

Universidade Estadual Paulista – UNESP

“Júlio de Mesquita Filho”

Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente

Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais – POSMAT

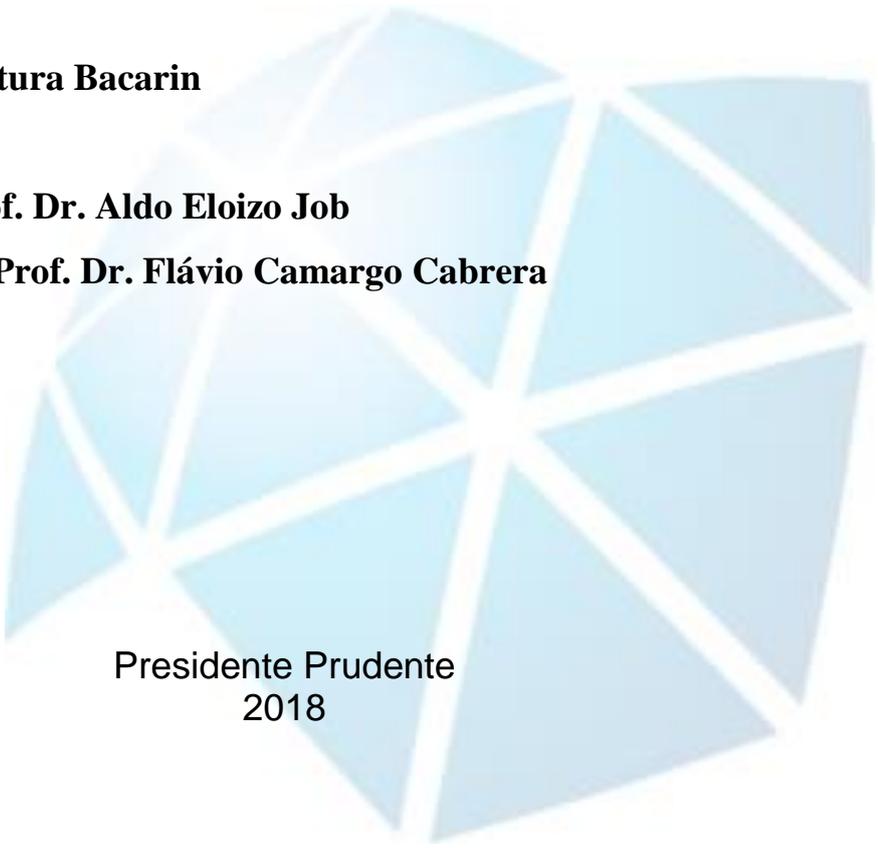
**“REAPROVEITAMENTO DO RESÍDUO *GRITS* PROVENIENTE
DA INDÚSTRIA DE CELULOSE *KRAFT* DE EUCALIPTO
APLICADO COMO CARGA DE REFORÇO NA OBTENÇÃO DE
COMPÓSITO COM BORRACHA NATURAL”**

Giovani Boaventura Bacarin

Orientador: Prof. Dr. Aldo Eloizo Job

Co-orientador: Prof. Dr. Flávio Camargo Cabrera

Presidente Prudente
2018



Giovani Boaventura Bacarin

**“REAPROVEITAMENTO DO RESÍDUO *GRITS* PROVENIENTE
DA INDÚSTRIA DE CELULOSE *KRAFT* DE EUCALIPTO
APLICADO COMO CARGA DE REFORÇO NA OBTENÇÃO DE
COMPÓSITO COM BORRACHA NATURAL”**

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

Presidente Prudente
2018

B116r

Bacarin, Giovani Boaventura

Reaproveitamento do resíduo grits proveniente da indústria de celulose kraft de eucalipto aplicado como carga de reforço na obtenção de compósito com borracha natural / Giovani Boaventura Bacarin. -- Presidente Prudente, 2018

94 f. : il., tabs., fotos

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp),
Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente

Orientador: Aldo Eloizo Job

Coorientador: Flávio Camargo Cabrera

1. Borracha natural. 2. Celulose. 3. Compósito. 4. Grits. 5. Reuso. I. Título.

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

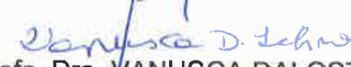
Essa ficha não pode ser modificada.

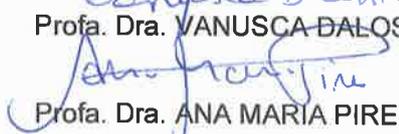
ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE GIOVANI BOAVENTURA BACARIN, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU

Aos 30 dias do mês de novembro do ano de 2018, às 09:00 horas no(a) Sala de projeção da Biblioteca - FCT/UNESP - Câmpus de Presidente Prudente, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. ALDO ELOIZO JOB - Orientador(a) do(a) Departamento de Física, Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia - UNESP/Presidente Prudente, Profa. Dra. VANUSCA DALOSTO JAHNO do(a) Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas / Universidade Feevale, Profa. Dra. ANA MARIA PIRES do(a) Departamento de Química e Bioquímica / UNESP - Câmpus de Presidente Prudente, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de GIOVANI BOAVENTURA BACARIN, intitulada ' *Reaproveitamento de resíduos GMDs proveniente da indústria de células K562 de qualidade para aplicação como carga de alvenaria de cerâmica do compósito com kerolite natural* '.

Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADA. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. ALDO ELOIZO JOB


Profa. Dra. VANUSCA DALOSTO JAHNO


Profa. Dra. ANA MARIA PIRES

Dedico todo este trabalho ao meu esposo Diego e à minha filha Lorena pelo incentivo, compreensão e principalmente pela paciência durante a realização desse projeto.

Agradecimentos

À Deus, pelo dom da vida e por ter me amado primeiro.

A minha família, Diego e Lorena pelo amor e pela paciência na ausência em muitos momentos.

Aos meus pais, Valdevino e Zenir (in memoriam) por terem me ensinado valores tão preciosos, pelo incentivo e carinho.

Ao meu irmão Everson pelo companheirismo e compreensão em momentos estratégicos.

A Renata Bianchi por ter me apresentado o Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais.

A Natálie e Jéssica que no ano de 2017 cuidaram da Lorena e foram fundamentais para que eu conseguisse estudar e dar andamento ao meu projeto.

A toda a família do meu esposo, em especial Tita, Camila, Mayara, Maria, Clóvis, Fernanda, Elisabete e a toda família Buscapé que sempre me ajudaram a cuidar da Lorena enquanto eu estudava.

Ao Prof. Dr. Aldo Eloizo Job, por me abrir as portas do LTBÁ, pela orientação, incentivo e conselhos.

Ao Prof. Dr. Flávio Camargo Cabrera pela confiança, por compreender minha rotina de vida, por sempre tirar o melhor de mim mesmo quando eu não acreditei que era possível, por ter estado comigo nos momentos mais difíceis e acima de tudo pela grande amizade.

Ao Prof. Dr. Renivaldo dos Santos pela amizade, simplicidade, orientações e parceria.

A professora Vanusca pela parceria e sugestões.

Aos amigos Clélia Vieira, Juarez Nogueira, Vinicius Bassan, Luis Felipe e Daniëlle Eredia pela amizade, ajuda e parceria.

Aos professores do programa POSMAT.

A Glenda pelas micrografias realizadas sempre com muita boa vontade e paciência.

Aos amigos do Departamento de Física, Química e Biologia do campus de Presidente Prudente da UNESP, em especial Guilherme, Dalita, Andressa, Willy, Fábio, Laura, Giovanni Barrera, Peixoto, Gabriel e Carol Danna pela ajuda, ensinamentos e pela grande amizade que foi construída.

*Com a força que Cristo me dá
posso enfrentar qualquer situação.
(Filipenses 4:1)*

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

BN	Borracha natural
CCB	Crepe claro brasileiro
CHO-K1	Células de Ovário de Hamster Chinês
CN	Controle negativo
CV	Viabilidade celular
DMSO	Sulfóxido de dimetilo
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
GEB	Granulado escuro brasileiro
IRSG	Grupo internacional de estudo de borracha
MBTS	Dissulfeto de benzotiazol
M_H	Torque máximo
M_L	Torque mínimo
PBS	Solução fosfato tamponada
pH	Potencial hidrogeniônico
phr	Cem partes de borracha
PVA	Álcool Polivinílico
RSS	Retalhos de folha fumada
SMR	Borracha Malasiana Especificada Tecnicamente
TEA	Trietanolamina
TMTM	Monossulfeto de tetrametil-tiuran
t_{s1}	Scorch time
TTR	Borracha Tailandesa Especificada Tecnicamente
t₉₀	Tempo ótimo de vulcanização

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	<i>Resíduo Dregs coletado na indústria de celulose Kraft.....</i>	<i>7</i>
Figura 2:	<i>Resíduo Grits coletado na indústria de celulose Kraft.....</i>	<i>7</i>
Figura 3:	<i>Resíduo de lama de cal coletado na indústria de celulose Kraft.....</i>	<i>8</i>
Figura 4:	<i>Extração do látex de árvore do gênero Hevea brasiliensis.....</i>	<i>9</i>
Figura 5:	<i>Poli(cis-1,4-isopreno): (a) Estrutura química; (b) Representação esquemática da estrutura molecular.....</i>	<i>10</i>
Figura 6:	<i>Tipos de ligações formadas entre enxofre e as cadeias da borracha [79]......</i>	<i>15</i>
Figura 7-	<i>Fórmula estrutural do sal quaternário de amônio.</i>	<i>16</i>
Figura 8-	<i>Haletos de dialquil dimetil amônio. (a) Fórmula molecular; (b) Fórmula química [119]......</i>	<i>17</i>
Figura 9-	<i>Processamento do resíduo Grits.....</i>	<i>18</i>
Figura 10-	<i>Celulose. (a) despastilhada; (b) celulose tratada alcalinamente e homogeneizada no liquidificador com os ativadores.</i>	<i>24</i>
Figura 11-	<i>Análise da curva reométrica: velocidade de vulcanização, identificação do torque mínimo, torque máximo, tempo de reversão e ótimo de vulcanização [88].</i>	<i>25</i>
Figura 12-	<i>Análises de caracterização do solo utilizado no teste de degradação.....</i>	<i>30</i>
Figura 13-	<i>Foto do sistema de degradação em solo em ambiente fechado.....</i>	<i>31</i>
Figura 14-	<i>Foto das minhocas utilizadas nos bioensaios.....</i>	<i>32</i>
Figura 15-	<i>Ensaio de toxicidade aguda e crônica.</i>	<i>32</i>
Figura 16-	<i>Micrografias do resíduo Grits com 325 mesh.</i>	<i>37</i>
Figura 17-	<i>Distribuição das partículas de Grits com 325 mesh.</i>	<i>38</i>
Figura 18-	<i>Gráfico de densidade dos compósitos com Grits, CaCO₃ e CaO.....</i>	<i>44</i>
Figura 19-	<i>Gráfico da densidade de ligações cruzadas da borracha natural e dos compósitos com Grits tratado e sem tratamento.....</i>	<i>45</i>
Figura 20-	<i>Gráfico de dureza dos compósitos com Grits, CaCO₃ e CaO.....</i>	<i>46</i>
Figura 21-	<i>Gráfico de perda por abrasão dos compósitos com Grits, CaCO₃ e CaO.....</i>	<i>48</i>
Figura 22-	<i>Gráfico de tensão vs. deformação da borracha natural e dos compósitos com Grits não tratado.....</i>	<i>50</i>
Figura 23-	<i>Gráfico de tensão vs. deformação da borracha natural e dos compósitos com Grits tratado.....</i>	<i>51</i>

Figura 24- Micrografias da superfície com ampliação de 100 X. (a) Borracha natural; (b) compósito com 10 phr de Grits.....	54
Figura 25- Micrografias da superfície com ampliação de 1000 X. (a) Borracha natural; (b) compósito com 10 phr de Grits.....	55
Figura 26- Espectro de EDS da superfície da borracha natural.....	56
Figura 27- Espectro de EDS da superfície do compósito com 20 phr de Grits.	56
Figura 28- Micrografias da fratura com ampliação de 100 X. (a) Borracha natural; (b) 10 phr; (c) 20 phr; (d) 30 phr.	57
Figura 29- Espectro de EDS da fratura da borracha natural.	57
Figura 30- Espectro de EDS da fratura do compósito com 20 phr de Grits.	58
Figura 31- TG/DTG do resíduo Grits.....	59
Figura 32- TG/DTG da borracha natural e dos compósitos com resíduo Grits.....	59
Figura 33- Curva de DSC do resíduo Grits.....	61
Figura 34- Curvas de DSC da borracha natural e compósitos com resíduo Grits.....	62
Figura 35- Espectro de Infravermelho do resíduo Grits tratado e sem tratamento.....	63
Figura 36- Espectro de Infravermelho do resíduo Grits tratado e sem tratamento.....	64
Figura 37- Espectro de Infravermelho da borracha natural e compósitos com resíduo Grits tratado.....	65
Figura 38- Chinelos produzidos a partir do compósito com Grits.....	68
Figura 39- Tensão na ruptura dos compósitos com 1,00 phr de enxofre e nova formulação com 1,75 phr de enxofre.	69
Figura 40- Dureza dos compósitos com 1,00 phr de enxofre e nova formulação com 1,75 phr de enxofre.....	71
Figura 41- Micrografias da celulose de fibra curta de eucalipto: (a) ampliação de 100 X; (b) ampliação de 1000 X.	72
Figura 42- Micrografias da fratura do compósito com Grits tratado e celulose de fibra curta de eucalipto: (a) ampliação de 100 X; (b) ampliação de 1000 X.	72
Figura 43- Imagens fotográficas das amostras iniciais (zero dias) e após ser retiradas a cada mês: (a) celulose padrão, (b) borracha natural, (c) BN/20 phr grits (d)BN/ grits/celulose.	75

Figura 44- Fotomicroscopia das superfícies dos materiais iniciais (zero dias) e após ser retiradas a cada mês, sendo (a) celulose padrão, (b) borracha natural, (c) BN/20 phr Grits, (e) BN/grits/celulose.....	76
Figura 45- Micrografias do padrão de celulose com aumento de 1000X. Original, (b) 60 dias, (c) 120 dias.....	77
Figura 46- Micrografias borracha natural com aumento de 1000X. Original, (b) 60 dias, (c) 120 dias.....	77
Figura 47- Micrografias do compósito com 20 phr de Grits com aumento de 1000X. (a) Original, (b) 60 dias, (c) 120 dias.....	77
Figura 48- Micrografias do compósito com 20 phr de Grits e celulose com aumento de 1000X. (a) Original, (b) 60 dias, (c) 120 dias.....	78
Figura 49- Avaliação de toxicidade em <i>Eisenia fétida</i>	79
Figura 50- Variação percentual de peso dos indivíduos de todos os grupos expostos aos materiais.....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	<i>Composição dos sistemas de vulcanização convencional, semi-eficiente e eficiente [75].</i>	14
Tabela 2-	<i>Propriedades de especificação da borracha natural utilizada.</i>	18
Tabela 3-	<i>Formulação e condições utilizada nos tratamentos do resíduo Grits e otimização da formulação.</i>	20
Tabela 4-	<i>Formulação dos compósitos.</i>	23
Tabela 5-	<i>Tensão na ruptura da borracha natural e compósitos com Grits do teste 1 com variação da formulação.</i>	34
Tabela 6-	<i>Tensão na ruptura da borracha natural e compósitos com Grits do teste 2, com tratamento do resíduo com Dodigen 1611 e lauril sulfato de sódio.</i>	35
Tabela 7-	<i>Tensão na ruptura da borracha natural e compósitos com Grits do teste 3 com variação da granulometria do resíduo.</i>	36
Tabela 8-	<i>Tensão na ruptura da borracha natural e compósitos com Grits do teste 4 com correção do pH do resíduo.</i>	36
Tabela 9-	<i>Tensão na ruptura da borracha natural e compósitos com Grits do teste 5 com adição de Silano.</i>	37
Tabela 10-	<i>Teor de metais no resíduo Grits determinados por espectroscopia de absorção atômica.</i>	39
Tabela 11-	<i>Teor de metais no Grits reportados por estudos acerca do resíduo.</i>	39
Tabela 12-	<i>Composição do resíduo Grits determinada através de fluorescência de Raios X.</i>	40
Tabela 13-	<i>Reometria dos compósitos com borracha natural e Grits, carbonato de cálcio e óxido de cálcio.</i>	42
Tabela 14-	<i>Densidade (g/cm³) da borracha natural e dos compósitos com Grits, carbonato de cálcio e óxido de cálcio.</i>	43
Tabela 15-	<i>Dureza (Shore A) dos compósitos com Grits, CaCO₃ e CaO.</i>	46
Tabela 16-	<i>Perda por abrasão (mm³) dos compósitos com Grits, CaCO₃ e CaO.</i>	47
Tabela 17-	<i>Tensão na ruptura (MPa) para borracha natural e os compósitos com Grits, CaCO₃ e CaO.</i>	52
Tabela 18-	<i>Deformação na ruptura (%) da borracha natural e dos compósitos com Grits, CaCO₃ e CaO.</i>	54
Tabela 19-	<i>Perda de massa e massa residual da borracha natural e compósitos com Grits.</i>	60

Tabela 20- <i>Caracterização e comparação dos compósitos com Grits, carbonato de cálcio e óxido de cálcio para aplicação em solado.....</i>	<i>66</i>
Tabela 21- <i>Formulação dos compósitos para teste de aumento da Dureza.....</i>	<i>69</i>
Tabela 22- <i>Resultados de tensão e deformação dos compósitos com 20 phr de Grits e 1, 3 e 5 phr de celulose de fibra curta de eucalipto.....</i>	<i>74</i>

Resumo

Diariamente toneladas de resíduos industriais são gerados, os quais necessitam de estratégias de gerenciamento a fim de serem descartados ou reciclados corretamente. Por esse motivo, o reuso de resíduos orgânicos e industriais como cargas em compósitos poliméricos tem surgido como um novo campo de estudo. Nessa dissertação, demonstrou-se pela primeira vez o uso do resíduo *Grits* como carga natural em compósitos de borracha natural a fim de reutilizar os resíduos provenientes da indústria de celulose *Kraft* de eucalipto, assim como diminuir os custos de produção dos compósitos através da substituição, ainda que parcial, do carbonato de cálcio e do óxido de cálcio, cargas comerciais comumente utilizadas. Os tratamentos com Silano, Lauril sulfato de sódio, Dodigen 1611, além da correção de pH, variação da granulometria e quantidade de enxofre na formulação foram testados com a finalidade de melhorar a adesão interfacial do resíduo com a matriz polimérica, otimizar a formulação e conseqüentemente melhorar as propriedades mecânicas. Compósitos com 20 phr de *Grits* mostraram um aumento na tensão de ruptura de aproximadamente 20% comparado à borracha natural. Compósitos com 10 phr do resíduo apresentaram a maior resistência a abrasão, com 72,26 mm³ de perda por abrasão. Os compósitos foram aplicados na produção de chinelos atingindo as especificações recomendadas pelo Instituto de Ensaios e Pesquisa para a Fabricação de Calçados (PFI - Prüf- und Forschungsinstitut), Pirmasens, Alemanha. Ao compósito BN/20 phr *Grits* foi adicionado celulose de fibra curta de eucalipto para verificação da influência no tempo de degradação em solo. Amostras de celulose padrão, borracha natural, compósitos BN/20 phr *Grits* e BN/*Grits*/celulose foram expostos ao solo durante 180 dias para avaliação da biodegradação em solo, onde observou-se alteração na superfície das amostras após tempo de exposição. Os ensaios biológicos de toxicidade aguda e crônica não mostraram mortalidade significativa para a borracha natural e o resíduo *Grits*, assim como para os compósitos com boracha natural, *Grits* e celulose.

Palavras-Chave: *Borracha natural; Celulose; Compósitos; Grits; Reuso; Resíduo.*

Abstract

Daily tons of industrial residues are generated which require management strategies in order to correctly dispose or recycling. Therefore, the reuse of organic and industrial waste as fillers in polymeric composites has emerged as a distinct new field. Here, it was demonstrated for the first time the use of *Grits* as filler in natural rubber composites in order to reuse residues from eucalyptus cellulose *Kraft* industrie as well as decreasing the final cost from rubber products through calcium carbonate or calcium oxide replacement even partially. Treatments with Silane, Sodium Lauril sulfate, Dodigen 1611, besides pH correction, granulometry variation and sulfur content in the formulation were tested in order to improve the adhesion of the waste in the polymeric matrix, optimizing the formulation and consequently improving mechanical properties. The better treatment was prepared with pH correction and treatment with Dodigen 1611. Composites with 20 phr of *Grits* showed an increase on stress values around 20% compared to the natural rubber and, with 10 phr, presented the highest abrasion resistance of 72.26 mm³. The composites were applied on sandals production reaching the specifications recommended from *Testing and Research Institute for the Manufacture of Footwear (PFI - Prüf- und Forschungsinstitut)*, Pirmasens, Germany. It was added eucalyptus cellulose fiber in order to verify the influence on soil degradation time. Standard cellulose, natural rubber, composites NR/20 phr *Grits* and NR/*Grits*/cellulose samples were exposed to the soil for 180 days to evaluate the soil biodegradation where it was observed a change in the surface of the samples after exposure time. Biological tests of acute and chronic toxicity showed no significant mortality for natural rubber and *Grits* waste, as well as composites with natural rubber, *Grits* and cellulose fiber.

Keywords: *Natural rubber; Cellulose; Composites; Grits; Reuse; Waste.*

Sumário

1.	Introdução.....	4
2.	Revisão Bibliográfica.....	6
2.1.	Produção de celulose através do processo Kraft.	6
2.2.	Processo de recuperação química: geração do resíduo <i>Grits</i>	6
2.3.	Composição do resíduo <i>Grits</i> , destinação e usos atuais.....	8
2.4.	Látex e borracha natural.....	9
2.5.	Compósitos com borracha natural.....	11
2.6.	Compósitos com borracha natural e fibras vegetais....	12
2.7.	Processos de cura.....	13
3.	Materiais e Métodos.....	18
3.1.	Borracha natural.....	18
3.2.	Resíduo <i>Grits</i>	18
3.5.	Preparação dos compósitos com <i>Grits</i> e celulose para avaliação do tempo de degradação do compósito.....	23
4.	Caracterização.....	25
4.1.	Reometria.....	25
4.2.	Dureza Shore A.....	26
4.12.	Espectroscopia FT-IR modo ATR.....	29
5.	Resultados e Discussão.....	34
5.1.	Avaliação dos tratamentos do resíduo <i>Grits</i> através do ensaio mecânico de tensão na ruptura.	34
5.2.	Avaliação do resíduo <i>Grits</i>	37
5.4.	Aplicação dos compósitos na fabricação de solados...65	
5.6.	Avaliação do compósito com <i>Grits</i> e celulose de fibra curta de eucalipto para verificação do tempo de degradação dos compósitos.....	71
6.	Conclusão.....	81
7.	Referências.....	82

1. Introdução

A celulose é o composto orgânico mais abundante na Terra. Trata-se de um polissacarídeo de cadeia linear constituído por um grande número de unidades de β -D-glucose ligadas por ligações glicosídicas β -1-4 [1,2]. No Brasil, a celulose é principalmente obtida a partir de madeira de pinus e eucalipto. Atualmente, o país é classificado como o maior produtor de celulose de eucalipto no mundo. Em 2017, a produção atingiu 19,5 milhões de toneladas de celulose, registrando alta de quase 4% em relação a 2016 [3].

As aplicações da celulose vão desde as mais convencionais como fabricação de papéis *tissue* e de imprimir e escrever [4], compósitos magnetoelétricos [5] e carga reforçante em compósitos com Álcool Polivinílico (PVA) [6] até as mais inovadoras como a utilização de nanocelulose aplicada em dispositivos óptico-eletrônicos [7], em dispositivos de armazenamento de energia como baterias recarregáveis de lítio [8], em nanocompósitos [6], na área biomédica como *drug delivery* [9,10,11] e implantes médicos [12,13,14].

De acordo com Calmon [15] o processo *Kraft* é o processo mais utilizado no mundo para a fabricação de celulose. Nesse processo, é necessário converter a madeira em polpa celulósica através de cozimento, onde as fibras da madeira são separadas da lignina, que é responsável por manter unidas as fibras na madeira dando consistência e densidade à árvore [16].

Com o cozimento dos cavacos no digestor, ocorre a separação das fibras da madeira (eucalipto), a dissolução da lignina e a formação do *licor negro* [23].

O *licor negro* é uma solução aquosa complexa que tem em sua composição vários compostos orgânicos como lignina, celulose e hemicelulose dissolvidos (carboidratos), polissacarídeos, compostos resinosos e de baixa massa molecular bem como compostos inorgânicos, por exemplo, sulfato de sódio, hidróxido de sódio e enxofre. Por ser rico em lignina, esta confere a cor escura à polpa resultante, por isso faz-se necessário processos de pré-branqueamento e branqueamento em reatores para retirar a lignina residual e outras partículas cromóforas [17,23].

No pré-branqueamento, a polpa é misturada com o licor branco e oxigênio. Já no processo de branqueamento, produtos químicos como ácido sulfúrico (H_2SO_4), dióxido de cloro (ClO_2) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) são adicionados à polpa em vários estágios. Em cada estágio a polpa escura vai ficando mais clara e ganhando a alvura necessária para ser comercializada. A massa branqueada passa então pela secagem, onde

a celulose é desaguada e a folha é formada. Nesse ponto, a celulose está pronta para ser enfardada e comercializada [23].

Uma das principais características do processo *Kraft* é a recuperação dos produtos químicos utilizados, que retornam ao digestor através dos processos de recuperação do *licor negro*. No entanto, na recuperação química e em outros pontos do processo, a indústria de celulose gera uma grande quantidade de subprodutos (resíduos), incluindo *Dregs*, *Grits*, Lama de cal e Lodo primário, que diferem grandemente em sua composição [18,19].

De acordo com Arruda e colaboradores [20], para cada 100 toneladas de celulose produzida são gerados em torno de 48 toneladas de resíduos nas fábricas de papel e celulose. Grande parte desses resíduos é destinada a aterros industriais, implicando em custos econômicos e ambientais para o gerador. Além disso, a opção por aterro industrial para a disposição final desses resíduos é indesejável, em função dos altos custos para sua implantação e manutenção, além da exigência de cuidados especiais no manuseio tendo em vista os riscos de contaminação ambiental [21,22].

Neste trabalho é mostrada pela primeira vez a utilização do *Grits*, proveniente da indústria de celulose *Kraft*, como carga de reforço na fabricação de compósitos com borracha natural com o objetivo de reutilizar o resíduo e diminuir os custos de produção de artefatos de borracha, através da substituição, ainda que parcial, do carbonato de cálcio e óxido de cálcio, que são cargas comerciais. Estes compósitos serão testados com objetivo de implementação em solados de borracha na indústria calçadista.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Produção de celulose através do processo Kraft.

O processo Kraft é o mais aplicado no mundo para a fabricação de celulose. Uma das principais vantagens desse tipo de processo é a recuperação quase total dos reagentes utilizados, além da produção de vapor e geração de energia elétrica, que faz com que a planta produtora de celulose seja auto-suficiente no setor energético [23,25].

Nesse processo, a madeira sem casca e em forma de cavacos alimenta um digestor, onde o cozimento da madeira acontece em pH alcalino, a partir de uma combinação de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S), solução denominada licor branco. O digestor é então pressurizado e aquecido a aproximadamente 170°C, convertendo a madeira em polpa celulósica através do cozimento. Nesse processo térmico ocorre a separação das fibras da madeira, a dissolução da lignina e a formação do licor negro [23,24].

2.2. Processo de recuperação química: geração do resíduo *Grits*.

Após o processo de obtenção da celulose, a indústria implementa metodologias para a recuperação química do licor negro, o qual se transforma em licor branco que será utilizado novamente no cozimento. O licor negro formado no digestor é bem diluído, com uma concentração de sólidos de aproximadamente 10%. Ele é então concentrado através da evaporação da água até chegar a aproximadamente 80% de sólidos para em seguida ser queimado na caldeira de recuperação. Com a combustão, há a produção de energia térmica pela geração de vapor e energia elétrica para a indústria [25].

Com a queima da matéria orgânica concentrada, compostos contendo sódio (Na) são convertidos em carbonato de sódio (Na₂CO₃), e aqueles contendo enxofre (S) serão convertidos em sulfeto de sódio (Na₂S). A massa de sais minerais resultantes da queima do licor negro é chamada de *smelt*, que dissolvido em solução aquosa, forma o *licor verde*, que contém carbonato de sódio (Na₂CO₃) e sulfeto de sódio (Na₂S). A purificação do licor verde consiste na eliminação de impurezas insolúveis formadas por materiais não queimados na caldeira, podendo ter também areia e compostos metálicos. Essas impurezas são chamadas de *Dregs*, que são sedimentadas em um tanque de fundo cônico, de onde são enviadas para um filtro lavador para serem retiradas do processo como resíduo, conforme mostrado na Figura 1. Dessa lavagem é formado o licor verde clarificado [19,25].



Figura 1: Resíduo Dregs coletado na indústria de celulose Kraft.
(Fonte: próprio autor)

Como parte da recuperação do licor branco, o licor verde clarificado é bombeado para um tanque chamado de extintor de cal. Nesse tanque será dosada a cal, que ao se misturar com o licor verde clarificado ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{S}$) formará licor branco ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$) e lama de cal (CaCO_3). A cal que não reage com o licor verde clarificado é empurrada para fora do tanque gerando o resíduo denominado *Grits*, conforme mostrado na Figura 2 [19].

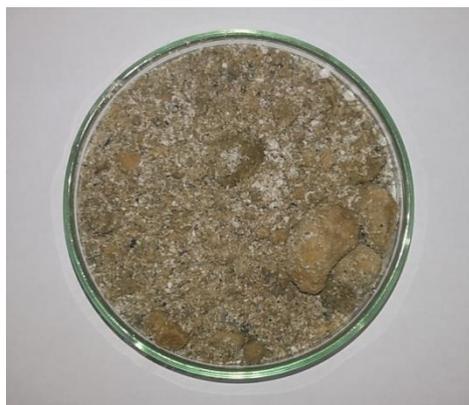


Figura 2: Resíduo Grits coletado na indústria de celulose Kraft.
(Fonte: próprio autor)

Para finalizar o processo de recuperação a mistura de lama de cal e licor branco é clarificada e o licor branco recuperado, podendo ser utilizado novamente no digestor. Já a lama separada (CaCO_3) é lavada para retirar o excesso de NaOH , filtrada a vácuo e direcionada para o forno de cal onde será convertida em cal (CaO). Quando há muita impureza na lama ela é retirada do processo antes de ser enviada para a queima no forno, dessa forma há a geração de mais um resíduo, mostrado na Figura 3[26].



Figura 3: Resíduo de lama de cal coletado na indústria de celulose Kraft.
(Fonte: próprio autor)

2.3. Composição do resíduo Grits, destinação e usos atuais

A norma ABNT NBR 10004/04 classifica os resíduos sólidos quanto aos riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública em dois grupos: perigosos e não perigosos. Com base nessa classificação, o resíduo *Grits* é enquadrado na classe IIA, ou seja, não perigoso e não inerte, reage com meio ambiente [27,28].

O resíduo *Grits* gerado na indústria de celulose caracteriza-se como um resíduo sólido não biodegradável, com propriedades arenosas e coloração acinzentada. Em relação à composição, o resíduo apresenta cerca de 20% de cálcio, sendo 42% deste na forma de óxido de cálcio. Apresenta também sódio, magnésio, manganês, silício, potássio, além de baixas concentrações de cromo, cobre e níquel. A variação do teor de metais encontrada na literatura pode ser atribuída às matérias-primas utilizadas em todo o processo, tipo de processo e coleta [19].

Ribeiro e colaboradores reportam que a cada tonelada de celulose são produzidos 3 kg de *Grits* [16]. Em 2016, estima-se que a indústria brasileira de celulose gerou aproximadamente 54.000 toneladas de *Grits*. O pH do resíduo é em geral alcalino e pode variar de 12,2 até 13,1 [19,28].

Grits é reutilizado como matéria prima alternativa, de baixo custo, para neutralizar a acidez do solo em áreas agrícolas. Nesse sentido, pode-se alternativamente substituir o calcário, por ser de natureza alcalina, contendo em sua composição CaO , Ca(OH)_2 , SiCO_3 , além de CaCO_3 e MgCO_3 [29,30,31].

Algumas abordagens para o gerenciamento desse resíduo incluem o uso na agricultura [32,33], pavimentação de estradas florestais [34], produção de *clinker* de cimento (como matéria prima) [35] e substituição do cimento em estruturas de concreto [36]. Além disso, o resíduo de *Grits* pode ser utilizado na obtenção de materiais cerâmicos

[37], materiais de construção ambientalmente limpos [38] e na produção de tijolos (solo-cimento) como substituto do solo arenoso [39]. Até o presente momento, nenhuma referência foi encontrada em relação ao uso desse resíduo na preparação de compósitos.

2.4. Látex e borracha natural

A borracha natural ou elastômero como produto bruto é a seiva (látex) coagulada, extraída de espécies pertencentes, sobretudo, à família das Euforbiáceas [40]. Existem inúmeras espécies que, com a incisão na casca, expelem o látex, mas somente algumas produzem quantidade e qualidade suficientes e adequadas para exploração em bases econômicas. Por isso a fonte mais importante de borracha natural é a espécie *Hevea brasiliensis*, que apresenta também variabilidade genética para resistência à doenças, característica importante para o cultivo e exploração [41].

O látex está localizado em pequenos vasos no córtex interno da casca da árvore, que fica abaixo do córtex externo. Já a borracha está situada nas partículas de borracha citoplasmáticas. O látex da *Hevea brasiliensis* é formado por um sistema polidisperso, onde partículas negativamente carregadas de vários tipos estão suspensas em um soro [45].

O processo de sangria, pelo o qual ocorre a coleta do látex, é feito com uma faca específica em forma de U que remove fatias da casca da superfície da árvore a uma altura de 1,20 m do solo, sob um ângulo de 25 a 30° e com uma profundidade de aproximadamente 1 mm do câmbio. O corte é feito da esquerda para direita e no ponto mais baixo é colocado um dispositivo de metal por onde o látex escorre para dentro das tigelas. O corte deve ser feito em dias alternados para não comprometer e danificar a planta, e os novos cortes devem ser feitos logo abaixo do corte anterior [45]. A Figura 4 mostra uma imagem da extração do látex.



Figura 4: Extração do látex de árvore do gênero *Hevea brasiliensis*.
(Fonte: próprio autor)

O fluxo da sangria, a regeneração dos vasos lactíferos, a temperatura, a água e a radiação solar são fatores que afetam diretamente as características do látex e conseqüentemente as propriedades da borracha natural, podendo ser limitantes no rendimento da borracha [45].

A composição do látex é formada por uma complexa mistura de diversos componentes como o poli(cis-1,4-isopreno), que é um dos componentes majoritários e está indicado na Figura 5, além de polissacarídeos, flavonoides, lipídeos, fosfolipídios, proteínas, alcanos, cetonas triterpênicas, triterpenóides, açúcares e ácidos graxos [42].

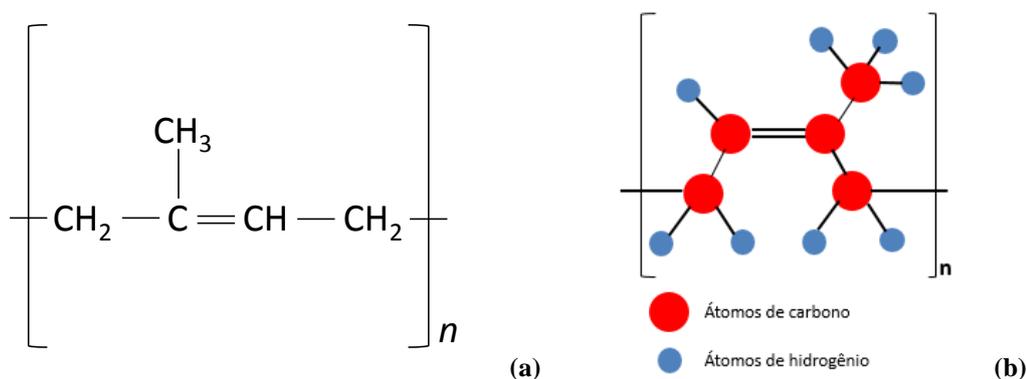


Figura 5: Poli(cis-1,4-isopreno): (a) Estrutura química; (b) Representação esquemática da estrutura molecular.

(Fonte: próprio autor)

Atualmente, existem no mercado, muitos tipos de borracha provenientes da coagulação do látex, como o Granulado Escuro Brasileiro (GEB) e o Crepe Claro Brasileiro (CCB) que são padrões brasileiros. Já dentre os padrões internacionais se destacam os Retalhos de Folha Fumada (RSS), a Borracha Malasiana Especificada Tecnicamente (SMR) e a Borracha Tailandesa Especificada Tecnicamente (TTR). Os tipos citados são os mais utilizados em função da disponibilidade no mercado e viabilidade econômica [43].

Segundo dados do *International Rubber Study Group (IRSG) (Malaysian rubber board - natural rubber statistics 2017)* no ano de 2016, a produção mundial de borracha natural atingiu cerca de 12,3 milhões de toneladas [44]. Dois fatores corroboram o destaque da borracha natural, sendo eles suas propriedades especiais (flexibilidade, resiliência, elasticidade, resistências à abrasão, ao impacto e à corrosão, comportamento isolante de eletricidade, maleabilidade a baixas temperaturas) e sua relação de preço versus desempenho de borrachas sintéticas, que se igualam ao da borracha natural [45].

O látex mostra resultados significativos em aplicações biomédicas. Barros *et. al* indicam em estudos recentes a utilização do látex como matriz de liberação sustentada de oxitocina, um peptídeo hormonal que tem a função de promover contrações uterinas [46]. Ainda na área biomédica, materiais poliméricos eletricamente condutivos têm sido objeto de pesquisa e com potencial aplicação em biossensores, implantes e *drug delivery* [47].

A incorporação de cargas condutivas na borracha natural também tem sido estudada, com a obtenção de compósitos flexíveis e com capacidade de absorção de impactos mecânicos, além de melhor estabilidade térmica. Nesse sentido, o aumento da condutividade com adição de cargas como grafeno, alumina, prata, dióxido de titânio, nanopartículas de cobre e outras, tem sido estudadas [48,49].

2.5. Compósitos com borracha natural

Os compósitos podem ser definidos como sendo materiais multifásicos produzidos através da combinação de dois ou mais materiais, possibilitando assim apresentar propriedades significativas referentes a todas as fases que o constituem. Dessa forma, a melhor combinação das propriedades desejadas é obtida. Na maioria das vezes, os compósitos são formados por duas fases, sendo uma fase matriz, que é contínua e envolve a outra fase, que é chamada de fase dispersa. Os compósitos podem ser produzidos a partir de matrizes metálicas, cerâmicas ou poliméricas. As propriedades dos compósitos dependem das características da matriz e da fase dispersas [50].

Com relação às matrizes poliméricas, a borracha natural tem papel estratégico, pois sua composição com estrutura intrínseca e alta massa molar faz com que a borracha natural apresente propriedades específicas e insubstituíveis por borrachas sintéticas como poli (butadieno-estireno), borracha butílica, policloropreno e poli-isopreno em muitas aplicações [42,45].

Contabiliza-se nos dias atuais mais de 50 mil produtos que têm por matéria prima a borracha natural, como luvas e material cirúrgico, preservativos, artigos infantis, pisos e revestimentos, adesivos, artigos pneumáticos (pneus, vedações), entre outros [41]. No entanto, apenas a borracha natural ou demais tipos de borracha não possuem as propriedades suficientes para atender à solicitação mecânica, térmica ou química, a qual é submetida tais produtos. Para que tais aplicações sejam possíveis, necessita-se aprimorar propriedades da borracha natural, tais como dureza, resistência ao desgaste, resistência à tração ou deformação, plasticidade, condutividade ou impermeabilidade para líquidos e gases. Tal aprimoramento pode ser obtido por processos bem difundidos como

a vulcanização, ou pela incorporação de cargas, principalmente a sílica (produtos colorido ou incolor) e o negro de fumo, o que agrega custos ao produto final [51].

Nos últimos anos, a literatura reporta o reaproveitamento de resíduos orgânicos e industriais como substituinte de cargas de composição em compósitos poliméricos, como o uso de cascas de arroz [52,53,54], polpa de mandioca (cassava) [55], caroço de pistache [56] e oliva [57], bem como resíduos de curtumes (raspas de couro) [58,59]. Existem também estudos de compósitos de borracha natural visando o desenvolvimento sustentável, reciclagem de resíduos e conservação ambiental utilizando raspas de couro [60,61,62,63] provenientes de curtumes ou mesmo cinzas do bagaço de cana de açúcar provenientes da indústria de açúcar e álcool [64,65].

2.6. Compósitos com borracha natural e fibras vegetais

Atualmente, algumas fibras sintéticas como vidro, carbono e aramida têm sido utilizadas em compósitos poliméricos em função de propriedades como alta rigidez e resistência. No entanto, essas fibras possuem algumas desvantagens como baixa biodegradabilidade, custo inicial de processamento, impossibilidade de reciclagem, consumo de energia, desgaste de máquinas, riscos para a saúde humana e risco ambiental [66].

Principalmente devido ao risco ambiental, a atenção tem sido direcionada para as fibras naturais que proporcionam benefícios ao meio ambiente no que diz respeito à degradabilidade e utilização de materiais renováveis [66].

Destaque tem sido dado à utilização de fibras naturais de origem vegetal, em função da enorme variedade de plantas disponíveis na biodiversidade, principalmente por serem materiais renováveis. A disponibilidade destas fibras é considerada ilimitada, apresentam boa resistência mecânica, estabilidade química e biológica, baixa densidade, resistência à abrasão e ao cisalhamento. Além disso, as fibras naturais são menos abrasivas que as artificiais, e assim geram um menor desgaste dos equipamentos envolvidos no processamento, são biodegradáveis, possuem alta deformabilidade e baixo custo comparados às fibras sintéticas [67,69].

As fibras vegetais são materiais lignocelulósicos e podem ser obtidas a partir de coco, sisal, juta, bagaço da cana de açúcar, eucalipto, entre outras. Esses materiais lignocelulósicos são constituídos principalmente por celulose, hemicelulose e lignina, e em menores proporções, extrativos e cinzas. A celulose, o principal componente dessas fibras naturais, é um homopolímero linear composto de unidades de anidro-glicose, as

quais são ligadas entre si por meio de ligações β - (1.4) - glicosídicas e possui estrutura essencialmente fibrilar e módulo de elasticidade relativamente alto [69].

O Brasil ocupa posição de destaque no cenário de produção de fibras vegetais, sendo o maior produtor de fibra curta - fibras de folhosas - do mundo e, com isso, o maior produtor mundial de celulose branqueada de eucalipto [70]. Compósitos reforçados com fibras naturais, que também utilizam matrizes biodegradáveis, são considerados materiais menos agressivos ao meio ambiente e podem ser compostados ao final de sua utilização [67]. A literatura tem reportado a utilização de compósitos poliméricos reforçados com fibras de celulose provenientes do dendê [68], bagaço de cana [69], bananeira [70] e eucalipto [71,72,138].

2.7. Processos de cura

Para que a borracha ou elastômero possa ter uma aplicação industrial, é necessário passar por um processo chamado reticulação. É um processo onde ocorre a conversão da macromolécula da borracha, formada pelo emaranhado de polímeros lineares, em uma rede tridimensional através da formação de ligações cruzadas ou crosslinks, entre agentes químicos e a estrutura polimérica [73].

O processo de reticulação também é chamado de vulcanização quando se usa o enxofre (S) como agente de cura, que atualmente é o agente de reticulação mais utilizado, em função da eficiência na formação de ligações cruzadas em um pequeno intervalo de tempo [74]. Algumas propriedades dos elastômeros como módulo, dureza, resiliência, dureza, alongamento, geração de calor e outras, são modificadas e adequadas para determinadas aplicações em função das ligações cruzadas entre as cadeias da borracha [75].

No sistema de vulcanização, além dos agentes de cura, responsáveis pela formação de ligações cruzadas, insere-se aceleradores, que aumentam a taxa de cura e melhoram as propriedades físicas. Atualmente, há uma grande variedade de aceleradores disponíveis no mercado que oferecem uma ampla faixa de escolha de velocidade de cura, tempo de pré-cura e propriedades finais [76].

A escolha dos aceleradores (tipo e combinação) depende de alguns fatores como a natureza do elastômero, as propriedades finais e as condições de processamento. As classes de aceleradores mais importantes são as sulfenamidas, mercaptobenzotiazóis, tiurans e aminas. As formulações de borracha podem utilizar um ou a combinação de dois tipos de aceleradores. Quando combinados em proporções adequadas, sistemas binários

podem melhorar significativamente o processo de cura e as propriedades mecânicas, por isso, frequentemente são utilizados combinações de aceleradores [76].

Normalmente utilizam-se aceleradores da classe dos benzotiazóis combinados com aceleradores da classe dos tiurans ou aminas em pequenas quantidades, como por exemplo a combinação de dissulfeto de benzotiazil (MBTS) e monossulfeto de tetrametil-tiuran (TMTM) [76].

O sistema de vulcanização é formado então por ativadores, como óxido de zinco (ZnO) e ácido esteárico ($C_{18}H_{36}O_2$), que reagem com os aceleradores formando complexos que ativam o enxofre, além de cargas reforçantes e cargas inertes. Dependendo do reagente adicionado altera-se o tempo de reação e o tipo de ligação cruzada formada [73].

Os sistemas de vulcanização são classificados de acordo com a razão acelerador (A)/enxofre (S), conforme indicado na Tabela 1.

Tabela 1: Composição dos sistemas de vulcanização convencional, semi-eficiente e eficiente [77].

Sistemas de Vulcanização			
Tipo de Sistema	Enxofre (E), phr	Acelerante (A), phr	Razão (A)/(E), phr
Convencional	2,0 – 3,5	1,2 – 0,4	0,1 – 0,6
Semi-eficiente	1,0 – 1,7	2,5 – 1,2	0,7 – 2,5
Eficiente	0,4 – 0,8	5,0 – 2,0	2,5 – 1,2

O sistema convencional tem como principal característica o alto teor de enxofre, o qual contribui para a formação de 95% das ligações do tipo poli e dissulfídicas, conferindo ao vulcanizado propriedades como baixa resistência à reversão e ao envelhecimento, porém alta resistência a fadiga e ao rasgamento, além de alta resistência à compressão [78].

O sistema eficiente tem a predominância de ligações monossulfídicas, em função de utilização de menor quantidade de enxofre e maior proporção de aceleradores quando comparado ao sistema convencional. Os vulcanizados apresentam propriedades de alta resistência ao calor, baixa resistência ao rasgamento e à fadiga, além de baixa compressão [79].

O sistema semi-eficiente, utilizado neste trabalho, é um sistema intermediário, com 50% de ligações monossulfídicas e o restante composto por ligações poli e dissulfídicas, obtendo vulcanizados com propriedades mecânicas e dinâmicas com valores intermediários, além de certo grau de flexibilidade [80]. A Figura 6 ilustra os tipos de ligações formadas pelo enxofre nas cadeias de borracha.

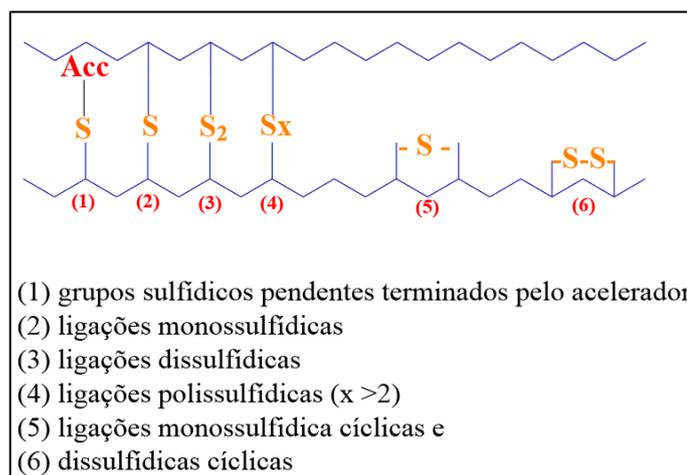


Figura 6: Tipos de ligações formadas entre enxofre e as cadeias da borracha [81].

As principais características que estão relacionadas ao processo de cura da borracha são determinadas pela análise reométrica, onde são determinados: tempo necessário para iniciar o fenômeno da reticulação, industrialmente chamado de *scorch time* (ts_1), taxa de formação dos retículos após o seu início, extensão da reticulação ao término do processo, o torque mínimo (M_L), o torque máximo (M_H) e o tempo ótimo de vulcanização (t_{90}), que é o tempo em que noventa por cento do torque máximo já foi atingido, onde é assegurado ao processo a não reversão do retículo formado [82,83].

2.8. Sais quaternários de amônio

Os nanocompósitos poliméricos tem sido foco de pesquisas na área da nanotecnologia, dando destaque a utilização de argilas organofílicas como substituintes às cargas convencionais como talco e fibra de vidro. A adição de níveis mínimos (<10%) de argilas organofílicas melhora as propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e estabilidade dimensional dos nanocompósitos [130].

Para que seja possível a obtenção dessas argilas organofílicas, que são híbridos orgânico-inorgânico, é necessário que ocorra a modificação superficial dessas cargas, tornando-as compatíveis quimicamente com a matriz polimérica. A modificação da

natureza hidrofílica para hidrofóbica ou organofílica, proporciona diversas possibilidades de aplicações para as argilas, entre elas a substituição de cargas convencionais como talco ou fibra de vidro, a utilização como materiais adsorventes para remoção de contaminantes hidrofóbicos e agentes de controle reológico no espessamento de tintas e adesivos [84,130].

Em geral, a modificação da argila ocorre através de reações de troca catiônica com sais quaternários de amônio. Os cátions orgânicos do sal substituem os cátions de sódio e cálcio, passando-a de hidrofílica para organofílica [84,130].

Os sais quaternários de amônio retratam o estado final na alquilação do nitrogênio de aminas, onde quatro grupos orgânicos se encontram ligados através de ligações covalentes ao átomo de nitrogênio, onde a carga positiva deste átomo é neutralizada por um ânion, geralmente um halogênio. A Figura 7 ilustra a fórmula estrutural do sal quaternário de amônio, onde R é o radical orgânico e o X é o halogênio [130].

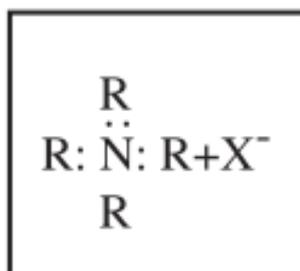


Figura 7- Fórmula estrutural do sal quaternário de amônio.

Os sais quaternários de amônio podem ser obtidos a partir de aminas de cadeia longa, as quais são produzidas de forma industrial a partir de ácidos graxos que são misturas de ácidos com cadeias alquílicas de diferentes comprimentos. Os ácidos graxos podem ser extraídos de óleos e gorduras naturais como *tallow* (sebo), coco e dendê.

Um dos sais mais utilizados na modificação de argilas é o haleto de dialquil dimetil amônio, de nome comercial Dodigen 1611, fabricado pela Clariant. A representação da estrutura molecular e da fórmula química estão indicados na Figura 8 [130].

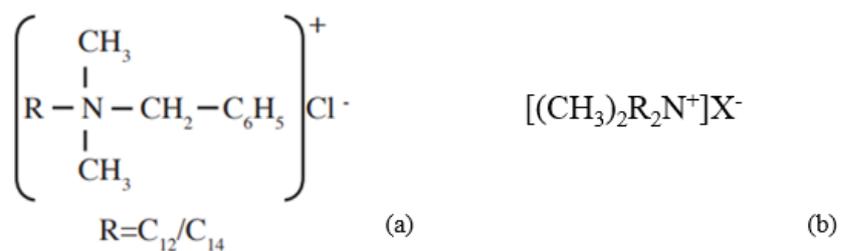


Figura 8- Haleto de dialquil dimetil amônio. (a) Fórmula molecular; (b) Fórmula química [119].

Além dos sais quaternários de amônio, outros compostos orgânicos também são utilizados para modificar a estrutura hidrofílica, como os surfactantes não-iônicos, 2-aminopirimidina, sais derivados de imidazole, álcoois, aldeídos, anidrido maleico, silanos e também os sais de anilina [130].

3. Materiais e Métodos

3.1. Borracha natural

A borracha natural (BN) utilizada neste trabalho foi o crepe claro brasileiro, apropriada para incorporações de materiais em misturador aberto, além de apresentar qualidade superior às outras borrachas disponíveis no mercado.

O fardo de borracha natural foi fornecido pela empresa DLP Indústria e Comércio de Borrachas e Artefatos Ltda-ME.

A Tabela 2 exibe as propriedades de especificação da borracha utilizada.

Tabela 2- Propriedades de especificação da borracha natural utilizada.

Lote	P0	PRI	Viscosidade Mooney	Materiais voláteis, %	Sujidade, %	Cinzas, %
01.069/18	51	76	84,50	0,13	0,02	0,13

3.2. Resíduo *Grits*

O resíduo *Grits* foi coletado em uma indústria de celulose no Mato Grosso do Sul e para ser utilizado, o resíduo foi seco em estufa à 100°C por 24 horas. Logo após, o resíduo foi moído através da prensagem dos grãos de *Grits* em uma Prensa Mastermac-Modelo Vulcan 400/20-1, com pressão máxima de 210 kgf/cm². Em seguida o resíduo moído foi classificado em peneiras de 32, 170, 325 e 400 mesh. A Figura 9 mostra o processamento do resíduo desde a coleta até o preparo para os tratamentos.



Figura 9- Processamento do resíduo *Grits*.

3.3. Agentes de ativação, vulcanização e cargas

Os reagentes utilizados na ativação e na vulcanização da borracha natural e dos compósitos foram obtidos comercialmente e utilizados como comprados com pureza P.A. O óxido de zinco (ZnO) foi fornecido pela Labsynth Produtos para Laboratórios. O ácido eteárico ($C_{18}H_{36}O_2$), o plastificante trietanolamina ($C_6H_{15}NO_3$) e o agente de vulcanização enxofre (S) puro foram fornecidos pela empresa Jand Indústria Química e Comércio de Produtos Químicos Ltda. O óleo parafínico foi suprido pela empresa Fragon Produtos para Indústria de Borracha. Os aceleradores dissulfeto de 2,2-dibenzotiazila (MBTS) e sulfeto de tetra metil tiuram (TMTM) foram fornecidos Shandong Shanxian Chemical Co. Ltd.

As cargas carbonato de cálcio e óxido de cálcio, ambas P.A, foram obtidas através da empresa Labsynth.

3.4. Tratamentos do resíduo *Grits* e testes de formulação

Com o objetivo de melhorar a adesão do resíduo na matriz polimérica e aperfeiçoar a formulação, foram testados alguns tipos de tratamento do resíduo e testes na formulação, conforme mostra a Tabela 3. A eficácia dos tratamentos foi avaliada em função do reforço mecânico dos compósitos, visando aplicação na fabricação de solados.

A formulação foi testada com variação no teor de enxofre. Já o resíduo foi tratado com Silano, Lauril sulfato de sódio e Dodigen 1611 e também foi verificada a influência da granulometria e do pH do resíduo.

Tabela 3- *Formulação e condições utilizada nos tratamentos do resíduo Grits e otimização da formulação.*

Reagentes	Teste 1		Teste 2			Teste 3		Teste 4		Teste 5		
	Teor de Enxofre		Lauril e Dodigen			Granulometria		pH		Silano		
	1	2	1	2	3	1	2	1	2	1	2	3
Ácido esteárico, phr	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Óxido de zinco, phr	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
TEA, phr	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Enxofre, phr	1,00	1,75	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
MBTS, phr	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17
TMTM, phr	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46
Óleo parafínico, phr	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50
Correção pH	Não	Não	Não	Não	Não	Não	Não	Não	Sim	Sim	Sim	Sim
Resíduo <i>Grits</i> , phr	10	10	10	10	10	10	10	30	30	30	30	30
Granulometria <i>Grits</i> , mesh	400	400	400	400	400	325	400	325	325	325	325	325
Silano, %	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	4,00
Lauril sulfato de sódio, %	-	-	-	3,00	-	-	-	-	-	-	-	-
Dodigen 1611, %	-	-	-	-	6,00	-	-	-	-	-	-	-

3.4.1. Teste 1: Quantidade de enxofre na formulação

No teste 1 foi avaliado a quantidade de enxofre na formulação, utilizando-se duas condições, com 1,00 e 1,75 phr (*per hundred rubber*). Foi feito um composto de borracha natural (BN) para cada quantidade de enxofre e um composto com 10 phr de *Grits* com 400 mesh sem correção de pH.

3.4.2. Teste 2: Comparação do resíduo *Grits* com 400 mesh sem correção do pH com o resíduo tratado com Dodigen e Lauril.

Neste teste foram comparadas três condições. Na primeira condição foi utilizado 10 phr de *Grits* com 400 mesh sem correção do pH para fabricação do compósito.

Na segunda condição o resíduo *Grits* com 400 mesh e sem correção do pH foi diluído em uma solução de Lauril sulfato de sódio com 3% de concentração e mantida em agitação por 1 hora. A suspensão foi filtrada e o resíduo tratado retido, o qual foi seco em estufa á 100°C por 2 horas. Foi utilizado 10 phr do resíduo seco tratado com Lauril sulfato de sódio para a fabricação do compósito [85].

Na terceira condição, o resíduo de 400 mesh sem correção do pH foi diluído em uma solução com 6% de Dodigen 1611, fabricado pela Clariant, que é um sal quaternário de amônio, seguindo o procedimento modificado de Barbosa *et.al* [86]. Essa suspensão foi mantida sob agitação durante 24 horas e em seguida a solução foi filtrada novamente em papel de filtro qualitativo, com funil de Buchner e kitassato, acoplado a uma bomba de vácuo. O resíduo retido na filtração foi seco em estufa à 100°C por 2 horas. Foi utilizado 10 phr do resíduo seco tratado com Dodigen para a preparação do compósito.

3.4.3. Teste 3: Granulometria do resíduo *Grits* (400 mesh x 325 mesh)

No teste 3 foi testado a influência da granulometria do resíduo sobre os compósitos com 10 phr de *Grits* em duas condições, sendo com 325 mesh e 400 mesh sem correção do pH.

3.4.4. Teste 4: Correção do pH do resíduo *Grits*

No teste 4 foi verificada a influência do pH do resíduo sobre os compósitos com 30 phr de *Grits* com 325 mesh. Duas condições foram testadas, sendo uma com 30 phr do resíduo com 325 mesh sem correção do pH e outra com correção do pH.

Para o ajuste do pH o resíduo foi diluído em água destilada e seu pH neutralizado com ácido acético 50% v/v seguindo o procedimento modificado de Seki (2009) [87]. Foi utilizado um pHmetro marca Hanna para o controle da neutralização do pH. A mistura foi filtrada em papel de filtro qualitativo, com funil de Buchner e kitassato, acoplado a uma bomba de vácuo. O resíduo restante foi utilizado para adição no compósito e para outros tratamentos.

3.3.5. Teste 5: Tratamento do resíduo *Grits* com Silano

No teste 5 foi verificado a ação do Silano no tratamento do resíduo em 3 condições. Na primeira condição, foi preparado um compósito com 30 phr de *Grits* com 325 mesh com pH neutralizado, sem adição de Silano.

Na segunda condição, parte do resíduo de 325 mesh com pH neutralizado foi utilizado e tratado com Silano de acordo com o procedimento descrito por Seki (2009) [87]. O Silano (Viniltrimetoxisilano), de nome comercial JH-V171, da empresa Aodran do Brasil, foi dissolvido em uma solução de álcool (96%) com base em 1% do peso do resíduo utilizado. A quantidade referente a 30 phr do resíduo foi adicionado à essa solução e mantida em agitação por uma hora. Em seguida, o resíduo foi filtrado em papel de filtro qualitativo, lavado e colocado para secar em estufa à 100 °C por duas horas para completar a condensação dos grupos silanol na superfície do resíduo e remoção de água e álcool. O resíduo seco tratado com Silano foi incorporado à borracha natural juntamente com os agentes de vulcanização [87].

Na terceira condição, o compósito foi preparado com 4% m/m de Silano adicionado no rolo misturador, diretamente em 30 phr do resíduo com 325 mesh com pH neutralizado, ainda na fase de ativação da borracha. Em seguida, essa massa foi colocada na estufa à 80°C por 12 horas e finalmente deixada em temperatura ambiente durante 24 horas, para posterior processo de vulcanização [88].

3.5. Preparação dos compósitos com *Grits*, carbonato de cálcio e óxido de cálcio.

A quantidade dos reagentes e materiais para a preparação dos compósitos foi definida em phr, que corresponde a massa de uma parte de reagente em cem partes de borracha. A quantidade definida na formulação dos compósitos está indicada na Tabela 4, onde os compósitos estão identificados como BN/C_{phr}, onde BN é a borracha natural e C_{phr} é a quantidade em phr da carga utilizada, sendo as cargas *Grits* não tratado, *Grits* tratado, carbonato de cálcio e óxido de cálcio.

Tabela 4- Formulação dos compósitos.

Compósitos BN/Carga				
Materiais e Reagentes	BN	BN/10	BN/20	BN/30
Borracha Natural, phr	100,00	100,00	100,00	100,00
Óxido de Zinco (ativador), phr	5,00	5,00	5,00	5,00
Ácido Esteárico (ativador), phr	2,00	2,00	2,00	2,00
Trietanolamina – TEA (controle de pH e antioxidante), phr	2,00	2,00	2,00	2,00
Enxofre (agente de vulcanização), phr	1,00	1,00	1,00	1,00
TMTM (acelerador), phr	0,46	0,46	0,46	0,46
MBTS (acelerador), phr	0,17	0,17	0,17	0,17
Óleo parafínico (plastificante), phr	3,50	3,50	3,50	3,50
Resíduo <i>Grits</i> não tratado (carga), phr	0,00	10,00	20,00	30,00
Resíduo <i>Grits</i> tratado (carga), phr	0,00	10,00	20,00	30,00
Carbonato de Cálcio (carga), phr	0,00	10,00	20,00	30,00
Óxido de Cálcio (carga), phr	0,00	10,00	20,00	30,00

Os parâmetros de mistura e processo de vulcanização foram definidos de acordo com a norma ASTM D 3182/07 [89].

Para preparação dos compósitos, primeiramente a borracha natural é plastificada em um misturador aberto de dois rolos, da marca Makintec-modelo 379 m, à temperatura de aproximadamente 65°C. Após a plastificação da borracha, são adicionados o ácido esteárico, o óxido de zinco e o TEA para a ativação da borracha. Após homogeneização completa a amostra permaneceu em descanso por 24 horas.

Após o período de ativação da borracha iniciou-se a adição dos aceleradores, da carga, do óleo e do enxofre. Após a completa homogeneização a amostra foi submetida à análise reométrica para determinação do tempo ideal de prensagem para a formação das ligações cruzadas.

3.6. Preparação dos compósitos com *Grits* e celulose para avaliação do tempo de degradação do compósito

Foi preparado um compósito de borracha natural com 20 phr de *Grits* e celulose de fibra curta de eucalipto, variando a concentração em 1, 3 e 5 phr de celulose. A celulose

foi adicionada para verificar sua influência na análise do tempo de degradação do compósito.

A celulose foi coletada na forma despastilhada em uma indústria de celulose de fibra curta de eucalipto, conforme ilustrado na Figura 10 (a). A celulose com teor seco de aproximadamente 30% foi submetida a um tratamento alcalino de acordo com o procedimento descrito por Seki [87], onde a celulose foi diluída em uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 5% e mantida em agitação por 2 horas. Em seguida, a solução fibrosa foi neutralizada com ácido acético 50% seguida de três lavagens com filtração a vácuo. Depois da filtração as fibras foram secas em temperatura ambiente por 48 horas.

Para melhor incorporação das fibras de celulose na borracha natural, as fibras secas foram misturadas com os reagentes de ativação da borracha natural, isto é, com óxido de zinco e ácido esteárico, como mostra a Figura 10 (b). Em seguida, adicionou-se a borracha natural plastificada no misturador aberto de dois rolos, de acordo com o procedimento descrito no item anterior.

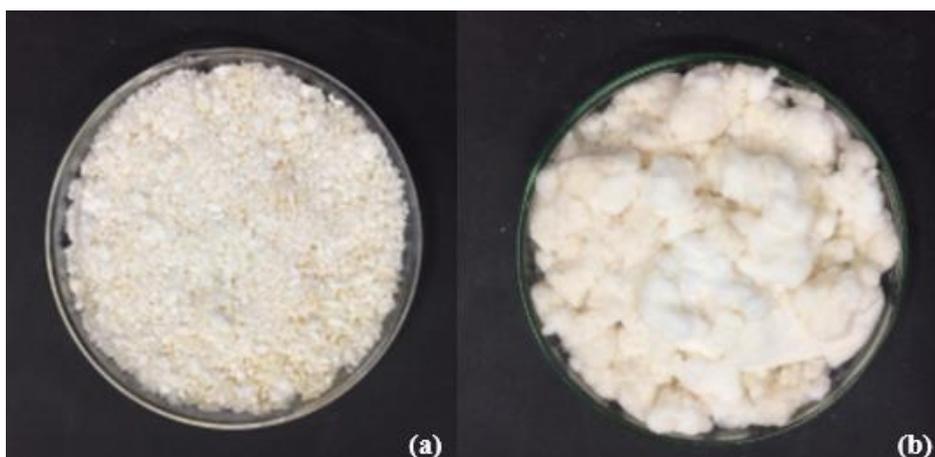


Figura 10- Celulose. (a) despastilhada; (b) celulose tratada alcalinamente e homogeneizada no liquidificador com os ativadores.

(Fonte: próprio autor)

4. Caracterização

Neste ítem será descrito as técnicas de caracterização dos compósitos preparados.

4.1. Reometria

Para determinação dos parâmetros ideais de reticulação foi realizada a análise de reometria de disco oscilatório. O equipamento é composto por um oscilador de discos paralelos e registra a resistência do material relativo ao torque exercido em função do tempo, conforme mostrada na Figura 11, indicando os períodos de indução, cura e pós-cura ou reversão, respectivamente. O torque registrado pelo equipamento é proporcional à densidade de ligações cruzadas geradas na borracha natural após processo de vulcanização.

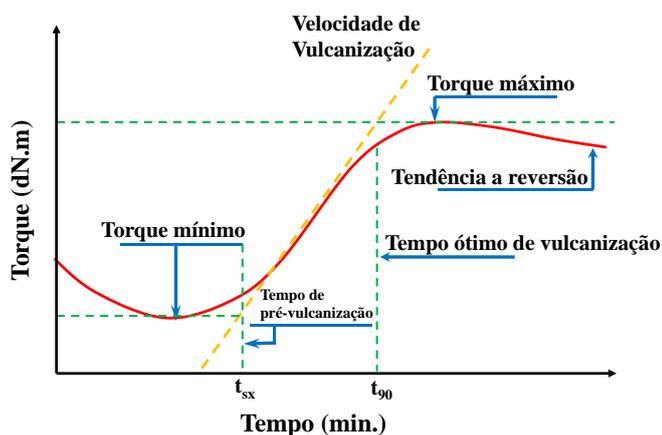


Figura 11- Análise da curva reométrica: velocidade de vulcanização, identificação do torque mínimo, torque máximo, tempo de reversão e ótimo de vulcanização [90].

O equipamento utilizado foi um reômetro da indústria TEAM (1300 W), 1° de oscilação do disco, isoterma de 150°C e rampa de aquecimento definida de acordo com a norma ASTM D 2084/01 [91].

Após definir os parâmetros ideais de vulcanização, tempo ótimo e temperatura, a amostra do compósito foi submetida ao processo de prensagem a quente, utilizando a Prensa Mastermac-Modelo Vulcan 400/20-1, com pressão máxima de 210 kgf/cm², com auxílio de um molde em aço 1010/1020 (150 x 150 x 2 mm) padronizado de acordo com a norma ASTM D3182/07 [89].

4.2. Dureza Shore A

A influência das cargas na dureza dos compósitos produzidos, comparados à borracha natural vulcanizada, foi avaliada utilizando um durômetro Kiltler graduado em escala Shore A de acordo com a norma ASTM D2240/10 [92]. A medição foi realizada em termos do nível de penetração na superfície da amostra, reduzindo a força aplicada em função da profundidade atingida. Os testes foram realizados em triplicata.

4.3. Densidade

O método empregado para a determinação da densidade das composições seguiu a norma ASTM D 297/15 [93], que considera a massa da amostra no ar e no líquido de densidade conhecida. Os testes foram feitos em triplicata. O cálculo da densidade foi obtido usando a equação abaixo:

$$\rho = \frac{\rho_L * m_A}{m_A - m_B}$$

Onde:

ρ = densidade da amostra (g/cm^3);

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

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

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

4.4. Resistência à abrasão

Esta técnica foi realizada com objetivo de avaliar e comparar o desempenho dos compósitos em diferentes proporções comparados à borracha natural vulcanizada. Os resultados permitem definir a viabilidade dos compósitos para aplicações como a fabricação de solados na indústria de calçados. Os testes de abrasão foram realizados de acordo com a norma ASTM D5963/10 [94], utilizando um Abrasímetro MaqTest, com frequência de rotação de 40 ciclos/minuto, diâmetro dos cilindros de 150 mm com distância nominal de 40 m. A força aplicada as amostras foi de 5,0 N e inclinação de 3° em relação ao eixo vertical.

O corpo de prova foi fixado numa pinça de diâmetro variável e sujeito a um movimento combinado de rotação do cilindro, translação sobre o cilindro e compressão sobre a lixa. Todos os testes foram realizados em triplicata. O cálculo do índice de resistência à abrasão foi obtido usando a equação abaixo:

$$I_R = \frac{m_1 d_t}{m_t d_1} \cdot 100$$

Onde:

IR: índice de resistência à abrasão, em porcentagem;

m_1 : massa da borracha padrão (mg);

m_t : massa da borracha teste (mg);

d_1 : densidade da borracha padrão (mg/cm³);

d_t : densidade da borracha teste (mg/cm³).

4.5. Ensaio mecânico (Tração x Deformação)

As propriedades mecânicas foram avaliadas pelo teste de tração (tensão x deformação), verificando a deformação e tensão de ruptura dos compósitos.

Foi utilizado um equipamento EMIC modelo DL2000, com razão de estiramento de 500 mm/min, célula de carga de 5 kN e transdutor de deformação embutido. As amostras foram preparadas conforme definido pela norma ASTM D412/13 [95], com gravatas tipo C. Os testes foram feitos em triplicata.

4.6. Microscopia eletrônica de varredura

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada a fim de avaliar a morfologia do resíduo *Grits* e a dispersão dos resíduos quando incorporados nos compósitos de borracha natural. O microscópio utilizado foi da marca Carls Zeiss-modelo LS15. As amostras foram recobertas com ouro, depositado pela técnica de *sputtering*, num equipamento Quorum-modelo Q150TE. A análise por espectroscopia de energia dispersiva-EDS, foi implementada com objetivo de identificar a composição elementar dos resíduos, como complemento a espectroscopia de absorção atômica e fluorescência de Raios X.

4.7. Espectroscopia de absorção atômica

A espectroscopia de absorção atômica foi utilizada para a determinação dos metais presentes no resíduo *Grits* como sódio, magnésio, manganês, cálcio, silício, ferro e potássio. As análises foram realizadas no laboratório Bioagri Ambiental, de acordo com

a metodologia EPA 6010 C, em um espectrofotômetro de absorção atômica da Perkin Elmer modelo AAnalyst 400.

4.8. Fluorescência de Raios X

A técnica de fluorescência de raios X fornece informações quantitativas ou qualitativas de elementos presentes em compostos a partir da sua excitação e análise do espectro de emissão de raios X, complementando as análises de espectroscopia de absorção atômica. As análises foram realizadas pela Dairix, no equipamento *Rigaku*, modelo Supermini 200, com potência de 200 W.

4.9. Densidade de ligações cruzadas por inchamento (Flory Rehner)

A densidade de ligações cruzadas dos compósitos foi determinada pela técnica de inchamento, onde as amostras foram pesadas com massa de aproximadamente $0,25 \pm 0,05$ g e imersas em tolueno p.a. por 5 dias. Em seguida, as amostras foram retiradas, secas para eliminar o excesso do solvente e pesadas. Então, as amostras foram colocadas na estufa a temperatura de 60°C por 24 horas e pesadas novamente. Estes valores foram anotados e utilizados, juntamente com os valores da massa da amostra seca, massa da amostra após inchamento e massa do solvente preso na amostra, para o cálculo do valor de V_B . Desta forma, a densidade de ligação cruzada foi calculada, utilizando a equação desenvolvida por Flory-Rehner [96,97]:

$$\frac{1}{(2M_c)} = \frac{-[\ln(1 - V_B) + V_B + \chi(V_B)^2]}{\rho_B \cdot V_0 \cdot \left(V_B^{\frac{1}{3}} - \frac{V_B}{2} \right)}$$

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.

4.10. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A técnica de calorimetria exploratória diferencial foi implementada com o objetivo de estudar o comportamento térmico destacando a degradação e energia associada aos processos termoquímicos, bem como avaliar qualitativamente a miscibilidade ou interação química do resíduo *Grits* nos compósitos através do deslocamento na temperatura de transição vítrea. Foi utilizado o equipamento Netzsch-modelo 204, painéis de alumínio, e atmosfera de N₂ com fluxo de 15 mL/min. A análise foi realizada no intervalo de -120°C a 500°C com razão de aquecimento de 10°C/min.

4.11. Análise termogravimétrica (TG)

Medidas da perda de massa devido à degradação de um material podem ser obtidas pela análise termogravimétrica. Esta técnica possibilitou o estudo da estabilidade térmica e degradação bem como a influência dos resíduos nas propriedades térmicas dos compósitos. Utilizou-se um porta amostra de alumina (Al₂O₃) e o equipamento Netzsch-modelo 209, atmosfera de N₂ com fluxo de 15 mL/min e razão de aquecimento de 10°C/min, partindo da temperatura ambiente até 900°C.

4.12. Espectroscopia FT-IR modo ATR

A espectroscopia de FT-IR foi utilizada com o objetivo de avaliar a composição orgânica do resíduo *Grits* bem como mudanças estruturais na borracha natural, devido à incorporação dos resíduos. Medidas de espectroscopia por FT-IR foram realizadas utilizando um espectrômetro da marca Bruker, modelo Vetor 22, com número de onda que percorre o intervalo de 500 - 4000 cm⁻¹, com 4 cm⁻¹ de resolução espectral e um detector DTGS de 32 de *scans*, operando no modo ATR (Refletância Total Atenuada) analisado sobre uma janela de seleneto de zinco (ZnSe).

4.13. Ensaio biológico

4.13.1. Biodegradação dos materiais em solo

O solo utilizado no trabalho foi proveniente de uma região rural do interior do município de Taquara/RS, coordenadas 29°36'07.3"S 50°40'12.1"W.

As análises do solo como fracionamento físico, alumínio, matéria orgânica, pH, fósforo, potássio, cálcio, magnésio e nitrogênio total foram realizadas na Central analítica

da Universidade Feevale, que possui certificação da FEPAM, órgão estadual de meio ambiente. As análises seguiram os procedimentos de Tedesco (1995) e estão indicadas na Figura 12 [98].

Parâmetro	Resultado	LD	Unidade	Metodologia
Alumínio	0,22	0,1	cmol _c dm ⁻³	Titulometria
Carbono Orgânico Total	1,42	0,01	%	SM 5310B
CTC Efetiva	12,2	-	cmol _c dm ⁻³	Soma de Cátions Trocáveis
Manganês	72,58	0,0088	mg dm ⁻³	Espectrofotometria de absorção atômica (EAA)
Nitrogênio Total	0,1	0,1	%	Titulometria
pH	5,98	-	-	Potenciometria
Potássio	83,0	0,1	mg dm ⁻³	Fotometria
Resultado C/N	10/1	-	-	-
Sódio	39,0	0,1	mg dm ⁻³	Fotometria
Areia	303,35	-	g kg ⁻¹	Fracionamento Físico
Argila	337,98	-	g kg ⁻¹	Fracionamento Físico
Silte	358,67	-	g kg ⁻¹	Fracionamento Físico
Cálcio	8,03	0,0005	cmol _c dm ⁻³	Fotometria
Magnésio	3,307	0,0003	cmol _c dm ⁻³	Espectrofotometria de absorção atômica (EAA)

Figura 12- Análises de caracterização do solo utilizado no teste de degradação.

A celulose utilizada como padrão foi cedida pela empresa Celulose Riograndense –RS/Brasil. Os corpos de prova, com dimensão de 2 cm², foram pesados em balança analítica em triplicata e enterradas em recipientes contendo o solo, previamente caracterizado, sendo mantido em local isolado de luz e a temperatura de 22°C, sendo umedecido frequentemente.

A coluna de solo foi montada com garrafas pet transparentes, possuindo a primeira camada de brita, uma camada de solo, as amostras e outra camada de solo, nesta ordem. Foram feitos furos na tampa para possibilitar o escoamento da água, assim como, o uso de uma gaze para filtro.

As medições de massa das amostras foram realizadas mensalmente até completarem 180 dias de degradação. Para tanto, as amostras foram retiradas, lavadas com água deionizada, deixadas em repouso em dessecador e pesadas. A partir do 4º mês as amostras de celulose não foram mais lavadas devido a fragilidade apresentada, estas foram limpas com o auxílio de pinça.

Os materiais foram caracterizados antes e após degradação por espectroscopia no infravermelho (IV), estereomicroscopia (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), além da perda de massa e espessura.

As análises morfológicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas em equipamento JEOL, Modelo JSM-6510LV, com imagem formada com

elétrons secundários, sendo as amostras previamente recobertas por ouro para observação no microscópio. O equipamento está localizado no Laboratório de Estudos Avançados em Materiais na Universidade Feevale.

Para a análise da superfície, foi utilizando um Estereomicroscópio óptico, da marca Zeiss, modelo Stemi 508, que por ser binocular, possibilita uma visão em três dimensões das superfícies.

A espessura foi medida em três pontos diferentes, utilizando micrômetro digital, modelo CD-6^oPSX da marca Mitutoyo® e de precisão de 0,001mm.

Foi elaborado um sistema de degradação de materiais, que tem como principal elemento as garrafas PET que são descartadas na universidade, a Figura 13 mostra como é este sistema. O fundo é côncavo para evitar o acúmulo de chorume, caso exista, fazendo com que ele escorra do solo por gravidade e fique armazenado no recipiente inferior.



Figura 13- Foto do sistema de degradação em solo em ambiente fechado.
(Fonte: próprio autor)

4.13.2. Ensaios de toxicidade aguda e crônica em *Eisenia fétida*

Os ensaios de toxicidade aguda e crônica foram realizados com as amostras sólidas picadas incorporadas em solo artificial feito com 70% areia, 20% caulim e 10% turfa de musgo *Sphagnum*. Os indivíduos que foram utilizados nos ensaios de toxicidade foram obtidos a partir da matriz de cultivo. A Figura 14 exhibe minhocas da espécie *Eisenia fétida* adultas com clitelo que foram selecionadas, previamente preparadas e distribuídas aleatoriamente em cada grupo, sendo expostas dez minhocas. Os bioensaios foram feitos em triplicata incluindo um grupo controle.



Figura 14- Foto das minhocas utilizadas nos bioensaios.
(Fonte: próprio autor)

Os ensaios são adaptados de acordo com o protocolo (OECD/207,1984) e a toxicidade é avaliada pelo número de indivíduos sobreviventes. O material testado é considerado tóxico quando a mortalidade dos indivíduos expostos é igual ou maior que 50%. Para o teste ter validade no grupo controle não pode haver mortalidade maior que 10%.

Anteriormente ao teste, os indivíduos são lavados, tendo seu conteúdo estomacal esvaziado e seu peso aferido. As amostras foram mantidas em ambiente controlado com temperatura média de 20°C e fotoperíodo 16 horas de luz e 8 horas de escuro. O grupo controle utilizou o solo artificial, com adição de água deionizada para alcançar a umidade de 40 a 60% e pH 6,5. Os grupos expostos aos materiais incorporados ao solo, estes foram feitos com 10 g de material testado em 150 g de solo artificial, armazenado em potes, conforme Figura 15.



Figura 15- Ensaios de toxicidade aguda e crônica.
(Fonte: próprio autor)

4.13.2.1. Toxicidade aguda

A avaliação de toxicidade aguda considera um tempo de exposição de 7 e 14 dias. Após o 7º dia de exposição, os organismos mortos foram retirados e os sobreviventes pesados e mantidos até o 14º dia, quando, então, foram novamente pesados e separados para que o percentual de mortalidade obtido seja comparado com o controle.

4.13.2.2. Toxicidade crônica

Para o teste de toxicidade crônica (teste de reprodução) os organismos sobreviventes devem permanecer nos recipientes até o 28º sendo retirados e novamente pesados (OECD/222, 2004). Os casulos resultantes devem ser mantidos nas amostras até o 60º dia. Após esse período, os jovens são contados e comparados ao controle. Ainda em análise.

5. Resultados e Discussão

Neste item serão apresentados os resultados dos testes realizados na borracha natural e nos compósitos com *Grits*, carbonato de cálcio e óxido de cálcio.

5.1. Avaliação dos tratamentos do resíduo *Grits* através do ensaio mecânico de tensão na ruptura.

A avaliação da eficácia dos tratamentos do resíduo *Grits* e do teste da formulação foi verificada através dos resultados de tensão dos compósitos.

A Tabela 5 mostra os resultados do teste 1, onde a quantidade de enxofre na formulação foi avaliada. Na formulação com 1 phr de enxofre a tensão da borracha natural foi de 10,39 MPa e do compósito com 10 phr de *Grits* foi de 11,12 MPa, indicando reforço da matriz polimérica.

Tabela 5- Tensão na ruptura da borracha natural e compósitos com *Grits* do teste 1 com variação da formulação.

Teste	1,00 phr enxofre		1,75 phr enxofre	
	BN	BN/G ₁₀	BN	BN/G ₁₀
Tensão, Mpa	10,39 ± 0,59	11,12 ± 0,57	13,72 ± 0,54	11,76 ± 0,57

Já na formulação com 1,75 phr de enxofre a borracha natural apresentou tensão de 13,72 MPa e o compósito com 10 phr de *Grits* 11,76 MPa, indicando que a maior quantidade de enxofre não resultou no aumento da tensão após a adição do resíduo. Dessa forma, considerou-se a formulação com 1 phr de enxofre para os testes de comparação dos compósitos com *Grits*, carbonato de cálcio e óxido de cálcio.

A Tabela 6 mostra os resultados de tensão na ruptura dos compósitos do teste 2, onde o resíduo com 400 mesh sem correção do pH foi tratado com Dodigen 1611 e Lauril sulfato de sódio. A adição de 10 phr do resíduo sem tratamento levou a um leve aumento na tensão do compósito, com 11,12 MPa, comparada à borracha natural com 10,39 MPa. O tratamento com lauril sulfato de sódio não altera significativamente a tensão do compósito (10,55 MPa), quando comparada à borracha natural.

Já o tratamento com Dodigen mostrou influência maior no aumento da tensão do compósito, com resultado de 11,56 MPa, indicando que o tratamento colaborou para a melhor dispersão do resíduo na matriz polimérica, diminuindo a tensão superficial do resíduo e melhorando a compatibilidade com a matriz polimérica [86]. A falta de

compatibilidade entre as interações de cargas minerais e polímeros estão relacionadas ao fato de que cargas minerais apresentam superfícies polares e os polímeros, de forma geral, superfícies apolares. Essa incompatibilização leva à uma dispersão ineficaz da carga na matriz polimérica. Para que as diferenças de polaridade sejam compatibilizadas, tratamentos de superfície da carga mineral são realizados com produtos químicos como silanos, sais quaternários e ácidos graxos, melhorando a dispersão da carga na matriz polimérica [99,100,101].

Tabela 6- Tensão na ruptura da borracha natural e compósitos com *Grits* do teste 2, com tratamento do resíduo com Dodigen 1611 e lauril sulfato de sódio.

Teste	BN	BN/G ₁₀ – 400 mesh		
		Sem tratamento	Lauril sulfato de sódio	Dodigen 1611
Tensão, Mpa	10,39 ± 0,59	11,12 ± 0,57	10,55 ± 0,47	11,56 ± 0,67

A Tabela 7 mostra os resultados de tensão dos compósitos do teste 3, onde foi avaliado a influência da granulometria do resíduo. A borracha natural apresenta tensão de 10,39 MPa e os compósitos com 10 phr de *Grits* com 325 mesh e 400 mesh mostram tensão de 10,95 e 11,12 MPa, respectivamente, mostrando que não há diferença significativa entre as diferentes granulometrias.

A granulometria é um importante parâmetro a ser considerado, sendo que à medida que esta se torna mais fina, a área de superfície específica da carga mineral aumenta exponencialmente. A área de superfície específica está relacionada à área exposta das partículas que, uma vez devidamente dispersas, interage com o polímero. Dessa forma, quanto menor o tamanho das partículas, maior é a área de superfície específica e de interação entre a carga mineral e a matriz polimérica [102].

A classificação do resíduo com 400 mesh apresentou baixo rendimento, com quantidade insuficiente para a continuação dos testes. Como não houve diferença significativa entre os resultados de tensão dos compósitos com 325 e 400 mesh optou-se por utilizar o resíduo com 325 mesh para a continuação dos testes de comparação dos compósitos com *Grits*, carbonato de cálcio e óxido de cálcio.

Tabela 7- Tensão na ruptura da borracha natural e compósitos com Grits do teste 3 com variação da granulometria do resíduo.

Teste	BN	BN/G ₁₀	
		325 mesh	400 mesh
Tensão, Mpa	10,39 ± 0,59	10,95 ± 0,35	11,12 ± 0,57

A Tabela 8 indica os resultados de tensão na ruptura dos compósitos do teste 4, onde foi avaliada a influência do pH. A correção do pH do compósito com 325 mesh de Grits mostra um leve aumento (12,95 MPa) em relação ao compósito sem correção do pH (12,49 MPa).

Para os testes de comparação entre os compósitos com Grits, carbonato de cálcio e óxido de cálcio será utilizado o resíduo com pH corrigido.

Tabela 8- Tensão na ruptura da borracha natural e compósitos com Grits do teste 4 com correção do pH do resíduo.

Teste	BN	BN/G ₃₀ – 325 mesh	
		Sem correção pH	Com correção pH
Tensão, Mpa	10,39 ± 0,59	12,49 ± 0,47	12,95 ± 0,57

A Tabela 9 mostra os resultados de tensão na ruptura dos compósitos do teste 5, onde o resíduo foi tratado com Silano. Observa-se que a adição de 1% e 4% m/m de silano, com tensão na ruptura de 12,48 e 12,20 MPa, respectivamente, não altera significativamente a tensão do compósito quando comparada ao compósito sem silano, com tensão de 12,43 MPa. Este fato indica a maior influência da neutralização do pH do resíduo para aumento na tensão do compósito, quando comparado à borracha natural, com tensão de 10,39 MPa. Além disso, o desempenho de silanos na modificação de superfície de cargas minerais é altamente influenciada pelo pH. Na literatura é encontrada recomendações de acificação do meio dispersante para alcançar um melhor resultado na modificação superficial de cargas, geralmente com pH entre 3 e 4 [103,104].

Tabela 9- Tensão na ruptura da borracha natural e compósitos com Grits do teste 5 com adição de Silano.

Teste	BN	BN/G ₃₀ – 325 mesh		
		Sem Silano	1% Silano	4% m/m Silano
Tensão, Mpa	10,39 ± 0,59	12,43 ± 0,25	12,48 ± 0,49	12,20 ± 0,23

5.2. Avaliação do resíduo Grits

Em função dos resultados obtidos nos testes da formulação e tratamento do resíduo, a partir desta etapa da dissertação utilizaremos a formulação com 1 phr de enxofre e o resíduo tratado terá a condição de granulometria com 325 mesh, pH neutralizado e tratamento com Dodigen 1611. O resíduo sem tratamento se refere à granulometria de 325 mesh, porém sem correção do pH e sem tratamento com Dodigen.

5.2.1. Análise Morfológica

A Figura 16 mostra as micrografias do resíduo, onde é observado que o Grits consiste basicamente de partículas com superfície irregular e tamanhos variados, o que também pode ser verificado na curva de distribuição indicada na Figura 11. Não foi possível identificar alterações na morfologia do resíduo tratado com Dodigen 1611 quando comparado ao resíduo sem tratamento.

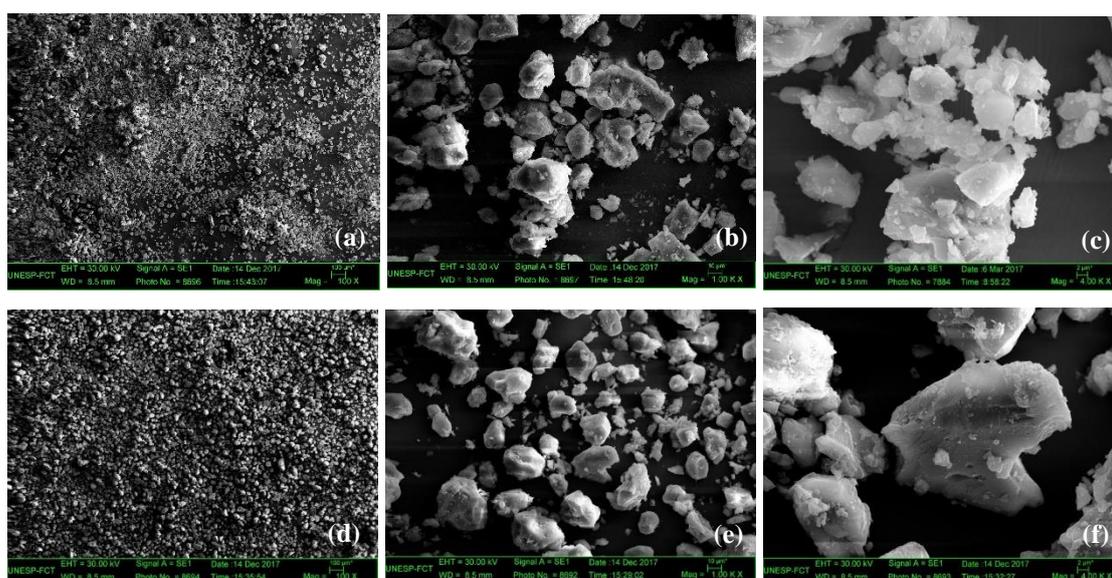


Figura 16- Micrografias do resíduo Grits com 325 mesh.
 (a), (b) e (c) Grits não tratado com ampliações de 100, 1000 e 4000 X, respectivamente.
 (d), (e) e (f) Grits tratado com ampliações de 100, 1000 e 4000 X, respectivamente.

A Figura 17 mostra a distribuição das partículas de *Grits* com 325 mesh. Foi aplicada a distribuição de Cauchy-Lorentz a fim de observar o pico da curva, o qual indica a frequência de distribuição correspondente. Nota-se que o resíduo *Grits* apresenta uma distribuição de tamanho de partículas entre 4 μm e 28 μm . O diâmetro médio das partículas com maior frequência foi entre 6-14 μm e 16-20 μm .

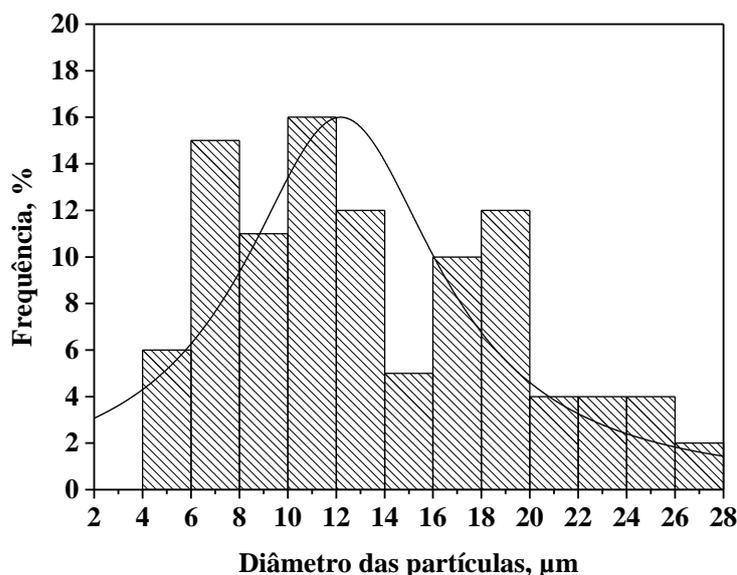
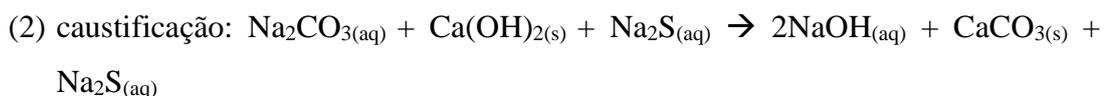
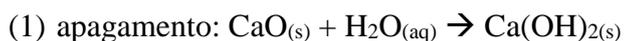


Figura 17- Distribuição das partículas de *Grits* com 325 mesh.

5.2.2. Espectroscopia de absorção atômica

A Tabela 10 mostra o teor de metais no resíduo *Grits* determinados através da espectroscopia de absorção atômica, onde é observado que o resíduo contém em maior quantidade cálcio (38,20%). O maior teor de cálcio encontrado é característico do processo *Kraft*, uma vez que o *Grits* é gerado na etapa de apagamento da cal. Nesta etapa o licor verde clarificado ($\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3$) reage com a cal para formação ($\text{NaOH} + \text{CaCO}_3$), conforme reações 1 e 2, que ocorrem simultaneamente [105].



Sódio e magnésio apresentam valores de 2,74% e 1,33%, respectivamente. Em menor quantidade, verifica-se a presença de fósforo (0,27%), silício (0,18%), potássio (0,27%), ferro (0,04%) e manganês (0,017%). Com quantidades abaixo de 0,0003% foi

encontrado também níquel, cobre e cromo. O sódio é proveniente da etapa de caustificação. Já o silício, magnésio e ferro tem procedência nos refratários dos fornos de cal, corrosão dos digestores e do smelt da caldeira de recuperação [105].

A presença de metais no resíduo também é devido principalmente aos produtos químicos adicionados ao processo de obtenção da celulose e também em função do processo de corrosão de tubulações e equipamentos utilizados neste processo [106].

Tabela 10- Teor de metais no resíduo Grits determinados por espectroscopia de absorção atômica.

Teor de metais, %wt										
Na	Mg	Si	P	K	Ca	Mn	Fe	Cu	Cr	Ni
2,74	1,33	0,18	0,27	0,15	38,20	0,017	0,04	0,00039	0,00049	0,00053

A Tabela 11 mostra o teor de metais no *Grits* reportados por alguns autores que estudaram o resíduo [16,19,33,107,108]. Nota-se uma considerável variação no teor de metais comparando os autores e também quando comparamos com os resultados obtidos nesse estudo. Essa variação na composição do resíduo está relacionada com a fonte do resíduo, ao uso de diferentes matérias primas e processamento [107]. No entanto, observa-se que o teor de metais encontrado no *Grits* utilizado nesse estudo estão próximos ou dentro da variação apresentada por outros autores.

Tabela 11- Teor de metais no *Grits* reportados por estudos acerca do resíduo.

Teor de metais , %wt						
Metais	<i>Grits</i>	<i>Cabral et. al</i> [33]	<i>Martins et. al</i> [107]	<i>Ribeiro</i> [16]	<i>Modolo et. al</i> [19]	<i>Machado, Pereira e Pires</i> [108]
Ca	38,20%	41,75 %	34,62 %	31,50 %	38,00 %	20,00%
Mg	1,33%	0,36 %	0,92 %	0,75 %	0,20 %	-
Na	2,74%	1,04 %	6,44 %	3,17 %	16,1 %	-
K	0,15%	0,08 %	0,43 %	0,27 %	0,09 %	-
Fe	0,04%	0,22 %	1,03 %	0,07 %	0,27 %	0,043%
Mn	0,017%	0,015 %	0,36 %	-	0,01 %	-
Zn	-	0,00150 %	-	-	0,00140 %	0,005%
Cu	0,00039%	0,00046 %	-	-	0,00064 %	-
Pb	-	0,00340 %	-	-	0,00355 %	-
Cd	-	0,00047 %	-	-	0,00048 %	-
Si	0,18%	3,84 %	-	1,13%	0,20 %	36,90%

5.2.3. Fluorescência de Raios X

A Tabela 12 mostra a composição do resíduo *Grits* através da determinação por fluorescência de Raios X. A determinação por absorção atômica mostrou teor de cálcio de 38,20%, sendo que 95,60% deste cálcio está provavelmente na forma de óxido (CaO), concluindo que o resíduo é majoritariamente formado por óxido de cálcio. O teor mais elevado de óxido de cálcio no resíduo é uma característica do processo, uma vez que o *Grits* é removido após a etapa de caustificação, onde é adicionada cal para recuperação do licor branco [37].

Já os prováveis óxidos de silício, magnésio, ferro e enxofre são provenientes da corrosão dos digestores, dos refratários da caldeira de recuperação e sais de reposição [37]. Os compostos de enxofre também podem ser provenientes da combustão do licor preto [109].

Tabela 12- Composição do resíduo *Grits* determinada através de fluorescência de Raios X.

Composição do resíduo <i>Grits</i> , %wt										
Na ₂ O	MgO	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Cl	SrO
0,61	0,16	1,19	0,42	0,09	95,6	0,05	0,30	0,68	0,05	0,61

5.3. Avaliação dos compósitos de borracha natural com *Grits*, carbonato de cálcio e óxido de cálcio.

Neste item, avaliou-se a reometria e as propriedades físico-mecânicas dos compósitos de borracha natural com as cargas do resíduo *Grits*, comparadas às cargas comerciais, carbonato de cálcio e óxido de cálcio.

5.3.1. Reometria

Os resultados dos testes reométricos estão apresentados na Tabela 13. Foi observado que o torque mínimo (M_L) é elevado em função da adição do resíduo em comparação à borracha natural. Este fato está relacionado ao aumento da viscosidade da composição, afetada pela adição do resíduo [110].

Quando a quantidade de adição do resíduo *Grits* aumenta, os valores de torque máximo (M_H) também aumentam, enquanto os valores de *scorch time* (t_{s1}) e tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) diminuem quando comparados à borracha natural sem resíduo.

O aumento do torque máximo está associado ao aumento da rigidez da matriz elastomérica. Isto está associado à presença do resíduo de natureza inorgânica e ao

aumento do número de ligações cruzadas durante o processo de vulcanização, que aumenta com a quantidade do resíduo. O aumento do torque máximo é maior para os compósitos com *Grits* tratado, indicando que tratamento colaborou para a melhor dispersão do resíduo na matriz polimérica, onde o Dodigen diminui a tensão superficial do resíduo e melhora a compatibilidade com a matriz polimérica [99,100,101].

A variação entre o torque máximo e mínimo (ΔM) indica o grau de reforço devido à incorporação da carga, aumentando proporcionalmente à adição de *Grits*, sendo ainda maior quando o resíduo tratado é adicionado [62].

A diminuição do *scorch time* e do tempo ótimo de vulcanização mostra que o *Grits* contribui para a vulcanização da borracha natural, a qual inicia antes e é mais rápida quando comparada à borracha natural sem o resíduo. Esta redução é mais evidente para a adição de *Grits* sem tratamento, em função do pH alcalino. O caráter ácido do meio causa o retardamento da reação de vulcanização. Com a adição do *Grits* sem tratamento, observa-se que o caráter alcalino pode contribuir para acelerar a reação de vulcanização [53,110,111].

Tabela 13- Reometria dos compósitos com borracha natural e Grits, carbonato de cálcio e óxido de cálcio.

Grits não tratado					
Amostras	M_L (lb.in)	M_H (lb.in)	ΔM (lb.in)	t_{s1} (min)	t_{90} (min)
BN	0.80	11.60	10.80	1.62	2.85
BN/C₁₀	1.20	12.50	11.30	1.37	2.42
BN/C₂₀	1.20	13.80	12.60	1.22	2.32
BN/C₃₀	1.30	15.10	13.80	1.15	2.30
Grits tratado					
BN/C₁₀	0.90	13.10	12.20	1.47	2.62
BN/C₂₀	0.90	14.10	13.20	1.40	2.55
BN/C₃₀	0.90	15.30	14.40	1.37	2.50
Carbonato de cálcio (CaCO₃)					
BN/C₁₀	1.20	13.20	12.00	1.62	2.75
BN/C₂₀	1.25	17.30	16.20	1.50	2.66
BN/C₃₀	1.30	18.00	16.70	1.35	2.42
Óxido de cálcio (CaO)					
BN/C₁₀	1.30	13.60	12.30	1.10	3.00
BN/C₂₀	1.30	11.20	9.90	1.10	3.05
BN/C₃₀	1.40	9.80	8.40	1.05	2.70

A adição de carbonato de cálcio à borracha natural contribuiu para a diminuição do *scorch time* (t_{s1}) e do tempo ótimo de vulcanização (t_{90}), mostrando que o $CaCO_3$ reage facilmente com a borracha e tem baixa influência no processo de nucleação. Além disso, corroborou para o aumento dos torques mínimo e máximo [112].

O decréscimo do *scorch time* indica que o carbonato de cálcio age como suporte à ativação da reação de cura. Já a redução do tempo ótimo de vulcanização está relacionado ao fato das partículas de carbonato de cálcio terem natureza isotrópica com baixa efeito de nucleação, dessa forma, interagem fortemente com a borracha [125].

Por outro lado, os torques mínimo e máximo aumentaram. O aumento do torque mínimo pode estar associado ao grau de processabilidade da composição e quando comparado a borracha natural e os compósitos com $CaCO_3$ é observado que o incremento do torque mínimo é devido a maior viscosidade. O aumento do torque máximo já é um efeito esperado, o qual está relacionado com a adição da carga e ao aumento da rigidez da matriz elastomérica depois da vulcanização, em função da formação das ligações cruzadas [61,120,125].

Considerando os compósitos com óxido de cálcio, a adição da carga levou a um expressivo decréscimo do scorch time em comparação aos compósitos com Grits e CaCO_3 . Este comportamento é típico de vulcanizações com óxidos metálicos. Neste caso, o óxido de cálcio atua como um agente de vulcanização, assim como o enxofre. Além disso, estudos tem reportado que a maior basicidade do cálcio está de acordo com a maior taxa de vulcanização encontrada para compostos de borracha contendo cálcio [113,119].

O acréscimo do torque mínimo está associado ao aumento da viscosidade da composição em função da adição do óxido de cálcio.

Foi observado que acima de 10 phr de CaO o torque máximo é reduzido significativamente, e nesse caso, o compósito apresentou aparência degradada. Em vulcanizações a temperatura de 150 °C, Ibarra (2013) reporta que a maior concentração encontrada de óxido de cálcio é 10 phr, em função da maior solubilidade do óxido metálico nessa temperatura [119]. Além disso, estudos tem reportado que o torque aumenta em função da adição de CaO até 5 ou 6 phr. No entanto, a maiores concentrações de óxido de cálcio, o torque diminuiu consideravelmente. Na presença de CaO em excesso (8 a 10 phr), essas partículas que não reagiram tendem a se aglomerar e formar pontos vulneráveis de tensão nos compósitos, responsáveis pela redução suas propriedades [119]. Isto ajuda a explicar o aumento do t_{90} pela adição de CaO, sugerindo um atraso adicional no processo de cura, uma vez que o óxido de cálcio age como um agente de vulcanização [114].

5.3.2. Densidade

A Tabela 14 apresenta os valores de densidade da borracha natural dos compósitos com *Grits* tratado e não tratado, com carbonato de cálcio e óxido de cálcio.

Tabela 14- Densidade (g/cm^3) da borracha natural e dos compósitos com *Grits*, carbonato de cálcio e óxido de cálcio.

Amostras	<i>Grits</i> não tratado	<i>Grits</i> tratado	CaCO_3	CaO
BN	$0,953 \pm 0,002$	$0,953 \pm 0,0003$	$0,953 \pm 0,0003$	$0,953 \pm 0,0003$
BN/C ₁₀	$0,997 \pm 0,002$	$1,003 \pm 0,0008$	$1,006 \pm 0,0003$	$1,007 \pm 0,0077$
BN/C ₂₀	$1,043 \pm 0,001$	$1,053 \pm 0,0120$	$1,076 \pm 0,0010$	$1,031 \pm 0,0058$
BN/C ₃₀	$1,086 \pm 0,002$	$1,096 \pm 0,0005$	$1,119 \pm 0,0005$	$0,934 \pm 0,0055$

Observa-se que para todos os compósitos a densidade aumenta com o aumento da quantidade de carga adicionada ao compósito, atribuído a densidade da carga ser maior do que a da matriz polimérica. Com exceção do compósito com óxido de cálcio que para a composição com 30 phr a densidade diminui. Mas nesse caso, houve degradação da amostra com excesso de óxido de cálcio e consequente perda de volume. A Figura 18 mostra o gráfico de densidade dos compósitos *Grits*, CaCO_3 e CaO .

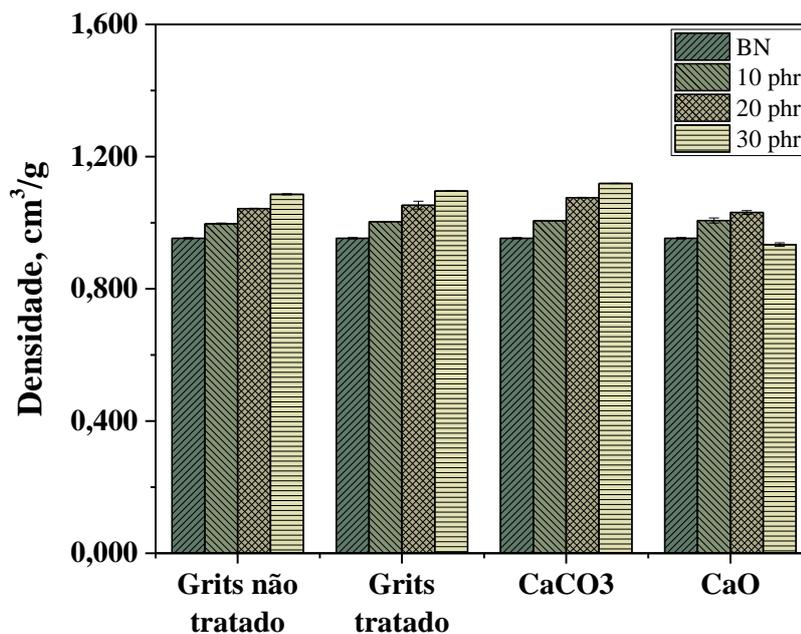


Figura 18- Gráfico de densidade dos compósitos com *Grits*, CaCO_3 e CaO .

5.3.3. Densidade de ligações cruzadas por inchamento (Flory Rehner)

A Figura 19 mostra os valores de densidade de ligações cruzadas para a borracha natural e para os compósitos com *Grits*. A densidade de ligações cruzadas, para a maioria das aplicações, deve ser suficiente para manter a integridade mecânica da borracha, de modo que ela suporte a carga a qual é submetida e apresente recuperação elástica após deformação. No entanto, esta densidade não deve ser muito alta de forma a imobilizar as cadeias poliméricas, pois geraria artefatos rígidos e quebradiços [115].

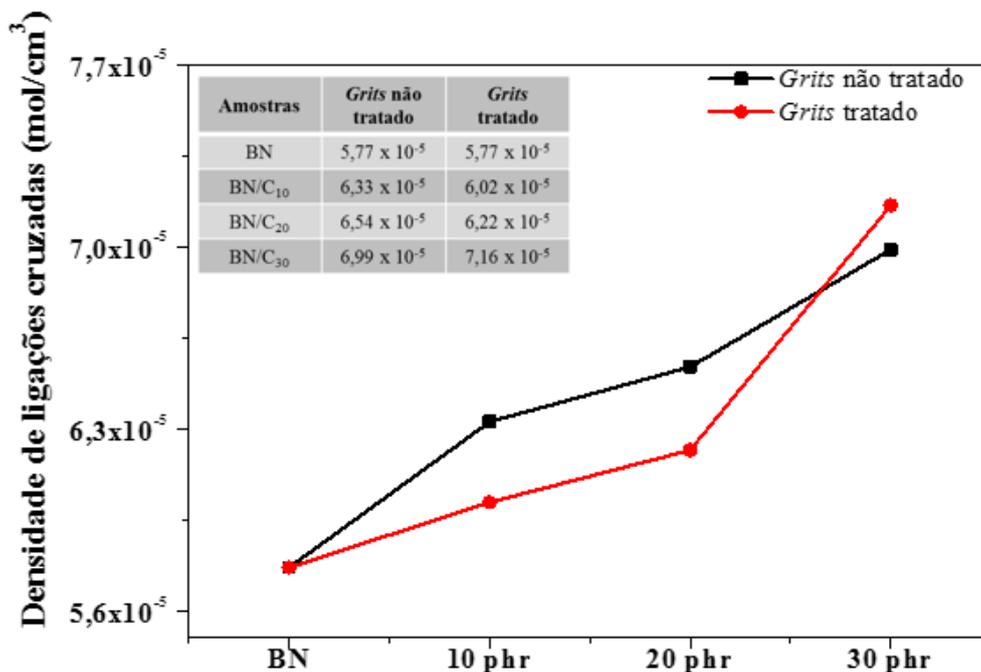


Figura 19- Gráfico da densidade de ligações cruzadas da borracha natural e dos compósitos com Grits tratado e sem tratamento.

Observa-se que à medida que a carga do resíduo aumenta a densidade de ligações cruzadas também aumenta. Essa redução no inchamento quando comparada à borracha natural evidencia a interação entre a borracha e as partículas do resíduo com e sem tratamento. O pH alcalino da carga sem tratamento favorece a velocidade de formação de ligações cruzadas e consequentemente a quantidade de ligações cruzadas [53,116].

Quando observamos os resultados de tensão na ruptura para os compósitos com *Grits* tratado, notamos que com 20 phr de resíduo a tensão é de 13,06 MPa, já para 30 phr a tensão decresce para 10,73 MPa, enquanto a densidade de ligações cruzadas continua subindo mesmo para 30 phr de resíduo, mas isso não reflete em melhorias nos resultados de tensão para essa composição. O mesmo comportamento ocorre para o resíduo sem tratamento [116].

5.3.4. Dureza Shore A

A Tabela 15 apresenta os resultados de dureza dos compósitos, onde é observado que os valores aumentam proporcionalmente à quantidade de *Grits* adicionada ao compósito. Esse comportamento está associado ao aumento da densidade de ligações

cruzadas formadas durante o processo de vulcanização e a natureza rígida do resíduo inorgânico [117,118].

Tabela 15- Dureza (Shore A) dos compósitos com *Grits*, CaCO_3 e CaO .

Amostras	Grits Não tratado	Grits Tratado	CaCO_3	CaO
BN	$32 \pm 0,00$	$32 \pm 0,00$	$32 \pm 0,00$	$32 \pm 0,00$
BN/C ₁₀	$35 \pm 0,94$	$37 \pm 0,94$	$36 \pm 0,00$	$37 \pm 0,94$
BN/C ₂₀	$38 \pm 0,00$	$39 \pm 0,94$	$40 \pm 0,00$	$39 \pm 0,94$
BN/C ₃₀	$40 \pm 0,00$	$40 \pm 0,00$	$45 \pm 1,00$	$32 \pm 0,00$

Os valores de dureza dos compósitos com *Grits* tratado são maiores do que os compósitos com *Grits* não tratado, o que implica que o tratamento com Dodigen 1611 corrobora para a dispersão do resíduo na matriz polimérica. Além disso, os compósitos com *Grits* mostraram valores similares aos compósitos com CaCO_3 e CaO , onde a dureza aumenta proporcionalmente ao aumento da quantidade de ambas as cargas. A Figura 20 exibe o gráfico de dureza dos compósitos com *Grits*, CaCO_3 e CaO .

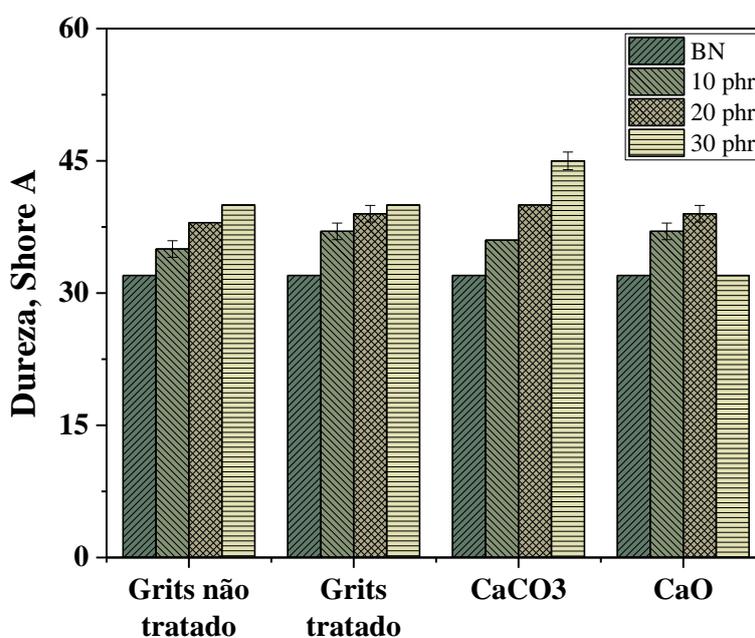


Figura 20- Gráfico de dureza dos compósitos com *Grits*, CaCO_3 e CaO .

Com 10 phr, o compósito com *Grits* tratado e o compósito com óxido de cálcio apresentam valores de dureza em 37 Shore A, maiores do que os compósitos com CaCO_3 com 36 Shore A e com *Grits* não tratado, 35 Shore A.

Para 20 phr, o compósito com carbonato de cálcio mostra a maior dureza, 40 Shore A. Os compósitos com *Grits* tratado e CaO apresentam dureza bastante próxima aos compósitos com carbonato de cálcio, com 39 Shore A. O menor valor de dureza quando utilizado 20 phr foi obtido para o compósito com *Grits* não tratado, com 38 Shore A.

Já para 30 phr, a maior dureza observada é aquela do compósito com carbonato de cálcio, 45 Shore A. Em seguida os compósitos com *Grits* tratado e não tratado, com dureza de 40 Shore A e com o menor valor o compósito com CaO , de 32 Shore A, exatamente igual a dureza da borracha natural. Nesse caso, observa-se que a matriz polimérica estava saturada e o compósito com aparência de degradado. Quando CaO em excesso é utilizado algumas partículas que não reagiram tendem a aglomerar e a constituir pontos vulneráveis de tensão no composto, responsáveis pela redução das propriedades mecânicas [119].

5.3.5. Perda por abrasão

De acordo com a Tabela 16 os compósitos com adição de *Grits* tratado e sem tratamento não mostraram diferenças significativas nos valores de perda por abrasão.

Tabela 16- Perda por abrasão (mm^3) dos compósitos com *Grits*, CaCO_3 e CaO .

Amostras	<i>Grits</i> não tratado	<i>Grits</i> tratado	CaCO_3	CaO
BN	85,99 ± 3,99	85,99 ± 3,99	85,99 ± 3,99	85,99 ± 3,99
BN/C ₁₀	76,76 ± 2,60	72,26 ± 2,50	59,32 ± 1,87	44,15 ± 0,35
BN/C ₂₀	141,75 ± 11,00	139,04 ± 9,07	78,25 ± 2,05	143,05 ± 2,70
BN/C ₃₀	256,17 ± 2,86	254,47 ± 1,69	154,94 ± 1,19	263,33 ± 3,44

A perda por abrasão diminui com a adição de *Grits* até 10 phr para todos os compósitos, isto é, aumentando a resistência à abrasão comparada à borracha natural. O compósito com 10 phr de *Grits* não tratado mostra uma perda por abrasão de 76,70 mm^3 e a composição com 10 phr de resíduo tratado apresenta valor de 72,26 mm^3 , enquanto a

borracha natural exibe valor de $85,99 \text{ mm}^3$. Esse comportamento é atribuído ao reforço mecânico e à boa dispersão das partículas das cargas adicionadas, as quais estão envolvidas pela matriz polimérica.

No entanto, o aumento da perda por abrasão a partir de 20 phr é devido à geração de agregados com fortes ligações entre as partículas do resíduo, onde regiões de tensão são criadas na superfície dos compósitos, diminuindo a resistência à abrasão [120,121]. A modificação da superfície do resíduo através do tratamento com Dodigen diminui a probabilidade de formação de agregados, mas não garante completa homogeneidade [122]. A composição com 20 phr de resíduo não tratado exibe valor de perda por abrasão de $141,75 \text{ mm}^3$, enquanto a composição com 20 phr de resíduo tratado mostra $139,04 \text{ mm}^3$.

A Figura 21 exibe o gráfico de perda por abrasão dos compósitos com *Grits*, CaCO_3 e CaO .

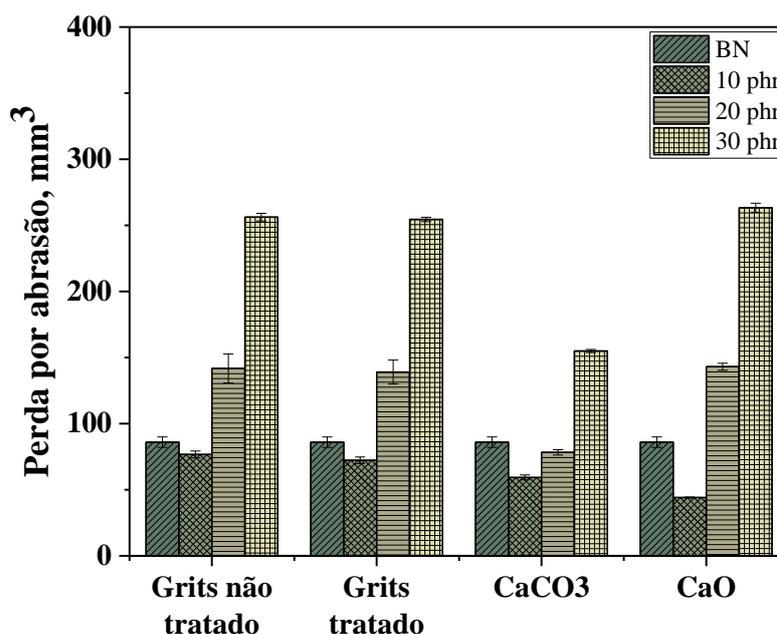


Figura 21- Gráfico de perda por abrasão dos compósitos com *Grits*, CaCO_3 e CaO .

Os maiores valores de perda por abrasão são verificados para as composições de 30 phr, sendo $256,17 \text{ mm}^3$ e $254,47 \text{ mm}^3$, para resíduo sem tratamento e com tratamento, respectivamente, mostrando forte influência da formação dos agregados entre as partículas do resíduo [121].

A perda por abrasão dos compósitos com *Grits* mostram a mesma tendência dos compósitos com CaO e CaCO_3 , onde a composição com 10 phr apresenta a menor perda

por abrasão para ambas as cargas, com 44,15 e 59,32 mm³, respectivamente. Os valores de resistência a abrasão tendem a decrescer quando o teor da carga é maior que 10 phr. Além disso, vulcanizados com dispersão adequada de carga é requerido para se alcançar melhores propriedades de desgaste [121].

A partir de 20 phr os compósitos começam a apresentar crescimento gradual com 143,05 mm³ para CaO e 78,25 mm³ para CaCO₃ sendo o carbonado de cálcio a melhor carga para ampliação da resistência a abrasão possibilitando a incorporação de até 20 phr sem ultrapassar os valores apresentados pela BN sem carga. Nota-se que o compósito contendo 10 phr de resíduo *Grits* é equivalente em propriedades ao compósito contendo 20 phr de carbonato de cálcio.

As composições com 30 phr de CaCO₃ e CaO exibem a menor perda por abrasão, com 154,94 mm³ e 263,33 mm³, respectivamente, em função da formação de aglomerados entre as partículas da carga.

5.3.6. Ensaio mecânico (Tensão vs. Deformação)

A Figura 22 mostra o gráfico de Tensão vs. Deformação da borracha natural sem resíduo e dos compósitos contendo *Grits* tratado.

A borracha natural sem resíduo exibe tensão na ruptura de 10,39 MPa e o compósito com *Grits* sem tratamento indica um leve reforço da matriz polimérica em 20 phr, alcançando tensão de 11,17 MPa. A composição com 10 phr não mostra variação significativa em relação à borracha natural, já com 30 phr há uma queda na tensão de ruptura, indicando um valor de 9,67 MPa. Este comportamento é atribuído à formação de agregados, onde a força de interação partícula-partícula *i.e.* força de coesão, é maior do que a força de interação entre partícula-polímero, também chamada de coesão [123].

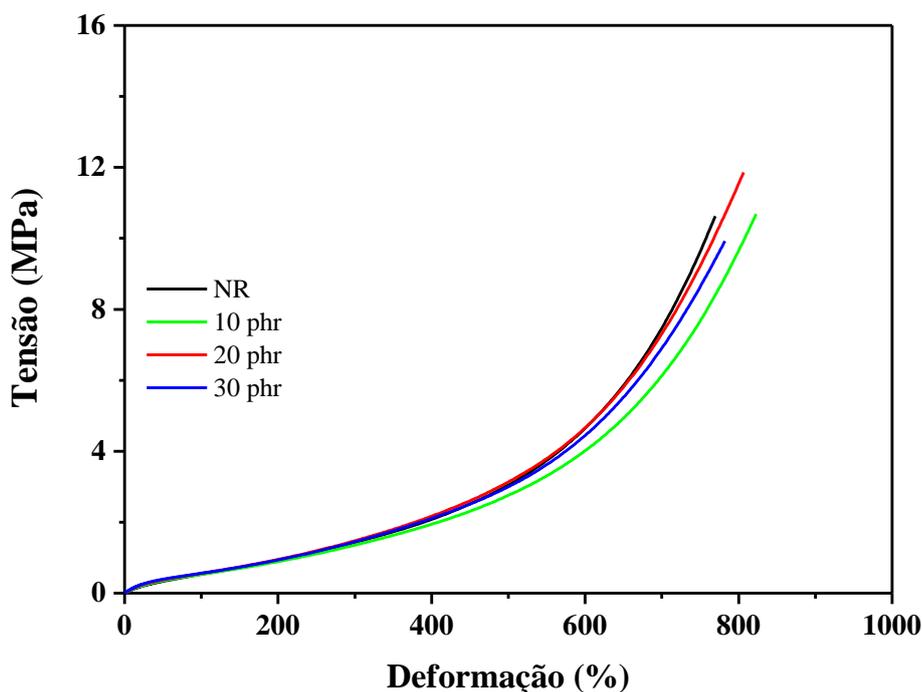


Figura 22- Gráfico de tensão vs. deformação da borracha natural e dos compósitos com *Grits* não tratado.

A Figura 23 mostra o gráfico de Tensão vs. Deformação na ruptura da borracha natural e dos compósitos com *Grits* tratado, onde observa-se um maior reforço da matriz polimérica quando comparado às composições com *Grits* sem tratamento.

Os compósitos com 10 phr e 20 phr mostram valores de tensão na ruptura de 11,17 e 13,06 MPa, respectivamente, sendo a melhor composição a de 20 phr. Com 30 phr é observado um decréscimo na tensão, com valor de 10,73 MPa. Isso significa que o tratamento favorece a distribuição mais uniforme do resíduo na borracha natural de modo que há maior área de contato da partícula de resíduo com a matriz polimérica, resultando em uma melhor adesão e conseqüentemente no reforço mecânico [109].

Quando ocorre adesão interfacial entre a carga e a matriz polimérica, e as partículas estão totalmente embebidas dentro da matriz, o movimento da fase matriz é restringido e parte da tensão é transferida para o particulado. Além disso, mais energia é requerida para atingir a ruptura, aumentando assim a tensão na ruptura [61].

Com relação aos compósitos com *Grits* tratado, os cátions orgânicos do Dodigen podem substituir alguns cátions do resíduo *Grits*, como o sódio e cálcio, alterando-o de hidrofílico para organofílico. Estes cátions diminuem a tensão superficial do resíduo e melhoram a compatibilidade com a matriz polimérica [86]. Além disso, a fluorescência

de Raios X mostrou que há 1,19% de silício, provavelmente na forma de sílica (SiO_2) na composição do resíduo, a qual é bastante utilizada como carga na indústria de borracha.

As propriedades mecânicas dos compósitos estão estreitamente ligadas às interações entre a superfície da carga tratada e o polímero. Bigg (2004) em seu estudo notou que a tensão de ruptura de vários tipos de compósitos estava intimamente ligada ao grau de interações entre carga e polímero [124].

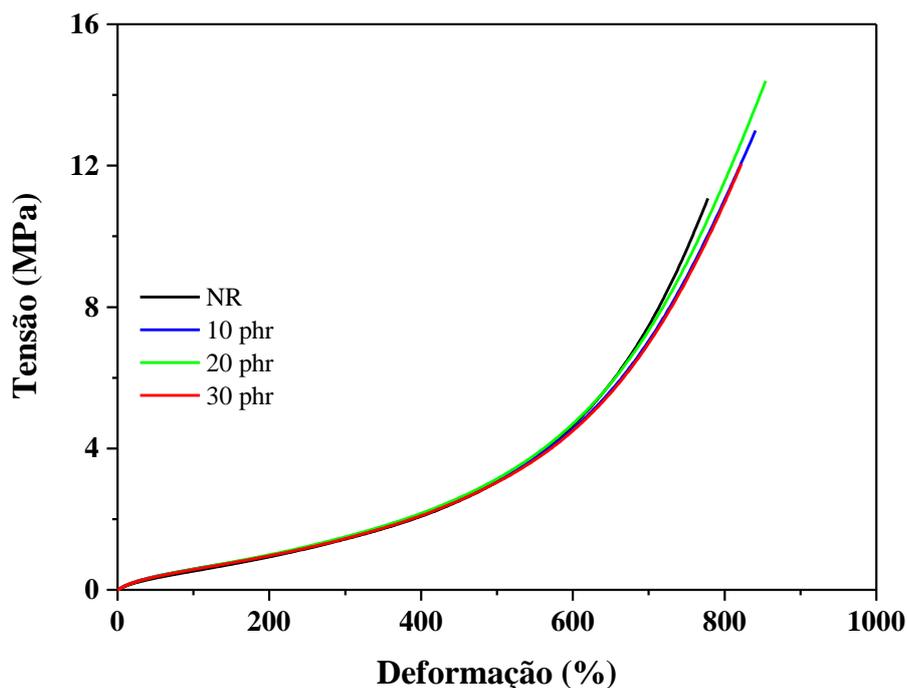


Figura 23- Gráfico de tensão vs. deformação da borracha natural e dos compósitos com Grits tratado.

A Tabela 17 mostra as médias dos valores de tensão na ruptura para a borracha natural e os compósitos com *Grits*, carbonato de cálcio e óxido de cálcio. É observado que os valores de tensão na ruptura dos compósitos com *Grits* seguem a mesma tendência dos compósitos com carbonato de cálcio. Observa-se que a medida que se adiciona o carbonato de cálcio a tensão na ruptura aumenta, alcançando um máximo, que nesse estudo foi de 20 phr. A partir desse ponto, nota-se um decréscimo nessa propriedade, onde as interações carga-carga são maiores do que as interações carga-borracha [112].

De acordo com a literatura [125] a concentração ótima de CaCO_3 na borracha natural é 20 phr, onde encontrou-se um valor de 13,16 MPa, enquanto em altas concentrações como 30 phr a resistência a tração diminui, alcançando valores de 11,45 MPa apenas.

O compósito com 10 phr de *Grits* tratado apresenta tensão na ruptura maior (11,71 MPa) que o compósito com 10 phr de carbonato de cálcio (10,78 MPa), mantendo a propriedade de resistência à abrasão, o que favorece a substituição do carbonato de cálcio pelo *Grits*. Da mesma forma, o compósito com 20 phr de *Grits* tratado mostra uma tensão de 13,06 MPa, enquanto o compósito com 10 phr de carbonato de cálcio também mostra quase a mesma tensão, 13,16 MPa.

Para os compósitos com CaO observa-se uma concentração ótima foi de 10 phr, com tensão na ruptura de 12,22 MPa. Na literatura é reportado o uso de baixas concentrações de CaO em compósitos, com concentração até 10 phr [119]. Acima dessa concentração há aglomeração da carga e saturação da matriz polimérica, o que leva à problemas de processamento dos compósitos, deterioração das propriedades mecânicas e do aspecto estético [115].

Tabela 17- Tensão na ruptura (MPa) para borracha natural e os compósitos com *Grits*, CaCO_3 e CaO.

Amostras	Grits Não tratado	Grits Tratado	CaCO_3	CaO
BN	10,39 ± 0,59	10,39 ± 0,59	10,39 ± 0,59	10,39 ± 0,59
BN/C ₁₀	10,69 ± 0,45	11,71 ± 0,93	10,78 ± 0,53	12,22 ± 0,20
BN/C ₂₀	11,17 ± 0,38	13,06 ± 0,81	13,16 ± 1,11	10,88 ± 0,45
BN/C ₃₀	9,67 ± 0,96	10,73 ± 0,87	11,45 ± 0,32	6,01 ± 0,98

Com relação aos resultados de deformação na ruptura, é observado nas Figuras 21 e 22 que para quantidades acima de 20 phr de resíduo os compósitos apresentam menores valores de deformação percentual, quando comparados com concentrações de 20 phr. Isto é atribuído às interações carga-carga, as quais causam superfície e volume irregulares nos compósitos, aumentando assim a dureza, mas por outro lado, reduzindo a resistência a tração e conseqüentemente a deformação da matriz. Além disso, é observado um aumento na deformação na ruptura com o aumento da quantidade de *Grits* até 20 phr, o que é atribuído ao aumento do número de ligações cruzadas, principalmente do tipo polissulfídicas, baseadas no sistema de vulcanização implementado.

Durante os testes de tração, as ligações cruzadas são primeiramente estressadas e depois quebradas, só então a cadeia polimérica principal atinge a ruptura. Dessa forma, com o aumento no número de ligações polissulfídicas e com o reforço da carga, a cadeia

polimérica atinge maior deformação na ruptura. A melhor resistência a tração foi alcançada a 20 phr de resíduo, definido como a concentração ótima para ser aplicada à produção de solados [50,111,126].

A Tabela 18 apresenta as médias dos valores de deformação na ruptura para borracha natural e compósitos com *Grits*, CaCO_3 e CaO . Em geral, todos os compósitos mostram aumento na deformação até 20 phr, o que foi definido como concentração ótima, acima disso a deformação diminui devido à saturação da matriz.

Compósitos com *Grits* tratado apresentam deformação na ruptura levemente maiores do que os compósitos com *Grits* sem tratamento em todas as composições, o que corrobora a ideia de que a redução da elongação esteja ligada à dispersão da carga na matriz polimérica. A borracha natural mostra deformação na ruptura de 681,48%, enquanto compósitos com 20 phr de *Grits* sem tratamento e *Grits* com tratamento mostram valores de 674,04% e 715,29%, respectivamente.

Para os compósitos com CaCO_3 , observa-se que aumentando a concentração de carbonato de cálcio, a deformação também é elevada em comparação à borracha natural. Este comportamento é esperado, pois o CaCO_3 mostra uma extensão do alongamento devido ao aumento do efeito de diluição que é transmitido em cargas mais alta. Mas essa elevação também tem um limite, que quando atingido, faz com que a deformação diminua gradualmente com o aumento da carga [125,126].

Compósitos com CaCO_3 apresentam a mesma tendência dos compósitos com *Grits* com tratamento, observando-se aumento nos valores de deformação na ruptura para concentrações até 20 phr (857,13%). Estes dados estão em acordo com resultados encontrados por Sobhy *et al.* considerando compostos com carbonato de cálcio, onde a deformação na ruptura aumenta até 20 phr [125].

Compósitos com CaO mostram diferente comportamento comparado aos compósitos com *Grits* e CaCO_3 . Todos os compósitos com CaO apresentam valores de deformação abaixo da borracha natural, confirmando o uso de pequenas quantidades de óxido de cálcio em compósitos de acordo com o encontrado na literatura. Acima de 10 phr a matriz polimérica já é saturada, há pontos de aglomeração e degradação da amostra [119].

Tabela 18- Deformação na ruptura (%) da borracha natural e dos compósitos com Grits, CaCO_3 e CaO .

Amostras	Grits Não tratado	Grits Tratado	CaCO_3	CaO
BN	681,40 ± 37,16	681,40 ± 37,16	681,40 ± 37,16	681,40 ± 37,16
BN/C ₁₀	679,04 ± 17,07	700,83 ± 19,18	799,63 ± 47,16	588,47 ± 9,31
BN/C ₂₀	674,05 ± 13,47	715,29 ± 1,38	857,13 ± 19,24	591,80 ± 11,47
BN/C ₃₀	665,64 ± 7,96	683,59 ± 15,34	748,68 ± 3,68	545,41 ± 16,06

5.3.7. Análise Morfológica

A Figura 24 mostra as micrografias da superfície da borracha natural e dos compósitos com resíduo *Grits* tratado com ampliação de 100X.

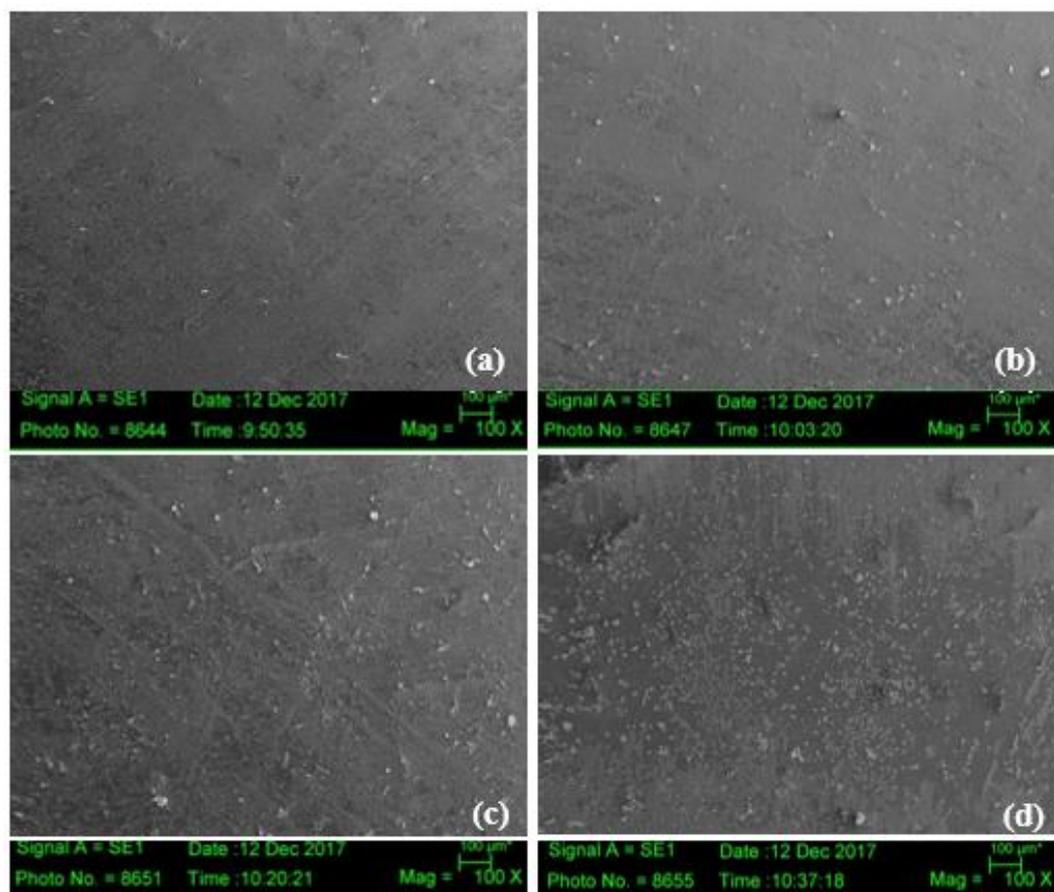


Figura 24- Micrografias da superfície com ampliação de 100 X. (a) Borracha natural; (b) compósito com 10 phr de Grits.

Observa-se que todas as amostras apresentam uma matriz contínua e alguns elementos dispersos. À medida que a concentração do resíduo aumenta nota-se o aumento de partículas dispersas na superfície das amostras.

A Figura 25 mostra as micrografias da borracha natural e dos compósitos com *Grits* tratado com ampliação de 1000X. Observa-se que com o aumento da quantidade do resíduo nos compósitos é observado claramente o maior número de partículas dispersas na matriz, que podem ser atribuídas à presença do resíduo ou parte dos reagentes de vulcanização.

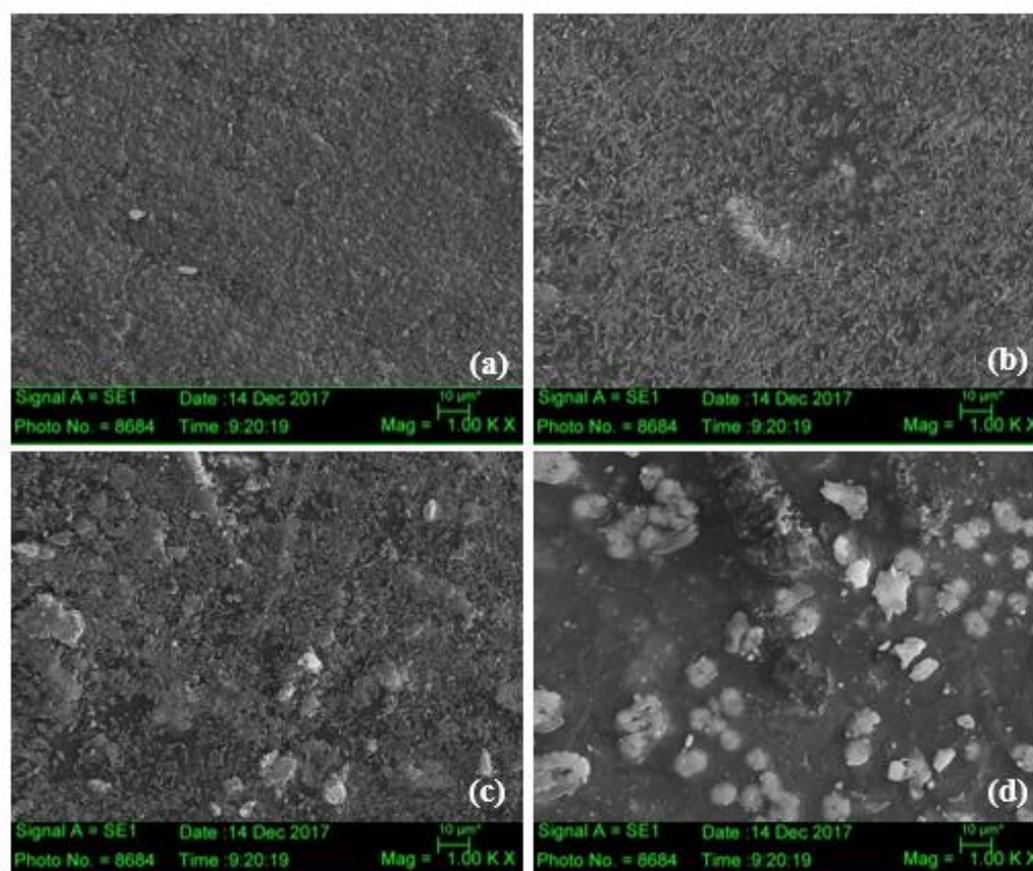


Figura 25- Micrografias da superfície com ampliação de 1000 X. (a) Borracha natural; (b) compósito com 10 phr de *Grits*.

A Figura 26 mostra o espectro de EDS da superfície da borracha revelando a presença de carbono (88,77%), oxigênio (0,18%), além de enxofre (7,15%) e zinco (3,86%) que são componentes dos aditivos de vulcanização e potássio (0,22%).

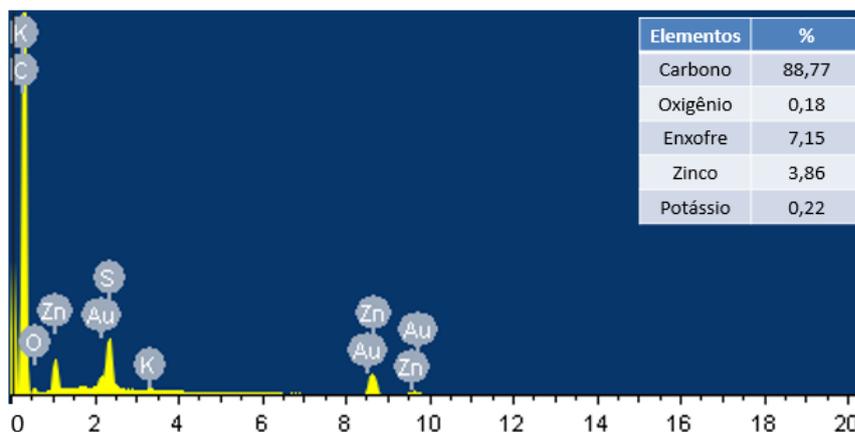


Figura 26- Espectro de EDS da superfície da borracha natural.

Já o espectro de EDS da amostra com 20 phr de *Grits*, mostrado na Figura 27, indica a presença de carbono (89,29%), oxigênio (5,15%), enxofre (3,38%), zinco (2,02%) que são aditivos de vulcanização, silício (0,03%), potássio (0,03%) e cálcio (0,09%) que fazem parte da composição do resíduo *Grits*.

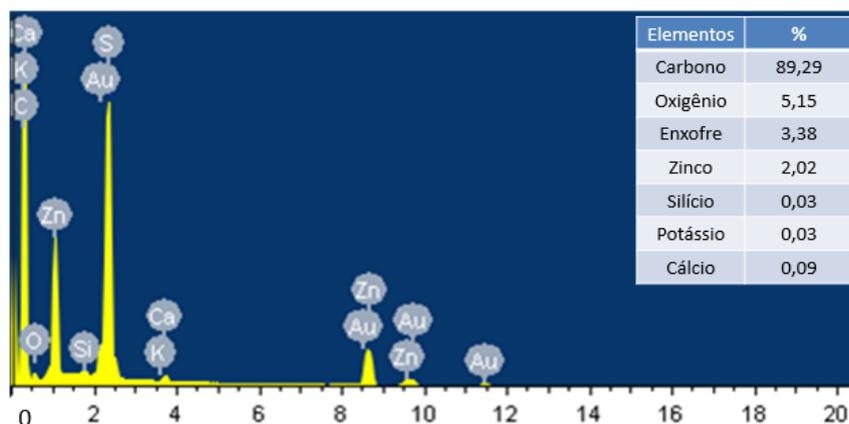


Figura 27- Espectro de EDS da superfície do compósito com 20 phr de *Grits*.

A Figura 28 mostra as micrografias das fraturas da borracha natural e dos compósitos com resíduo *Grits*. Nota-se que a medida que se aumenta a concentração do resíduo, observa-se um maior número de partículas dispersas nos compósitos.

A modificação da superfície do resíduo através do tratamento com Dodigen diminui a probabilidade de formação de agregados, mas não garante completa homogeneidade, principalmente em concentrações mais altas do resíduo como 30 phr, onde a matriz polimérica apresenta evidências de saturação [122].

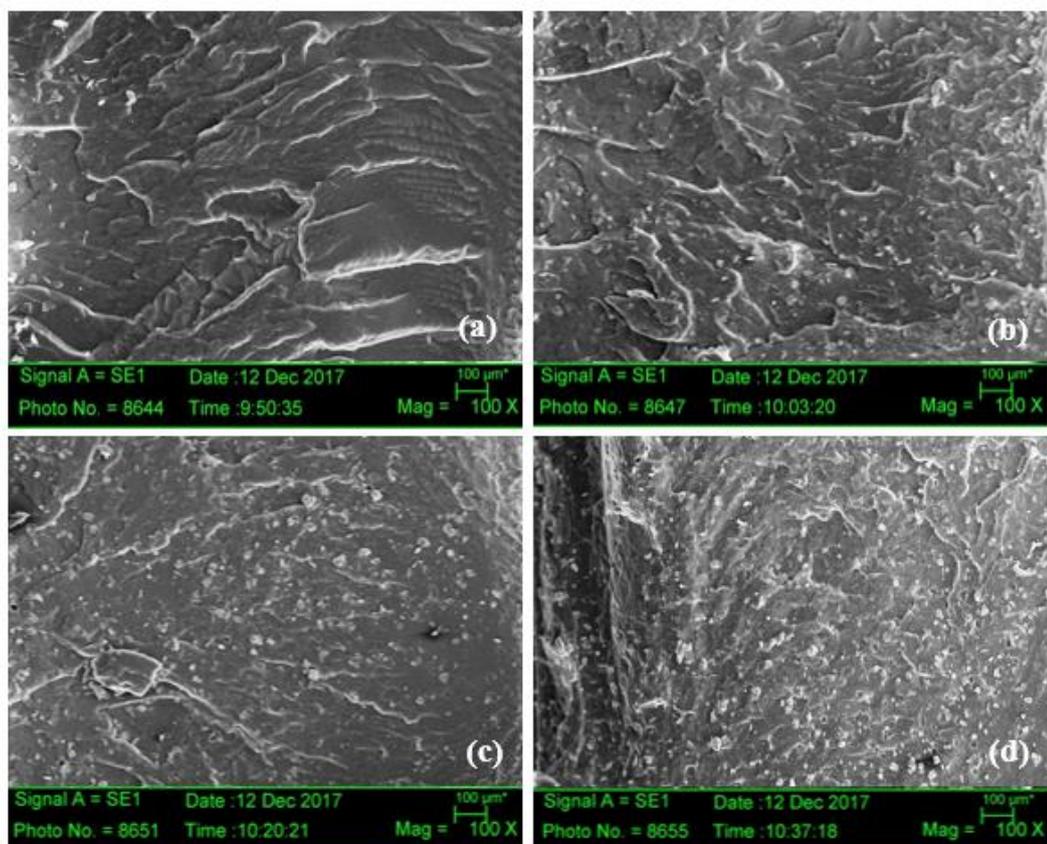


Figura 28- Micrografias da fratura com ampliação de 100 X. (a) Borracha natural; (b) 10 phr; (c) 20 phr; (d) 30 phr.

Na Figura 29, o espectro de EDS da fratura da amostra de borracha natural mostra a presença de carbono (93,50%), oxigênio (2,36%), enxofre (2,19%), zinco (1,91%) e traços de potássio (0,04%), indicando evidências de partículas dos agentes de vulcanização.

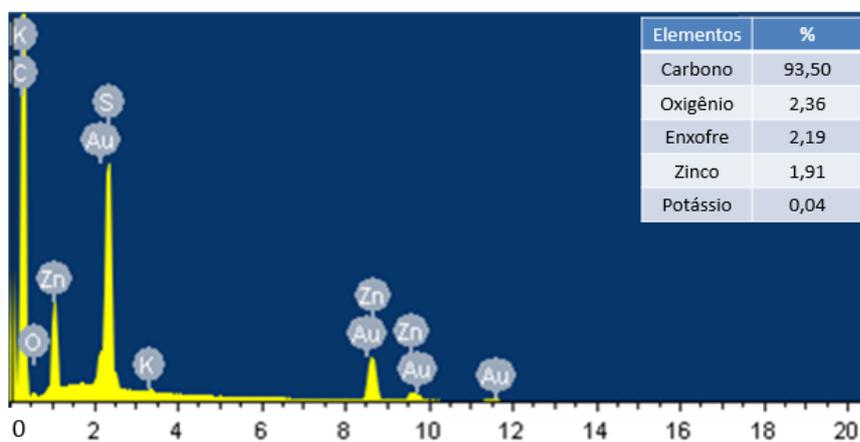


Figura 29- Espectro de EDS da fratura da borracha natural.

Já a Figura 30 mostra o espectro de EDS da fratura da amostra com 20 phr de *Grits* tratado mostrando a presença de carbono (91,48%), oxigênio (4,08%), zinco (1,80%) e enxofre (1,08%), que são agentes de vulcanização, potássio (0,06%) e alta concentração de cálcio (1,51%) que indicam partículas do resíduo, formado majoritariamente por óxido de cálcio [105].

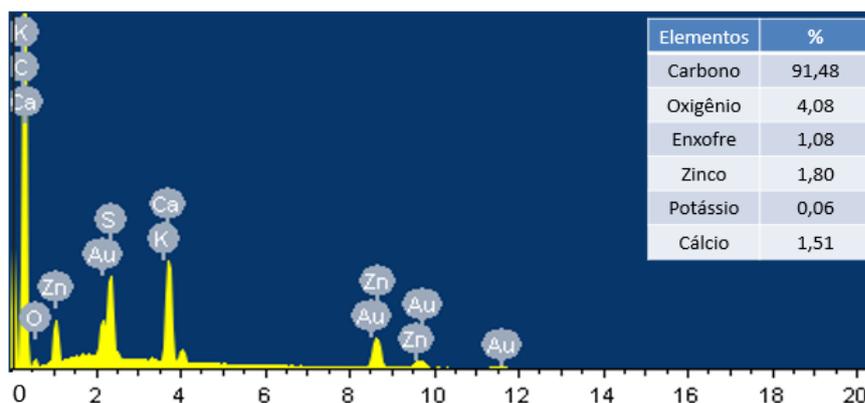


Figura 30- Espectro de EDS da fratura do compósito com 20 phr de Grits.

5.3.8. Análise térmica

5.3.8.1. Termogravimetria (TG)

A curva de TG/DTG do resíduo *Grits* é mostrada na Figura 31. A decomposição do resíduo ocorre em 4 estágios. O primeiro por volta de 160 °C está relacionado à desidratação da pirsonita, $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$, já o segundo evento, em 365 °C está associado à desidroxilação da brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$. O terceiro evento por volta de 494 °C pode estar relacionado à desidroxilação da portlandita $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Já o último evento, em 700 °C é atribuído à concomitante perda de CO_2 da pirólise da pirsonita e da decomposição da calcita. A massa residual do *Grits* foi de 55,2% e está associado aos materiais inorgânicos presentes no resíduo que só se decompõe em temperatura superiores a 900 °C [107].

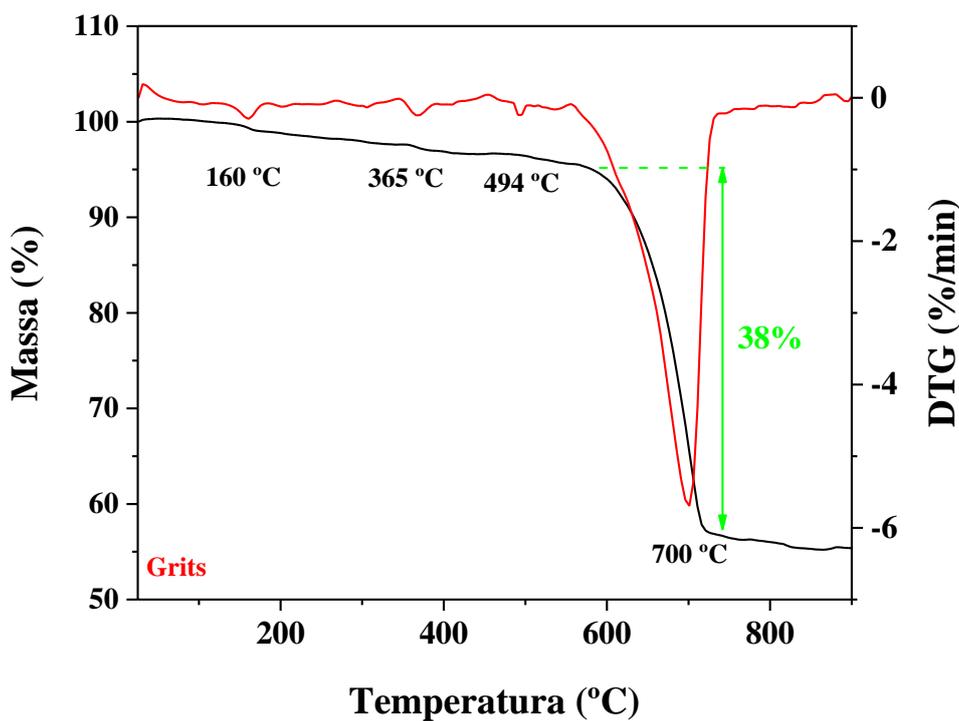


Figura 31- TG/DTG do resíduo Grits.

A Figura 32 mostra a curva TG/DTG da borracha natural e dos compósitos com *Grits*. Observa-se dois eventos principais, o primeiro em 340 °C referente à degradação da borracha natural e o segundo evento em 653 °C atribuído à decomposição da calcita [107].

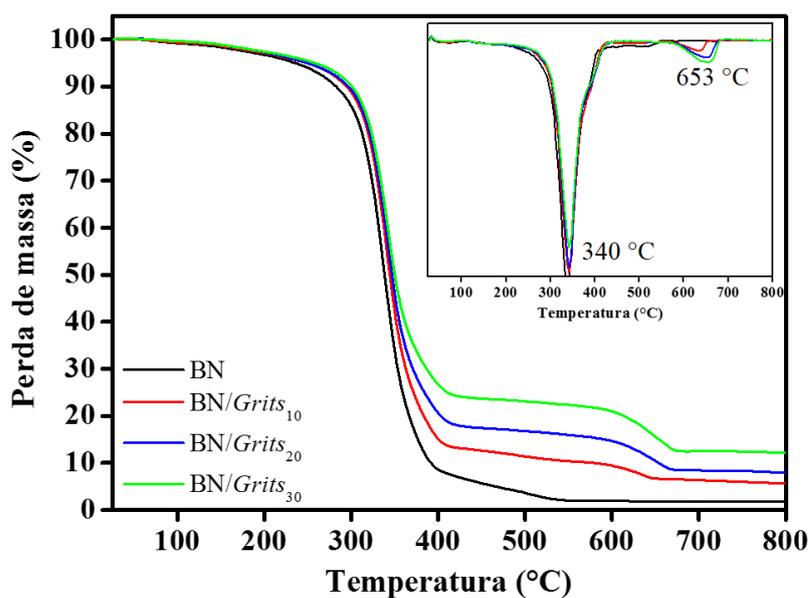


Figura 32- TG/DTG da borracha natural e dos compósitos com resíduo Grits.

A Tabela 19 indica as perdas de massa da borracha natural e dos compósitos com resíduo *Grits* nos dois principais estágios de decomposição. Observa-se que a maior perda de massa ocorre em 340 °C com a degradação da borracha, onde a borracha natural perde 85,53% de massa, enquanto os compósitos apresentam perda de massa menor, sendo 80,70% para o compósito com 10 phr de resíduo, 75,26% e 70,11% para os compósitos com 20 phr e 30 phr, respectivamente.

A massa residual das composições aumentou de acordo com a adição de *Grits*, ou seja, quanto maior a proporção de resíduo maior a massa residual devido ao maior percentual de matéria inorgânica.

Tabela 19- Perda de massa e massa residual da borracha natural e compósitos com *Grits*.

Compósitos	Perda de massa à 340 °C	Perda de massa à 643 °C	Massa residual
BN	85,53%	0,00%	1,67%
BN/Grits ₁₀	80,70%	4,00%	5,70%
BN/Grits ₂₀	75,26%	7,00%	8,00%
BN/Grits ₃₀	70,11%	9,00%	12,00%

5.3.8.2- Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 33 exibe a curva de DSC do resíduo *Grits*. Os eventos endotérmicos ocorridos em 45 °C e 82 °C são referentes ao processo de desidratação do resíduo [127]. Já o evento endotérmico em 173 °C está relacionado à liberação de água, fisicamente adsorvida sobre as partículas do resíduo [128].

O evento exotérmico que ocorre em 410 °C é devido às impurezas de natureza orgânica presentes no resíduo [129].

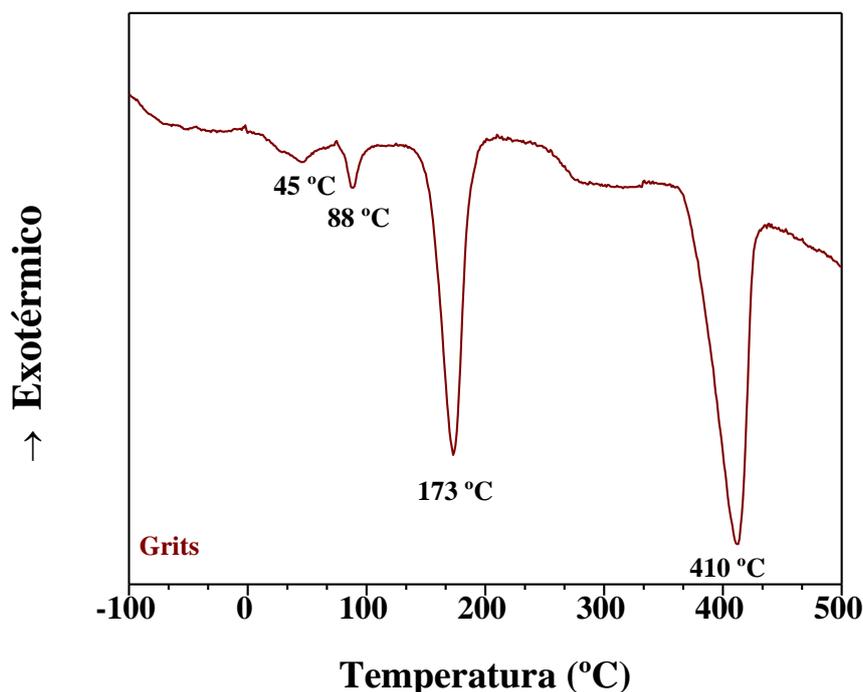


Figura 33- Curva de DSC do resíduo Grits.

As curvas de DSC dos compósitos com *Grits* são mostradas na Figura 34, onde nota-se que a borracha natural e os compósitos apresentam um desnível na linha de base próximo de - 57 °C, característico da temperatura de transição vítrea (Tg) da borracha natural. É possível observar que a adição do resíduo *Grits* não provoca deslocamentos significativos na temperatura de transição vítrea da borracha o que indica apenas uma interação física entre a carga e matriz polimérica [131].

O evento endotérmico ocorrido em 82 °C pode ser atribuído ao processo de desidratação da amostra. Já o evento endotérmico em 206 °C está relacionado à liberação de água, fisicamente adsorvida principalmente pelas partículas do resíduo [127,128].

Em 374 °C observa-se o processo de degradação da cadeia polimérica, evidente no pico exotérmico, sendo relacionado a perda de massa da borracha natural vulcanizada [131]. O halo exotérmico indicado em 480 °C é atribuído às impurezas de natureza orgânica presentes no resíduo [129].

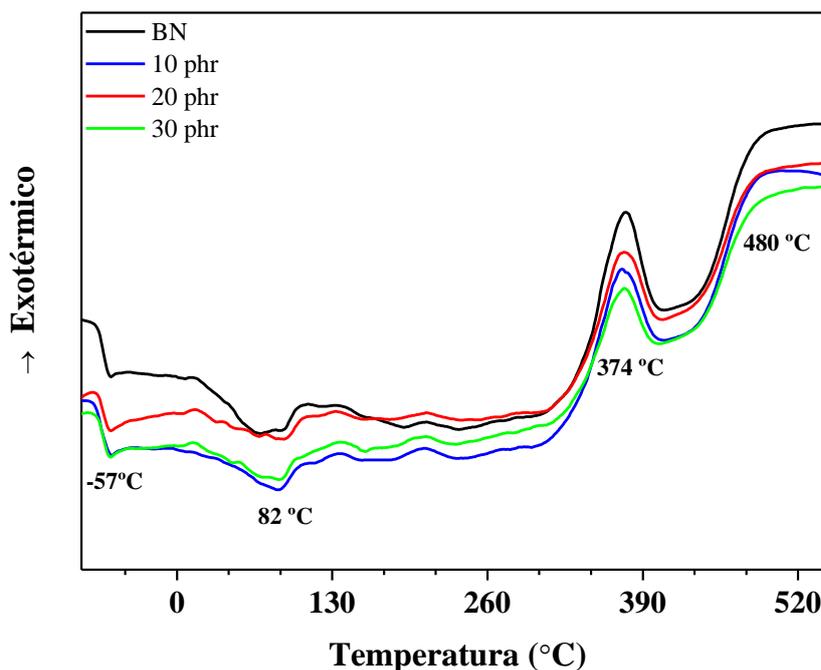


Figura 34- Curvas de DSC da borracha natural e compósitos com resíduo Grits.

5.3.8.2- Espectroscopia FT-IR modo ATR

A Figura 35 exibe o espectro no Infravermelho do sal quaternário Dodigen 1611. Observa-se em 1385 cm^{-1} e 1464 cm^{-1} as bandas de absorção são atribuídas ao íon amônio. Já a banda em 1600 cm^{-1} é característica da presença de grupos C=C. Observa-se também o aparecimento de bandas de absorção nas regiões de 2930 cm^{-1} e 2860 cm^{-1} que correspondem aos estiramentos assimétricos e simétricos das ligações C-H (dos grupos CH_3 e CH_2) [130].

O aparecimento da banda em 2362 cm^{-1} é atribuído à presença de grupos metilênicos. A banda em 3375 cm^{-1} está relacionada com estiramento da ligação N-H [130].

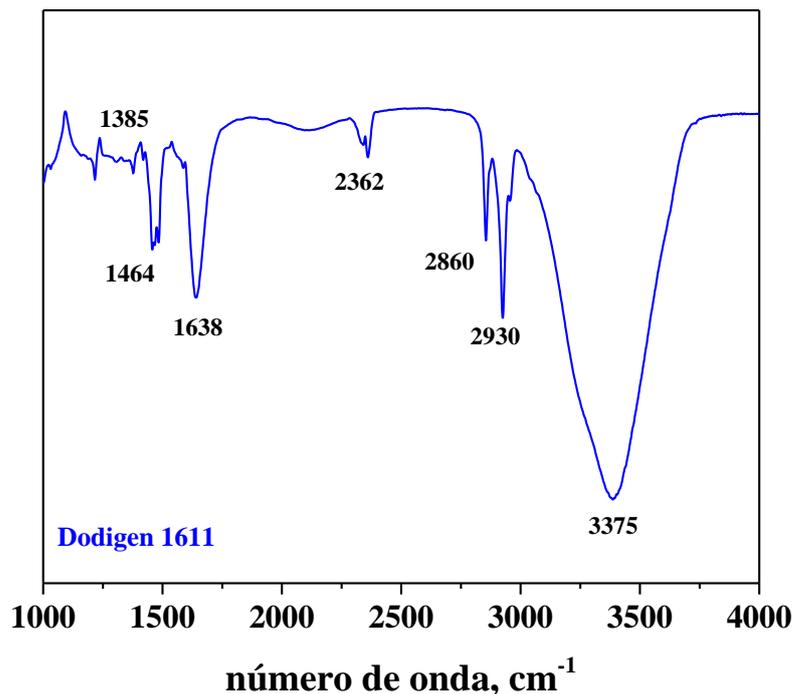


Figura 35- Espectro no Infravermelho do Sal Quaternário de Amônio, Dodigen 1611.

A Figura 36 exibe o espectro Infravermelho do resíduo *Grits* sem tratamento e tratado. Observa-se uma banda em 3645 cm^{-1} , característica de estiramento OH livre de pontes de hidrogênio, que pode ser interpretada como vibrações de OH da portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e da brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) [105].

Nota-se uma banda em 2504 cm^{-1} atribuída às vibrações S-H, que pode ser indicação tanto da presença de mercaptanas adsorvidas quanto do íon SH^- . A banda em 1792 cm^{-1} está relacionada à presença de CaCO_3 [107].

Bandas em 1482, 1410, 955, 875 e 710 cm^{-1} são atribuídas a uma fase pouco cristalina da calcita (CaCO_3) [105,130].

Além disso, o espectro também indica vibrações relativas ao ânion sulfato, com bandas em 1066 cm^{-1} [107].

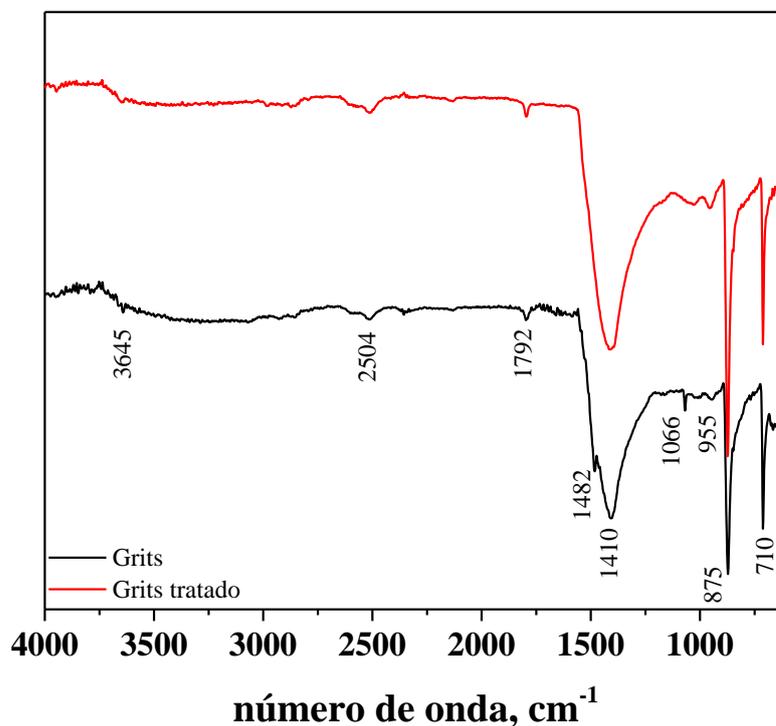


Figura 36- Espectros no Infravermelho do resíduo Grits tratado e sem tratamento.

Análises por meio de Espectroscopia FT-IR modo ATR, também foram feitas na borracha natural e nos compósitos com *Grits* com propósito de identificar diferenças estruturais. Os resultados estão apresentados na Figura 37.

A banda em 3038 cm⁻¹ está relacionada ao estiramento =CH, já a banda em 2959 cm⁻¹ é referente ao estiramento da ligação C-H do carbono olefínico. Já na região de 2920 e 2850 cm⁻¹, encontra-se o estiramento assimétrico e simétrico do grupo metila [131].

Em 2728 cm⁻¹ encontra-se a deformação -CH₂-C=CH₃, enquanto as bandas em 1442 e 1376 cm⁻¹, são atribuídas à deformação do CH₂ e deformação simétrica do grupo metila, respectivamente [131].

Na região de 1541 e 1660 cm⁻¹ observa-se um estiramento da ligação C = C. Já as bandas 1244, 1100 e 1040 cm⁻¹ são atribuídas respectivamente à deformação angular fora do plano e fora de fase do grupo metilênico, deformação axial da ligação C-CH₂ no plano [131].

A banda em 836 cm⁻¹ é atribuída à flexão da ligação C-H em olefina. Já 744 cm⁻¹ está relacionado com -CH₂ *rocking* [132].

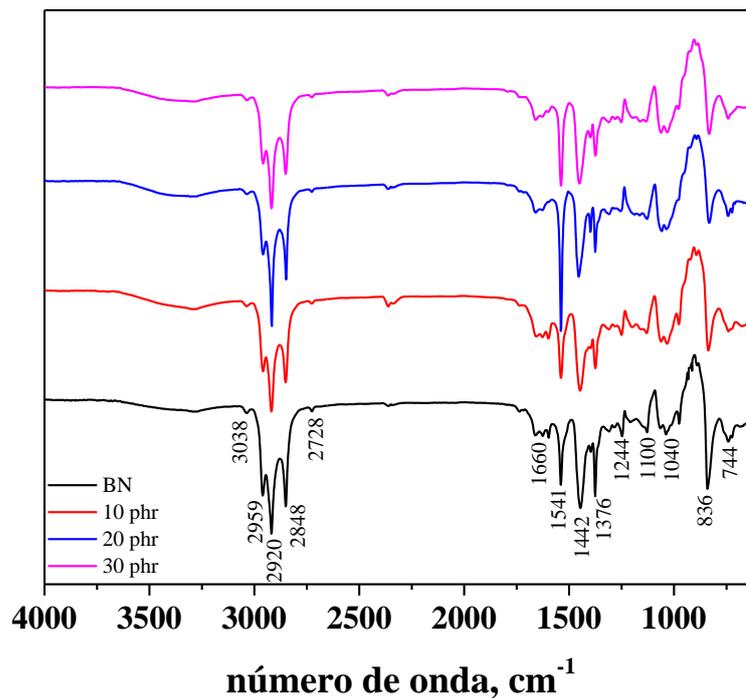


Figura 37- Espectros no Infravermelho da borracha natural e compósitos com resíduo Grits tratado.

5.4. Aplicação dos compósitos na fabricação de solados.

A Tabela 20 mostra o comparativo dos resultados dos compósitos com 20 phr de Grits tratado e não tratado, 20 phr de carbonato de cálcio e 20 phr de óxido de cálcio comparados aos requisitos recomendados pelo Instituto de Ensaios e Pesquisas para a Fabricação de Calçados (PFI), Pirmasens – Alemanha. A composição de 20 phr foi escolhida por apresentar a melhor resistência mecânica nos testes de tração vs. deformação.

Tabela 20- Caracterização e comparação dos compósitos com *Grits*, carbonato de cálcio e óxido de cálcio para aplicação em solados.

Testes	Padrão	20 phr Grits tratado	20 phr Grits não tratado	20 phr CaCO ₃	20 phr CaO	Especificações (PFI)*
Densidade, g/cm ³	ASTM D 297	1,043	1,053	1,076	1,031	1,0 - 1,3 g/cm ³
Dureza, Shore A	ASTM D 2240	38	39	40	39	Min. 55 Shore A
Perda por abrasão, mm ³	ASTM D 5963	141,75	139,04	76,01	143,05	Max. 400 mm ³
Tensão, MPa	ASTM D 412	11,17	13,06	13,16	10,88	Min. 5 MPa
Deformação, %	ASTM D 412	674,05	715,29	857,13	591,80	Min. 200%

Os valores de densidade de todos os compósitos estão de acordo com as especificações do PFI mostrando valores entre 1,0 e 1,3 g/cm³.

Considerando os valores de dureza, nenhum dos compósitos atingiu a especificação recomendada pelo PFI de no mínimo 55 Shore A. Nesse caso há a possibilidade de se trabalhar no processo de vulcanização, aumentando a quantidade de enxofre o qual é responsável pela formação de ligações cruzadas e leva ao aumento da dureza. Na formulação utilizada usou-se 1 phr de enxofre enquanto normalmente usa-se 2 phr.

O compósito com carbonato de cálcio apresenta a maior dureza, com 40 Shore A, enquanto os compósitos com *Grits* tratado e não tratado apresentam dureza de 39 Shore A.

Para a perda por abrasão, mesmo os compósitos com 10 phr de carga tendo apresentado os menores valores para essa propriedade, é possível considerar os compósitos com 20 phr, os quais ainda continuam dentro da especificação máxima de 400 mm³ e possibilitam o uso de maior quantidade de resíduo. O compósito com *Grits* não tratado mostrou perda por abrasão de 141,75 mm³ e o com *Grits* tratado 139,04 mm³. Já os compósitos com carbonato de cálcio e óxido de cálcio apresentaram valores de 76,01 e 143,05 mm³, respectivamente.

Todos os compósitos atingiram a especificação mínima para tensão, sendo os maiores valores para o compósito com carbonato de cálcio (13,16 MPa) e para o *Grits*

tratado (13,06 MPa). A mesma tendência para a deformação onde os compósitos com carbonato de cálcio e Grits tratado mostraram os maiores valores para essa propriedade sendo 857,13% e 715,29%, respectivamente.

Foi observado que os resultados apresentados pelos compósitos com *Grits* estão dentro das especificações recomendadas pelo PFI e apresentaram bons resultados comparados aos compósitos com carbonato de cálcio e óxido de cálcio, mostrando ser uma alternativa adequada para produção de solados.

Além disso, em parceria com a Indústria Amazonas, em Franca, chinelos foram produzidos a partir do compósito com *Grits* a fim de testar e confirmar a capacidade da aplicação industrial para este compósito. Para a produção do chinelo uma amostra do compósito produzido no Laboratório de Tecnologia de Borracha e Aplicações da UNESP, em Presidente Prudente, foi enviada à Indústria Amazonas, onde primeiramente foi feito a reometria para determinar o tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) e conseqüentemente o tempo ideal de prensagem da amostra. Em seguida, foi definido o molde do chinelo a ser utilizado, que nesse caso, foi um molde número 34 e então calculado a quantidade de massa necessária. A massa calculada da amostra foi levada para a linha de produção para prensagem a temperatura de 150 °C e por fim a produção dos chinelos, que podem ser vistos na Figura 38. Ressaltando que as talas do chinelo foram compradas e não produzidas a partir do compósito estudado.

Observa-se que os compósitos são processáveis, podem ser moldados e cortados sem perder a flexibilidade. Os compósitos foram facilmente coloridos com corante azul e ainda foi adicionado perfume á composição com o objetivo de melhorar o produto final.



Figura 38- Chinelos produzidos a partir do compósito com Grits.

5.5. Alternativas para otimizar a propriedade de Dureza do chinelo

Com o objetivo de aumentar a propriedade de Dureza do chinelo foram feitas composições de 60 e 80 phr com 1,00 phr de enxofre, mantendo a mesma formulação utilizada para a comparação dos compósitos com *Grits* tratado e sem tratamento, carbonato de cálcio e óxido de cálcio. Além disso, foi feito um teste na formulação, onde foi aumentada a quantidade de enxofre de 1,00 phr para 1,75 phr e adicionado silano conforme (referência). Foi corrigido o pH do resíduo *Grits* para esse teste e além da BN foram feitas composições de 10, 20, 30, 60 e 80 phr de resíduo. A nova formulação está indicada na Tabela 20 e o procedimento de preparação dos compósitos já foi descrito na seção de Materiais e Métodos.

Tabela 21- Formulação dos compósitos para teste de aumento da Dureza.

Compósitos BN/Carga				
Materiais e Reagentes	BN	BN/10	BN/20	BN/30
Borracha Natural, phr	100,00	100,00	100,00	100,00
Óxido de Zinco (ativador), phr	5,00	5,00	5,00	5,00
Ácido Estearico (ativador), phr	2,00	2,00	2,00	2,00
Trietanolamina – TEA (controle de pH e antioxidante), phr	2,00	2,00	2,00	2,00
Enxofre (agente de vulcanização), phr	1,75	1,75	1,75	1,75
TMTM (acelerador), phr	0,80	0,80	0,80	0,80
MBTS (acelerador), phr	0,30	0,30	0,30	0,30
Óleo parafínico (plastificante), phr	3,50	3,50	3,50	3,50
Resíduo <i>Grits</i> (carga), phr	0,00	10,00	20,00	30,00
Silano (agente de acoplamento), % m/m	4,00	4,00	4,00	4,00

A Figura 39 exibe a tensão na ruptura dos compósitos com 1,00 phr de enxofre, que já foram apresentadas anteriormente, complementadas com as composições de 60 e 80 phr e a tensão na ruptura dos compósitos com a nova formulação de 1,75 phr de enxofre.

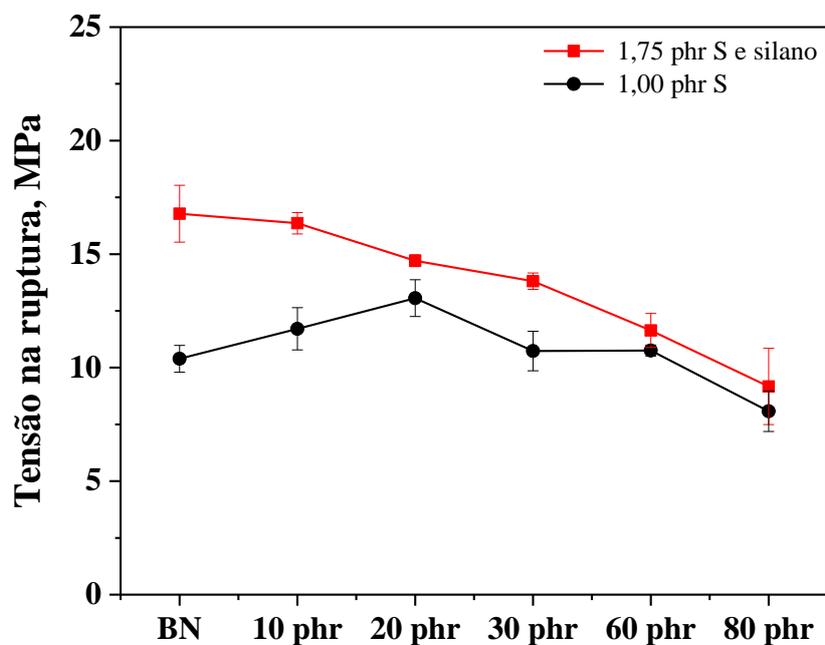


Figura 39- Tensão na ruptura dos compósitos com 1,00 phr de enxofre e nova formulação com 1,75 phr de enxofre.

Para a formulação com 1,00 phr de enxofre, como já foi discutido anteriormente, a tensão na ruptura aumenta até 20 phr quando comparada à borracha natural. A partir de 30 phr a tensão decresce, mantendo a tendência para as composições com 60 e 80 phr, que exibem tensão de 10,75 e 8,08 MPa, respectivamente, indicando aglomeração da carga e saturação da matriz polimérica [124].

Já na formulação com 1,75 phr de enxofre e adição de silano, observa-se que a maior quantidade de enxofre e a adição de silano não resultou no aumento da tensão após a adição do resíduo, comparados à borracha natural. Os compósitos apresentam tendência de queda na tensão com a adição do *Grits* desde 10 phr.

Além das características da carga como tamanho, forma e atividade de superfície, outros fatores também podem afetar o reforço da matriz polimérica, como o grau e tipo de aderência entre a matriz polimérica e a carga e a dispersão da carga, que por sua vez, interferem nas propriedades físico-mecânicas dos compósitos [139].

A tensão dos compósitos, com a adição de silano em comparação à borracha natural, possivelmente seria melhorada se ligações químicas tivessem sido formadas entre o resíduo e o silano e posteriormente entre o silano e a borracha natural, o que não foi evidenciado. Dessa forma, entende-se que a dispersão do resíduo foi mais favorecida com a adição do Dodigen, na formulação de 1,00 phr de enxofre, do que com a adição de silano na formulação de 1,75 phr [139].

A Figura 40 mostra a Dureza dos compósitos com 1,00 phr e 1,75 phr de enxofre.

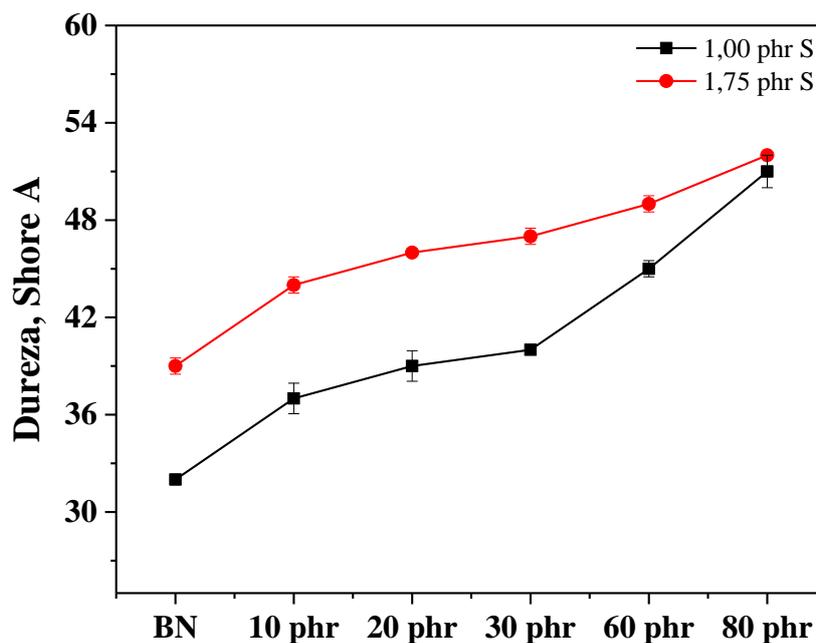


Figura 40- Dureza dos compósitos com 1,00 phr de enxofre e nova formulação com 1,75 phr de enxofre.

As composições com formulação de 1,75 phr de enxofre e silano mostram Dureza maior que as composições com formulação de 1,00 phr de enxofre. No entanto, com 80 phr de resíduo a Dureza é praticamente a mesma, sendo 51 e 52 Shore A, para a formulações com 1,00 phr e 1,75 phr de enxofre, respectivamente, não atingindo os 55 Shore A requeridos pela norma PFI.

5.6. Avaliação do compósito com *Grits* e celulose de fibra curta de eucalipto para verificação do tempo de degradação dos compósitos.

A celulose de fibra curta de eucalipto foi adicionada aos compósitos com *Grits* para a verificação da influência da fibra no tempo de degradação dos compósitos. Estudos têm reportado que a adição de celulose à polímeros como o PLA (ácido polilático) pode reduzir custos, melhorar propriedades mecânicas, biodegradabilidade e estabilidade térmica [133,134].

5.6.1- Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 41 mostra as micrografias de celulose de fibra curta de eucalipto que foi inserida na borracha natural para verificação da influência do tempo de degradação do compósito com *Grits* tratado e celulose. O tratamento alcalino da fibra faz com que aconteça a remoção de componentes como lignina residual, hemicelulose e extrativos. Com a remoção da lignina ocorre o processo de fibrilação, onde a fibra é desagregada em microfibrilas, observada na Figura 43 (b).

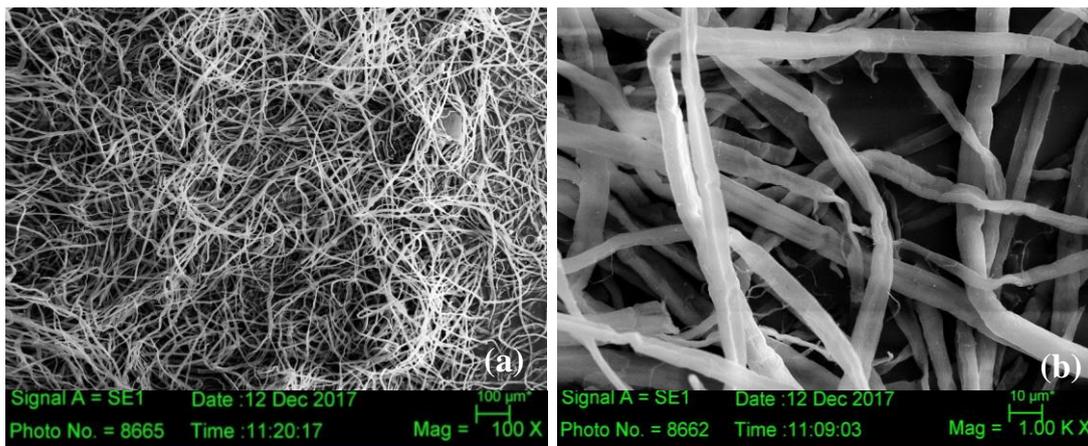


Figura 41- Micrografias da celulose de fibra curta de eucalipto: (a) ampliação de 100 X; (b) ampliação de 1000 X.

A Figura 42 mostra a fratura do compósito com *Grits* tratado e celulose, onde observa-se uma fase dispersa adicional, além dos agentes de vulcanização e resíduo comumente observados, atribuída a fibra de celulose. As fibras tratadas no meio alcalino tendem a melhorar a interface com a matriz polimérica através do aumento da reatividade da superfície da fibra, aumentando a compatibilidade entre ambos, uma vez que a fibra de celulose é predominantemente polar e a borracha apolar.

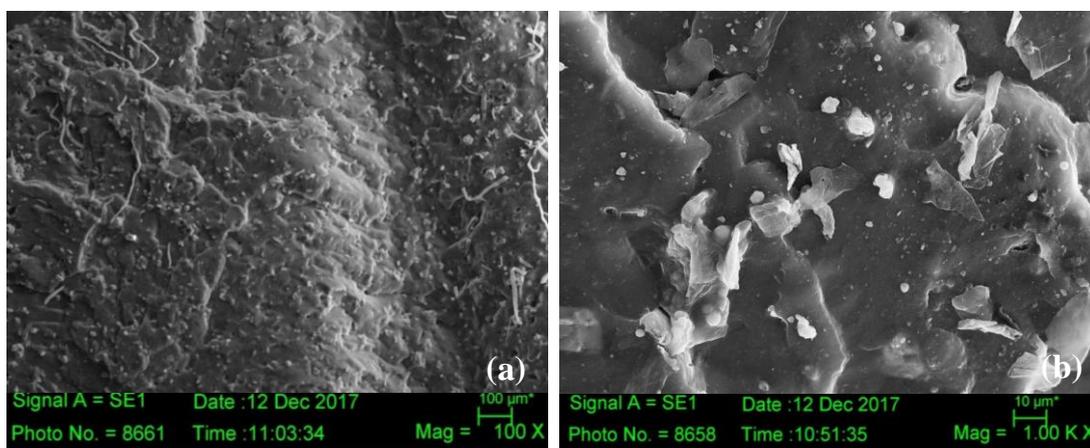


Figura 42- Micrografias da fratura do compósito com *Grits* tratado e celulose de fibra curta de eucalipto: (a) ampliação de 100 X; (b) ampliação de 1000 X.

5.6.2- Ensaio mecânico (Tensão vs. Deformação)

A Tabela 22 sumariza os resultados da adição de celulose de fibra curta de eucalipto ao compósito de borracha natural com 20 phr de *Grits* para determinação do melhor compósito para ser analisado quanto ao tempo de degradação.

Quando consideramos o baixo desvio padrão das análises de tensão na ruptura das amostras analisadas, observa-se que a adição de 1 e 3 phr de celulose no compósito com 20 phr de *Grits* não leva à variação significativa na tensão na ruptura quando comparado ao compósito com 20 phr de *Grits* sem celulose. Esse comportamento pode ser explicado pela atuação das fibras de celulose funcionando como transportadores de carga, auxiliando na distribuição de tensão entre a borracha natural e as fibras de celulose [135].

No entanto, a celulose possui grupos hidroxila na superfície da fibra, o que resulta em fortes ligações fibra-fibra devido á ligações de hidrogênio. Então a adição de uma quantidade maior de celulose pode gerar agregados de fibras. Com a adição de 5 phr de celulose observa-se uma nítida queda na resistência à tração. A baixa dispersão da celulose na borracha natural leva à formação desses agregados de fibras, que resulta na diminuição da área de contato entre a fibra e matriz polimérica, levando à redução da transferência de tensão da matriz polimérica para a fibra e diminuindo consequentemente a resistência à tração do compósito [107,136].

Em geral, fibras de celulose mostram pouca dispersão na borracha natural, uma vez que a celulose tem natureza hidrofílica e a borracha é hidrofóbica. Devido à alta reatividade da superfície das fibras de celulose, em função dos grupos hidroxilas, a dispersão e a interação com a matriz polimérica se torna muito fraca [137,138].

Com relação aos resultados de deformação na ruptura observa-se que a adição de celulose contribuiu para a diminuição da deformação dos compósitos, com o aumento da rigidez.

Tabela 22- Resultados de tensão e deformação dos compósitos com 20 phr de Grits e 1, 3 e 5 phr de celulose de fibra curta de eucalipto.

Propriedades	20 phr de Grits	20 phr Grits + 1 phr de celulose	20 phr Grits + 3 phr de celulose	20 phr Grits + 5 phr de celulose
Tensão, MPa	13,06 ± 0,81	12,72 ± 0,37	12,47 ± 0,77	10,85 ± 0,07
Deformação, %	715,29 ± 1,38	724,01 ± 10,02	698,23 ± 10,45	645,30 ± 13,51

Diante dos resultados observados o compósito com 20 phr de *Grits* e 3 phr de celulose foi escolhido, visto que não altera consideravelmente a resistência mecânica dos compósitos BN/*Grits*, para prosseguir na avaliação do tempo de degradação dos compósitos que foi realizado em parceria com a Prof^ª. Dr^ª. Vanusca Dalosto Jahno da Universidade FEEVALE (Associação Pró-Ensino Superior em Novo Hamburgo).

5.7. Ensaios biológicos

5.7.1. Aspecto visual da degradação dos materiais

Na Figura 43 estão apresentadas as imagens fotográficas das amostras que ficaram em exposição ao solo.

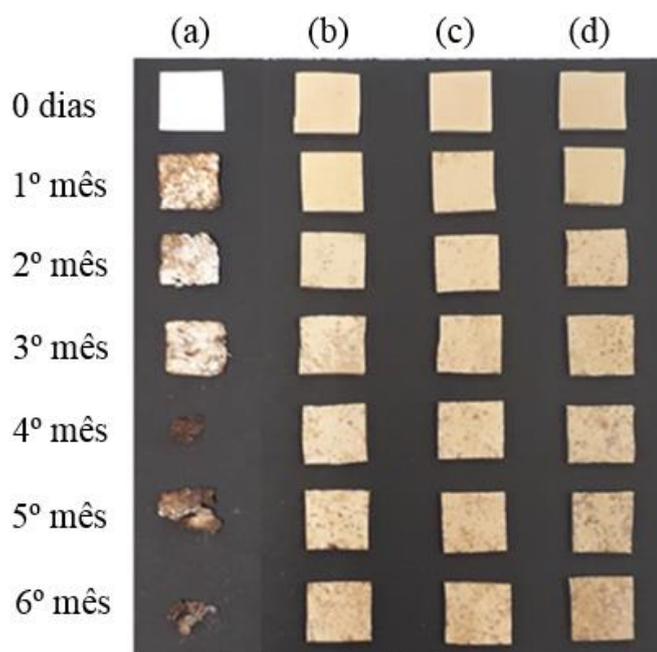


Figura 43- *Imagens fotográficas das amostras iniciais (zero dias) e após ser retiradas a cada mês: (a) celulose padrão, (b) borracha natural, (c) BN/20 phr grits (d)BN/grits/celulose.*

Pelas imagens é possível visualizar que a celulose padrão degradou quase totalmente ao final dos seis meses, já as outras amostras apresentam uma modificação na sua cor ao longo dos meses em exposição, o que pode ser observado mais claramente na Figura 44.

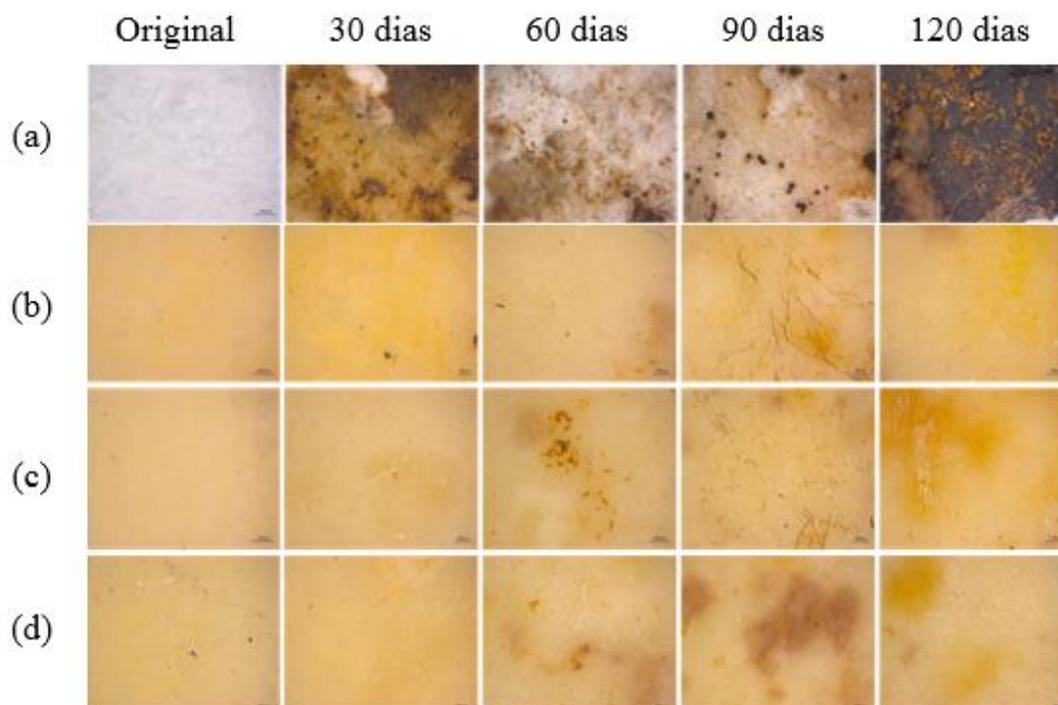


Figura 44- Fotomicroscopia das superfícies dos materiais iniciais (zero dias) e após ser retiradas a cada mês, sendo (a) celulose padrão, (b) borracha natural, (c) BN/20 phr Grits, (d) BN/grits/celulose.

Segundo Campos (2011) uma vez que os microrganismos usam os componentes poliméricos de superfície e os produtos do próprio metabolismo, eles liberam ácidos orgânicos como metabólitos agressivos e de esterases sobre a superfície do material, danificando a área e, assim, acentuando a degradação [139].

A degradação no caso de um polímero é um processo irreversível que altera a estrutura do material e é causada por fatores abióticos como calor, umidade, água, luz, estresse mecânico e oxigênio [140].

A Figura 45 mostra as micrografias da celulose padrão utilizada no teste de degradação. As amostras de celulose após 60 dias de degradação mostra fibras mais separadas e após 120 dias de exposição demonstram alta degradação [141].

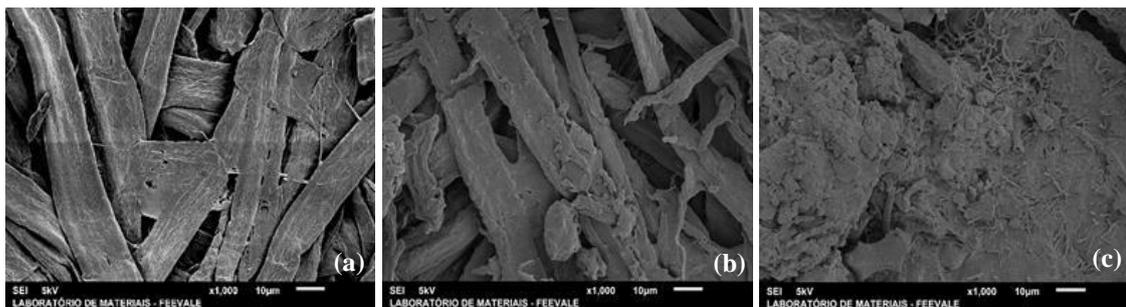


Figura 45- Micrografias do padrão de celulose com aumento de 1000X. Original, (b) 60 dias, (c) 120 dias.

A Figura 46 exibe micrografias da borracha natural, onde observa-se que a amostra original apresenta uma superfície rugosa com relevos e partículas dispersas. Com 60 dias de exposição a amostra exibe uma superfície mais uniforme e após 120 dias de exposição a estrutura expõe relevos suaves na superfície.

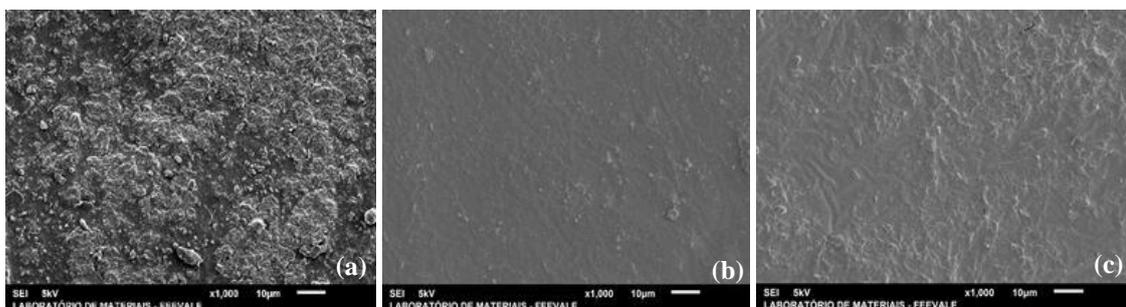


Figura 46- Micrografias borracha natural com aumento de 1000X. Original, (b) 60 dias, (c) 120 dias.

A Figura 47 mostra as micrografias do compósito com 20 phr de *Grits*, onde observa-se que a amostra original apresenta uma superfície rugosa com relevos mais significativos e partículas dispersas. Com o aumento do tempo de degradação as amostras apresentam superfícies com relevos gradativamente mais suaves e com menor quantidade de partículas dispersas.

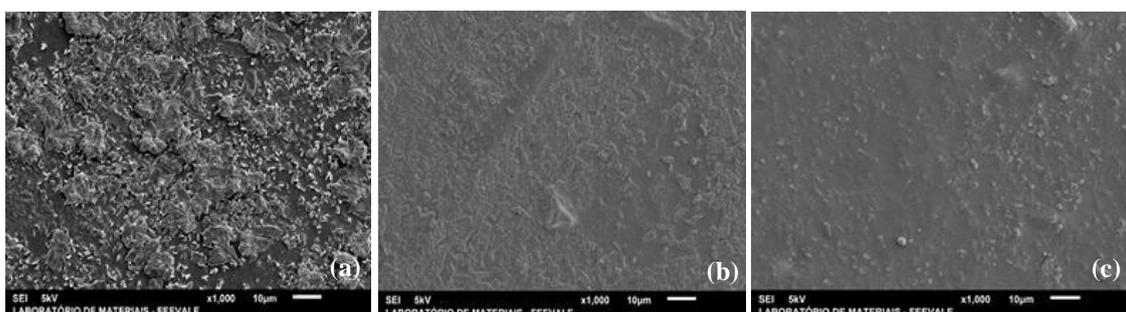


Figura 47- Micrografias do compósito com 20 phr de *Grits* com aumento de 1000X. (a) Original, (b) 60 dias, (c) 120 dias.

A Figura 48 apresenta as micrografias do compósito com 20 phr de *Grits* e celulose. A amostra original exhibe uma superfície mais rugosa. Após 60 dias de exposição a superfície se torna mais uniforme e é visível algumas fibrilas de celulose. Enquanto com 120 dias de degradação a superfície volta a apresentar menos uniformidade, com a presença de relevos e fibrilas.

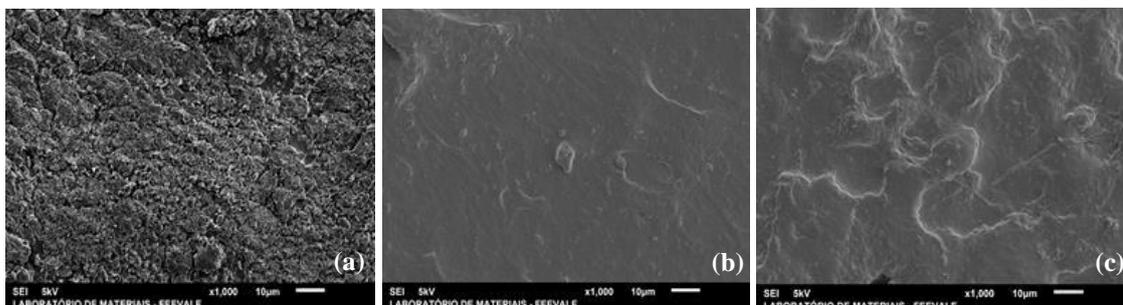


Figura 48- Micrografias do compósito com 20 phr de *Grits* e celulose com aumento de 1000X. (a) Original, (b) 60 dias, (c) 120 dias.

5.7.2. Ensaio de toxicidade aguda em *Eisenia fétida*

A Figura 49 exibe a avaliação de toxicidade em *Eisenia fétida*.

No experimento com borracha natural (BN) não foi constatada mortalidade em sete dias. Em 14, 21 e 28 dias a mortalidade foi de apenas 3%.

O resíduo *Grits* apresentou mortalidade de 17% em sete dias, e 33% para 14, 21 e 28 dias.

O compósito com 20 phr de *Grits* apresentou mortalidade de apenas 3% para todas as condições de exposição.

O compósito com 20 phr de *Grits* e celulose não exibiu mortalidade em sete dias. Em 14 dias apresentou mortalidade de 3%, enquanto para 21 e 28 dias a mortalidade foi de 27% e 33%, respectivamente.

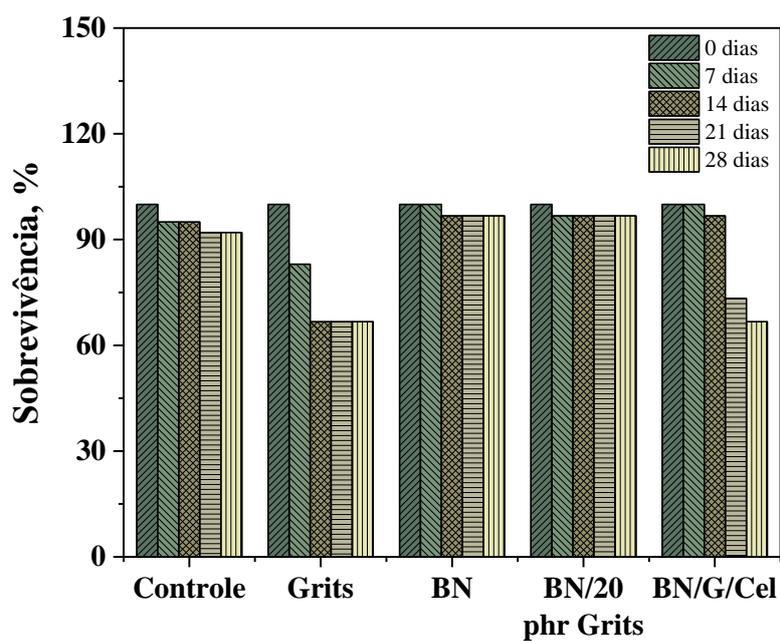


Figura 49- Avaliação de toxicidade em *Eisenia fétida*.

Os bioensaios com borracha natural, *Grits*, compósito com 20 phr de *Grits* e compósito com *Grits* e celulose não apresentaram toxicidade aguda e crônica, uma vez que a mortalidade dos indivíduos testados não foi maior que 50%. No entanto, um tempo maior de exposição seria necessário para avaliar se realmente não ocorre toxicidade.

Na Figura 50, observa-se a variação no peso dos indivíduos expostos em todas as amostras, com relação ao grupo controle.

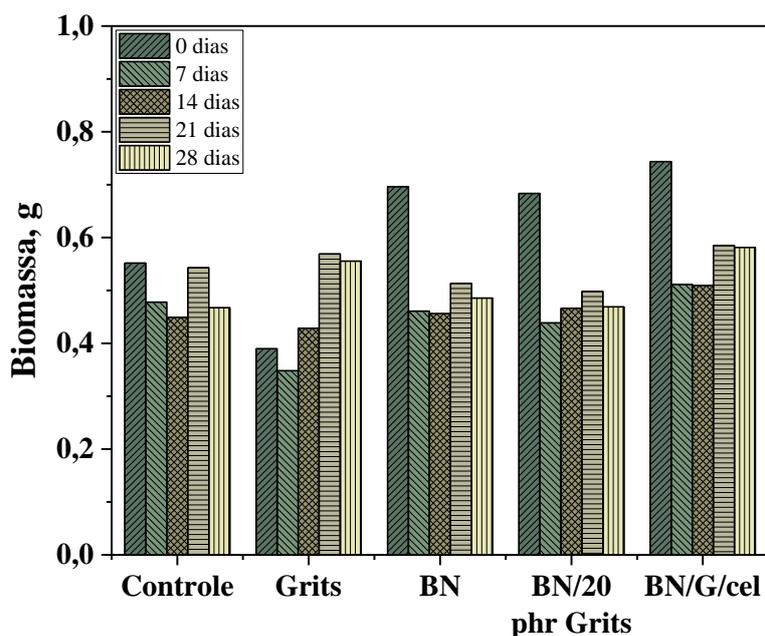


Figura 50- Variação percentual de peso dos indivíduos de todos os grupos expostos aos materiais.

Observa-se que as amostras de *Grits*, borracha natural (BN), compósito com 20 phr de *Grits* e compósito com 20 phr de *Grits* mais celulose apresentaram uma queda no peso em 7 dias e depois tiveram aumento no seu peso até 21 dias de exposição. O aumento de massa sugere absorção de água pelas amostras, o que facilita o processo de degradação, de acordo com a literatura [141].

Pesquisas de degradação com poli (3-hidroxi-butirato) (PHB) e celulose tem reportado que a massa do PHB aumenta até 60 dias de exposição e da celulose até 30 dias de exposição, sendo que com 180 dias ambas amostras já haviam sido totalmente degradadas [141].

6. Conclusão

Neste estudo foi apresentada uma nova alternativa de utilização do resíduo *Grits* com a incorporação na borracha natural, podendo ser utilizada na forma sem tratamento ou tratada com adição de Dodigen 1611 e com a neutralização do pH, potencializando seu uso.

Os compósitos produzidos mostraram um aumento na tensão, deformação, dureza assim como na perda por abrasão. Compósitos com 10 phr de *Grits* mostraram o menor valor para perda por abrasão. No entanto, os compósitos com 20 phr de resíduo mostraram o maior valor para tensão e deformação.

O tratamento do resíduo *Grits* com Dodigen 1611 aumentou todas as propriedades avaliadas comparadas ao resíduo sem tratamento, indicando uma alternativa de melhoria nos compósitos.

Os compósitos com *Grits* apresentaram quase o mesmo comportamento e propriedades similares dos compósitos com carbonato de cálcio e óxido de cálcio comercial.

Comparando as propriedades analisadas neste estudo com as recomendações do Instituto de Ensaio e Pesquisas para a Fabricação de Calçados (PFI), Pirmasens – Alemanha, observa-se que os resultados apresentados pelos compósitos com *Grits* estão dentro das especificações recomendadas pelo PFI e apresentaram bons resultados comparados aos compósitos contendo cargas comerciais como carbonato de cálcio e óxido de cálcio, mostrando ser uma alternativa adequada para produção de solados. Apenas a propriedade de dureza dos compósitos com *Grits* apresentou valores abaixo do recomendado.

Para testar e confirmar a capacidade de aplicação industrial do compósito produzido com *Grits*, chinelos foram produzidos. Observou-se que os compósitos são processáveis, podem ser moldados e cortados sem perder a flexibilidade, além da possibilidade de inserção de cor e aroma.

Os ensaios biológicos dos compósitos mostraram que tanto a borracha natural quanto os compósitos com *Grits* e também com celulose não apresentaram toxicidade aguda e crônica, uma vez que a mortalidade dos indivíduos testados não foi maior que 50%.

7. Referências

- [1] KLOCK, U.; MUÑIZ, G.I.B.; HERNANDEZ, J.A.; ANDRADE, A. S. **Química da madeira**. 3. ed., Curitiba, 2005. 85 f.
- [2] DANG, ZHENG. **The Investigation of Carboxyl Groups of Pulp Fibers during Kraft Pulping, Alkaline Peroxide Bleaching, and TEMPO-mediated Oxidation**. 2007. 206f. Doctoral Thesis (Philosophy) - School of Chemical and Biomolecular Engineering, Georgia Institute of Technology.
- [3] IBÁ. **Indústria Brasileira de Árvores. Estatísticas da indústria brasileira de árvores** (Ibá), Janeiro, 2017.
- [4] BACARIN, G.B.; CABRERA, F.C.; SILVA, M.R.; JOB, A.E. **The distribution of Lignin and Xylan in the Inner and Surface Layers of the Fiber from Eucalyptus Kraft Pulp and its Effects on Oxygen Delignification**. *Materials Research*, v.20, p.945-950, 2017.
- [5] ZONG, Y.; ZHENG T.; MARTINS P.; LANCEROS-MENDEZ, S.; YUE, Z.; MICHAEL, J. **Cellulose as a membrane material for optical resolution**. *Polymer Journal*, v.47, p.334-339, 2015.
- [6] TAN, B.K.; CHING, Y.C.; POH, S.C.; ABDULLAH, L.C.; GAN, S.N. **A Review of Natural Fiber Reinforced Poly (Vinyl Alcohol) Based Composites: Application and Opportunity**. *Polymers*, v.7, p.2205-2222, 2015.
- [7] WU, J.; LIN, L. Y. **Ultrathin (<1µm) Substrate-Free Flexible Photodetector on Quantum Dot-Nanocellulose Paper**. *Scientific Reports*, v.7, 43898, 2017.
- [8] DU, X.; ZHANG, Z.; LIU, W.; DENG, Y. **Nanocellulose-based conductive materials and their emerging applications in energy devices - A review**. *Nano Energy*, v.35, p.299–320, 2017.
- [9] TRAN, M.; WANG, C. **Semi-solid materials for controlled release drug formulation: current status and future prospects**. *Frontiers Chem. Sci. Eng.* v.8, p.225-232, 2014.
- [10] ILEVARE, G.A.; LIU, H.Y.; EDGAR, K.J.; TAYLOR, L.S. **Impact of polymers on crystal growth rate of structurally diverse compounds from aqueous solution**. *Mol. Pharm.* v.10, p.2381-2393, 2013.
- [11] WENG, L.; ROSTAMZADEH, P.; NOORYSHOKRY, N.; LE, H.C, GOLZARIAN, J. **In vitro and in vivo evaluation of biodegradable embolic microspheres with tunable anticancer drug release**. *Acta Biomaterials*, v.9, p.6823-6833, 2013.

-
- [12] CAPADONA, J.R.; VAN DEN BERG, O.; CAPADONA, L.A.; SCHROETER, M.; ROWAN, S.J.; TYLER, D.J.; WEDER, C. **A versatile approach for the processing of polymer nanocomposites with self-assembled nanofibre templates.** Nat. Nanotechnology, v.2, p.765-769, 2007.
- [13] CAPADONA, J.R.; SHANMUGANATHAN, K.; TYLER, D.J.; ROWAN, S.J.; WEDER, C. **Stimuli-responsive polymer nanocomposites inspired by the sea cucumber dermis.** Science, v.319, p.1370-1374, 2008.
- [14] BREUER-THAL, B.; WITT, R.; WEDER, C.; FOSTER, E.J.; JORFI, M.; ROBERTS, M.N. **Recent advances in nanocellulose for biomedical applications.** Medical injection device, WO2014040886 A1, 2014.
- [15] CALMON, JOÃO LUIZ. **Resíduos Industriais e Agrícolas.** In: Geraldo Cechella Isaia (Org. e Ed.). Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais. São Paulo: Ibracon, 2007. Cap. 48.
- [16] RIBEIRO, ALCÍDIO PINHEIRO. **Avaliação do uso de resíduos sólidos inorgânicos da produção de celulose.** 2010. 141f. Tese de doutorado (Engenharia Metalurgia e de Materiais) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.
- [17] CASTRO, F.; VILARINHO, C.; TRANCOSO, D.; FERREIRA, P.; NUNES, F.; MIRAGAIA, A. **Utilisation of pulp and paper industry wastes as raw materials in cement clinker production.** Int. J. Materials Engineering Innovation, v.1, p.74-90, 2009.
- [18] DEMIR, I.; BASPINAR, M.S.; ORHAN, M. 2005. **Utilization of kraft pulp production residues in clay brick production.** Build. Environmental, 40, p.1533-1537, 2005.
- [19] MODOLO, R.A.; BENTA, B. A.; FERREIRA, A.V.M.; MACHADO, L.M. **Pulp and paper plant wastes valorization in bituminous mixes.** Waste Management, v.30, p.685-696, 2010.
- [20] ARRUDA, O. G.; TARSITANO, M. A.; ALVES, M. C.; GIÁCOMO, R. G. **Comparação de custos de implantação de eucalipto com resíduo celulósico em substituição ao fertilizante mineral.** Rev. Ceres, Viçosa, v. 58, p.576 -583, 2011.
- [21] BELLOTE, A.F.J.; SILVA, H.D.; FERREIRA, C.A.; ANDRADE, G.C. **Efeito de lodo de papel reciclado sobre o crescimento em diâmetro de colo de *Eucalyptus saligna* Smith.** Boletim de Pesquisa Florestal, Colombo, v.37, p.99-106, 1998.
- [22] MAEDA, S.; SILVA, H. D.; COSTA, E. R. O.; BOGNOLA, I. **Aplicação de lodo celulósico em plantio de pínus.** Colombo, PR: Embrapa Florestas, 6p. Comunicado Técnico. ISSN 1980-3982, 2011.

-
- [23] NIGAM, M.; AGARWAL, B.; PORWAL, A.; YADAV, B.; KUMAR, DHANNAJAY. **Manufacturing of Paper by Sulphate (Kraft) Process.** International Journal of Scientific Research and Reviews, v.3, n.1, 106-120, 2014.
- [24] MARQUES, M.L.; SILVA, E.J.; VELASCO, F.G.; FORNARI, C.C.M. **Potencialidades do uso de resíduos de celulose (dregs/grits) como agregados em argamassas.** Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais, Campina Grande, v.16, n.4, p.423-431, 2014
- [25] GOORTANI, B.M.; MATEOS-ESPEJEL, E.; PARIS, J. **Integration of a cogeneration unit into a kraft pulping process.** Applied Thermal Engineering, v.30, p. 2724-2729, 2010.
- [26] ALMEIDA, H.C.; SILVEIRA, C.B.; ERNANI, P.R.; CAMPOS, M.L.; ALMEIDA, D. **Composição química de um resíduo alcalino da indústria de papel e celulose (dregs).** Quim. Nova, v. 30, n. 7, 1669-1672, 2007
- [27] NBR 1004- Resíduos sólidos – classificação, Rio de Janeiro, 2004, 77p.
- [28] WOLFF, ELIANE. **O uso do lodo de estação de tratamento de água e resíduos da indústria de celulose (dregs, grits e lama de cal) na produção de cerâmica vermelha.** 183f. Tese de Doutorado (Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Minas Gerais.
- [29] CARVALHO-PUPATTO, J.G.; BÜLL, L.T. & CRUSCIOL, C.A.C. **Atributos químicos do solo, crescimento radicular e produtividade do arroz de acordo com a aplicação de escórias.** Pesq. Agropec. Bras., Brasília, v.39, p.1213-1218, 2004.
- [30] RAMOS, L.A.; NOLLA, A.; KORNDÖRFER, G.H.; PEREIRA, H.S. & CAMARGO, M.S. **Reatividade de corretivos da acidez e condicionadores de solo em colunas de lixiviação.** R. Bras. Ci. Solo, v.30, p.849-857, 2006.
- [31] ALMEIDA, H.C.; SILVEIRA, C.B. da; CAMPOS, M.L.; ALMEIDA, D. **Composição química de um resíduo alcalino da indústria de papel e celulose (dregs).** *Química Nova*, São Paulo, v.30, p.1669-1672, 2007b.
- [32] MACIEL, T.M.S.; ALVES, M.C.; SILVA, F.C. **Atributos químicos da solução e do solo após aplicação de resíduo da extração de celulose.** R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental, v.19, n.1, p.84-90, 2015.
- [33] CABRAL, F.; RIBEIRO, H. M.; HILÁRIO, L.; MACHADO, L.; VASCONCELOS, E. **Use of pulp mill inorganic wastes as alternative liming materials.** Bioresource Technology, v.99, p.8294-8298, 2008.

-
- [34] MAIA, E.S.; SOUZA, M.M.; AGUIAR, M.F.P.; OLIVEIRA, F.H.L. **Estudo de melhoramento de solo com utilização de resíduo de indústria de celulose.** Rev. Tecnol. Fortaleza, v.35, n.1 e 2, p.78-88, 2014.
- [35] TORRES, C. M. M. E.; SILVA, C. M.; PEDROTI, L. G.; FERNANDES, W. E. H.; BALLOTIN, F. C.; ZANUNCIO, J. C. **Cement Portland production with dregs and grits from kraft pulp mills incorporated to clinker.** 6th International Workshop Advances in Cleaner Production, São Paulo, 2017.
- [36] GARCIA, M. L.; COUTINHO, J. S. **Grits and Dregs for Cement Replacement Preliminary Studies.** In: 11th International Conference on Non-conventional Material and Technologies, Bath, United Kingston, 2009.
- [37] RODRIGUES, L. R.; FRANCISCO, M. A. C. O.; SAGRILLO, V. P. D.; LOUZADA, D. M.; ENTRIGUER, J. M. S. **Caracterização de resíduos sólidos da indústria de celulose tipo kraft visando sua aplicação no desenvolvimento de materiais cerâmicos.** 22^o CEBCiMat, Natal, 750-760, 2016.
- [38] MYMRIN, V.; CUSMA, D.F.; RISSARDI, J.L.; CAVALIN, F.L.; CORREIA, R.A.M.; ROLIM, P.H.B.; PEDROSO, C.L. **Utilização de resíduos de produção de papel e celulose para fabricação de materiais de construção ambientalmente limpos.** 8^o Fórum Internacional de Resíduos Sólidos, Curitiba, 2017.
- [39] PINHEIRO, L.M.; ALVARENGA, R.C.; RIBEIRO, B.C.; FASSONI, D.P. **Avaliação experimental de blocos prensados de solo-cimento com adição de grits.** Ambiente Construído, Porto Alegre, v.13, p.29-46, 2013.
- [40] SILVA, J. Q.; DE SOUZA, M. I. T.; GONCALVES, P. D.; PINOTTI, R. N. **Sistemas de exploração de seringueira utilizados em clones asiáticos Prang Besar no Oeste paulista.** Pesq. Agropec. Bras., Brasília, v.42, p.949 - 955, 2007.
- [41] NOGUEIRA, R.F.; CORDEIRO, S.A.; LEITE, A.M.P.; BINOTI, M.L.M.S. **Mercado de borracha natural e viabilidade econômica do cultivo da seringueira no Brasil.** Nativa, Sinop, v.3, p.143-149, 2015.
- [42] MATOS, C.F.; GALEMBECK, F.; ZARBIN, A.J.G. **Nanocompósitos Multifuncionais de Látex de Borracha Natural e Nanoestruturas de Carbono.** Rev. Virtual Quim. v.9, 2017.
- [43] GRISON, E.C.; BECKER, E.J.; SARTORI, A.F. **Borrachas e seus aditivos – componentes, influências e segredos.** Letra e Vida, Porto Alegre, 2010.
- [44] International Rubber Study Group. www.rubberstudy.com/statistics.aspx
- [45] RIPPEL, M.M.; BRAGANÇA, F.C. **Borracha natural e nanocompósitos com argila.** Quim. Nova, v.32, p.818-826, 2009.

-
- [46] BARROS, N.R.; MIRANDA, M.C.R.; BORGES, F.A.; MENDONÇA, R.J.; CILLI, E.M.; HERCULANO, R.D. **Oxytocin Sustained Release Using Natural Rubber Latex Membranes**. *International Journal of Peptide Research and Therapeutics*, v.22, p.435-444, 2016.
- [47] KAUR, G.; ADHIKARI, R.; CASS, P.; BOWN, M.; GUNATILLAKE, P. **Electrically conductive polymers and composites for biomedical applications**. *RSC Advances*, v.47, 2015.
- [48] PAZHOOH, H.N.; BAGHERI, R.; ADLOO, A. **Fabrication of semi-conductive natural rubber nanocomposites with low copper nanoparticle contents**. *Polymer*, v.108, p.135-145, 2017.
- [49] X. Zhang, J. Wang, H. Jia, B. Yin, L. Ding, Z. Xu, Q. Ji. **Polyvinyl pyrrolidone modified graphene oxide for improving the mechanical, thermal conductivity and solvent resistance properties of natural rubber**. *RSC Adv.* v.6, p.54668-54678, 2016.
- [50] CALLISTER, J.R.; WILLIAM, D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. *Livros Técnicos e Científicos*, 2008.
- [51] COELHO, D.B.; MARIANO, R.M.; ZINE, C.L.G.; NUNES, R.C.R.; VISCONTE, L.L.Y. **Misturas NR/SBR: Influência da Ordem de Adição dos Aditivos da Mistura e do Tipo de Carga sobre Propriedades Mecânicas**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.21, n.3, p.204-209, 2011.
- [52] B, DIMZOSKI.; G, BOGOEVA.; G, GENTILE.; M, AVELLA.; A, GROZDANOVA. **Polypropylene-based Eco-composites Filled with Agricultural Rice Hulls Waste**. *Chem.Biochem.Engineering.* v.23, p.225-230, 2009.
- [53] COSTA, H.M.; VISCONTE, L.L.Y.; NUNES, R.C.R. **Cinética de Vulcanização de Composições de Borracha Natural com Incorporação de Cinza de Casca de Arroz**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.13, p.102-106, 2003.
- [54] SAE-OUI, P., RAKDEE C., THAMATHORN P. **Use of rice husk ash as filler in natural rubber vulcanizates: in comparison with other commercial fillers**. *J. of Applied Polymer Science*, v.83, p.2485-2493, 2002.
- [55] RUANGUDOMSAKUL, W.; RUKSAKULPIWAT, C.; RUKSAKULPIWAT, Y.J. **The study of using bio-filler from cassava pulp in natural rubber composites**. *Advanced Materials research*, v.747, p.371-374, 2013.
- [56] KARAAGAÇ, B. **Use of ground pistachio shell as alternative filler in natural**. *Polymer Composites*, v.35, p.245-252, 2014.

-
- [57] MOUSA, A.; HEINRICH, G.; WAGENKNECHT, U. **The application of solid olive waste as reinforcement in carboxylated nitrile butadiene rubber/organo nano layered silicates composites.** J. of Solid Waste Technology and Management, v.39, p.197-203, 2013.
- [58] FERREIRA, M. J.; FREITAS, F.; ALMEIDA, M. F. **The effect of leather fibers on the properties of rubber - leather composites.** Journal of Composite Materials, v.44, p.2801-2817, 2010.
- [59] CHRÓNSKA, K; PRZEPIORKOWSKA, A. **A mixture of buffing dust and chrome shavings as filler for nitrile rubbers.** J. of Applied Polymer Science, v.122, p.2899-2906, 2011.
- [60] RUIZ, M. R.; BUDEMBERG, E. R.; DA CUNHA, G. P.; BELLUCCI, F. S.; DA CUNHA, H. N.; JOB, A. E. **An innovative material based on natural rubber and leather tannery waste to be applied as antistatic flooring.** Journal of Applied Polymer Science (Print), v.132, 2015.
- [61] SANTOS, R. J.; AGOSTINI, D. L. S.; CABRERA, F. C.; BUDEMBERG, E. R.; JOB, A. E. **Recycling Leather Waste: Preparing and studying on the microstructure, mechanical, and rheological properties of leather waste/rubber Composite.** Polymer Composites, v.36, p.2275-2281, 2015.
- [62] SANTOS, R. J.; CABRERA, F. C.; AGOSTINI, D. L. S.; BUDEMBERG, E. R.; JOB, A. E. **Upcycling leather waste.** SPE Plastics Research Online, 1-2, 2014.
- [63] GARCIA, N. G.; DOS REIS, E. A. P.; BUDEMBERG, E. R.; AGOSTINI, D. L. S.; SALMAZO, L. O.; CABRERA, F. C.; JOB, A. E. **Natural rubber/leather waste composite foam: A new eco-friendly material and recycling approach.** Journal of Applied Polymer Science (Print), v.132, p.41636-41646, 2014.
- [64] OZÓRIO, M.S.; REIS, E. A. P.; TEIXEIRA, S. R.; BELLUCCI, F. S.; JOB, A. E. **Sugarcane bagasse ash as a reinforcing filler in thermoplastic elastomers: Structural and mechanical characterizations.** Journal of Applied Polymer Science (Print), v.132, 2015.
- [65] SANTOS, R. J.; AGOSTINI, D. L. S.; CABRERA, F. C.; REIS, E. A. P.; RUIZ, M. R.; BUDEMBERG, E. R.; TEIXEIRA, S. R.; JOB, A. E. **Sugarcane bagasse ash: New filler to natural rubber composite.** Polímeros, v.24, p.646-653, 2014.
- [66] KABIR, M.M.; WANG, H.; ARAVINTHAN, T.; CARDONA, F.; LAU, K.T. **Effects of natural fibre surface on composite properties: A review.** Energy, Environment and Sustainability Proceedings, p.94-99, 2011.
- [67] MARINELLI, A.L.; MONTEIRO, M.R.; AMBRÓSIO, J.D.; BRANCIFORTI, M.C.; KOBAYASHI, M.; NOBRE, A.D. **Desenvolvimento de Compósitos Poliméricos com Fibras Vegetais Naturais da Biodiversidade: Uma**

-
- Contribuição para a Sustentabilidade Amazônica.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, v.18, n.2, p.92-99, 2008
- [68] ANDREANI, L.; VALADARES, L.F. **Propriedades mecânicas de compósitos formados por borracha natural e celulose extraída de dendê.** Anais do 13º Congresso Brasileiro de Polímeros, Natal, 2015.
- [69] JESUS, L.C.C.; LUZ, S.M.; LEÃO, R.M.; ZATTERA, A.J.; AMICO, S.C. **Comportamento térmico de compósitos de poliestireno reciclado com celulose de bagaço de cana.** Anais do 13º Congresso Brasileiro de Polímeros, Natal, 2015.
- [70] JESUS, M.S.; SOUSA, T.B.; MORI, F.A.; GUIMARÃES, B.M.R. **Fibras vegetais com potencial para reforço de compósitos poliméricos analisados a partir da microscopia eletrônica de varredura – MEV.** O Papel, v.76, n.8, p. 61-63, 2015.
- [71] FERREIRA, M.V.F.; NEVES, A.C.C.; OLIVEIRA, C.G.; LOPES, F.P.D.; MARGEMB, F.M.; VIEIRA, C.M.F.; MONTEIRO, S.N. **Thermogravimetric characterization of polyester matrix composites reinforced with eucalyptus fibers.** J. mater. Res. technol., v.6, n.4, p.396-400, 2017.
- [72] KUMAR, A.; SREENIVASA, C.G.; DHARMENDRA, B.V.; MANOHARA, V. **Mechanical Properties Evaluation of Eucalyptus Fiber Reinforced Epoxy Composites.** J. Mater. Environ. Sci. v.6, n.5, p.1400-1410, 2015.
- [73] KUMAR, C.H.S.R; NIJASURE, A.M. **Vulcanization of Rubber How to Alter Molecular Structure and Influence Physical Properties.** Ressonance, 55-59, 1997.
- [74] ARAVANIS, A.E. **Efeito do sistema de reticulação nas propriedades de compostos de borracha natural para peças de engenharia do setor automotivo.** 112f. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, programa de pós-graduação em Engenharia de Minas (PPGEM). UFRS, Porto Alegre, RS.
- [75] RODRIGUES, E.B. **Estudo da Estabilidade das Propriedades Mecânicas e Químicas de Compostos de Borracha Vulcanizados com Enxofre após Envelhecimento Térmico Oxidativo.** 2010. 85f. Dissertação de Mestrado (Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.
- [76] OLIVEIRA, M.G.; SOARES, B.G. **Influência do Sistema de Vulcanização nas Propriedades da Mistura NBR/EPDM.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, v.12, n.1, p.11-19, 2002.
- [77] BANSAL, R.C.; DONNET, J.B.; STOECKLI, F.; DEKKER, M. **A review of: Active Carbon.** New York, 1988. p. 482.

-
- [78] AKIBA, M.; HASHIM, A.S. **Vulcanization and crosslinking in elastomers.** Progress in Polymer Science, v.22, p.475-521, 1997.
- [79] CORAN, A. Y. Chemistry of the vulcanization and protection of elastomers: a review of the achievements. **Journal of applied polymer science**, v.87, n.1, p.24-30, 2003.
- [80] OLIVEIRA, M.A.S.; CASSU, S.N.; MELLO, S.A.C.; DUTRA, J.C.N. **Influência do método de vulcanização nas propriedades mecânicas e na densidade de ligações cruzadas da borracha natural.** Polímeros, v.26, p.43-48, 2016.
- [81] CAPELLE, G. **Calendering technology.** In: **Rubber Products Manufacturing Technology.** Nova York: Marcel Dekker, 1994, cap.4.
- [82] MARIANO, R. M.; VISCONTE, L. Y.; OLIVEIRA, M. R. L.; RUBINGER, M. M. M. **Avaliação de Bis(4-Metilfenilditiocarbimato)Zincato(II) de Tetrabutylamônio como Acelerador em Composições de Borracha Natural.** Polímeros, v.18, p.297-301, 2008.
- [83] SIRQUEIRA, A. S.; SOARES, B. G. **O Efeito de EPDM Modificado com Grupos Mercapto ou Tioacetato na Cinética de Vulcanização de Misturas NR/EPDM.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, v.16, p.299-304, 2006.
- [84] BARBOSA, R.; SOUZA, D.D.; ARAÚJO, E.M.; MÉLO, T.J.A. **Avaliação da estabilidade térmica de sais quaternários de amônio para uso em argilas organofílicas nacionais - Parte I.** Cerâmica, v.56, p.376-380, 2010.
- [85] OLIVEIRA, A. D. B.; RODRIGUES, A. W. B.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. **Modificação de argila bentonita e aplicação em nanocompósitos com matriz de polipropileno.** Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros – Foz do Iguaçu, 2009.
- [86] BARBOSA, R.; ARAÚJO, E.M.; OLIVEIRA, A.D.; MELO, T.J. **Efeito de sais quaternários de amônio na organofiliação de uma argila Bentonita nacional.** Cerâmica, v.52, p.264-268, 2016.
- [87] SEKI, Y. **Innovative multifunctional siloxane treatment of jute fiber surface and its effects on the mechanical properties of jute/thermoset composites.** Materials Science and Engineering A, v.508, p.247-252, 2009.
- [88] PEIXOTO, L. M.; BATITUCCI, F.M.; DAROZ, C. B. S.; SAMPAIO, H.R. **Tratamento térmico do silano para melhorar a cimentação adesiva de restaurações cerâmicas odontológicas.** Cerâmica, v.59, p.460-465, 2013.
- [89] NORMA, ASTM D. 3182, “Standard practice for rubber—materials, equipment, and procedures for mixing standard compounds and preparing standard vulcanized sheets”. ASTM American Society for Testing and Materials, 2007.

-
- [90] GUERRA, B.B.; FURTADO, C.R.G.; COUTINHO, F.M.B. **Avaliação Reológica de Elastômeros e suas Composições**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.14, n.4, p.289-294, 2004.
- [91] NORMA, ASTM D 2084. Standard Test Method for Rubber Property-Vulcanization Using Oscillating Disk Cure Meter. **ASTM American Society for Testing and Materials**, 2001.
- [92] NORMA, ASTM D 2240. Test Method for Rubber Property – Durometer Hardness. **ASTM American Society for Testing and Materials**, 2010.
- [93] NORMA, ASTM D 297. Standard Test Methods for Rubber Products-Chemical Analysis. **ASTM American Society for Testing and Materials**, 2015.
- [94] NORMA, ASTM D 5963 Test Method for Rubber Property--Abrasion Resistance (Rotary Drum Abrader). **ASTM American Society for Testing and Materials**, 2010.
- [95] NORMA, ASTM D 412 - Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers – Tension. **ASTM American Society for Testing and Materials**, 2013.
- [96] VIEYRES, A. et al. **Sulfur-Cured Natural Rubber Elastomer Networks: Correlating Cross-Link Density, Chain Orientation, and Mechanical Response by Combined Techniques**. *Macromolecules*, v.46, p.889-899, 2013.
- [97] FLORY, P.J.; REHNER, J. **Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks II. Swelling**. *The Journal of Chemical Physics*, v. 11, p.521, 1943.
- [98] TEDESCO, M. J. et al. **Análise de solos, plantas e outros matérias**. Boletim técnico nº 5. Departamento de solos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1995.
- [99] ARAÚJO, S.S.; PAIVA, G.P.; CARVALHO, L.H.; SILVA, S.M.L. **Influência de tipo de argila organofílica na estabilidade térmica dos nanocompósitos a base de PP**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 16º CEBCiMat, Porto Alegre, 2004.
- [100] AWAD, W. H; GILMAN, J. W; NYDEN, M.; HARRIS, R.H.; SUTTO, T. E.; CALLAHAN, J.; TRULOVE, P. C.; DE LONG, H. C. E FOX, D. M. **Thermal degradation studies of alkil-imidazolium salts and their application in nanocomposites**. *Thermochimica Acta*, v.409, p.3-11, 2004.
- [101] DIAZ, F. R. V. **Obtenção de argilas organofílicas partindo-se de argilas esmectíticas e do sal quaternário de amônio**. In: 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis. Anais. [S.l.]: Associação Brasileira de Cerâmica, 1999.
- [102] ALLEN, T. **Particle size measurement**. 5. Ed. London: Chapman & Hall, 1997.

-
- [103] PLUDDMANN, E. P. **Silane coupling agents**. 2nd Ed. New York: Plenum Press, 1991. 253 p.
- [104] OLIVEIRA JUNIOR, A.R. **Obtenção de Nanocompósitos Polipropileno-Argila Compatibilizados com Organossilanos**. 2006. 173f. Tese Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.
- [105] MARTINS, F. M. **Caracterização Química e Mineralógica de Resíduos Sólidos Industriais Mineraiis do Estado do Paraná**. 2006. 158f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de pós-graduação em Química - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR.
- [106] GOMES, J.; MAIA, L.T.; MONTEDO, O.R.K.; HOTZA, D.; ZANLORENZI, H.M.; SOMMER, S.M. **Avaliação da potencialidade de resíduos gerados pela indústria de papel e celulose como materiais alternativos para a indústria cimenteira**. 8º fórum internacional de resíduos sólidos. Curitiba, 2017.
- [107] MARTINS, F. M.; MUNHOZ, J.; FERRACIN, L. C.; CUNHA, C. J. **Mineral phases of green liquor dregs, slaker grits, lime mud and wood ash of a kraft pulp and paper mill**. Journal of Hazardous Materials, v.147, p.610-617, 2007.
- [108] MACHADO, C.C.; PEREIRA, R.S.; LIMA, D.C.; CARVALHO, C.A.B; PIRES, D.M. **Caracterização tecnológica de misturas solo-grits para pavimentos de estradas florestais: Influência do tratamento térmico do grits na resistência mecânica das misturas**. Rev. Árvore, Viçosa, v.31, p.487-494, 2007.
- [109] WALDEMAR C.C.; HERRERA, J. **Avaliação do potencial de utilização do dregs a do grits como corretivo de acidez a fertilizante na agricultura**. Congresso Anual ABTCP, São Paulo, 1986.
- [110] ESCÓCIO, V.A.; MARTINS, A.F.; VISCONTE, L.L.Y.; NUNES, R.C.R. **Influência da mica nas propriedades de composições de borracha natural**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v.13, p.130-134, 2013.
- [111] BAGLI, F. **Avaliação da incorporação de resíduo Grits nas propriedades e microestrutura de tijolo solo-cimento**. 2013. 121f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Estadual do Norte Fluminense - Campos dos Goytacazes, RJ.
- [112] IOZZI, M.A. **Propriedades de Compósitos Híbridos de Borracha Nitrílica, Fibras de Sisal e Carbonato de Cálcio**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v.14, p.93-98, 2009.
- [113] DUCHACEK, V.; KUTA, A.; PRIBYL, P. **Efficiency of Metal Activators of Accelerated Sulfur Vulcanization**. J. Appl. Polym. Sci., v.47, p.743-746, 1993.

-
- [114] HEIDEMAN, G. **Reduced zinc oxide levels in sulphur vulcanisation of rubber compounds**. 2004. 208f. Ph.D. Thesis, University of Twente, Enschede, Netherlands.
- [115] ESCÓCIO, V. A.; MARTINS, A. F.; VISCONDE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R. **Efeito do envelhecimento nas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas de composições de borracha natural com mica**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.14, p. 13-16, 2004.
- [116] OLIVEIRA, M.A.S.; CASSU, S.N.; MELLO, S. A.; DUTRA, J.C.N. **Influência do teor de negro de fumo nas propriedades dinâmico-mecânicas de borracha natural**. 21º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Cuiabá.
- [117] RAO, S.; DEVI, S.N.S.; JOHNS, A.; KALKORNSURAPRANEE, E.; SHAM, M.P.; J, JOBISH. **Mechanical and Thermal Properties of Carbon Black Reinforced Natural Rubber/Polyvinyl Alcohol Fully-Interpenetrating Polymer Networks**. *Journal of Vinyl & Additive Technology*, v.24, p.21-29, 2016.
- [118] HUNDIWALE, G.; KAPADI, U.R.; DESAI, M.C.; BIDKAR, S.H. **Mechanical Properties of Natural Rubber Filled with Flyash**. *Journal of Applied Polymer Science*, v.85, p.995-1001, 2012.
- [119] IBARRA, L.; ALZORRIZ, M. **Ionic elastomers based on carboxylated nitrile rubber and calcium oxide**. *Journal of Applied Polymer Science*, v.87, p.805-813, 2013.
- [120] XU, T.; JIA, Z.; WANG, S.; CHEN, Y.; LUO, Y.; JIA, D.; PENG, Z. **Self-crosslinkable epoxidized natural rubber-silica hybrids**. *J. Appl. Polym. Sci.* v.134, p.44605-44605, 2017.
- [121] RATTANASOM, N.; PRASERTSRI, S.; RUANGRITNUMCHAI, T. **Reinforcement of natural rubber with silica/carbon black hybrid filler**. *Polymer Testing*, v.26, p.369-377, 2007.
- [122] KISS, A.; FEKETE, E.; PUKA'NSZKY, B. **Aggregation of CaCO₃ particles in PP composites: Effect of surface coating**. *Composites Science and Technology*, v.67, p.1574-1583, 2007.
- [123] LIMA, A.B.T. **Aplicações de cargas minerais em polímeros**. 2007. 87p. Dissertação de mestrado Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, São Paulo.
- [124] BIGG, D.M. Mechanical properties of particulate filled polymers. *Polymer Composites*, v.8, n.2, p.115-122, 2004.

-
- [125] SOBHY, M.S.; EL-NASHAR, D.E.; MAZIAD, N.A. **Cure Characteristics and Physicomechanical Properties of Calcium Carbonate Reinforcement Rubber Composites**. Egypt. J. Sol. v.26, p.241-257, 2013.
- [126] IDRUS, S.; ISMAIL, H.; PALANIANDY, S. **Study of the effect of different shapes of ultrafine silica as fillers in natural rubber compounds**. Polymer Testing, v. 30, p.251-259, 2011.
- [127] DE SOUZA, S. P M. C.; DE MORAIS, F. E.; DOS SANTOS, E. V.; DA SILVA, M. L.; MARTINEZ, C. A.; FERNANDES, N. S. **Determinação do teor de cálcio em comprimido à base de lactato de cálcio utilizado no tratamento da osteoporose**. Química Nova. v.35, p.1355-1359, 2012.
- [128] DESTEFANI, A.Z.; SANTOS, M.M.; HOLANDA, J.N.F. **Caracterização e avaliação do resíduo *grits* da indústria de celulose**. 19º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Campos do Jordão, 2010.
- [129] BERNABÉ, G. A; KOBELNIK, M; ALMEIDA, S; RIBEIRO, C. A; CRESPI, M. S; **Comportamento térmico de lignina e celulose provenientes de resíduos do processo de compostagem**. VII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria - ABRATEC, São Pedro, 2010.
- [130] PAIVA, L.B.; MORALES, A.R.; DÍAZ, F.R.E. **Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização**. Cerâmica v.54, p.213-226, 2008.
- [131] DALL'ANTONIA, A.C.; MARTINS, M.A.; MORENO, R.M.B.; MATTOSO, L.H.C.; GONÇALVES, P.S.; JOB, A.E. **Caracterização mecânica e térmica da borracha natural formulada e vulcanizada dos clones: GT 1, IAN 873, PB 235 e RRIM 600**. Polímeros v.19, p.63-71, 2009.
- [132] NALLASAMY, P.; MOHAN, S. **Vibrational spectra of cis-1,4-polyisoprene**. The Arabian Journal for Science and Engineering, v.29, n.1, p.17-26, 2004.
- [133] RJMANDI, R.; HASSAN, A.; HAAFIZ, M.K.M.; ZAKARIA, Z. **Effect of Microcrystalline Cellulose on Biodegradability, Tensile and Morphological Properties of Montmorillonite Reinforced Polylactic Acid Nanocomposites**. Fibers and Polymers, v.16, p.2284-2293, 2015.
- [134] HERRERA, N.; MATHEW, A.P.; OSKMAN, K. **Plasticized polylactic acid/cellulose nanocomposites prepared using melt-extrusion and liquid feeding: mechanical, thermal and optical properties**. Compos. Sci. Technol. v.106, p.149-155, 2015a.
- [135] ANDREANI, L.; VALADARES, L.F. **Propriedades mecânicas de compósitos formados por borracha natural e celulose extraída dendê**. Anais do 13º Congresso Brasileiro de Polímeros – Natal, RN – 18 a 22 de outubro de 2015.

-
- [136] SAREENA, C.; RAMESAN, M.T.; PURUSHOTHAMAN, E. **Utilization of Peanut Shell Powder as a Novel Filler in Natural Rubber**. Journal of Applied Polymer Science, v.125, p.2322–2334, 2012.
- [137] MELO, A.R.A.; MENEZES, L.R.; DA SILVA, E.O.; TAVARES, M.I.B. **A influência do modo de dispersão da micropartícula de celulose nos compósitos a base de EVA**. Anais do 13º Congresso Brasileiro de Polímeros – Natal, RN – 18 a 22 de outubro de 2015.
- [138] LOPATTANANON, N.; JITKALONG, D.; SEADAN, M. **Hybridized Reinforcement of Natural Rubber with SilaneModified Short Cellulose Fibers and Silica**. Journal of Applied Polymer Science, v.120, p.3242-3254, 2011.
- [139] CAMPOS, A.; MARCONATO, J.C.; MARTINS-FRANCHETTI, S.M. **Biodegradation of blend films PVA/PVC, PVA/PCL in soil and soil with landfill leachate**. Brazilian Archives Biology and Technology, v.54, n.2, p.1367-1378, 2011.
- [140] INNOCENTINI-MEI, L.H.; MARIANI, P.D.S.C. **Visão Geral sobre Polímeros ou Plásticos Ambientalmente Degradáveis**. Unicamp: Campinas, 2005, 41p.
- [141] SCHRÖPFER, S.B.; BOTTENE, M.K.; BIANCHIN, L.; ROBINSON, L.C.; LIMA, V.; JAHNO, V.D.; BARUD, H.S.; RIBEIRO, S.J.L. **Biodegradation evaluation of bacterial cellulose, vegetable cellulose and poly (3-hydroxybutyrate) in soil**. Polímeros, v.25, n.2, p.154-160, 2015.