configuração das ligações químicas do compósito. Esses resultados corroboram as análises reométricas e a densidade de ligações cruzadas, reforçando a ideia de que a interação entre os componentes ocorre predominantemente em nível físico, e não químico.

Avançando na análise dos compósitos, os próximos itens da tese focarão nas propriedades mecânicas. Esse conjunto de informações são cruciais para entendermos a capacidade do material de suportar tensões mecânicas e desgaste ao longo do tempo, fundamentais para avaliar a viabilidade e durabilidade dos compósitos em aplicações práticas.

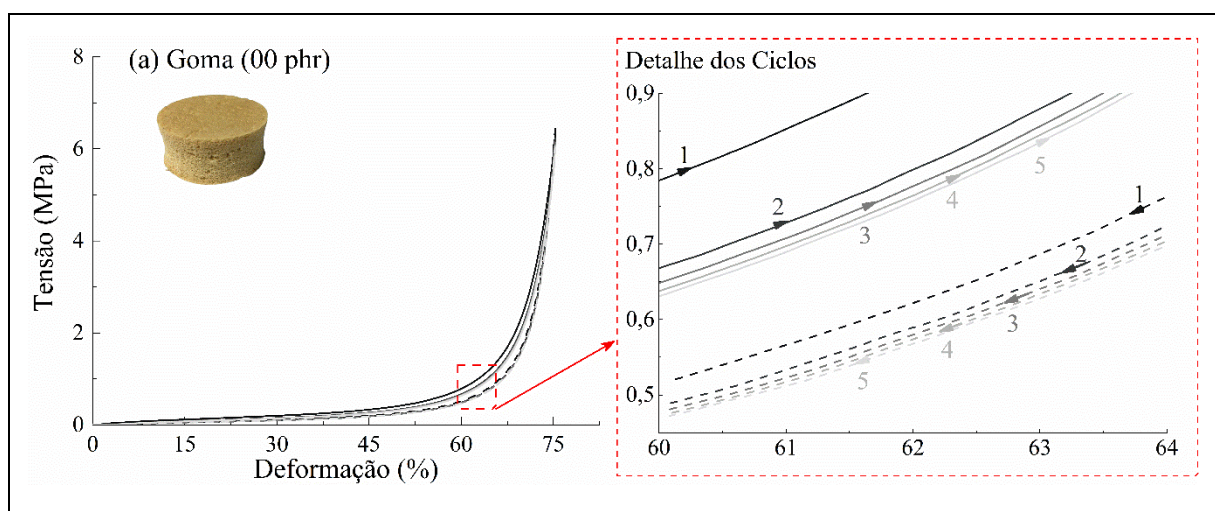
5.6 Dinâmica de Histerese: Teste de Compressão com Análise de Recuo

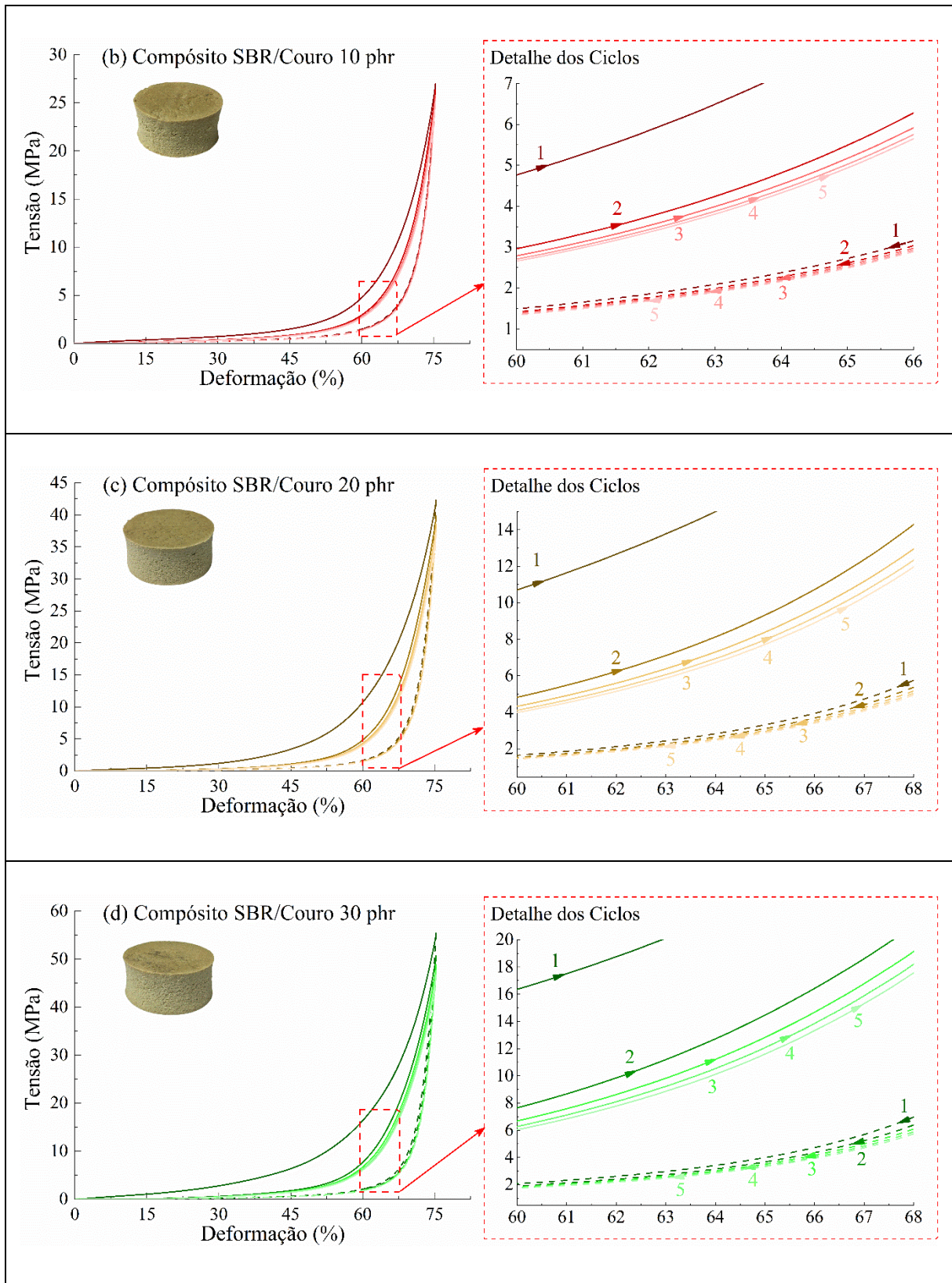
O comportamento dos compósitos SBR/Couro durante os ensaios de compressão é detalhadamente ilustrado na Figura 42. A curva tensão-deformação abrange cinco ciclos de compressão para todos os compósitos estudados, utilizando a amostra de goma pura (00 phr) como referência. A análise enfoca o primeiro e o último ciclo, dado que as histereses entre o segundo e o último ciclo não mostram variações significativas.

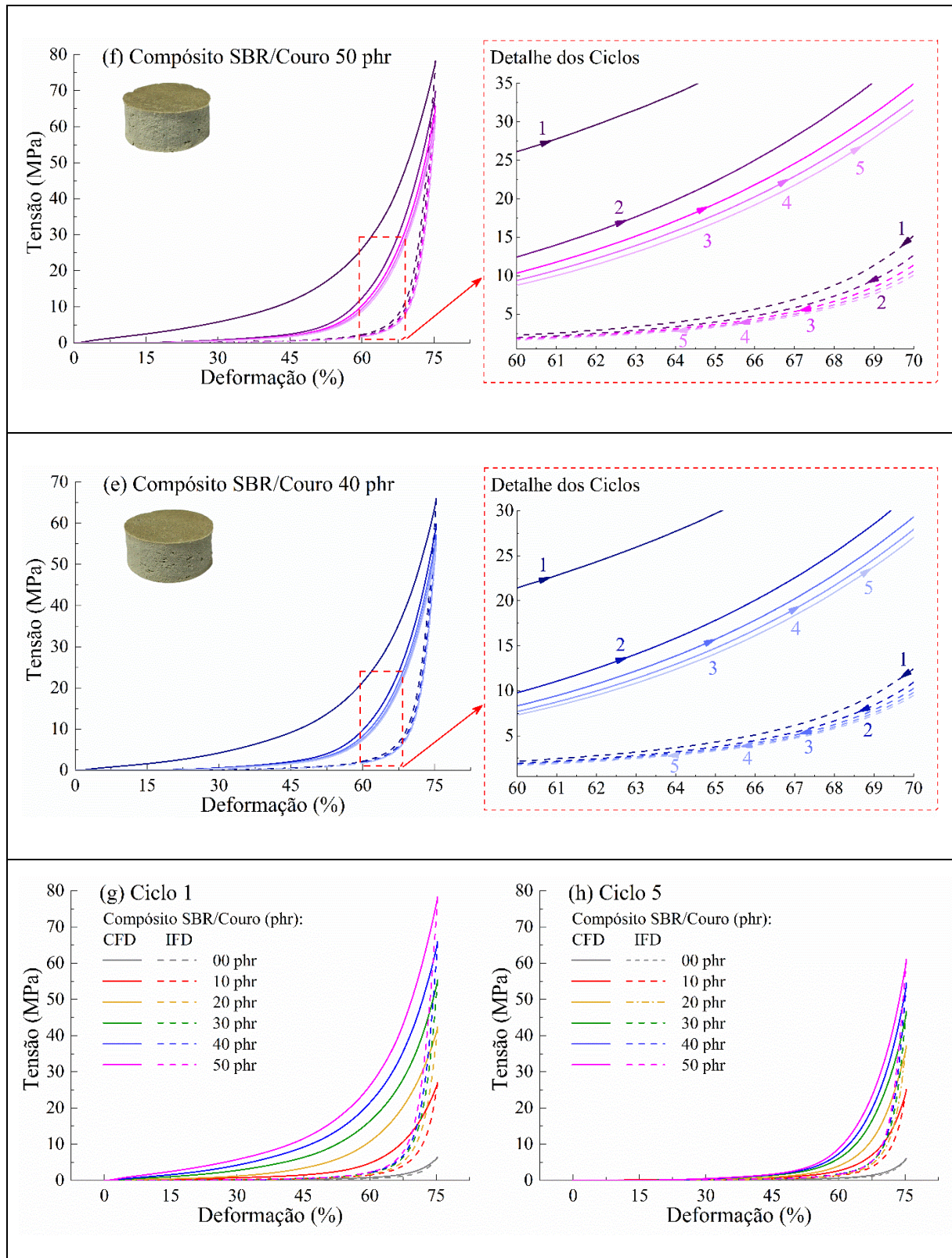
A curva característica do ensaio exibe três regimes, inicialmente, a curva é linear, indicando que as cadeias poliméricas estão sob tensão de compressão e operando dentro do regime elástico. Neste estágio, as cadeias se flexionam sem ocorrer deformação permanente do material. À medida que a compressão continua, observa-se um platô na curva, sinalizando a fase de deformação que provoca o aumento da densidade das espumas, em que os poros do material começam a colapsar. Este segmento do teste é crítico, pois reflete a alteração na estrutura interna do material sob compressão, configurando a segunda fase.

Finalmente, o terceiro regime é marcado por uma inclinação acentuada na curva, indicativa da deformação completa das cadeias poliméricas. Este é o ponto de máxima compressão, após o qual o material não sustenta mais carga adicional sem alterações estruturais significativas.

Figura 42. Histerese do ensaio de deformação com limite de 75% a velocidade constante de 6 mm min^{-1} , para (a) goma (00 phr) e os compósitos SBR/Couro (b) 10 phr, (c) 20 phr, (d) 30 phr, (e) 40 phr e (f) 50 phr. Essas imagens apresentam ao lado o detalhe das curvas de com a deflexão da força de compressão (compression force deflection - CFD) e controle da deflexão da força de recuo (indentation force deflection - IFD), respectivamente através das linhas contínuas e tracejadas. Em (g) o comparativo para todos os compósitos no ciclo 1 e em (h) o comparativo para todos os compósitos no ciclo 5.







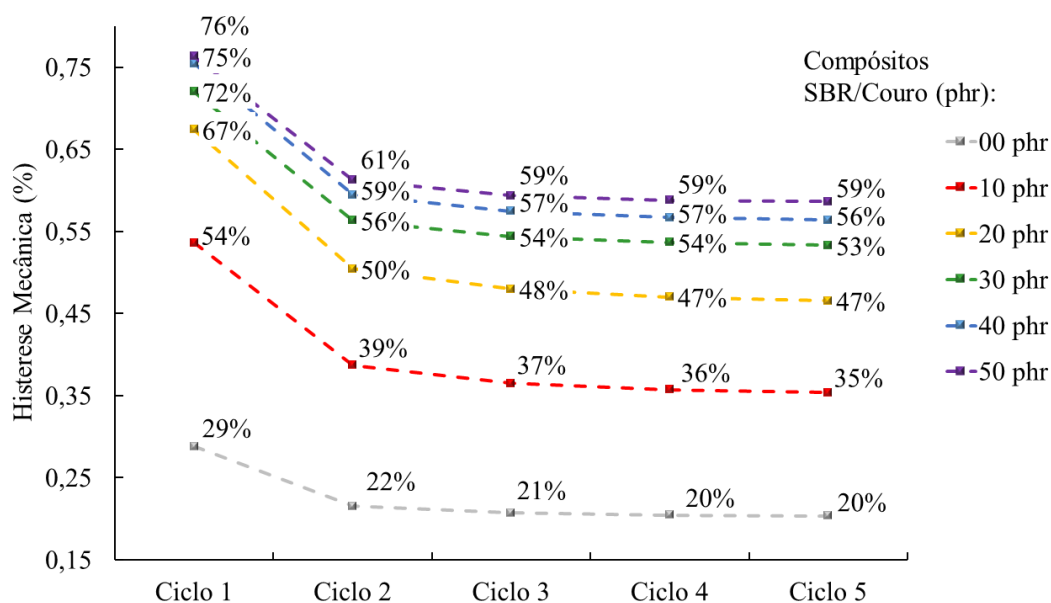
Fonte: Autoria própria.

Após o alívio da compressão, a espuma tenta retornar às suas dimensões originais. A curva de relaxamento, apresentada na Figura 43, geralmente exibe uma tensão residual menor

que a tensão de compressão. A área entre as curvas de compressão e relaxamento, conhecida como histerese, é crucial para entender a capacidade do material de recuperar sua forma original após ser submetido a ciclos compressivos. Esta histerese é indicativa tanto da eficiência energética do material em absorver e dissipar energia quanto da durabilidade do compósito sob condições de uso repetitivo [225].

Essa perda de energia, durante os ciclos de deformação e recuperação do material, ocorre principalmente sob a forma de calor, resultante da fricção interna entre as cadeias poliméricas e as fibras de couro, além de qualquer deformação permanente que possa ocorrer na estrutura dos poros da espuma. O efeito das fibras de couro como dissipadores de energia mecânica é evidenciado pelo aumento significativo na perda de energia com o aumento da concentração de couro nos compósitos [226].

Figura 43. Histerese do ensaio de deformação com limite de 75% a velocidade constante de 6 mm min^{-1} , para os compósitos SBR/Couro e a goma (00 phr) como referência.



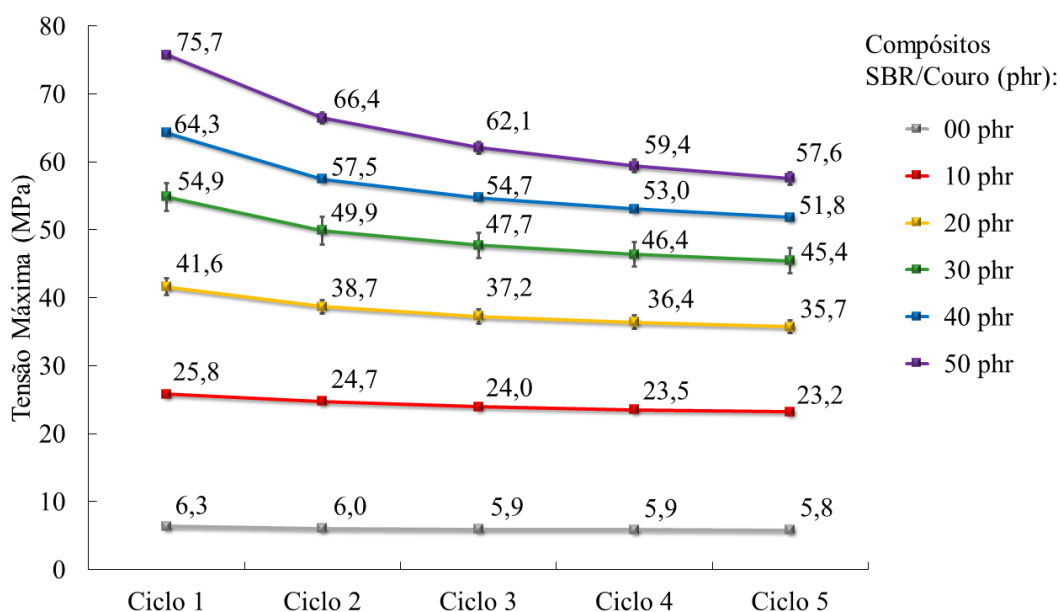
Fonte: Autoria própria.

Especificamente, a eficiência na dissipação de energia aumenta com a quantidade de fibras de couro adicionadas. Para a amostra de referência, a goma pura (00 phr), a perda de energia foi de 29%. Quando a concentração de couro foi elevada para 10 phr no compósito SBR/Couro, a perda de energia subiu para 54%. A maior eficiência foi observada no compósito contendo 50 phr de couro, onde a perda de energia alcançou 76% já no primeiro ciclo de compressão. Este aumento na histerese sugere que as fibras de couro não apenas contribuem

para a resistência estrutural do compósito, mas também desempenham um papel crucial na absorção e dissipação de energia sob carga mecânica.

Os ciclos de histerese das espumas demonstram uma redução em relação ao primeiro ciclo; contudo, a tensão máxima atingida para uma deformação de 75% mostra pouca ou nenhuma variação nos ciclos subsequentes, mantendo-se constante e estável, conforme ilustrado na Figura 44.

Figura 44. Tensão máxima do ensaio de deformação com limite de 75% a velocidade constante de 6 mm min^{-1} , para os compósitos SBR/Couro e a goma (00 phr) como referência.



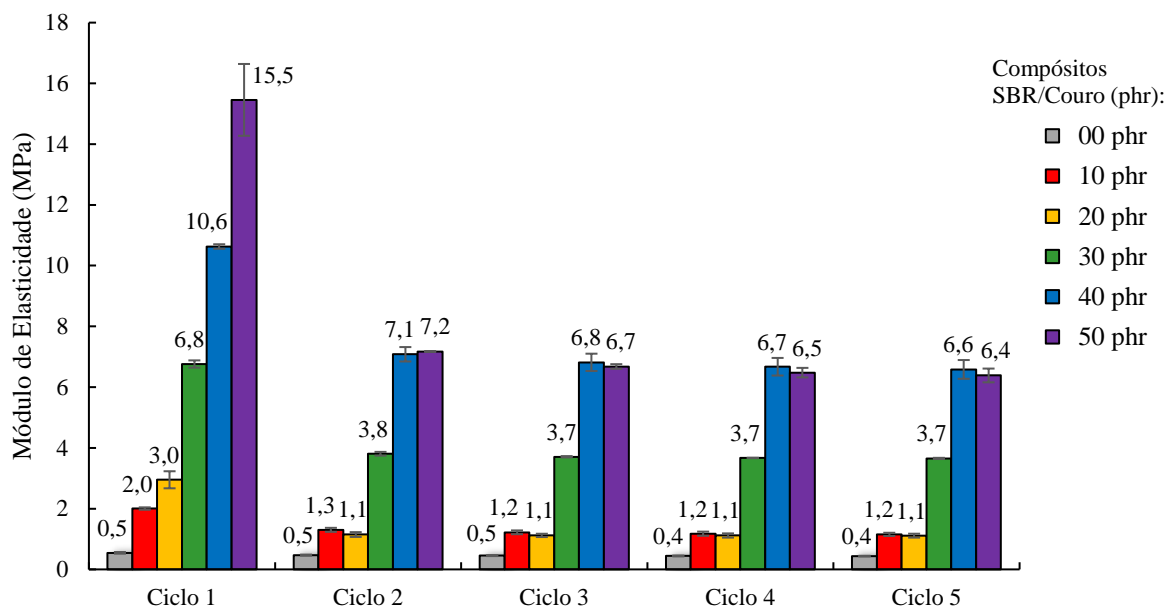
Fonte: Autoria própria.

Essa estabilidade é uma propriedade típica de materiais porosos e é frequentemente observada em espumas. No primeiro ciclo de compressão, a rede estática de poros é parcialmente colapsada ou as cadeias poliméricas são estiradas e reorganizadas, sofrendo deformações e torções permanentes. Este rearranjo estrutural significa que, nos ciclos subsequentes, tais fatores já não influenciam significativamente o comportamento do material, resultando em *loops* de histerese que permanecem quase inalterados, indicando estabilidade na estrutura interna da matriz polimérica ao longo dos testes repetidos [227, 228, 229].

Além disso, a Figura 45 exibe o módulo de elasticidade durante o ensaio de deformação a um limite de 75% com uma velocidade constante de 6 mm min^{-1} para os compósitos SBR/Couro e a goma pura (00 phr) como referência. Interessantemente, o módulo de elasticidade exibe apenas pequenas variações ao longo dos ciclos de compressão. Isso revela que a goma pura possui limitada capacidade de absorção de energia mecânica e apresenta o

menor valor de módulo de elasticidade, caracterizando-a como o material mais flexível entre os testados. Este comportamento sugere que, embora a adição de couro aumente a dissipação de energia (como observado na histerese aumentada), também contribui para uma ligeira rigidez incrementada no material, refletida nas pequenas flutuações no módulo de elasticidade.

Figura 45. Módulo de elasticidade do ensaio de deformação com limite de 75% a velocidade constante de 6 mm min⁻¹, para os compósitos SBR/Couro e a goma (00 phr) como referência.



Fonte: Autoria própria.

Os compósitos SBR/Couro com concentrações de 10 e 20 phr demonstram uma capacidade de absorção de energia mecânica moderadamente baixa, mas significativamente superior à goma pura (00 phr). Os valores para o módulo de elasticidade desses compósitos são aproximadamente o dobro em comparação à goma, indicando um aumento na rigidez. Essa elevação, embora modesta, sugere que a introdução de pequenas quantidades de fibras de couro já impacta notavelmente as propriedades mecânicas dos compósitos.

À medida que a concentração de couro aumenta para 30 phr, observa-se uma melhoria considerável na absorção de energia mecânica. O módulo de elasticidade deste compósito é oito vezes maior que o da goma pura, refletindo uma capacidade substancialmente aumentada de resistir a deformações sob carga. Este aumento pode ser atribuído à maior densidade de ligações cruzadas e interações entre as cadeias poliméricas e as fibras de couro, o que confere ao material uma maior estabilidade estrutural.

Finalmente, os compósitos com 40 e 50 phr de couro exibem os mais altos níveis de absorção de energia mecânica e possuem módulos de elasticidade 13 vezes maiores que os

da goma pura. Estes valores destacam uma rigidez excepcionalmente elevada, tornando esses compósitos particularmente adequados para aplicações onde a resistência mecânica e a durabilidade são prioritárias. A presença significativa de couro nessas composições contribui para uma rede de material altamente reforçada, onde a capacidade de dissipar energia sob estresse mecânico é maximizada.

Novamente, 30 phr emerge como um ponto de transição crítico, similar ao observado nos estudos de porosidade e anisotropia. Por exemplo, enquanto os compósitos com 10 e 20 phr apresentam uma densidade de $0,71 \text{ g cm}^{-3}$ e uma porosidade de 60%, os de 40 e 50 phr exibem uma densidade aproximada de $0,85 \text{ g cm}^{-3}$ e uma porosidade de 53%. Estas faixas demonstram comportamentos similares em termos de propriedades físicas, sublinhando a consistência nas variações de densidade e porosidade que acompanham o aumento das concentrações de couro. Este padrão sugere que 30 phr é um limiar onde ocorrem mudanças significativas na estrutura dos compósitos, impactando diretamente suas propriedades e potencializando a otimização dos materiais para aplicações específicas, validando os dados do grau de dispersão (L) apresentados na Figura 23.

Com a análise dos módulos de elasticidade e da absorção de energia mecânica concluída, avançaremos agora para o estudo de outros aspectos críticos das propriedades mecânicas dos compósitos SBR/Couro. O próximo item de nossa discussão se concentrará na Deformação Permanente e no Coeficiente de Poisson. Esses parâmetros são fundamentais para uma compreensão mais ampla e detalhada do comportamento mecânico das espumas, especialmente em relação à sua capacidade de manter a forma sob cargas e a sua resposta elástica após a remoção de forças aplicadas. A análise dessas características permitirá uma avaliação mais profunda da funcionalidade e aplicabilidade dos compósitos em condições dinâmicas e exigentes, onde a integridade estrutural e a recuperação após deformação são essenciais.

5.7 Deformação Permanente e Coeficiente de Poisson

A deformação permanente, especialmente em compressão, é um fenômeno fundamental para entender o comportamento mecânico de materiais porosos, como os compósitos SBR/Couro. Este parâmetro é essencial para avaliar a resiliência e a durabilidade dos materiais ao longo do tempo e sob condições operacionais variadas. A deformação permanente ocorre quando o material não retorna completamente à sua forma original após a remoção da carga aplicada, o que pode ser indicativo de alterações irreversíveis na estrutura interna dos poros ou na matriz polimérica [230, 231].

Paralelamente, o Coeficiente de Poisson é uma métrica crítica que descreve a relação entre as deformações transversal e longitudinal quando o material é submetido a uma carga. Este coeficiente é particularmente relevante para os compósitos SBR/Couro, pois fornece entendimento detalhado sobre a anisotropia das propriedades elásticas do material. Uma alta razão do Coeficiente de Poisson indica que o material tende a expandir-se ou contrair-se significativamente em direções perpendiculares à força aplicada, um comportamento que pode influenciar a integridade estrutural e o desempenho do isolamento em aplicações práticas [232].

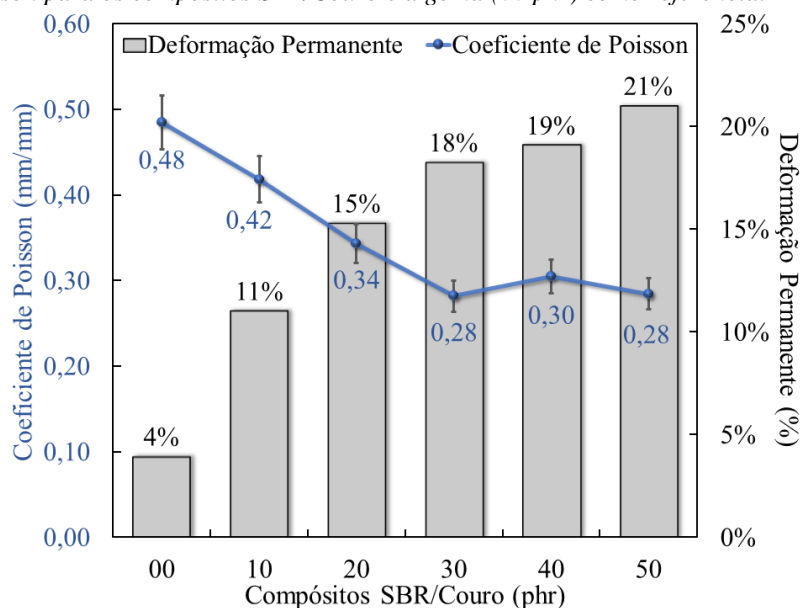
Os dados relativos à deformação permanente e ao Coeficiente de Poisson dos compósitos SBR/Couro foram rigorosamente coletados e são apresentados na Tabela 10 e visualizados na Figura 46.

Tabela 10. Deformação permanente em compressão a 25% da espessura da espuma, em 70 °C por 24 h, e coeficiente de Poisson para os compósitos SBR/Couro e a goma (00 phr) como referência.

Compósitos SBR/Couro	Espessura Inicial (mm)	Espessura Final (mm)	Varição da Espessura (mm)	Deformação Permanente (%)	Coeficiente de Poisson (mm)
00 phr	14,20 ± 0,05	13,64 ± 0,18	0,56 ± 0,23	0,04 ± 0,004	0,48 ± 0,03
10 phr	14,24 ± 0,09	12,67 ± 0,07	1,57 ± 0,16	0,11 ± 0,011	0,42 ± 0,03
20 phr	14,25 ± 0,00	12,07 ± 0,05	2,18 ± 0,05	0,15 ± 0,012	0,34 ± 0,02
30 phr	14,24 ± 0,02	11,64 ± 00,0	2,60 ± 0,02	0,18 ± 0,020	0,28 ± 0,02
40 phr	14,09 ± 0,08	11,40 ± 0,05	2,69 ± 0,13	0,19 ± 0,015	0,30 ± 0,02
50 phr	14,23 ± 0,08	11,24 ± 0,04	2,99 ± 0,12	0,21 ± 0,019	0,28 ± 0,02

Fonte: Autoria própria.

Figura 46. Deformação permanente em compressão a 25% da espessura da espuma, em 70 °C por 24 h, e coeficiente de Poisson para os compósitos SBR/Couro e a goma (00 phr) como referência.



Fonte: Autoria própria.

A análise desses dados não só reforça a compreensão das propriedades mecânicas fundamentais dos compósitos, mas também ajuda a prever como esses materiais se comportarão sob diferentes condições de carga e ao longo do tempo. Avaliar esses parâmetros é crucial para otimizar a formulação dos compósitos para aplicações específicas, onde a eficiência do material em manter suas propriedades sob estresse mecânico é vital.

Inicialmente, observa-se uma redução significativa no valor do coeficiente de Poisson, que cai de 0,48 na goma pura (00 phr) para 0,28 ao atingir uma concentração de 30 phr de couro. Esta diminuição indica uma menor tendência do material para expandir-se lateralmente em resposta à compressão aplicada verticalmente. Essencialmente, com o aumento do conteúdo de couro, o compósito torna-se menos propenso a deformações transversais significativas, o que pode ser atribuído ao reforço estrutural proporcionado pelas fibras de couro, que restringem o movimento lateral das cadeias poliméricas.

Para as concentrações de 40 e 50 phr, o coeficiente de Poisson demonstra uma estabilidade, com valores oscilando ligeiramente entre 0,30 e 0,28. Este comportamento estável sugere que o compósito alcançou uma saturação em termos de capacidade das fibras de couro para influenciar a deformação transversal. A partir de 30 phr, o aumento adicional de couro não parece alterar significativamente a relação entre as deformações transversais e longitudinais, indicando um equilíbrio nas propriedades elásticas do material. Este patamar de estabilidade pode ser considerado um ponto ótimo onde a adição de mais fibras de couro não traz benefícios incrementais significativos para o comportamento mecânico do compósito em termos de expansão lateral sob compressão.

Essas observações sobre o comportamento do coeficiente de Poisson corroboram os resultados obtidos em outros ensaios importantes, como reometria, densidade de ligações cruzadas, grau de dispersão (L) do resíduo de couro e o módulo de elasticidade. Especificamente, o gráfico de Anisotropia revela uma tendência similar, com variações lineares observadas até uma concentração de 30 phr de couro, após o que os valores se estabilizam para as concentrações de 40 e 50 phr. Essa estabilização sugere que a estrutura do compósito atinge uma homogeneidade relativa em termos de propriedades mecânicas e de dispersão de materiais, mesmo sob a influência de cargas variadas.

A relação inversa entre o aumento da anisotropia e a redução do coeficiente de Poisson reforça a influência significativa que a adição crescente de couro exerce sobre o comportamento mecânico dos compósitos. À medida que o coeficiente de Poisson diminui, indicando uma menor expansão lateral sob compressão, a anisotropia aumenta, refletindo uma

maior direcionalidade nas propriedades mecânicas. Este comportamento evidencia uma forte interação entre as fibras de couro e a matriz polimérica, resultando em um material cuja resposta mecânica é profundamente modificada pela distribuição e orientação das fibras incorporadas.

A análise da deformação permanente nos compósitos SBR/Couro revela um fenômeno crucial: a capacidade decrescente da estrutura da espuma de se regenerar após compressão. Inicialmente, a adição de couro ao compósito fortalece o material, aumentando sua rigidez. No entanto, esse aumento progressivo de couro também acarreta alterações irreversíveis na acomodação interna do compósito e danos estruturais que impedem a espuma de retornar ao seu estado original. Este comportamento evidencia uma limitação significativa na capacidade regenerativa do material, sublinhando a importância de controlar a quantidade de couro incorporada para evitar a degradação das propriedades elásticas.

Este comportamento é consistente com os ciclos de histerese observados após o primeiro, nos quais as estruturas sofrem deformações permanentes. Essas deformações são indicativas de mudanças irreversíveis na estrutura interna do material, resultantes da aplicação repetida de carga. Este fenômeno é análogo à compressão prolongada que o material sofre por várias horas.

À medida que a densidade dos compósitos aumenta com a adição de couro, observa-se também um aumento correspondente na anisotropia, que reflete uma distribuição desigual das propriedades mecânicas no material. Como resultado, o compósito passa a exibir diferentes comportamentos quando submetido a cargas em diversas direções, indicando uma variação nas respostas mecânicas de acordo com a orientação da carga.

Essa heterogeneidade nas propriedades mecânicas é crucial para a formulação dos compósitos, pois destaca a necessidade de balancear a adição de couro para maximizar as propriedades desejadas, como o reforço mecânico, sem comprometer a capacidade do material de recuperar sua forma após deformações. As implicações dessas observações são fundamentais para o desenvolvimento e a otimização de compósitos SBR/Couro, orientando a prática de fabricação para alcançar um equilíbrio ideal entre resistência e flexibilidade, mantendo a funcionalidade do material em aplicações práticas.

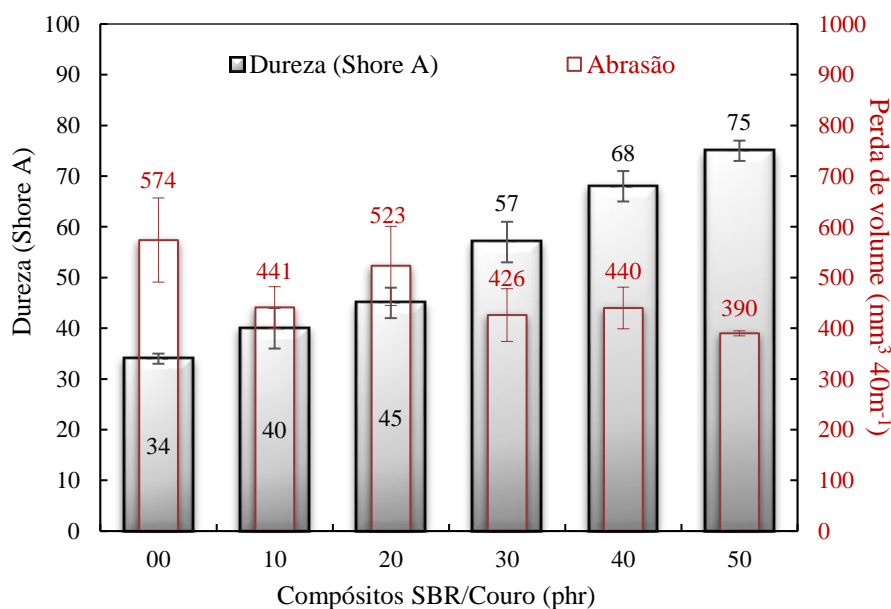
Avançando na análise dos compósitos SBR/Couro, o próximo tópico abordará a Dureza Shore A e a Resistência à Abrasão. Esses parâmetros são fundamentais para avaliar a rigidez e durabilidade do material, aspectos cruciais para aplicações que exigem alta resistência ao desgaste mecânico.

5.8 Dureza Shore A e Resistência a Abrasão

Os resultados dos ensaios de Dureza Shore A e Resistência à Abrasão, apresentados na Figura 47, demonstram claramente que a incorporação de raspa de couro nos compósitos SBR/Couro resulta em um aumento significativo da dureza. Especificamente, o compósito com 50 phr de couro atinge mais que o dobro da dureza da goma pura (00 phr). Este aumento pode ser atribuído à restrição da mobilidade das cadeias poliméricas provocada pela carga de couro, que enrijece os compósitos. Além disso, as fibras da raspa de couro oferecem resistência à tensão de tração induzida pela compressão superficial do penetrador durante o ensaio de dureza, resultando em materiais mais rígidos e menos elásticos [101].

À medida que o módulo de elasticidade aumenta com a incorporação de couro, a dureza do compósito também se eleva, indicando uma maior resistência à deformação elástica e permanente. Esta relação reforça que os compósitos se tornam mais rígidos e menos susceptíveis a danos sob cargas mecânicas, o que é essencial para aplicações que demandam durabilidade e estabilidade estrutural.

Figura 47. Dureza Shore A aferida com um durômetro Kiltler e perda de volume por Abrasão medida através de um tambor rotativo com frequência de 40 rpm, 150 mm de diâmetro e distância nominal equivalente a 40 m, dos compósitos SBR/Couro e a goma (00 phr) como referência.



Fonte: Autoria própria.

Os resultados dos ensaios de dureza Shore A, que medem a resistência à penetração sob uma carga constante de curta duração, são consistentes com as observações do primeiro ciclo de histerese. Estes ensaios avaliam o comportamento da estrutura inicial da matriz

polimérica, que ainda está preservada. As respostas obtidas durante o primeiro ciclo de histerese e nos ensaios de dureza Shore A são otimizadas pela preservação da estrutura inicial da matriz polimérica. No entanto, ao longo do ciclo de vida do material, estas respostas podem atenuar-se devido a uma reorganização estrutural progressiva.

Em termos de resistência à abrasão, observa-se que à medida que a dureza dos compósitos aumenta com a adição de raspa de couro, há uma correspondente diminuição nas perdas materiais devido ao atrito. Este fenômeno está associado à redução da porosidade e ao aumento da densidade celular dos compósitos, como evidenciado na Figura 27 e na Figura 28. Superfícies menos rugosas apresentam coeficientes de atrito menores, a consequência são perdas menores por abrasão em condições de fricção. Além disso, a sinergia entre dureza elevada e um módulo de elasticidade robusto contribui significativamente para a resistência à abrasão, garantindo que os compósitos mantenham sua integridade e funcionalidade ao longo do tempo em condições de uso intensivo.

O aumento da densidade da espuma, documentado na Tabela 7 e Figura 26, revela que os compósitos com 10 e 20 phr de couro apresentam um aumento de 25% na densidade, enquanto os de 30, 40 e 50 phr mostram incrementos de 32%, 46% e 58%, respectivamente. Este aumento de densidade, com paredes celulares mais espessas e poros menores, contribui significativamente para a dureza e resistência à abrasão dos compósitos. A anisotropia crescente também desempenha um papel fundamental, indicando que os compósitos se tornam estruturalmente mais homogêneos e resistentes a danos mecânicos, resultando em materiais ideais para aplicações onde a durabilidade é essencial.

Esse efeito também foi relatado por Vahidifar e colegas de trabalho que relataram que ao aumentar o conteúdo de negro de fumo (*carbon black* - CB) de 00 a 20 phr em espumas borracha natural (BN) ocorreu o aumento da densidade celular, o módulo de compressão e a dureza, mas diminuiu o tamanho da célula [156].

Após concluir a análise das propriedades mecânicas dos compósitos SBR/Couro, apresentamos uma conclusão parcial que sublinha a relevância dessas características para aplicações práticas. A porosidade dos compósitos é fundamental na melhoria de materiais para construção, influenciando diretamente sua robustez e adaptabilidade. Discutiremos como as mudanças na porosidade impactam essas propriedades, enfatizando o equilíbrio necessário entre a melhoria da performance mecânica e a preservação das características essenciais de espumas. Esta análise é apenas uma parte de nossas investigações contínuas, que também explorarão as propriedades térmicas e termoacústicas dos materiais, fornecendo uma compreensão mais completa e multidimensional dos compósitos.

Nesse contexto, a adição de couro aos compósitos resulta em uma estrutura mais densa, com poros menores, que diretamente influencia várias características mecânicas. Essa alteração na porosidade contribui para um aumento significativo no módulo de elasticidade, indicando que os compósitos se tornam mais rígidos e capazes de suportar maiores tensões sem deformações significativas. Simultaneamente, observa-se um incremento na capacidade dos materiais de dissipar calor durante processos de histerese, uma propriedade crucial para aplicações que exigem resistência a ciclos de carga variáveis.

A densidade aumentada e os poros menores também contribuem para uma diminuição nas perdas por abrasão e um aumento na dureza dos compósitos. Essas propriedades são essenciais para a durabilidade e longevidade do material em aplicações práticas, reduzindo a manutenção e a necessidade de substituições frequentes. Além disso, a alteração na estrutura porosa do material resulta em uma menor expansão lateral sob compressão, como evidenciado pela redução no coeficiente de Poisson. Isso sugere que, enquanto os compósitos se tornam mais densos e rígidos, eles perdem uma parte da elasticidade característica de espumas menos densas.

No entanto, é importante notar que, embora o couro melhore várias propriedades mecânicas, essa adição também altera algumas das características intrínsecas das espumas, como a alta capacidade de deformação e recuperação. Aumentos na deformação permanente indicam que, apesar dos ganhos em termos de resistência e durabilidade, os compósitos podem não ser capazes de retornar completamente ao seu estado original após serem submetidos a cargas, um *trade-off* que precisa ser cuidadosamente gerenciado.

Portanto, enquanto a inclusão de couro em compósitos de SBR melhora significativamente a resistência e a funcionalidade mecânica, também modifica o comportamento tradicional das espumas, transformando suas respostas a estresses mecânicos e térmicos. Essa dualidade entre melhorias mecânicas e a alteração das propriedades de espuma deve ser considerada no design e na seleção de materiais para aplicações específicas, onde as características de uma espuma tradicional podem ser desejadas juntamente com a necessidade de maior resistência e durabilidade.

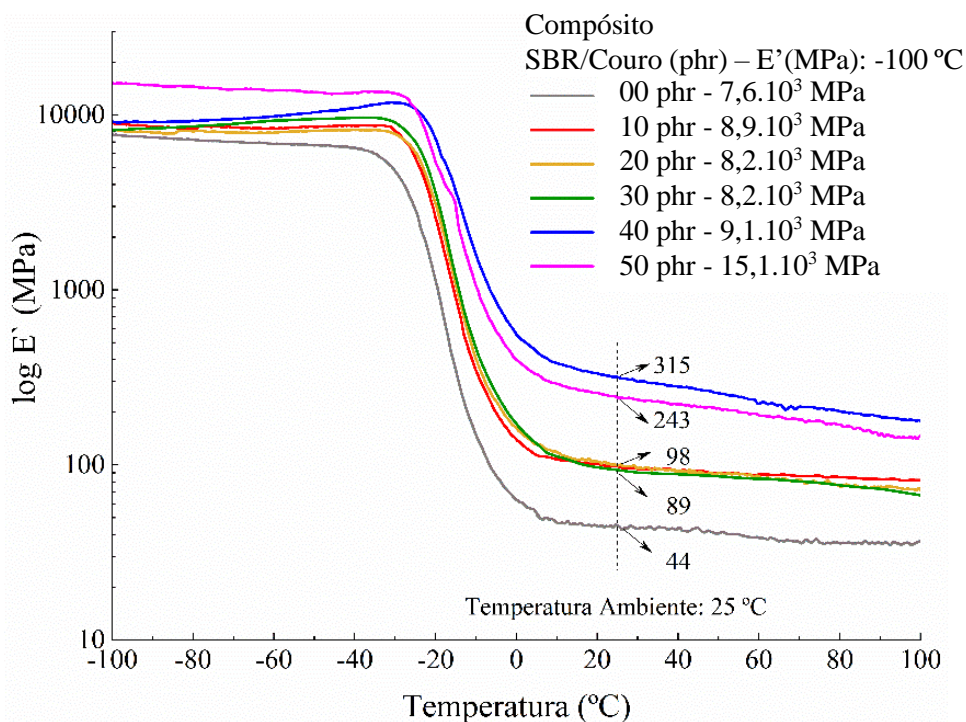
Nos próximos itens da tese, continuaremos a expandir nossa compreensão dos compósitos SBR/Couro através de análises técnicas detalhadas que abordam diferentes aspectos das propriedades do material. No item 5.9, exploraremos a Análise Mecânica Dinâmica (DMA), que nos permite examinar o comportamento viscoelástico dos compósitos sob variadas condições de temperatura e frequências de carga. Em seguida, no item 5.10, a Termogravimetria (TGA) será discutida, oferecendo uma avaliação da estabilidade térmica dos compósitos e

fornecendo dados essenciais sobre sua decomposição térmica e resistência ao calor. Por fim, no item 5.11, a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) será utilizada para investigar transições térmicas importantes, como fusão e cristalização, que são cruciais para entender as mudanças de fase que influenciam as propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos. Essas análises são fundamentais para uma avaliação abrangente das características dos materiais e para a otimização de sua funcionalidade em aplicações práticas.

5.9 Análise Mecânica Dinâmica (DMA)

Os valores dos módulos de armazenamento (E') são apresentados na Figura 48, destacando dois fatores principais que contribuem para o aumento da rigidez dos compósitos: o processo de vulcanização e a presença de cargas. A $-100\text{ }^\circ\text{C}$, o compósito SBR/Couro com 50 phr exibiu o maior valor de módulo de armazenamento, demonstrando que o aumento na adição de couro reduz a mobilidade das cadeias poliméricas e, por consequência, aumenta a rigidez do material.

Figura 48. Módulo de armazenamento (E') do DMA, no modo de flexão de três pontos, força perpendicular à espuma, frequência 2,0 Hz, razão de aquecimento $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, fator proporcional 1,1, amplitude $1,20\text{ }\mu\text{m}$, força dinâmica máxima 5,0 N, para os compósitos SBR/Couro e a goma (00 phr) como referência.



Fonte: Autoria própria.

A análise do Módulo de Armazenamento (E') a $-100\text{ }^\circ\text{C}$ é conduzida para investigar as propriedades do material na fase vítrea do polímero SBR, revelando a rigidez e as limitações

estruturais em condições de baixas temperaturas. Os demais compósitos apresentaram valores próximos a 9.000 MPa, com uma tendência de diminuição na rigidez à medida que se reduz a quantidade de couro. Conforme esperado, a goma pura mostrou o menor valor de módulo de armazenamento.

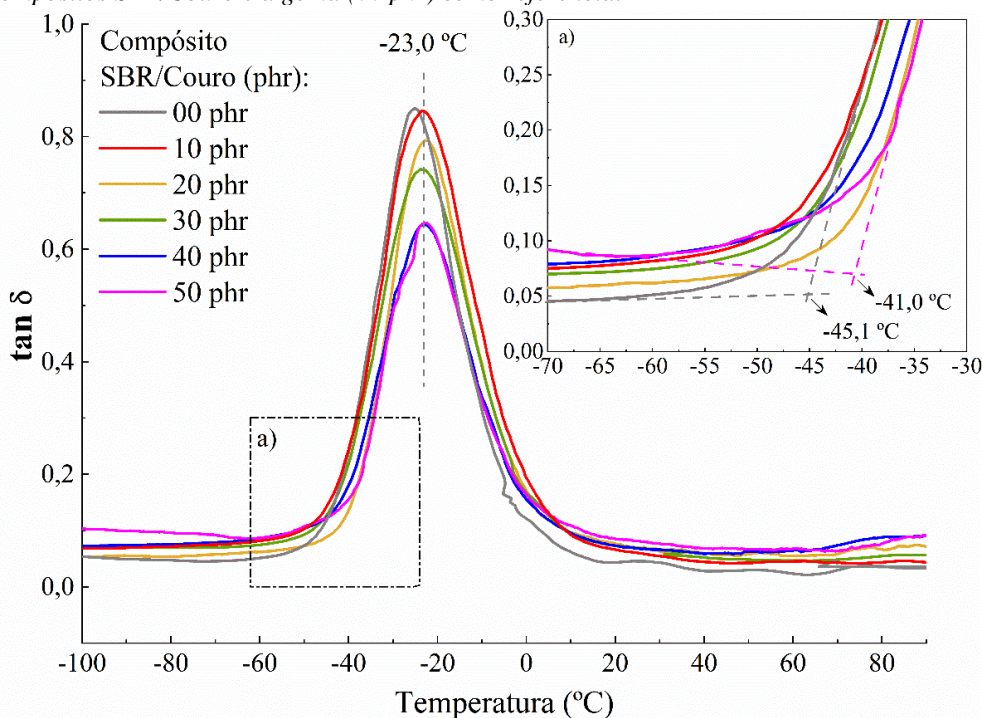
Esses dados são consistentes com os resultados dos ensaios de dureza Shore A, variação do torque da reometria, densidade de ligações cruzadas, perda de energia por histerese, porosidade e densidade celular. A redução na mobilidade das cadeias e nos tamanhos dos poros permite um maior armazenamento de energia no sistema da matriz polimérica e das cargas dispersas. Com o aumento da temperatura, proporcionado pelo fornecimento de calor, observa-se uma elevação no grau de liberdade das moléculas do material, transitando do estado vítreo para o estado borrachoso. Essa transição resulta no retorno das propriedades elastoméricas e possibilita maiores deformações da matriz, como evidenciado pela redução abrupta nos valores dos módulos de armazenamento.

A análise a 25°C avalia o comportamento do compósito em temperatura ambiente, essencial para aplicações diárias. Essas análises proporcionam uma compreensão detalhada do desempenho dos compósitos sob uma variedade de condições ambientais, fundamentais para seu desenvolvimento e utilização prática. A essa temperatura, os compósitos SBR/Couro mantiveram a mesma tendência de resposta observada em temperaturas mais baixas, com uma exceção: o compósito SBR/Couro 40 phr apresentou um módulo de armazenamento de 315 MPa, superior ao do compósito SBR/Couro 50 phr, que registrou 243 MPa. Isso sugere a possibilidade de saturação de carga no sistema polimérico para o compósito com 50 phr, como já evidenciado na Figura 23 que apresenta o grau de dispersão do resíduo de couro na matriz de borracha SBR.

As curvas de $\text{Tan } \delta$, exibidas na Figura 49, ressaltam o relaxamento das cadeias poliméricas e a máxima dissipação de energia dos sistemas. Este fenômeno se mostra particularmente intenso ao redor da temperatura de -23 °C, como demonstram os picos nas curvas de $\text{Tan } \delta$. Neste intervalo térmico, ocorrem movimentos de rotação e translação das cadeias, que são fundamentais para a compreensão da dinâmica molecular influenciando diretamente as propriedades viscoelásticas dos materiais [233, 234].

Os compósitos cujas curvas de $\text{Tan } \delta$ apresentam picos mais baixos e menos alargados indicam um comportamento menos elástico, especialmente nos compósitos com maior conteúdo de couro. Esta tendência reforça os resultados obtidos nos ensaios de histerese, nos quais a adição de couro resultou em um aumento na histerese, significando uma maior dissipação de energia mecânica, como evidenciado na Figura 42 e na Figura 43.

Figura 49. Curvas de $\tan \delta$ do DMA, no modo de flexão de três pontos, força perpendicular à espuma, frequência 2,0 Hz, razão de aquecimento $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, fator proporcional 1,1, amplitude $1,20\text{ }\mu\text{m}$, força dinâmica máxima 5,0 N, para os compósitos SBR/Couro e a goma (00 phr) como referência.



Fonte: Autoria própria.

Este fenômeno é atribuído ao aumento da densidade dos compósitos e ao consequente aumento no atrito entre as cadeias poliméricas e as fibras de couro. Os dados de DMA corroboram esta observação, mostrando que a goma, que não contém couro, é a mais elástica e apresenta os picos mais altos e alargados em $\tan \delta$, enquanto os compósitos com maior quantidade de couro, sendo mais rígidos, dissipam mais energia térmica durante a deformação. Esta relação entre a rigidez e a capacidade de dissipar energia é crucial para aplicações que requerem materiais com alta capacidade de absorção e dissipação de energia sob condições de carga dinâmica.

A temperatura de transição vítrea (T_g) pode ser identificada em diferentes pontos da curva apresentada na Figura 49. Neste estudo, utilizou-se o *on-set* da curva, detalhado na ampliação da figura. Para a goma, o valor de T_g obtido foi de aproximadamente $-45,1\text{ }^\circ\text{C}$, que está associado às ligações cruzadas de carbono-enxofre-carbono formadas durante a vulcanização.

Nos compósitos, a presença de cargas não ligadas à matriz polimérica aumenta a rigidez das cadeias de borracha, modificando seu comportamento e restringindo o movimento das cadeias, o que altera a transição vítrea. É importante ressaltar que o fenômeno da transição

vítrea pode ocorrer dentro de uma faixa de temperatura e que a temperatura específica de T_g está diretamente relacionada com a técnica utilizada para sua determinação e o ponto escolhido para análise na curva [235]. Assim, nos compósitos, observa-se que os valores de T_g se deslocaram para temperaturas mais altas.

No próximo item, prosseguiremos com a Termogravimetria (TGA), que aprofundará nossa compreensão das propriedades térmicas dos compósitos SBR/Couro. Esta análise é fundamental para avaliar a estabilidade térmica e a decomposição térmica dos materiais.

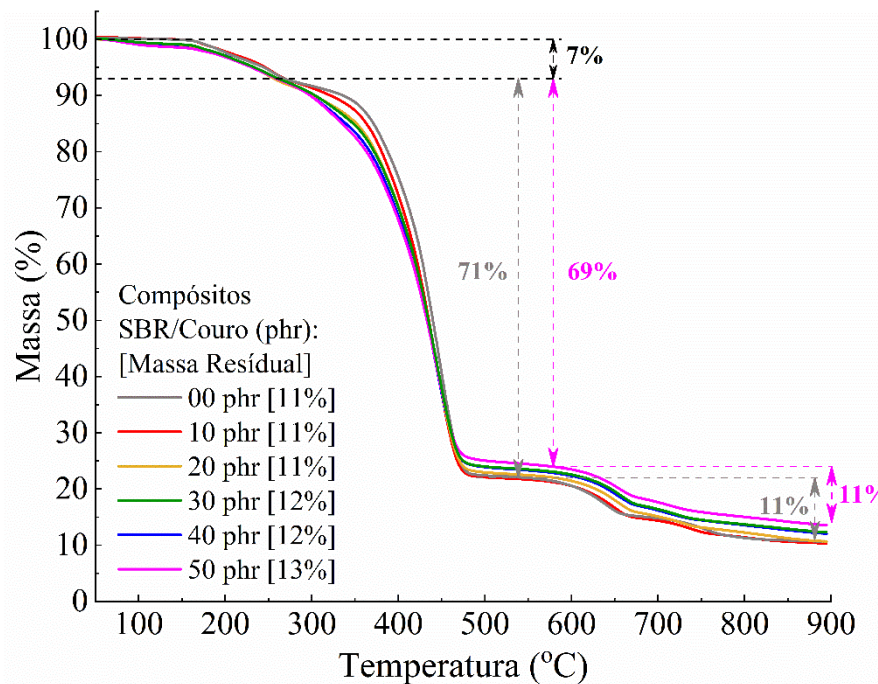
5.10 Termogravimetria (TGA)

A apresentação dos resultados da Termogravimetria (TGA) dos compósitos é ilustrada na Figura 50, enquanto a Figura 51 exibe a Curva da Termogravimetria juntamente com a DTG. Na análise DTG, observam-se três picos distintos nas temperaturas de 78°C, 170°C e 256°C, refletindo eventos específicos de perda de massa que, juntos, somam aproximadamente 7% do total.

O primeiro pico, em 78°C, sugere a evaporação de componentes voláteis, como água ou solventes residuais, típicos de materiais que retêm esses componentes leves durante o processo de fabricação. O segundo pico, em 170°C, indica a decomposição de aditivos orgânicos de baixo ponto de ebulição, como plastificantes ou antioxidantes, utilizados para melhorar a processabilidade e durabilidade dos polímeros. A perda de massa aqui contribui significativamente para a diminuição total observada [215].

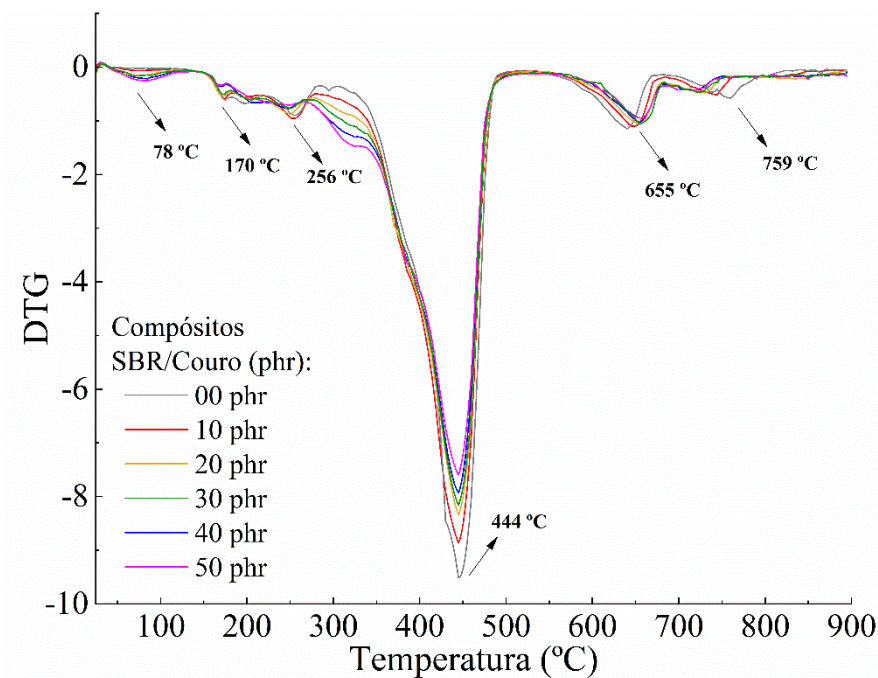
Finalmente, o terceiro pico, em 256°C, está provavelmente relacionado à decomposição térmica de substâncias mais estáveis, como a ureia, que é um subproduto do azodicarbonamida, e se decompõe em ácido cianúrico e outros gases. Este evento indica transformações profundas e estáveis no compósito, enfatizando a necessidade de considerar essas transformações ao avaliar a estabilidade térmica e ao otimizar as formulações dos compósitos para aplicações que requerem resistência ao calor. A sequência de eventos térmicos apresentada nas figuras fornece informações cruciais sobre as propriedades termodegradativas dos compósitos e é essencial para entender sua aplicabilidade em condições de alta temperatura. [236].

Figura 50. Curva da Termogravimetria (TGA) para os compósitos SBR/Couro e a goma (00 phr) como referência. Usada atmosfera de N_2 com fluxo de 15 mL min^{-1} , razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e massa aproximada de 10 mg.



Fonte: Autoria própria.

Figura 51. Curva da Termogravimetria e DTG para os compósitos SBR/Couro e a goma (00 phr) como referência. Usada atmosfera de N_2 com fluxo de 15 mL min^{-1} , razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e massa aproximada de 10 mg.



Fonte: Autoria própria.

A segunda perda de massa, observada em $444 \text{ }^\circ\text{C}$ e evidenciada pela DTG, corresponde à decomposição da borracha de estireno-butadieno (SBR). Este evento resultou em

uma perda de massa significativa de 71% para a goma pura (00 phr). À medida que o couro foi adicionado aos compósitos, essa perda de massa diminuiu gradativamente, atingindo uma redução para 69% no compósito SBR/Couro 50 phr. Apesar de a variação ser pequena, ela indica uma influência do couro na estabilidade térmica dos compósitos, possivelmente devido à interação entre o couro e a matriz de SBR, que contribui para uma menor degradação térmica global [102, 236].

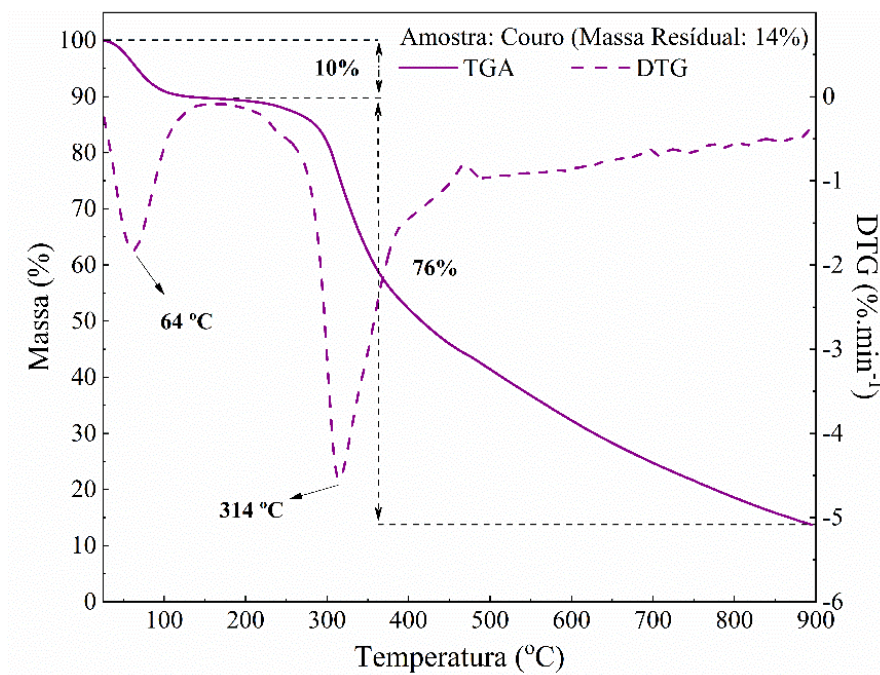
Nos compósitos SBR/Couro analisados, observa-se mais dois picos finais distintos nas análises de TGA e DTG a temperaturas de 655 °C e 759 °C. O pico em 655 °C é atribuído à decomposição do carbonato de cálcio, um componente inorgânico presente em todos os compósitos estudados. A decomposição do carbonato de cálcio nessa temperatura é consistente com o comportamento térmico conhecido desses minerais, que podem se decompor liberando dióxido de carbono [147].

O segundo pico, observado a 759 °C, pode ser explicado por dois fenômenos principais. Primeiramente, pode estar associado à decomposição final de aditivos específicos de alta estabilidade térmica que só se degradam sob condições extremas de temperatura. Alternativamente, pode representar a decomposição de resíduos de cura, especialmente se compostos orgânicos complexos ou materiais à base de enxofre foram utilizados no processo de vulcanização dos compósitos. Esses resíduos podem persistir até temperaturas muito elevadas antes de finalmente se decompor, o que é indicativo da estabilidade e da natureza dos componentes utilizados na formulação dos compósitos [176].

A massa residual dos compósitos exibiu uma tendência de aumento conforme a adição de couro. Especificamente, manteve-se em torno de 11% para a goma e para os compósitos com 10 e 20 phr de couro. Para os compósitos com 30 e 40 phr, a massa residual aumentou para 12%, e para o compósito com 50 phr de couro, alcançou 13%. Este incremento na massa residual nos compósitos com maior conteúdo de couro pode ser atribuído à presença de materiais inorgânicos, como carbonato de cálcio e zinco, além de outros aditivos químicos utilizados no processo de cura. Além disso, contaminantes presentes nas fibras de couro provenientes do curtume também contribuem para o aumento da massa residual observada.

A degradação do couro é analisada na Figura 52, que mostra dois eventos principais de perda de massa durante o processo termogravimétrico.

Figura 52. Curva da Termogravimetria e DTG para a raspa de couro micronizada. Usada atmosfera de N_2 com fluxo de 15 mL min^{-1} , razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e massa aproximada de 10 mg.



Fonte: Autoria própria.

O primeiro evento significativo de perda de massa ocorre a $64 \text{ }^\circ\text{C}$, como indicado pelo pico na curva DTG. Esta perda, que representa 10% da massa total, está associada ao processo de desnaturação do colágeno. Neste estágio, ocorre o rompimento das ligações de hidrogênio que mantêm a estrutura tridimensional do colágeno estabilizada. A ruptura dessas ligações leva à liberação de hidrogênio na forma de água, o que causa uma reorganização aleatória das fibras de colágeno, um fenômeno também conhecido como retração do couro [237].

O segundo pico observado na DTG a $314 \text{ }^\circ\text{C}$ resulta em uma perda de massa de 76%. Este pico é atribuído à degradação do colágeno, bem como de outras proteínas complexas e estruturas presentes no couro que são formadas durante o processo de curtimento. A degradação dessas proteínas é um indicativo da decomposição térmica do couro. Por fim, a massa residual, que corresponde a 14% do total, consiste em materiais inorgânicos como óxido de cromo e outros produtos utilizados no curtimento. Esses componentes são detalhados na Tabela 8, que apresenta a composição química dos constituintes do resíduo da raspa de couro, obtida através da análise por fluorescência de raios X (FRX). Esta composição inorgânica reflete os aditivos e processos envolvidos no tratamento e acabamento do couro, fundamentais para entender a estabilidade e a decomposição do material sob altas temperaturas.

É importante destacar que a ausência ou a alteração do pico de degradação do colágeno a 314 °C nos compósitos SBR/Couro, observada nas análises TGA e DTG na Figura 50 e na Figura 51 em comparação com o couro puro, pode ser atribuída a vários fatores.

As interações entre o SBR e o colágeno podem modificar a estabilidade térmica do colágeno, protegendo-o ou alterando suas características de decomposição. Adicionalmente, a diluição do colágeno dentro da matriz do compósito e a presença de aditivos de vulcanização e cargas podem influenciar a resposta térmica, estabilizando o colágeno ou mudando sua decomposição térmica [238].

Processos de tratamento durante a formação do compósito também podem alterar as propriedades do couro, incluindo o colágeno, modificando sua reatividade térmica. Por fim, a sobreposição da decomposição de outros componentes no compósito pode obscurecer ou alterar o pico característico de decomposição do colágeno. Estas interações complexas dentro dos compósitos exigem análises adicionais para uma compreensão mais clara dos mecanismos envolvidos [239].

O próximo item aborda a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), que examina as mudanças entálpicas associadas a eventos térmicos específicos, como fusão e cristalização, fornecendo uma compreensão detalhada das reações endotérmicas e exotérmicas durante o aquecimento dos compósitos. A DSC complementará as informações obtidas pela TGA, enriquecendo a compreensão das propriedades térmicas e da estabilidade dos materiais em estudo.

5.11 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

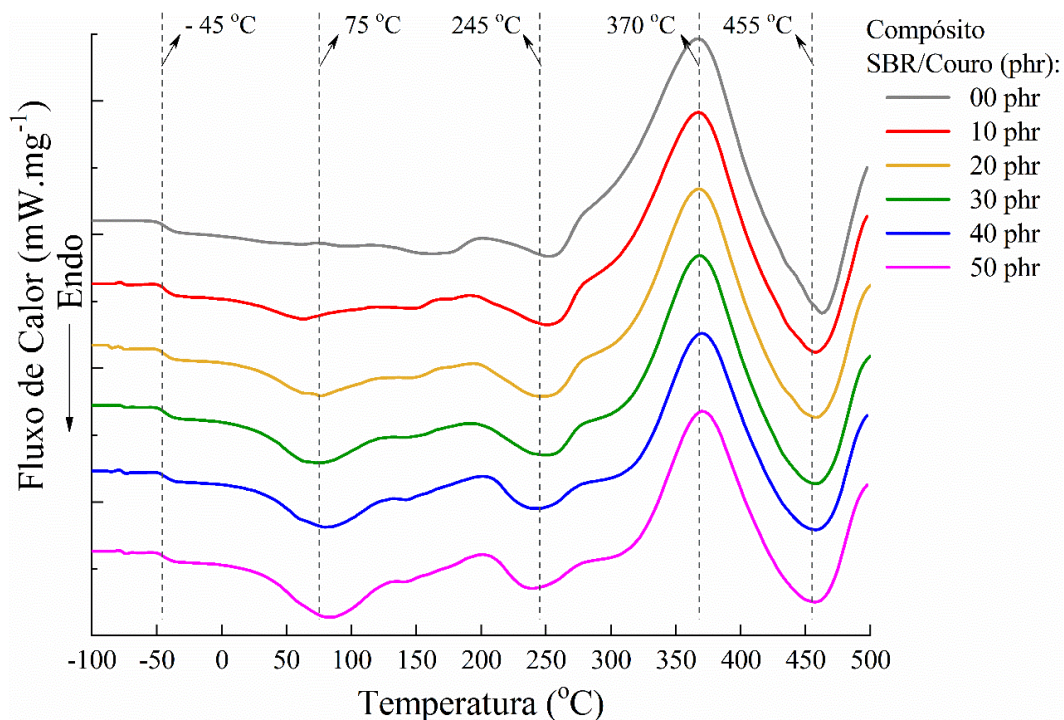
A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é empregada para identificar dois tipos principais de mudanças na linha de base dos gráficos. Mudanças de primeira ordem estão associadas a variações de entalpia, seja endotérmica ou exotérmica, resultando em picos nos gráficos. Eventos endotérmicos incluem fusão, perda de massa da amostra devido à vaporização de água, aditivos ou produtos voláteis de reação ou decomposição, dessorção e reações de redução. Os eventos exotérmicos, por outro lado, podem envolver cristalização, reações de polimerização, cura, oxidação, degradação oxidativa, adsorção, entre outros [240].

Mudanças de segunda ordem estão vinculadas à alteração da linha de base e se caracterizam pela variação da capacidade térmica sem provocar variações de entalpia, o que não gera picos, mas resulta em um deslocamento da linha de base que se assemelha à forma de um "S". Transições vítrea e as relaxações de tensões térmicas da cadeia polimérica são exemplos típicos deste tipo de mudança [241].

Os resultados do DSC para os compósitos SBR/Couro e a goma (00 phr) são demonstrados na Figura 53. O primeiro evento de segunda ordem, observado em $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$, corresponde à transição vítrea dos compósitos, onde mudanças sutis são detectadas e confirmadas por análises de DMA (ver Figura 49). O segundo evento, um fenômeno endotérmico de primeira ordem, ocorre a $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ e é atribuído à liberação de água retida na estrutura do couro, especialmente no colágeno. Esta observação torna-se mais evidente nos compósitos SBR/Couro com 50 e 40 phr, à medida que contêm maior quantidade de couro em sua estrutura, conforme já discutido nas análises de TGA.

O terceiro evento endotérmico de primeira ordem, registrado a $245\text{ }^{\circ}\text{C}$ na análise DSC, é atribuído à volatilização do óleo de processamento e outros aditivos de vulcanização de baixo ponto de ebulição, bem como à decomposição da ureia em ácido cianúrico. O quarto evento, exotérmico, ocorrendo a $370\text{ }^{\circ}\text{C}$, está associado à degradação das cadeias da borracha de estireno-butadieno (SBR). Este valor está em conformidade com os dados reportados na literatura, reforçando a precisão desta técnica para identificar as transições térmicas características de polímeros.

Figura 53. Curva da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para os compósitos SBR/Couro e a goma (00 phr) como referência. Usada atmosfera de N_2 com fluxo de 15 mL min^{-1} , razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e massa aproximada de 10 mg.



Fonte: Autoria própria.

No entanto, essa temperatura de degradação observada em DSC diverge daquela encontrada nas análises de TGA e DTG da Figura 50 e Figura 51, onde a degradação parece ocorrer em uma faixa de temperatura diferente em 444 °C. Esta discrepância pode ser explicada considerando vários fatores técnicos e metodológicos associados às duas técnicas de análise.

A TGA foca na medição direta das perdas de massa, capturando tanto a volatilização de componentes leves quanto a decomposição de materiais a temperaturas variadas. Isso pode resultar em detecções de perda de massa que não correspondem diretamente às mudanças entálpicas observadas em DSC. Por outro lado, a DSC mede fluxos de calor, fornecendo uma representação mais direta das transições de energia que ocorrem durante a decomposição principal do polímero.

Além disso, a presença de aditivos ou cargas nos compósitos pode influenciar diferentemente as medidas obtidas por essas duas técnicas. Aditivos projetados para melhorar a estabilidade térmica do SBR podem decompor-se a temperaturas mais altas, protegendo a matriz polimérica de degradação imediata. Tais fenômenos podem ser mais prontamente identificados em TGA devido à perda de massa antes da decomposição principal ser detectada no DSC.

O último evento endotérmico, identificado a 445 °C na análise DSC, está relacionado à sublimação do ácido cianúrico. Ele é um subproduto da decomposição da azodicarbonamida, como mencionado anteriormente no item 2.5 e ilustrado na Figura 10.

Este fenômeno de sublimação quando ocorre em um sistema fechado, como na análise de DSC, é evidenciado por um pico endotérmico, resultante da energia térmica absorvida. Essa característica é crucial para entender como o compósito responde a condições extremas de temperatura, influenciando tanto a estabilidade térmica quanto o desempenho do material [236, 242, 243, 244].

Avançaremos agora para as últimas análises fundamentais para o objetivo desta tese que abordará a Condutividade Térmica e as Propriedades Acústicas, nos itens 5.12 e 5.13. Essas análises são vitais para validar os compósitos como soluções eficazes de isolamento para habitações populares, focando na capacidade de barrar calor e reduzir ruídos. Estas características são fundamentais para atender aos objetivos principais da tese, demonstrando a potencial aplicabilidade dos materiais em contextos de construção sustentável.

5.12 Condutividade térmica

Nesta seção, a condutividade térmica dos compósitos SBR/Couro é avaliada, um parâmetro crucial que mede a capacidade de um material conduzir calor. Para aplicações em

habitações populares, é fundamental que esses compósitos apresentem baixa condutividade térmica, isolando efetivamente o ambiente interno das variações externas de temperatura e contribuindo para um conforto térmico mais sustentável e eficiente.

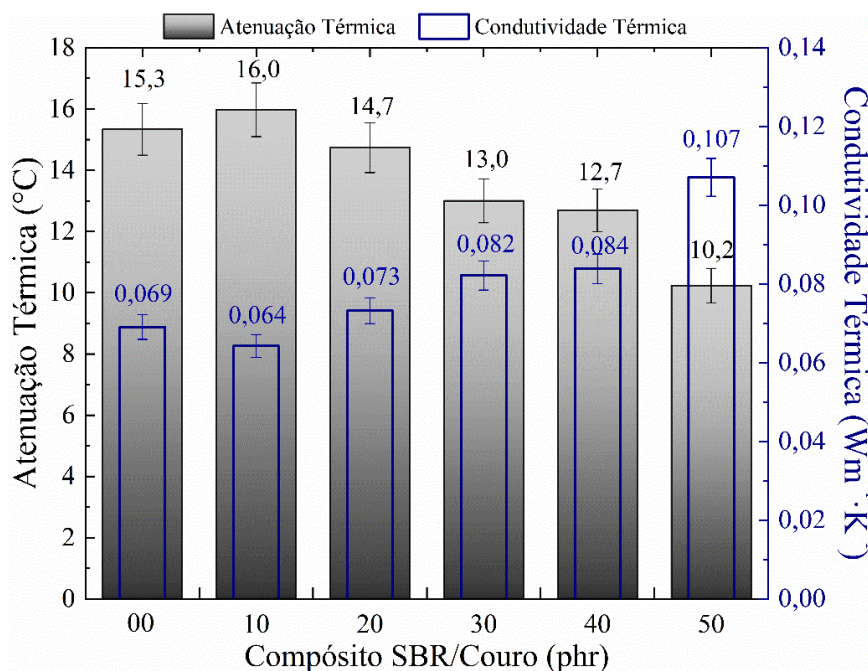
Os resultados de condutividade térmica e atenuação térmica, detalhados na Tabela 11 e ilustrados na Figura 54, revelam uma ligeira diminuição na condutividade térmica para o compósito SBR/Couro 10 phr e um aumento para o compósito SBR/Couro 20 phr, ambos em comparação com a goma.

Tabela 11. Condutividade térmica e atenuação térmica para os compósitos SBR/Couro e a goma (00 phr) como referência. Os compósitos ensaiados possuem 190 x 190 mm, comprimento e largura, com espessura de $15,5 \pm 0,5$ mm.

Compósitos SBR/Couro	Atenuação Térmica ΔT (°C)	Espessura e (mm)	Condutividade Térmica λ_{mat} ($Wm^{-1} K^{-1}$)
00 phr	$15,3 \pm 0,8$	$15,6 \pm 0,5$	$0,069 \pm 0,003$
10 phr	$16,0 \pm 0,9$	$15,1 \pm 0,1$	$0,064 \pm 0,003$
20 phr	$14,7 \pm 0,8$	$15,9 \pm 0,1$	$0,073 \pm 0,003$
30 phr	$13,0 \pm 0,7$	$15,7 \pm 0,1$	$0,082 \pm 0,004$
40 phr	$12,7 \pm 0,7$	$15,6 \pm 0,1$	$0,084 \pm 0,004$
50 phr	$10,2 \pm 0,6$	$16,1 \pm 0,5$	$0,107 \pm 0,005$

Fonte: Autoria própria.

Figura 54. Condutividade térmica e atenuação térmica para os compósitos SBR/Couro e a goma (00 phr) como referência. Os compósitos ensaiados possuem 190 x 190 mm, comprimento e largura, com espessura de $15,5 \pm 0,5$ mm.



Fonte: Autoria própria.

Os três compósitos apresentaram uma porosidade de aproximadamente 0,61 e densidade relativa em torno de 0,39. A densidade celular foi menor para o compósito SBR/Couro 20 phr, com $102 \cdot 10^9$ células cm^{-3} , seguido pelo SBR/Couro 10 phr com $136 \cdot 10^9$ células cm^{-3} e a goma com $133 \cdot 10^9$ células cm^{-3} , conforme a Tabela 7.

É importante reforçar que a eficácia do isolamento térmico em materiais porosos como esses compósitos de borracha SBR está intrinsecamente ligada à sua morfologia celular. A condutividade térmica é reduzida ao fragmentar a trajetória térmica e aumentar a resistência ao fluxo de calor, um feito alcançado pela configuração dos poros que limitam o movimento do ar e diminuem a transferência de calor por convecção. A uniformidade na distribuição dos poros assegura uma barreira térmica consistente através do material, prevenindo pontes térmicas que facilitam a transferência de calor [21, 68, 70, 72].

O compósito SBR/Couro 20 phr, com a menor densidade celular e uma distribuição de poros variada, como visto na Figura 31, mostrou-se particularmente eficaz, criando trajetos mais tortuosos para a propagação de calor, o que melhora a eficiência do isolamento térmico. O processo de expansão, controlado para otimizar a nucleação e o crescimento dos poros através de agentes espumantes como ADC e bicarbonato de sódio, desempenha um papel vital nesta otimização.

A integração dos resultados obtidos para a condutividade térmica e atenuação térmica dos compósitos SBR/Couro se alinham com estudos recentes que exploram a eficácia de diversos materiais compósitos na redução da condutividade térmica. Estudos que avaliaram compósitos de borracha natural expandida com resíduo de eucalipto micronizado, CaCO_3 nanocarregado, montmorilonita (MMT), e adições de agentes espumantes variados, nanotubos de carbono (CNTs), fibras de carbono (CF), e borracha de silicone, identificaram que inclusões, como esferas de vidro ocas, podem significativamente diminuir a condutividade térmica desses materiais. Tais resultados são consolidados na Tabela 12, que compara a performance desses compósitos com isolantes tradicionais usados na construção civil, mostrando que os compósitos SBR/Couro exibem um desempenho térmico competitivo e, em muitos casos, superior.

Além disso, ao comparar esses dados com sistemas de isolamento de alto desempenho, como painéis de isolamento a vácuo comercial, que apresentam condutividades térmicas extremamente baixas, verifica-se que, embora estes últimos ofereçam o melhor desempenho isolante, os compósitos SBR/Couro ainda são altamente eficazes e oferecem vantagens significativas, especialmente em termos de sustentabilidade e custo.

Tabela 12. Comparação da condutividade térmica para diferentes matrizes poliméricas com cargas distintas e materiais usuais da construção civil que vem sendo pesquisado.

Autores	Material	Condutividade Térmica (Wm ⁻¹ K ⁻¹)	Referência
Yi Wei Wang <i>et al.</i>	EPDM reforçada com nanotubos de carbono (CNTs) e fibras de carbono (CF)	0,200 - 0,184	[245]
Gao <i>et al.</i>	Silicone (VMQ) reforçada com sílica	0,146	[246]
	Silicone (VMQ) reforçada com esferas de vidro ocas	0,073	
Alencar <i>et al.</i>	BN reforçada com eucalipto micronizado	0,140 - 0,212	[21]
Eyssa <i>et al.</i>	SBR com adição de nanocarga de CaCO ₃	0,091 - 0,072	[247]
	SBR com adição de montmorilonita (MMT)	0,072 - 0,053	
Zhi-Jie Cao <i>et al.</i>	PU com grafeno funcionalizado	0,029	[248]
Sylwia Członka <i>et al.</i>	PU adicionado nanosílica em suspensão	0,026	[249]
Choe, Choi e Kim	PU e a interferência do diâmetro de células	0,024	
Zhaoxin Xie <i>et al.</i>	Látex de BN com nanotubos de carbono (CNT)	0,020	[250]
Guowei Chen <i>et al.</i>	EPDM reforçado com fibra de madeira/silano	0,003	[251]
Záleská <i>et al.</i>	Concreto com agregado fino e grão de pneus	1,776 - 0,534	[252]
Islam <i>et al.</i>	Concreto leve partículas de borracha entre 15 a 25 mm	0,610	[253]
	Concreto leve partículas de borracha entre 8 a 15 mm	0,490	
Liu <i>et al.</i>	Epóxi com fibras de abacá e bambu	0,315 - 0,245	[254]
Vijaykumar <i>et al.</i>	Fibra de vidro, telhado de asfalto e telhas de cimento	0,170 - 0,800	[255]
Arkar <i>et al.</i>	Madeira laminada	0,140	[256]
Sonderegger e Niemz	MDF	0,107 - 0,121	[257]
	Oriented Strand Board (OSB)	0,098 - 0,106	
Troppová <i>et al.</i>	Painéis de fibras de baixa densidade	0,048	[258]
Kalnæs <i>et al.</i>	Painéis de isolamento a vácuo comercial	0,009 - 0,001	[259]

Fonte: A autoria própria.

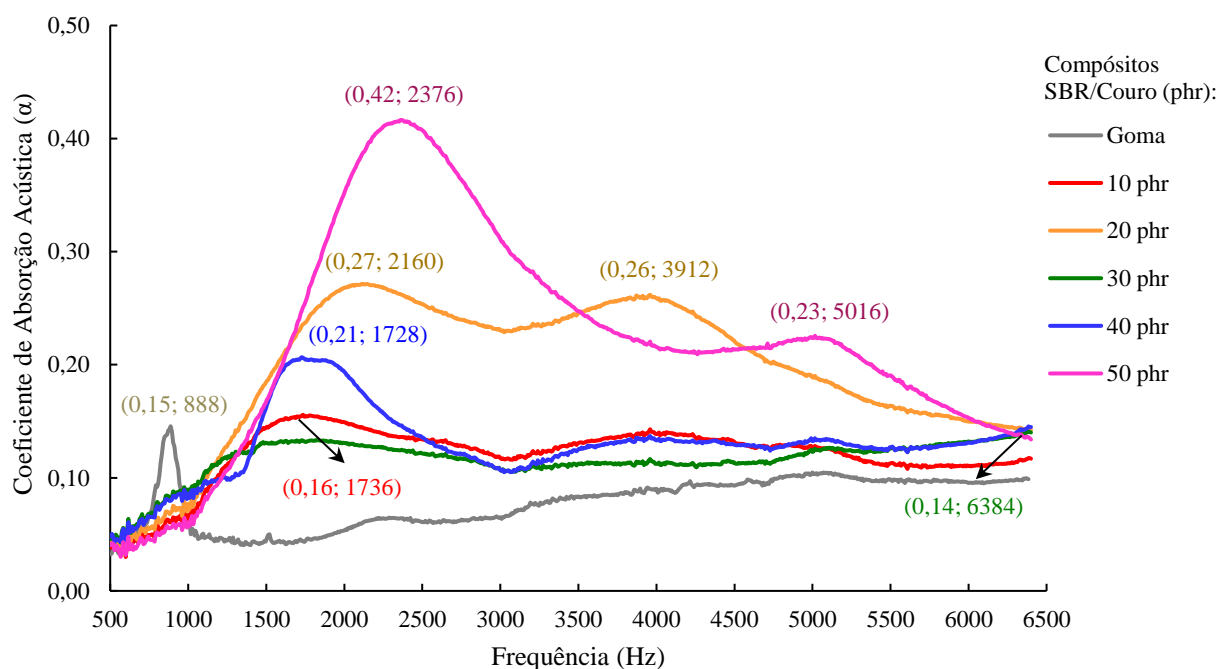
Em particular, os compósitos SBR/Couro 10 phr e 20 phr mostraram excelentes resultados em termos de atenuação térmica, alcançando reduções de temperatura de 16 °C e 14,7 °C, respectivamente. Isso sugere que a incorporação de couro na matriz polimérica foi otimizada para essas proporções, oferecendo um balanço eficaz entre performance térmica e conteúdo reciclado. O compósito SBR/Couro 20 phr, considerando a margem de erro, apresenta os resultados mais promissores, atingindo valores comparáveis ao compósito com 10 phr, mas com uma maior incorporação de couro. Compósitos com incorporações ainda maiores, como 30 phr e 40 phr, também demonstraram resultados satisfatórios, enfatizando a viabilidade dos compósitos SBR/Couro como soluções eficientes e sustentáveis de isolamento térmico para aplicações na construção civil.

5.13 Propriedade acústica

A análise das propriedades acústicas dos compósitos SBR/Couro se concentra na habilidade destes materiais de absorver e isolar sons, um atributo essencial para melhorar a qualidade de vida em ambientes urbanos densamente habitados. A eficácia destes compósitos em atenuar a transmissão de ruídos é crucial, e será avaliada para determinar sua aplicabilidade como isolantes acústicos em habitações populares.

A Figura 55 apresenta o coeficiente de absorção acústica dos compósitos SBR/Couro. Dentre as amostras analisadas, o compósito SBR/Couro 50 phr mostrou o melhor desempenho acústico, embora limitado ao intervalo de frequências de 1500-3500 Hz. Em contrapartida, o compósito SBR/Couro 20 phr apresentou um desempenho constante em uma faixa mais ampla, de 1500-4500 Hz, com coeficientes de absorção próximos a 0,30. Este desempenho pode ser atribuído à menor densidade celular e à distribuição mais heterogênea dos poros, como indicado na Figura 31.

Figura 55. Curva característica de absorção acústica dos compósitos SBR/Couro e a goma (00 phr) como referência, segundo a ASTM E1050-10, conduzido a 20 °C, no intervalo de 500-6500 Hz, para amostras com diâmetro de 30 mm e espessura de 10 mm. Os pontos cartesianos marcados em cada pico do gráfico representam as grandezas físicas dos eixos, indicados como $(\alpha; f(\text{Hz}))$.

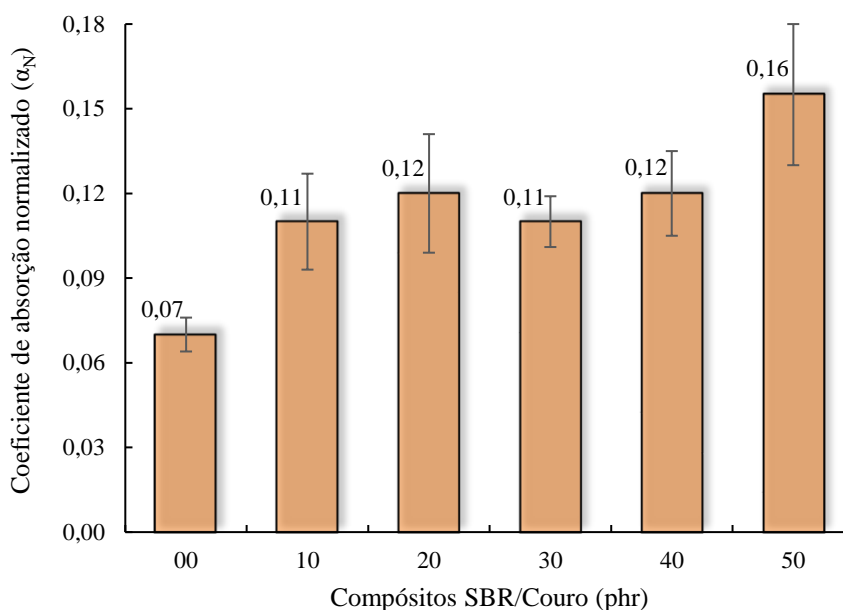


Fonte: Autoria própria.

Adicionalmente, foi realizada a determinação do coeficiente de absorção normalizado (α_N), ilustrado na Figura 56. Este coeficiente é essencial para quantificar a

capacidade do material de absorver energia sonora, que é profundamente influenciada pela estrutura celular do material, mostrando que a inclusão de raspa de couro eleva a eficiência acústica, embora os valores absolutos não sejam excepcionalmente altos.

Figura 56. Coeficiente de absorção acústica normalizado (α_N) dos compósitos SBR/Couro e a goma (00 phr) como referência, segundo a ASTM E1050-10, conduzido a 20 °C, no intervalo de 500-6500 Hz, para amostras com diâmetro de 30 mm e espessura de 10 mm.



Fonte: Autoria própria.

A eficácia na absorção sonora e no isolamento térmico está diretamente relacionada à complexidade geométrica e à interconectividade dos poros. Estruturas com poros mais abertos facilitam uma penetração e dissipação mais eficazes das ondas sonoras, enquanto poros mais fechados contribuem para um melhor isolamento térmico devido à sua configuração compacta. Esta dualidade destaca a importância de considerar a estrutura porosa do material ao avaliar sua aplicabilidade tanto para isolamento acústico quanto térmico em ambientes urbanos densamente habitados [260].

Essa dualidade é crucial ao considerar a aplicação de materiais tanto para isolamento acústico quanto térmico. A eficácia na absorção sonora é medida pelo coeficiente de absorção acústica, que varia com a densidade e a interconectividade dos poros dentro do material, conforme mostrado na Figura 55 e Figura 56. Espumas com redes de poros interligados permitem uma melhor propagação das ondas sonoras, onde a absorção ocorre devido à interação entre o ar movimentando-se através dos poros e as paredes da matriz sólida, gerando perda de energia por meio da fricção viscosa e conversão em calor, além da dissipação de energia calorífica resultante das compressões e expansões do ar [21].

Além disso, a presença de fibras de couro nos compósitos SBR/Couro influencia a dissipação de energia, como observado na Figura 42, onde o couro aumenta significativamente a perda de energia por histerese no teste de deformação. Essa característica é fundamental para a eficiência acústica dos materiais, visto que uma estrutura de poros mais complexa e intrincada oferece caminhos mais longos e tortuosos para a propagação das ondas sonoras, intensificando sua dissipação e absorção [260].

Em resumo, ao avaliar materiais para aplicações de isolamento em ambientes urbanos, é essencial considerar tanto a estrutura porosa quanto a composição dos materiais, pois esses fatores determinam a eficácia em reduzir a transmissão de ruídos e manter o conforto térmico. A interconectividade dos poros, a complexidade da estrutura celular, e a presença de cargas como as fibras de couro são elementos chave que influenciam a capacidade de um compósito de funcionar eficientemente como isolante acústico e térmico.

6. CONCLUSÃO

No desenvolvimento das espumas de borracha de estireno-butadieno (SBR), adotamos azodicarbonamida e bicarbonato de sódio como agentes de expansão, enxofre para a vulcanização e resíduos de couro micronizado na granulometria de 50 mesh como carga. Os compósitos de espuma SBR/Couro foram formulados em concentrações variando de 0 a 50 phr, com incrementos de 10 phr. Esses compósitos foram meticulosamente avaliados através de testes que abordaram suas propriedades reológicas, morfológicas, mecânicas, acústicas e térmicas. Os resultados obtidos não apenas validaram a eficácia dos métodos empregados, mas também destacaram a importância fundamental das descobertas, evidenciando a contribuição significativa deste estudo para o avanço no campo da ciência dos materiais.

As análises mecânicas dos compósitos SBR/Couro revelaram um conjunto de propriedades que os qualificam como materiais excepcionais para aplicações em revestimentos térmicos em habitações populares. Estes compósitos demonstraram aumento na dureza Shore A e no módulo de elasticidade, traduzindo-se em uma resistência aprimorada à abrasão e uma melhor capacidade de controlar a deformação permanente sob cargas mecânicas repetidas. Essas características não somente garantem a durabilidade dos compósitos, mas também asseguram a manutenção de seu desempenho térmico ao longo do tempo, evidenciando seu potencial como solução eficaz e durável para isolamento térmico.

A análise do desempenho térmico dos compósitos SBR/Couro confirmou sua alta capacidade de isolamento, fundamental para sua aplicação em revestimentos térmicos em habitações populares. A estrutura dos compósitos, definida por uma distribuição uniforme e controlada de poros, é crucial para a redução efetiva da condutividade térmica. Essa propriedade foi especialmente evidente no compósito SBR/Couro 20 phr, que se destacou por criar uma barreira térmica mais eficaz.

O estudo também revelou que a variação na densidade relativa e porosidade dos compósitos impacta diretamente a performance isolante. Para os compósitos SBR/Couro 10 e 20 phr, a densidade relativa e porosidade se mantiveram estáveis, oferecendo um equilíbrio ideal entre resistência mecânica e isolamento térmico. No entanto, com o aumento da adição de couro, notou-se uma elevação na densidade relativa e uma redução na porosidade, o que contribui para um aumento da transferência de calor através do material.

Embora os compósitos SBR/Couro apresentem uma densidade relativamente maior em comparação com materiais tradicionais como fibra de vidro e EPS, eles trazem várias vantagens. A maior densidade sugere uma resistência estrutural aprimorada e maior

durabilidade, o que resulta em um revestimento térmico mais robusto e duradouro. Adicionalmente, o isolamento proporcionado por esses compósitos requer uma espessura de apenas 15 mm para alcançar uma eficiência térmica comparável à de materiais tradicionais, que geralmente necessitam de espessuras maiores. Isso não apenas minimiza o consumo de material, mas também simplifica a instalação em ambientes com restrições de espaço, tornando os compósitos SBR/Couro uma escolha prática e eficiente para aplicações em construção civil.

Portanto, os compósitos SBR/Couro não apenas atendem às exigências de isolamento térmico para aplicações em construção civil, mas também oferecem uma solução eficaz para melhorar o conforto habitacional e a sustentabilidade ambiental. A capacidade desses materiais de oferecer isolamento superior com espessuras reduzidas comparativamente aos materiais isolantes tradicionais demonstra o potencial de inovação e aplicabilidade prática dos compósitos desenvolvidos.

Os resultados obtidos com os compósitos SBR/Couro são notavelmente superiores quando comparados aos materiais de construção tradicionais, tais como placas de construção ($0,170 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$), compensado ($0,120 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$), fibra de vidro, telhado de asfalto e telhas de cimento, cujas condutividades térmicas variam entre $0,170$ e $0,800 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Estes compósitos também mostram resultados competitivos quando comparados a outros compósitos, como casca de girassol/cânhamo de linho triturado ($0,066 - 0,077 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e cânhamo/concreto ($0,060 - 0,542 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$), e são superiores aos compósitos de poliestireno expandido/gesso ($0,078 - 0,129 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$), fibra de coco verde/bagaço com cola de poliuretano ($0,140 - 0,170 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e bagaço/Curauá/Juta com resina de poliuretano ($0,141 - 0,157 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$), entre outros já apresentados.

A incorporação de resíduos de couro como carga nos compósitos não apenas melhora o desempenho térmico, mas também reforça o compromisso com a sustentabilidade ambiental, uma vez que esses compósitos encapsulam eficientemente o cromo trivalente (Cr^{3+}), presente nos resíduos de couro, prevenindo sua oxidação para a forma hexavalente (Cr^{6+}), conhecida por seus efeitos carcinogênicos e ambientalmente nocivos.

Além disso, a redução da condutividade térmica nos compósitos SBR/Couro estabelece uma barreira eficaz contra a propagação de calor, contribuindo assim para a redução do consumo de energia e melhoria da eficiência térmica em habitações populares. Portanto, esses compósitos não apenas satisfazem os requisitos de desempenho térmico para materiais modernos de construção civil, mas também proporcionam uma solução sustentável, técnica e eficiente.

A integração de resíduos de couro como carga nos compósitos não só demonstra a capacidade de reutilizar materiais que de outra forma seriam descartados, mas também reduz significativamente a necessidade de recursos naturais. Esta abordagem alinha-se com as diretrizes globais para a redução do impacto ambiental, ajudando a diminuir a pegada ecológica associada à produção de materiais de construção.

A aplicação dos compósitos SBR/Couro em revestimentos térmicos para habitações populares vai além de simplesmente atender às demandas técnicas por durabilidade e eficiência; ela representa uma solução profundamente sustentável. O emprego de resíduos industriais de couro na fabricação destes compósitos exemplifica os princípios da economia circular, promovendo o uso responsável de recursos e reduzindo significativamente o impacto ambiental geralmente associado à produção de novos materiais de construção. Portanto, os compósitos de espuma SBR/Couro não se destacam apenas por sua avançada tecnologia, mas também por serem uma escolha ecologicamente consciente, oferecendo um modelo inovador para a modernização das construções em habitações populares.

7. PERSPECTIVAS

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

- Aprimoramento da formulação de vulcanização para os compósitos;
- Pesquisa sobre agentes de dispersão e de acoplamento para o couro;
- Estudar as repostas mecânicas, térmicas e de isolamento termoacústico com couro em outras matrizes poliméricas;
- Aprofundar no entendimento das alterações reométricas devido a incorporação da carga;
- Quantificar em porcentagem os tipos de ligações cruzadas que foram formadas (polissulfídicas, dissulfídicas e monossulfídicas) para cada compósito;
- Desenvolver um estudo de viabilidade econômica para a substituição proposta;
- Investigar a influência da orientação das fibras de couro no processo de expansão;
- Avaliar o impacto do envelhecimento e das condições ambientais sobre as propriedades dos compósitos SBR/Couro;
- Desenvolver métodos para reciclagem e reutilização dos compósitos SBR/Couro ao final de sua vida útil.

Por fim, os resultados apresentados nesta tese serão adotados como suporte experimental para o desenvolvimento, no futuro, de novos grupos de materiais poliméricos e novas possibilidades para o resíduo de couro.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MIRRAHIMI, S. *et al.* **The effect of building envelope on the thermal comfort and energy saving for high-rise buildings in hot-humid climate.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 53, p. 1508-1519, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.055>.
- [2] HEAVISIDE, C.; MACINTYRE, H.; VARDOULAKIS, S. **The Urban Heat Island: Implications for Health in a Changing Environment.** *Current Environmental Health Reports*, v. 4, p. 296-305, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40572-017-0150-3>.
- [3] BARBOSA, H. P.; AMORIM, M. C. C. T. **Clima urbano em Presidente Prudente/SP: Diferenças térmicas e higrométricas urbano/rural em episódios de outono.** *Revista Geonorte*, v. 3, n. 9, p. 220-232, 2016.
- [4] IJJADA, N.; NAYAKA, R. R. **Review on properties of some thermal insulating materials providing more comfort in the Building.** *Materials Today: Proceedings*, v. 58, n. 4, p. 1354-1359, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.02.230>.
- [5] KUMAR, D.; ALAM, M. *et al.* **Comparative analysis of building insulation material properties and performance.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 131, p. 110038, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110038>.
- [6] HETIMY, S. *et al.* **Exploring the potential of sheep wool as an eco-friendly insulation material: A comprehensive review and analytical ranking.** *Sustainable Materials and Technologies*, v. 39, e00812, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2023.e00812>.
- [7] CUCE, E.; CUCE, P. M.; WOOD, C. J.; RIFFAT S. B. **Toward aerogel based thermal superinsulation in buildings: A comprehensive review.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 34, p. 273-299, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.03.017>.
- [8] MASSON-DELMOTTE, V. *et al.* Summary for Policymakers. In: **Climate Change 2021: The Physical Science Basis.** Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1017/9781009157896.001>.
- [9] VIJAYAN, D. S. *et al.* **Evaluation of the impact of thermal performance on various building bricks and blocks: A review.** *Environmental Technology & Innovation*, v. 23, p. 101577, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101577>.
- [10] FERDYN-GRYGIEREK, Joanna; SARNA, Izabela; GRYGIEREK, Krzysztof. **Effects of climate change on thermal comfort and energy demand in a single-family house in Poland.** *Buildings*, v. 11, n. 12, p. 595, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/buildings11120595>.
- [11] STONE JR, Brian *et al.* **How blackouts during heat waves amplify mortality and morbidity risk.** *Environmental Science & Technology*, v. 57, n. 22, p. 8245-8255, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c09588>.
- [12] AGÊNCIA INTERNACIONAL DE ENERGIA. **Energy Efficiency 2018: Analysis and Outlooks to 2040.** Paris: IEA, 2018.
- [13] SHENG, Maggie *et al.* **Assessing thermal resilience of an assisted living facility during heat waves and cold snaps with power outages.** *Building and Environment*, v. 230, p. 110001, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2023.110001>.
- [14] ANTER, Ayman G. *et al.* **Thermal performance and energy saving using phase change materials (PCM) integrated in building walls.** *Journal of Energy Storage*, v. 67, p. 107568, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107568>.

- [15] KOCYIGIT, Fatih *et al.* **Thermal energy saving and physico-mechanical properties of foam concrete incorporating form-stabilized basalt powder/capric acid based composite phase change material.** Journal of Cleaner Production, v. 414, p. 137617, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137617>.
- [16] HUBBE, Martin A. **Sustainable Composites: A Review with Critical Questions to Guide Future Initiatives.** Sustainability, v. 15, n. 14, p. 11088, 2023. DOI: <https://doi.org/10.3390/su151411088>.
- [17] PATI, Anupama; CHAUDHARY, Rubina; SUBRAMANI, Saravanabhavan. **A review on management of chrome-tanned leather shavings: a holistic paradigm to combat the environmental issues.** Environmental Science and Pollution Research, v. 21, p. 11266-11282, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3055-9>.
- [18] SHARMA, Pooja *et al.* **Health hazards of hexavalent chromium (Cr (VI)) and its microbial reduction.** Bioengineered, v. 13, n. 3, p. 4923-4938, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1080/21655979.2022.2037273>.
- [19] KILIÇ, Eylem *et al.* **Valorization strategy for leather waste as filler for high-density polyethylene composites: analysis of the thermal stability, insulation properties and chromium leaching.** Polymers, v. 13, n. 19, p. 3313, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13193313>.
- [20] HU, Feng; WU, Siyu; SUN, Yugang. **Hollow-structured materials for thermal insulation.** Advanced Materials, v. 31, n. 38, p. 1801001, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201801001>.
- [21] NEVES DE ALENCAR, L.; PAIVA F. F. G.; OKIMOTO, F. S. *et al.* **Natural rubber/wood composite foam: Thermal insulation and acoustic isolation materials for construction.** Cellular Polymers, v. 42, n. 2, p. 55-72, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1177/02624893231151364>.
- [22] ULFAT, Wajad *et al.* **Reuse of Buffing Dust-Laden Tanning Waste Hybridized with Poly-Styrene for Fabrication of Thermal Insulation Materials.** Sustainability, v. 15, n. 3, p. 1958, 2023. DOI: <https://doi.org/10.3390/su15031958>.
- [23] GARCIA, Nelissa Goncalves *et al.* **Natural rubber/leather waste composite foam: A new eco-friendly material and recycling approach.** Journal of Applied Polymer Science, v. 132, n. 11, p. 41636, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.41636>.
- [24] NEMATCHOUA, M. K.; OROSA, J. A. **Building construction materials effect in tropical wet and cold climates: A case study of office buildings in Cameroon.** Case Studies in Thermal Engineering, v. 7, p. 55-65, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.csite.2016.01.007>.
- [25] OUHAIBI, S. *et al.* **Thermal performance of new ecological material integrated into residential building in semi-arid and cold climates.** Applied Thermal Engineering, v. 181, p. 115933, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2020.115933>.
- [26] CHANG, X. *et al.* **Superelastic carbon aerogels: an emerging material for advanced thermal protection in extreme environments.** Advanced Functional Materials, v. 33, n. 26, p. 2215168, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.202215168>.
- [27] CUCE, Erdem; CUCE, Pinar Mert; WOOD, Christopher J.; RIFFAT, Saffa B. **Toward aerogel based thermal superinsulation in buildings: A comprehensive review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 34, p. 273-299, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.03.017>.
- [28] JESTER, Thomas C. (Ed.). **Twentieth-century building materials: History and conservation.** Los Angeles: Getty Publications, 2014. 320 p.
- [29] SANGMESH, B. *et al.* **Development of sustainable alternative materials for the construction of green buildings using agricultural residues: A review.** Construction and Building Materials, v. 368, p. 130457, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat>.

- [30] LU, J. *et al.* **Design of fire resistant, sound-absorbing and thermal-insulated expandable polystyrene based lightweight particleboard composites.** *Construction and Building Materials*, v. 305, p. 124773, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124773>.
- [31] ZHANG, H. *et al.* **Experimental study of the thermal conductivity of polyurethane foams.** *Applied Thermal Engineering*, v. 115, p. 528-538, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.12.057>.
- [32] LAKREB, N. *et al.* **Physical properties and thermal conductivity of cork-based sandwich panels for building insulation.** *Construction and Building Materials*, v. 368, p. 130420, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.130420>.
- [33] YAN, Q.; MENG, Z.; LUO, J.; WU, Z. **Experimental study on improving the properties of rock wool and glass wool by silica aerogel.** *Energy and Buildings*, v. 247, p. 111146, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2021.111146>.
- [34] RAMLI SULONG, N. H.; MUSTAPA, S. A. S.; ABDUL RASHID, M. K. **Application of expanded polystyrene (EPS) in buildings and constructions: A review.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 136, p. 47529, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.47529>.
- [35] LIUZZI, S. *et al.* **Straw based materials for building retrofitting and energy efficiency.** *Key Engineering Materials*, v. 678, p. 50-63, 2016. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.678.50>.
- [36] MAHIEU, A.; ALIX, S.; LEBLANC, N. **Properties of particleboards made of agricultural by-products with a classical binder or self-bound.** *Industrial Crops and Products*, v. 130, p. 371-379, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.12.094>.
- [37] WALKER, R.; PAVIA, S. **Moisture transfer and thermal properties of hemp-lime concretes.** *Construction and Building Materials*, v. 64, p. 270-276, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.04.081>.
- [38] SAN-ANTONIO-GONZÁLEZ, Alicia *et al.* **Lightweight material made with gypsum and EPS waste with enhanced mechanical strength.** *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 28, n. 2, 04015101, 2016. DOI: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0001382](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001382).
- [39] SUTCU, M. *et al.* **Effect of olive mill waste addition on the properties of porous fired clay bricks using Taguchi method.** *Journal of Environmental Management*, v. 181, p. 185-192, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.06.023>.
- [40] GUNA, Vijaykumar *et al.* **Engineering sustainable waste wool biocomposites with high flame resistance and noise insulation for green building and automotive applications.** *Journal of Natural Fibers*, v. 18, n. 11, p. 1871-1881, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1080/15440478.2019.1701610>.
- [41] ALI, M. *et al.* **Characteristics of agro waste fibers as new thermal insulation and sound absorbing materials: hybrid of date palm tree leaves and wheat straw fibers.** *Journal of Natural Fibers*, v. 19, n. 13, p. 6576-6594, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1080/15440478.2021.1929647>.
- [42] GUNA, Vijaykumar *et al.* **Wool and coir fiber reinforced gypsum ceiling tiles with enhanced stability and acoustic and thermal resistance.** *Journal of Building Engineering*, v. 41, p. 102433, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.job.2021.102433>.
- [43] PEDREÑO-ROJAS, M. A. *et al.* **Eco-efficient acoustic and thermal conditioning using false ceiling plates made from plaster and wood waste.** *Journal of Cleaner Production*, v. 166, p. 690-705, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.08.077>.
- [44] LIUZZI, S.; STEFANIZZI, P. **Experimental investigation on lightweight and lime stabilized earth composites.** *Key Engineering Materials*, v. 666, p. 31-45, 2016. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.666.31>.

- [45] PINTO, C. C.; CARVALHO, R. F. *Thermal performance evaluation of a low-cost housing ceiling prototype made with gypsum and sisal fibre panels*. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, v. 296, n. 1, p. 012015, 2019. DOI: 10.1088/1755-1315/296/1/012015.
- [46] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 15220: Desempenho térmico de edificações*. Rio de Janeiro: ABNT, 2016.
- [47] AMERICAN SOCIETY OF HEATING, REFRIGERATING AND AIR-CONDITIONING ENGINEERS. *ASHRAE Standard 90.1: Energy Standard for Buildings Except Low-Rise Residential Buildings*. Atlanta: ASHRAE, 2019.
- [48] INTERNATIONAL CODE COUNCIL. *International Energy Conservation Code (IECC)*. Country Club Hills, IL: ICC, 2021.
- [49] SCHIAVONI, S. *et al. Insulation materials for the building sector: A review and comparative analysis*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 62, p. 988-1011, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.05.045>.
- [50] ASDRUBALI, Francesco; D'ALESSANDRO, Francesco; SCHIAVONI, Samuele. *A review of unconventional sustainable building insulation materials*. Sustainable Materials and Technologies, v. 4, p. 1-17, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2015.05.002>.
- [51] HADDADI, Manel *et al. Experimental and modeling study of effective thermal conductivity of polymer filled with date palm fibers*. Polymer Composites, v. 28, n. 8, p. 1712-1719, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1002/pc.23741>.
- [52] COLUSSO, Izabele. *Forças regionais, formas urbanas e estrutura interna da cidade: um estudo de relações*. 2015. 192 f. Tese (Doutorado em Urbanismo) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil.
- [53] BINICI, H.; AKSOGAN, O. *Eco-friendly insulation material production with waste olive seeds, ground PVC and wood chips*. Journal of Building Engineering, v. 5, p. 260-266, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.job.2016.01.008>.
- [54] PISELLO, A. L. *et al. Traditional and Innovative Materials for Energy Efficiency in Buildings*. Key Engineering Materials, v. 678, p. 14-34, 2016. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.678.14>.
- [55] PUGH, R. J. *Foaming, foam films, antifoaming and defoaming*. Advances in Colloid and Interface Science, v. 64, p. 67-142, 1996. DOI: [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(95\)00280-4](https://doi.org/10.1016/0001-8686(95)00280-4).
- [56] ISLAM, M. M. U. *et al. Microstructure, thermal conductivity and carbonation resistance properties of sustainable structural lightweight concrete incorporating 100% coarser rubber particles*. Construction and Building Materials, v. 408, p. 133658, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.133658>.
- [57] ZÁLESKÁ, M. *et al. Eco-friendly concrete with scrap-tyre-rubber-based aggregate – Properties and thermal stability*. Construction and Building Materials, v. 225, p. 709-722, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.168>.
- [58] CALLISTER, W. D. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 7. ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 2007.
- [59] VIJAYKUMAR, K. C. K.; SRINIVASAN, P. S. S.; DHANDAPANI, S. *A performance of hollow clay tile (HCT) laid reinforced cement concrete (RCC) roof for tropical summer*. Energy and Buildings, v. 39, p. 886, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2006.05.009>.

- [60] BOONKERDRATTANASAK, T. *Measurement of thermal conductivity of construction materials using transient hot wire probe*. MEng Thesis, King Mongkut's University of Technology Thonburi, Thailand, p. 7, 2007.
- [61] ARKAR, C.; DOMJAN, S.; MEDVED, S. *Lightweight composite timber façade wall with improved thermal response*. Sustainable Cities and Society, v. 38, p. 25-332, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scs.2018.01.011>.
- [62] LIU, K. *et al.* *Effect of physicochemical structure of natural fiber on transverse thermal conductivity of unidirectional abaca/bamboo fiber composites*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, v. 43, n. 8, p. 1234-1241, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.02.020>.
- [63] HO, T. H. *et al.* *Structural, mechanical, electronic and thermodynamic analysis of calcium aluminum silicate crystalline phases in stone wool insulation materials: A first-principles study*. Materials Today Communications, v. 38, p. 107845, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.107845>.
- [64] DAI, H.; GAO, H.; YANG, P.; MO, J.; ZHANG, H.; LEI, S.; WANG, L. *Thermal insulation performance of rock wool reinforced kaolinite-based porous geopolymer*. Applied Clay Science, v. 2446, p. 107176, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2023.107176>.
- [65] YIN, Y. *et al.* *Thermal environment analysis of enclosed dome with double-layered PTFE fabric roof integrated with aerogel-glass wool insulation mats: On-site test and numerical simulation*. Energy and Buildings, v. 254, p. 111621, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2021.111621>.
- [66] PENG, S. *et al.* *Experimental research on employed expanded polystyrene (EPS) for lightened sulfate heave of subgrade by thermal insulation properties*. Geotextiles and Geomembranes, v. 48, n. 4, p. 516-523, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geotextmem.2020.02.009>.
- [67] HU, L. *et al.* *Design and preparation of shape memory phenol-formaldehyde foam composites with excellent thermal stability and mechanical properties*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, v. 174, p. 107738, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2023.107738>.
- [68] STERNBERG, J.; SEQUERTH, O.; PILLA, S. *Structure-property relationships in flexible and rigid lignin-derived polyurethane foams: A review*. Materials Today Sustainability, v. 25, p. 100643, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2023.100643>.
- [69] REINERTE, S.; CABULIS, U.; VIKSNA, A. *The quantification of gaseous chemical compounds in the smoke from rigid polyurethane and rigid polyisocyanurate foam by a standardless evolved gas analysis method*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 177, p. 106270, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2023.106270>.
- [70] LIAO, J. *et al.* *Lightweight and recyclable hybrid multifunctional foam based cellulose fibers with excellent flame retardant, thermal, and acoustic insulation property*. Composites Science and Technology, v. 244, p. 110315, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2023.110315>.
- [71] GAMA, N.; FERREIRA, A.; BARROS-TIMMONS, A. *3D printed cork/polyurethane composite foams*. Materials & Design, v. 179, p. 107905, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107905>.
- [72] RASHAD, Alaa M. *Lightweight expanded clay aggregate as a building material—An overview*. Construction and Building Materials, v. 170, p. 757-775, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.03.009>.
- [73] LIU, J. *et al.* *Foam concrete nanocomposites synergistic integration of ultrasonically exfoliated two-dimensional vermiculite nanoplatelets and expanded vermiculite: Mechanical and thermal performance optimisation*. Journal of Building Engineering, v. 82, p. 108272, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.job.2023.108272>.

- [74] RECUPIDO, F. *et al.* **Rigid composite bio-based polyurethane foams: From synthesis to LCA analysis.** *Polymer*, v. 267, p. 125674, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.125674>.
- [75] VALÉRIE GRENON, V.; WAHID MAREF, W.; OUELLET-PLAMONDON, C. M. **Multi-property characterization of an experimental material composed of *Pleurotus ostreatus* mycelium and ash wood chips compared with glass wool and hemp wool.** *Construction and Building Materials*, v. 409, p. 133941, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.133941>.
- [76] MLHEM, A. *et al.* **High-performance, renewable thermal insulators based on silylated date palm fiber-reinforced poly(β -hydroxybutyrate) composites.** *Developments in the Built Environment*, v. 16, p. 100240, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dibe.2023.100240>.
- [77] DUBOIS, V. *et al.* **Performances of flax shive-based lightweight composites with rapid hardening.** *Construction and Building Materials*, v. 165, p. 17-27, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.239>.
- [78] BALLAGH, K. O. **Acoustical properties of wool.** *Applied Acoustics*, v. 48, n. 2, p. 101-120, 1996. DOI: [https://doi.org/10.1016/0003-682X\(95\)00042-8](https://doi.org/10.1016/0003-682X(95)00042-8).
- [79] SIGI KUMAR, T. S. *et al.* **Experimental evaluation of the thermal performance of coir mat and green facade as wall insulation in a tropical climate.** *Thermal Science and Engineering Progress*, v. 40, p. 101757, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsep.2023.101757>.
- [80] JI, Y.; SUN, Q. **Experimental and numerical investigation of recycled rubber foam concrete.** *Alexandria Engineering Journal*, v. 76, p. 573-594, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aej.2023.06.057>.
- [81] JIN, Z. *et al.* **Characterization of multifunctional panels from jute fibers for interior wall covering.** *Industrial Crops and Products*, v. 167, p. 113530, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113530>.
- [82] ASDRUBALI, F. *et al.* **Experimental and numerical characterization of innovative cardboard based panels: Thermal and acoustic performance analysis and life cycle assessment.** *Building and Environment*, v. 95, p. 145-159, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2015.09.003>.
- [83] MERILLAS, B. *et al.* **Polyurethane foam scaffold for silica aerogels: effect of cell size on the mechanical properties and thermal insulation.** *Materials Today Chemistry*, v. 26, p. 101257, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2022.101257>.
- [84] CHEN, W. *et al.* **Fabrication and characterization of gefitinib-releasing polyurethane foam as a coating for drug-eluting stent in the treatment of bronchotracheal cancer.** *International Journal of Pharmaceutics*, v. 548, p. 803-811, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2017.10.026>.
- [85] IDOWU, A. *et al.* **3D graphene foam-reinforced polymer composites-a review.** *Carbon*, v. 135, p. 52-71, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.04.024>.
- [86] HU, T. *et al.* **Stretchable and magneto-sensitive strain sensor based on silver nanowire polyurethane sponge enhanced magnetorheological elastomer.** *Materials and Design*, v. 156, p. 528-537, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.07.024>.
- [87] JI, Z. *et al.* **Improved dimensional stability of styrene butadiene rubber/ethylene vinyl acetate composite foams with skeleton support structure based on alternately cross-linking process.** *Polymer*, v. 157, p. 103-110, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.10.028>.
- [88] XIANG, B. *et al.* **Microcellular silicone rubber foams: The influence of reinforcing agent on cellular morphology and nucleation.** *Polymer Engineering & Science*, v. 59, n. 1, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1002/pen.24857>.

- [89] XU, Y. *et al.* **Fabrication and mechanism of poly(butylene succinate) urethane ionomer microcellular foams with high thermal insulation and compressive feature.** European Polymer Journal, v. 99, p. 250-258, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.12.032>.
- [90] JI, J. *et al.* **Enhanced dimensional stability and mechanical properties of SBR/EVA foam by a scaffold structure constructed in the bubble cavity-wall.** Composites Science and Technology, v. 213, p. 108936, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2021.108936>.
- [91] EZ-ZAHRAOUI, S. *et al.* **Strengthening effect of phosphate sludge by-product and styrene-butadiene rubber on the properties of high-density polyethylene composites.** Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, v. 166, p. 107378, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2022.107378>.
- [92] BÉLANGER, N.; MACEK, H. *et al.* **Evaluating corn-based biochar as an alternative to carbon black in styrene-butadiene rubber composites.** Materials Today Communications, v. 34, p. 105218, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.105218>.
- [93] BALACHANDRAKURUP, V.; GOPALAKRISHNAN, J. **Enhanced performance of cellulose nanofibre reinforced styrene butadiene rubber nanocomposites modified with epoxidised natural rubber.** Industrial Crops and Products, v. 183, p. 114935, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.114935>.
- [94] JIANG, C. *et al.* **Converting waste lignin into nano-biochar as a renewable substitute of carbon black for reinforcing styrene-butadiene rubber.** Waste Management, v. 102, p. 732-742, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.11.019>.
- [95] REMESH, A. *et al.* **Effect of Boron Carbide on Physical Properties of Styrene Butadiene Rubber.** Materials Today: Proceedings, v. 24, n. 4, p. 2085-2093, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.03.665>.
- [96] JAFARPOURA, E.; SHOJAIEIA, A.; AHMADIJOKANI, F. **High-performance styrene-butadiene rubber nanocomposites based on carbon nanotube/nanodiamond hybrid with synergistic thermal conduction characteristics and electrically insulating properties.** Polymer, v. 196, p. 122470, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122470>.
- [97] SALKHI KHASRAGHI, S.; MOMENILANDI, M.; SHOJAEI, A. **Tire tread performance of silica-filled SBR/BR rubber composites incorporated with nanodiamond and nanodiamond/nano-SiO₂ hybrid nanoparticle.** Diamond and Related Materials, v. 126, p. 109068, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109068>.
- [98] RYBIŃSKI, P.; MIRKHODJAEV, U. Z. *et al.* **The effect of the lignocellulosic filler on the reduction of fire hazard of styrene-butadiene rubber composites, including the reduction of smoke, PCDD/F, PAH emissions and toxicity during its thermal decomposition.** Polymer Testing, v. 118, p. 107900, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2022.107900>.
- [99] SANTOS, R. J. dos *et al.* **Sugarcane bagasse ash: new filler to natural rubber composite.** Polímeros, v. 24, n. 6, p. 646-653, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.1547>.
- [100] CANHADA, J. C. S. *et al.* **Production of new concrete with leather tannery waste used as partial replacement of the natural sand.** Journal of Material Cycles and Waste Management, v. 25, p. 944-953, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10163-022-01586-4>.
- [101] SANTOS, R. J.; AGOSTINI, D. L. S. *et al.* **Recycling leather waste: Preparing and studying on the microstructure, mechanical, and rheological properties of leather waste/rubber composite.** Polymer Composites, v. 36, n. 12, p. 2275-2281, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1002/pc.23140>.
- [102] HIRANOBE, Carlos T. *et al.* **Evaluation of the properties of natural rubber bio composite and guava residue (*Psidium guajava* L.) as sustainable application.** Materials Research, v. 26, n. 1, e20220515, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2022-0515>.

- [103] HAO, D. *et al.* **Sustainable leather making-Anamphoteric organic chrome-free tanning agents based on recycling waste leather.** *Science of the Total Environment*, v. 867, p. 161531, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.161531>.
- [104] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS EXPORTADORAS DE CARNES (ABIEC). **BEEF REPORT 2023: Perfil da Pecuária no Brasil.** São Paulo: ABIEC, 2023. Disponível em: <https://www.abiec.com.br/wp-content/uploads/Final-Beef-Report-2023-Completo-Versao-web.pdf>. Acesso em: 13 abr. 2024.
- [105] CARDOSO, Abmael da Silva *et al.* **Intensification: A Key Strategy to Achieve Great Animal and Environmental Beef Cattle Production Sustainability in Brachiaria Grasslands.** *Sustainability*, v. 12, n. 16, p. 6656, 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/su12166656>.
- [106] MARTIN, Guillaume; BARTH, Kerstin; BENOIT, Marc *et al.* **Potential of multi-species livestock farming to improve the sustainability of livestock farms: A review.** *Agricultural Systems*, v. 181, p. 102821, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.agsy.2020.102821>.
- [107] MANCINI, Sandro D.; MEDEIROS, Gerson A.; PAES, Michel X. *et al.* **Circular Economy and Solid Waste Management: Challenges and Opportunities in Brazil.** *Circular Economy and Sustainability*, v. 1, p. 261-282, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1007/s43615-021-00031-2>.
- [108] ALVES, Jean Carlos Machado. **Desenvolvimento de consciência socioambiental em cadeias produtivas de base artesanal: uma proposta metodológica.** 2010. 149 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Departamento de Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS.
- [109] PRIEBE, Guilherme Pantaleão da Silva. **Avaliação das condições operacionais da produção de oleína obtida a partir de tecido subcutâneo de peles bovinas.** 2007. 123 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.
- [110] PEREIRA, Samanta Vieira. **Obtenção de cromato de sódio a partir das cinzas de incineração de resíduos de couro do setor calçadista visando à produção de sulfato básico de cromo.** 2006. 122 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- [111] GUTTERRES, Mariliz. **Tendencias emergentes en la industria del cuero.** *Boletín Técnico de la Asociación Química Española de la Industria de Couro*, v. 57, p. 22-27, 2006.
- [112] FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE. **Guia técnico do setor de curtumes.** Belo Horizonte: Feam, 2018. 58 p.
- [113] CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Produção e descarte de pó de rebaixadeira na indústria de curtume.** São Paulo: CETESB, 2020. Disponível em: <https://www.cetesb.sp.gov.br/>. Acesso em: 13 abr. 2024.
- [114] BRASIL. Decreto nº 8468, de 8 de setembro de 1976. **Dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente.** *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Brasília, DF, 9 set. 1976. Seção 1, p. 12987.
- [115] BRASIL. Decreto nº 15425, de 25 de janeiro de 1980. **Altera a redação do art. 51 a 55 do Decreto 8468/76 que dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente.** *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Brasília, DF, 26 jan. 1980. Seção 1, p. 1550.
- [116] ESTADOS UNIDOS. **Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act of 1980 (CERCLA).** Pub. L. No. 96-510, 94 Stat. 2767, 1980. Alterada por Pub. L. No. 113-2, 2013. Disponível em: <https://www.epa.gov/>. Acesso em: 13 abr. 2024.

- [117] OLIVEIRA, L. C. A. *et al.* **Preparation of activated carbon from leather waste: a new material containing small particle of chromium oxide.** *Materials Letters*, v. 62, n. 21-22, p. 3710-3712, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.04.064>.
- [118] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004: Resíduos sólidos - Classificação.** Rio de Janeiro, 2004.
- [119] BINI, C.; MALECI, L.; ROMANIN, A. **The chromium issue in soils of the leather tannery district in Italy.** *Journal of Geochemical Exploration*, v. 96, n. 2-3, p. 194-202, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2007.03.008>.
- [120] NASR, M. M.; GONDAL, Mohammed Ashraf; SEDDIGI, Z. S. **Detection of hazardous pollutants in chrome-tanned leather using locally developed laser-induced breakdown spectrometer.** *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 175, p. 387-395, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10661-010-1538-9>.
- [121] GONG, Ying; LIU, Xiaoling; HUANG, Li; CHEN, Wuyong. **Stabilization of chromium: An alternative to make safe leathers.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 179, n. 1-3, p. 540-544, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.037>.
- [122] FUCK, Wagner Fernando. **Influência do teor de cromo e do tipo de óleo na formação do cromo hexavalente no couro.** 2008. 88 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Porto Alegre.
- [123] SHAMS, Khaled Mahmud *et al.* **Soil contamination from tannery wastes with emphasis on the fate and distribution of tri-and hexavalent chromium.** *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 199, p. 123-137, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11270-008-9865-y>.
- [124] FERNANDES, H. R.; FERREIRA, J. M. F. **Recycling of chromium-rich leather ashes in porcelain tiles production.** *Journal of the European Ceramic Society*, v. 27, n. 16, p. 4657-4663, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.03.037>.
- [125] FERREIRA, M. J.; ALMEIDA, M. F. **Recycling of Leather Waste Containing Chromium—A Review.** *Materials Science Research Journal*, v. 5, n. 4, p. 327-381, 2011. URL: <https://hdl.handle.net/10216/123772>.
- [126] PARISI, M.; NANNI, A.; COLONNA, M. **Recycling of Chrome-Tanned Leather and Its Utilization as Polymeric Materials and in Polymer-Based Composites: A Review.** *Polymers*, v. 13, p. 429, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13030429>.
- [127] AMBONE, T.; JOSEPH, S.; DEENADAYALAN, E.; MISHRA, S.; JAISANKAR, S.; SARAVANAN, P. **Polylactic Acid (PLA) Biocomposites Filled with Waste Leather Buff (WLB).** *Journal of Polymer Environment*, v. 25, p. 1099-1109, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10924-016-0891-3>.
- [128] RAVICHANDRAN, K.; NATCHIMUTHU, N. **Natural rubber: leather composites.** *Polímeros*, v. 15, n. 2, p. 102-108, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0104-14282005000200008>.
- [129] EL-SABBAGH, S. H.; MOHAMED, O. A. **Recycling of Chrome-tanned Leather Waste in Acrylonitrile Butadiene Rubber.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 121, p. 979-988, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.33692>.
- [130] MEŞE, P.; KARAAGAÇ, B.; UYANIK, N. **Investigating Effect of Chrome Tanned Leather Scraps in Ethylene Propylene Diene Monomer Rubber.** *Progress in Rubber Plastics Recycling Technology*, v. 34, n. 2, p. 89-103, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1177/147776061803400202>.

- [131] SHABANI, I.; ARANI, A. J.; DAKHEL, H. R.; IRANMEHR, G. *Using of Leather Fibers as and Additive in Elastomeric Compounds: Its Effect on Curing Behavior and Physico-Mechanical Properties*. Journal of Applied Polymer Science, v. 111, p. 1670–1675, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.29159>.
- [132] KANT, N.; SINGH, P. *Review of next generation photovoltaic solar cell technology and comparative materialistic development*. Materials Today: Proceedings, v. 56, n. 6, p. 3460-3470, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.11.116>.
- [133] KUMAR, A.; MOHANTY, S.; GUPTA, V. K. *Butadiene rubber: synthesis, microstructure, and role of catalysts*. Rubber Chemistry and Technology, v. 94, n. 3, p. 393-409, 2021. DOI: <https://doi.org/10.5254/rct.21.79948>.
- [134] NORTON, M. G. *Rubber—The Material of Possibilities. In: Ten Materials That Shaped Our World*. Springer, Cham, 2021. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-030-75213-2_8.
- [135] SURYA, K. P.; BHOWMICK, Anil K. *Mechanical properties of natural rubber and styrene–butadiene rubber nanocomposites with nanofillers having different dimensions and shapes at low filler loading*. Rubber Chemistry and Technology, v. 95, n. 3, p. 385–412, 2022. DOI: <https://doi.org/10.5254/rct.22.77933>.
- [136] EL-WAKIL, Abd El-Aziz; ABD-ELBASSEER, Mohammed; EL-BASHEER, Tarek M. *Mechanical and acoustical properties of Eichhornia crassipes (water hyacinth) fiber-reinforced styrene butadiene rubber*. Polymer Composites, v. 42, n. 8, p. 3732-3745, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1002/pc.26088>.
- [137] MA, Y.; WANG, S. *et al. Potential alternative to styrene–butadiene–styrene for asphalt modification using recycled rubber–plastic blends*. Journal of Materials in Civil Engineering, v. 33, n. 12, p. 04021341, 2021. DOI: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0003946](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0003946).
- [138] CAETANO, M. J. L. *Borracha de Estireno Butadieno (SBR)*. Disponível em: <<https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/materias-primas/borrachas/borrachas-sinteticas/borracha-de-estireno-butadieno-sbr/>>. Acesso em: 14 nov. 2020.
- [139] MONTEIRO, Alceu Edinardo Gusmão. *Estudo das propriedades reológicas, térmicas e mecânicas do compósito poli-3-hidroxi-butirato (PHB)/negro de fumo*. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Pernambuco, Brasil.
- [140] TORBATI-FARD, N.; GHOREISHY, Mir H. R.; NADERI, G.; HOSSEINI, S. M. *Enhancement of mechanical properties of styrene-butadiene rubber composites by carbon black/silicone carbide hybrid filler networking*. Polymer Composites, v. 43, n. 7, p. 4255-4267, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1002/pc.26686>.
- [141] WANG, Weijiang; ZHANG, Yinmin; ZHANG, Yongfeng; SUN, Junmin. *Vulcanization, static mechanical properties, and thermal stability of activated calcium silicate/styrene-butadiene rubber composites prepared via a latex compounding method*. Journal of Applied Polymer Science, v. 139, n. 2, p. 51462, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.51462>.
- [142] SIRQUEIRA, Alex S.; SOARES, Bluma G. *O efeito de EPDM modificado com grupos mercapto ou tioacetato na cinética de vulcanização de misturas NR/EPDM*. Polímeros, v. 16, p. 299-304, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0104-14282006000400009>.
- [143] MARIANO, R. M.; VISCONTE, L. L.; OLIVEIRA, M. R.; RUBINGER, M. M. *Evaluation of tetrabutyl ammonium bis(4-methylphenyldithiocarbamate)zincate(II) as accelerator in natural rubber (NR) compounds*. Polymers, v. 18, p. 297-301, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0104-14282008000400007>.
- [144] ZHANG, T.; HUANG, H.; LI, W. *et al. Vulcanization Modeling and Mechanism for Improved Tribological Performance of Styrene-Butadiene Rubber at the Atomic Scale*. Tribology Letters, v. 68, n. 3, p. 83, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11249-020-01321-w>.

- [145] THITITHAMMAWONG, Anoma *et al.* *Effect of different types of peroxides on rheological, mechanical, and morphological properties of thermoplastic vulcanizates based on natural rubber/polypropylene blends*. *Polymer Testing*, v. 26, n. 4, p. 537-546, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.02.002>.
- [146] MISHRA, Joy K.; CHANG, Young-Wook; KIM, Wonho. *The effect of peroxide crosslinking on thermal, mechanical, and rheological properties of polycaprolactone/epoxidized natural rubber blends*. *Polymer Bulletin*, v. 66, p. 673-681, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00289-010-0376-9>.
- [147] RIBEIRO, G. D.; HIRANOBE, C. T. *et al.* *Physical-Mechanical Properties of Chartwell® Coupling Agent-Treated Calcium Carbonate and Silica-Reinforced Hybrid Natural Rubber Composites*. *Crystals*, v. 12, p. 1552, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/cryst12111552>.
- [148] COSTA, Helson M. da *et al.* *Historical aspects of vulcanization*. *Polymers*, v. 13, n. 2, p. 125-129, 2003. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0104-14282003000200011>.
- [149] ZHANG, H.; ZHANG, G.; TANG, M. *et al.* *Synergistic effect of carbon nanotube and graphene nanoplates on the mechanical, electrical and electromagnetic interference shielding properties of polymer composites and Polymer composite foams*. *Chem. Eng. J.*, v. 353, p. 381-393, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.144>.
- [150] KUANG, T.; CHANG, L.; CHEN, F. *et al.* *Facile preparation of lightweight high-strength biodegradable polymer/multi-walled carbon nanotubes nanocomposite foams for electromagnetic interference shielding*. *Carbon*, v. 105, p. 305-313, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.04.052>.
- [151] MA, J.; ZHAN, M.; WANG, K. *Ultralightweight silver nanowires hybrid polyimide composite foams for high-performance electromagnetic interference shielding*. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, v. 7, p. 563-576, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1021/am5067095>.
- [152] MA, Haoyu; GONG, Pengjian; ZHAI, Shuo; HUANG, Yajiang; NIU, Yanhua; PARK, Chul B.; LI, Guangxian. *Multi-Dimensional Analysis of Micro-/Nano-Polymeric Foams by Confocal Laser Scanning Microscopy and Foam Simulations*. *Chemical Engineering Science*, v. 207, p. 892-902, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.07.007>.
- [153] WEI, Y.; ZHOU, H.; DENG, H. *et al.* *“Toolbox” for the Processing of Functional Polymer Composites*. *Nano-Micro Lett.*, v. 14, p. 35, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40820-021-00774-5>.
- [154] DONG, M.; WANG, G.; ZHANG, X. *et al.* *An overview of polymer foaming assisted by supercritical fluid*. *Adv Compos Hybrid Mater.*, v. 6, p. 207, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1007/s42114-023-00790-6>.
- [155] YU, Jiaqi; SONG, Lin; CHEN, Feng; FAN, Ping; SUN, Li; ZHONG, Mingqiang; YANG, Jintao. *Preparation of polymer foams with a gradient of cell size: Further exploring the nucleation effect of porous inorganic materials in polymer foaming*. *Materials Today Communications*, v. 9, p. 1-6, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2016.08.006>.
- [156] ROSTAMI-TAPEH-ESMAEIL, E.; VAHIDIFAR, A.; ESMIZADEH, E.; RODRIGUE, D. *Chemistry, Processing, Properties, and Applications of Rubber Foams*. *Polymers*, v. 13, n. 10, p. 1565, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13101565>.
- [157] JI, Z.; MA, J. *et al.* *Improved dimensional stability of styrene butadiene rubber/ethylene vinyl acetate composite foams with skeleton support structure based on alternately cross-linking process*. *Polymer*, v. 157, p. 103-110, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.10.028>.
- [158] LI, L.; JIANG, H. *et al.* *Improvement of thermal conductivity and wear property of Gr/EP composites with CNTs/Cu foam as 3-dimensional reinforcing skeleton*. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 29, p. 1172-1182, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.01.193>.

- [159] SONG S.; ZHANG, Y. *Carbon nanotube/reduced graphene oxide hybrid for simultaneously enhancing the thermal conductivity and mechanical properties of styrene-butadiene rubber*. Carbon, v. 123, p. 158-167, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.07.057>.
- [160] EYSSA, H. M.; EL MOGY, S. A.; YOUSSEF, H. A. *Impact of foaming agent and nanoparticle fillers on the properties of irradiated rubber*. Radiochimica Acta, v. 109, n. 2, p. 127-142, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1515/ract-2020-0015>.
- [161] CZŁONKA, S.; STRĄKOWSKA, A.; STRZELEC, K.; KAIRYTĖ, A.; VAITKUS, S. *Composites of rigid polyurethane foams and silica powder filler enhanced with ionic liquid*. Polymer Testing, v. 75, p. 12-25, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.01.021>.
- [162] CHOE, H.; CHOI, Y.; KIM, Y.; HYEUN, J. *Threshold cell diameter for high thermal insulation of water-blown rigid polyurethane foams*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 73, p. 344-350, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.02.003>.
- [163] CHEN, G.; GUPTA, A.; MEKONNEN, T. H. *Effects of wood fiber loading, silane modification and crosslinking on the thermomechanical properties and thermal conductivity of EPDM biocomposite foams*. Industrial Crops and Products, v. 200, Part B, p. 116911, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.116911>.
- [164] WANG, Y.; LI, J.; WAN, L.; WANG, L.; LI, K. *A lightweight rubber foaming insulation reinforced by carbon nanotubes and carbon fibers for solid rocket motors*. Acta Astronautica, v. 208, p. 270-280, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2023.04.019>.
- [165] COSTE, G.; NEGRELL, C.; CAILLOL, S. *From gas release to foam synthesis, the second breath of blowing agents*. European Polymer Journal, v. 140, p. 110029, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.110029>.
- [166] SOARES, Franciela A.; NACHTIGALL, Sônia Marlí B. *Effect of chemical and physical foaming additives on the properties of PP/wood flour composites*. Polymer Testing, v. 32, n. 4, p. 640-646, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.02.009>.
- [167] BARU, F.; SAIWARI, S.; HAYEEMASAE, N. *Classification of natural rubber foam grades by optimising the azodicarbonamide content*. Polímeros, v. 32, n. 2, p. e2022014, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1590/0104-1428.20210111>.
- [168] REYES-LABARTA, J. A.; MARCILLA, A. *Thermal Treatment and Degradation of Cross-Linked Ethylene Vinyl Acetate-Polyethylene-Azodicarbonamide-ZnO Foams*. Complete Kinetic Modeling and Analysis. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 51, n. 28, p. 9595-9530, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie3006935>.
- [169] PEREIRA, Paula Filipa Coutinho. *Fatores que influenciam a decomposição da azodicarbonamida nas espumas de PVC-plastisol*. 2014. 57 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2014.
- [170] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *ISO 1382:2012. Rubber - Vocabulary*. 2012.
- [171] SANTOS, Renivaldo José dos. *Obtenção de compósitos de borracha natural com resíduo industrial de couro reticulados com diferentes peróxidos*. 2014. 122 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente, SP, 2014.
- [172] BOONSTRA, B. B. *Role of particulate fillers in elastomer reinforcement: a review*. Polymer, v. 20, n. 6, p. 691-704, 1979. DOI: [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(79\)90243-X](https://doi.org/10.1016/0032-3861(79)90243-X).

- [173] BACARIN G. B.; DOGNANI G.; DOS SANTOS R. J. *et al.* **Natural rubber composites with Grits residue from cellulose industry**. J. Mat Cycl and Res Manag, v. 22, n. 22, p. 1126-1139, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10163-020-01011-8>.
- [174] SALMAZO, L. O.; LOPEZ-GIL, A.; ARIFF, Z. M. *et al.* **Influence of the irradiation dose in the cellular structure of natural rubber foams cross-linked by electron beam irradiation**. Ind Crops and Prod, v. 89, p. 339-349, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.05.023>.
- [175] SALMAZO, L. O.; LOPEZ-GIL, A.; ARIFF, Z. M.; JOB, A. E.; RODRIGUEZ-PEREZ, M. A. **Study of the foaming kinetics in epoxidized natural rubber foams crosslinked by electron beam irradiation**. Macromol Che and Phy, v. 219, n. 21, p. 1800295, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1002/macp.201800295>.
- [176] HIRANOBE, Carlos T.; RIBEIRO, Gabriel D. *et al.* **Cross-Linked Density Determination of Natural Rubber Compounds by Different Analytical Techniques**. Materials Research, v. 24, n. 1, p. e20210041, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2021-0041>.
- [177] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D3182: Standard practice for rubber—materials, equipment, and procedures for mixing standard compounds and preparing standard vulcanized sheets**. West Conshohocken: ASTM, 2007.
- [178] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D3182-21a: Standard practice for rubber: materials, equipment, and procedures for mixing standard compounds and preparing standard vulcanized sheets**. West Conshohocken: ASTM, 2021.
- [179] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D2084-19a: Standard test method for rubber property: vulcanization using oscillating disk cure meter**. West Conshohocken: ASTM, 2019.
- [180] SHAW, Montgomery T.; MACKNIGHT, William J. **Introduction to polymer viscoelasticity**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2018. 360 p.
- [181] 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 Chem Technol, v. 52, n. 5, p. 1019-29, 1979. DOI: <http://dx.doi.org/10.5254/1.3535250>.
- [182] PAUL, J. F.; JOHN, R. J. **Statistical mechanics of cross-linked polymer networks. I. Rubberlike elasticity**. J Chem Phys, v. 11, p. 512-517, 1943.
- [183] VIEYRES, Arnaud *et al.* **Sulfur-cured natural rubber elastomer networks: correlating cross-link density, chain orientation, and mechanical response by combined techniques**. Macromolecules, v. 46, n. 3, p. 889-899, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1021/ma302563z>.
- [184] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D297-21: Standard test methods for rubber products: chemical analysis**. West Conshohocken: ASTM, 2022.
- [185] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D792: Standard test methods for density and specific gravity (Relative Density) of plastics**. West Conshohocken: ASTM, 2014.
- [186] AMERICAN SOCIETY TESTING MATERIALS. **ASTM D1622/D1622M-14: Standard test method for apparent density of rigid cellular plastics**. West Conshohocken: ASTM, 2014.
- [187] RIPPEL, M. M.; BRAGANÇA, F. F. **Borracha natural e nanocompósitos com argila**. Química Nova, v. 32, p. 818-826, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000300024>.
- [188] AMERICAN SOCIETY TESTING MATERIALS. **ASTM D3574-11/X6: Standard test method for flexible cellular materials—slab, bonded, and molded urethane foams**. West Conshohocken: ASTM, 2013.

- [189] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM D5963-04: Standard test method for rubber property: abrasion resistance (Rotary Drum Abrader)*. West Conshohocken: ASTM, 2019.
- [190] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM D2240-15: Standard test method for rubber property: durometer hardness*. West Conshohocken: ASTM, 2021.
- [191] GODINHO, B.; GAMA, N.; BARROS-TIMMONS, A.; FERREIRA, A. *Recycling of different types of polyurethane foam wastes via acidolysis to produce polyurethane coatings*. Sustainable Mat and Tech, v. 29, p. e00330, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2021.e00330>.
- [192] CUI, K.; JIANG, G.; XIE, C. *et al. A novel temperature-sensitive expandable lost circulation material based on shape memory epoxy foams to prevent losses in geothermal drilling*. Geothermics, v. 95, p. 102145, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2021.102145>.
- [193] MADIVOLI, E. S.; KARERU, P. G.; GACHANJA, A. N.; MUGO, S. M.; MAKHANU, D. S. *Synthesis and characterization of dialdehyde cellulose nanofibers from O. sativa husks*. SN Applied Sciences, v. 1, n. 7, p. 723, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0769-9>.
- [194] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM D6370-99: Standard test method for rubber: compositional analysis by Thermogravimetry (TGA)*. West Conshohocken: ASTM, 2019.
- [195] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM C518: Standard test method for steady-state thermal transmission properties by means of the heat flow meter apparatus*. West Conshohocken: ASTM, 2021.
- [196] ISMAIL, Tuan Noor Maznee Tuan *et al. Investigating the potential of dihydroxystearic acid as feedstock for rigid polyurethane foam*. Industrial Crops and Products, v. 209, p. 118067, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2024.118067>.
- [197] YOU, J.; CAI, L.; YU, R. *et al. High-performance chlorinated polyvinyl chloride/polyurea nanocomposite foam with excellent solvent resistance, flame-triggered shape memory effect and its upcycling*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, v. 177, p. 107931, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2023.107931>.
- [198] JIN, D.; CHOI, J. Y.; NAM, J.; YUK, H.; KIM, S. *Innovative building materials by upcycling clothing waste into thermal energy storage matrix with phase change materials*. Waste Management, v. 175, p. 328-338, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2024.01.021>.
- [199] SARKAR, A.; ISLAM, A.; ZHU, L.; REN, S. *Flame-retardant cellulose-aerogel composite from agriculture waste for building insulation*. Applied Materials Today, v. 36, p. 102080, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2024.102080>.
- [200] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM C1363: Standard test method for thermal performance of building materials and envelope assemblies by means of a hot box apparatus*. West Conshohocken: ASTM, 2019.
- [201] PALANI, Hevar; KARATAS, Aslihan. *Investigating the disparities between experimental and computational analyses of thermal performance in prefabricated wall panels*. Applied Thermal Engineering, v. 236(B), p. 121568, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2023.121568>.
- [202] KHALEGHI, Hamed; KARATAS, Aslihan. *Assessing the dynamic thermal performance of prefabricated wall panels in extreme hot weather conditions*. Journal of Building Engineering, v. 82, p. 108351, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2023.108351>.
- [203] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM E1050-10: Standard test method for impedance and absorption of acoustical materials using a tube, two microphones, and a digital frequency analysis system*. West Conshohocken: ASTM, 2012.

- [204] VANKAYALA, R.; SARAVANAN, R.; LAKSHMIKANTHAN, C. *Reduction of noise in the vehicle cabin by using natural fibres with polyurethane and comparison with other acoustic materials*. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing, v. 577, p. 012013, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/577/1/012013>.
- [205] VIEYRES, A.; PÉREZ-APARICIO, R. *et al. Sulfur-Cured Natural Rubber Elastomer Networks: Correlating Cross-Link Density, Chain Orientation, and Mechanical Response by Combined Techniques*. *Macromolecules*, v. 46, n. 3, p. 889-899, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1021/ma302563z>.
- [206] DE MARIA, V. P. K.; DE PAIVA, F. F. G. *et al. Mechanical and rheological properties of partial replacement of carbon black by treated ultrafine calcium carbonate in natural rubber compounds*. *Polymer Bulletin*, v. 79, p. 7969-7987, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00289-021-03891-8>.
- [207] HERMAMA, C.; BENSIALI, B.; LAHBABI, S.; MALIKI, A. E. *Effect of the shape and the distribution of cells on the effective thermal conductivity of polyurethane foam*. *Polym Eng Sci*, v. 63, p. 2278-2294, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1002/pen.26376>.
- [208] HU, Yang; FANG, Qin-Zhi; YU, Huimin; HU, Qinwei. *Numerical simulation on thermal properties of closed-cell metal foams with different cell size distributions and cell shapes*. *Materials Today Communications*, v. 24, p. 100968, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.100968>.
- [209] CAO, S.; *et al. B. amyloliquefaciens TCCC 11319, a new Cr(III)-tolerant bacterium for chromium-tanned leather shaving disposal*. *RSC Advances*, v. 7, p. 11455-11461, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1039/C6RA27954F>.
- [210] RIBEIRO, Daniel; YUAN, Shih; MORELLI, Márcio. *Effect of chemically treated shave leather addition on the characteristics of Portland cement pastes*. *Química Nova*, v. 34, p. 979-983, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000600012>.
- [211] LARKIN, Peter. *Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation*. Elsevier, 2017.
- [212] CAMPANELLA, B.; PALLESCHI, V.; LEGNAIOLI, S. *Introduction to vibrational spectroscopies*. *ChemTexts*, v. 7, n. 5, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40828-020-00129-4>.
- [213] AHMED, M.; KANDIL, U.; SHAKER, N.; HASHEM, A. *The overall effect of reactive rubber nanoparticles and nano clay on the mechanical properties of epoxy resin*. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, v. 8, n. 4, p. 549-561, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2015.06.010>.
- [214] ZANG, Jinlong *et al. Compatibility of waste rubber powder/polystyrene blends by the addition of styrene grafted styrene butadiene rubber copolymer: Effect on morphology and properties*. *Polymer Bulletin*, v. 70, p. 2829-2841, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s00289-013-0991-3>.
- [215] FERNÁNDEZ-BERRIDI, María José; GONZÁLEZ, Nekane; MUGICA, Agurtzane; BERNICOT, Caroline. *Pyrolysis-FTIR and TGA techniques as tools in the characterization of blends of natural rubber and SBR*. *Thermochimica Acta*, v. 444, n. 1, p. 65-70, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2006.02.027>.
- [216] GHEBREMESKEL, Ghebrehwet N.; SHIELD, Stephanie R. *Characterization of binary/tertiary blends of SBR, NBR and PVC by IR spectroscopy*. *Rubber world*, v. 227, n. 4, p. 26-30, 2003.
- [217] CHUDZIK, Joanna *et al. Influence of Modified Epoxy Resins on Peroxide Curing, Mechanical Properties and Adhesion of SBR, NBR and XNBR to Silver Wires—Part II: Application of Carboxy-Containing Peroxy Oligomer (CPO)*. *Materials*, v. 14, p. 1285, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma14051285>.
- [218] AGOSTINI, D. L. S.; CONSTANTINO, C. J. L.; JOB, A. E. *Structural investigation of the latex and natural rubber membrane used in the angiogenesis formation*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 91, p. 1388-6150, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-007-8351-x>.

- [219] FEDELICH, Nicolas. *A novel TG–GC/MS system: Quantification of low-content styrene–butadiene rubber in natural rubber*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 127, n. 1, p. 947-954, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5773-3>.
- [220] BAETA, D. A.; ZATTERA, J. A.; OLIVEIRA, M. G.; OLIVEIRA, P. J. *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. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0104-66322009000100003>.
- [221] SANTOS, J. D. S., CABRERA, F. C., AGOSTINI, D. L. D. S., BUDEMBERG, E. R., JOB, A. E. *Upcycling leather waste*. SPE Plastics Research Online, v. 1, p. 1, 2014. DOI: <http://hdl.handle.net/11449/135722>.
- [222] GULMINE, J. V.; AKCELRUD, L. *Correlations between the processing variables and morphology of crosslinked polyethylene*. Journal of Applied Polymer Science, v. 94, n. 1, p. 222-230, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.20863>.
- [223] NANNI, A. *et al.* *Thermo-mechanical and morphological properties of polymer composites reinforced by natural fibers derived from wet blue leather wastes: a comparative study*. Polymers, v. 13, n. 11, p. 1837, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13111837>.
- [224] FALCÃO, Lina; ARAÚJO, Maria Eduarda M. *Tannins characterization in historic leathers by complementary analytical techniques ATR-FTIR, UV-Vis and chemical tests*. Journal of Cultural Heritage, v. 14, n. 6, p. 499-508, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.culher.2012.11.003>.
- [225] LI, Y. *et al.* *Highly compressible macroporous graphene monoliths via an improved hydrothermal process*. Advanced Materials, v. 26, n. 28, p. 4789-4793, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201400657>.
- [226] GIBSON, L. J. *Cellular Solids*. MRS Bulletin, v. 28, n. 4, p. 270-274, 2003. DOI: <https://doi.org/10.1557/mrs2003.79>.
- [227] SANG, Zhen *et al.* *Design Strategy for Porous Composites Aimed at Pressure Sensor Application*. Small, v. 15, n. 45, p. 1903487, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1002/sml.201903487>.
- [228] HOU, Chun *et al.* *Mechanical response of hard bio-based PU foams under cyclic quasi-static compressive loading conditions*. International Journal of Fatigue, v. 59, p. 76-89, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2013.09.012>.
- [229] PENG, N. *et al.* *Superelastic Graphene Aerogel/Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene)/MnO₂ Composite as Compression-Tolerant Electrode for Electrochemical Capacitors*. Materials, v. 10, n. 12, p. 1353, 2017. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma10121353>.
- [230] SALEM, J. *Mechanical Properties and Performance of Engineering Ceramics and Composites IV*. Volume 30, Issue 2. John Wiley & Sons, 2009.
- [231] FERATOĞLU, K. *et al.* *Effect of Carbon Nanotube Reinforcement on Creep and Recovery Behavior of Additively Manufactured Polymers: An Experimental and Prediction Study*. Arabian Journal for Science and Engineering, p. 1-22, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13369-024-08855-4>
- [232] RAJU, Benjamin; HIREMATH, S. R.; MAHAPATRA, D. Roy. *A review of micromechanics based models for effective elastic properties of reinforced polymer matrix composites*. Composite Structures, v. 204, p. 607-619, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2018.07.125>.
- [233] RAJASEKAR, R. *et al.* *Development of nitrile butadiene rubber–nanoclay composites with epoxidized natural rubber as compatibilizer*. Materials and Design, v. 30, n. 9, p. 3839-3845, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2009.03.014>.

- [234] DAS, Amit *et al.* **Nanocomposites based on chloroprene rubber: effect of chemical nature and organic modification of nanoclay on the vulcanizate properties.** European Polymer Journal, v. 44, n. 11, p. 3456-3465, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.08.025>.
- [235] DALL'ANTONIA, Ana 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: Ciência e Tecnologia, v. 19, n. 1, p. 63-71, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0104-14282009000100015>.
- [236] SCHABER, P. M. *et al.* **Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel.** Thermochimica Acta, v. 424, n. 1-2, p. 131-142, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2004.05.018>.
- [237] CHAHINE, Claire. **Changes in hydrothermal stability of leather and parchment with deterioration: a DSC study.** Thermochimica Acta, v. 365, n. 1-2, p. 101-110, 2000. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00617-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00617-1).
- [238] OWEN, M. M. *et al.* **Improving the thermal stability and impact strength of leather wastes-ABS composites via robust experimental design.** Journal of Materials and Environmental Science, v. 12, n. 5, p. 673-685, 2021. URL: <https://www.researchgate.net/publication/351942606>.
- [239] STARK, Nicole M.; ROWLANDS, Robert E. **Effects of wood fiber characteristics on mechanical properties of wood/polypropylene composites.** Wood and fiber science, v. 35, n. 2, p. 167-174, 2003.
- [240] DRZEŹDŹON, Joanna *et al.* **Characterization of polymers based on differential scanning calorimetry based techniques.** TrAC Trends in Analytical Chemistry, v. 110, p. 51-56, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.10.037>.
- [241] DENARI, Gabriela Bueno; CAVALHEIRO, Éder Tadeu Gomes. **Princípios e aplicações de análise térmica.** São Carlos: IQSC, p. 40, 2012.
- [242] GEITH, Janna *et al.* **Pyrolysis experiments and thermochemistry of mononitrobiuret (MNB) and 1, 5-dinitrobiuret (DNB).** Combustion and flame, v. 139, n. 4, p. 358-366, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2004.09.008>.
- [243] TISCHER, S. *et al.* **Thermodynamics and reaction mechanism of urea decomposition. Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 21, p. 16785-16797, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1039/C9CP01529A>.
- [244] DUTRA, Rita C. L. *et al.* **Determinação do teor de NR/SBR em misturas: associação de dados DTG e FT-IR.** Polímeros, v. 14, n. 5, p. 334-348, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0104-14282004000500011>.
- [245] WANG, Y. *et al.* **A lightweight rubber foaming insulation reinforced by carbon nanotubes and carbon fibers for solid rocket motors.** Acta Astronautica, v. 208, p. 270-280, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2023.04.019>.
- [246] GAO, J. *et al.* **Preparation and properties of hollow glass bead filled silicone rubber foams with low thermal conductivity.** Materials & Design (1980-2015), v. 46, p. 491-496, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.08.070>.
- [247] EYSSA, H. M. *et al.* **Impact of foaming agent and nanoparticle fillers on the properties of irradiated rubber.** Radiochimica Acta, v. 109, n. 2, p. 127-142, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1515/ract-2020-0015>.
- [248] CAO, Z. J. *et al.* **Polyurethane foams with functionalized graphene towards high fire-resistance, low smoke release, superior thermal insulation.** Chemical Engineering Journal, v. 361, p. 1245-1254, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.12.176>.
- [249] CZŁONKA, S. *et al.* **Composites of rigid polyurethane foams and silica powder filler enhanced with ionic liquid.** Polymer Testing, v. 75, p. 12-25, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.01.021>.

- [250] XIE, Z.; CAI, Y. *et al.* **Thermal insulating rubber foams embedded with segregated carbon nanotube networks for electromagnetic shielding applications.** Chemical Engineering Journal, v. 435, n. 3, p. 135118, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135118>.
- [251] CHEN, G. *et al.* **Effects of wood fiber loading, silane modification and crosslinking on the thermomechanical properties and thermal conductivity of EPDM biocomposite foams.** Industrial Crops and Products, v. 200, Part B, p. 116911, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.116911>.
- [252] ZÁLESKÁ, M. *et al.* **Eco-friendly concrete with scrap-tyre-rubber-based aggregate – Properties and thermal stability.** Construction and Building Materials, v. 225, p. 709-722, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.168>.
- [253] ISLAM, M. M. U. *et al.* **Microstructure, thermal conductivity and carbonation resistance properties of sustainable structural lightweight concrete incorporating 100% coarser rubber particles.** Construction and Building Materials, v. 408, p. 133658, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.133658>.
- [254] LIU, K. *et al.* **Effect of physicochemical structure of natural fiber on transverse thermal conductivity of unidirectional abaca/bamboo fiber composites.** Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, v. 43, n. 8, p. 1234-1241, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.02.020>.
- [255] VIJAYKUMAR, K. C. K. *et al.* **A performance of hollow clay tile (HCT) laid reinforced cement concrete (RCC) roof for tropical summer.** Energy and Buildings, v. 39, p. 886, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2006.05.009>.
- [256] ARKAR, C.; DOMJAN, S.; MEDVED, S. **Lightweight composite timber façade wall with improved thermal response.** Sustainable Cities and Society, v. 38, p. 25-332, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scs.2018.01.011>.
- [257] SONDEREGGER, W.; NIEMZ, P. **Thermal conductivity and water vapour transmission properties of wood-based materials.** European Journal of Wood and Wood Products, v. 67, p. 313-321, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00107-008-0304-y>.
- [258] TROPPOVÁ, E.; ŠVEHLÍK, M.; TIPPNER, J. *et al.* **Influence of temperature and moisture content on the thermal conductivity of wood-based fibreboards.** Materials and Structures, v. 48, p. 4077-4083, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1617/s11527-014-0467-4>.
- [259] KALNÆS, Simen Edsjø; JELLE, Bjørn Petter. **Vacuum insulation panel products: A state-of-the-art review and future research pathways.** Applied Energy, v. 116, p. 355-375, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.11.032>.
- [260] SAGARTZAZU, X.; HERVELLA-NIETO, L.; PAGALDAY, J. M. **Review in Sound Absorbing Materials.** Archives of Computational Methods in Engineering, v. 15, p. 311-342, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11831-008-9022-1>.