

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RENAN ZUNTA RAIA

COMPÓSITOS BORRACHA-MADEIRA PARA PRODUÇÃO DE PISO
ANTIESTÁTICO

CURITIBA

2022

RENAN ZUNTA RAIA

COMPÓSITOS BORRACHA-MADEIRA PARA PRODUÇÃO DE PISO
ANTIESTÁTICO

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Florestal.

Orientador: Prof. Dr. Setsuo Iwakiri

Coorientadores: Prof^a. Dr^a. Rosilani Trianoski
Prof. Dr. Alan S. de Andrade
Prof. Dr. Edemir Luiz Kowalski

CURITIBA

2022

Ficha catalográfica elaborada pela
Biblioteca de Ciências Florestais e da Madeira - UFPR

Raia, Renan Zunta

Compósito borracha-madeira para produção de piso antiestático /
Renan Zunta Raia. – Curitiba, 2022.

1 recurso on-line : PDF.

Orientador: Prof. Dr. Setsuo Iwakiri

Coorientadores: Profa. Dra. Rosilani Trianoski

Prof. Dr. Alan Sulato de Andrade

Prof. Dr. Edemir Luiz Kowalski

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências
Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal.

Defesa: Curitiba, 24/06/2022.

Área de concentração: Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais.

1. Pisos. 2. Borracha. 3. Fibras. 4. Celulose. 5. Lignina. 6. Teses.
I. Iwakiri, Setsuo. II. Trianoski, Rosilani. III. Andrade, Alan Sulato de.
IV. Kowalski, Edemir Luiz. V. Universidade Federal do Paraná, Setor
de Ciências Agrárias. VI. Título.

CDD – 634.9

CDU – 634.0.833

Bibliotecária: Berenice Rodrigues Ferreira – CRB 9/1160

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA FLORESTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **RENAN ZUNTA RAIÁ** intitulada: **COMPÓSITO BORRACHA-MADEIRA PARA PRODUÇÃO DE PISO ANTIESTÁTICO**., sob orientação do Prof. Dr. SETSUO IWAKIRI, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 24 de Junho de 2022.

Assinatura Eletrônica
28/06/2022 09:11:25.0
SETSUO IWAKIRI

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica
29/06/2022 08:54:01.0

ADAUTO JOSÉ MIRANDA DE LIMA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO
PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
27/06/2022 19:12:17.0

JOSÉ DE ALMENDRA FREITAS JUNIOR

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ -
DEPARTAMENTO DA CONSTRUÇÃO CIVIL)

Assinatura Eletrônica
28/06/2022 09:52:39.0

CARLOS FREDERICO ALICE PARCHEN

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
27/06/2022 10:10:24.0

THIAGO SOUZA DA ROSA

Avaliador Externo (BLUESHIFT BRASIL)

Dedico esta tese à minha mãe Ivone, meu pai Paulo e meu irmão Rodrigo, pelo apoio e suporte durante todos estes anos que estive desenvolvendo este trabalho.

À minha esposa Maiele, pela paciência e pelo companheirismo nestes anos, os quais me fizeram superar todas as dificuldades desta etapa.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, por iluminar meus caminhos e me dar forças para seguir sempre em frente;

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Florestal da Universidade Federal do Paraná, pela oportunidade de conhecimento e pelo desenvolvimento deste trabalho;

À Capes, pelo incentivo financeiro primordial para o desenvolvimento deste trabalho;

Ao Prof. Dr. Setsuo Iwakiri, pela orientação, ensinamentos, paciência e amizade, que foram, para mim, de grande importância profissional e pessoal;

À Profa. Dra. Rosilani Trianoski, pela coorientação, confiança, amizade e incentivo;

Ao Prof. Dr. Alan Sulato de Andrade, pela coorientação e confiança;

Ao Prof. Dr. Edemir Luiz Kowalski, pela coorientação e ensinamentos;

À empresa Elastobras, na pessoa do Francis Martins Brune, pelo fornecimento da matéria prima para o desenvolvimento desta pesquisa;

Ao Prof. Dr. Aldo Eloizo Job, ao Fabio Friol Guedes de Paiva e todo o pessoal da Unesp Campus Presidente Prudente pelos ensinamento e ajuda na produção das borrachas;

Aos técnicos de laboratório do curso de pós-graduação e Engenharia Florestal da UFPR Letícia Zimmermann Pires, Mauro Vitor Greco Távora, Ademir Cavalli (in memoriam) e Eliane Lopes da Silva.

Aos funcionários da Biblioteca de Ciências Florestais e Madeireira da UFPR, pela disponibilidade e ajuda na busca de literaturas;

Aos funcionários Reinaldo e David, da secretaria do Programa de Pós-graduação, pelas informações e auxílio;

Aos colegas e amigos de pós-graduação por partilharem conhecimento e experiências, em especial ao Thiago Souza da Rosa pela parceria e conselhos;

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR, Prof. Dr. Irineu Mazzaro do Departamento de Física da UFPR, Profa. Dra. Sônia Faria Zawadzki e Profa. Dra. Izabel Cristina Riegel Vidotti do Departamento de Química da UFPR, Prof. Dr. Walter Luis Mikos e seu estagiário Marco Antônio Przybysz do Laboratório de Metrologia da UTFPR pelos equipamento cedidos à realização das análises;

Aos meus familiares, minha mãe, Ivone Zunta Raia, meu pai, Paulo Amarildo Raia, meu irmão, Rodrigo Zunta Raia, que desempenharam papel importante nesta caminhada, ajudando-me, apoiando-me, aconselhando-me e principalmente transmitindo, mesmo que de longe, todo amor e carinho para que este trabalho pudesse ser concluído;

À minha esposa Maiele Brum Polasso, por estar sempre ao meu lado ao longo desta caminhada, não deixando-me fraquejar nos momentos de dúvidas e, por diversas vezes, aturando-me nos momentos de estresse;

Enfim, a todas as pessoas que, direta ou indiretamente, fizeram parte da realização deste trabalho.

Muito Obrigado!

EPÍGRAFE

Aprender é a única coisa de que a mente
nunca se cansa, nunca tem medo e nunca
se arrepende.

Leonardo da Vinci

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um compósito de matriz borracha natural com a incorporação de fibras de madeira e substituição do negro de fumo por elas em diferentes proporções. Visando melhorar a compatibilidade com a matriz, as fibras foram tratadas com hidróxido de sódio (NaOH) em diferentes concentrações (5, 10, 15, 20, 30%) e tempos de exposição (2 e 24 horas). Para verificação da melhor combinação concentração/tempo de exposição foram avaliadas composição química, cristalinidade da celulose, estabilidade térmica e modificação da superfície das fibras tratadas. Os resultados demonstraram que houve remoção da lignina e das hemiceluloses em todas as combinações. Ocorreu modificação de celulose I para II em altas concentrações e as maiores cristalinidades foram encontradas nas concentrações de 5 e 10%. A temperatura *ONSET* no tratamento 2 h e 5% apresentou melhores características de estabilidade térmica. As imagens de MEV demonstraram que ocorreu lixiviação das impurezas presentes na superfície das fibras, diminuindo o aspecto ceroso da fibra apresentado no tratamento controle. O tratamento 2h e 5% foi o que apresentou melhor condição de modificação macromolecular das fibras, alterando sua superfície e potencializando o seu uso como reforço em compósito. Os compósitos foram produzidos usando as fibras tratadas com 2h e 5%, baseando-se em duas etapas, a primeira com incorporação das fibras de madeira e a segunda de substituição do negro de fumo por elas. Os compósitos foram caracterizados morfológica, físico-mecânica e eletricamente a fim de encontrar a melhor formulação para utilização em pisos antiestáticos. O tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) diminuiu em todas as formulações em relação ao controle e apresentaram baixa absorção de água. A densidade básica do compósito não foi alterada, já a densidade de ligações cruzadas diminuiu na etapa de substituição, devido à dificuldade de ligação entre as fibras e a matriz. A utilização de fibras de madeira e negro de fumo como reforço aumentou a dureza Shore A, em todas as formulações, e os compósitos foram classificados como borracha dura ou extremamente dura, resultados ideais para indústria de pisos. Com isso, houve uma redução do alongamento e ruptura na tração. A coloração do compósito não apresentou mudança perceptível. Todas as formulações apresentaram alto ângulo de contato, sendo classificados como hidrofóbicos. Os compósitos foram classificados como N4 e N5, ou seja, sem necessidade de acabamento para o uso como piso. Não houve modificação química da borracha. A resistividade superficial classificou a formulação FM24/NF36 como sendo a única formulação ideal para pisos antiestáticos e as demais foram classificadas como isolantes ou condutoras. Baseado nisto pode-se afirmar que as fibras de madeira, utilizadas na proporção FM24/NF36, podem ser utilizadas como reforço inerte em borracha natural contribuindo na redução de custos e na utilização para pisos antiestáticos.

Palavras-chave: Fibras de madeira. Negro de fumo. Alcalinização. Compósito. Borracha natural. Pisos antiestáticos.

ABSTRACT

The objective of this work was to develop a composite of natural rubber matrix with the incorporation of wood fibers and replacement of carbon black by them in different proportions. In order to improve compatibility with the matrix, the fibers were treated with sodium hydroxide (NaOH) at different concentrations (5, 10, 15, 20, 30%) and exposure times (2 and 24 hours). To verify the best combination concentration/exposure time, chemical composition, cellulose crystallinity, thermal stability and surface modification of the treated fibers were evaluated. The results showed that lignin and hemicelluloses were removed in all combinations. There was a modification of cellulose I to II at high concentrations and the highest crystallinities were found at concentrations of 5 and 10%. The ONSET temperature in the 2 h and 5% treatment showed better thermal stability characteristics. The SEM images showed that there was leaching of impurities present on the surface of the fibers, reducing the waxy aspect of the fiber presented in the control treatment. The 2h and 5% treatment showed the best condition of macromolecular modification of the fibers, altering their surface and enhancing their use as a composite reinforcement. The composites were produced using the fibers treated with 2h and 5%, based on two steps, the first with the incorporation of wood fibers and the second with the replacement of carbon black by them. The composites were morphological, physico-mechanical and electrically characterized in order to find the best formulation for use in antistatic floors. The optimal vulcanization time (t_{90}) decreased in all formulations in relation to the control and showed low water absorption. The basic density of the composite was not altered, whereas the crosslink density decreased in the replacement step, due to the difficulty of bonding between the fibers and the matrix. The use of wood fibers and carbon black as reinforcement increased the Shore A hardness in all formulations, and the composites were classified as hard or extremely hard rubber, ideal results for the flooring industry. As a result, there was a reduction in elongation and rupture in traction. The color of the composite showed no perceptible change. All formulations showed a high contact angle, being classified as hydrophobic. The composites were classified as N4 and N5, that is, without the need for finishing for use as a floor. There was no chemical modification of the rubber. The surface resistivity classified the FM24/NF36 formulation as being the only ideal formulation for antistatic floors and the others were classified as insulating or conducting. Based on this, it can be said that wood fibers, used in the proportion FM24/NF36, can be used as inert reinforcement in natural rubber, contributing to cost reduction and use for antistatic floors.

Keywords: Wood fibers. Carbon black. Alkalization. Composite. Natural rubber. Antistatic floors.

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 – CLASSIFICAÇÃO DE BORRACHAS SEGUNDO A NORMA DIN/ISO 1629 (2014).....	24
QUADRO 2 – CLASSIFICAÇÃO DO SEGUNDO CARACTERE DA NUMERAÇÃO DO NEGRO DE FUMO.	32
QUADRO 3 – DESIGNAÇÕES ASTM E INTERNACIONAL DOS NEGROS DE CARBONO E RESPECTIVA ABREVIATURA.....	32
QUADRO 4 – VALORES OBJETIVOS E TÍPICOS DE REFERÊNCIA PARA ALGUMAS PROPRIEDADES DE NEGROS DE FUMO.	33
QUADRO 5 – COMPARAÇÃO ENTRE FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS E FIBRAS DE VIDRO.....	37

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – EFEITO DO TRATAMENTO DE ALCALINIZAÇÃO EM FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS.....	23
FIGURA 2 – ESTRUTURAS QUÍMICAS DO POLISOPRENO NA FORMA TRANS E CIS.....	26
FIGURA 3 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSO DE VULCANIZAÇÃO DA BORRACHA.....	28
FIGURA 4 – PROPRIEDADES DA BORRACHA VULCANIZADA EM RELAÇÃO À QUANTIDADE DE AGENTE VULCANIZANTE.....	30
FIGURA 5 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS VÁRIAS FORMAS DE UTILIZAÇÃO DO MATERIAL DE REFORÇO EM COMPÓSITOS. ...	35
FIGURA 6 – ESQUEMA DE CLASSIFICAÇÃO DOS VÁRIOS TIPOS DE COMPÓSITOS, CONFORME O REFORÇO.....	36
FIGURA 7 – ESQUEMA DE CLASSIFICAÇÃO DOS VÁRIOS TIPOS DE COMPÓSITOS, CONFORME A MATRIZ.....	36
FIGURA 8 – MODELO DE MATERIAL PARA CÁLCULO DE RESISTÊNCIA ELÉTRICA.....	42
FIGURA 9 – AÇÃO DOS AGENTES ANTIESTÁTICOS.....	46
FIGURA 10 – FLUXOGRAMA A METODOLOGIA PROPOSTA NA EXECUÇÃO DO ESTUDO.....	48
FIGURA 11 – EQUIPAMENTO UTILIZADO NA DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X.....	50
FIGURA 12 – EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS.....	51
FIGURA 13 – EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO.....	52
FIGURA 14 – EQUIPAMENTOS UTILIZADOS PARA REALIZAÇÃO DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	53
FIGURA 15 - DEFIBRADOR UTILIZADO PARA LAVAGEM DAS FIBRAS EM LARGA ESCALA.....	54
FIGURA 16 – ETAPAS DA MISTURAS DOS MATERIAIS.....	56
FIGURA 17 – ETAPAS DA PRODUÇÃO DAS PLACAS DE BORRACHA.....	57
FIGURA 18 – EQUIPAMENTO UTILIZADO NA DETERMINAÇÃO DA DUREZA SHORE A.....	59

FIGURA 19 – CORPOS DE PROVA PARA DETERMINAÇÃO DA TENSÃO X DEFORMAÇÃO.	60
FIGURA 20 – EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA MEDIÇÕES DE COLORIMETRIA DO COMPÓSITO BORRACHA-MADEIRA.	62
FIGURA 21 – EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA MEDIÇÃO DA RUGOSIDADE SUPERFICIAL DO COMPÓSITO BORRACHA-MADEIRA.....	63
FIGURA 22 – EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA REALIZAÇÃO DA ANÁLISE DE RESISTIVIDADE SUPERFICIAL E VOLUMÉTRICA.	65
FIGURA 23 – DIFRAÇÃO DE RAIO-X DAS FIBRAS.....	68
FIGURA 24 – CURVAS DE PERDA DE MASSA.	70
FIGURA 25 – ESPECTRO DO FTIR PARA AS FIBRAS TRATADAS E NÃO TRATADAS.....	73
FIGURA 26 – IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DAS FIBRAS TRATADAS E NÃO TRATADAS.....	76
FIGURA 27 – CURVAS REOMÉTRICAS PARA TODAS AS FORMULAÇÕES DO COMPÓSITO BORRACHA-MADEIRA.	79
FIGURA 28 – VALORES MÉDIOS DE DUREZA SHORE A DO COMPÓSITO BORRACHA-MADEIRA.	87
FIGURA 29 – CLASSIFICAÇÃO DE BORRACHA QUANTO A DUREZA SHORE A.	88
FIGURA 30 – VALORES MÉDIOS DE PERDA DE MASSA POR ABRASÃO DO COMPÓSITO BORRACHA-MADEIRA.	92
FIGURA 31 – COLORAÇÃO DOS COMPÓSITOS BORRACHA-MADEIRA PARA AS DIFERENTES FORMULAÇÕES.....	94
FIGURA 32 – PARÂMETROS L^* , a^* , b^* , ΔE E L^* DO COMPÓSITO BORRACHA-MADEIRA.....	95
FIGURA 33 – MICROTOPOGRAFIA 3D DOS COMPÓSITOS BORRACHA-MADEIRA PARA AS DIFERENTES FORMULAÇÕES.	102
FIGURA 34 – CURVAS DSC PARA AS DIFERENTES FORMULAÇÕES DO COMPÓSITO BORRACHA-MADEIRA.	108
FIGURA 35 – MICROGRAFIAS DOS COMPÓSITOS BORRACHA-MADEIRA.....	110

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DE FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS NATURAIS.....	21
TABELA 2 - COMPONENTES DA BORRACHA NATURAL SECA.....	25
TABELA 3 – PROPRIEDADES DAS BORRACHAS VULCANIZADAS EM RELAÇÃO AO SEU SISTEMA DE VULCANIZAÇÃO.....	29
TABELA 4 – VALORES DE RESISTIVIDADE DE ALGUNS MATERIAIS.....	43
TABELA 5 – GRAUS DE PROTEÇÃO ANTIESTÁTICA EM RELAÇÃO À RESISTÊNCIA ELÉTRICA SUPERFICIAL.....	46
TABELA 6 – PLANO EXPERIMENTAL PARA TRATAMENTO DE FIBRAS PELO MÉTODO DE ALCALINIZAÇÃO.....	49
TABELA 7 – DELINEAMENTO EXPERIMENTAL PARA PRODUÇÃO DO COMPÓSITO BORRACHA-MADEIRA.....	55
TABELA 8 – EFEITO DO TRATAMENTO QUÍMICO DAS FIBRAS NO ÍNDICE DE CRISTALINIDADE.....	69
TABELA 9 – EFEITO DO TRATAMENTO QUÍMICO DAS FIBRAS NAS TEMPERATURAS E RESÍDUOS.....	72
TABELA 10 – TEMPO ÓTIMO (t_{90}) DE VULCANIZAÇÃO E TORQUES.....	77
TABELA 11 – VALORES MÉDIOS DE DENSIDADE BÁSICA DOS COMPÓSITOS BORRACHA-MADEIRA.....	80
TABELA 12 – VALORES MÉDIOS DE ABSORÇÃO DE ÁGUA DO COMPÓSITO BORRACHA-MADEIRA.....	82
TABELA 13 – VALORES MÉDIOS DE DENSIDADE DE LIGAÇÕES CRUZADAS DO COMPÓSITO BORRACHA-MADEIRA.....	84
TABELA 14 – VALORES MÉDIOS DE TENSÃO MÁXIMA (MPa) E DEFORMAÇÃO ATÉ A RUPTURA (%) DO COMPÓSITO BORRACHA-MADEIRA....	89
TABELA 15 – VALORES MÉDIOS DE MÓDULO YOUNG (MPa) DO COMPÓSITO BORRACHA-MADEIRA.....	91
TABELA 16 – VALORES MÉDIOS DE ÂNGULO DE CONTATO E TRABALHO DE ADESÃO DO COMPÓSITO BORRACHA-MADEIRA.....	99
TABELA 17 – VALORES MÉDIOS DE RUGOSIDADE DOS COMPÓSITOS BORRACHA-MADEIRA.....	100

TABELA 18 - CLASSIFICAÇÃO DE RUGOSIDADE CONFORME NORMA ISO 1302 (2002).....	101
TABELA 19. VALORES MÉDIOS DE TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA (°C) DO COMPÓSITO BORRACHA-MADEIRA.	108
TABELA 20 – VALORES MÉDIOS DE RESISTIVIDADE SUPERFICIAL E VOLUMÉTRICA DO COMPÓSITO BORRACHA-MADEIRA.	112

LISTA DE ABREVIATURAS

ΔE – Diferença entre cores

a^* – Coordenada do eixo verde-vermelho

ANSI – American National Standard Institute

ASTM – American Society for Testing and Materials

b^* – Coordenada do eixo azul-amarelo

BN – Borracha Natural

CV – Sistema de vulcanização convencional

DIN – Deutsche Institut Für Normung

DRX – Difração de raio-X

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

ENDSET – Temperatura de fim da degradação

ESD – Electrostatic Discharge Association

EV - Sistema de vulcanização eficiente

FM – Fibras de madeira

FTIR – Infravermelho por transformada de Fourier

IC – Índice de cristalinidade

IEC – International Electrotechnical Commission

ISO - International Organization Of Standardization

L - Luminosidade

M_{t90} – Torque no t_{90}

MBTS - Dissulfeto de benzotiazol

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

M_H – Torque máximo

M_L – Torque mínimo

NF – Negro de fumo

ONSET – Temperatura de início da degradação

PHR – Per hundred rubber

R_a – Rugosidade média

R_q – Rugosidade quadrática

R_z – Rugosidade total

SEV – Sistema de vulcanização semi-eficiente

T_{90} – Tempo ótimo de vulcanização

Tg – Transição vítrea

TGA – Termogravimetria

TMTD – Dissulfeto de tetrametiltiuram

TSR - Technically Specified Rubber

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.2	OBJETIVOS	19
1.2.1	Objetivo Geral.....	19
1.2.2	Objetivos Específicos	19
2	REVISÃO DE LITERATURA	20
2.1	FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS	20
2.1.1	Tratamento de Fibras Lignocelulósicas	22
2.2	BORRACHA NATURAL	24
2.2.1	Estrutura e Propriedades da Borracha Natural.....	25
2.2.2	Vulcanização da Borracha.....	27
2.2.3	Sistemas de Reforço	30
2.3	MATERIAIS COMPÓSITOS.....	34
2.3.1	Conceito	34
2.3.2	Fibras Lignocelulósicas em Compósitos	36
2.3.3	Borracha como Matriz em Compósitos.....	38
2.3.4	Propriedades Morfológicas dos Compósitos	39
2.3.5	Propriedades Mecânicas dos Compósitos	40
2.3.6	Propriedades Elétricas dos Compósitos.....	41
2.4	PISOS ANTIESTÁTICOS	43
3	MATERIAL E MÉTODOS	47
3.1	TRATAMENTO QUÍMICO DAS FIBRAS.....	48
3.1.1	Difração de Raio-x.....	49
3.1.2	Análise Termogravimétrica (TGA).....	50
3.1.3	Espectroscopia de Infravermelho	51
3.1.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	52
3.2	PRODUÇÃO DO COMPÓSITO BORRACHA-MADEIRA.....	53
3.2.1	Reometria e Prensagem.....	56
3.2.2	Ensaio Físico-Mecânicos.....	58
3.2.2.1	Absorção de água	58
3.2.2.2	Densidade do compósito	58
3.2.2.3	Densidade de ligações cruzadas.....	58
3.2.2.4	Dureza.....	59

3.2.2.5	Tensão x deformação.....	60
3.2.2.6	Abrasão	61
3.2.3	Ensaio Morfológicos	61
3.2.3.1	Colorimetria	61
3.2.3.2	Molhabilidade	62
3.2.3.3	Rugosidade superficial	63
3.2.3.4	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	64
3.2.3.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	64
3.2.4	Ensaio Elétricos	64
3.2.4.1	Resistividade superficial e volumétrica.....	64
3.3	ANÁLISE ESTATÍSTICA	66
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
4.1	AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DO TRATAMENTO DAS FIBRAS.....	67
4.1.1	Difração de Raios x (DRX)	67
4.1.2	Termogravimetria	70
4.1.3	Espectroscopia de Infravermelho	73
4.1.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	74
4.2	COMPÓSITOS BORRACHA MADEIRA.....	77
4.2.1	Propriedades Físico-Mecânicas dos Compósitos.....	77
4.2.1.1	Reometria	77
4.2.1.2	Densidade básica	79
4.2.1.3	Absorção de água	81
4.2.1.4	Densidade de ligações cruzadas.....	84
4.2.1.5	Dureza	86
4.2.1.6	Tensão x deformação em Tração.....	88
4.2.1.6.1	Resistência à abrasão	92
4.2.2	Propriedades Morfológicas dos Compósitos	94
4.2.2.1	Colorimetria	94
4.2.2.2	Molhabilidade	98
4.2.2.3	Rugosidade superficial	100
4.2.2.4	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	107
4.2.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	109
4.2.3	Propriedades Elétricas dos Compósitos.....	111
4.2.3.1	Resistividade superficial e volumétrica.....	111

5	CONCLUSÕES	115
6.	RECOMENDAÇÕES E SUGESTÕES	118
	REFERÊNCIAS.....	119

1 INTRODUÇÃO

A alta demanda por novas tecnologias em produtos de engenharia vem crescendo dia a dia e neste contexto os compósitos reforçados com fibras naturais têm recebido uma grande atenção nos últimos anos devido às necessidades de desenvolvimento de produtos ecológicos para as indústrias de construção civil e automotiva em especial, pois o peso e a densidade são considerados fatores primordiais no desempenho de seus produtos.

Segundo Callister; Rethwisch (2015), os compósitos são materiais híbridos compostos de duas fases: matriz e reforço. Geralmente, a matriz envolve o reforço e este, confere ao material melhoria nas propriedades. Dentre as classificações de matriz, a borracha natural se enquadra como um elastômero.

Com o objetivo de melhorar as propriedades físico-mecânicas e reduzir os custos da fabricação de compósitos de borracha, diversas partículas são utilizadas nas indústrias e essa adição geralmente leva a um ganho nas propriedades mecânicas como resistência à abrasão, alongamento até a falha, dureza e módulo de Young (BOKOBZA, 2004).

O negro de fumo é o reforço mais usado na indústria da borracha. As propriedades dos compósitos de borracha reforçada com negro de fumo dependem principalmente de sua estrutura. Ele tem a capacidade de alterar a química da vulcanização, aumentar a dureza e condutividade elétrica da borracha, entre outras melhorias. Embora o negro de fumo forneça boas propriedades físicas, mecânicas, térmicas e elétricas aos compósitos de borracha, apresenta algumas desvantagens por ser um produto obtido pela combustão incompleta de derivados pesados do petróleo, o que o torna muito poluente (LEE et al., 2017; DOMINIC et al., 2020).

Atualmente, há uma grande pressão ambiental para que elementos agressivos ao meio ambiente, sejam minimizados na produção industrial, tanto na produção quanto no descarte do material. Neste contexto, as fibras lignocelulósicas são uma alternativa para aumentar a sustentabilidade na produção de materiais compósitos.

As fibras lignocelulósicas são compostas basicamente por celulose, hemiceluloses e lignina, que correspondem a aproximadamente 90% do seu

peso seco, e outros 10% correspondem a componentes como pectinas, ceras, extrativos e proteínas (JAWAID et al., 2017).

A estrutura das fibras de madeira confere a este subproduto da madeira excelentes propriedades mecânicas, principalmente a alta resistência em relação ao seu peso. Este material pode ser obtido da madeira por diferentes técnicas, como desfibramento químico, mecânico e diversos processos combinados de baixo custo (HODZIC; SHANKS, 2013).

Muitos estudos mostraram bons resultados na adição de fibras lignocelulósicas em compósito de borracha, como por exemplo: nanocelulose (DOMINIC, et al., 2020), diferentes cargas (KHONGWONG et al., 2019), bagaço de cana-de-açúcar (PAIVA et al., 2019), fibras de juta (CORREIA; VALERA, 2019), palha de cereal (MASŁOWSKI et al., 2019). No entanto, estudos que abordam a substituição do negro de fumo por fibras de madeira, bem como o comportamento físico-mecânico e elétrico do compósito visando a produção de pisos antiestáticos, ainda são escassos.

Segundo Neis (2018), os pisos de borracha são indicados para ambientes onde existe um grande fluxo de pessoas, por conferir segurança e conforto ao usuário, apresentar resistência a intempéries e ser isolante térmico e elétrico. Contudo, alguns ambientes como hospitais, necessitam que o piso de borracha seja antiestático/semicondutor e não isolante, a fim de evitar descargas elétricas ao usuário e à equipamentos (FORBO, 2019).

A possibilidade de utilização de fibras de madeira como substituto ao negro de fumo na produção de um compósito de borracha-madeira proporcionará uma considerável redução do impacto ambiental, pois o produto deverá ser menos agressivo ao meio ambiente do que tradicionalmente produzido na indústria de pisos, e as fibras de madeira podem agir como condutores de eletricidade, conferindo assim à borracha, caráter antiestático.

Diante deste contexto, foi identificada a oportunidade de propor um estudo que avaliasse em amplitude e profundidade a incorporação de fibras de madeira em borracha natural, objetivando fornecer informações para melhorar a produção de pisos antiestáticos, bem como tornar o processo de produção de pisos de borracha mais ecológico.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo geral desenvolver compósitos de borracha com reforço de fibras lignocelulósicas – tanto por incorporação quanto por substituição do negro de fumo – que apresentem propriedades físico-mecânicas e elétricas satisfatórias para sua utilização como pisos antiestáticos em diversos setores industriais e de serviço.

1.2.2 Objetivos Específicos

A fim de alcançar o objetivo geral deste trabalho, os seguintes objetivos específicos foram estabelecidos:

- Avaliar a aplicação de diferentes condições de tratamento químico sobre as fibras lignocelulósicas a fim de melhorar a compatibilidade matriz-fibra.
- Avaliar os efeitos da incorporação de diferentes proporções de fibras de madeira na produção de compósitos borracha-madeira.
- Avaliar os efeitos da substituição de negro de fumo por fibras de madeira em diferentes proporções na produção de compósito borracha-madeira
- Avaliar as propriedades físico-mecânicas, morfológicas e elétrica do compósitos borracha-madeira produzidos, visando a sua aplicação como piso antiestático.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS

A estrutura das fibras de madeira lhes confere excelentes propriedades mecânicas, como alta resistência em relação ao seu peso. Esse material pode ser obtido através de diferentes técnicas, tais como: processo químico, mecânico, biológico e processos combinados (HODZIC; SHANKS, 2013).

Fibras celulósicas são basicamente compostas por celulose, hemiceluloses e lignina, que correspondem a aproximadamente 90% do seu peso seco, os outros 10% são correspondentes à componentes como pectinas, ceras, extrativos e proteínas (JAWAID et al., 2017).

Dentre as diversas propriedades das fibras lignocelulósicas se destacam, as propriedades mecânicas, que possuem grande importância na indústria de papel e de compósitos.

As propriedades mecânicas das fibras naturais são determinadas pela quantidade de celulose e pelo ângulo microfibrilar. No caso da utilização das fibras lignocelulósicas para incorporação em compósito é desejável que a fibra possua alta quantidade de celulose e um ângulo microfibrilar baixo (RAHMAN et al., 2015).

As fibras lignocelulósicas podem ter suas propriedades mecânicas alteradas por alguns fatores como, espécie, local de crescimento, mudança climática, idade e posição da árvore de onde foi obtida. As fibras de madeira normalmente possuem propriedades mecânicas mais elevadas que outras fibras lignocelulósicas de espécies alternativas, conforme a TABELA 1. Portanto, se o resultado requerido for aumento da resistência mecânica em compósitos, opta-se por fibras provenientes de madeira, por possuírem características semelhantes e serem de fácil obtenção.

TABELA 1 – PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DE FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS NATURAIS.

FIBRAS	DENSIDADE (g/cm ³)	ALONGAMENTO (%)	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO (MPa)	MÓDULO YOUNG (GPa)
Flax	1,5	1,2-3,2	345-2000	15-80
Cânhamo	1,48	1,6	550-900	26-80
Sisal	1,5	30-7,0	468-700	9,4-22
Côco	1,2	17-47	175	4,0-6,0
Coníferas	1,5	-	600-1200	18-40
Folhosas	1,2	-	-	37,9

FONTE: HODZIC; SHANKS (2013)

As propriedades de superfície devem ser consideradas quando se utiliza essas fibras lignocelulósicas para fabricação de compósitos, pois isto pode afetar a adesão da fibra na matriz e a resistência mecânica do produto. Esta propriedade é influenciada pela morfologia, composição química, presença de extrativos e método de obtenção das fibras (LI et al., 2010; LIU et al., 1998).

Segundo Hodzic; Shanks (2013), o caráter polar da superfície das fibras as tornam menos compatíveis com resinas, para colagem, e com matriz de caráter polimérico.

A incompatibilidade entre fibra e matriz é consequência da diferença de afinidade entre os dois componentes, sendo a matriz hidrofóbica, há uma incompatibilidade com a fibra, por esta possuir uma característica hidrofílica, além disso, as substâncias cerosas e pectinas atuam como agentes que impedem a ligação entre fibras e matriz, resultado do encapsulamento dos grupos funcionais reativos das fibras (ALI et al., 2018; MILITKÝ; JABBAR, 2015; SAHEB; JOG, 1999).

Os principais problemas da incorporação de fibras lignocelulósicas em polímeros podem ser aumento na absorção de umidade, redução da resistência à inflamabilidade, e principalmente, a incompatibilidade entre matriz e reforço (AZWA et al., 2013).

De acordo com Thakur et al. (2010), esta força de ligação depende da tipologia da superfície das fibras, e para isso se torna essencial a modificação dessa superfície para obter uma boa compatibilidade e uma ligação fibra-matriz forte.

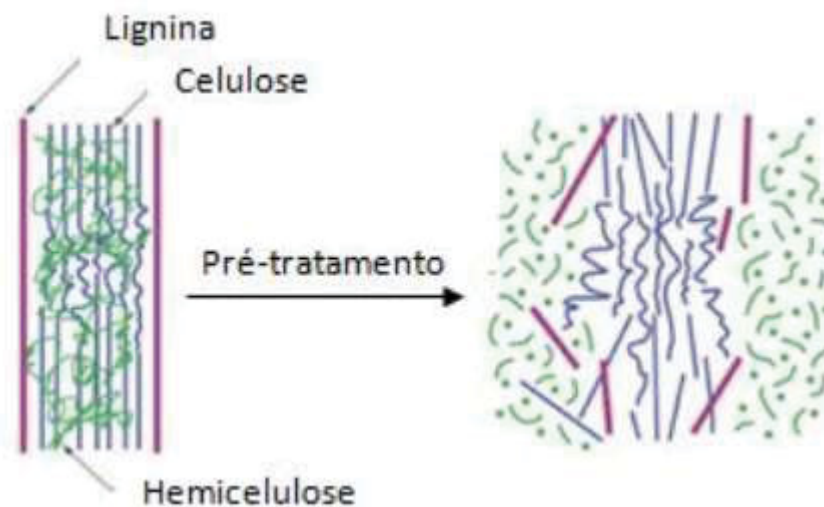
2.1.1 Tratamento de Fibras Lignocelulósicas

Alguns autores citam exemplos de tratamentos de fibras, como o revestimento de superfície por silano, ciclos de reumidificação e secagem para melhorar a cristalinidade da fibra, tratamento por plasma frio de metano, tratamento hidrotérmico, e tratamento químico como o tratamento alcalino que é amplamente utilizado devido à sua relação custo-eficácia (GU, 2009; BARRA et al., 2015; FERREIRA et al. 2015; SAWSEN et al., 2015; LIU et al. 2019).

Segundo Jawaid et al. (2017), o tratamento alcalino é baseado em dois aspectos principais. O primeiro é a divisão dos feixes de fibras em fibras menores e mais curtas, resultado da quebra das pontes de hidrogênio existente entre elas. O segundo aspecto resulta em uma mudança significativa na microestrutura da celulose cristalina que está mais exposta após o tratamento.

Durante o processo de alcalinização das fibras, o íon Na^+ causa o seu inchaço, devido à sua penetração nos cristais de celulose. Uma parte dos grupos hidroxilas presentes na superfície das fibras são ionizadas em alcóxidos, aumentando suas dimensões moleculares. Esse processo altera a estrutura cristalina da celulose, deixando sua cadeia mais termodinamicamente estável que a cadeia das fibras não tratadas. Em segundo plano o tratamento alcalino provoca a remoção de lignina, hemiceluloses, pectinas e ceras presentes na superfície da fibra aumentando sua rugosidade, e, conseqüentemente, sua área superficial (MWAIKAMBO; ANSELL, 2002; NETO et al., 2019). Um exemplo do tratamento alcalino em fibras lignocelulósicas pode ser observado na FIGURA 1.

FIGURA 1 – EFEITO DO TRATAMENTO DE ALCALINIZAÇÃO EM FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS.



FONTE: (BARAT, 2010)

Em pequenas concentrações de hidróxido de sódio (NaOH) há uma diminuição da lignina e hemiceluloses, o que por consequência desencadeia um aumento da cristalinidade das fibras, podendo ser benéfico devido ao ganho de propriedade e melhoria da capacidade de ancoragem com polímeros (AJOUGUIM et al., 2019).

Pesquisadores investigam há décadas o efeito de fibras tratadas quimicamente nas propriedades mecânicas de compósitos, abordando concentração, tempo de exposição e temperatura como catalisador. Em suma, foi demonstrado que as concentrações de 2 a 6% de NaOH, em tratamentos de fibras, proporcionam uma melhoria nas propriedades mecânicas dos compósitos estudados (OWEN et al., 2015).

Rosli et al. (2021) utilizaram 4% de NaOH para tratamento de fibras lignocelulósicas e concluíram que o tratamento modificou a superfície das fibras, tornando-as mais lisas, aumentando a cristalinidade, densidade e as propriedades mecânicas após o tratamento.

Windyandari et al. (2021) observaram imagens de MEV de fibras de côco com tratamento alcalino em concentração de 2 e 6% notaram uma influência do álcali na superfície das fibras, sendo possível observar a remoção da lignina e hemiceluloses e a limpeza das impurezas presentes na superfície.

2.2 BORRACHA NATURAL

Segundo a norma DIN 53501 (1980), borrachas são polímeros passíveis de reticulação e que são “*rubber-elastic*” em temperatura ambiente e, dentro de certos limites, em uma grande gama de temperaturas. Quando aquecida e/ou sob influência de forças de deformação, a borracha mostra um fluxo viscoso e torna-se capaz, sob condições adequadas, de ser moldada.

De acordo com a norma DIN/ISO 1629 (2014), as borrachas podem ser classificadas em grupos, usando a nomenclatura apresentada na QUADRO 1.

QUADRO 1 – CLASSIFICAÇÃO DE BORRACHAS SEGUNDO A NORMA DIN/ISO 1629 (2014).

SIGLA	DEFINIÇÃO	POLARIDADE	GRAU DE SATURAÇÃO
ABR	Borrachas de acrilato butadieno		
BR	Borrachas de butadieno	Não polar	Insaturada
CR	Borrachas de cloropreno	Polar	Insaturada
IIR	Borrachas de isobutileno-isopreno	Não polar	Fracamente saturada
BIIR	Borrachas de bromobutilo	Não polar	Fracamente saturada
CIIR	Borrachas de clorobutilo	Não polar	Fracamente saturada
IR	Borrachas de isopreno (sintéticas)	Não polar	Insaturada
NBR	Borrachas de acrilonitrilo-butadieno	Polar	Insaturada
HNBR	Borrachas de acrilonitrilo-butadieno hidrogenado		
NCR	Borrachas de acrilonitrilo-cloropreno		
NIR	Borrachas de acrilonitrilo-isopreno		
NR	Borracha de isopreno (borracha natural)	Não polar	Insaturada
PBR	Borrachas de vinil piridina-butadieno		
PSBR	Borrachas de vinil piridina butadieno-estireno		
SBR	Borrachas de butadieno-estireno	Não polar	Insaturada
SCR	Borrachas de cloropreno-estireno		
SIR	Borrachas de isopreno-estireno		

FONTE: DIN/ISO 1629 (2014).

A borracha natural (BN), código NR no QUADRO 1, conhecida como cis-1,4-polisopreno está contida principalmente na seiva leitosa ou látex da árvore *Hevea brasiliensis*, além de uma pequena quantidade de substâncias não-borracha, incluindo proteínas, carboidratos, lipídios e sais inorgânicos (BOKOBZA, 2018).

Segundo Ruiz (2014), a borracha natural é um material muito importante e não pode ser substituída em muitas aplicações por outros tipos de borrachas.

Isso ocorre devido a suas propriedades especiais como: resiliência, elasticidade, flexibilidade, resistência à abrasão, ao impacto e à corrosão, fácil adesão a outros materiais, propriedades de isolamento elétrico, capacidade de dissipar calor e maleabilidade em baixas temperaturas.

Com tais características importantes para a indústria, a borracha natural supera a casa dos 50 mil produtos que a utilizam em sua formulação em diferentes aplicações, como: adesivos, produtos pneumáticos, luvas descartáveis, material cirúrgico, preservativos, pisos e revestimentos, impermeabilização de fios e tecidos, entre outras aplicações (JOB et al., 2003; BEILEN; POIRIER, 2007).

A borracha natural comercial não é totalmente pura, pois possui uma determinada quantidade de outras substâncias, sendo os mais detectados ácidos graxos e proteínas (MORTON, 1999).

A composição da borracha natural seca está apresentada na TABELA 2.

TABELA 2 - COMPONENTES DA BORRACHA NATURAL SECA.

CONSTITUINTE	PERCENTAGEM (%)
Umidade	0,3 – 1,0
Extrato acetônico	1,5 – 4,5
Proteínas	2,0 – 3,0
Cinzas	0,2 – 0,5
Borracha (hidrocarboneto)	91,0 – 96,0

FONTE: Adaptada de GALIANI (2010)

Materiais poliméricos vêm ganhando grande destaque nos setores da indústria, como automobilística, naval, aeroespacial, eletrônica, entre outras. Dentre os diversos materiais poliméricos inseridos, destaca-se a borracha natural por possuir propriedades únicas como: elevado alongamento, flexibilidade, resiliência e grande variabilidade de aplicação (GRISON, 2010; OLIVEIRA, 2017).

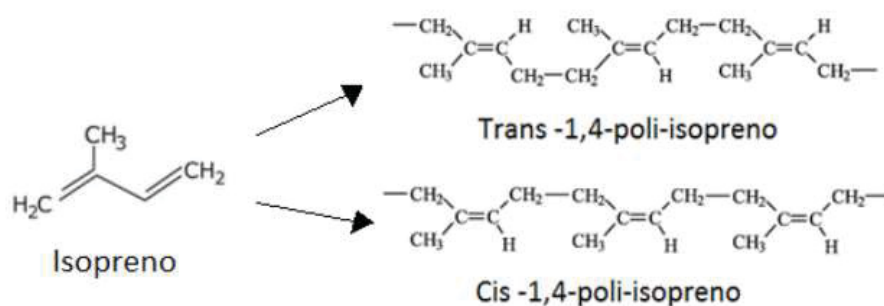
2.2.1 Estrutura e Propriedades da Borracha Natural

Segundo Callister; Rethwisch (2015a), a borracha natural possui características que facilitam sua aplicação, como propriedades físicas excelentes, boa resistência ao corte e a goivagem e abrasão, baixa resistência

ao ozônio, calor e óleo e apresenta boas propriedades elétricas, além do fato de ser totalmente utilizável em uma faixa de temperatura de -60 a 120 °C.

Quimicamente a borracha natural apresenta uma longa cadeia polimérica linear com unidades isoprênicas repetitivas. Devido a regularidade de sua estrutura, ela cristaliza a baixas temperaturas (-20°C), variando essa cristalização com a temperatura e tipo de borracha (HOFMANN, 1989).

FIGURA 2 – ESTRUTURAS QUÍMICAS DO POLISISOPRENO NA FORMA TRANS E CIS.



FONTE: NAUTON (1961)

Estruturalmente essas moléculas possuem internamente uma membrana fosfolipídica e externamente proteica, que às conferem cargas negativas, assim, a estabilidade das partículas sólidas de borracha acontece pela força de repulsão eletrostática geradas pela diferença das cargas (RAO et al., 1998).

Segundo Siler e Cornish (1993), o poliisopreno da borracha natural é sintetizado naturalmente por meio de polimerização catalisada pela enzima *rubber transferase* (cis-Prenil) e ativada por cátions como Mg^{2+} e Mn^{2+} , originando assim uma cadeia com isomeria cis, no caso da borracha de *Hevea brasiliensis*. Já Tanaka (2001) demonstrou que a cadeia de poliisopreno é formada por inúmeras unidades de cis-1,4-polisopreno, duas unidades trans-1,4-polisopreno, e por fim, dois grupos terminais de cadeia α e ω , sendo algumas constituídas por lipídios e proteínas.

Baseado na sua estrutura química, Oliveira (2017) relata que esta estruturação altera suas propriedades químicas e físicas como a densidade, temperatura de transição vítrea, reatividade química, solubilidade e outras propriedades.

Apesar da composição química da borracha natural ser constante (cis-1,4-polisopreno), ela é classificada em diferentes classes em função da sua

pureza, que é medida através da quantidade de cinzas, sujidade, nitrogênio e extrato acetônico. A *Technically Specified Rubber* (TSR) classifica a borracha quanto ao grau de pureza e descreve o comportamento tecnológico no processamento, ou seja, propriedades de plasticidade e viscosidade (WISNIEWSKI, 1983).

Segundo Hwee e Tanaka (1993) a temperatura está intimamente ligada às propriedades da borracha natural, por exemplo, quando a borracha é resfriada à temperatura de -50 a -80 °C ela se torna muito frágil, quando aquecida a temperaturas altas, inferiores a 200 °C, ela se torna amolecida e pegajosa, e acima desta temperatura, inicia-se a degradação da borracha.

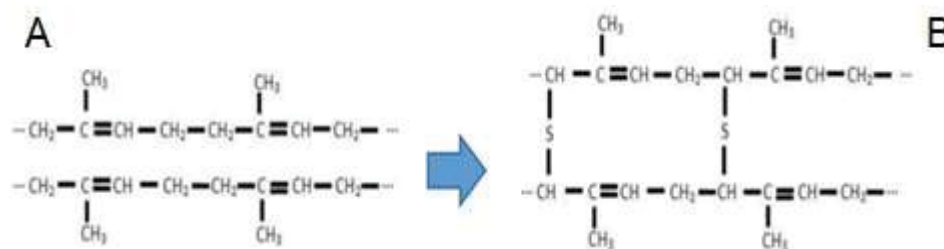
Essas mudanças de comportamento quando submetidas à temperaturas, altas ou baixas, podem ser minimizadas com uma reação denominada de reticulação ou vulcanização, que consiste na adição de enxofre na formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, possibilitando à borracha natural deixar o estado pegajoso quando aquecida e se transformando em um estado mais elástico (CIESIELSKI, 1999).

2.2.2 Vulcanização da Borracha

Industrialmente a borracha não vulcanizada possui poucas aplicações, pois apresenta baixa resistência à tração, sensibilidade à variação de temperaturas, e é muito suscetível a degradação por líquidos derivados do petróleo. Contudo, suas propriedades, físicas, químicas e térmicas, podem ser melhoradas pelo processo químico de vulcanização (AKIBA; HASHIM, 1997; PINHEIRO, 2001).

A vulcanização é um processo que consiste na formação de ligações cruzadas entre moléculas de borracha com o enxofre, que é o agente ligante, conforme pode ser visto na FIGURA 3. Como resultado as moléculas de borracha aumentam sua massa molar e apresentam uma maior restrição ao movimento, conferindo assim uma conformação mais elástica à borracha (COSTA et al., 2003; MAITI et al., 2008).

FIGURA 3 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSO DE VULCANIZAÇÃO DA BORRACHA.



FONTE: OLIVEIRA (2017).

LEGENDA: (A) Cadeias de políisopreno antes da formação das ligações cruzadas.

(B) Cadeias de políisopreno depois da reticulação com enxofre.

Depois de vulcanizada, a borracha apresenta uma melhoria em suas propriedades do ponto de vista tecnológico, como elevada resistência à tração, boa elasticidade, alta resistência ao calor (entre 80 e 90 °C), elevada flexibilidade à baixas temperaturas e excelentes propriedades dinâmicas durante solicitações cíclicas. Entretanto, a resistência à agentes oxidantes como ácido nítrico, óleos minerais e hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, ainda continua baixa (GOMES, 2008).

O processo de vulcanização utilizando apenas o enxofre como agente vulcanizante não é eficiente econômica e tecnicamente. Com isso, outros componentes integram a mistura a ser vulcanizada, como aceleradores de cura, ativadores de vulcanização e materiais de reforço. Estes aditivos têm como principal finalidade diminuir o tempo e a temperatura de vulcanização, tornando o processo mais viável (COSTA et al., 2003).

Os sistemas de vulcanização utilizando enxofre e aditivos podem ser classificados em três: sistemas convencionais (CV), eficientes (EV) e semi-eficientes (SEV).

O sistema convencional (CV) resulta em propriedades excelentes de módulo de elasticidade, resiliência, resistência à fadiga e abrasão, podendo a borracha vulcanizada convencionalmente ser utilizada para diversas aplicações. Contudo, quando o objetivo é aumentar as propriedades de resistência ao envelhecimento, recomenda-se o uso do sistema eficiente (EV), que utiliza uma temperatura de vulcanização alta, em torno de 180 a 200 °C. Já o sistema semi-eficiente (SEV) tem o objetivo de melhorar o custo e performance das borrachas (CIESIELSKI, 1999; COSTA et al., 2003).

A TABELA 3 exemplifica as características conferidas por cada um dos sistemas de vulcanização: Convencional, Semi-eficiente e Eficiente.

TABELA 3 – PROPRIEDADES DAS BORRACHAS VULCANIZADAS EM RELAÇÃO AO SEU SISTEMA DE VULCANIZAÇÃO.

PROPRIEDADES	SISTEMAS DE VULCANIZAÇÃO		
	CV	SEV	EV
Reticulações poli e dissulfídicas (%)	95	50	20
Reticulações monossulfídicas (%)	5	50	80
Resistência à reversão	Pequena	Média	Elevada
Resistência ao envelhecimento por calor	Pequena	Média	Elevada
Resistência à fadiga	Elevada	Média	Pequena
Aquecimento interno (<i>heat build up</i>)	Elevado	Médio	Pequeno
Resistência ao rasgamento	Elevada	Média	Pequena
Resistência à compressão (%)	Elevada	Média	Pequena

FONTE: DATTA (2002).

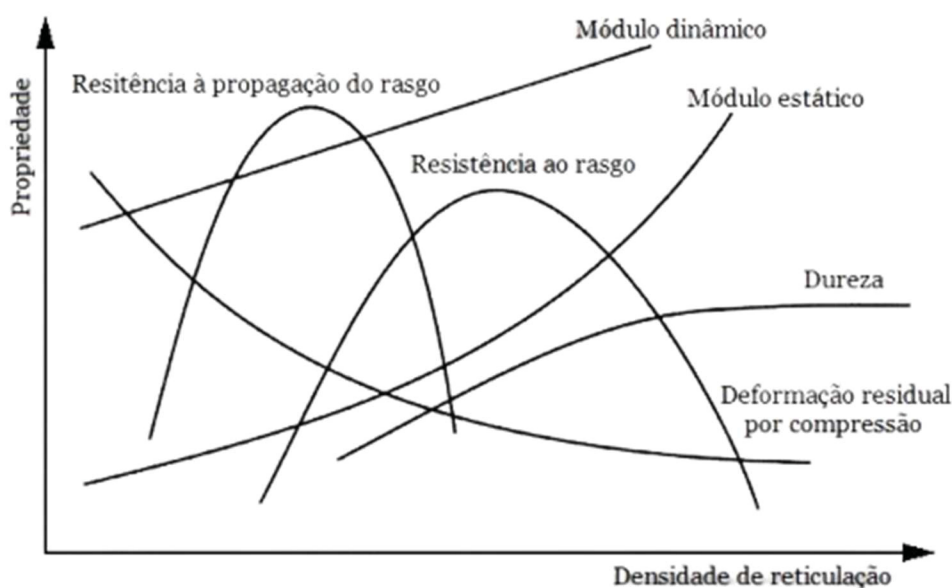
LEGENDA: CV – Sistema Convencional.

SEV – Sistema Semi-eficiente.

EV – Sistema Eficiente.

Quanto ao uso da borracha, os efeitos da vulcanização nas propriedades estão ilustrados na FIGURA 4. Nota-se que o módulo elástico aumenta com a vulcanização em maior extensão que o módulo dinâmico. O módulo dinâmico é um composto viscoso e elástico, enquanto o módulo elástico é basicamente uma medida apenas do componente elástico do comportamento reológico (CORAN, 2005).

FIGURA 4 – PROPRIEDADES DA BORRACHA VULCANIZADA EM RELAÇÃO À QUANTIDADE DE AGENTE VULCANIZANTE.



FONTE: Adaptadas de CORAN (2005).

Pode ser observado na FIGURA 4 que a histerese é reduzida com o aumento das ligações cruzadas. Segundo o mesmo autor, a histerese é a razão entre o componente viscoso e o componente elástico da resistência à deformação e é também uma medida de energia de deformação que não é armazenada, e sim, convertida em calor (CORAN, 2005)

A resistência ao rasgo, à fadiga e a dureza estão relacionadas à energia de ruptura, conseqüentemente elas aumentam com pequenas quantidades de ligações cruzadas e tendem a cair com a formação de reticulações (CIESIELSKI, 1999).

Como a histerese diminui à medida que mais cadeias reticuladas são desenvolvidas, as propriedades relacionadas à energia de ruptura são maximizadas em alguma densidade intermediária de reticulação (DATTA, 2002).

Deve-se ter atenção que as propriedades apresentadas na FIGURA 4 não são apenas em função da densidade de reticulação. Elas também são afetadas pelo tipo de reticulação, tipo de polímero, tipo e quantidade de carga, entre outros (CORAN, 2005).

2.2.3 Sistemas de Reforço

Segundo a norma ISO 1382 (1996), reforço ou carga é um ingrediente de composição sólida, normalmente adicionado, em quantidades relativamente grandes às composições de borracha por razões técnicas ou econômicas. São divididas em inertes e reforçantes, sendo as primeiras, cargas que não aumentam a qualidade físico-mecânica do compósito, e, as segundas, aquelas que se destinam a melhorar essas propriedades.

Esse ganho em propriedades só é obtido através de uma boa interação entre as partículas e a matriz elastomérica, onde o controle da mistura, dosagem e morfologia das partículas tem grande influência nos resultados (FU et al., 2008; LATIF et al., 2019).

Para melhorar as propriedades físico-mecânicas e reduzir os custos dos materiais na fabricação de compósitos de borracha, uma grande diversidade de partículas são usadas na indústria de borracha e essa adição geralmente leva a um ganho de propriedades de módulo, abrasão e resistência ao rasgo (BOKOBZA, 2004).

Em elastômeros, um dos materiais mais utilizado, e que contribui para melhorar as propriedades de impacto, fricção, tração e dureza, é o negro de carbono ou negro de fumo, que é gerado a partir da combustão incompleta de combustíveis baseados em carbono e pode exercer impactos à saúde humana e ao meio ambiente (CARMICHAEL, 2008; DING et al., 2016; LEE et al., 2017).

O negro de fumo é um aditivo condutor utilizado na fabricação de artefatos de borracha, bem como na fabricação de compósitos elastoméricos. O seu teor de carbono gira em torno de 83 a 99%, sendo os elementos complementares mais comuns o oxigênio, hidrogênio e o enxofre em baixa concentração (BENDO, 2006).

Por possuírem uma área superficial muito grande, os negros de fumo possuem uma capacidade alta de transferência de elétrons, por isso são comumente utilizados como reforços condutores em diversas aplicações (SOARES et al., 1998).

Os negros de fumo podem ser classificados conforme o tamanho da sua partícula, área superficial, estrutura e atividade superficial. Algumas destas características não são determinadas diretamente, ou seja, necessita de uma norma para que haja essa classificação a partir da absorção de iodo, de

dibutilftalato ou de óleo parafínico, de cetiltrimetilamônio, coloração, histerese e etc. (ISO1382, 1996).

A nomenclatura de classificação dos negros de fumo segue a norma ASTM D1765 (1996), que se baseia em três características:

1. O primeiro caractere usado nesse sistema de nomenclatura é a letra N ou S, onde N significando que a velocidade de vulcanização da borracha é normal e S que é menor;
2. O segundo caractere é um dígito que indica o valor da área superficial, conforme QUADRO 2;

QUADRO 2 – CLASSIFICAÇÃO DO SEGUNDO CARACTERE DA NUMERAÇÃO DO NEGRO DE FUMO.

Segundo Caractere	Área Superficial Média (m ² /g)
0	> 150
1	121 a 150
2	100 a 120
3	70 a 99
4	50 a 69
5	40 a 49
6	33 a 39
7	21 a 32
8	11 a 20
9	0 a 10

3. Os terceiros e quarto caracteres são dígitos arbitrariamente assinalados e significam diferenças na área superficial (número de iodo), estrutura (absorção de DBP) e outras características (QUADRO 3 e 4).

QUADRO 3 – DESIGNAÇÕES ASTM E INTERNACIONAL DOS NEGROS DE CARBONO E RESPECTIVA ABREVIATURA

Designação ASTM	Designação Internacional	Abreviatura
N 100	Super Abrasion Furnace	SAF
N 200	Intermediate Abrasion Furnace	ISAF
N 300	High Abrasion Furnace	HAF
N 400	Fast Furnace	FF
N 500	Fast Extruding Furnace	FEF
N 600	General Purpose Furnace	GPF
N 700	Semi Reinforcing Furnace	SRF
NEGROS TÉRMICOS		
N 800	Fine Thermal	FT
N 900	Medium Thermal	MT

QUADRO 4 – VALORES OBJETIVOS E TÍPICOS DE REFERÊNCIA PARA ALGUMAS PROPRIEDADES DE NEGROS DE FUMO.

Classificação ASTM	Valores Objetivos		Valores Típicos de Referência	
	Nº de iodo, ASTM D 1510 (g/kg)	DBP, ASTM 2414 (10^{-5} m ³ /kg)	DBP Comprimido, ASTM D 3493 (10^{-5} m ³ /kg)	Poder Colorante, ASTM D 3265
N 110	145	113	98	124
N 339	90	120	101	110
N 550	43	121	88	----
N 660	36	90	75	----
N 772	30	65	58	----

Seguindo esta nomenclatura, pode-se dizer que o negro de fumo N330, mais comum no Brasil, possui velocidade de vulcanização normal, área superficial de 70 a 99 m²/g, valor de absorção de iodo de 82 g/kg e absorção de DBP de 102×10^{-5} m³/kg (Continental Carbon, 2021).

O dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD) pertencente à família dos ditiocarbamatos e é utilizado como acelerador de cura em sistema doador de enxofre, sendo comumente utilizado em sistema de vulcanização com enxofre por aumentar a taxa de cura e ser usado para substituir em partes o enxofre utilizado em Sistema Eficiente e Semi-eficiente de vulcanização (HOWSE et al., 2019).

Quando o TMTD é utilizado em conjunto com o óxido de zinco (ZnO) ocorre um ataque nucleofílico de ZnO em TMTD gerando dimetilditiocarbamato de zinco (ZDMC), tetrametiltioureia, sulfeto de carbonila e enxofre elementar. Presume-se que o ZDMC atua como agente sulfurante primário (doador de enxofre) inicialmente em cadeias primárias da borracha que reagem com as cadeias vizinhas para produzir a reticulação de enxofre. Já o ZMDC remanescente que não reagiu para formação de enxofre, pode oferecer uma

barreira de proteção antioxidante ao composto (FOGG, 1958; PORTER, 1983; NIEUWENHUIZEN et al., 1999).

O dissulfeto de benzotiazol (MBTS) é um acelerador de cura pertencente à família dos tiazóis, que são os agentes que ajudam na aceleração da vulcanização da borracha em temperatura médias e altas. Esta família de aceleradores apresentam uma ampla gama de tempos de pré-vulcanização e de velocidades de vulcanização (CAETANO, 2021).

O ácido esteárico é utilizado como ativador de cura em processamento de borracha com enxofre, o que reduz o tempo de vulcanização e seu efeito sobre a cura, e, juntamente com o ZnO proporciona melhorias nas propriedades físicas da borracha (HOFFMAN, 1999; ABDEL ZAHER et al., 2019).

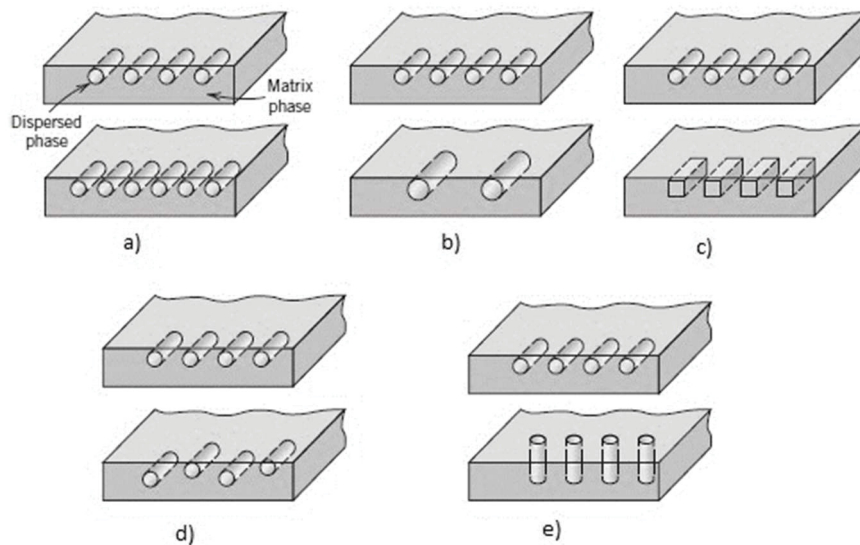
2.3 MATERIAIS COMPÓSITOS

2.3.1 Conceito

Um material é considerado compósito quando este se apresenta multifásico e é feito artificialmente. Além dessa característica, as fases devem ser quimicamente distintas e separadas por uma interface diferente. Ao combinar materiais, cientistas criaram uma geração de materiais com características superiores que os materiais que lhe deram origem, melhorando sua resistência mecânica, como rigidez, resistência à alta temperatura e a intempéries (CALLISTER; RETHWISCH, 2015).

Segundo Callister e Rethwisch (2015), muitos materiais compósitos são constituídos de duas fases: Matriz e Reforço e, geralmente a matriz envolve o reforço. As propriedades dos materiais compósitos são uma função das propriedades da matriz e da dispersão da fase dispersa. O reforço pode ser utilizado em diferentes concentrações, geometrias, dimensões e orientações, conforme a FIGURA 5. Porém, cada utilização de preenchimentos tem sua particularidade, podendo prejudicar as propriedades do compósito.

FIGURA 5 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS VÁRIAS FORMAS DE UTILIZAÇÃO DO MATERIAL DE REFORÇO EM COMPÓSITOS.



FONTE: CALLISTER; RETHWISCH (2015)

LEGENDA: (A) Concentração.

(B) Tamanho.

(C) Forma.

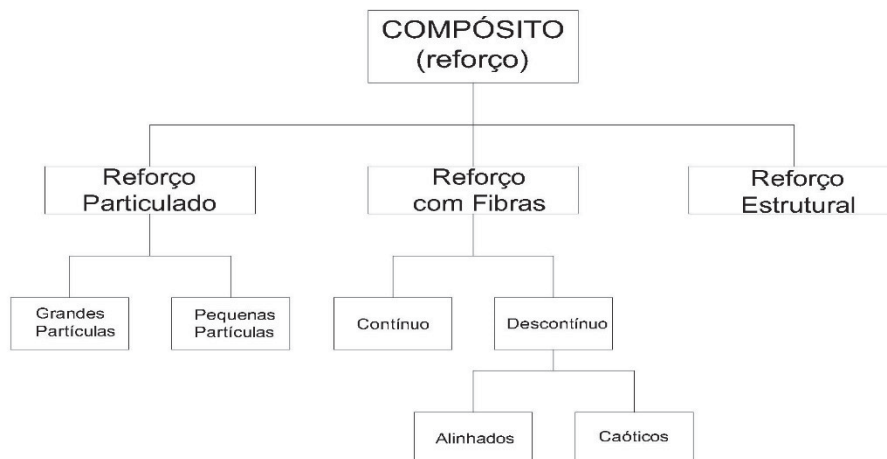
(D) Distribuição.

(E) Orientação.

Segundo Callister e Rethwisch (2015a), os compósitos podem ser classificados quanto ao seu reforço e matriz polimérica e elastomérica.

Com base no reforço, podem ser classificados em: reforço particulados, reforço com fibras e estruturais, conforme FIGURA 6. Os reforços particulados são do tipo equiaxial, ou seja, as dimensões das partículas são as mesmas em praticamente todas as direções, nos reforços com fibras as dimensões possuem as características das fibras, grande relação entre comprimento e espessura. Os reforços estruturais são multicamadas, conferindo uma baixa densidade e grande poder estrutural.

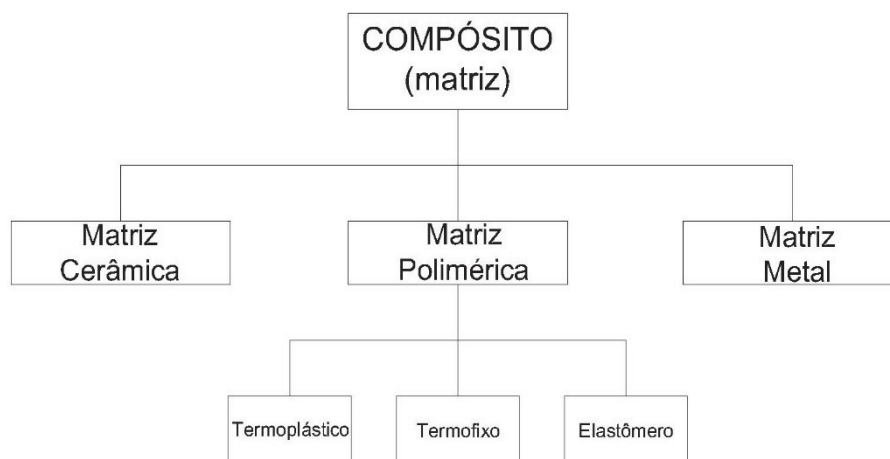
FIGURA 6 – ESQUEMA DE CLASSIFICAÇÃO DOS VÁRIOS TIPOS DE COMPÓSITOS, CONFORME O REFORÇO.



FONTE: Adaptada de CALLISTER; RETHWISCH (2015)

Já em relação à matriz polimérica, podem ser classificados em: Matriz Cerâmica, Matriz Polimérica e Matriz Metálica (YANG et al., 2012; ZAIMOVA et al., 2012; IBRAHIM et al., 2015). Essas matrizes são amplamente utilizadas em aplicações na engenharia e indústria, conforme ilustrado na FIGURA 7.

FIGURA 7 – ESQUEMA DE CLASSIFICAÇÃO DOS VÁRIOS TIPOS DE COMPÓSITOS, CONFORME A MATRIZ.



FONTE: Adaptada de IBRAHIM et al. (2015); YANG et al. (2012).

2.3.2 Fibras Lignocelulósicas em Compósitos

Tecnologicamente, os compósitos com reforço de fibras são os mais importantes, pois os produtos que as utilizam visam sempre a alta resistência e/ou rigidez com um baixo peso. Essas características podem ser expressas em termos de aumento da resistência específica e dos parâmetros de módulos

específicos, ou seja, aumento da resistência à tração e do módulo de elasticidade. Tais características podem ser atingidas quando utiliza-se materiais de matriz e fibras de baixa densidade (CALLISTER; RETHWISCH, 2015).

Pickering et al. (2016), mostram que nas últimas décadas houve um grande avanço nos estudos de compósitos de fibras lignocelulósicas. Segundo os autores, o interesse vem crescendo devido às vantagens deste material em relação aos materiais monolíticos (QUADRO 5), e muitos estudos vem sendo realizados visando aumentar o desempenho mecânicos destes compósitos.

QUADRO 5 - COMPARAÇÃO ENTRE FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS E FIBRAS DE VIDRO.

PROPRIEDADES	FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS	FIBRAS DE VIDRO
Densidade	Baixo	2x fibras lignocelulósicas
Custo	Baixo	Baixo – mais caro que fibras lignocelulósicas
Renovabilidade	Sim	Não
Reciclabilidade	Sim	Não
Consumo de Energia	Baixo	Alto
Distribuição	Largo	Largo
CO ₂ neutro	Sim	Não
Abrasão	Não	Sim
Risco quando inalado	Não	Sim
Disposição	Biodegradável	Não biodegradável

FONTE: WAMBUA et al. (2003)

As fibras lignocelulósicas possuem muitas vantagens em relação às fibras de vidro que comumente são utilizadas em compósitos industriais, como: baixo custo, baixa densidade, abundante disponibilidade, baixa toxicidade, alta flexibilidade, produtos renovável e biodegradável, com isso é considerado um produto sustentável (NETO et al., 2019).

Wambua et al. (2003) relatam que algumas peças de automóveis já utilizam peças fabricadas com fibras lignocelulósicas como reforço em sua composição e apresentam a principal vantagem de serem biodegradáveis.

Ishaimi (2007) comenta que alguns aspectos devem ser considerados quando utilizado fibras lignocelulósicas como reforço de compósitos. O destaque ambiental positivo é a principal vantagem das fibras lignocelulósicas, pois resulta na possibilidade de reciclagem de material. Porém, o produto é restrito a usos

não estruturais, devido à baixa densidade das fibras, com isso há uma menor competitividade para usos mais tecnológicos.

O mesmo autor ainda pondera algumas vantagens e desvantagens das fibras lignocelulósicas sobre as fibras de vidro, sendo algumas delas: baixa densidade, energia na fabricação e consumo de CO₂ e é um material reutilizável; e as principais desvantagens são: menores propriedades de resistência, principalmente em relação à resistência ao impacto.

Apesar de, comercialmente, não concorrer com compósitos com reforço de fibras de carbono e vidro, os compósitos de fibras lignocelulósicas apresentaram um aumento de 55% de arrecadação no mercado, do ano de 2010 a 2016. Em relação aos produtos compósitos de fibras lignocelulósicas, as indústrias de construção civil e setor automobilístico utilizam em 71 e 12,5%, respectivamente. Entre esses produtos, destaca-se: revestimentos, prateleiras, rodapés, batentes de porta, pavimento, armários, entre outros. Já a indústria automobilística utiliza esses compósitos para: portas, forros, painéis de carros e capas de pneus (HODZIC; SHANKS, 2013).

2.3.3 Borracha como Matriz em Compósitos

Os compósitos que utilizam borracha natural como matriz, podem ser fabricados com a utilização de três métodos distintos: composição de látex, mistura de soluções e mistura por fusão. Os principais reforços utilizados na fabricação de compósitos de borracha são o negro de carbono, sílica, nanotubos de carbono, grafeno, carbonato de cálcio, argila modificada, a própria borracha recuperada, tereftalato de etileno, celulose e nanocelulose, fibras lignocelulósicas e nanocristais de amido (DE DEBAPRIYA et al., 2013; HAYEEMASAE; HANAFI, 2012 ; TANG; BEN ZHONG, 2016).

A utilização de fibras lignocelulósicas como reforço em compósito de matriz elastomérica é estudada há alguns anos, sendo os principais materiais utilizados nas pesquisas, a juta, fibras de celulose, côco e sisal (VARGHESE et al., 1994; DESSOUKI et al., 1998; GEETHAMMA et al., 2004; GEETHAMMA e THOMAS, 2005; JACOB et al., 2006).

Tais fibras são utilizadas pois são consideradas ecológicas, baratas, abundantes e renováveis. Entretanto, a utilização de fibras lignocelulósicas em

compósitos de borracha podem ocasionar, em algumas concentrações, desvantagens como, aumento da absorção de umidade, variação na qualidade, baixa estabilidade térmica e baixa compatibilidade com a matriz polimérica (TANG; BEN ZHONG, 2016).

Geethamma e Thomas (2005) e Mathew (2007) utilizaram fibras de côco como reforço de compósitos de borracha relatam que a dimensão das fibras influencia negativamente nas propriedades mecânicas do compósito, sendo 10mm o comprimento ótimo de um reforço para compósitos de matriz elastomérica. Os autores relatam que o tratamento alcalino das fibras juntamente com a utilização de um agente ligante melhorou a propriedades de adesão entre matriz e reforço.

2.3.4 Propriedades Morfológicas dos Compósitos

A caracterização morfológica de materiais compósitos é de grande importância para a obtenção de materiais competitivos com os compósitos de materiais monolíticos, pois quanto mais próximas forem essas características, melhor a probabilidade de uso deste material (PAULA, 2011).

A caracterização térmica é uma avaliação muito importante, pois impacta diretamente sobre as propriedades mecânicas dos compósitos, então é importante que seja determinada a característica de estabilidade térmica dos materiais (CHOUDHURY, 2008; MÜLLER et al., 2009).

Com a avaliação da distribuição das fibras dentro da matriz é possível avaliar a adesão superficial, ou seja, a ligação que ocorre entre as fibras e a matriz (CALLISTER; RETHWISCH, 2015). A técnica utilizada para obtenção destas características é a microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A superfície dos materiais compósitos também é uma característica morfológica que é controlada pela microestrutura do compósito e a composição química da superfície, a qual pode ser afetada pela quantidade, bem como, pela composição química do reforço utilizado (ZHU et al., 2019).

2.3.5 Propriedades Mecânicas dos Compósitos

Materiais compósitos, quando em uso, estão sujeitos a forças/cargas permanentes ou cíclicas e é necessário conhecer as características do material e dos produtos, para que não se exerça uma carga excessiva sobre o material. O comportamento mecânico de um material reflete a sua resposta em relação a uma carga aplicada, sendo as principais propriedades a rigidez, resistência à tração e compressão, dureza e resistência à abrasão (CALLISTER; RETHWISCH, 2015).

Segundo Freire et al. (1994), os fatores a serem considerados para avaliação das propriedades mecânicas de compósitos incluem a carga aplicada, temperatura de aplicação e duração desta carga, que pode ser de fração de segundos e se estender por anos. A incorporação de materiais lignocelulósicos em matriz polimérica promove uma melhoria nas propriedades mecânicas, porém existe um limite, pois em teores mais elevados ocorre a ruptura destas fibras diminuindo, conseqüentemente, as propriedades mecânicas.

A dureza é a propriedade mecânica mais utilizada na indústria de borracha por se tratar de uma avaliação muito tangível, foi utilizada por muitos anos para definir a qualidade da borracha. Esta medida é baseada na penetração de uma esfera rígida num provete normalizado (durômetro), em condições previamente estabelecidas. Através de cálculos matemáticos que consideram a profundidade da penetração e o módulo Young do material, calcula-se a dureza da borracha (CAETANO, 2021).

A relação entre dureza e módulo Young é de suma importância pois dela se desenvolve a teoria das deformações. Para cada valor de penetração há uma correspondência de valores de dureza, que é definida pela escala de Graus Internacionais de Dureza de Borracha (INTERNATIONAL RUBBER HARDNESS DEGRESS, 2021).

O módulo Young representa o quociente entre a tensão e a deformação, na região de proporcionalidade. Este módulo representa deformação de baixa tensão, 10 a 20% das deformações, ou seja, o limite elástico do material (CAETANO, 2021).

Já o módulo de tração representa o limite plástico do material, ou seja, das grandes deformações até a ruptura. A tensão de ruptura foi também,

antigamente, utilizada para determinação da qualidade das borrachas. Entretanto, hoje, sabe-se que para alguns usos, a tensão de ruptura não é uma propriedade que possa classificar o produto. Por outro lado, essa propriedade pode ser resultado de uma baixa resistência à fadiga e abrasão (CAETANO, 2021).

A abrasão superficial é o desgaste superficial de um material decorrente da sua utilização, ou seja, a perda de massa do material devido ao atrito com o caminhar de pessoas ou arraste de objetos. É fundamental a escolha correta do produto de acordo com sua utilização. Para determinar as perdas por abrasão, há uma análise que consiste em submeter os materiais ao desgaste. Este estudo é realizado para garantir a qualidade do material, e, possui um limite de aceitável de 250mm³ em um total de 40 metros percorrido sobre uma lixa abrasiva (RUIZ, 2015).

2.3.6 Propriedades Elétricas dos Compósitos

Um material isolante é assim chamado pois através dele não atravessa nenhuma corrente de condução constante quando submetido à um campo elétrico. Conseqüentemente, este material não pode acumular cargas elétricas, energia eletrostática e por este motivo é dielétrico, entretanto, a energia elétrica pode ser armazenada também através de outros mecanismos (COELHO, 1979).

De acordo com suas características químicas, os polímeros são normalmente materiais isolantes, possuindo uma condutividade elétrica abaixo de 10⁻¹⁰ S/m. Com base na condutividade elétrica, os polímeros são comumente utilizados em produtos que requerem um isolamento elétrico, no entanto, em alguns equipamentos pode haver um armazenamento de carga e acidentes. Para evitar este problema utilizam-se cargas condutoras como negro de fumo para reduzir o potencial isolante do material e assim reduzir os efeitos eletrostáticos (TOKOBARO, 2018).

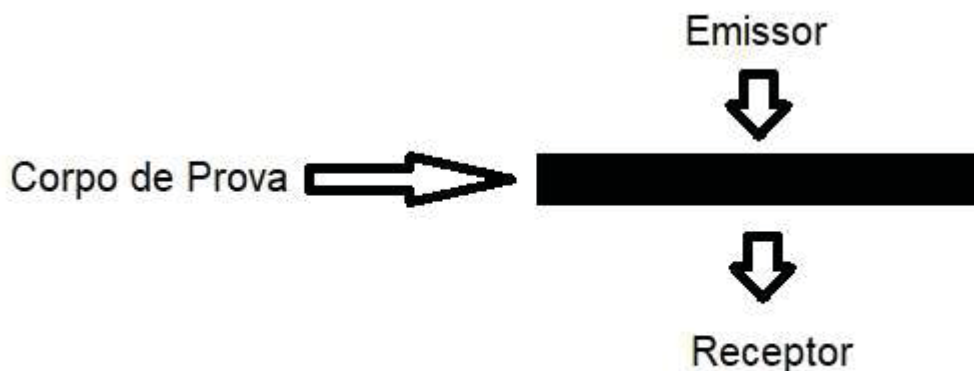
Atualmente a avaliação de materiais dielétricos é realizada por meio de ensaios elétricos normalizados pela ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas e por normas estrangeiras como ASTM – American Society for Testing and Materials, IEC – International Electrotechnical Commission e ANSI – American National Standard Institute.

Estes ensaios são realizados em laboratório visando à avaliação do material testado. As condições de fabricação de um material isolante, a matéria-prima, velocidade de processamento, bem como a formulação química podem interferir nas propriedades dielétricas (GOMES, 2008).

Segundo Caetano (2021), para enquadrar-se uma borracha como condutora, semicondutora e/ou isolante, deve-se submetê-la a um ensaio de resistividade, ou seja, avaliar a resistência da borracha à passagem de corrente elétrica.

Quando há uma diferença de potencial neste processo, ocorre a movimentação dos elétrons no seu interior, originando uma corrente elétrica, que tende a passar pelo material do polo negativo para o polo positivo. A dificuldade encontrada pelos elétrons livres para se movimentarem sob a ação do campo elétrico estabelecido pela diferença de potencial está associado à resistência elétrica. Essa resistência R (Ω) depende da natureza do material, do comprimento L (cm) e da seção transversal A (cm²), conforme FIGURA 8 (HALLIDAY; RESNICK, 2012).

FIGURA 8 – MODELO DE MATERIAL PARA CÁLCULO DE RESISTÊNCIA ELÉTRICA.



FONTE: O AUTOR

Para a determinação da resistividade elétrica ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$), deve-se primeiramente conhecer a seção transversal e o comprimento do material, pois quanto maior a seção transversal, menor a resistência elétrica devido a facilidade da passagem dos elétrons pelo material (LAGE, 2018).

Cada material possui uma resistividade elétrica individual. Os condutores possuem uma baixa resistividade elétrica e normalmente são

materiais metálicos. Já valores mais altos são materiais considerados não condutores ou isolantes, como é caso da borracha (HALLIDAY; RESNICK, 2012).

Alguns exemplos de resistividade elétrica de materiais podem ser vistos na TABELA 4.

TABELA 4 – VALORES DE RESISTIVIDADE DE ALGUNS MATERIAIS.

MATERIAL	RESISTIVIDADE ($\Omega \cdot \text{cm}$)
Prata	$1,6 \cdot 10^{-8}$
Cobre	$1,7 \cdot 10^{-8}$
Ouro	$2,4 \cdot 10^{-8}$
Carbono	$3,5 \cdot 10^{-5}$
Silício	$2,5 \cdot 10^2$
Concreto	de 10^1 a 10^6
Vidro	de 10^{10} a 10^{14}
Borracha	10^{13}

FONTE: LAGE (2018)

A superfície da borracha conduz melhor a eletricidade que o seu interior, por isto avaliam-se duas resistividades: a superficial e a volumétrica. A resistividade superficial (Ω) é a resistência elétrica oferecida pelo material pela passagem da corrente elétrica I (A) por lados opostos do corpo de prova e exprime-se em Ohm. Já a resistividade volumétrica ($\Omega \cdot \text{cm}$) é a resistência elétrica oferecida por um cubo de 1 cm de lado à passagem de corrente elétrica (CAETANO, 2021).

2.4 PISOS ANTIESTÁTICOS

De acordo com Forbo (2019), em algumas áreas internas de hospitais como salas de cirurgia, UTI's e centros de diagnósticos de imagens, o piso utilizado deve seguir recomendações adequadas de segurança. A instalação destes pisos necessita estar de acordo com as normas vigentes de vigilância sanitária e deve prevenir as descargas eletrostáticas que podem causar mal funcionamento em aparelhos sensíveis.

Segundo Neis (2018) os pisos industriais possuem particularidades que necessitam ser consideradas, como durabilidade, dureza, resistência à abrasão,

à água e ao fogo. Estes pisos utilizados hoje em dia podem ser divididos em quatro: resina epóxi, concreto polido, vinílico e emborrachado.

O piso emborrachado é o mais indicado para área com alta intensidade de fluxo por possuir características de segurança e conforto, como resistência à água e ao fogo, por fornecer uma superfície macia ao usuário, ser hipoalergênico, isolante térmico e elétrico, entretanto, pode ser facilmente riscado e necessita de uma limpeza periódica (NEIS, 2018).

Yehia et al. (2015) relatam que o caminhar de pessoas ou rolamento de peças em contato com pisos de borracha pode originar uma eletricidade estática indesejável. Isto ocorre, pois, essa agitação de cargas deixa para traz um excesso de cargas positivas neles, além de uma quantidade igual de cargas negativas. Quando há a diferença de potencial entre elas, ocorre o que chamamos de Descarga Elétrica Estática, na qual as cargas elétricas acumuladas se deslocam para superfície de alto potencial para a de baixo.

Os mesmos autores relatam que a Descarga Elétrica Estática, devido ao acúmulo de carga em seres humanos caminhando em ambientes com dispositivos eletrônicos, podem causar mau funcionamento e até ocasionar incêndios, colocando em risco indústrias e a vida.

Neste contexto, a eletricidade estática tornou-se alvo de estudos mais relevantes na atualidade desde que o uso de materiais poliméricos se tornou mais comum em produtos manufaturados como calçados, móveis, pisos e materiais de revestimento (SMALLWOOD, 2018).

Obviamente, é necessário um controle, uma certa limitação ou até mesmo a eliminação da Descarga Elétrica Estática, por questões econômicas e de segurança. Isso pode ser alcançado impedindo o acúmulo de cargas nas superfícies de contato, e com base nisso, desenvolveu-se o piso antiestático, que apresenta grande importância nesses tipos de caso (YEHIA et al., 2015).

Segundo Ruiz (2014), material antiestático possui a capacidade de não carregar cargas durante o contato e separação. No caso de pisos ou revestimentos antiestáticos, o contato do sapato com o piso não provocará o acúmulo de cargas eletrostáticas.

A propriedade antiestática de um produto é medida pela capacidade dele em dissipar a energia estática gerada pelo atrito ao caminhar ou pelo rolamento de peças. De acordo com a norma de medição ANSI/ESD STM 7.1 (2005) há

uma classificação que considera a resistividade elétrica superficial do produto, sendo assim:

- Isolante: não transfere energia, isola ($R > 9,9 \times 10^9 \Omega$);
- Dissipativos: transfere energia (mais lento) ($1,0 \times 10^6 \Omega < R < 1,0 \times 10^9 \Omega$);
- Condutivos: transfere energia (mais rápido) ($2,5 \times 10^4 \Omega < R < 1,0 \times 10^6 \Omega$);

De acordo com Caetano (2021), a borracha pode ser classificada conforme o seu uso como: isoladoras, antiestáticas e condutoras. Com o intuito de minimizar o surgimento de correntes estáticas, a utilização de materiais que possuem características condutoras ajuda na obtenção de uma borracha antiestática ou até mesmo condutora. A esses materiais, damos o nome de agentes antiestáticos.

Os agentes antiestáticos são substâncias que reduzirão ou até mesmo eliminarão a criação destas cargas, permitindo o escoamento das correntes estáticas criadas por entre o produto. Alguns exemplos destas substâncias são: couro, fibras lignocelulósicas, fibras de vidro e carbono, óxidos de zinco, negro de fumo, entre outras (CAETANO, 2021).

De acordo com o autor, esses materiais absorvem umidade e sais aumentando a condutividade elétrica do produto. As suas moléculas possuem duas zonas: hidrofílicas e hidrofóbicas, onde cada uma age de forma diferente, a primeira reage com a superfície do material e segunda com a umidade do ar e fixam as moléculas de água e sais, alterando assim a resistividade do produto e ocasionando perdas no grau de proteção antiestática, conforme FIGURA 9 e TABELA 5.

FIGURA 9 – AÇÃO DOS AGENTES ANTIESTÁTICOS.

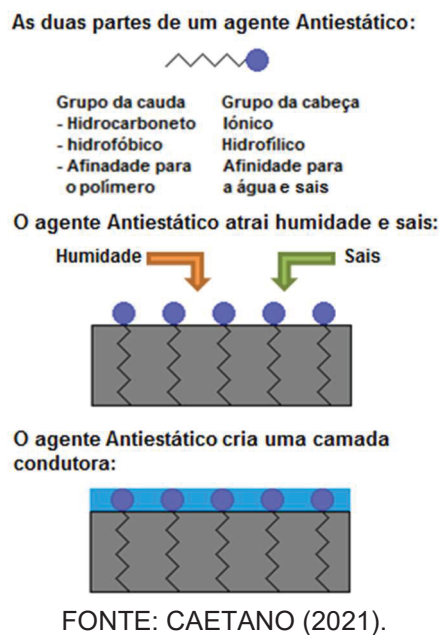


TABELA 5 – GRAUS DE PROTEÇÃO ANTIESTÁTICA EM RELAÇÃO À RESISTÊNCIA ELÉTRICA SUPERFICIAL.

RESISTÊNCIA ELÉTRICA SUPERFICIAL (Ω)	GRAU DE PROTEÇÃO ANTIESTÁTICA
$> 10^{11}$	Sem proteção
$10^{10} - 10^{11}$	Baixa proteção
$10^9 - 10^{10}$	Média proteção
$10^8 - 10^9$	Boa proteção
$< 10^8$	Excelente proteção

A madeira é um excelente isolante elétrico, sendo que a sua resistência à passagem de corrente diminui com o aumento do teor de umidade (KOLLMANN; CÔTÉ, 1984). Segundo os autores a madeira seca possui valores de resistividade superficial em torno da grandeza de $10^{17} \Omega$ a $10^{18} \Omega$, ou seja, quando usada como reforço em borracha, não causa proteção antiestática, entretanto, com o aumento da umidade a sua resistividade diminui, podendo chegar a $10^{10} \Omega$, podendo apresentar uma média proteção para o compósito.

3 MATERIAL E MÉTODOS

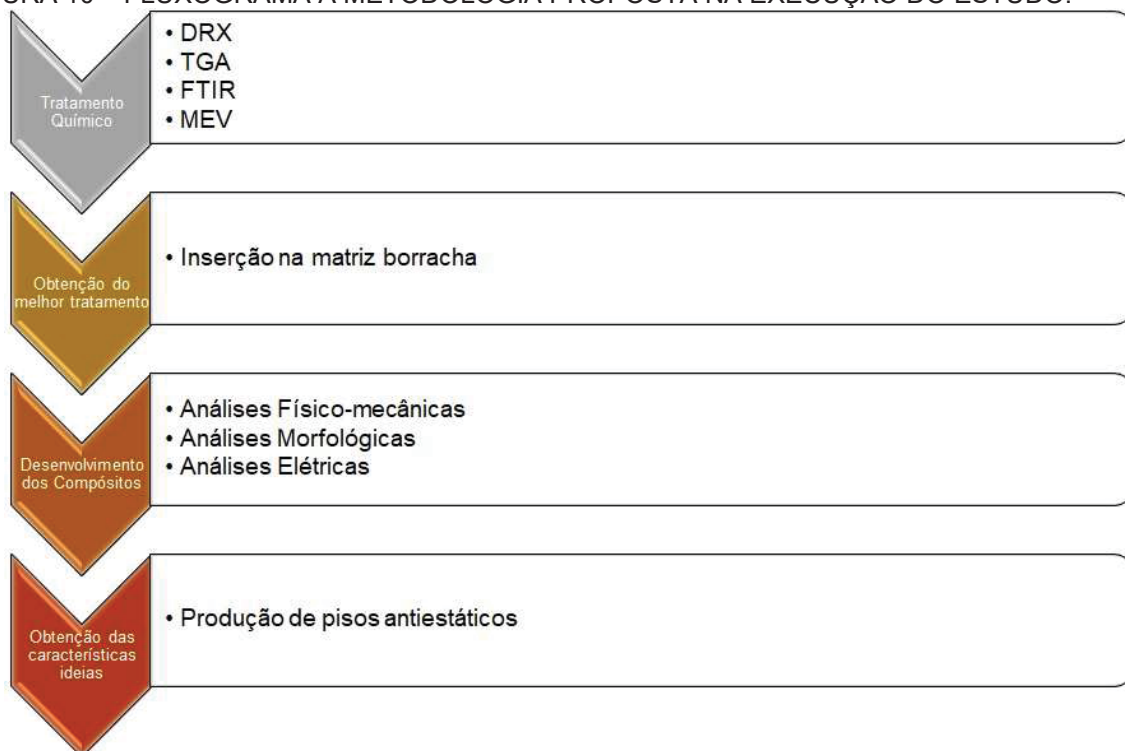
Para o desenvolvimento desta pesquisa foram utilizadas fibras de *Pinus* cedidas pela empresa Arauco do Brasil, localizada em Ponta Grossa – PR, e para o tratamento foi usado NaOH (P.A.). O tratamento alcalino foi realizado com o intuito de aumentar a compatibilidade das fibras com a matriz polimérica. O polímero utilizado foi a borracha natural crepe escuro obtida juntamente com a empresa LM Borrachas, localizada na cidade de Franca – SP.

Para a vulcanização da borracha foram utilizados alguns aditivos, como negro de fumo, MBTS (Dissulfeto de dibenzotiazol-2-il), TMTD (Dissulfureto de tetra metil tiuram), enxofre, óxido de zinco e ácido esteárico, todos adquiridos junto a empresa Elastobras – Indústria de artefatos de borracha Ltda., localizada na cidade de Curitiba – PR.

A pesquisa foi dividida em duas etapas, na primeira foi realizada o tratamento alcalino das fibras de *Pinus*, visando encontrar uma melhor combinação tempo/temperatura e a segunda consistiu na adição dessas fibras tratadas com a utilização do tratamento mais viável na borracha (produção de compósito por adição de fibras e substituição do negro de fumo).

A metodologia proposta para este estudo está apresentada na FIGURA 10.

FIGURA 10 – FLUXOGRAMA A METODOLOGIA PROPOSTA NA EXECUÇÃO DO ESTUDO.



3.1 TRATAMENTO QUÍMICO DAS FIBRAS

As fibras de *Pinus* spp. foram secas em estufa por 48 horas a 60 °C, para eliminação de umidade e posteriormente submetidas ao tratamento alcalino, que consistiu na sua imersão em solução de NaOH em diferentes concentrações: 5, 10, 15, 20 e 30%, e em dois tempos de exposição diferentes: 2 e 24 horas, conforme descrito na TABELA 6.

TABELA 6 – PLANO EXPERIMENTAL PARA TRATAMENTO DE FIBRAS PELO MÉTODO DE ALCALINIZAÇÃO.

TRATAMENTO	TEMPO DE EXPOSIÇÃO (h)	CONCENTRAÇÃO DE NaOH (%)
CONTROLE (0h0%)	0	0
2h5%	2	5
2h10%	2	10
2h15%	2	15
2h20%	2	20
2h30%	2	30
24h5%	24	5
24h10%	24	10
24h15%	24	15
24h20%	24	20
24h30%	24	30

Após o tratamento, as fibras foram lavadas em água corrente em excesso, até que não fosse possível observar tonalização do efluente gerado. Como a quantidade de fibras era grande, foi utilizado o desfibrador de discos tipo Bauer, sem fricção de discos, para realizar a lavagem. Foram utilizadas várias lavagens até que a fibra não apresentasse mais aspecto de ter hidróxido de sódio presente.

Logo após a lavagem, foram secas em estufa à uma temperatura de 60°C para remoção da água e posterior realização das análises.

3.1.1 Difração de Raio-x

As análises de difratometria de raio-X teve por objetivo obter o grau de cristalinidade da celulose presente nas fibras. Foram utilizadas as seguintes configurações no equipamento: 40 kV com 20 mA, variação angular entre $5^\circ < 2\theta < 35^\circ$ e velocidade de ensaio foi de 1º/min usando radiação Cu-K α .

O equipamento utilizado para as medições de difratometria de raio-X está apresentado na FIGURA 11.

FIGURA 11 – EQUIPAMENTO UTILIZADO NA DIFRATOMETRIA DE RAIO-X.



FONTE: O autor (2019)

A cristalinidade da celulose foi calculada pelo método Segal et al. (1959), no qual o índice de cristalinidade é obtido através da diferença entre o pico máximo de intensidade de difração (pico cristalino) e o pico mínimo (região amorfa), através da EQUAÇÃO 1.

$$IC = \frac{(I_{(0\ 0\ 2)} - I_{(0\ 0\ 1)})}{I_{(0\ 0\ 2)}} \times 100 \quad (1)$$

Sendo:

IC – Índice de cristalinidade

$I_{(002)}$ – Intensidade máxima da difração

$I_{(001)}$ – Intensidade da difração amorfa

3.1.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

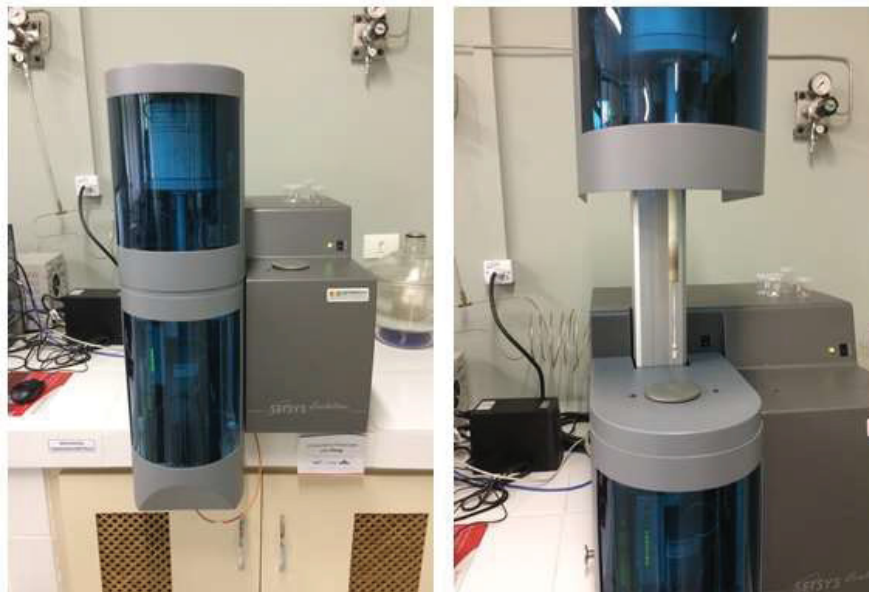
O TGA foi realizado para verificação da estabilidade térmica das fibras, tratadas e não tratadas, com avaliação da perda de massa em relação ao aumento da temperatura.

A análise foi conduzida conforme as seguintes condições: temperatura constante de 30 °C por 10 minutos, aquecimento de 30 °C para 650 °C com um

aumento de 15 °C/min e um resfriamento de 650 °C para 30 °C com um intervalo de 30 °C/min com um fluxo de argônio de 20 mL/min.

O equipamento utilizado para realização das análises termogravimétricas foi o Setaram Setsys Evolution TGA/DTA/SC 1500 que está apresentado na FIGURA 12.

FIGURA 12 – EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS.



FONTE: O autor (2019)

3.1.3 Espectroscopia de Infravermelho

A espectroscopia de infravermelho foi realizada para identificar as ligações químicas dos componentes presentes nas fibras.

As fibras, tratadas e não tratadas, foram moídas e misturadas com brometo de potássio (KBr), na proporção de 1:0,20 mg, para preparação de uma pastilha. Foram realizadas leituras usando o comprimento de onda médio (MIR) em transmitância, que abrange 400 a 4000 cm^{-1} com uma resolução de 2 cm^{-1} e o espectro foi capturado com uma taxa de 32 varreduras por minuto.

O equipamento utilizado para a obtenção das curvas de FTIR está apresentado na FIGURA 13.

FIGURA 13 – EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO.



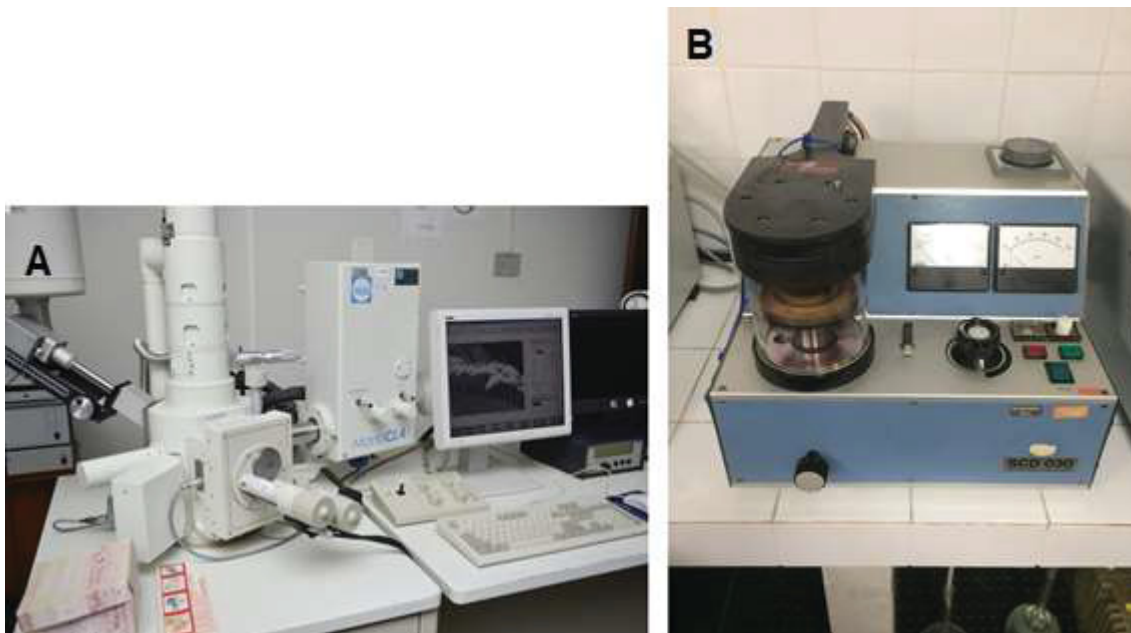
FONTE: O autor (2019)

3.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A MEV foi utilizada para avaliar as características morfológicas das fibras, como mudança na superfície e comportamento através do aumento da concentração de NaOH e tempo de exposição ao tratamento alcalino. Antes de serem submetidas às capturas das imagens, as fibras foram metalizadas com partículas de ouro pelo sistema de spray de plasma por 90 segundos com uma corrente de 30 mA. Esta metalização foi necessária, pois amostras isolantes tendem a acumular carga elétrica do feixe primário e com isso perdem qualidade na obtenção das imagens.

O equipamento utilizado para obtenção das imagens de microscopia e o equipamento utilizado para metalização das amostras, estão apresentados na FIGURA 14.

FIGURA 14 – EQUIPAMENTOS UTILIZADOS PARA REALIZAÇÃO DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.



FONTE: O autor (2019)

LEGENDA: (A) Equipamento utilizado para obtenção das imagens.
(B) Equipamento utilizado para metalização das amostras.

3.2 PRODUÇÃO DO COMPÓSITO BORRACHA-MADEIRA

O compósito foi preparado em diferentes formulações com dois objetivos distintos, avaliar o efeito da incorporação de fibras de madeira, tratadas por 2 horas em 5% de NaOH, e, da substituição de negro de fumo por elas.

Para a produção dos compósitos foi necessária uma grande quantidade de fibras, com isso houve a necessidade de aumentar a escala de produção do tratamento dessas fibras. As fibras foram alcalinizadas de acordo com o tratamento obtido na primeira etapa desta pesquisa.

Visando uma lavagem completa das fibras, utilizou-se o desfibrador, pertencente a Laboratório de Polpa e Papel (FIGURA 15), da Universidade Federal do Paraná, onde elas foram lavadas, com os discos afastado, em água corrente até que não fosse possível observar tonalização no efluente gerado.

FIGURA 15 - DEFIBRADOR UTILIZADO PARA LAVAGEM DAS FIBRAS EM LARGA ESCALA.



O limite de utilização das fibras de madeira foi determinado até o ponto em que elas se distribuíam uniformemente na borracha. As formulações e as quantidades, em phr (per hundred rubber), de cada substância estão descritas na TABELA 7.

TABELA 7 – DELINEAMENTO EXPERIMENTAL PARA PRODUÇÃO DO COMPOSITO BORRACHA-MADEIRA.

FORMULAÇÃO	BORRACHA	FM*	OXIDO DE ZINCO	PROPORÇÃO (phr)			ENXOFRE	NF
				ÁCIDO ESTEÁRICO	MBTS	TMTD		
CONTROLE	100	0	5	2	1,2	0,4	2,5	0
I-FM0/NF60	100	0	5	2	1,2	0,4	2,5	60
I-FM20/NF60	100	20	5	2	1,2	0,4	2,5	60
I-FM30/NF60	100	30	5	2	1,2	0,4	2,5	60
I-FM40/NF60	100	40	5	2	1,2	0,4	2,5	60
S-FM24/NF36	100	24	5	2	1,2	0,4	2,5	36
S-FM36/NF24	100	36	5	2	1,2	0,4	2,5	24
S-FM48/NF12	100	48	5	2	1,2	0,4	2,5	12
S-FM60/NF0	100	60	5	2	1,2	0,4	2,5	0

LEGENDA: I – Incorporação

S – Substituição

FM – Fibras de madeira.

NF – Negro de fumo.

* – Fibras tratadas por 2 horas com 5% de concentração de NaOH.

MBTS – Dissulfeto de dibenzotiazol-2-il

TMTD – Dissulfureto de tetra metil tiuram

phr – Per hundred rubber

1) Pesagem e mistura dos materiais

Cada substância foi pesada, em balança analítica, nas proporções determinadas para cada tratamento. Na sequência foi realizada a mistura dos componentes em misturador de cilindros aberto da marca MAKINTEC no Laboratório de Engenharia dos Materiais da UNESP – Presidente Prudente, seguindo a norma ASTM D 3182 (2006). Os rolos atingiram uma temperatura de aproximadamente 60 °C para melhorar a incorporação dos componentes, conforme FIGURA 16.

Foram misturados à borracha os ativadores de vulcanização juntamente com os reforços (negro de fumo e fibras de madeira) e a mistura ficou um período de 24 horas em repouso visando à absorção das cargas pela borracha, para obtenção de uma melhor interação entre os materiais e eliminação de gases retidos no processo de incorporação.

Após as 24 horas de repouso, as misturas foram passadas novamente no misturador e adicionados os ativadores de cura e, posteriormente foi avaliada a reometria de cada tratamento.

FIGURA 16 – ETAPAS DA MISTURAS DOS MATERIAIS.



FONTE: Autor (2020)

LEGENDA: (A) Misturador de cilindros aberto Makintec.

(B) Mistura dos aditivos para vulcanização da borracha.

(C) Massas de borracha no período de descanso para absorção das cargas.

3.2.1 Reometria e Prensagem

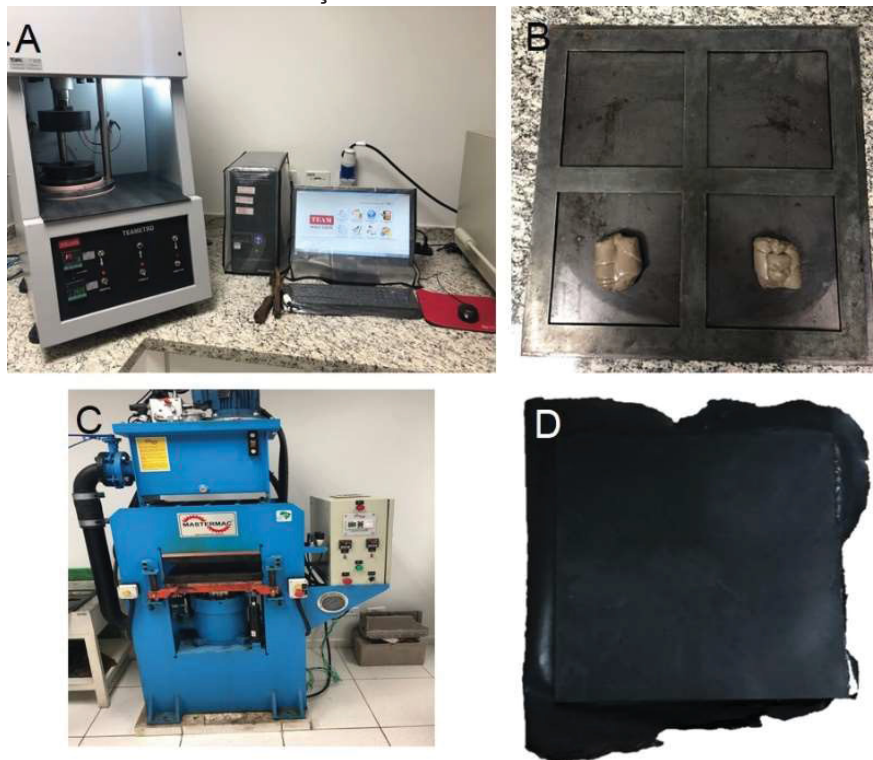
Com o objetivo de determinar o tempo ideal de vulcanização do compósito, cada amostra foi submetida à análise reométrica para obtenção do tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) baseado na norma ASTM D 5289 (2012).

A reometria foi realizada em um reômetro de discos oscilantes da marca TEAM com uma temperatura de 150 °C e uma oscilação de 1 grau, conforme FIGURA 17A.

Com a determinação do tempo ótimo de vulcanização, os compósitos foram prensados à 150 °C em prensa hidráulica da marca Mastermac com pressão de 165 kgf/cm² (FIGURA 17C).

Foram obtidas da prensagem, 5 placas de 15 x 15 cm x 2 mm (FIGURA 17D), por tratamento, de onde foram retirados os corpos de prova para as análises físicas, mecânicas, morfológicas e elétricas.

FIGURA 17 – ETAPAS DA PRODUÇÃO DAS PLACAS DE BORRACHA.



FONTE: Autor (2020).

LEGENDA: (A) Reômetro de discos oscilantes.

(B) Massa de borracha pré-prensagem no molde.

(C) Prensa hidráulica da marca Mastermac.

(D) Placa do compósito pós-prensagem.

3.2.2 Ensaios Físico-Mecânicos

3.2.2.1 Absorção de água

Para verificação de absorção de água pelo compósito borracha-madeira, 10 amostras por tratamento foram submersas em água e medidas após 7 dias.

Essas medidas foram realizadas de acordo com a norma ASTM D 570 (1998).

3.2.2.2 Densidade do compósito

A densidade do compósito borracha-madeira foi obtida através do método de deslocamento de água. Foram pesadas 5 amostras de cada tratamento e em seguida colocadas em recipiente com água para determinação do volume por deslocamento da água. Com as amostras devidamente pesadas e obtidos os respectivos volumes, utilizou-se a EQUAÇÃO (2) para determinação da densidade.

$$d = \frac{m}{V} \quad (2)$$

Sendo:

d = densidade do compósito (g/cm³)

m = massa (g)

V = volume (cm³)

3.2.2.3 Densidade de ligações cruzadas

A densidade de ligações cruzadas é determinada pelo tamanho médio da cadeia entre as ligações entrecruzadas da borracha com os aditivos. A metodologia usada para sua determinação foi a Teoria de Flory-Rehner que utiliza dados do intumescimento do compósito em solvente.

Foram pesadas 5 amostras de aproximadamente 0,25 g do compósito para cada tratamento e imergidas em tolueno durante 5 dias. Após este período

foram secas com toalha absorvente e igualmente pesadas, em seguida foram colocadas em estufa a 60 °C por 24 horas, para secagem total e novamente pesadas.

Com as massas e densidades obtidas, foi calculado a densidade de ligações cruzadas através da EQUAÇÃO (3).

$$v = \frac{-[\ln(1-V_r) + V_r + XV_r^2]}{p \cdot V_{sv} \left(Vr^{\frac{1}{3}} - \frac{V_r}{2} \right)} \quad (3)$$

Sendo:

v – Densidade de ligações cruzadas (mol/cm³)

V_r - Razão do volume da amostra seca pelo volume da amostra inchada

x - Parâmetro de interação do polímero/solvente

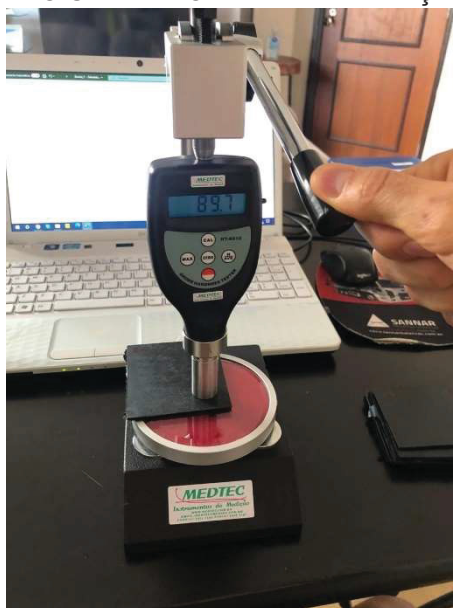
p - Densidade do polímero (g/cm³)

sv - volume molar do solvente puro (cm³/mol)

3.2.2.4 Dureza

A análise de dureza foi realizada com o auxílio do equipamento Durômetro Shore A digital da marca Novotest – modelo HT-6510, cedido pelo Lactec, que atende a Norma ASTM D2240 (2014) (FIGURA 18).

FIGURA 18 – EQUIPAMENTO UTILIZADO NA DETERMINAÇÃO DA DUREZA SHORE A.



FONTE: Autor (2020).

Nas amostras foi realizada a pressão com a agulha do Durômetro num ângulo de 90° e aguardou-se até a estabilização da leitura, que é diretamente obtida através do visor digital que apresenta os valores de dureza Shore A.

Foram medidos 3 corpos de prova por tratamento e realizou-se 5 medidas por corpo de prova e calculado a média de todos os pontos para obtenção da dureza média do material.

3.2.2.5 Tensão x deformação

Para este ensaio foi utilizado a máquina universal de ensaios EMIC modelo DL 2000, no laboratório de painéis de madeira da UFPR. Os corpos de provas foram cortados utilizando o equipamento Balancim modelo BHR 22/3 da marca Klein no laboratório de materiais da UNESP – Presidente Prudente.

As dimensões dos corpos de prova atenderam o modelo C da norma ASTM 412 (1995) método A, conforme ilustrado na FIGURA 19.

FIGURA 19 – CORPOS DE PROVA PARA DETERMINAÇÃO DA TENSÃO X DEFORMAÇÃO.



FONTE: Autor (2020)

O ensaio foi realizado com o objetivo de avaliar o comportamento mecânico do material em força de tração. O ensaio foi realizado com uma velocidade constante de 500 mm/min, conforme a norma.

Os resultados são apresentados por meio de uma tabela com tensão aplicada em MPa versus a porcentagem de deformação. Para a obtenção do Módulo de Young, o cálculo foi realizado pelo deslocamento do cabeçote do equipamento.

3.2.2.6 Abrasão

O ensaio de abrasão foi realizado para avaliar o comportamento do material mediante um processo abrasivo, com o objetivo de avaliar a vida útil do piso quando em contato com objetos desgastantes.

O ensaio de resistência à abrasão foi realizado no laboratório de engenharia dos materiais da UNESP – Presidente Prudente, utilizando o abrasímetro de elastômeros e polímeros da marca MAQTEST com frequência de 40 ± 1 ciclos por minutos (40m de percurso). Os corpos de prova apresentavam dimensões de aproximadamente 1,3 cm de diâmetro e 0,6 cm de espessura e os ensaios foram realizados com base na norma DIN 53516 (1987).

3.2.3 Ensaios Morfológicos

3.2.3.1 Colorimetria

A determinação dos parâmetros de colorimetria do compósito borracha-madeira foi realizada no Laboratório de Anatomia da Madeira da Universidade Federal do Paraná (UFPR). Foram coletados 5 pontos por amostra utilizando o espectrofotômetro Konica Minolta CM-5 (FIGURA 20), acoplado a um computador com o programa SpectraMagic NX. O iluminante utilizado foi o D65 com uma lâmpada de xenônio que simula a radiação solar diurna com uma angulação de 10 graus.

FIGURA 20 – EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA MEDIÇÕES DE COLORIMETRIA DO COMPÓSITO BORRACHA-MADEIRA.



FONTE: Autor (2020)

Foram obtidos os parâmetros L (luminosidade), a^* (coordenada do eixo verde-vermelho), e b^* (coordenada do eixo azul-amarelo). Com os valores desses parâmetros foram calculados os parâmetros c (saturação) e h (ângulo de tinta).

Para o cálculo dos parâmetros c e h, foram utilizadas as seguintes equações (4) e (5):

$$c = (a^2 + b^2)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

$$h = \arctg \left(\frac{b}{a} \right) \quad (5)$$

Onde:

c – Saturação

h – Ângulo de tinta

a – Valores da coordenada do eixo verde-vermelho

b – Valores da coordenada do eixo azul-amarelo

3.2.3.2 Molhabilidade

A molhabilidade e ângulo de contato das diferentes formulações do compósito borracha-madeira foi testada por meio de um tensiômetro OCA 25 com DDE/3, pertencente ao Laboratório de Biopolímeros do Departamento de

Química da UFPR. O equipamento foi configurado para utilização do método de gota séssil.

Primeiramente as amostras foram limpas com álcool para retirar qualquer sujeira que pudesse causar imperfeições na leitura do ângulo de contato.

Quatro gotículas de água com volume 5 μ L foram depositadas sobre o corpo de prova de cada tratamento. O ângulo de contato (AC) foi determinado após 5s da deposição da gotícula na superfície da amostra. Para determinação do ângulo de contato foram utilizadas 3 amostras por tratamento.

3.2.3.3 Rugosidade superficial

A rugosidade superficial do compósito borracha-madeira foi determinada através do perfilômetro Talysurf CCI modelo 2 da marca Taylor Hobson (FIGURA 21), que opera no modo não contato.

FIGURA 21 – EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA MEDIÇÃO DA RUGOSIDADE SUPERFICIAL DO COMPÓSITO BORRACHA-MADEIRA.



FONTE: Autor (2020)

Para a análise foram utilizadas as mesmas amostras de medição de ângulo de contato e nelas foram medidos 3 pontos com espaçamento de 20 mm entre eles para cada tratamento.

Os parâmetros de altura reduzida de pico (Spk), profundidade de rugosidade do núcleo (Sk) e profundidade reduzida do vale (Svk) foram determinadas em cada uma das medidas realizadas.

3.2.3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de DSC foram realizadas no equipamento Netzsch modelo DSC 200F3 MAIA do Departamento de Química da UFPR, em uma faixa de temperatura de -100 a 300 °C, com uma razão de aquecimento de 20 °C, usando nitrogênio como gás de arraste, com fluxo de 30 ml/min.

As amostras dos compósitos borracha-madeira foram acondicionadas em cápsulas de alumínio, previamente pesadas, e as massas foram de aproximadamente 20 mg. A análise foi conduzida seguindo a programação:

- 1) Resfriamento da amostra de temperatura ambiente até -100 °C;
- 2) Aquecimento da amostra até a temperatura de 0 °C;
- 3) Aquecimento da amostra até 300 °C.

3.2.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A MEV foi utilizada para avaliar as características morfológicas dos compósitos, bem como a identificação de ligações fracas, corpos estranhos e possíveis não incorporação dos reforços. Antes de serem submetidas às capturas das imagens, os compósitos foram metalizados com partículas de ouro pelo sistema de spray de plasma por 90 segundos com uma corrente de 30 mA.

3.2.4 Ensaio Elétricos

3.2.4.1 Resistividade superficial e volumétrica

Foram utilizados 9 corpos de prova medindo 7,5 x 7,5 cm para a obtenção das resistividades superficial e volumétrica. Primeiramente os corpos de prova foram limpos com álcool isopropílico e papel Wypall e tiveram as suas espessuras medidas com o auxílio de um micrometro da marca Solatron.

A análise de resistividade foi conduzida em um medidor de resistividade superficial e volumétrica da marca Agilent 4339B com célula de resistividade modelo 16008B (FIGURA 22), utilizou-se um eletrodo de 26 mm de diâmetro e pressão fixada em 5 kgf/cm². Para cada amostra foram obtidas 5 medidas de resistividade superficial e 5 de resistividade volumétrica, onde calculou-se a média de todos os dados coletados por tratamento.

A norma utilizada para medição da resistividade superficial e volumétrica foi a ASTM D257 (2014).

FIGURA 22 – EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA REALIZAÇÃO DA ANÁLISE DE RESISTIVIDADE SUPERFICIAL E VOLUMÉTRICA.



FONTE: Autor (2020)

Para o tratamento controle foi utilizado uma tensão de 500 Vcc, e com o aumento da carga de negro de fumo observou-se a necessidade de diminuir a tensão aplicada em função do valor da corrente elétrica ultrapassar o valor de fundo de escala do equipamento. Então, para os tratamentos FM0/NF60, FM20/NF60, FM30/NF60 e FM40/NF60 foi utilizado uma tensão de 100 mV. Para o tratamento FM24/NF36 foi possível utilizar uma tensão de 1 V para resistividade volumétrica e 500 mV para resistividade superficial. Por fim para os tratamentos FM36/NF24, FM48/NF12 e FM60/NF0 a tensão foi novamente de 500 V para ambas as medidas.

3.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

As análises realizadas que necessitaram de testes estatísticos foram submetidas ao teste de Kolmogorov-Smirnov para determinação da normalidade dos dados. Após a determinação da normalidade dos dados, estes foram submetidos ao teste de Tukey HSD a 95% de probabilidade.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

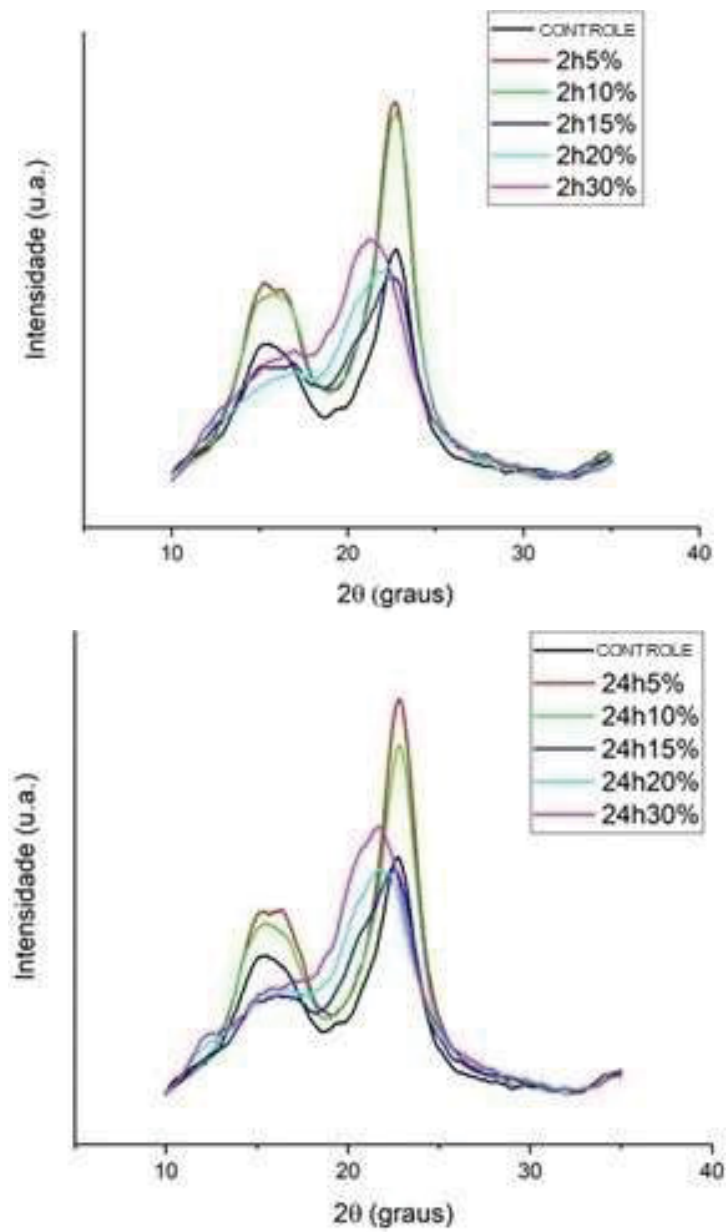
4.1 AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DO TRATAMENTO DAS FIBRAS

4.1.1 Difração de Raios x (DRX)

Os difratogramas de raio-x das fibras tratadas e não tratadas estão apresentados na FIGURA 23. Dois picos bem acentuados foram encontrados. O primeiro pico foi observado na faixa de $15,36^\circ$ a $15,6^\circ$ nos tratamentos 24h15% e 2h30%, respectivamente, e o segundo em $21,38^\circ$ no tratamento 2h30% e $23,04^\circ$ no tratamento 24h5%. O pico próximo dos 16° é geralmente atribuído à acumulação do plano (0 0 1) de constituintes amorfos, e o outro a 22° (0 0 2) corresponde à presença da região cristalina da celulose (ABE, 2019).

Ao analisar a FIGURA 23, notou-se que houve conversão incompleta de Celulose-I em Celulose-II. Isso aconteceu porque a estrutura da celulose não inchou o suficiente e permaneceu na forma de Celulose-I (ABE, 2019). O tratamento com maior concentração causou uma diminuição da cristalinidade, consistente com a redução do pico de cristalinidade (0 0 2), provavelmente devido à amorfização da fibra (KAHAR et al., 2013).

FIGURA 23 – DIFRAÇÃO DE RAIO-X DAS FIBRAS.



FONTE: O autor (2019)

O índice de cristalinidade (IC), para cada tratamento, é apresentado na TABELA 8.

TABELA 8 – EFEITO DO TRATAMENTO QUIMICO DAS FIBRAS NO ÍNDICE DE CRISTALINIDADE.

TRATAMENTO	CRISTALINIDADE (%)
CONTROLE (0h0%)	60,00
2h5%	67,07
2h10%	64,77
2h15%	51,65
2h20%	45,44
2h30%	44,83
24h5%	69,73
24h10%	68,66
24h15%	67,12
24h30%	60,03

Observou-se uma tendência ao aumento do IC nas fibras tratadas, em menor concentração de NaOH para ambos os tempos, devido à retirada do excesso de regiões amorfas nas fibras, como a lignina, hemiceluloses e da celulose.

Porém, a concentração excessiva de NaOH e o tempo causaram uma diminuição no IC, indicando uma deterioração da celulose exposta (REDDY et al., 2013). A condição em que as fibras foram tratadas com 5% de NaOH durante 24 horas apresentou o maior resultado para o IC, com valor de 69,73% e isso pode ser explicado pelo tempo de exposição influenciar na remoção da lignina e das hemiceluloses.

De acordo com Mwaikambo; Ansell (2002), a alta cristalinidade provavelmente resulta em fibras rígidas e fortes, o que é interessante na formação de compósitos de fibras lignocelulósicas. Porém, em maiores concentrações de NaOH a cristalinidade diminui, indicando que uma baixa concentração de NaOH tem efeito positivo na cristalinidade da fibra devido à eliminação de ceras, lignina e hemiceluloses, contribuindo na compatibilidade interfacial entre a fibra e a matriz.

A maior cristalinidade no tempo de exposição de 24 h, pode ser explicada devido à maior lixiviação das hemiceluloses e da lignina ocorrer durante o tempo de alcalinização. Isso não ocorre no período de 2 h, pois o tempo da ação alcalina é muito curto para causar uma grande deterioração dos agentes cimentantes, entretanto a diferença entre os IC considerando as baixas concentrações não é muito elevada.

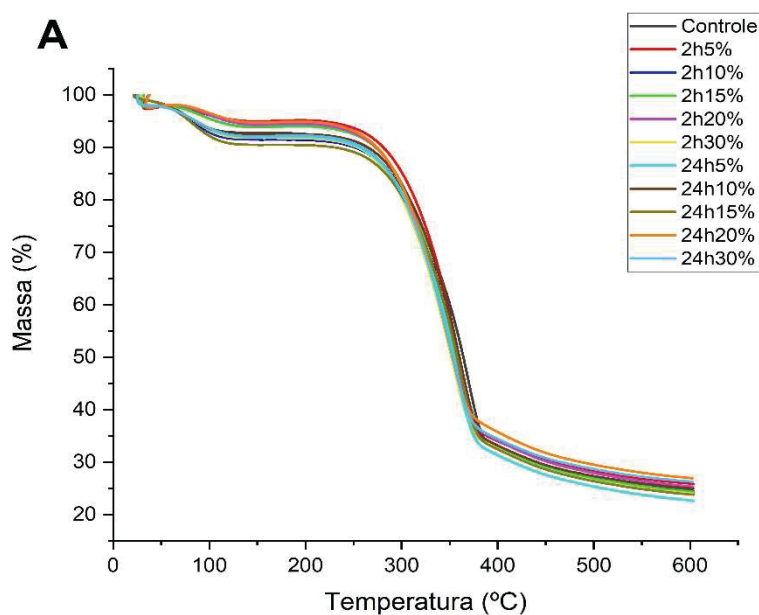
Esta mesma característica foi encontrada por outros pesquisadores em outros tipos de fibras lignocelulósicas como *Agave americana* L. e *Tridax procumbes* (GUPTA et al., 2013; ISHIKURA et al., 2010 ; OUDIANI et al., 2011; VIJAY et al., 2019).

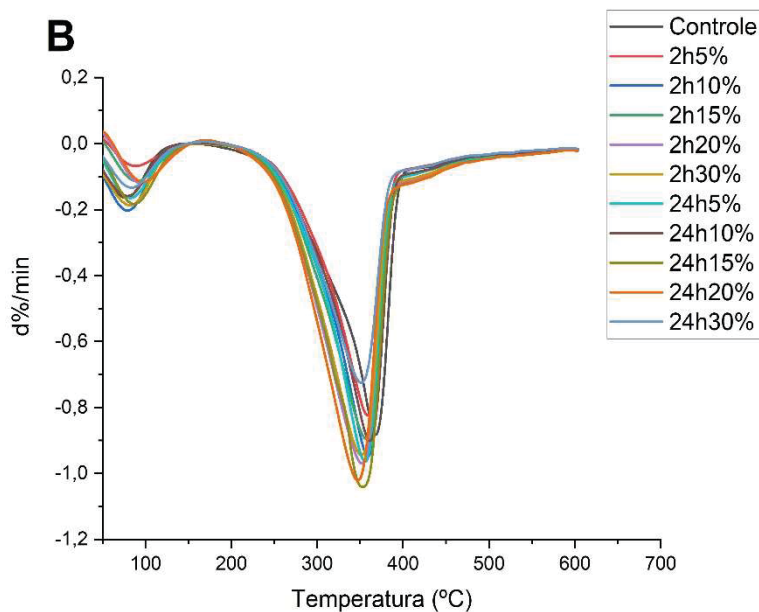
4.1.2 Termogravimetria

A estabilidade térmica é uma das propriedades mais importantes em tratamentos químicos de fibras para compósitos, pois a resistência térmica pode influenciar no processamento e no desempenho de vida útil dos compósitos (CHANDRASEKAR et al., 2017; ZHANG et al., 2019)

A análise de TGA foi realizada nas fibras, e os resultados podem ser vistos na FIGURA 24. A decomposição térmica das fibras ocorreu em dois estágios, o que é notável pelos dois picos da curva DTG. O primeiro pico ocorreu entre 30 e 120 °C, devido à perda de água presente nas fibras, sendo responsável pela sua leve perda de massa. A segunda etapa começou a 150 °C e terminou em torno de 450 °C e foi devido à decomposição do material lignocelulósico.

FIGURA 24 – CURVAS DE PERDA DE MASSA.





FONTE: O autor (2019)

LEGENDA: (A) Perda de massa com o aumento da temperatura.

(B) Derivada da perda de massa.

A segunda etapa (FIGURA 24A), pode ser dividida em três estágios: o primeiro refere-se à decomposição das hemiceluloses, ceras e extrativos (150 a 300 °C); em seguida, ocorre a degradação da celulose (300 a 350 °C). Já a lignina tem uma lenta e longa degradação térmica ocorrendo ao longo do processo de degradação dos compostos lignocelulósicos, inicia-se com os primeiros compostos e continua mesmo depois da degradação da celulose (ALAWAR et al., 2009).

Na TABELA 9, verifica-se que o percentual de resíduos variou de 32,21 a 36,90%, o que pode ser explicado pela diferença na quantidade de materiais voláteis e cinzas presentes nas fibras tratadas (SANTOS et al., 2019).

TABELA 9 – EFEITO DO TRATAMENTO QUÍMICO DAS FIBRAS NAS TEMPERATURAS E RESÍDUOS.

TRATAMENTO	RESÍDUOS (%)	T°C <i>ONSET</i>	T°C <i>ENDSET</i>
CONTROLE (0h0%)	33,92	270,7	386,8
2h5%	36,51	283,9	380,0
2h10%	33,00	280,8	381,0
2h15%	33,46	279,1	377,9
2h20%	33,33	276,1	375,3
2h30%	32,21	275,8	374,5
24h5%	34,86	279,1	377,8
24h10%	34,25	281,0	385,3
24h15%	32,68	274,1	380,0
24h20%	34,60	278,3	371,2
24h30%	36,90	280,1	374,3

A temperatura *ONSET* aumentou em relação ao controle, para efeito da concentração e da temperatura. Isso pode ser explicado pela redução da concentração dos extrativos e da lignina, ocasionado pelo tratamento alcalino. O tratamento alcalino tende a inchar as fibras, aumentando a sua área superficial, portanto, maior energia específica seria necessária para degradá-las (MATTOS et al., 2018). Pode-se inferir que o tratamento tende a degradar os segmentos menos moleculares e com isso apenas a estrutura principal continuaria intacta.

Ao analisar as curvas DTG, pode-se inferir que a temperatura máxima de degradação diminui com o aumento da concentração de NaOH, o que é consistente com os resultados obtidos nas análises de DRX onde a cristalinidade diminui com o aumento da concentração. Isso se deve à diminuição das regiões amorfas das fibras e à menor quantidade de substâncias macromoleculares presentes nas fibras, como lignina, hemiceluloses e regiões amorfas da celulose.

Na TABELA 9, pode ser observado que a maior temperatura de início foi atingida no tratamento 2h5%. Este é um bom resultado técnico, pois este tratamento se mostrou o mais termicamente estável, mesmo utilizando a menor concentração de reagente, diminuindo assim o custo e melhorando a questão ambiental na alcalinização.

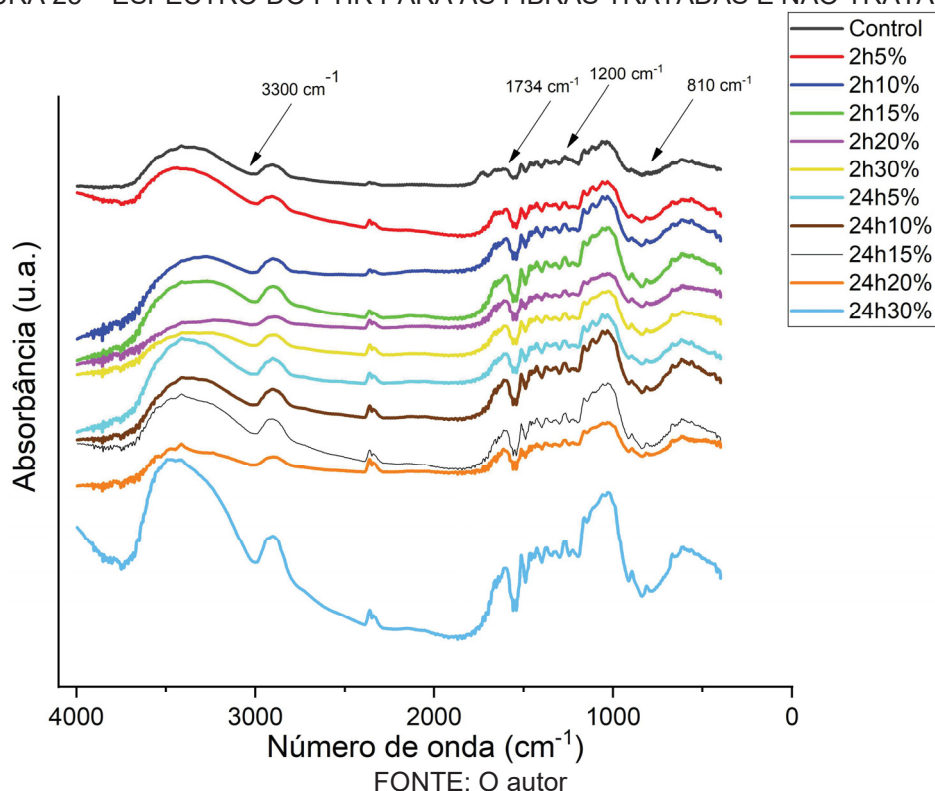
Segundo Sunny et al. (2020), a estabilidade térmica superior das fibras tratadas é provavelmente resultado da remoção dos componentes termicamente estáveis nas concentrações mais baixas em relação às altas, conforme comprovado no FTIR descrito no item 4.1.3 deste trabalho.

Quando se analisa o tempo de exposição na estabilidade térmica, é possível perceber que nas 24 horas de exposição tendem a apresentar menor temperatura final, isso ocorre porque o maior tempo de exposição aumentou a remoção dos componentes, causando uma influência negativa na estabilidade térmica, o que corrobora o resultado encontrado no DRX.

4.1.3 Espectroscopia de Infravermelho

A FIGURA 25 mostra os espectros de FTIR das fibras tratadas e não tratadas.

FIGURA 25 – ESPECTRO DO FTIR PARA AS FIBRAS TRATADAS E NÃO TRATADAS.



A região em torno dos 3300 cm^{-1} é característica da presença da α -celulose, e pode ser observado em todos os tratamentos. Nota-se que o pico muda com o aumento da concentração/tempo, demonstrando a característica positiva do tratamento alcalino.

Os picos característicos em torno de 1734 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} está relacionado à presença de um grupo carbonila ($\text{C}=\text{O}$) e é atribuído à presença de hemiceluloses e lignina (ALAWAR et al., 2009). Observando a

FIGURA 25, pode-se notar que este pico é visto apenas no tratamento Controle. Isso explica que o tratamento alcalino removeu as hemiceluloses e a lignina da superfície da fibra (SANTOS et al., 2019). Essa observação é corroborada pelo resultado do DRX, que confirma a degradação da lignina e hemiceluloses, aumentando a cristalinidade com a concentração.

Pode-se notar que nos picos de 1600 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} ainda permanece um pico pouco acentuado, isso pode ser explicado pelo fato de haver uma retirada parcial da lignina, ainda mantendo uma quantidade que pode ser observada nestes picos mesmo depois de as fibras terem sido tratadas, mas o pico é muito menor que as fibras não tratadas.

O número de onda em torno de 1640 cm^{-1} é associado à água absorvida na celulose cristalina e pode-se notar que o pico é mais intenso na fibra tratada do que na não tratada, isto pode ser visto devido ao fato do tratamento expor a celulose em altas concentrações de álcali (SUGIMAN et al., 2019). Este pico de 1640 cm^{-1} é semelhante no tempo de exposição e concentração sob a mesma condição (KIM et al., 2013).

O segundo pico diferente observado na FIGURA 25 pode ser visto em torno de 811 cm^{-1} em todas as fibras tratadas. Esse pico está relacionado à presença de sódio (Na) nas fibras tratadas e pode ser atribuído à presença de um grupo Na–O. Isso pode explicar a presença apenas nas fibras tratadas (SAYILKAN et al., 2004; SGRICCIA et al., 2008).

O pico que aparece no comprimento de onda de 811 cm^{-1} , nos tratamentos com presença de NaOH, pode ser eliminado com várias lavagens com água e um pouco de ácido clorídrico. Neste trabalho, foi utilizado apenas água, o que pode ter ocasionado a presença deste pico nas fibras tratadas.

4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

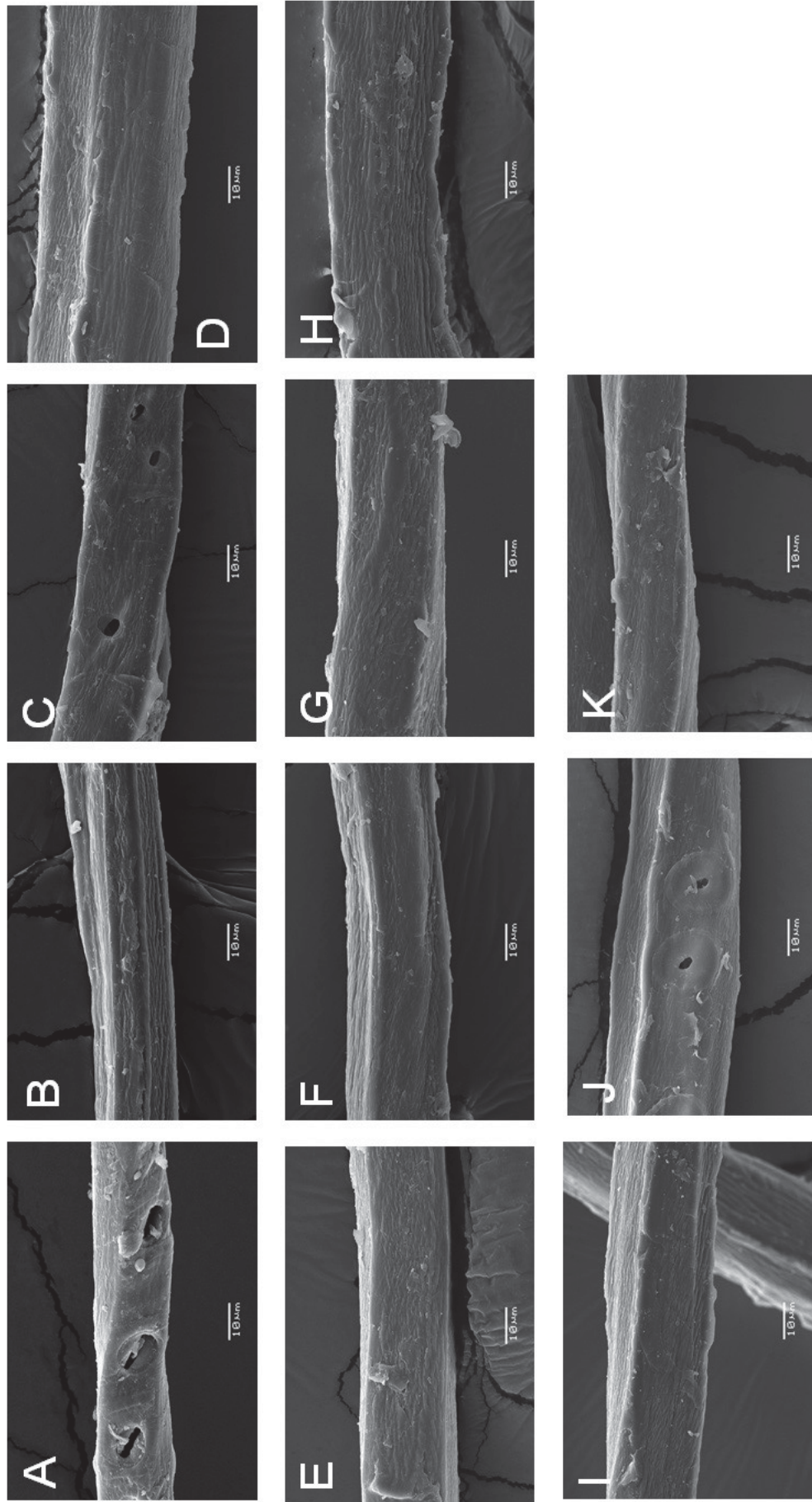
Embora seja uma análise muito pontual, o MEV pode ser útil para analisar a superfície das fibras, bem como a presença de elementos fragmentados e impurezas sobre elas, e pode mostrar tendências do comportamento das fibras como reforço de compósitos.

A FIGURA 26A mostra a fibra não tratada e na imagem pode-se observar a presença de impurezas na superfície, além de um aspecto ceroso.

Após a alcalinização (FIGURA 26B-K), percebe-se a presença de menos elementos fragmentados e impurezas na superfície das fibras, resultado da lixiviação que após o tratamento com NaOH, remove-as, o que pode ser benéfico para utilização destas fibras em materiais compósitos. Porém, não é possível notar uma diferença entre os tratamentos na redução da cerosidade das fibras e na diminuição da sua presença.

A literatura associa a alcalinização com o aumento da rugosidade na superfície, induzindo melhor ação capilar das fibras, melhorando sua higroscopicidade e permeabilidade ao ar e aumentando a sua área superficial, o que pode contribuir para uma melhor interação entre fibra e matriz (GAO et al., 2019; VIJAY et al., 2019).

FIGURA 26 – IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE FIBRAS TRATADAS E NÃO TRATADAS.



LEGENDA: (A) Tratamento Controle.
(B à K) Fibras tratadas.

4.2 COMPÓSITOS BORRACHA MADEIRA

4.2.1 Propriedades Físico-Mecânicas dos Compósitos

4.2.1.1 Reometria

Os resultados das propriedades reológicas do compósito borracha-madeira são apresentados na TABELA 10.

TABELA 10 – TEMPO ÓTIMO (t_{90}) DE VULCANIZAÇÃO E TORQUES.

FORMULAÇÕES	t_{90}	$M_{t_{90}}$	M_L (lb.in)	M_H (lb.in)
CONTROLE	5' 19"	15,40	2,00	17,00
I-FM0/NF60	2' 58"	37,00	3,50	40,50
I-FM20/NF60	2' 43"	47,80	3,80	52,50
I-FM30/NF60	2' 59"	49,70	3,70	54,60
I-FM40/NF60	2' 57"	57,70	4,50	63,20
S-FM24/NF36	2' 55"	39,70	2,40	43,90
S-FM36/NF24	3' 30"	40,40	2,60	44,60
S-FM48/NF12	3' 58"	42,70	2,80	47,10
S-FM60/NF0	4' 36"	40,00	2,50	44,10

LEGENDA: I – Incorporação
 S - Substituição
 t_{90} – Tempo ótimo de vulcanização.
 $M_{t_{90}}$ – Torque no t_{90} .
 M_L – Torque mínimo.
 M_H – Torque máximo.

Quanto ao tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) notou-se uma diminuição, em relação ao controle, com a inserção das cargas, seja ela negro de fumo ou fibras de madeira. Segundo Nascimento et al. (2019), as cargas atuam no sistema de vulcanização acelerando a formação das ligações sulfídricas, entretanto, as fibras atuam com uma menor capacidade, o que explica o comportamento do t_{90} na formulação FM60/NF0.

Segundo Sianturi; Surya (2018) e Surya; Ginting; Auto (2018), qualquer aditivo que inserido na borracha age na diminuição do tempo de vulcanização

pode ser classificado como aditivo curativo, ou seja, no caso deste trabalho podemos afirmar que tanto o negro de fumo quanto as fibras de madeira agiram como agentes de cura, o que é um bom sinal, pois o tempo não aumentou em relação ao controle.

Como pode ser observado na TABELA 10, não houve aumento do t_{90} em relação ao controle, o que pode ser considerado um excelente resultado, pois segundo Cioato (2011) um aumento do tempo de cura é um efeito indesejável para compósito de borracha, pois aumenta o tempo de permanência do artefato no molde, aumenta o tempo de vulcanização e afeta a produtividade.

Quando analisamos apenas as formulações onde houveram aplicação de reforços, houve um aumento do tempo de vulcanização quando retirou-se o negro de fumo, isso ocorreu devido a facilidade do material fibroso absorver os agentes vulcanizantes e aceleradores de cura devido a sua área de contato (WANG; CHEN, 2013). Os autores reportaram também que uma grande quantidade de grupos hidroxilas na superfície das fibras pode causar uma dificuldade na vulcanização da borracha.

Tal comportamento foi observado por Chang et al. (2002) com a adição de argila em compósitos de borracha, onde os autores observaram que a argila absorveu as cargas dos aceleradores e vulcanizantes da borracha.

Notou-se, também, um aumento do torque mínimo das formulações em relação ao controle, o que indica um aumento da viscosidade, uma vez que este está relacionado com a viscosidade do material não vulcanizado (NASCIMENTO et al., 2019).

Como observado na TABELA 10, este aumento coincide com o aumento das cargas presentes nas formulações, pois, com isto é requerido um maior torque para que o ensaio ocorra, resultado da maior quantidade de sólidos nas formulações e por consequência, uma maior dificuldade da amostra em se deformar sob ação cisalhante (AL-NESRAWY et al., 2016).

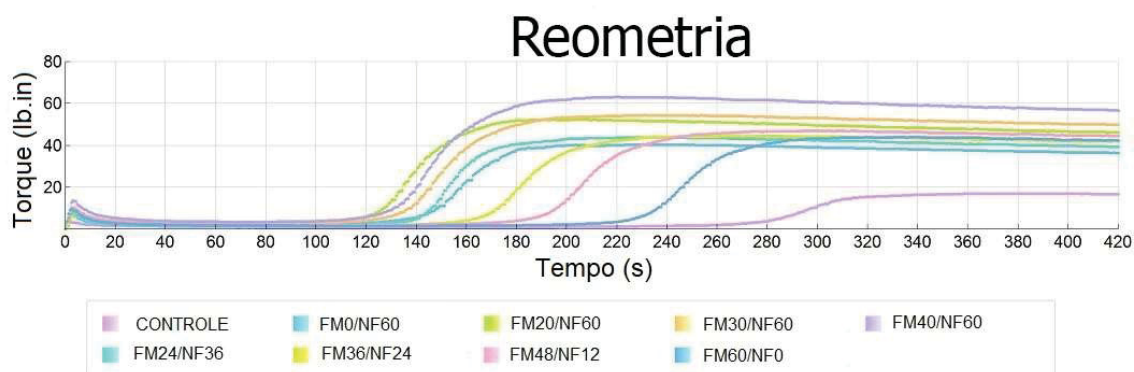
O torque máximo também aumentou acompanhado do acréscimo das cargas, resultado do aumento das ligações cruzadas existentes, ou seja, crescimento do número de cadeias ligadas e uma forte ligação entre as cargas e a matriz (NOR; OTHMAN, 2016).

Outro ponto observado é a diminuição do torque máximo com a redução da carga de negro de fumo (FM24/NF36 a FM60/NF0), o que pode indicar que o

negro de fumo auxilia na melhor fixação das cargas na borracha ou ainda que há uma forte ligação da borracha com o negro de fumo comparado com as fibras de madeira.

A FIGURA 27 mostra a variação de torque em função do tempos obtidos para cada formulação.

FIGURA 27 – CURVAS REOMÉTRICAS PARA TODAS AS FORMULAÇÕES DO COMPÓSITO BORRACHA-MADEIRA.



FONTE: O Autor (2020).

Segundo Al-Nesrawy et al. (2016), o aumento repentino no torque no início em todas as formulações se deve ao fechamento do dispositivo no início do ensaio. Após o t_{90} atingido, nota-se que a curva reométrica inicia uma leve queda, o que significa o início da degradação da amostra, ou seja, ocorre o envelhecimento da amostra que é consequência da cisão das cadeias poliméricas expostas a longos períodos de aquecimento e forças cisalhantes (OLIVEIRA et al., 2016).

4.2.1.2 Densidade básica

Os dados de densidade básica para as diferentes formulações dos compósitos borracha-madeira estão apresentados na TABELA 11.

TABELA 11 – VALORES MÉDIOS DE DENSIDADE BÁSICA DOS COMPÓSITOS BORRACHA-MADEIRA.

FORMULAÇÕES	DENSIDADE (g/cm ³)
CONTROLE	1,043 a (2,54%)
I-FM0/NF60	0,991 a (2,14%)
I-FM20/NF60	1,010 a (1,65%)
I-FM30/NF60	1,024 a (1,63%)
I-FM40/NF60	1,019 a (4,64%)
S-FM24/NF36	0,999 a (1,29%)
S-FM36/NF24	0,994 a (1,45%)
S-FM48/NF12	1,002 a (0,72%)
S-FM60/NF0	1,005 a (0,93%)

LEGENDA: I – Incorporação
S – Substituição

Valores médios seguidos de uma mesma letra na coluna não apresentam diferença estatística pelo teste de Tukey ($p > 0,05$). Valores entre parênteses correspondem ao Coeficiente de Variação.

Os resultados de densidade básica das diferentes formulações do compósito não apresentaram diferenças estatísticas significativas entre as formulações, ou seja, os resultados não foram influenciados pelos diferentes aditivos e diferentes proporções presentes nas formulações.

Resultados semelhantes foram observados por Che et al. (2019) onde a presença de aditivos não influenciou significativamente a densidade básica do compósito, assim como por Sawangpet et al. (2020), que também não constataram diferenças estatísticas em relação a inserção de diferentes tipos de aditivos na densidade básica do compósito.

Quando se avalia a formulação Controle, o qual não há nenhuma incorporação de aditivos, nota-se um valor de 1,112 g/cm³, valor maior do que o encontrado para borracha vulcanizada por Sivaselvi; Gopal (2020) que foi de 0,97 g/cm³ e menor que o observado por Oo (2019) que foi de 1,22 g/cm³, o que

prova que a borracha crepe escuro utilizada estava em condições normais de uso.

Oo (2019) utilizando serragem de madeira na composição com borracha concluiu que a quantidade de serragem colocada altera a densidade do compósito, diferentemente do encontrado nesta pesquisa (OO, 2009).

Ekwueme et al. (2019) concluíram que a densidade básica do compósito está ligada diretamente com a dureza do material, ou seja, conforme há uma maior quantidade de aditivos, ocorre um aumento da densidade e consequentemente da dureza do material.

Esse comportamento pode ser notado nas formulações FM0/NF60 a FM40/NF60, onde houve a incorporação de fibras de madeira, entretanto, quando há a substituição de negro de fumo por fibras (formulações FM24/NF60 a FM60/NF0) houve uma diminuição da densidade.

O fato de a substituição de negro de fumo por fibras de madeira não apresentar correlação positiva com a dureza (item 4.2.1.5) deve-se às fibras de madeira serem mais leves tornando o compósito menos denso e também pela formação de espaços vazios, porém, a quantidade de fibras inseridas fez com que a dureza do material fosse aumentada e mantenha-se compatível com o preconizado na norma e requerido nas indústrias de pisos.

Essa constatação eleva o potencial da substituição do negro de fumo por fibras de madeira, pois torna o compósito mais leve, facilitando o manuseio e o transporte.

4.2.1.3 Absorção de água

A TABELA 12 apresenta os dados de absorção de água pelos compósitos borracha-madeira para as diferentes formulações.

TABELA 12 – VALORES MÉDIOS DE ABSORÇÃO DE ÁGUA DO COMPÓSITO BORRACHA-MADEIRA.

FORMULAÇÕES	ABSORÇÃO DE ÁGUA (%)
CONTROLE	2,04 b (27,75%)
I-FM0/NF60	0,48 a (1,07%)
I-FM20/NF60	2,68 bc (12,43%)
I-FM30/NF60	3,13 cd (9,92%)
I-FM40/NF60	3,54 de (10,41%)
S-FM24/NF36	4,00 e (10,80%)
S-FM36/NF24	4,96 f (7,44%)
S-FM48/NF12	6,66 g (15,43%)
S-FM60/NF0	7,41 h (5,55%)

LEGENDA: I – Incorporação
S – Substituição

Valores médios seguidos de uma mesma letra na coluna não apresentam diferença estatística pelo teste de Tukey ($p > 0,05$). Valores entre parênteses correspondem ao Coeficiente de Variação.

O menor valor de absorção de água foi encontrado na formulação IFM0/NF60 confirmando o comportamento hidrofóbico da borracha vulcanizada e do negro de fumo (COTTET et al., 2014; CHAOWAMALEE; NGAMCHARUSSRIVICHAI, 2019 e GONZÁLEZ et al., 2016), comprovado pelos valores estatisticamente superiores às demais formulações.

Os resultados dos demais formulações sofreram uma mudança notável quanto à adição das fibras e substituição do negro de fumo. Nas formulações FM20/NF60 a FM40/NF60, onde há a adição de fibras, os resultados foram estatisticamente maiores que as demais formulações, evitando que as fibras ficassem na superfície do compósito e promovendo um encapsulamento delas deixando-as menos susceptíveis à ação da água.

Já nas formulações FM24/NF36 a FM60/NF0, houve uma maior absorção de água devido à diferença na relação de fibras de madeira para negro de fumo, ou seja, maior quantidade de fibras em relação ao outro aditivo, o que pode ter proporcionado uma elevada presença de fibras na superfície do

compósito aumentando assim a capacidade do mesmo em absorver água do ambiente.

Os resultados de absorção de água mostraram que tanto os compósitos com incorporação, quanto os com substituição, apresentaram baixos valores de absorção de água, o que pode indicar que os compósitos desenvolvidos nesta pesquisa, podem ser utilizados como pisos em condições severas de umidade sem maiores problemas, pois segundo Caetano (2021), borrachas para piso, são chamadas de células fechada, e aceitam uma umidade menor que 10% para manterem as condições de uso.

O comportamento apresentado por estas formulações foi semelhante ao encontrado por Garing e Pajarito (2020), que avaliando a absorção de água em compósitos com diferentes reforços, apresentaram maiores resultados nas formulações que utilizavam menor quantidade de negro de fumo.

A absorção de água, geralmente, requer do material a presença de poros ou algum canal permeável em sua microestrutura, seja na forma de espaços entre matriz e reforço ou células abertas, criando um caminho de passagem para a água (ABRAHAM et al., 2013). Com isso a maior quantidade de fibras nas formulações contribuiu para o aumento desses espaços vazios, juntamente com a absorção da celulose, aumentando a absorção de água do compósito.

Segundo Oboh et al. (2019) esses micro poros podem ser ativos ou passivos no processo de absorção de água, sendo os primeiros, os responsáveis pela maior quantidade de absorção de água.

A diferença de absorção de água nas formulações de alta concentração de negro de fumo e com sua substituição pode ser explicada de duas maneiras.

A primeira diz que a presença de negro de fumo oferece uma quantidade de poros mínima ou nula na microestrutura do compósito, e a segunda profere que, a presença de fibras de madeira proporciona a possibilidade dos grupos hidroxilas ativos reagirem com as moléculas de água, levando a formação de pontes de hidrogênio entre as partículas de água e as fibras de madeira (KUBURI et al., 2017 e TRAKULDEE; BOONKERD, 2017).

Os resultados de absorção de água obtidos nesta pesquisa são equivalentes aos encontrados por Ruiz (2015), que estudando a adição de resíduos de couro na borracha, concluiu que a adição destes resíduos também

resultou no aumento da absorção de água, porém sem inviabilização de seu uso em pisos.

4.2.1.4 Densidade de ligações cruzadas

Na TABELA 13 estão apresentados os resultados da densidade de ligações cruzadas para as diferentes formulações do compósito borracha-madeira.

TABELA 13 – VALORES MÉDIOS DE DENSIDADE DE LIGAÇÕES CRUZADAS DO COMPÓSITO BORRACHA-MADEIRA.

FORMULAÇÕES	DENSIDADE LIGAÇÕES CRUZADAS (mol/cm ³)
CONTROLE	6,66E-04
I-FM0/NF60	1,28E-03
I-FM20/NF60	1,38E-03
I-FM30/NF60	1,16E-03
I-FM40/NF60	1,23E-03
S-FM24/NF36	6,04E-04
S-FM36/NF24	4,69E-04
S-FM48/NF12	6,21E-04
S-FM60/NF0	5,50E-04

LEGENDA: I – Incorporação
S – Substituição

Os resultados médios da densidade de ligações cruzadas obtidos na etapa de incorporação, mostraram-se superiores à formulação Controle e as formulações de substituição, isso se deve a presença de uma quantidade de 30 phr de negro de fumo. Esse aumento do número de ligações cruzadas acontece devido à alta capacidade de interação entre o negro de fumo e borracha, imobilizando a cadeia, não permitindo o inchamento da borracha (OLIVEIRA et al., 2014; FEI et al., 2012; KRAUS, 1963; DIJKHUS et al., 2009).

Em relação aos baixos valores da densidade de ligações cruzadas obtidos para as formulações onde houve a substituição do negro de fumo por

fibras de madeira, pode ser justificado pelo caráter hidrofílico das fibras de madeira, o que dificulta a formação de uma ligação química (reticulação) com os aceleradores e ativadores, reduzindo-a (RUIZ, 2014).

Em borrachas vulcanizadas, o intumescimento está diretamente relacionado à densidade de ligações cruzadas que efetivamente são formadas durante o processo de vulcanização. Essas ligações cruzadas são ligações fortes entre as cadeias e o agente de reticulação, que não permitem a completa dispersão das moléculas do mesmo no tolueno, desta forma, restringe a deformação da borracha (RUIZ, 2014).

Conforme há um aumento da densidade de ligações cruzadas, menor será a difusão deste compósito no solvente, diminuindo o inchaço provocado (CORREIA e VALERA, 2019). Com o acréscimo de reforço na formulação do compósito, normalmente há uma diminuição no intumescimento, este comportamento é mais pronunciado quando se utiliza cargas reforçantes que provocam uma ligação química com o agente de reticulação, do que cargas inertes a qual originam uma ligação física.

Bittencourt et al. (2019) avaliando o potencial da incorporação de resíduos da indústria de celulose na fabricação de compósito com borracha natural, concluíram que o aumento desses resíduos lignocelulósicos provocou uma diminuição da densidade de ligações cruzadas, o que pode ser observado neste trabalho também, onde houve uma diminuição desta propriedade com a substituição do negro de fumo por fibras de madeira.

Segundo Masłowski et al. (2019), elevadas densidades de ligações cruzadas podem contribuir diretamente nas características físico-mecânicas do compósito.

A correlação encontrada neste trabalho é compatível com os resultados obtidos por Ruiz (2014) onde o autor, utilizando resíduo de couro como reforço em compósito de borracha, encontrou uma correlação positiva quando comparadas densidade de ligações cruzadas e resistência à tração.

Em relação ao alongamento na ruptura, Veiga (2015) em seu trabalho, estabelece que o intumescimento da amostra é inversamente proporcional à quantidade que ela alonga até a ruptura, ou seja, quanto maior o intumescimento, menor a densidade de ligações cruzadas, e por consequência, maior o alongamento na ruptura.

Outro fator que é influenciado pela densidade de ligações cruzadas é a reologia, onde observando a TABELA 10 (página 77), nota-se que houve um aumento do torque máximo (M_H) nas formulações com maior densidade de ligações cruzadas, o que corrobora o preconizado por Al-Nesrawy et al. (2016) e Nor e Othman (2016) que relatam que há um aumento da dificuldade do compósito de deformar na ação cisalhante conforme há um aumento da quantidade de carga reforçante presente na formulação.

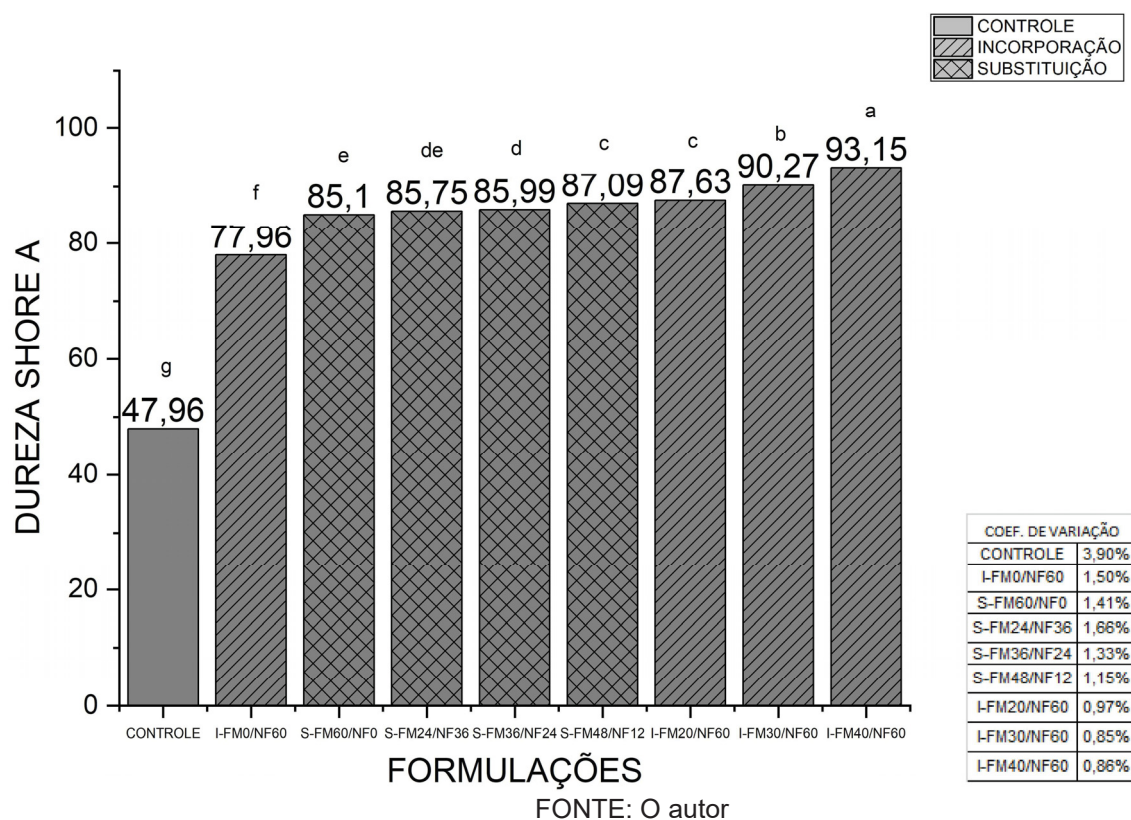
Observando a TABELA 13 em comparação com a TABELA 11 (página 80) nota-se que os valores foram inversamente proporcionais, pois as formulações que apresentaram menor densidade de ligações cruzadas, apresentaram uma maior absorção de água.

4.2.1.5 Dureza

A dureza de um material está relacionada com a quantidade de ligações formadas durante o processo de vulcanização (KHONGWONG et al., 2019).

Os resultados de dureza Shore A obtidos para o compósito borracha-madeira estão apresentados na FIGURA 28. A formulação Controle apresentou a menor dureza. Também se notou que a dureza aumenta com a quantidade de reforço, comprovando que estes apresentaram efeito de reforço.

FIGURA 28 – VALORES MÉDIOS DE DUREZA SHORE A DO COMPÓSITO BORRACHA-MADEIRA.



Quanto a incorporação de fibras de madeira notou-se que houve um grande aumento na dureza do material, isso ocorre pois na etapa de incorporação manteve-se a quantidade de negro de fumo e aumentou-se a quantidade de fibras de madeira, resultando em um aumento da dureza relacionado à quantidade de material inserido (RAO et al., 2016).

Na etapa de substituição dos reforços, houve um aumento menos expressivo em relação ao Controle, pois, a quantidade de carga utilizada foi menor. A formulação FM60/NF0 apresentou leve diminuição, em valores brutos da dureza comparado com os outras formulações com presença de fibras de madeira, isso ocorre devido às características do material de reforço, no qual foi 100% fibras de madeira que é mais macia que o negro de fumo (YU et al., 2016).

Quando compara-se os valores de densidade de ligações cruzadas com a dureza Shore A, nota-se que há uma tendência de correlação positiva, ou seja, conforme há aumento da densidade de ligações cruzadas, ocorre um aumento da dureza do material, o que está relacionado à quantidade de ligações químicas formadas entre os aditivos e o material de reforço (GUJEL, 2012 e VEIGA, 2015).

Para pisos de borracha, a dureza é um fator determinante para a sua utilização, ou seja, quanto mais ligações cruzadas o material possuir, possivelmente ele será mais adequado para a produção de pisos devido a sua dureza ser elevada.

Conforme a FIGURA 29, o compósito obtido nesta pesquisa pode ser classificado como borracha dura e extra dura baseado na dureza Shore A das formulações. Somente na formulação Controle, que não possui nenhum tipo de carga, o compósito pode ser classificado como borracha meio macia.

FIGURA 29 – CLASSIFICAÇÃO DE BORRACHA QUANTO A DUREZA SHORE A.



FONTE: Adaptada de Caetano (2021).

De acordo com as empresas de pisos de borracha, a dureza Shore A dos materiais devem variar de 60 a 85, dependendo da aplicação. Já para peças para produtos de engenharia, Rao et al. (2016) relatam que a variação de dureza pode variar de 70 a 90. Com isso, pode-se dizer que as formulações apresentadas neste trabalho, estão dentro do especificado pela indústria de pisos de borracha e para produtos engenheirados.

Destaca-se as formulações FM24/NF36 a FM60/NF0, que apresentaram durezas compatíveis com os padrões das indústrias de pisos de borracha, e, também, pesquisas em compósitos. Estas formulações demonstraram a eficiência da substituição do negro de fumo por fibras de madeira, deixando o material mais sustentável e mantendo as características técnicas exigidas pela indústria.

4.2.1.6 Tensão x deformação em Tração

Os resultados médios de tensão máxima e deformação até a ruptura estão apresentados na TABELA 14.

TABELA 14 – VALORES MÉDIOS DE TENSÃO MÁXIMA (MPa) E DEFORMAÇÃO ATÉ A RUPTURA (%) DO COMPÓSITO BORRACHA-MADEIRA.

FORMULAÇÕES	TENSÃO MÁXIMA (MPa)	DEFORMAÇÃO (%)
CONTROLE	14,15 b (10,67%)	1772,09 ± 97,34
I-FM0/NF60	20,29 a (7,66%)	575,54 ± 25,83
I-FM20/NF60	10,74 c (2,91%)	329,13 ± 11,80
I-FM30/NF60	9,44 cd (0,95%)	284,75 ± 6,83
I-FM40/NF60	7,30 e (5,12%)	211,99 ± 7,30
S-FM24/NF36	8,33 de (5,14%)	445,04 ± 11,43
S-FM36/NF24	7,13 e (5,98%)	496,75 ± 30,17
S-FM48/NF12	4,19 f (10,21%)	407,45 ± 81,25
S-FM60/NF0	3,01 f (10,92%)	406,53 ± 83,91

LEGENDA: I – Incorporação
S - Substituição

Valores médios seguidos de uma mesma letra na coluna não apresentam diferença estatística pelo teste de Tukey ($p > 0,05$). Valores entre parênteses correspondem ao Coeficiente de Variação.

É possível observar uma tendência de diminuição da tensão máxima e deformação com o aumento da quantidade de fibras de madeira na formulação, isto ocorre pois o compósito se torna mais rígido e menos elástico. Devido ao aumento da dureza, o material é deformado mais facilmente e rompe com uma menor deformação, o que é um comportamento normal para compósito com uso de cargas híbridas (PRUKKAEWKANJANA et al., 2015).

A força máxima diminui com o aumento das cargas, o que corrobora o resultado da dureza Shore A (FIGURA 28), que apresenta tendência de aumento com o acréscimo de cargas.

Nota-se que a formulação FM0/NF60 apresentou os melhores resultados para força máxima, seguido do Controle. As formulações com adição de fibras de madeira e substituição do negro de fumo apresentaram uma força máxima estatisticamente inferior à formulação Controle.

O comportamento de aumento da força máxima com a incorporação apenas do negro de fumo na composição (Controle para formulação FM0/NF60) e depois uma redução da força máxima para as demais formulações foi também observado por Prukkaewkanjana et al. (2015) e Wisittanawat et al. (2014) em compósitos de fibras de folhas de abacaxi puro, negro de fumo + fibras de folha de abacaxi e negro de fumo + sílica, respectivamente.

Comparando os resultados de densidade de ligações cruzadas e resistência a tração/alongamento na ruptura (TABELA 13 e TABELA 14), notou-se uma correlação positiva quanto a resistência à tração, onde os maiores valores de resistência à tração foram observados nas formulações que apresentaram maiores densidade de ligações cruzadas, onde as formulações com maior densidade de ligações cruzadas mostraram um menor alongamento até a ruptura.

Segundo Prukkaewkanjana et al. (2015); Wisittanawat et al. (2014) existem dois motivos para a ocorrência deste comportamento, um porque a tensão de nivelamento da borracha com negro de fumo é menor do que a de borracha sem negro de fumo e com adição de fibras de madeira, e o segundo ponto é que compósitos híbridos com alto teor de negro de fumo apresentam uma recuperação no estresse.

Para os valores médios de Módulo de Young (TABELA 15) pode-se observar um comportamento inversamente proporcional à força máxima, com isso pode-se dizer que para exercer uma determinada deformação é necessário um maior esforço no compósito borracha-madeira conforme há o aumento dos enchimentos.

De acordo com o *International Rubber Hardness Degress* (IRHD) para cada dureza Shore A, há um módulo Young de referência, sendo essa correlação tem grande importância para a capacidade de deformação na tração do compósito.

TABELA 15 – VALORES MÉDIOS DE MÓDULO YOUNG (MPa) DO COMPÓSITO BORRACHA-MADEIRA.

FORMULAÇÕES	MÓDULO YOUNG (MPa)
CONTROLE	2,04 d (14,96%)
I-FM0/NF60	3,93 cd (4,48%)
I-FM20/NF60	7,96 bc (18,07%)
I-FM30/NF60	9,95 ab (6,19%)
I-FM40/NF60	11,71 ab (37,89%)
S-FM24/NF36	7,63 bc (25,96%)
S-FM36/NF24	8,63 abc (28,25%)
S-FM48/NF12	13,62 a (34,55%)
S-FM60/NF0	10,03 ab (11,33%)

LEGENDA: I – Incorporação
S – Substituição

Valores médios seguidos de uma mesma letra na coluna não apresentam diferença estatística pelo teste de Tukey ($p > 0,05$). Valores entre parênteses correspondem ao Coeficiente de Variação.

Nota-se também que tanto o incremento das fibras, quanto a substituição do negro fumo apresentaram valores maiores de Módulo Young quando comparados ao controle e formulação FM0/NF60.

Isto pode ter ocorrido pelo fato de haver uma interação entre fibra e matriz, resultando no aumento da carga total de esforço necessária para deformar o compósito, possivelmente decorrente do tratamento alcalino realizado nas fibras (DE PAIVA et al., 2019).

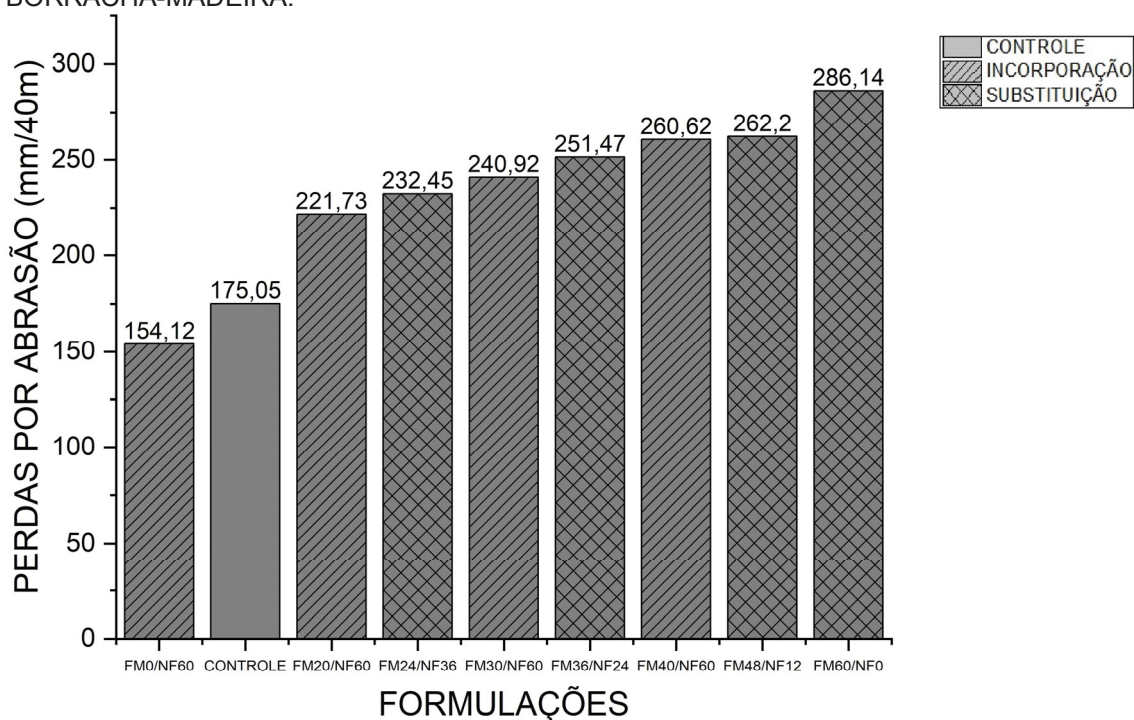
As formulações FM30/NF60, FM40/NF60, FM36/NF24, FM48/NF12 e FM60/NF0 não apresentaram diferenças estatísticas significantes entre si, o que coincide com os maiores incrementos e substituições, provando que quanto menos elástico o material, maior será sua dureza e esforço para o mesmo grau de deformação do compósito (CALLISTER e RETHWISCH, 2015).

Os resultados obtidos ressaltam, também, a vantagem de utilização de fibras de madeira na substituição do negro de fumo para a produção de pisos de borracha, pois os resultados apresentam valores próximos para módulo Young.

4.2.1.6.1 Resistência à abrasão

No FIGURA 30, estão apresentados os valores médios obtidos para perda de massa por abrasão para o compósito borracha-madeira.

FIGURA 30 – VALORES MÉDIOS DE PERDA DE MASSA POR ABRASÃO DO COMPÓSITO BORRACHA-MADEIRA.



FONTE: O Autor (2020)

Observando o FIGURA 30 notou-se um aumento nos resultados de perda de massa por abrasão nas formulações onde houve a adição de fibras de madeira, sendo os menores resultados, obtidos nas formulações Controle e FM0/NF60.

Resultado semelhante foi encontrado por Bacarin et al. (2020) e Xu et al. (2017), onde foram adicionados sílica e resíduo de celulose na produção de compósito de borracha e os resultados mostraram que a presença de agregados de reforço causaram um ponto de baixa resistência à abrasão, mesmo as partículas sendo de tamanho micrométricos.

O aumento dos valores médios para perda de massa por abrasão nas formulações onde houve a adição de fibras de madeira foi associada à uma possível criação desses agregados, pela dificuldade de dispersão de fibras de

madeira na matriz borracha, criando-se regiões de baixa resistência na superfície do compósito, diminuindo assim a resistência à abrasão. Uma causa deste efeito negativo na adição de fibras pode ser considerado o tamanho da fibra natural envolvida no processo, a qual é arrancada se a adesão dos materiais não for forte o suficiente.

Analisando a FIGURA 30, nota-se também que os maiores valores de perda de massa por abrasão foram encontrados nas formulações FM48/NF12 e FM60/NF0, o que pode ser resultado da baixa concentração de negro de fumo nas formulações e alta concentração de reforço, pois esta substituição causa uma diminuição da quantidade de ligações cruzadas, causando uma menor aderência das fibras na borracha, facilitando assim a perda de massa por qualquer evento abrasivo (DOMINIC et al., 2020).

Outro fator que pode ser considerado para explicar este aumento da perda de massa por abrasão é o caráter ácido das fibras de madeira, em média pH em torno de 4 a 5, que provoca uma redução da ação dos agentes aceleradores de vulcanização, os quais possuem um caráter alcalino, ocasionando um redução das ligações cruzadas, reduzindo assim a resistência à abrasão (RUIZ et al., 2016).

Notou-se que na formulação FM24/NF36, houve um leve decréscimo na perda de massa por abrasão o que pode ser explicado pela quantidade de reforço (60 phr), ser composto por uma quantidade ainda elevada de negro de fumo em relação às fibras de madeira, ou seja, há uma dispersão boa em relação à fibra.

Esta boa dispersão das fibras causa pouca influência na superfície do compósito e com isso há uma melhor resistência à abrasão (JIANG et al., 2020).

Ruiz et al. (2016) relatam que a resistência a abrasão de pisos de borracha com a utilização de couro como reforço, foi afetada pelo caráter ácido deste resíduo e baixa capacidade de dispersão na borracha, fator que pode ter influenciado os resultados obtidos nesta pesquisa.

Algumas formulações apresentaram valores superiores a $250 \text{ mm}^3/40\text{m}$, que é o limite para materiais poliméricos, o que pode inviabilizar o seu uso como piso em ambientes de muito tráfego, entretanto, a formulação FM24/NF36 foi o que apresentou valor abaixo do limite na etapa de substituição, podendo ser considerado um ótimo resultado para produção de pisos de borracha.

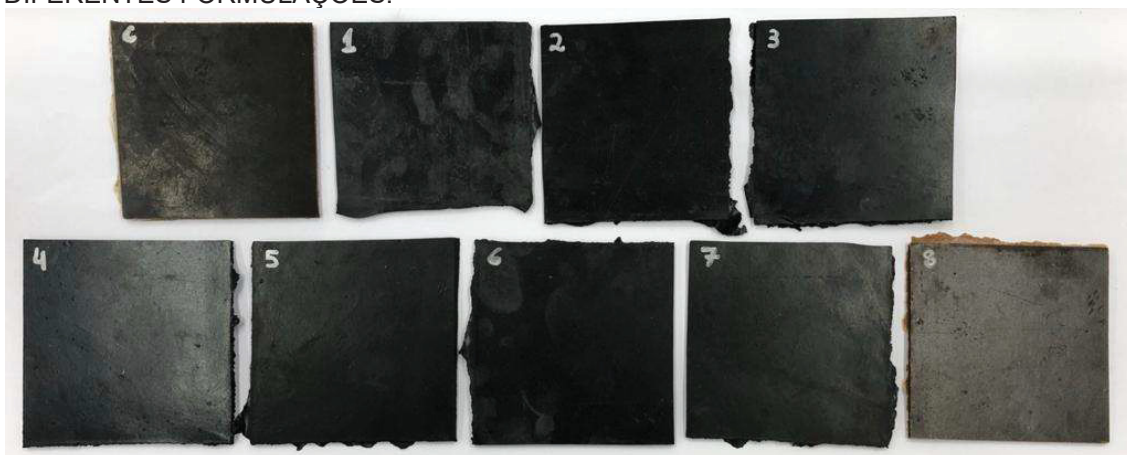
4.2.2 Propriedades Morfológicas dos Compósitos

4.2.2.1 Colorimetria

Pisos de borracha possuem cores escuras devido ao ambiente que normalmente são utilizados. Esta avaliação colorimétrica se faz necessário para que haja uma detecção, mesmo que não visual, das diferenças de cores entre as formulações do compósito.

Conforme FIGURA 31, nota-se que, a olho nu, sem avaliação colorimétrica, as formulações apresentam uma coloração muito parecida entre si.

FIGURA 31 – COLORAÇÃO DOS COMPÓSITOS BORRACHA-MADEIRA PARA AS DIFERENTES FORMULAÇÕES.



FONTE: O Autor (2020).

C – Controle; 1 - FM0/NF60; 2 – FM20/NF60; 3 – FM30/NF60; 4 – FM40/60; 5 - FM24/NF36; 6 – FM36/NF24; 7 – FM48/NF12; 8 – FM60/NF0.

Os resultados dos parâmetros colorimétricos estão descritos na FIGURA 32.

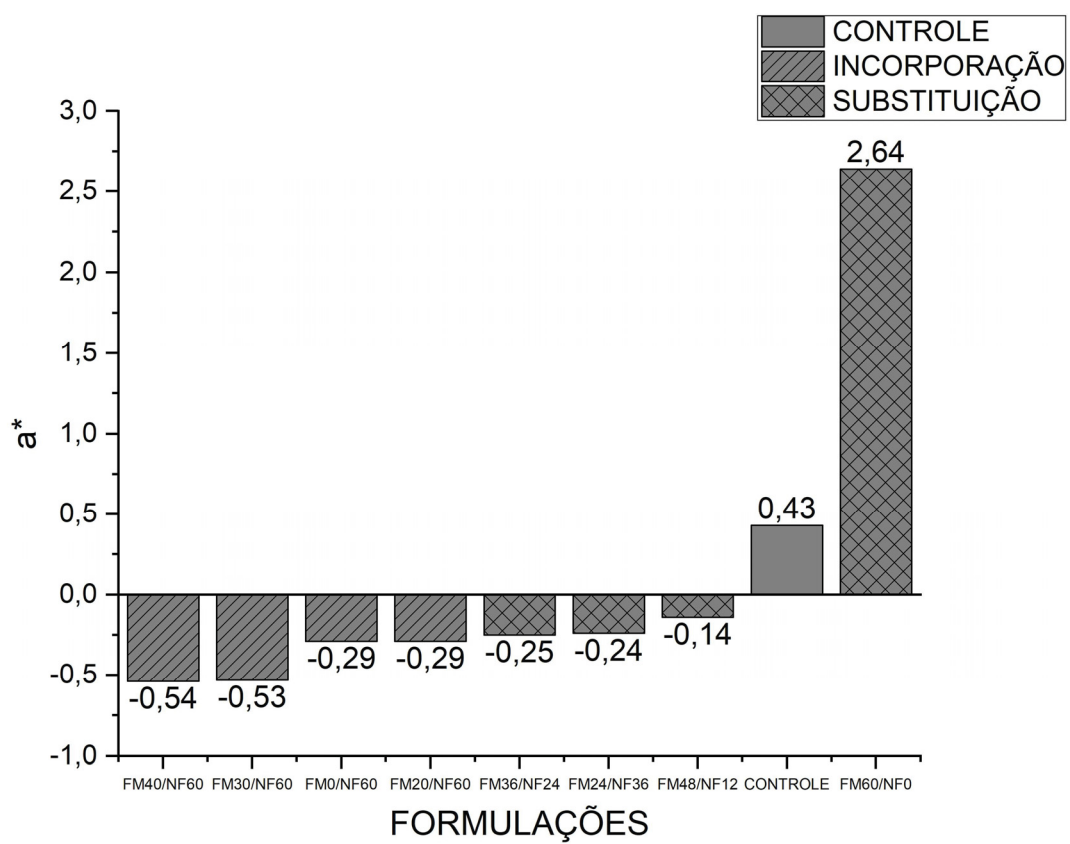
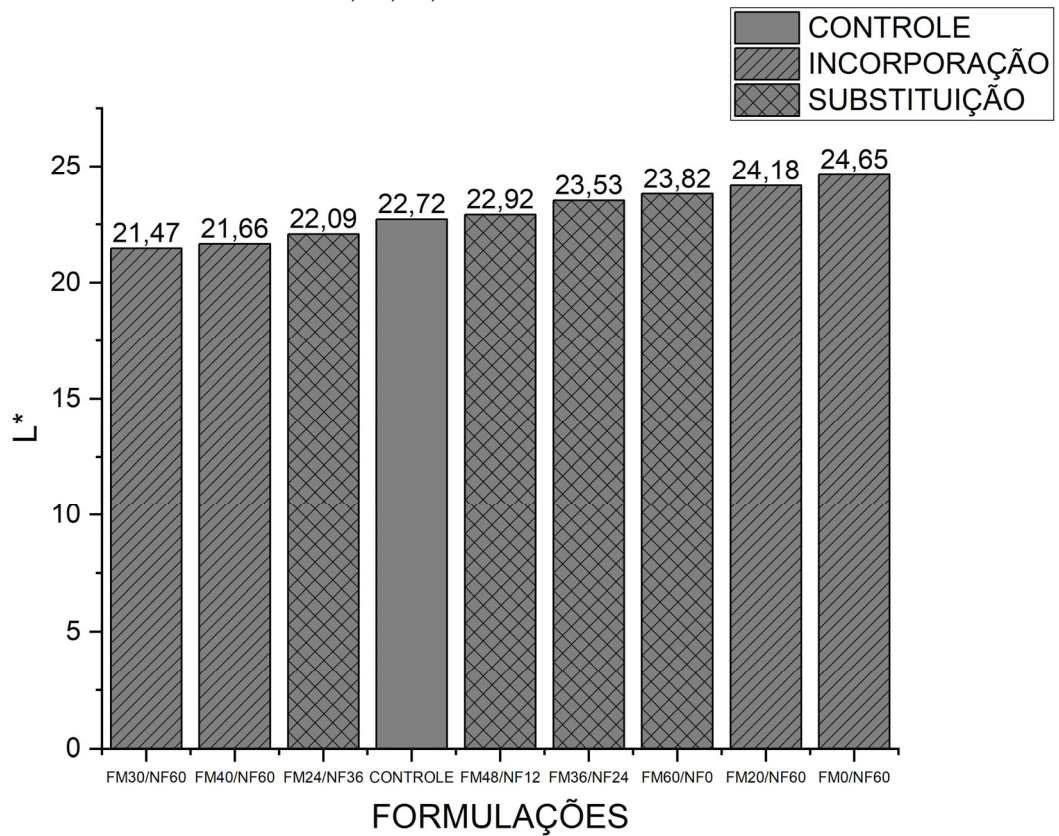
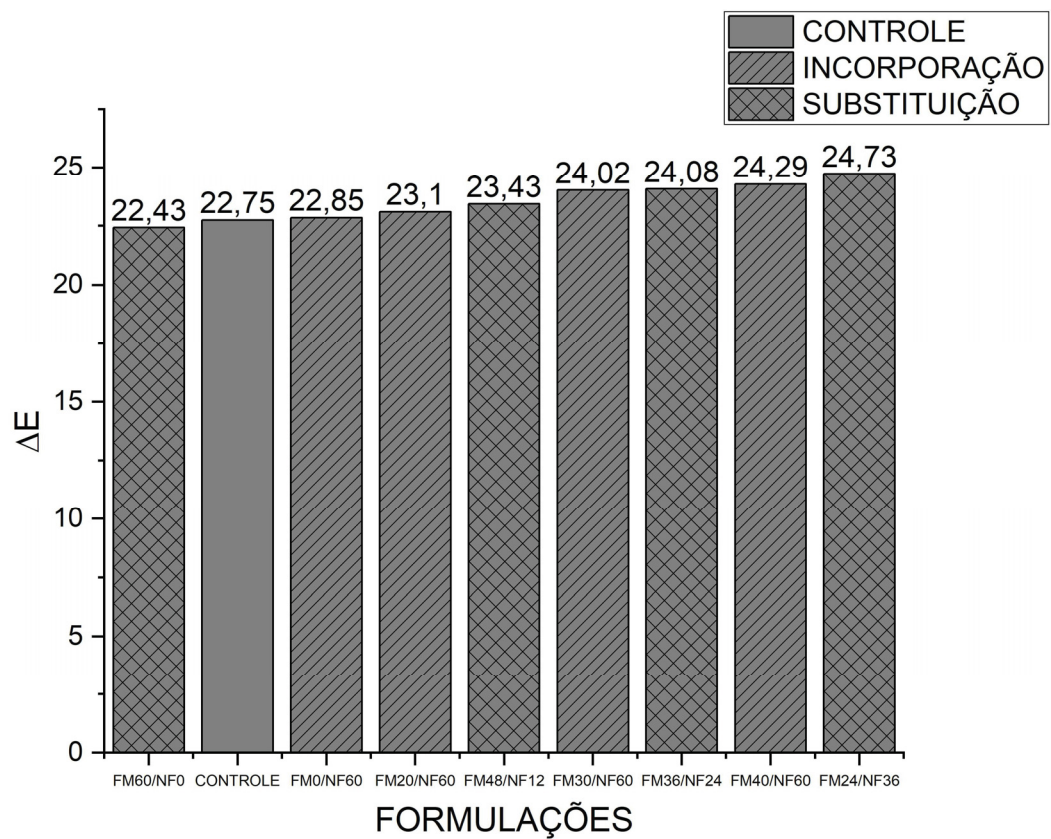
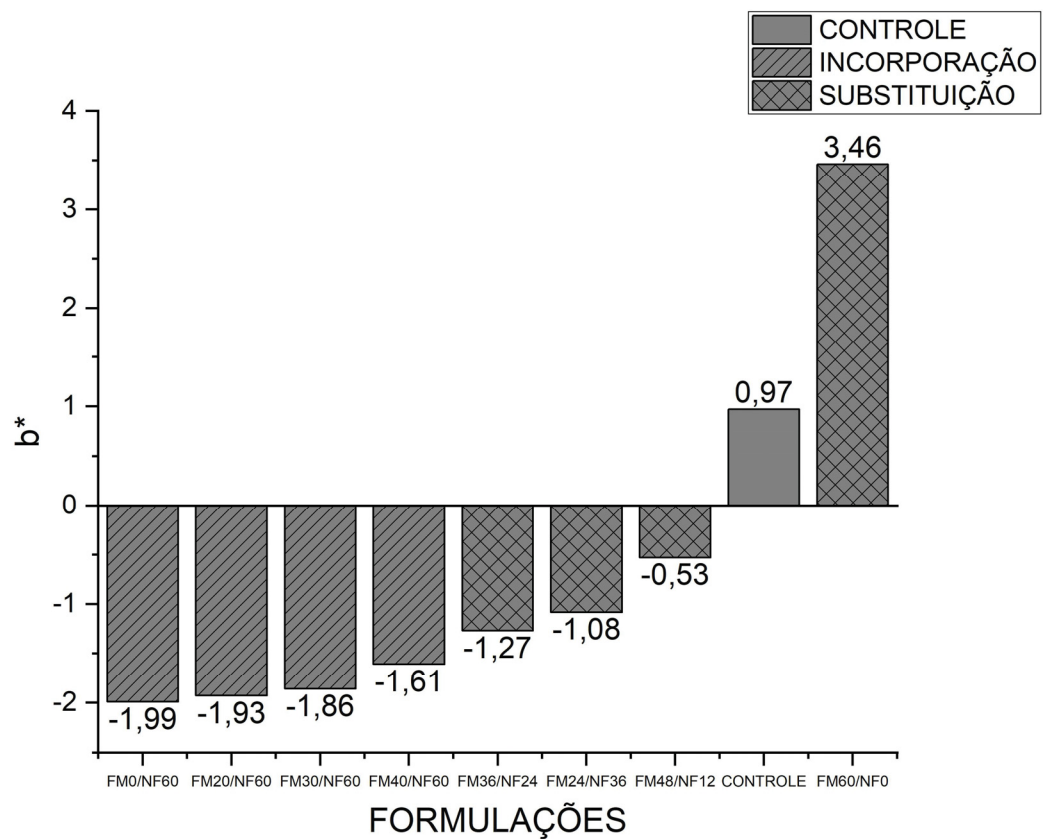
FIGURA 32 – PARÂMETROS L^* , a^* , b^* , ΔE E L^* DO COMPÓSITO BORRACHA-MADEIRA.

FIGURA 32 – CONTINUAÇÃO



FONTE: O autor (2020)

A luminosidade (L^*) é a tendência de um material apresentar uma tonalidade mais clara ou mais escura. Entretanto alguns fatores podem interferir neste parâmetro, onde destaca-se principalmente a rugosidade do material (VIEIRA-JUNIOR et al., 2018).

A relação entre rugosidade superficial e mudança de cor do material, é responsável por explicar o aumento no valor de L^* (FIGURA 32) na formulação FM0/NF60, mesmo apresentando uma coloração mais escura que a formulação Controle, mas por apresentar uma rugosidade maior conforme TABELA 16 apresentou um brilho superficial maior devido a incidência dos raios nos sulcos refletirem de forma mais intensa.

O ΔE é a diferença entre cores das formulações comparados com o Controle: 0 a 1 diferença não perceptível, 1 a 2 diferença muito pequena, apenas perceptível para um olho treinado, 2 a 3,5 diferença média, mas perceptível para um olho não treinado, 3,5 a 5 diferença pouco óbvia e acima de 6 diferença óbvia (VIEIRA-JUNIOS et al., 2018).

Pode-se notar que houve uma diferença de baixa a média entre as cores das formulações em relação à Controle, mostrando que a diferença de cor entre a adição de negro de fumo e fibras não é discrepante.

Avaliando o parâmetro a^* (coordenada eixo vermelho-verde), a adição do negro de fumo modificou a coloração do compósito, tornando a sua coloração mais verde que a formulação Controle. Diferentemente da adição de somente fibras de madeira (formulação FM60/NF0), que modificou a cor também, porém dando uma tonalidade mais avermelhada para o compósito.

Su e Li (2017) encontraram resultados diferentes aos apresentados nesta pesquisa, onde o aumento de carga de nanotubos de carbono modificou a coloração do material tornando-o mais avermelhado, porém como os autores utilizaram como carga o CaCO_3 , isto pode ter influenciado para a mudança em relação a negro de fumo utilizado juntamente com fibras de madeira neste trabalho.

Para o parâmetro b^* (coordenada eixo azul-amarelo), as formulações CONTROLE e FM60/NF0 apresentaram valores positivos, ou seja, apresentaram uma coloração mais amarelada. Já as demais formulações, que utilizaram o negro de fumo, apresentaram valores negativos, dando uma tonalidade mais próxima ao azul.

Su e Li (2017) concluíram que a adição de nanotubos de carbono fez com que a coordenada b^* apresentassem valores menores, o que é compatível com o encontrado neste trabalho para NF, devido a coloração escura do negro de fumo e dos nanotubos de carbono, estes contribuem para a coloração mais escura do compósito.

Analisando ainda a TABELA 16, nota-se que não houve diferenças estatísticas em relação à rugosidade superficial do compósito, entretanto, o que pode ter interferido no resultados de luminosidade é o local onde houve a incidência da luz, ou seja, uma rugosidade maior pontualmente no local de incidência da luz na hora do ensaio.

Esta influência é corroborada pelo trabalho de Kocaağaoğlu et al. (2017), que avaliando a eficácia de polimento na rugosidade superficial e estabilidade de cor, concluíram que a rugosidade superficial do material apresenta uma influência significativa sobre a mudança de cor de um material polimérico.

Por se tratar de uma avaliação subjetiva, a cor do piso pode variar conforme o seu uso, ou seja, a coloração do piso vai depender da utilização e do local de aplicação dele, sendo uma característica que pode ser moldada.

4.2.2.2 Molhabilidade

Na TABELA 16 estão apresentados os resultados de ângulo de contato (AC) e trabalho de adesão (WoA) para as diferentes formulações do compósito borracha-madeira.

TABELA 16 – VALORES MÉDIOS DE ÂNGULO DE CONTATO E TRABALHO DE ADESÃO DO COMPÓSITO BORRACHA-MADEIRA.

FORMULAÇÕES	ÂNGULO DE CONTATO (°)	WoA (mN/m)
CONTROLE	91,18 a (6,09%)	54,93 a (14,70%)
I-FM0/NF60	78,71 b (8,08%)	126,99 c (5,68%)
I-FM20/NF60	94,91 a (9,32%)	97,15 abc (25,28%)
I-FM30/NF60	93,05 a (7,80%)	66,05 ab (10,28%)
I-FM40/NF60	98,11 a (6,79%)	69,30 ab (12,95%)
S-FM24/NF36	90,80 ab (8,18%)	106,09 bc (21,49%)
S-FM36/NF24	95,62 a (8,50%)	66,30 ab (17,25%)
S-FM48/NF12	99,81 a (5,75%)	68,66 ab (29,85%)
S-FM60/NF0	100,38 a (8,30%)	63,47 a (9,82%)

LEGENDA: I – Incorporação

S - Substituição

WoA – Trabalho de adesão.

Valores médios seguidos de uma mesma letra na coluna não apresentam diferença estatística pelo teste de Tukey ($p > 0,05$). Valores entre parênteses correspondem ao Coeficiente de Variação.

Com base nos resultados apresentados na TABELA 16, a única formulação que apresentou diferença estatística para o ângulo de contato (AC) em relação aos demais foram a formulação FM0/NF60, sendo somente igual estatisticamente à formulação FM24/NF36.

De La Fuente et al. (2006), relatam que o negro de fumo possui complexos oxigenados em sua superfície, o que influencia na molhabilidade e comportamento de adsorção.

Estes autores também observaram que mesmo o negro de fumo apresentando características hidrofóbicas, estes grupos oxigenados podem contribuir para aumentar sua molhabilidade tornando mais permeável à solventes polares. Este comportamento foi observado com o aumento do trabalho de adesão.

Não se pode afirmar que a formulação FM0/NF60 foi o mais hidrofílico baseado apenas no ângulo de contato, pois ele apresentou uma baixa absorção

de água, conforme pode ser observado na TABELA 11 (página 80), porém o ângulo de contato observado sugere que havia grupos oxigenados oriundos do negro de fumo na superfície no compósito.

Outro fator que pode ter influenciado o ângulo de contato é a rugosidade superficial das amostras, onde a gota de água em contato com uma superfície rugosa, penetra nos seus vales, e segundo o autor, a rugosidade causa uma alteração no ângulo de contato, ou seja, faz com que as propriedades de molhabilidade sejam superestimadas (WENZEL, 1936).

4.2.2.3 Rugosidade superficial

Os resultados de Ra (Rugosidade média), Rq (Rugosidade quadrática) e Rz (Rugosidade total), estão descritos na TABELA 17.

TABELA 17 – VALORES MÉDIOS DE RUGOSIDADE DOS COMPÓSITOS BORRACHA-MADEIRA.

FORMULAÇÕES	Ra (μm)	Rq(μm)	Rz(μm)
CONTROLE	0,235 a	0,292 a	1,360 ab
I-FM0/NF60	0,180 a	0,213 a	0,786 ab
I-FM20/NF60	0,177 a	0,193 a	0,829 ab
I-FM30/NF60	0,242 a	0,306 a	0,975 ab
I-FM40/NF60	0,150 a	0,185 a	0,662 a
S-FM24/NF36	0,183 a	0,226 a	1,120 ab
S-FM36/NF24	0,214 a	0,272 a	1,144 ab
S-FM48/NF12	0,399 a	0,505 a	2,316 b
S-FM60/NF0	0,323 a	0,416 a	1,868 ab

Valores médios seguidos de uma mesma letra na coluna não apresentam diferença estatística pelo teste de Tukey ($p > 0,05$).

LEGENDA: Ra – Rugosidade média.

Rq – Rugosidade quadrática.

Rz – Rugosidade total.

I – Incorporação

S - Substituição

A Norma ISO 1302 (2002) classifica a rugosidade em 12 classes, de N1 a N12, pelo resultado de Ra e Rz, conforme TABELA 18. Essa classificação é em ordem crescente.

TABELA 18 - CLASSIFICAÇÃO DE RUGOSIDADE CONFORME NORMA ISO 1302 (2002).

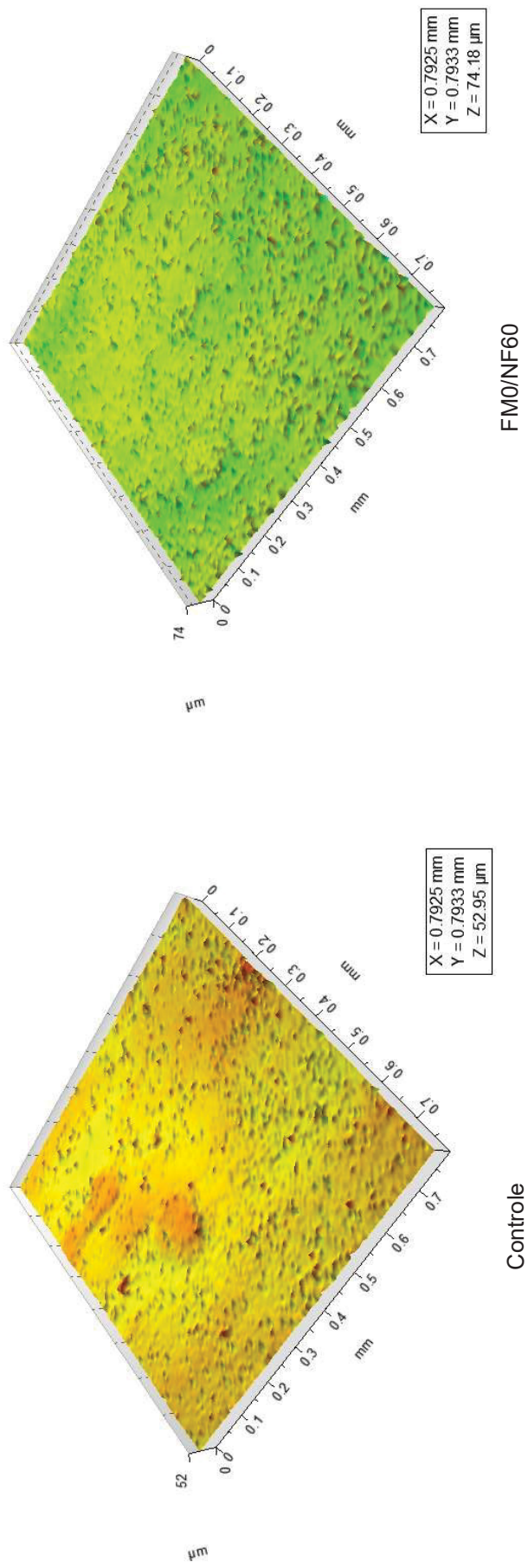
Classificação	Ra (μm)	Rz (μm)	Acabamento
N1	0,025	-	
N2	0,05	0,25	Super Polimento
N3	0,1	0,5	
N4	0,2	1	
N5	0,4	2	Polimento Final
N6	0,8	4	
N7	1,6	8	
N8	3,2	16	Polimento Intenso
N9	6,4	32	
N10	12,5	-	Pré-polimento
N11	25	-	
N12	50	-	Pré-maquiado

Fonte: ISO 1302 (2002).

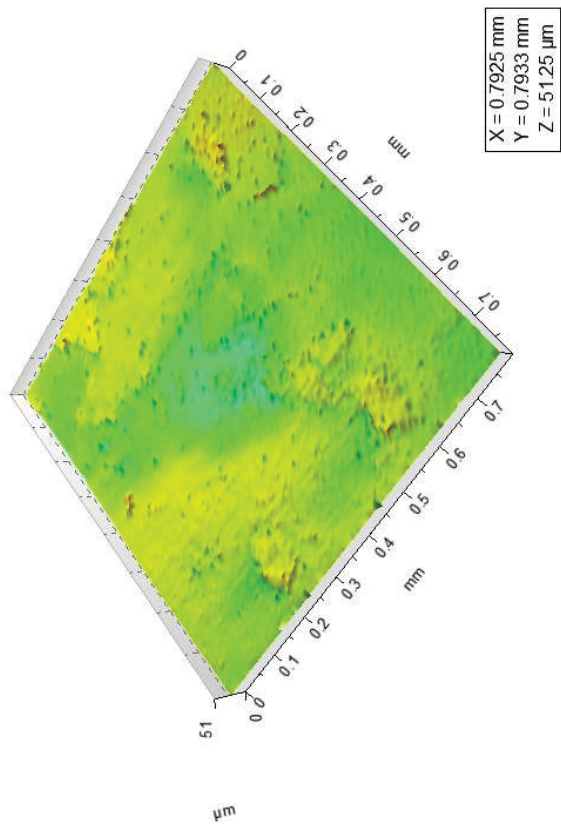
Conforme a TABELA 18, as formulações do compósito borracha-madeira desenvolvido nesta pesquisa são classificadas como N4 e N5, ou seja, é um compósito que sai da prensagem praticamente pronto para o uso, necessitando apenas de um polimento final.

As topografias de superfície das diferentes formulações do compósito borracha-madeira estão apresentadas na FIGURA 33, onde pode-se notar a diferença entre a microtopografia das formulações, quando ocorre a substituição do negro de fumo por fibras de madeira e onde pode-se notar também a presença de uma dificuldade de mistura dos aditivos, sendo visto em algumas formulações vales e picos sobressalentes.

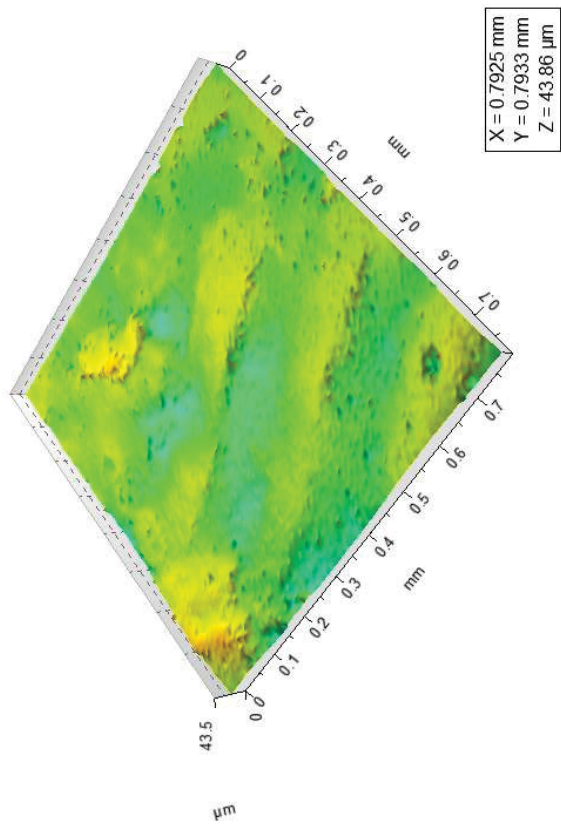
FIGURA 33 – MICROTOPOGRAFIA 3D DOS COMPOSTOS BORRACHA-MADEIRA PARA AS DIFERENTES FORMULAÇÕES.



CONTINUAÇÃO FIGURA 33

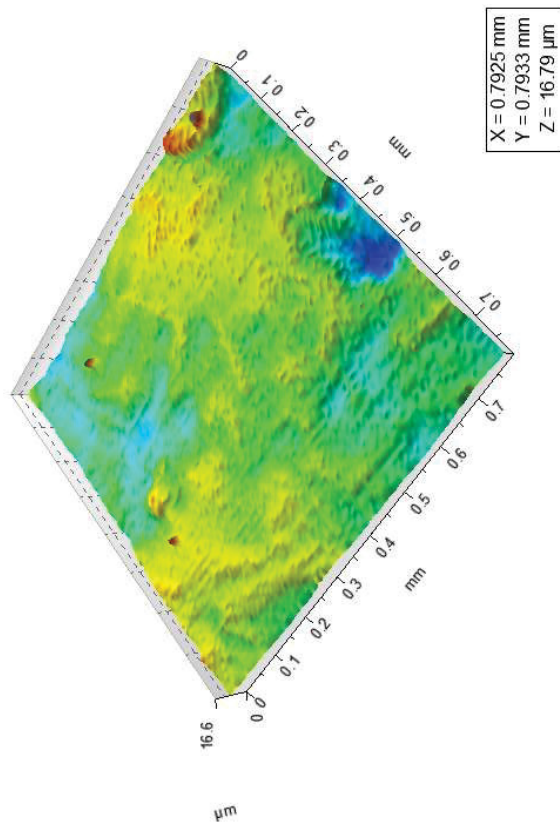


FM20/NF60

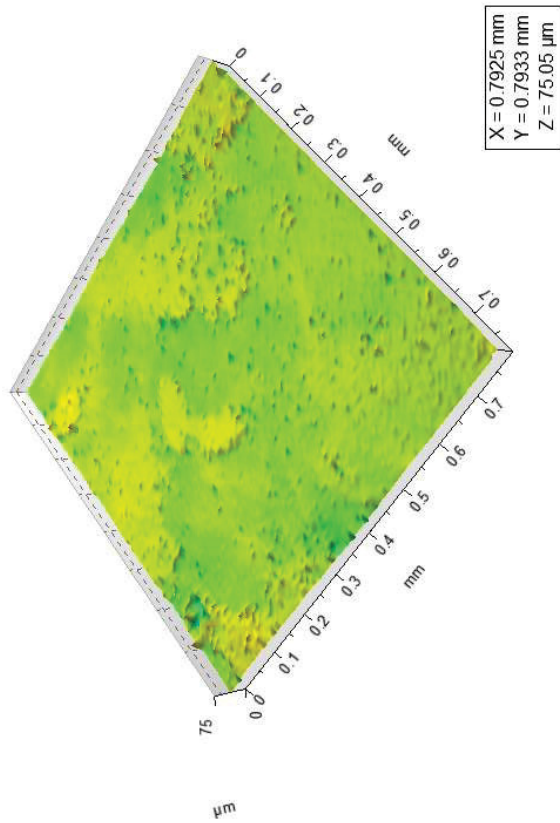


FM30/NF60

CONTINUAÇÃO FIGURA 33

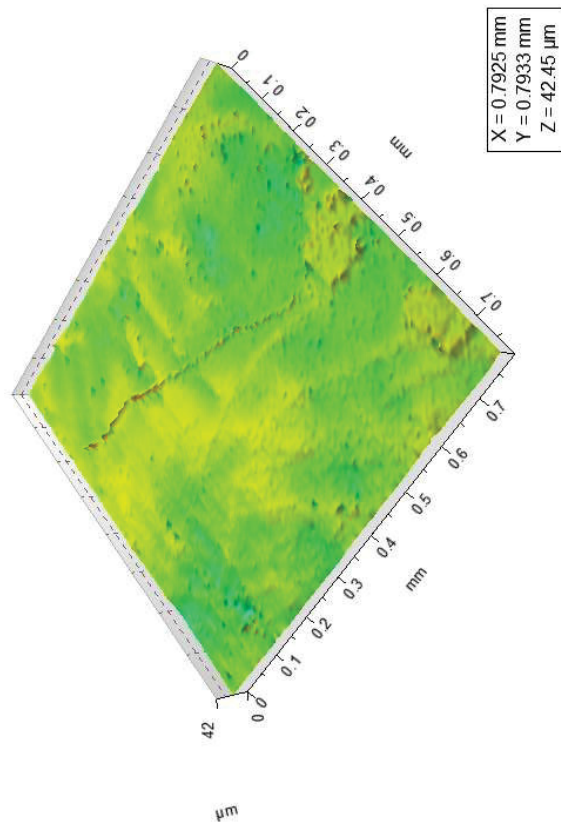


FM40/NF60

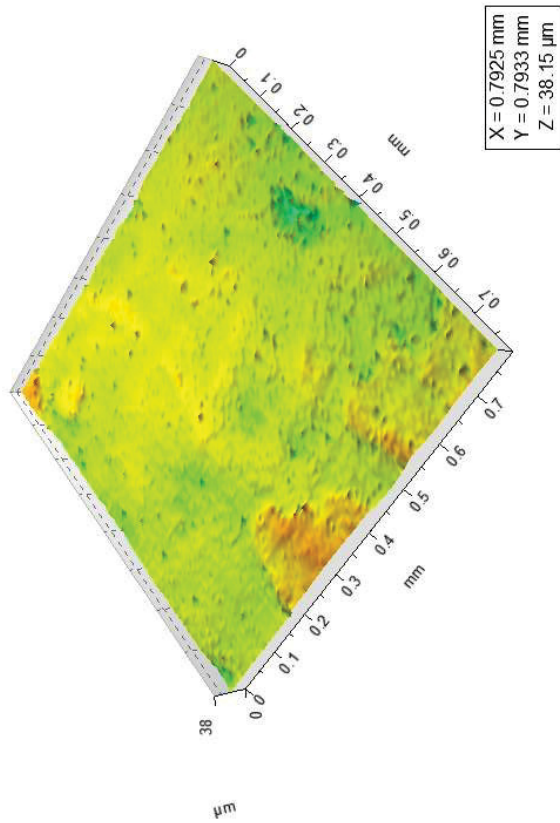


FM24/NF36

CONTINUAÇÃO FIGURA 33

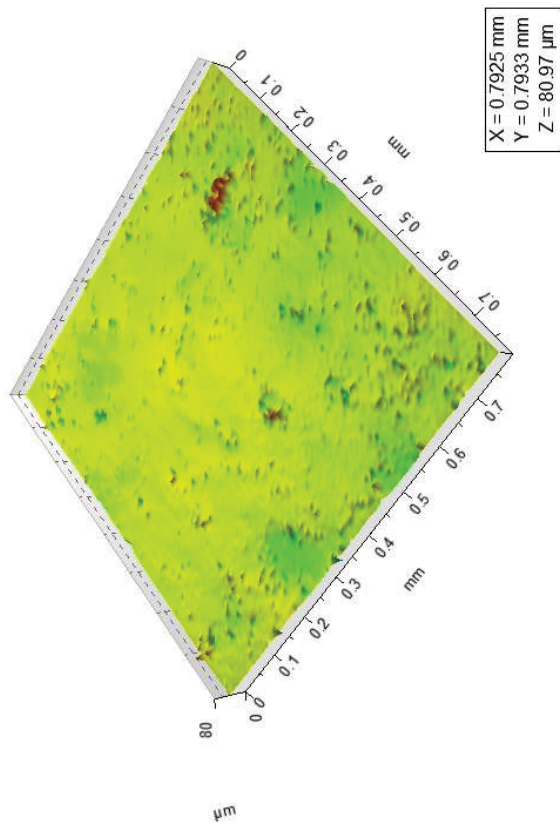


FM36/NF24



FM48/NF12

CONTINUAÇÃO FIGURA 33



FM60/NF0
FONTE: O autor (2020)

4.2.2.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises de DSC foram realizadas com o objetivo de verificar as transições de fases do compósito. Segundo Mariano et al. (2016) a temperatura de transição vítrea (T_g) fornece informações sobre como a mobilidade da cadeia pode ser alterada com a adição de elementos celulósicos ou demonstra a alteração na interação matriz/carga.

Na FIGURA 34 estão apresentadas as curvas de DSC das diferentes formulações do compósito borracha-madeira. É possível notar que houve pouca alteração na T_g mesmo na adição e na substituição do negro de fumo por fibras, com isso pode-se dizer que o processo de vulcanização e a carga de fibras de madeira não alterou a mobilidade da cadeia da matriz, o que é bom pelo fato de não afetar as características morfológicas da borracha.

Com a T_g variando de $-60,7$ a $-61,9$ °C (TABELA 19) é possível dizer que o compósito se mostrou compatível com o encontrado na literatura para borracha natural (poli-isopreno).

FIGURA 34 – CURVAS DSC PARA AS DIFERENTES FORMULAÇÕES DO COMPÓSITO BORRACHA-MADEIRA.

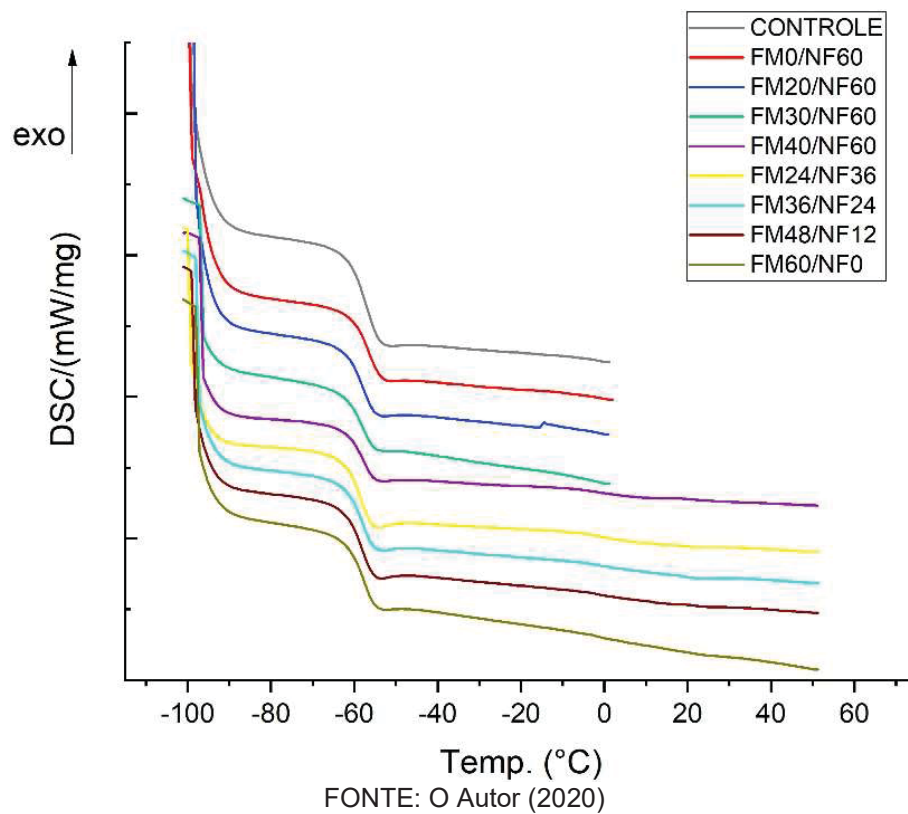


TABELA 19. VALORES MÉDIOS DE TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA (°C) DO COMPÓSITO BORRACHA-MADEIRA.

FORMULAÇÕES	Transição Vítrea (°C)
CONTROLE	- 60,7
I-FM0/NF60	-60,8
I-FM20/NF60	-61,0
I-FM30/NF60	-61,8
I-FM40/NF60	-61,9
S-FM24/NF36	-61,4
S-FM36/NF24	-61,3
S-FM48/NF12	-61,8
S-FM60/NF0	-61,8

LEGENDA: I – Incorporação
S - Substituição

A Tg das formulações que utilizam reforço mostrou uma leve diminuição quando comparada ao Controle, o que possivelmente pode ser atribuído ao maior peso molecular e a uma cadeia molecular mais suave dos compósitos (LI et al., 2019). Os mesmos autores relatam que este resultado pode estar atribuído ao envoltório que a borracha faz nas diferentes cargas, o que pode ser comprovado na densidade de ligações cruzadas e pode influenciar os resultados mecânicos dos compósitos.

Ruiz (2014) demonstrou que não houve diferença na Tg para as diferentes formulações em compósito de borracha com resíduos de couro para produção de pisos antiestáticos. Bras et al. (2010) desenvolveram compósito de borracha natural com celulose de bagaço de cana e obtiveram uma Tg de -64 °C para borracha natural sem e com adição de nano fibras de bagaço de cana.

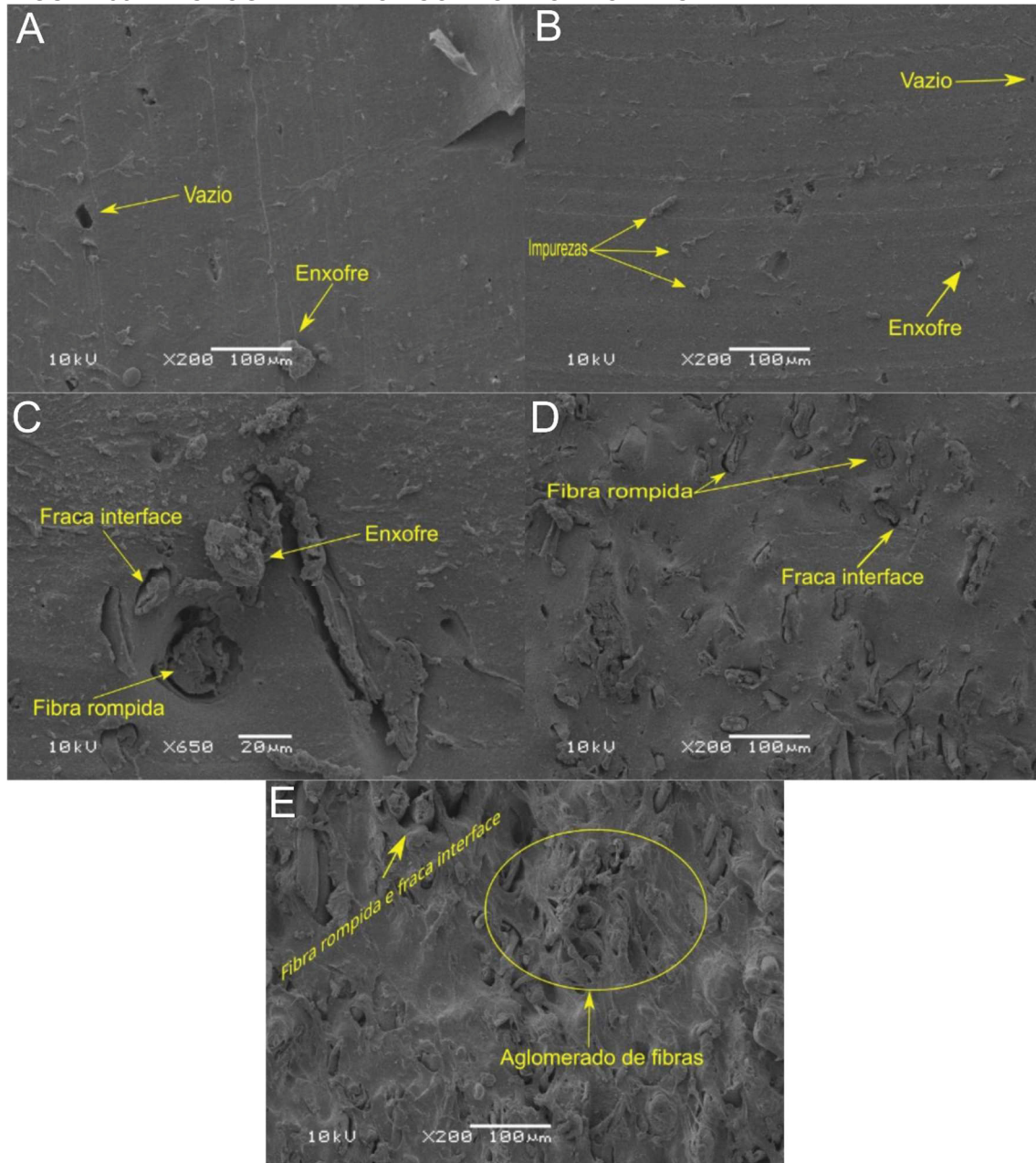
Dall'Antonia et al. (2009) avaliando diferentes clones de *Hevea brasiliensis* e diferentes tempos de vulcanização, relataram que não houve diferenças na Tg para essas variações, sendo os resultados apresentados em torno de -60 °C, corroborando os resultados encontrados neste trabalho.

De acordo com Oliveira et al. (2007) esta pequena diferença entre as formulações está relacionada às propriedades inerentes ao equipamento, o que pode tornar esta técnica sem sensibilidade suficiente para detectar alterações na Tg neste tipo de material.

4.2.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias dos compósitos de borracha-madeira das formulações Controle, FM0/NF60, FM20/NF60, FM24/NF36 e FM60/NF0 estão apresentadas na Figura 35.

FIGURA 35 – MICROGRAFIAS DOS COMPÓSITOS BORRACHA-MADEIRA.



FONTE: O Autor (2022)

LEGENDA: (A) Controle; (B) FM0/NF60; (C) FM20/NF60; (D) FM24/NF36; (E) FM60/NF0.

Pode-se notar a presença de enxofre na superfície do composto (FIGURA 35A, 35B e 35C), o que pode ser caracterizado pela má distribuição deste reforço na hora da adição deste elemento no processo de mistura. Já a presença de espaços vazios pode ser atribuída à má formação da massa de borracha na hora de prensagem, resultando em bolsões de ar.

Além disso, a adesão entre fibras de madeira e borracha foi fraca, pois é possível identificar a presença de espaço vazios entre as fibras e a matriz. Tal fato é indesejável, mas previsível, pois a diferença entre a natureza das fibras

(hidrofílica) e da borracha (hidrofóbica) causa essa não compatibilidade entre reforço e matriz. Devido a estes fatos, pode-se dizer que o tratamento das fibras não surtiu o efeito desejado sobre a ligação interfacial entre fibras de madeira e borracha.

Outro fator importante para se destacar é a textura superficial que pode se notar na FIGURA 35 (A-E) que quando há um aumento da quantidade de fibras de madeira na proporção com o negro de fumo, a área superficial fica menos lisa, ou seja, há a formação de aglomerados de fibras na superfície ou até mesmo sob a borracha.

Quando se compara a FIGURA 35C e a FIGURA 35E, nota-se que na primeira há ainda superfície lisa presente na imagem, causada pela baixa incorporação de fibras da madeira em relação ao negro de fumo. Já na segunda imagem pode-se observar que não há superfícies lisas no compósito, devido a alta concentração de fibras de madeira e ausência de negro de fumo.

Analisando as imagens de MEV, consegue-se explicar com clareza as altas perdas por abrasão quando há a presença de grande quantidade de fibras de madeira em relação ao negro de fumo.

4.2.3 Propriedades Elétricas dos Compósitos

4.2.3.1 Resistividade superficial e volumétrica

Os resultados de resistividade superficial e volumétrica, para as diferentes formulações do compósito borracha-madeira, estão descritos na TABELA 20.

TABELA 20 – VALORES MÉDIOS DE RESISTIVIDADE SUPERFICIAL E VOLUMÉTRICA DO COMPÓSITO BORRACHA-MADEIRA.

FORMULAÇÕES	RESIST. SUPERFICIAL (Ω)	RESIST. VOLUMÉTRICA (Ω .cm)
CONTROLE	3,1777E+13 (2,07)	7,5393E+14 (0,29)
I-FM0/NF60	3,5100E+05 (0,52)	6,2287E+05 (1,09)
I-FM20/NF60	2,2766E+05 (0,17)	7,4699E+05 (0,59)
I-FM30/NF60	3,6223E+05 (0,76)	1,2004E+06 (0,83)
I-FM40/NF60	2,9476E+05 (0,49)	4,5903E+05 (0,20)
S-FM24/NF36	1,7333E+06 (0,43)	5,4908E+06 (0,62)
S-FM36/NF24	4,3873E+09 (0,73)	2,7454E+11 (0,55)
S-FM48/NF12	2,4850E+12 (0,24)	1,7681E+12 (0,21)
S-FM60/NF0	4,1109E+12 (0,58)	2,0500E+12 (0,15)

LEGENDA: I – Incorporação
S – Substituição

Observando a TABELA 20, nota-se que houve uma diminuição na resistividade superficial e volumétrica com a adição de fibras de madeira e, um aumento conforme há a sua substituição, até a formulação onde se tem o máximo valor para as situações estudadas, ou seja, onde há pouco negro de fumo ou sua completa isenção.

Este comportamento ocorreu pois o negro de fumo é um reforço que possui maior condutividade elétrica do que as fibras de madeira, diminuindo assim o potencial isolante do compósito e, como resultado pode-se observar a diminuição da resistividade do produto (GIROTTO e SANTOS, 2002; PRUDÊNCIO et al., 2014).

As formulações CONTROLE, FM36/NF24, FM48/NF12 e FM60/NF0 podem ser classificados como compósitos isolantes, por apresentaram resultados de resistividade em grandeza superior a $10^8 \Omega$, e as demais formulações como antiestáticos ou condutores por possuírem resistividade em grandeza entre $10^4 \Omega$ a $10^8 \Omega$ (DOGNANI, 2016).

A resistividade de um material pode ser influenciada por alguns fatores, como: ácido dopante, condutividade da matriz, espessura do material, método de polimerização e síntese tanto do reforço como da matriz e forma de dispersão do reforço (JOB et al., 2001; YOO et al., 2007). Outros estudos relatam que a

temperatura influencia na resistividade elétrica do material, bem como a umidade do reforço (CENA et al., 2016; MALMONGE et al., 2010).

Baseado nestas influências, as amostras foram acondicionadas à mesma temperatura e umidade em sala climatizada, para que não houvesse interferência do ambiente de ensaio nos resultados encontrados.

Os resultados obtidos se mostraram compatíveis com os encontrados por Harea et al. (2019), onde o aumento da carga de negro de fumo influenciou negativamente a resistividade elétrica do material compósito. Conforme os autores acrescentaram NF, ocorreu uma redução da resistividade elétrica do material. O mesmo ocorreu nesta pesquisa, onde notou-se redução da resistividade em relação ao controle.

Entretanto quando houve a adição das fibras de madeira que possuem uma resistividade na grandeza de $10^{10} \Omega$, ocorreu um aumento da resistividade superficial e volumétrica do compósito, podendo ser atribuído ao efeito da capacidade isolante da madeira.

A adição de 30 phr de negro de fumo diminuiu a resistividade em 8 ordens de grandeza e a diminuição de 12 phr resultou no aumento da resistividade em 3 ordens de grandeza. O resultado obtido foi compatível com o encontrado por Phetarporn et al. (2019), onde os autores encontraram uma diminuição da resistividade em 2 ordens de grandeza para cada 2 phr adicionados de grafeno (carga condutora) em blendas de borracha natural.

A diminuição da resistividade conforme houve a manutenção da carga de negro de fumo e posterior aumento com a sua substituição gradual, pode ocorrer devido a teoria do limiar de percolação, ou seja, o baixo teor dele apresentou uma melhor distribuição e dispersão dentro do compósito, já o alto teor formou uma rede contínua no material o que pode ter implicado no aumento no transporte de elétrons (AZURA e LEOW, 2019).

Esta constatação, do ponto de vista de pisos antiestáticos, é positiva, pois, para esta categoria de pisos, deve haver uma percolação dos elétrons pelo produto, evitando assim a formação de cargas eletrostáticas e posteriormente sua dissipação com o atrito.

Entretanto, conforme norma ANSI/ESD STM 7.1 (2005), as formulações onde houve a incorporação de fibras de madeira, baseado nos resultados de resistividade, são classificados como condutores, ou seja, a percolação de

elétrons no meio se apresenta de forma rápida. Esta característica pode estar relacionada à quantidade de negro de fumo utilizado na formulação.

Já as formulações onde houve a substituição de negro de fumo por fibras de madeira, ocorreu um aumento da resistividade, impedindo os elétrons de percorrer por dentro dos compósitos, e por apresentarem resultados de resistividade altos, são classificados como isolantes.

Estes resultados elevados de resistividade superficial e volumétrica, nas formulações com substituição do NF por fibras de madeira em altas quantidades, pode ser resultado da baixa capacidade das fibras de madeira em conduzir eletricidade quando seca. Como o material de reforço utilizado estava completamente seco, apresentava resistividade em torno de $10^{10} \Omega$ e mesmo quando atinge o ponto de saturação das fibras (PSF) apresenta valores de $10^7 \Omega$, não contribuindo com a capacidade antiestática do material.

Outro ponto a ser observado é que as interfaces dos materiais inseridos no compósito possuem diferentes condutividades elétricas e com isso, as cargas elétricas que são inseridas no material com a fricção e o caminhar podem ficar presas nessas interfaces (armadilhas), podendo assim armazenar ou não os elétrons.

A formulação FM24/NF36 é o que, segundo a norma, pode ser classificado como antiestático por apresentar resultados de resistividade na grandeza de $10^6 \Omega$, ou seja, esta formulação que mescla fibras de madeira e negro de fumo é a que apresenta melhor potencial de uso para pisos antiestáticos.

5 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos para o tratamento das fibras pode-se concluir que:

- Houve modificação química na estrutura macromolecular das fibras, com transformação de celulose I em celulose II.
- Ocorreu modificação do comportamento térmico das fibras.
- O tratamento químico aumentou a cristalinidade em baixas concentrações de álcali (5 e 10% de concentração).
- Houve remoção das hemiceluloses e da lignina em todas as concentrações propostas.
- A temperatura *ONSET* (início do evento térmico) aumentou.
- As imagens de MEV evidenciam a lixiviação de elementos fragmentados e impurezas presentes na superfície das fibras.
- Por fim, pode-se concluir que o tratamento 2h5% é a condição de alcalinização mais viável tecnicamente para modificação de fibras de madeira visando a sua incorporação em compósitos.

De acordo com o resultados obtidos para a produção dos compósitos, pode-se concluir que:

- Foi possível produzir compósitos para todas as formulações propostas inicialmente.
- Ocorreu a diminuição do t_{90} .
- O compósito apresentou valores inferiores ao limite máximo para produção de pisos.
- A presença das fibras de madeira na formulação não alterou a densidade básica dos compósitos.
- A dificuldade na incorporação das fibras de madeira, devido à diferença de polaridade, resultou em uma diminuição da densidade de ligações cruzadas.
- Ocorreu aumento da dureza do material com a utilização de reforços, sendo que todas as formulações propostas atingiram à exigência da indústria de pisos.
- Houve uma diminuição da resistência à tração com a inserção de reforços.
- A resistência à abrasão do compósito diminuiu.
- A formulação FM24/NF36 foi o único a apresentar resultado inferior a 250mm^3 o que é limite para materiais poliméricos.
- O compósito apresentou modificação de cores com a substituição do negro de fumo por fibras de madeira.
- O material tem potencial hidrofóbico mesmo apresentando uma maior absorção de água.
- Por meio da rugosidade média os compósitos podem ser classificados como N4 e N5, ou seja, sem necessidade de acabamento para uso.
- As diferentes formulações não apresentaram modificação estrutural da borracha, sendo quase constante a sua transição vítrea.
- As imagens de MEV demonstraram que a superfície dos compósitos se tornou menos lisa conforme há a incorporação de fibras, bem como o aumento da relação fibras de madeira e negro de fumo.
- As imagens mostraram também a formação de aglomerados de fibras da madeira nas formulações onde houve uma incorporação de grande quantidade delas.

- A incorporação de fibras de madeira tornou o material condutivo.
- As formulações com incorporação de fibras são classificadas como pisos condutores.
 - A formulação FM24/NF36 é classificado como antiestático.
 - As formulações com maior quantidade de fibras em relação ao negro de fumo, são classificados como isolantes.
 - Os resultados indicam o uso potencial de fibras de madeira como carga inerte para fins de redução de custos na indústria de borracha, o que ajuda a elevar as credenciais ambientais da fabricação de pisos de borracha e o seu uso na proporção de FM24/NF36 contribuem para tornar o compósito antiestático e mais eco-friendly.

6. RECOMENDAÇÕES E SUGESTÕES

Com base nos estudos realizados nesta pesquisa, constatou-se que houve a falta de incorporação das fibras não tratadas no compósito, ou seja, diminuindo assim uma etapa na produção destes pisos em escala comercial. Recomenda-se para futuras pesquisas o uso destas fibras sem tratamento com a mesma formulação, a fim de testar a compatibilidade delas com a matriz borracha.

Outra sugestão é a comparação dos resultados obtidos com produtos já comumente comercializados, possibilitando assim uma comparação mais efetiva dos resultados obtidos e podendo utilizar o produto desenvolvido nesta pesquisa comercialmente ou até mesmo superando os pisos atualmente comercializados.

Eletricamente foi possível realizar apenas a resistividade superficial e volumétrica, recomenda-se que seja feito algumas outras análises elétricas, como ruptura dielétrica e rigidez dielétrica.

REFERÊNCIAS

ABDEL ZAHER, K. S.; EL-SABBAGH, S. H.; ABDELRAZEK, F. M.; NAWWAR, G. A. M. Utility of zinc (Lignin/Silica/Fatty Acids) complex driven from rice straw as antioxidant and activator in rubber composites. **Polymer Engineering and Science**, v. 59, n. 2, p. 196–205, 2019.

ABE, K. Novel fabrication of high-modulus cellulose-based films by nanofibrillation under alkaline conditions. **Carbohydrate Polymers**, v. 205, n. May 2018, p. 488–491, 2019.

ABRAHAM, E.; THOMAS, M. S.; JOHN, C.; et al. Green nanocomposites of natural rubber/nanocellulose: Membrane transport, rheological and thermal degradation characterisations. **Industrial Crops and Products**, v. 51, p. 415–424, 2013.

AJOUGUIM, S.; ABDELOUAHDI, K.; WAQIF, M.; STEFANIDOU, M.; SAÂDI, L. Modifications of Alfa fibers by alkali and hydrothermal treatment. **Cellulose**, v. 26, n. 3, p. 1503–1516, 2019.

ÅKERHOLM, M.; SALMÉN, L. Interactions between wood polymers studied by dynamic FT-IR spectroscopy. **Polymer**, v. 42, n. 3, p. 963–969, 2001.

AL-NESRAWY, S. H.; AL-MAAMORI, M.; JAPPOR, H. R. Effect of temperature on rheological properties of sbr compounds reinforced by some industrial scraps as a filler. **International Journal of Chemical Sciences**, v. 14, n. 3, p. 1285–1295, 2016.

ALAWAR, A.; HAMED, A. M.; AL-KAABI, K. Characterization of treated date palm tree fiber as composite reinforcement. **Composites Part B: Engineering**, v. 40, n. 7, p. 601–606, 2009.

ALI, A.; SHAKER, K.; NAWAB, Y.; et al. Hydrophobic treatment of natural fibers and their composites—A review. **Journal of Industrial Textiles**, v. 47, n. 8, p. 2153–2183, 2018.

AMERICAM SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1765**: Standard Classification System for Carbon Black Used in Rubber Products, ASTM International, West Conshohocken, 1996.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D2240**: Standard Test Method for Rubber Property – Durometer Hardness, ASTM International, West Conshohocken, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D257**: Standard Test Method DC resistance or conductance of insulating materials, ASTM International, West Conshohocken, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D3182**: Standard practice for rubber – materials, equipment, and procedures for mixing standard compounds and preparing standard vulcanized sheets. ASTM International, West Conshohocken, 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D412**: Standard test methods for vulcanized rubber and thermoplastic elastomers – tension, ASTM International, West Conshohocken, 1995.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D5289**: Standard test method for rubber property vulcanization using rotorless cure meters, ASTM International, West Conshohocken, 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D570**: Standard Test Method for Water Absorption of Plastics, ASTM International, West Conshohocken, 1998.

AZURA, A. R.; LEOW, S. L. Effect of carbon black loading on mechanical, conductivity and ageing properties of natural rubber composites. **Materials Today: Proceedings**, v. 17, p. 1056–1063, 2019.

AZWA, Z. N.; YOUSIF, B. F.; MANALO, A. C.; KARUNASENA, W. A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. **Materials and Design**, v. 47, p. 424–442, 2013.

BACARIN, G. B.; DOGNANI, G.; DOS SANTOS, R. J.; et al. Natural rubber composites with Grits waste from cellulose industry. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 22, n. 4, p. 1126–1139, 2020.

BALAT, M. Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review. **Energy Conversion and Management**, v. 52, n. 2, p. 858-875.

BARRA, B. N.; SANTOS, S. F.; BERGO, P. V. A.; et al. Residual sisal fibers treated by methane cold plasma discharge for potential application in cement based material. **Industrial Crops and Products**, v. 77, p. 691–702, 2015.

BEILEN, J. B.; POIRIER, Y. Establishment of new crops for the production of natural rubber. **Trends in Biotechnology**, v. 25, n. 11, p. 522–529, 2007.

BENDO, L. **Compósitos Elastoméricos Condutores a base de Terpolímero de etileno-co-propileno-co-5-etilideno-2-norborneno e Negro de Fumo Modificado com Polímeros Condutores Intrínsecos Utilizados na Construção de um Protótipo de Sensor de Dígitos- Pressão**. 57f. Trabalho acadêmico (Relatório de Estágio) - Centro de Ciências Físicas de Matemáticas, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

BITTENCOURT, N. L.; BACARIN, G. B.; PAIVA, F. F.; et al. Natural rubber composites reinforced with dregs residue from cellulose kraft industry. **Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology**, 2019.

BOKOBZA, L. The reinforcement of elastomeric networks by fillers. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 289, n. 7, p. 607–621, 2004.

BOKOBZA, L. Natural rubber nanocomposites: A review. **Nanomaterials**, v. 9, n. 1, 2019.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. R. **Fundamentals of materials science and engineering**. Estados Unidos da América: Wiley, 2015.

CARMICHAEL, V. R. E G. Global and regional climate changes due to. **Nature geoscience**, v. 1, p. 221–227, 2008.

CENA, C. R.; MALMONGE, L. F.; MALMONGE, J. A. Layer-by-layer thin films of polyaniline alternated with natural rubber and their potential application as a chemical sensor. **Journal of Polymer Research**, v. 24, n. 1, p. 1–7, 2016.

CHANDRASEKAR, M.; ISHAK, M. R.; SAPUAN, S. M.; LEMAN, Z.; JAWAID, M. A review on the characterisation of natural fibres and their composites after alkali treatment and water absorption. **Plastics, Rubber and Composites**, v. 46, n. 3, p. 119–136, 2017.

CHANG, Y. W.; YANG, Y.; RYU, S.; NAH, C. Preparation and properties of EPDM/organomontmorillonite hybrid nanocomposites. **Polymer International**, v. 51, n. 4, p. 319–324, 2002.

CHAOWAMALEE, S.; NGAMCHARUSSRIVICHAI, C. Facile fabrication of mesostructured natural rubber/silica nanocomposites with enhanced thermal stability and hydrophobicity. **Nanoscale Research Letters**, v. 14, n. 1, 2019.

CHE, W. M.; TEH, P. L.; YEOH, C. K.; JALILAH, A. J. The effect of graphene loading on natural rubber latex/graphene stretchable conductive material. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 670, n. 1, p. 3–8, 2019.

CHOUDHURY, A. Isothermal crystallization and mechanical behavior of ionomer treated sisal/HDPE composites. **Materials Science and Engineering A**, v. 491, n. 1–2, p. 492–500, 2008.

CIESIELSKI, A. **An introduction to rubber technology**. Shawbury: Rapra Technology Limited, 1999.

CIOATO, D. **Análise do uso de um agente de compatibilização comercial em composto de borracha contendo pó de borracha reciclada**. 42f. Trabalho acadêmico (Relatório de Estágio) - Escola de Engenharia, Departamento de Engenharia Química, Univesidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

COELHO, R. **Physics of Dielectrics for the Engineer**. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, 1979.

CORREIA, C. A.; VALERA, T. S. Cellulose nanocrystals and jute fiber-reinforced natural rubber composites: Cure characteristics and mechanical properties. **Materials Research**, v. 22, p. 1–9, 2019.

COSTA, H. M. DA; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R.; FURTADO, C. R. G. Aspectos históricos da vulcanização. **Polímeros**, v. 13, n. 2, p. 125–129, 2003.

COTTET, L.; BALDISSARELLI, V. Z.; BENETOLI, L. O. DE B.; DEBACHER, N. A. Produção de Hidrogênio e Negro de Carbono a partir da Degradação de Metano por Plasma Térmico. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 35, n. 1, p. 103, 2014.

DALL'ANTONIA, A. C.; MARTINS, M. A.; MORENO, R. M. B.; et al. Caracterização mecânica e térmica da borracha natural formulada e vulcanizada dos clones: GT 1, IAN 873, PB 235 e RRIM 600. **Polímeros**, v. 19, n. 1, p. 63–71, 2009.

DATTA, R. N. **Rubber curing systems**. Shawbury: Rapra Technology Limited, 2002.

DE DEBAPRIYA, PANDA PRABIR KR., ROY MADHUSUDAN, BHUNIA SATAYABAN, J. A. I. Reinforcing effect of nanosilica on the properties of natural rubber/reclaimed ground rubber tire vulcanizates. **Polymer Engineering & Science**, v. 53, 2013.

DESSOUKI, A. M.; TAHER, N. H.; EL-NAHAS, H. H. Preparation of composites of natural rubber latex-portland cement for moulds. **Polymer International**, v. 45, n. 4, p. 339–346, 1998.

DEUTSCHE INSTITUT FÜR NORMUNG. **DIN 1629**: Borrachas e Látices: Nomeclatura. DIN. Alemanha, 2014.

DEUTSCHE INSTITUT FÜR NORMUNG. **DIN 53501**: Rubber Vocabullary. DIN. Alemanha, 1980.

DEUTSCHE INSTITUT FÜR NORMUNG. **DIN 53516**: Testing of rubber and elastomers; determination of abrasion resistance. DIN. Alemanha, 1987.

DIJKHUIS, K. A. J.; NOORDERMEER, J. W. N.; DIERKES, W. K. The relationship between crosslink system, network structure and material properties of carbon black reinforced EPDM. **European Journal Polymer**, v. 45, p. 3302–3312, 2009.

DING, A. J.; HUANG, X; NIE, W, SUN, J. N.; KERMINEN, V.M. , PETÄJÄ, T., SU, H., CHENG, Y. F., YANG, X.-Q., WANG, M. H., CHI , X. G., WANG, J. P., VIRKKULA, A., GUO, W. D., YUAN, J., WANG, S. Y., ZHANG, R. J., WU, Y.F., SONG, Y., ZHU, T., ZILITINKEVICH, S., K. M. Enhanced haze pollution by black carbon in megacities in China. **Geophys. Res. Lett.**, v. 43, n. May, p. 1–10, 2016.

DOGNANI, G. **Eltrofiação de fibras de borracha natural com adição de polianilina**. 92f. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) - POSMAT, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Presidente Prudente, 2016.

DOMINIC, M.; JOSEPH, R.; BEGUM, P. M. S.; et al. Green tire technology : Effect of rice husk derived nanocellulose (RHNC) in replacing carbon black (CB) in natural rubber (NR) compounding. **Carbohydrate Polymers**, v. 230, p. 115620, 2020.

EKWUEME, C. C.; IGWE, I. O.; VIVIAN, A. O. End-use properties of pineapple leaf fibre filled natural rubber. **Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering**, v. 07, n. 06, p. 435–445, 2019.

ELECTROSTATIC DISCHARGE ASSOCIATION. **ANSI/ESD S7.1**: Floor materials - Characterization of Materials. ANSI/ESD. Turin, 2005.

FEI, Z.; LONG, C.; QINGYAN, P.; SHUGAO, Z. Influence of carbon black on crosslink density of natural rubber. **Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics**, v. 51, p. 1208-1217, 2012.

FERREIRA, S. R.; SILVA, F. D. A.; LIMA, P. R. L.; TOLEDO FILHO, R. D. Effect of fiber treatments on the sisal fiber properties and fiber-matrix bond in cement based systems. **Construction and Building Materials**, v. 101, p. 730–740, 2015.

FOGG, W. P. F. E S. G. The heat aging of natural rubber vulcanized ewith tetramethylthiuram disulfide. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 1, p. 327–328, 1958.

FREIRE, E.; MONTEIRO, E.; CYRINO, J. Propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno com fibra de vidro. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 4, n. 3, p. 25–32, 1994.

FU, S. Y.; FENG, X. Q.; LAUKE, B.; MAI, Y. W. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 39, n. 6, p. 933–961, 2008.

GALIANI, P. D. **Avaliação e caracterização da borracha natural de diferentes clones de seringueira cultivados no estado do Mato Grosso e Bahia**. 183 f. Tese (Doutorado em Ciência) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

GAO, X.; LIN, L.; PANG, J.; CHEN, F.; LI, Q. Effects of impulse-cyclone drying and silane modification on the properties of wood fiber/HDPE composite material. **Carbohydrate Polymers**, v. 207, n. November 2018, p. 343–351, 2019.

GARING, C. L.; PAJARITO, B. B. Effect of clay loading on the water resistance of ternary-filled natural rubber composites. **Materials Today: Proceedings**, v.33, n.4, p. 1954-1962, 2020.

GEETHAMMA, V. G.; POTHEN, L. A.; RHAO, B.; NEELAKANTAN, N. R.; THOMAS, S. Tensile stress relaxation of short-coir-fiber-reinforced natural rubber composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 94, n. 1, p. 96–104, 2004.

GEETHAMMA, V. G.; THOMAS, S. Diffusion of water and artificial seawater through coir fiber reinforced natural rubber composites. **Polymer Composites**, v. 26, n. 2, p. 136–143, 2005.

GIROTTI, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: Como efetuá-las corretamente. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 639–647, 2002.

GOMES, D. DE M. **Estudo dos mecanismos de relaxações dielétrica e mecânica na Borracha Natural**. 118 f. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciência dos Materiais), Setor de Tecnologia, PIPE, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

GONZÁLEZ, N.; CUSTAL, M. D. À.; LALAOUNA, S.; RIBA, J. R.; ARMELIN, E. Improvement of dielectric properties of natural rubber by adding perovskite nanoparticles. **European Polymer Journal**, v. 75, p. 210–222, 2016.

GRISON, É. C. **Borrachas e seus aditivos - Componentes, influências e segredos**. Porto Alegre: Letra & Vida, 2010.

GU, H. Tensile behaviours of the coir fibre and related composites after NaOH treatment. **Materials and Design**, v. 30, n. 9, p. 3931–3934, 2009.

GUJEL, A. A. **Obtenção e caracterização de artefatos elastoméricos contendo aditivos provenientes de fontes renováveis**. 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Pós-graduação em Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2012.

GUPTA, P. K.; UNIYAL, V.; NAITHANI, S. Polymorphic transformation of cellulose I to cellulose II by alkali pretreatment and urea as an additive. **Carbohydrate Polymers**, v. 94, n. 2, p. 843–849, 2013.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R. **Fundamentos de física: Eletromagnetismo**. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

HAREA, E.; DATTA, S.; STĚNIČKA, M.; STOČEK, R. Electrical conductivity degradation of fatigued carbon black reinforced natural rubber composites: Effects of carbon nanotubes and strain amplitudes. **Express Polymer Letters**, v. 13, n. 12, p. 1116–1124, 2019.

HODZIC, A.; SHANKS, R. A. **Natural fibre composites: Materials, processes and applications**. Oxford: Woodhead Publishing Limited, 2013.

HOWSE, S.; PORTER, C.; MENGISTU, T.; PETROV, I.; PAZUR, R. J. Experimental determination of the quantity and distribution of chemical crosslinks in unaged and aged natural rubber. II: A sulfur donor system. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 92, n. 3, p. 513–530, 2019.

IBRAHIM, I. D.; JAMIRU, T.; SADIKU, R. E.; et al. The use of polypropylene in bamboo fibre composites and their mechanical properties - A review. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 34, n. 16, p. 1347–1356, 2015.

ISHAIMI, N. I. B. **Mechanical properties of pineapple leaf fibre (PALF) reinforced rubber composite**. 69 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Setor de Polímeros, Faculdade de Química e Engenharia de Recursos Naturais, University Teknologi Malaysia, Johor, 2007.

ISHIKURA, Y.; ABE, K.; YANO, H. Bending properties and cell wall structure of alkali-treated wood. **Cellulose**, v. 17, n. 1, p. 47–55, 2010.

INTERNATIONAL ORGANIZATION OF STANDARDIZATION. **ISO 1302**: Geometrical Product Specifications (GPS) — Indication of surface texture in technical product documentation. ISO. Estados Unidos da América, 2002.

INTERNATIONAL ORGANIZATION OF STANDARDIZATION. **ISO 1382**: Rubber - Vocabulary. ISO. Estados Unidos da América, 1996.

JACOB, M.; VARUGHESE, K. T.; THOMAS, S. A study on the moisture sorption

characteristics in woven sisal fabric reinforced natural rubber biocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, n. 1, p. 416–423, 2006.

JAWAID, M.; SAPUAN, S. M.; ALOTHMAN, O. Y. **Green Biocomposites: Manufacturing and Properties**. Cham: Springer, 2017.

JIANG, W.; SHEN, P.; YI, J.; et al. Surface modification of nanocrystalline cellulose and its application in natural rubber composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 39, p. 1–10, 2020.

JOB, A. E.; HERRMANN, P. S. P.; VAZ, D. O.; MATTOSO, L. H. C. Comparison between different conditions of the chemical polymerization of polyaniline on top of PET films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 79, n. 7, p. 1220–1229, 2001.

JOB, A. E.; OLIVEIRA, F. A.; ALVES, N.; GIACOMETTI, J. A.; MATTOSO, L. H. C. Conductive composites of natural rubber and carbon black for pressure sensors. **Synthetic Metals**, v. 135–136, p. 99–100, 2003.

KAHAR, P.; TAKU, K.; TANAKA, S. Multiple effects of swelling by sodium bicarbonate after delignification on enzymatic saccharification of rice straw. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 116, n. 6, p. 725–733, 2013.

KHONGWONG, W.; KEAWPRAK, N.; SOMWONGSA, P.; TATTAPORN, D.; NGERNCHUKLIN, P. Effect of alternative fillers on the properties of rubber compounds. **Key Engineering Materials**, v. 798, p. 316–321, 2019.

KIM, H.; OKUBO, K.; FUJII, T.; TAKEMURA, K. Influence of fiber extraction and surface modification on mechanical properties of green composites with bamboo fiber. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 27, n. 12, p. 1348–1358, 2013.

KOCAĞAOĞLU, H.; ASLAN, T.; GÜRBULAK, A.; et al. Efficacy of polishing kits on the surface roughness and color stability of different composite resins. **Nigerian Journal of Clinical Practice**, v. 20, n. 5, p. 557–565, 2017.

KRAUS, G. Swelling of filler-reinforced vulcanizates. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 7, p. 861–871, 1963.

KUBURI, L. S.; DAUDA, M.; OBADA, D. O.; et al. Effects of coir fiber loading on

the physio-mechanical and morphological properties of coconut shell powder filled low density polyethylene composites. **Procedia Manufacturing**, v. 7, n. December 2016, p. 138–144, 2017.

DE LA FUENTE, J. L. G.; MARTÍNEZ-HUERTA, M. V.; ROJAS, S.; et al. Methanol electrooxidation on PtRu nanoparticles supported on functionalised carbon black. **Catalysis Today**, v. 116, n. 3, p. 422–432, 2006.

LAGE, E. B. D. **Comparação dos métodos de ensaio não destrutivo para qualidade do concreto: Resistividade elétrica superficial e volumétrica em corpo de prova**. 100 f. Dissertação (Mestrado em Materiais de Construção) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2018.

LATIF, R.; WAKEEL, S.; ZAMAN KHAN, N.; et al. Surface treatments of plant fibers and their effects on mechanical properties of fiber-reinforced composites: A review. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 38, n. 1, p. 15–30, 2019.

LEE, A. K. Y.; CHEN, C. L.; LIU, J.; et al. Formation of secondary organic aerosol coating on black carbon particles near vehicular emissions. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 17, n. 24, p. 15055–15067, 2017.

LI, K.; LEI, X.; LU, L.; CAMM, C. Surface characterization and surface modification of mechanical pulp fibres. **Pulp & Paper Canada**, v. 111, n. 1, p. 28–33, 2010.

LI, K.; YOU, J.; LIU, Y.; et al. Functionalized starch as a novel eco-friendly vulcanization accelerator enhancing mechanical properties of natural rubber. **Carbohydrate Polymers**, v. 231, p. 115705, 2019.

LIU, F. P.; RIALS, T. G.; SIMONSEN, J. Relationship of wood surface energy to surface composition. **Langmuir**, v. 14, n. 2, p. 536–541, 1998.

M. AKIBA AND A. S. HASHIM. Vulcanization and crosslinking in elastomers. **Prog. Polym. Sci.**, v. 22, n. 96, 1997.

M.M. OWEN, C.O. OGUNLEYE, E. O. A. Mechanical properties of sisal fibre-reinforced epoxy composites-effect of alkali concentrations. **Advances in Polymer Science and Technology: An International Journal**, v. 5, n. 3, p. 26–31, 2015.

MAITI, M.; BHATTACHARYA, M.; BHOWMICK, A. K. Elastomer nanocomposites. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 81, n. 3, p. 384–469, 2008.

MALMONGE, L. F.; LANGIANO, S. DO C.; CORDEIRO, J. M. M.; MATTOSO, L. H. C.; MALMONGE, J. A. Thermal and mechanical properties of PVDF / PANI blends. **Materials Research**, v. 13, n. 4, p. 465–470, 2010.

MARIA, V. P. K. DE. **Estudo e caracterização do reforço proporcionado pelo carbonato de cálcio tratado com agente de acoplamento visando substituição parcial do negro de carbono em compósitos de borracha natural**. 65 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) - POSMAT, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Rosana, 2019.

MARTINS, M. A.; JOEKES, I. Tire rubber-sisal composites: Effect of mercerization and acetylation on reinforcement. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 89, n. 9, p. 2507–2515, 2003.

MASŁOWSKI, M.; MIEDZIANOWSKA, J.; STRZELEC, K. Cereal straw and their physical modifications with hydrophilic and hydrophobic silica – The influence of functional hybrid material on natural rubber biocomposites. **European Polymer Journal**, v. 112, n. December 2018, p. 176–185, 2019.

MATHEW LOVELY, J. R. Mechanical properties of short-isora-fiber-reinforced natural rubber composites: Effects of fiber length, orientation and loading, alkali treatment and bonding Agent. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 103, p. 1640–1650, 2007.

MATTOS, A. L. A.; LOMONACO, D.; ROSA, M. DE F.; SOUZA FILHO, M. DE SÁ S. M.; ITO, E. N. Cashew tree wood flour activated with cashew nut shell liquid for the production of functionalized composites. **Composite Interfaces**, v. 25, n. 2, p. 93–107, 2018.

MILITKÝ, J.; JABBAR, A. Comparative evaluation of fiber treatments on the creep behavior of jute/green epoxy composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 80, p. 361–368, 2015.

MORTON, M. **Rubber technology**. Akron: Springer Science Business Media, 2009.

MÜLLER, C. M. O.; LAURINDO, J. B.; YAMASHITA, F. Effect of cellulose fibers on the crystallinity and mechanical properties of starch-based films at different relative humidity values. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, n. 2, p. 293–299, 2009.

MWAIKAMBO, L. Y.; ANSELL, M. P. Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 84, n. 12, p. 2222–2234, 2002.

NABIL HAYEEMASAE, ISMAIL HANAFI, R. A. A. Effects of partial replacement of commercial fillers by recycled poly(ethylene terephthalate) powder on the properties of natural rubber composites hayeemasae. **Journal of Vinyl Addit. Technol**, v. 18, 2012.

NASCIMENTO, Z. S. C.; PINTO, P. R.; SIQUEIRA, A. S. Misturas elastoméricas de SBR/borracha nitrílica carboxilada compatibilizadas com poliacroleína. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 5, n. 1, p. 0037–0042, 2019.

NEIS, M. **Influência da adição de resíduos de pneu e alumina em matriz de SEBS para aplicação em pisos industriais**. 122 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

NETO, J. S. S.; LIMA, R. A. A.; CAVALCANTI, D. K. K.; et al. Effect of chemical treatment on the thermal properties of hybrid natural fiber-reinforced composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 10, p. 47154, 2019.

NIEUWENHUIZEN, P. J.; VAN DUIN, M.; HAASNOOT, J. G.; REEDIJK, J.; MCGILL, W. J. Limiting value of ZDMC formation: new insight into the reaction of ZnO and TMTD. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 73, n. 7, p. 1247–1257, 1999.

NOR, N. A. M.; OTHMAN, N. Effect of filler loading on curing characteristic and tensile properties of palygorskite natural rubber nanocomposites. **Procedia Chemistry**, v. 19, p. 351–358, 2016.

OBOH, J. O.; OKAFOR, J. O.; KOVO, A. S. Thermal and water absorption characteristics of rubber composites reinforced with different plant biomass. **Journal of Science Technology and Education**, v. 7, n. 4, p. 172–179, 2019.

OLIVEIRA;, M. A. DE S.; CASSU;, S. N.; MELLO;, S. A. C. DE; DUTRA, J. C. N. Influência do método de vulcanização nas propriedades mecânicas e na densidade de ligações cruzadas da borracha natural. **Polimeros**, v. 26, p. 43–48, 2016.

OLIVEIRA, F. A.; ALVES, N.; GIACOMETTI, J. A.; et al. Study of the thermomechanical and electrical properties of conducting composites containing natural rubber and carbon black. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 106, p. 1001–1006, 2007.

OLIVEIRA, L. M. DE. **Caracterização do compósito de borracha natural reforçado com nanocristais de celulose**. 126 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

OO, H. N. Preparation and characterization of rubber composites using sawdust as filler. **International Journal of Trend in Scientific Research and Development**, v. Volume-3, n. Issue-4, p. 378–381, 2019.

OUDIANI, A. EL; CHAABOUNI, Y.; MSAHLI, S.; SAKLI, F. Crystal transition from cellulose I to cellulose II in NaOH treated Agave americana L. fibre. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 3, p. 1221–1229, 2011.

DE PAIVA, F. F. G.; DE MARIA, V. P. K.; TORRES, G. B.; et al. Sugarcane bagasse fiber as semi-reinforcement filler in natural rubber composite sandals. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 21, n. 2, p. 326–335, 2019.

PAULA, P. G. D. E. **Fibras vegetais e matriz termoplástica**. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campo dos Goytacazes, 2011.

PHETARPORN, V.; LOYKULNANT, S.; KONGKAEW, C.; SEUBSAI, A.; PRAPAINAINAR, P. Composite properties of graphene-based materials/natural rubber vulcanized using electron beam irradiation. **Materials Today Communications**, v. 19, n. October 2018, p. 413–424, 2019.

PICKERING, K. L.; EFENDY, M. G. A.; LE, T. M. A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 83, p. 98–112, 2016.

PINHEIRO, E. G. **Modelos numéricos aplicados à vulcanização de pneus**.

144 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

PORTER, N. J. M. E M. Temperature effects on the stability of intermediates and crosslinks in sulfur vulcanization. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 57, p. 63–85, 1983.

PRUDÊNCIO, L.; CAMILO, F. F.; FAEZ, R. Ionic liquids as plasticizers in nitrile rubber/polyaniline blends. **Química Nova**, v. 37, n. 4, p. 618–623, 2014.

PRUKKAEWKANJANA, K.; THANAWAN, S.; AMORNSAKCHAI, T. High performance hybrid reinforcement of nitrile rubber using short pineapple leaf fiber and carbon black. **Polymer Testing**, v. 45, p. 76–82, 2015.

RAHMAN, M. A.; PARVIN, F.; HASAN, M.; HOQUE, M. E. Introduction to manufacturing of natural fibre-reinforced polymer composites. **Manufacturing Polymer Reinforced of Natural Fibre Composites**. p.17–43, 2015.

RAO, P. S.; SARASWATHYAMMA, C. .; SETHURAJ, M. . Studies on the relationship between yield and meteorological parameters of para rubber tree (*Hevea brasiliensis*). **Agricultural and Forest Meteorology**, v. 90, n. 3, p. 235–245, 1998.

RAO, S.; DEVI, S. N. S.; JOHNS, A.; et al. Mechanical and thermal properties of carbon black reinforced natural rubber/polyvinyl alcohol fully-interpenetrating polymer networks. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 24, p. E21–E29, 2016.

REDDY, K. O.; REDDY, K. R. N.; ZHANG, JUN; ZHANG, JINMING; VARADA RAJULU, A. Effect of alkali treatment on the properties of century fiber. **Journal of Natural Fibers**, v. 10, n. 3, p. 282–296, 2013.

ROSLI, N. A.; ANUAR, F. H.; ABDULLAH, I.; AHMAD, I. Influence of alkali treatment on mechanical and morphological properties of single *Agave angustifolia* fibre. **Journal of Polymer Science and Technology**, v. 6, n. 1, p. 1–10, 2021.

RUIZ, M. R. **Caracterização do compósito obtido a partir de borracha natural com negro de fumo e resíduos de couro aplicado como pisos e revestimentos**. 188 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) - POSMAT, Unviersidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Presidnete

Prudente, 2014.

RUIZ, M. R.; CABREIRA, P. L. S.; BUDEMBERG, E. R.; et al. Chemical evaluation of composites natural rubber/carbon black/leather tannery projected to antistatic flooring. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 27, p. 1–10, 2016.

SAHEB, D. N.; JOG, J. P. Natural fiber polymer composites: A review. **Journal of Advances in Polymer Technology**, v. 18, n. 4, p. 351–363, 1999.

SANTOS, J. C. DO.; OLIVEIRA, L. Á. D.; GOMES VIEIRA, L. M.; et al. Eco-friendly sodium bicarbonate treatment and its effect on epoxy and polyester coir fibre composites. **Construction and Building Materials**, v. 211, p. 427–436, 2019.

SAWANGPET, K.; WALONG, A.; THONGNUANCHAN, B.; et al. Foaming and physical properties, flame retardancy, and combustibility of polyethylene octene foams modified by natural rubber and expandable graphite. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, p. 1–11, 2020.

SAWSEN, C.; FOUZIA, K.; MOHAMED, B.; MOUSSA, G. Effect of flax fibers treatments on the rheological and the mechanical behavior of a cement composite. **Construction and Building Materials**, v. 79, p. 229–235, 2015.

SAYILKAN, H.; ERDEMOĞLU, S.; ŞENER, Ş.; et al. Surface modification of pyrophyllite with amino silane coupling agent for the removal of 4-nitrophenol from aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 275, n. 2, p. 530–538, 2004.

SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN, A. E.; CONRAD, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-Ray diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, n. 10, p. 786–794, 1959.

SGRICCIA, N.; HAWLEY, M. C.; MISRA, M. Characterization of natural fiber surfaces and natural fiber composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, n. 10, p. 1632–1637, 2008.

SIANTURI, R. W., SURYA, I. Effects os lauryl alcohol addition on cure characteristics and tensile properties of silica-filled natural rubber composites. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1116, p. 1-5, 2018.

SILER, D. J.; CORNISH, K. A protein from *Ficus elastica* rubber particles is related to proteins from *Hevea brasiliensis* and *Parthenium argentatum*. **Phytochemistry**, v. 32, n. 5, p. 1097–1102, 1993.

SIVASELVI, K.; GOPAL, K. Study to enhance the mechanical properties of natural rubber by using the carbon black (N550). **Materials Today: Proceedings**, v. 26, p. 378–381, 2020.

SMALLWOOD, J. Reducing static electricity in carpets. **Advances in Carpet Manufacture**. Second Edi ed., p.269–290, 2018.

SBOARES, B. G., FERREIRA, A. J. B., CAMARGO, S. J. Condutividade elétrica de misturas de poliestireno/polibutadieno e poliestireno/copolímero em bloco de estireno-butadieno contendo negro de fumo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 8, n1, p. 61-98, 1998.

SU, J.; LI, C. H. Preparation and properties of ethylene propylene diene rubber/SiO₂/carbon nanotubes composites. **Advanced Materials Research**, v. 1142, p. 201–205, 2017.

SUGIMAN, S.; SETYAWAN, P. D.; ANSHARI, B. Effects of alkali treatment of bamboo fibre under various conditions on the tensile and flexural properties of bamboo fibre/polystyrene-modified unsaturated polyester composites. **Journal of Engineering Science and Technology**, v. 14, n. 1, p. 27–47, 2019.

SUNNY, T.; PICKERING, K. L.; LIM, S. H. Alkali treatment of hemp fibres for the production of aligned hemp fibre mats for composite reinforcement. **Cellulose**, v. 27, n. 5, p. 2569–2582, 2020.

SURYA, I., GINTING, M., AUTO, L. Effects of stearyl alcohol and cure characteristics and tensile properties of calcium carbonate-filled natural rubber composites. **Proceedings of the 4th International Symposium on Applied Chemistry**, 2018.

TANAKA, Y. Structural characterization of natural polyisoprenes: Solve the mystery of natural rubber based on structural study. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 74, n. 3, p. 355–375, 2001.

TANG, BEN ZHONG, A. S. A.-E.-A. Natural rubber materials. **RSC Polymer Chemistry Series**. v. 2, p.854, 2016.

THAKUR, V. K.; SINGHA, A. S.; KAUR, I.; NAGARAJARAO, R. P.; LIPING, Y. Silane functionalization of Saccharum cilliare fibers: Thermal, morphological, and physicochemical study. **International Journal of Polymer Analysis and Characterization**, v. 15, n. 7, p. 397–414, 2010.

TOKOBARO, P. E. A. **Densevolvimento de compósitos híbridos de epóxi/nanotubos de carbono/cargas minerais e avaliação das propriedades elétricas e termomecânicas: Efeito da viscosidade e do solvente**. 185 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2018.

TORRES, G. B. **Compósitos de termoplásticos com borracha natural reforçada com cinzas de bagaço de cana**. 185 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) - POSMAT, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Presidente Prudente, 2017.

TRAKULDEE, J.; BOONKERD, K. Effect of filler water absorption on water swelling properties of natural rubber. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 223, n. 1, 2017.

TRANCHIDA, D.; PICCAROLO, S.; LOOS, J.; ALEXEEV, A. Mechanical characterization of polymers on a nanometer scale through nanoindentation. A study on pile-up and viscoelasticity. **Macromolecules**, v. 40, n. 4, p. 1259–1267, 2007.

VARGHESE, S.; KURIAKOSE, B.; THOMAS, S. Stress relaxation in short sisal-fiber-reinforced natural rubber composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 53, n. 8, p. 1051–1060, 1994.

VEIGA, V. D. **Influência da combinação sílica/negro de fumo e das etapas de processamento no desempenho de bandas de rodagem de pneu de carga**. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2015.

VIEIRA-JUNIOR, W. F.; VIEIRA, I.; AMBROSANO, G. M. B.; AGUIAR, F. H. B.; LIMA, D. A. N. L. Correlation between alteration of enamel roughness and tooth color. **Journal of Clinical and Experimental Dentistry**, v. 10, n. 8, p. e815–e820, 2018.

VIJAY, R.; LENIN SINGARAVELU, D.; VINOD, A.; et al. Characterization of raw and alkali treated new natural cellulosic fibers from *Tridax procumbens*.

International Journal of Biological Macromolecules, v. 125, p. 99–108, 2019.

WAMBUA, P.; IVENS, J.; VERPOEST, I. Natural fibres: Can they replace glass in fibre reinforced plastics. **Composites Science and Technology**, v. 63, n. 9, p. 1259–1264, 2003.

WANG, J.; CHEN, D. Mechanical properties of natural rubber nanocomposites filled with thermally treated attapulgite. **Journal of Nanomaterials**, v. 2013, 2013.

WENZEL, R. N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 28, n. 8, p. 988–994, 1936.

WINDYANDARI, A.; KURDI, O.; SULARDJAKA; TAUVIQIRRAHMAN, M. Scanning electron microscopy observation of coir fibre with alkali and drying method treatment. **International Conference on Chemical and Material Engineering**, , n. 1053, p. 1–9, 2021.

WISITTANAWAT, U.; THANAWAN, S.; AMORNSAKCHAI, T. Remarkable improvement of failure strain of preferentially aligned short pineapple leaf fiber reinforced nitrile rubber composites with silica hybridization. **Polymer Testing**, v. 38, p. 91–99, 2014.

XU, T.; JIA, Z.; WANG, S.; et al. Self-crosslinkable epoxidized natural rubber–silica hybrids. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 14, p. 1–10, 2017.

YANG, Y.; BOOM, R.; IRION, B.; et al. Recycling of composite materials. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 51, p. 53–68, 2012.

YEHIA, S.; QADDOUMI, N.; HASSAN, M.; SWAKED, B. Evaluation of conductive concrete for anti-static flooring applications. **Industrial and Commercial Applications of Smart Structures Technologies 2015**, v. 9433, n. April 2015, p. 943310, 2015.

YOO, J. E.; CROSS, J. L.; BUCHOLZ, T. L.; et al. Improving the electrical conductivity of polymer acid-doped polyaniline by controlling the template molecular weight. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, n. 13, p. 1268–1275, 2007.

YU, P.; HE, H.; JIA, Y.; et al. A comprehensive study on lignin as a green alternative of silica in natural rubber composites. **Polymer Testing**, v. 54, p. 176–185, 2016.

ZAIMOVA, D.; BAYRAKTAR, E.; KATUNDI, D.; DISHOVSKY, N. Elastomeric matrix composites : effect of processing conditions on the physical , mechanical and viscoelastic properties. **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**, v. 50, n. 2, p. 81–91, 2012.

ZHANG, Y.; HEO, Y. J.; SON, Y. R.; et al. Recent advanced thermal interfacial materials: A review of conducting mechanisms and parameters of carbon materials. **Carbon**, v. 142, p. 445–460, 2019.

ZHU, J.; XIONG, J.; HU, X.; WANG, B. Mechanical properties and wettability of bagasse-reinforced composite. **Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition**, v. 34, n. 2, p. 312–316, 2019.