



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E
TERRITÓRIO (ILATIT)**

ENGENHARIA DE MATERIAIS

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DA CANA-DE-AÇÚCAR
QUIMICAMENTE MODIFICADA NAS PROPRIEDADES QUÍMICAS, TÉRMICAS,
MORFOLÓGICAS E DINÂMICO-MECÂNICAS NA BORRACHA NATURAL (NR)**

BRUNO LUAN PECORARI BRITZ

Foz do Iguaçu
2022



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E TERRITÓRIO
(ILATIT)**

ENGENHARIA DE MATERIAIS

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DA CANA-DE-AÇÚCAR
QUIMICAMENTE MODIFICADA NAS PROPRIEDADES QUÍMICAS, TÉRMICAS,
MORFOLÓGICAS E DINÂMICO-MECÂNICAS NA BORRACHA NATURAL (NR)**

BRUNO LUAN PECORARI BRITZ

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de *Tecnologia, Infraestrutura e Território* da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof.Dr. Heitor Ornaghi Jr.

Foz do Iguaçu
2022

BRUNO LUAN PECORARI BRITZ

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DA CANA-DE-AÇÚCAR
QUIMICAMENTE MODIFICADA NAS PROPRIEDADES QUÍMICAS, TÉRMICAS,
MORFOLÓGICAS E DINÂMICO-MECÂNICAS NA BORRACHA NATURAL (NR)**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de *Tecnologia, Infraestrutura e Território* da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Heitor Ornaghi Jr.
UNILA

Prof. Dr. Gislaine Bezerra Pinto Ferreira
UNILA

Prof. Dr. Jose Ferreira da Silva Junior UNILA

Foz do Iguaçu, _____ de _____ de 2022.

TERMO DE SUBMISSÃO DE TRABALHOS ACADÊMICOS

Nome completo do autor(a): Bruno Luan Pecorari Britez

Curso: Engenharia de materiais

		Tipo de Documento
(X) graduação	(.....) artigo	
(.....) especialização	(X) trabalho de conclusão de curso	
(.....) mestrado	(.....) monografia	
(.....) doutorado	(.....) dissertação	
	(.....) tese	
	(.....) CD/DVD – obras audiovisuais	
	(.....) _____	

Título do trabalho acadêmico: AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DA CANA-DE-AÇÚCAR QUIMICAMENTE MODIFICADA NAS PROPRIEDADES QUÍMICAS, TÉRMICAS, MORFOLÓGICAS E DINÂMICO-MECÂNICAS NA BORRACHA NATURAL (NR)

Nome do orientador(a): Heitor Ornaghi Jr.

Data da Defesa: ____ / ____ / ____

Licença não-exclusiva de Distribuição

O referido autor(a):

a) Declara que o documento entregue é seu trabalho original, e que o detém o direito de conceder os direitos contidos nesta licença. Declara também que a entrega do documento não infringe, tanto quanto lhe é possível saber, os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade.

b) Se o documento entregue contém material do qual não detém os direitos de autor, declara que obteve autorização do detentor dos direitos de autor para conceder à UNILA – Universidade Federal da Integração Latino-Americana os direitos requeridos por esta licença, e que esse material cujos direitos são de terceiros está claramente identificado e reconhecido no texto ou conteúdo do documento entregue.

Se o documento entregue é baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não a Universidade Federal da Integração Latino-Americana, declara que cumpriu quaisquer obrigações exigidas pelo respectivo contrato ou acordo.

Na qualidade de titular dos direitos do conteúdo supracitado, o autor autoriza a Biblioteca Latino-Americana – BIUNILA a disponibilizar a obra, gratuitamente e de acordo com a licença pública *Creative Commons Licença 3.0 Unported*.

Foz do Iguaçu, ____ de _____ de 2022.

Assinatura do Responsável

Dedico este trabalho a minha mãe
Elisangela e minha vó Leonice quem me
deram todo suporte e apoio nesta
caminhada.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todos que participaram desta caminhada junto comigo desde meus familiares à amigos que a faculdade me trouxe, agradecer aos professores de todas a UNILA que forneceram uma boa base de conhecimentos de suas áreas especificais e a Dr. Aline Zanchet e o Prof. Dr. Heitor Ornaghi Jr. que me auxiliariam do começo ao fim deste trabalho incrível.

LISTA DE ABREVIações E SIGLAS

DCM Derivado da cana modificado

NR Borracha Natural

phr Partes por cem de borracha

T_g Temperatura de transição vítrea

TGA Análise termogravimétrica

MEV Microscopia eletrônica de varredura

DMTA Análise termodinâmico-mecânica

NR *Natural Rubber*

BRITEZ, Bruno Luan Pecorari. **AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DA CANA-DE-AÇÚCAR QUIMICAMENTE MODIFICADA NAS PROPRIEDADES QUÍMICAS, MORFOLÓGICAS E DINÂMICO-MECÂNICAS NA BORRACHA NATURAL (NR)**. 2022. 41 páginas. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de materiais) – Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, 2022.

RESUMO

A incorporação de produtos naturais em substituição total/parcial a produtos sintéticos vem se tornando uma alternativa tanto do ponto de vista ambiental como econômico. Portanto este trabalho tem como objetivo realizar a avaliação da influência da incorporação de resíduo de cana-de-açúcar modificada (DCM) nas proporções de 1, 3, 5, 7 e 10 partes por cem de borracha (phr) como substituto ao óleo naftênico na borracha natural nas propriedades químicas, físicas, morfológicas e dinâmico-mecânicas. A cana-de-açúcar modificada através do processo de silanização teve como finalidade de melhorar a incorporação do material à borracha, assim como a dispersão e as propriedades finais. A incorporação da cana-de-açúcar promoveu um aumento da densidade de ligações cruzadas do composto 3 e 7 phr enquanto os demais permaneceram menores e próximos à amostra padrão, verificado pelo ensaio de reometria. O platô da degradação térmica por termogravimetria é principalmente influenciado pela menor estabilidade térmica da cana-de-açúcar do que o grau de reticulação. Na análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) se observa uma boa homogeneidade para todas as concentrações de DCM com uma porosidade superficial estimada similar para as amostras controle NR e 10 phr enquanto maiores valores (e similares) para as demais amostras (1, 3, 5 e 7 phr). Essa porosidade não tem influência nas propriedades dinâmico-mecânicas e demonstra que o resultado é mais diretamente dependente da quantidade de cana-de-açúcar e da densidade de reticulação. No domínio vítreo, a maior influência é da cana-de-açúcar enquanto que no domínio elastomérico a maior influência é da reticulação química. Em suma, a substituição do óleo naftaléico pela cana-de-açúcar se mostra uma excelente alternativa nas propriedades analisadas.

Palavras-chave: Borracha Natural. Resíduo da cana-de-açúcar. Análise dinâmico-mecânica. Morfologia. Propriedades químicas.

BRITEZ, Bruno Luan Pecorari. **EVALUATION OF THE INFLUENCE OF THE INCORPORATION OF CHEMICALLY MODIFIED SUGARCANE ON THE CHEMICAL, MORPHOLOGICAL AND DYNAMIC-MECHANICAL PROPERTIES ON NATURAL RUBBER (NR)**. 2022. 41 páginas. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de materiais) – Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, 2022.

ABSTRACT

The incorporation of natural products in total/partial replacement of synthetic products has become an alternative both from an environmental and economic point of view. Therefore, this work aims to evaluate the influence of the incorporation of modified sugarcane residue (DCM) in the proportions of 1, 3, 5, 7 and 10 phr as a substitute for naphthenic oil in natural rubber on the chemical properties, physical, morphological and dynamic-mechanical. The modified sugarcane through the silanization process aimed to improve the incorporation of the material into the rubber, as well as the dispersion and final properties. The incorporation of sugarcane promoted an increase in the cross-linking density of compounds 3 and 7 phr while the others remained smaller and close to the standard sample, verified by the rheometry test. The plateau of thermal degradation by thermogravimetry is mainly influenced by the lower thermal stability of sugarcane than the degree of crosslinking. In the scanning electron microscopy (SEM) analysis, a good homogeneity was observed for all DCM concentrations with an estimated surface porosity similar for the control samples NR and 10 phr, while higher values (and similar) for the other samples (1, 3, 5 and 7 phr). This porosity has no influence on the dynamic-mechanical properties and demonstrates that the result is more directly dependent on the amount of sugarcane and the crosslinking density. In the vitreous domain, the greatest influence is from sugarcane while in the elastomeric domain the greatest influence is from chemical crosslinking. In short, the replacement of naphthaleic oil by sugarcane is an excellent alternative in the properties analyzed.

Key words: Natural Rubber. Sugar cane residue. Dynamic mechanical analysis. Morphology. Chemical properties.

BRITEZ, Bruno Luan Pecorari. **EVALUACIÓN SOBRE LA INFLUENCIA DE LA INCORPORACIÓN DE CAÑA DE AZÚCAR MODIFICADA QUÍMICAMENTE EN LAS PROPIEDADES QUÍMICAS, MORFOLÓGICAS Y DINAMICO-MECÁNICAS DEL CAUCHO NATURAL (NR)**. 2022. 41 páginas. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em engenharia de materiais) – Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, 2022.

RESUMEN

La incorporación de productos naturales en sustitución total/parcial de productos sintéticos se ha convertido en una alternativa tanto desde el punto de vista medioambiental como económico. Este trabajo tiene como objetivo evaluar la influencia de la incorporación de orujo de caña de azúcar modificado (DCM) en las proporciones de 1, 3, 5, 7 y 10 phr como sustituto del aceite nafténico en caucho natural sobre las propiedades químicas, morfológicas y dinámico-mecánico. La caña de azúcar modificada mediante el proceso de silanización tuvo como objetivo mejorar la incorporación del material al caucho, así como la dispersión y propiedades finales. La incorporación de caña de azúcar promovió un aumento en la densidad de entrecruzamiento de los compuestos 3 y 7 phr mientras que los demás permanecieron más pequeños y cercanos a la muestra estándar, verificada por la prueba de reometría. La degradación térmica por termogravimetría está influenciada principalmente por la menor estabilidad térmica de la caña de azúcar que el grado de entrecruzamiento. En análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM), se observó una buena homogeneidad para todas las concentraciones de DCM con una porosidad superficial estimada similar para las muestras de control NR y 10 phr, mientras que valores más altos (y similares) para las otras muestras. Esta porosidad no influye en las propiedades dinámico-mecánicas siendo el resultado más directamente dependiente de la cantidad de caña de azúcar y de la densidad de reticulación. En el dominio vítreo, la mayor influencia proviene de la caña de azúcar, mientras que en el dominio elastomérico, la mayor influencia proviene del entrecruzamiento químico. La sustitución del aceite naftálico por el de caña de azúcar es una excelente alternativa en las propiedades analizadas.

Palabras clave: Caucho natural. Derivado de la caña de azúcar. Dinámico-mecánico. Morfología. Propiedades químicas.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	13
2.	DESENVOLVIMENTO.....	15
2.1	ELASTÔMEROS POLIMÉRICOS	15
2.1.1	Compostos elastoméricos	16
2.1.2	Ativadores	16
2.1.3	Enxofre	17
2.1.4	Óleos.....	17
2.2	MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS	18
2.2.1	Cana-de-açúcar	19
2.3	MODIFICAÇÃO QUÍMICA	20
2.3.1.	Modificação de cana-de-açúcar e incorporação em borrachas	21
2.4.	METODOLOGIA APLICADA PARA OBTENÇÃO DA BORRACHA COM DERIVADO DE CANA-DE-AÇUCAR.....	21
2.4.1.	Preparação das amostras.....	24
2.4.1.1.	<i>Reometria/vulcanização</i>	24
2.5.	CARACTERIZAÇÃO.....	25
2.5.1.	Densidade de ligação cruzada	25
2.5.2.	Análise Termogravimétrica (TGA)	25
2.5.3.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	25
2.5.4.	Estimativa da porosidade superficial	26
2.5.5.	Análise Termodinâmico-mecânica (DMTA).....	26
2.5.6	Coeficiente de Reforço (C).....	26
2.5.	ABORDAGEM DA DISCUSSÃO SOBRE PARTE DOS RESULTADOS VISANDO COMPREENDER A RELAÇÃO ESTRUTURA VS PROPRIEDADE DOS MATERIAIS	27
2.6.1.	Densidade de ligação cruzada	27
2.6.2.	Análise termogravimétrica (TGA).....	28
2.6.3.	Microscopia eletrônica de Varredura (MEV).....	29
2.6.4.	Análise Termodinâmico-mecânica (DMTA).....	30
2.7.	METODOLOGIA.....	32
2.8.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	32
2.8.1.	Densidade de ligação cruzada	32
2.8.2.	Análise termogravimétrica (TGA).....	34
2.8.3.	Microscopia eletrônica de Varredura (MEV).....	35
2.8.4.	Análise Termodinâmico-mecânica (DMTA).....	38
2.9.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	41

REFERÊNCIAS..... 42

1. INTRODUÇÃO

Devido aos crescentes problemas ambientais agravados principalmente nos últimos anos assim como imposições feitas por governos com sérias medidas punitivas, se torna crucial buscar alternativas sustentáveis visando minimizar esses efeitos. O aquecimento global, por exemplo, é acentuado pelo enorme aumento de gases do efeito estufa. O descarte inadequado de resíduos e a geração e/ou aumento de resíduos também podem contribuir para o aquecimento global. Assim, um aumento de estudos sobre materiais que sejam menos prejudiciais ao meio ambiente (ecologicamente amigáveis), sejam sustentáveis e oriundos de fontes renováveis é uma alternativa viável para substituir materiais derivados de petróleo, como no caso dos polímeros sintéticos (ZANCHET, 2018).

Especificamente, os elastômeros (conhecidos popularmente como borrachas) estão entre os polímeros que mais causam problemas ambientais devido a sua difícil degradabilidade e acúmulo de água devido ao descarte inadequado de pneus (o que pode aumentar os casos de dengue, por exemplo). Além disso, a quantidade de componentes inorgânicos presentes na composição como o óleo naftênico e o óxido de zinco dos elastômeros dificulta o processo de reciclagem do material. Nesse contexto, a substituição de materiais tradicionalmente utilizados por substituintes provenientes de fontes renováveis ajuda a reduzir o impacto ambiental do material final. No entanto, as propriedades finais requisitadas não devem sofrer variações bruscas, senão inutilizaria a sua escolha. No caso das borrachas naturais, a substituição dos componentes acima citados por óleo de soja e cana-de-açúcar se mostrou de extrema valia (ZANCHET, 2018) visando à redução dos impactos ambientais e manutenção de propriedades mecânicas/térmicas do material. No entanto, o estudo desse tipo de material está em estágios de desenvolvimento recentes.

Baseado na substituição do óleo naftênico pelo óleo de soja e do óxido de zinco pela cana-de-açúcar, o presente estudo tem como objetivo complementar dados existentes na literatura com uma análise mais aprofundada relacionada às propriedades químicas, térmicas, morfológica e dinâmica mecânica. Será utilizada como base de dados a Tese de Aline Zanchet, no qual caracterizações prévias foram feitas e discutidas. Utilizaremos uma nova abordagem da discussão sobre parte dos resultados visando compreender a

relação estrutura vs propriedade dos materiais.

2. DESENVOLVIMENTO

2.1 ELASTÔMEROS POLIMÉRICOS

Os polímeros podem ser classificados de acordo com seu comportamento mecânico. Dentre eles podemos citar os elastômeros, o que podem ser naturais ou sintéticos. A borracha natural é o único elastômero extraído de fonte perene, a seringueira: *hevea brasiliensis*. Todas as demais são borrachas sintéticas, obtidas a partir, em sua maioria, de derivados do petróleo (GRISON,2010). São polímeros que na temperatura ambiente podem deformar no mínimo duas vezes o seu comprimento inicial, retornando ao comprimento original rapidamente depois de retirado o esforço. Para apresentar estas características, os elastômeros normalmente possuem cadeias flexíveis conectadas umas às outras, com uma baixa densidade de ligação cruzada (CANEVAROLO, 2020). Borracha vulcanizada é o termo utilizado para qualquer elastômero ou mistura de elastômeros após a formação de ligações cruzadas (vulcanização). Uma das principais aplicações da borracha vulcanizada é o pneu. (CANEVAROLO,2002).

Nos últimos anos, a preocupação com o meio ambiente tem aumentado à pesquisa na transformação de fontes renováveis em polímeros. Polímeros obtidos a partir de matéria prima de fonte renovável, ao invés de fontes fósseis, são conhecidos como polímeros verdes. Pode-se citar como exemplo o polietileno verde e o policloreto de vinila verde, os quais permanecem com as mesmas características dos obtidos de fontes fósseis. Ambos são produzidos no Brasil e são derivados do processo de produção da cana-de-açúcar (FARIAS, 2016). Existem também os poliuretanos preparados a partir de óleo de mamona, que têm sido utilizados como opção na fabricação de próteses (biomaterial).

Nos elastômeros são utilizados agentes como acelerados na vulcanização para a obtenção do produto final. Então, a busca por alguns materiais de fontes renováveis na substituição destes agentes de vulcanização vem sendo realizado junto com a substituição por óleos de origem vegetal. Podemos citar alguns exemplos como a substituição dos ativadores (compostos inorgânicos) por orgânicos como aminas, sais de aminas com ácidos fracos, ácidos graxos, entre outros (BEZERRA, 2013). O mesmo é feito com o ativador de vulcanização

utilizado na borracha natural o óxido de zinco quando substituído pelo derivado de cana-de-açúcar e do óleo naftênicos pelo óleo de soja (ZANCHET, 2016).

2.1.1 Compostos elastoméricos

A formulação de um composto elastomérico utiliza-se de vários ingredientes cujo número pode ser superior a dez. A seleção e combinação de um ou mais elastômero e aditivos afeta diretamente as propriedades físicas, químicas, e dinâmicas do produto ou artefato final. Os objetivos principais de uma formulação são assegurar ao produto final as propriedades necessárias para que se satisfaçam as exigências de uso; alcançar as características essenciais para a eficiente utilização dos equipamentos disponíveis; obter processabilidade e propriedades desejáveis com o menor custo possível. A composição de um composto de borracha ou elastômero é dada em phr (parts for hundred of rubber), que significa partes do insumo por cem partes do elastômero (OLIVEIRA, 2012).

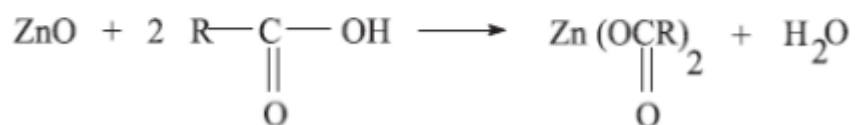
2.1.2 Ativadores

Os ativadores são utilizados no processo de vulcanização com intuito de aumentar a ação dos aceleradores de processo. Os ativadores formam complexos químicos com os aceleradores e, então, auxiliam na obtenção de maiores taxas de vulcanização e aumento das propriedades finais do vulcanizado (BEZZERA, 2013). Geralmente, os ativadores são compostos inorgânicos (óxido de zinco, óxido de magnésio, entre outros) que atuam em conjunto com compostos orgânicos (aminas, sais de aminas com ácidos fracos, ácidos graxos, entre outros) (BEZZERA, 2013).

Usualmente são utilizados um óxido metálico (óxido de zinco, ZnO) e um ácido graxo (normalmente ácido esteárico) (RODRIGUES, 2010). O ácido esteárico e o ZnO ao serem aquecidos reagem entre si formando o estearato de zinco, podemos observar esta reação na Figura 1. Assim, durante a vulcanização, pode ocorrer a formação de complexos com os aceleradores orgânicos e, desta forma, promover uma satisfatória rede de ligações cruzadas polissulfídicas na cadeia do elastômero, nas condições de temperatura, pressão e tempo deste processo. Então, é esperado que o estearato de zinco tenha um

efeito importante sobre a vulcanização da borracha (GUJEL, 2012).

Figura 1: Reação entre ZnO e ácido esteárico formando estearato de zinco



Fonte: (COSTA, 2003).

A função dos ácidos graxos é solubilizar o óxido de zinco, ocorrendo um efeito secundário que é o aumento na quantidade produzida de sulfeto de zinco. Os surfactantes formados também solubilizam aceleradores insolúveis e, catalisam a reação (RODRIGUES, 2010).

2.1.3 Enxofre

A vulcanização é o processo através do qual a borracha reage com enxofre para produzir uma rede de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas. Além dos diferentes tipos de ligações cruzadas com enxofre, os vulcanizados contêm uma grande proporção de modificações na cadeia principal tais como: ciclizações sulfídicas, insaturações conjugadas, e isomerização cis/trans da dupla ligação (COSTA, 2003). Atualmente, as indústrias de borracha normalmente utilizam processos de vulcanização empregando sistemas de vulcanização à base de enxofre (OLIVEIRA, 2002).

2.1.4 Óleos

Para melhorar a flexibilidade e a processabilidade são utilizados auxiliares de processamento. A utilização dos óleos nos elastômeros visa a redução da viscosidade e da elasticidade do material não vulcanizado, melhorando assim sua capacidade de mistura com outros aditivos e seu escoamento e fluxo durante a moldagem. Dentre os auxiliares de processo mais utilizados estão os óleos minerais, classificados em parafínicos, naftênicos e aromáticos. É denominado óleo parafínico quando existe predominância de hidrocarbonetos parafínicos. Este tipo de óleo constitui lubrificantes de alto índice de viscosidade, elevada estabilidade química e alto ponto de fluidez. Nos óleos naftênicos existe a predominância de hidrocarbonetos naftênicos, produzindo os óleos lubrificantes

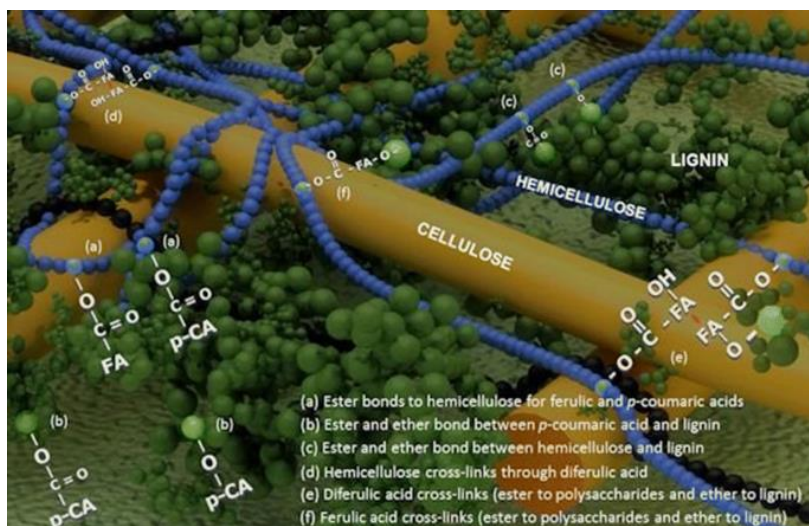
de baixo resíduo de carbono. E os aromáticos quando existe predominância de hidrocarbonetos aromáticos (ZANCHET, 2016). O óleo naftênico possui boa compatibilidade com a maioria dos elastômeros, em comparação com os parafínicos, razão pela qual é possível acrescentar teores mais elevados às composições de borracha (ZANCHET, 2016).

2.2 MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

Os materiais lignocelulósicos são os materiais orgânicos mais abundantes da biosfera, representando aproximadamente 60% da biomassa vegetal. Podem ser divididos em seis grupos principais: resíduos de colheitas (bagaço de cana, palha de milho etc.), madeira de lei (álamo alpino e álamo), madeira de conífera (pinheiro e abeto), resíduos celulósicos (lodo de papel e papel reciclado, jornais etc.), biomassas herbáceas (feno de alfafa, caniço-malhado etc.) e resíduos sólidos municipais (RODRIGUES, 2017).

O material lignocelulósico é composto principalmente por celulose, hemicelulose e lignina numa estrutura cristalina estável que deve ser rompida mediante pré-tratamentos para disponibilizar a fração sacarídica (celulose e hemicelulose) na forma de açúcares fermentescíveis, como podemos observar na Figura 2 que mostra a estrutura do material lignocelulósico. O principal componente dos materiais lignocelulósicos é a celulose, polissacarídeo formado por moléculas de glicose unidas através de ligações β -1,4-glicosídicas. Cadeias de celulose são estabilizadas e ligadas entre si por ligações de hidrogênio intra- e intermoleculares, formando as fibrilas elementares, que contêm cerca de 36 cadeias justapostas e apresentam 3 nm a 4 nm de largura. Essas fibrilas são unidas umas às outras através da hemicelulose, o segundo mais abundante componente da lignocelulose, que é um polissacarídeo amorfo, composto por vários açúcares de cinco e seis carbonos, como arabinose, galactose, glicose, manose e xilose, além de desoxiaçúcares e ácidos urônicos. Essas estruturas são cobertas pela lignina, um polímero aromático formado por três estruturas básicas fenólicas, o álcool p-cumarílico, álcool coniferílico e o álcool sinapílico e seus derivados (RODRIGUES, 2017).

Figura 2: Estrutura de material lignocelulósicos



Fonte: (Santiago, 2013).

Os resíduos de materiais lignocelulósicos podem ser usados como matéria-prima para a produção de alimentos, combustíveis, insumos químicos, enzimas e bens de consumo diversos. Enzimas lignocelulósicas têm importantes aplicações em vários setores, incluindo a fabricação de produtos químicos, combustível, cerveja e vinho, alimentação animal, indústria têxtil e de lavanderia, papel e celulose e agricultura (RODRIGUES, 2017).

2.2.1 Cana-de-açúcar

O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo. Com a cana-de-açúcar há a produção de açúcar, álcoois combustíveis e industriais, aguardente, cera, além de ser consumida *in natura*. O bagaço da cana-de-açúcar é fonte para a produção de energia e papel. A ponta da cana pode também ser utilizada como alimentação animal e para extração de palmito para alimentação humana (ALBUQUERQUE, 2005). A celulose é o mais abundante e renovável biopolímero, e é uma das matérias-primas mais promissoras disponíveis em termos de custo para a preparação de vários materiais funcionais. (GURGEL, 2007). O bagaço de cana-de-açúcar pode ser utilizado como um produto de partida para a obtenção de polpas celulósicas. A polpação pode ser realizada com a fração fibra e/ou medula. (MACHADO, 2000).

A celulose apresenta nas células do bagaço de cana-de-açúcar se encontra unida a outras substâncias tais como a lignina e as polioses. Para a separação e ou extração dessas células é necessário o uso de energia térmica, química e ou mecânica. O processo mecânico, é resultante de intensas forças cisalhantes, sem isolar a lignina e as polioses, assim apresenta o maior rendimento

(MACHADO, 2000). A lignina é a responsável em grande parte, pelas dificuldades apresentadas na obtenção de celulose, já que ela confere rigidez à parede da célula, agindo como um agente de ligação entre as células. Os processos de polpação não são suficientes para extrair toda a lignina presente da matéria-prima (GURGEL, 2007).

A presença do derivado da cana-de-açúcar em matrizes apolares, em função da sua superfície altamente polar, pode conduzir a alguns problemas relativos à baixa compatibilidade interfacial, baixa resistência/barreira à água e a ocorrência de agregados de partículas pela formação de ligações de hidrogênio. As ligações de hidrogênio são também responsáveis pela formação de uma estrutura fibrosa com cristalinidade elevada contida em materiais de origem celulósica. Algumas técnicas químicas ou físicas podem ser empregadas para melhorar a dispersão de partículas desses materiais em matrizes hidrofóbicas, entre as quais se encontram modificação química da superfície de materiais celulósicos (ZANCHET, 2016).

2.3 MODIFICAÇÃO QUÍMICA

A modificação química pode ser realizada através de diferentes métodos para obter ou realizar otimização de algum material. Por exemplo, a modificação química de fibras de bagaço de cana-de-açúcar melhorou as propriedades de impacto do compósito e mostrou o aumento da estabilidade térmica das fibras do bagaço tratados em relação aos compósitos com fibras não tratadas (REICHERT, 2018). Assim as modificações mais indicadas dependerão da aplicação pretendida (LIMBERGER, 2008).

Entre os métodos químicos comumente usados para modificação da superfície da fibra estão: alcalinização, acetilação, benzoilação, tratamento com silano, entre outros. O tratamento alcalino, comumente chamado de mercerização, é o método mais popular utilizado em tratamentos superficiais de fibras naturais. Neste tratamento químico, deve-se levar em consideração uma variedade de parâmetros como o tipo e concentração da solução alcalina, temperatura operacional e tempo de tratamento. Todos esses parâmetros interferem nas propriedades da fibra tratada (TEIXEIRA, 2019).

Diferentes tratamentos resultam em remoção de diferentes componentes, bem como mudanças na rugosidade superficial da fibra. A modificação química

com o agente silano é outro tratamento que apresenta uma reação completamente diferente quando entra em contato com uma fibra natural. Diferentemente dos reagentes alcalinos que agem com um reagente dissolvente, o silano é utilizado como um agente de acoplamento permitindo que as fibras venham a aderir a uma matriz polimérica. O silano atua reduzindo os grupos hidroxilas (OH) presentes nas fibras naturais, pois, na presença de umidade, o grupo alcóxi presente no silano, é hidrolisável levando a formação dos silanóis. Os grupos silanóis reagem quando entram em contato com o grupo hidroxila da fibra, formando ligações covalentes estáveis à parede celular que são absorvidas quimicamente pela superfície da fibra, dessa forma, as cadeias de hidrocarbonetos fornecidas pela aplicação de silano restringem o inchamento da fibra criando uma rede reticulada devido às ligações covalentes entre fibra/matriz (TEIXEIRA, 2019).

2.3.1. Modificação de cana-de-açúcar e incorporação em borrachas

Como visto no tópico 2.2.1. algumas técnicas de modificação química são necessárias para facilitar a dispersão de partículas desses materiais em matrizes hidrofóbicas. A modificação da superfície dos nanocristais de celulose tem com a finalidade de se obter uma melhor adesão superficial com diversas matrizes, dos quais se destacam o uso de surfactantes aplicações de descargas elétricas, acetilação da superfície dos nanocristais de celulose, grafitação com macromoléculas e também por reações com silanos, a qual será aplicada nesse trabalho (ZANCHET, 2016).

A maioria dos polímeros apresenta caráter hidrofóbico e a incorporação desses materiais celulósicos nessas matrizes pode ocorrer somente com uma redução significativa na área interfacial. Então se viu necessário a modificação química da superfície do derivado da cana-de-açúcar por meio de silanização, para que seja melhorada a dispersão e conseqüentemente as propriedades finais dos compostos (ZANCHET, 2016).

2.4. METODOLOGIA APLICADA PARA OBTENÇÃO DA BORRACHA COM DERIVADO DE CANA-DE-AÇUCAR

Este trabalho foi baseado na análise experimental da tese da Dr. Aline Zanchet “Obtenção e caracterização de artefatos elastoméricos contendo aditivos provenientes de fontes renováveis”. Resumidamente, seu trabalho foi

dividido em três partes: i) substituição do uso do óleo naftênico pelo óleo de soja, ii) uso de derivados de cana-de-açúcar como ativador de vulcanização, e iii) modificação química do derivado de cana-de-açúcar para utilização como ativador de vulcanização. Mais detalhes das três etapas são dados a seguir.

Nos últimos anos há uma busca por redução de óleos com alto teor de compostos policíclicos aromáticos (PCA), com a finalidade de evitar a contaminação do meio ambiente. Por isso, a primeira etapa visou substituir o óleo naftênico pelo óleo de soja, estes óleos são utilizados como auxiliares de processamento, ou seja, melhoram sua processabilidade em polímeros e melhoram também sua flexibilidade. Nos elastômeros, visa reduzir a viscosidade e a elasticidade do material não vulcanizado. A intenção foi realizar estudos sobre a influência da adição do óleo de soja nas propriedades dinâmico-mecânicas e na morfologia.

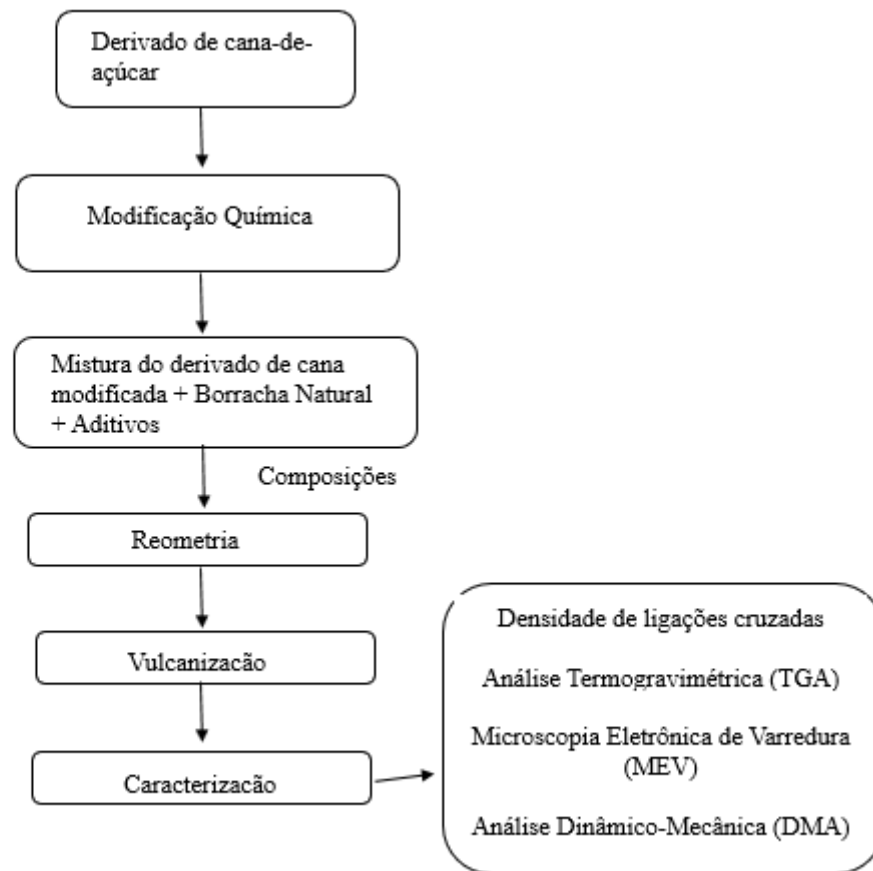
Na tentativa de viabilizar processo e o tornar sustentável, foi utilizado resíduos oriundos da cana-de-açúcar como substituintes do óxido de zinco e do ácido esteárico na formulação elastomérica. Esses resíduos podem conter 25% de zinco na forma de carboxilato de zinco, tornando possível reduzir em 45% o uso de óxido de zinco e ácido esteárico na formulação, assim contribuindo para diminuição do impacto ambiental. Portanto, a segunda parte visou à inclusão da cana-de-açúcar como ativador de vulcanização em substituição aos ativadores tradicionais é importante salientar que os ativadores no processo de vulcanização são utilizados para a cura do enxofre.

Na terceira parte foi efetuada uma modificação química da cana-de-açúcar para fazer a incorporação na matriz da borracha natural como ativador de vulcanização e reforço. Houve a necessidade da modificação superficial do derivado de cana, pois a celulose presente no derivado tem caráter hidrofílico, o que limita a sua aplicação a polímeros apolares. Portanto, a melhor maneira da modificação foi o uso das hidroxilas presentes na superfície do material celulósicos, a modificação pode ser feita de duas formas, (1) adsorção do agente modificador na superfície (2) reação com moléculas para inserí-las covalentemente a superfície. Baseado no trabalho de Trovatti, através da oxidação da borracha natural com permanganato de potássio, através do MEV que constatou a compatibilidade da borracha e do amido de milho devido aos grupos OH presente no amido e na cana, o mesmo conceito seria aplicado à

cana.

O fluxograma descreve os ensaios realizados pela Dr. Aline Zanchet, bem como as condições que veremos na próxima seção.

Figura 3: Fluxograma do processo experimental



Fonte: (ZANCHET, 2016).

2.4.1. Preparação das amostras

2.4.1.1. Reometria/vulcanização

Na preparação das amostras foi utilizado o reômetro de torque responsável por fazer a mistura da amostra, tornando sua utilização no estudo do comportamento reológico importante na previsão da processabilidade de misturas de borracha. O reômetro de torque foi tipo Haake, este possui uma cabeça de mistura, todas as misturas foram feitas em uma câmara de mistura com rotores. Nas seguintes condições de mistura: velocidade 60 rpm, tempo de mistura 10 minutos e temperatura de 100°C.

O equipamento fornece um gráfico de torque versus tempo, a partir do qual se pode calcular a energia mecânica gasta em cada mistura e, a

partir desse dado, a energia específica de mistura, bem como o torque estabilizado, que é um indicativo da viscosidade da mistura nas condições do experimento. O torque estabilizado após a mistura a uma determinada temperatura pode ser tomado como um equivalente aproximado da viscosidade (ZANCHET, 2016).

2.5. CARACTERIZAÇÃO

2.5.1. Densidade de ligação cruzada

A densidade de ligação cruzada foi obtida através de um experimento de inchamento, segundo Flory e Rehner as borrachas vulcanizadas incham até o equilíbrio em solventes apropriados. Sendo possível calcular a densidade de ligação cruzada através da equação 1:

Equação 1: fórmula para obter a densidade de ligações cruzada

$$[X] = \frac{-[\ln(1-v_r) + v_r + \chi \cdot v_r^2]}{V_o \left(v_r^{1/3} - v_r/2 \right)}$$

Fonte: (Flory, 1953).

onde:

[X] é a densidade de ligações cruzadas (mol·cm⁻³);

v_r é a fração volumétrica de borracha inchada;

χ é o parâmetro de interação borracha-solvente; e

V_o é o volume molar do solvente (cm³·mol⁻¹).

2.5.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

Utilizada para avaliar a estabilidade térmica dos compósitos derivados da cana-de-açúcar modificada. O equipamento utilizado foi o termogravimétrico Shimadzu- modelo TGA 50. A análise foi realizada em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min e na faixa de temperatura de 25°C a 800°C COM taxa de aquecimento de 10°C/min

2.5.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O MEV foi utilizado para verificar a morfologia das amostras com o derivado da cana-de-açúcar modificada, foi utilizado o microscópio FEI Inspect

S 50. As amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido e depois revestidas com uma fina camada de ouro para evitar o acúmulo de cargas eletrostáticas na superfície do material.

2.5.4. Estimativa da porosidade superficial

Para fazer a estimativa da porosidade superficial utilizamos as imagens da microscopia eletrônica de varredura seguindo o procedimento sugerido por Abdullah et al. utilizando o programa OriginLab 2020b.

2.5.5. Análise Termodinâmico-mecânica (DMTA)

A análise dinâmico-mecânica foi realizada em um equipamento TA Instruments DMAQ800. Com essa análise foi possível verificar as propriedades viscoelásticas de módulo elástico, módulo de perda e o $\tan \delta$ em função da temperatura. A amplitude de deformação foi de $25\mu\text{m}$ a uma frequência de 1 Hz. O material foi submetido a um ensaio do modo de flexão e foi aquecido na faixa de temperatura de -100°C a 40°C . Uma isoterma de 2 minutos foi mantida inicialmente para atingir o equilíbrio térmico. Em seguida, as amostras foram aquecidas com uma taxa de aquecimento de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$. As dimensões dos materiais utilizados foram $35,0 \times 13,0 \times 3,0 \text{ mm}^3$.

2.5.6 Coeficiente de Reforço (C)

O parâmetro C é uma medida relativa da diminuição do módulo quando a temperatura aumenta e o material passa por sua transição vítrea. Espera-se uma grande queda para um sistema não preenchido, pois a rigidez em alta temperatura é determinada pelas regiões amorfas, que são muito complacentes acima da transição de relaxamento, ou seja, haverá maior mobilidade da cadeia e, portanto, menor rigidez. É importante mencionar que o módulo no estado vítreo é determinado principalmente pela força das forças intermoleculares e pela forma como as cadeias poliméricas são empacotadas (Ornaghi Júnior, 2010).

Além disso, a queda esperada no módulo para sistemas reforçados é comparativamente menor do que para sistemas não reforçados. A mudança específica de T_g na região vítrea é particular para cada compósito e um alto valor de C em um sistema reforçado indica uma fibra ou carga menos eficaz. (Ornaghi Júnior, 2010).

O coeficiente de reforço pode ser encontrado através da equação 2:

Equação 2: Coeficiente de reforço

$$C = \frac{\left(\frac{E'g}{E'r}\right)_{Composto}}{\left(\frac{E'g}{E'r}\right)_{Amostra\ controle}}$$

Fonte: Adaptado de Ornaghi Júnior

2.5. ABORDAGEM DA DISCUSSÃO SOBRE PARTE DOS RESULTADOS VISANDO COMPREENDER A RELAÇÃO ESTRUTURA VS PROPRIEDADE DOS MATERIAIS

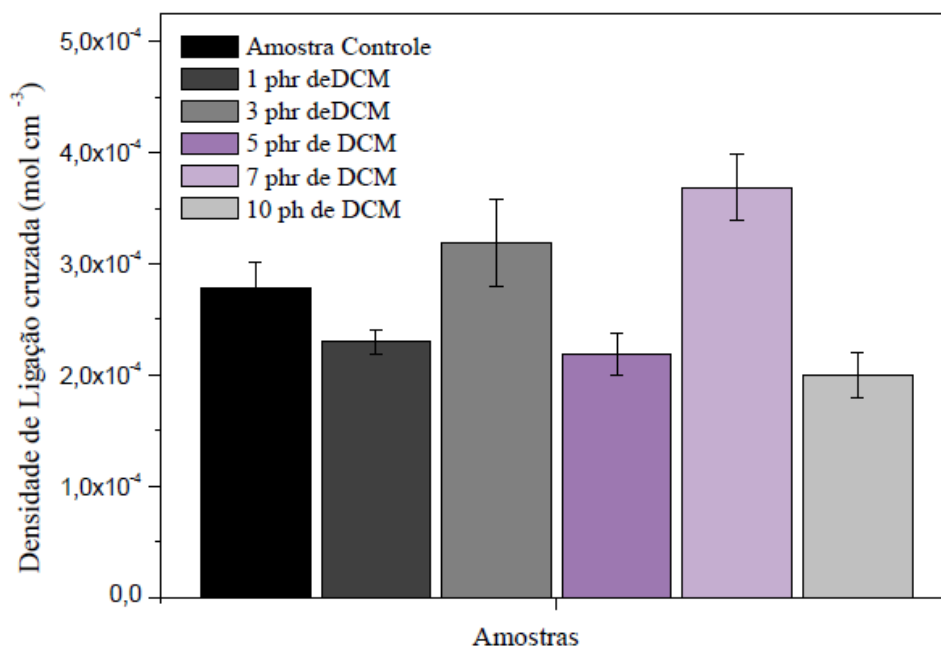
Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos pela Dr. Aline Zanchet das caracterizações da mistura de cana-de-açúcar com o composto elastomérico com diferentes teores, análise da densidade de ligação cruzada, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura e análise dinâmico-mecânica.

2.6.1. Densidade de ligação cruzada

Conforme a Figura 4 se pode observar que as amostras 1 phr, 5phr e 10 phr apresentaram uma similar densidade de ligação cruzada se levarmos em consideração os desvios padrões das amostras. Já as amostras de 3 phr e 7 phr apresentaram uma densidade um pouco mais elevadas que as outras amostras. Com isto, sabemos que as amostras com menores densidade de ligações cruzadas são aquelas com menor rigidez.

Figura 4: Densidade de ligações cruzadas das composições desenvolvidas com a adição do

derivado da cana-de-açúcar modificado.

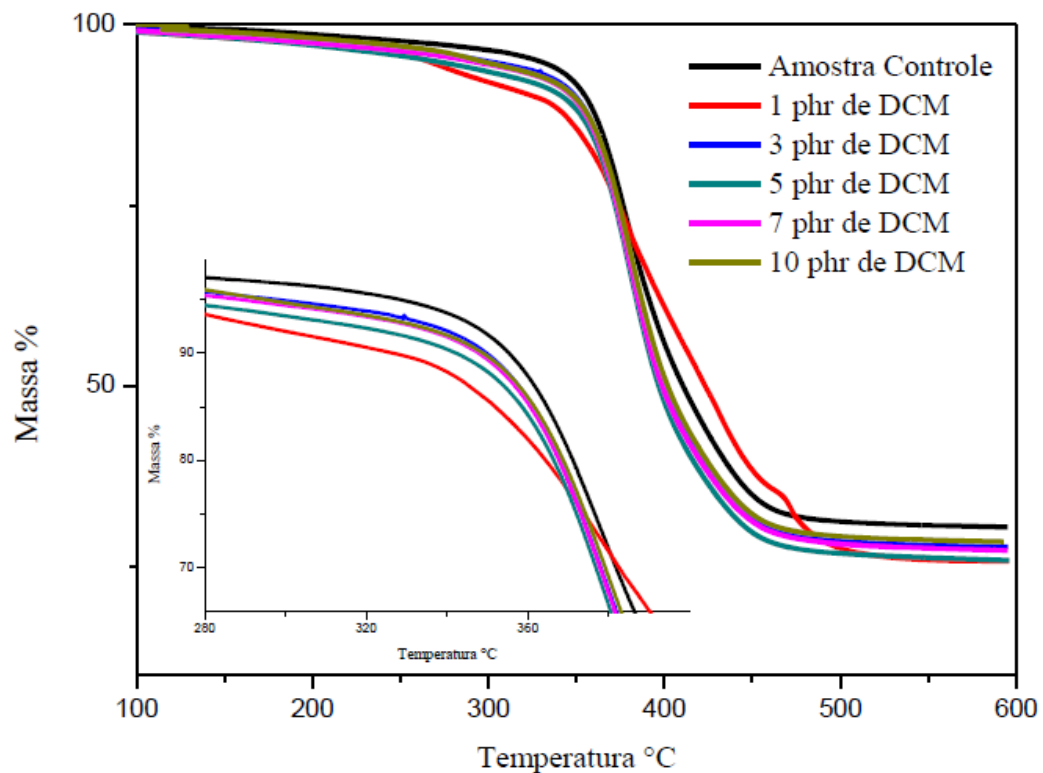


Fonte: (Zanchet, 2016).

2.6.2. Análise termogravimétrica (TGA)

Na Figura 6 podemos observar a análise termogravimétrica das amostras, onde é possível observar o comportamento da amostra controle e das amostras com incorporação de DCM. A amostra controle apresenta uma menor degradação térmica em relação a todas com adição do derivado da cana-de-açúcar modificada levando em conta o início da degradação máxima (*onset*). O início da degradação para a amostra controle ocorreu em torno de 341° C, enquanto que a amostra com menor estabilidade (com 1 phr) iniciou a degradação em 328° C. A amostra 1 phr apresentou um comportamento diferente das demais amostras com uma menor estabilidade térmica.

Figura 5: Análise termogravimétrica das composições desenvolvidas com a adição do derivado da cana-de-açúcar modificado

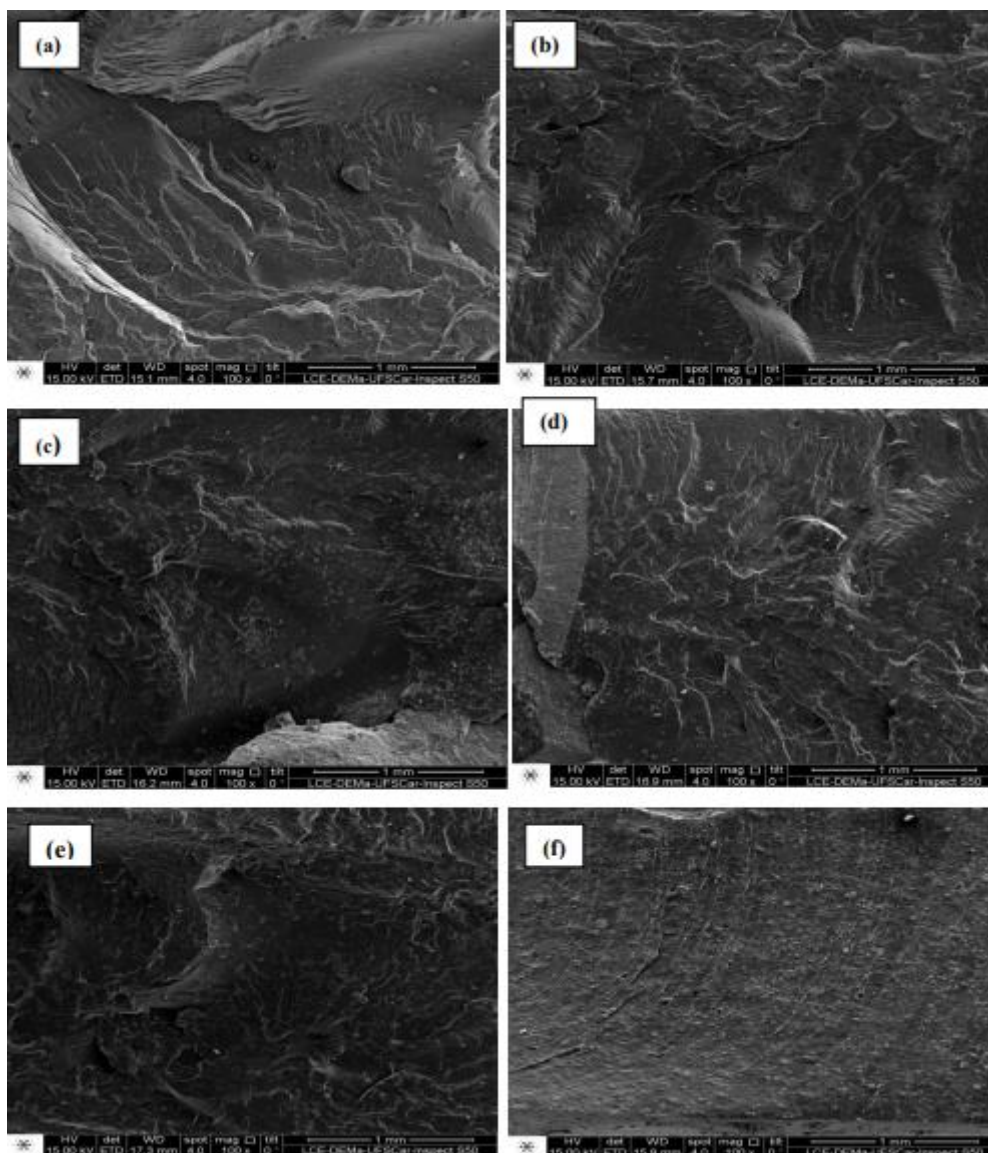


Fonte: (Zanchet, 2016).

2.6.3. Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

Na figura 7, é apresentada a micrografia da fratura criogênica da amostra controle e com diferentes porcentagens de DCM. Todas as amostras apresentam uma boa homogeneidade e dispersão do derivado da cana-de-açúcar.

Figura 6: MEV para as amostras desenvolvidas: (a) amostra controle, (b) mostra 1 phr de DCM, (c) amostra 3 phr de DCM, (d) 5 phr de DCM, (e) 7 phr de DCM e (f) 10 phr de DCM.



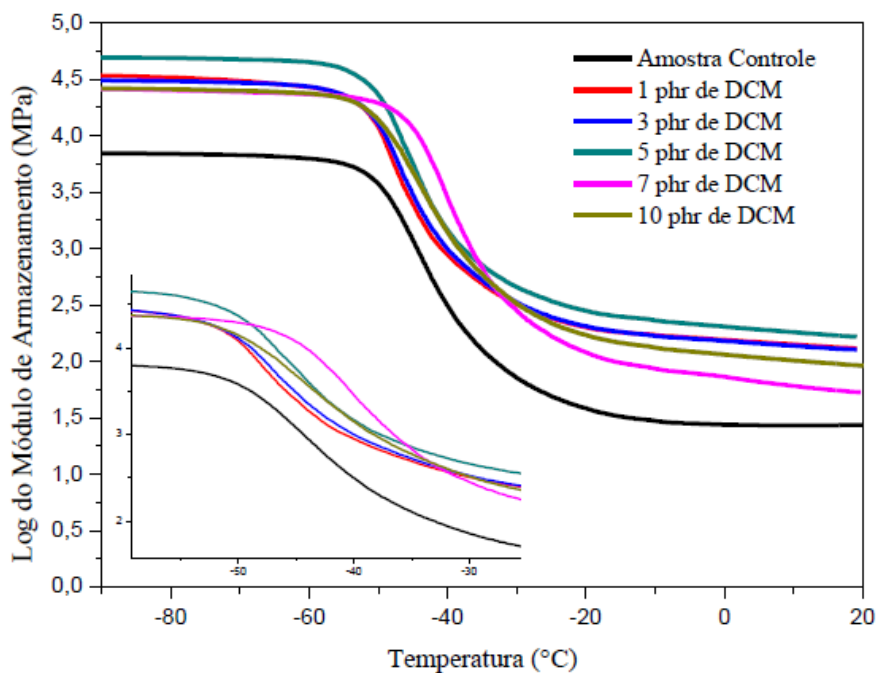
Fonte: (Zanchet, 2016).

2.6.4. Análise Termodinâmico-mecânica (DMTA)

O comportamento viscoelástico é uma consequência das interações moleculares e flexibilidade das cadeias poliméricas quando imposta uma temperatura ou tensão no polímero. A técnica de DMA é utilizada para caracterizar as propriedades mecânicas em função da temperatura, e também a evolução dessas propriedades durante o processo de cura, tem o potencial de identificar interações entre as fibras/polímero e avaliar os efeitos de reforço nas propriedades viscoelásticas de nanocompósitos com adição do DCM (Zanchet, 2016).

Na figura 7, o gráfico log do módulo de armazenamento pela temperatura, é possível observar que à região da transição vítrea tem início em aproximadamente -48°C e se estende até os -35°C , e o valor do log de armazenamento está diretamente relacionado com a capacidade de o material suportar cargas mecânicas com a deformação recuperável sendo análogo ao módulo de flexão (Zanchet, 2016). Segundo Aline Zanchet o módulo de armazenamento é melhorado com adição da celulose tratada, como resultado do reforço transmitido pela fibra e como e nas composições com a adição do DCM, pode ocorrer uma forte adesão fibra-matriz, o que pode levar a uma eficiente transferência de esforço fibra-matriz.

Figura 7: Log do Módulo de Armazenamento em função da temperatura das amostras realizadas



Fonte: (Zanchet, 2016).

Na tabela 1, observamos os valores da temperatura de transição vítrea de acordo com a análise de termodinâmico-mecânica.

Tabela 1: Valores da temperatura de transição vítrea dos sistemas estudados.

Amostras	T _g (°C)
Controle	-41
1 phr de DCM	-44
3 phr de DCM	-43
5 phr de DCM	-43
7 phr de DCM	-37
10 phr de DCM	-41

Fonte: (Zanchet, 2016).

2.7. METODOLOGIA

Uma relação estrutura propriedade dos materiais obtidos será amplamente discutida a respeito do comportamento de degradação por termogravimetria (TGA), reticulação química, microscopia e análise termodinâmico-mecânica (DTMA).

2.8. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão feitas complementações aos resultados das caracterizações da mistura de cana-de-açúcar com o composto elastomérico com diferentes teores, caracterizações realizadas pela Dr. Aline Zanchet.

2.8.1. Densidade de ligação cruzada

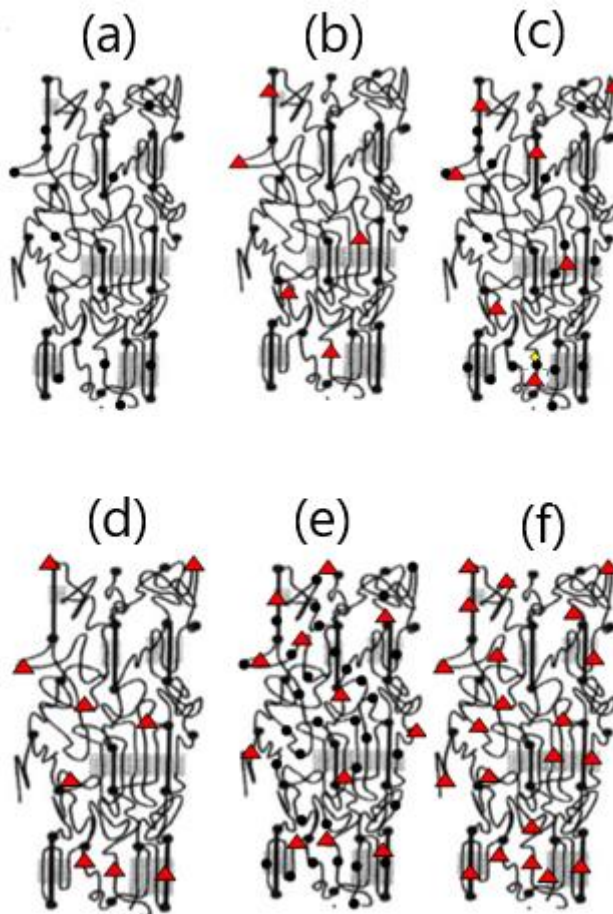
A densidade de ligações cruzadas pode ser definida pela densidade de cadeias ou segmentos que conectam duas partes finitas da rede polimérica. A densidade de ligações cruzadas influencia diretamente as propriedades mecânicas das borrachas naturais vulcanizadas. Por exemplo: o aumento da densidade de ligações cruzadas promove restrição adicional às cadeias amorfas, necessitando de maior energia para causar uma mesma deformação (comparativamente). Na figura 4 podemos observar o resultado da densidade de ligações cruzadas das amostras com teores diferentes de derivado de cana-de-açúcar (DCM), e a amostra controle apresenta uma densidade de ligação cruzada de $2,8 \times 10^{-4}$ (mol cm⁻³).

Como vimos na seção 2.6.1, onde são apresentados os

resultados da Dr. Aline Zanchet e vimos que uma vez que uma maior densidade de ligações cruzadas promove um maior módulo elástico por aumentar a densidade local de interações moleculares, se espera que a restrição do sistema como um todo também aumente devido ao maior contato cadeia/cadeia e portanto diminuindo a mobilidade das cadeias amorfas.

Vale salientar que essa restrição esperada acontece na região vítrea onde não existe movimentação molecular significativa das cadeias poliméricas, portanto efeitos de dissipação de energia podem ser negligenciados nessa região. Por fim, fatores como a viscosidade da mistura, a distribuição de energia quando existe uma transferência de carga ou quantidade dos reagentes são variáveis mais complexas que podem influenciar na análise das propriedades e, portanto, se torna crucial o estudo do sistema como um todo, pois algumas propriedades serão mais afetadas que outras em decorrência de diferentes estímulos externos. Na figura 8, é apresentada uma representação esquemática proposta do mecanismo de reticulação da borracha natural levando em consideração as amostras de acordo com a variação da porcentagem da cana-de-açúcar e o grau de reticulação obtido experimentalmente apresentados na Figura 4. Os triângulos vermelhos representam o derivado da cana de açúcar, os círculos pretos representam as reticulações e as linhas contínuas as cadeias.

Figura 8: Mecanismo de reticulação das amostras (a) amostra controle, (b) 1 phr, (c) 3 phr, (d) 5 phr, (e) 7 phr e (f) 10 phr.



Fonte: (baseado em ZHAO).

2.8.2. Análise termogravimétrica (TGA)

Como vimos na seção 2.6.2, as amostras com derivado de cana-de-açúcar apresentaram menor degradação térmica e isso se deve, ao fato de a cana-de-açúcar apresentar intrinsicamente uma menor estabilidade térmica em relação à borracha natural.

As amostras 3, 5, 7 e 10 phr apresentaram uma perda percentual em massa, muito similar com mesmo comportamento (se compararmos os formatos das curvas). Foi possível observar que as amostras com maior grau de reticulação (3 e 7 phr) apresentaram uma maior temperatura de início de degradação em comparação às demais amostras (com exceção à amostras controle). A tabela 1 apresenta os valores aproximados da temperatura do início

da degradação térmica.

Tabela 2: Temperatura *Onset* das amostras

Amostras	Temperatura <i>Onset</i> (°C)
Controle	341
1 phr	328
3 phr	336
5 phr	330
335	335
10 phr	336

Fonte: Autor

De maneira geral se pode concluir que a quantidade de ligações cruzadas das amostras apresentou menor influência no comportamento térmico do que a incorporação da cana-de-açúcar devido à menor temperatura de degradação da cana-de-açúcar em relação à borracha natural. Quando inserirmos um componente de menor estabilidade térmica em um polímero, sua degradação ocorre em um menor tempo e acaba por acelerar o processo de degradação via reação autocatalítica no qual a degradação do lignocelulósico fornece uma energia adicional em seus contornos que facilita a quebra da borracha natural. A densidade de ligação cruzada não se desfaz com o aumento da temperatura (ao menos que o polímero degrade), portanto havendo um contrabalanço de maior energia promovida pela maior facilidade de quebra do lignocelulósicos juntamente com a maior dificuldade de romper as cadeias poliméricas pela maior concentração de ligações cruzadas.

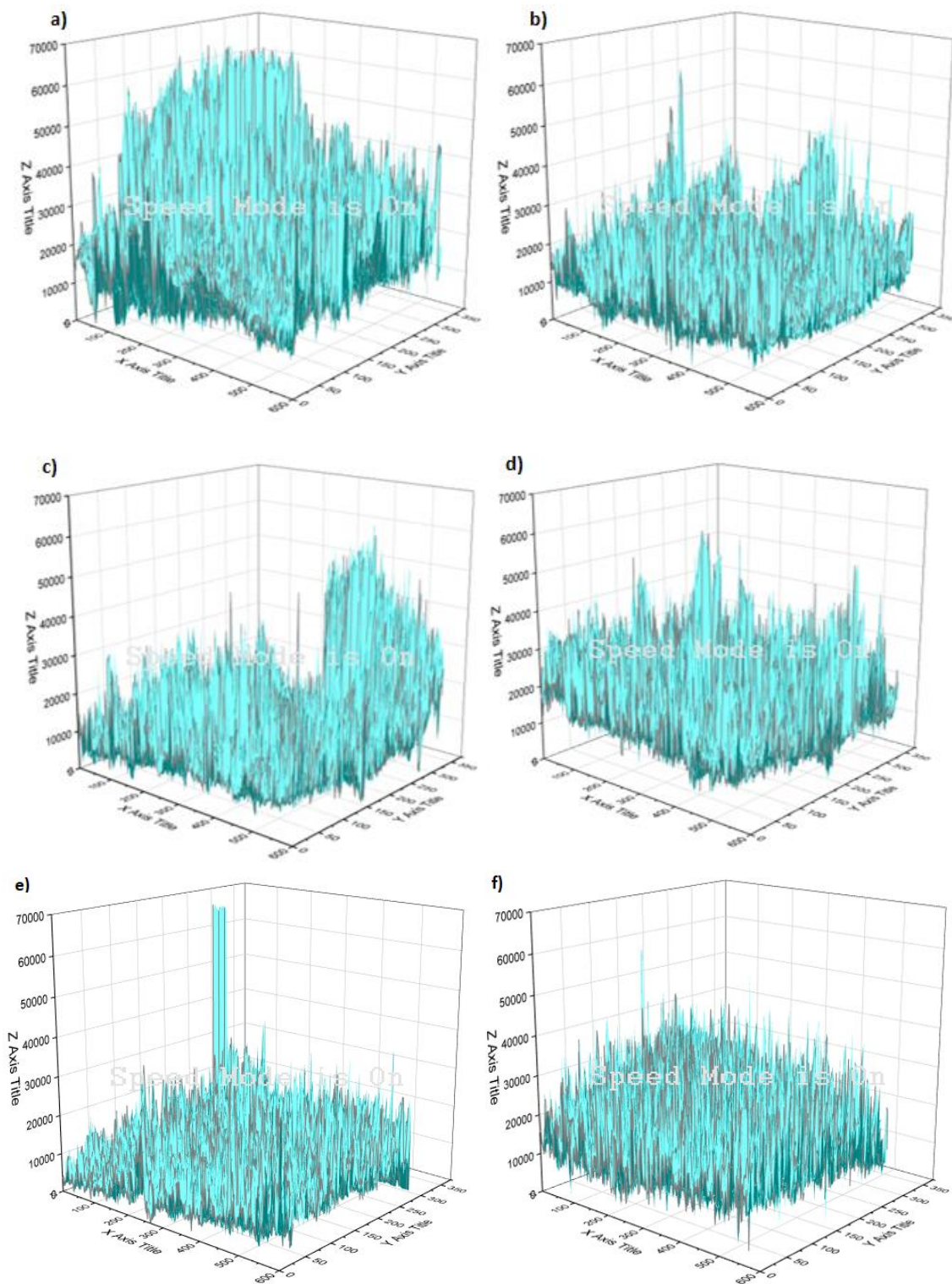
2.8.3. Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

De acordo com a seção 2.6.3, vimos que a influência nas propriedades se deve às diferenças na concentração de DCM e reticulação. A rugosidade superficial foi estimado de acordo com o artigo de NEVES et al. que parece diminuir com o aumento do DCM, provavelmente devido ao tratamento da fibra no processo de produção do composto. Esse tratamento foi o responsável pela dissolução de parte dos agregados das partículas do derivado da cana, aparentando uma superfície menos rugosa com a adição de DCM. A rugosidade superficial tem uma influência direta em propriedades como no processo de adesão (BRIGGS, 1979) do que nas propriedades analisadas nesse estudo. Isso

acontece, pois a topografia das amostras influenciará além da aparência final do produto, no deslizamento de um objeto sobre a superfície. Nesse quesito uma maior rugosidade implicará em uma maior restrição ao movimento relativo entre duas superfícies, além das reentrâncias promoverem um maior distanciamento entre as superfícies.

A Figura 9 apresenta a porosidade superficial das amostras em 3D utilizando o procedimento de Abdullah et al. Podemos verificar que as amostras de 7 e 10 phr de DCM apresentam uma superfície mais homogênea e menos irregularidades nos relevos da superfície.

Figura 9: Análise da superfície das amostras (a) amostra controle, (b) 1phr de DCM, (c) 3phr de DCM, (d) 5 phr de DCM, (e) 7 phr de DCM, (f) 10 phr de DCM utilizando Originlab



Fonte: Autor

A tabela 3 apresenta o volume de poros do material, sua porosidade e a

porcentagem da porosidade de cada amostra. A amostra controle e a amostra de 10 phr apresentam uma porosidade bem próxima e as amostras de 7, 5, 3 e 1 phr de DCM apresentam uma tendência de decréscimo de porosidade, mas ainda apresentam uma porosidade muito maior que a porosidade da amostra controle, e isso se deve a homogeneidade do fibra-matriz, a forma que a fibra se dispersa na matriz causa irregularidades nas superfícies e essas são responsáveis por formação da porosidade do material.

Tabela 3: Porosidade das amostras obtidas através de dados coletados no OriginLab

Parâmetros	1 phr	3 phr	5 phr	7 phr	10 phr	Controle de amostra
Volume poros	9.52E+09	1.01E+10	1.04E+10	9.99E+09	6.59E+09	9.10E+09
Porosidade	8.13E-01	8.27E-01	7.82E-01	8.84E-01	6.97E-01	7.18E-01
Porosidade (%)	81.31	82.67	78.17	88.36	69.67	71.78

Fonte: Autor

2.8.4. Análise Termodinâmico-mecânica (DMTA)

Com a análise termodinâmico-mecânica podemos observar que o valor do módulo é alterado de acordo com a flexibilidade da cadeia, pois as moléculas não tem energia suficiente para transpor barreira de energia molecular e quando ocorre um aumento dessa temperatura ocorre uma maior movimentação do estado molecular. A densidade das reticulações também influencia de forma direta, pois quanto mais ramificações a cadeia tiver menos movimentação serão possíveis, assim o material irá apresentar um comportamento mais rígido aumentando sua a temperatura da região vítrea.

As amostras apresentam comportamento similar, apenas apresentando valor do Log do módulo de armazenamento diferentes, a amostra padrão apresenta um Log do módulo de armazenamento inferior às demais amostras, e as amostras 1, 3 e 5 apresentam a curvas bem próximas e em alguns momentos acabam se sobrepondo e o platô destas amostras iniciam na mesma temperatura, sendo em aproximadamente -50°C .

As curvas de 7 e 10 phr apresentam um valor de módulo de armazenamento maior do que as curvas das demais amostras e isto se deve a adição da fibra no polímero, devido a transferência de esforço fibra-matriz. Como vimos anteriormente, a amostra de 10 phr apresenta uma queda menos

acentuada com um comportamento quase linear e a amostra de 7 phr apresentou uma maior densidade de ligação cruzada, como temos uma maior densidade as cadeias tem a flexibilidade da cadeia molecular mais restrita, ou seja, a movimentação e rotação das moléculas é reduzida, assim diminuindo a capacidade de absorção de energia da molécula e isto é um fator que pode estender e acentuar a queda do platô na amostra.

Com a finalidade de obter coeficiente de reforço (C), vamos utilizar a equação 2 e os dados da Figura 9 para determinar o Coeficiente C que determina o efeito da fibra no módulo de compósito (Júnior, 2010).

Para determinar os valores de E_g e E_r , sendo E_g e E_r módulo do platô vítreo e módulo do platô elastomérico, segundo Ornaghi Júnior et al. utilizamos os valores do módulo de armazenamento nas temperaturas de -70°C e 10°C respectivamente, e definimos E_g/E_r resina como amostra controle e obtivemos a tabela a seguir:

Tabela 4: Valores numéricos do módulo de platô vítreo e módulo do platô elastomérico obtidos através do DMA

Amostra	E_g	E_r
Controle	3.8	1.49
1 phr	4.5	2.12
3 phr	4.5	2.12
5 phr	4.74	2.12
7 phr	4.5	1.76
10 phr	4.45	2.25

Fonte: Autor

Através dos dados obtidos na tabela acima conseguimos calcular a razão de E_g/E_r , conforme vemos na tabela abaixo:

Tabela 5: Valores da razão de E_g/E_r

Controle	1 phr	3 phr	5 phr	7 phr	10 phr
2.55	2.12	2.12	2.24	2.56	1.98

Fonte: Autor

Com os valores da razão de E_g/E_r podemos aplicar na equação 3, portanto obtemos os valores de C 1.201; 1.201; 1.141; 0.997 e 1.289 para as amostras de 1, 3, 5, 7 e 10 phr respectivamente, como podemos observar na Tabela 5:

Tabela 6: Coeficiente de reforço (C) para as amostras com derivado de cana-de-açúcar

Amostras	1 phr	3 phr	5 phr	7 phr	10 phr
Coeficiente de reforço (C)	1,201	1,201	1,141	0,997	1,289

Fonte: Autor

Um maior valor representa uma menor efetividade do reforço entre a região vítrea e elastomérica. O coeficiente de reforço diminui (o que representa uma maior efetividade do reforço) conforme a concentração de DCM aumenta até 7 phr. O menor valor foi obtido para a amostra 7 phr demonstrando que essa concentração apresenta as propriedades mais similares que a amostra controle de maneira geral em todas as propriedades analisadas. Como vimos anteriormente na seção 2.5.8 sobre coeficiente de reforço vemos que um maior valor de C indica que o material apresenta uma carga menos eficaz, apresenta também maior mobilidade de cadeia e com isso menor rigidez.

Quando aplicamos o coeficiente de reforço em compósitos mede eficiência da transferência de tensão fibra/matriz de uma região para outra, quando medida em compostos mede a influencia de da cana de açúcar e da reticulação.

2.9. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com isso concluímos que ao analisarmos a análise de MEV tiveram uma boa dispersão e homogeneidade, portanto, as influencias nas propriedades se deve as diferenças de concentrações de DCM e reticulações. Também, as amostras com concentração de 1, 5 e 10 phr possuem densidade de reticulações similares a da amostra padrão pois seus desvios estavam numa mesma faixa, já nas demais amostras podemos observar um aumento na densidade de ligação das cadeias poliméricas.

Na análise termogravimétrica (TGA) observamos que as amostras apresentaram uma temperatura mais baixa na degradação térmica e isso se deve, pois, a cana-de-açúcar apresenta intrinsicamente uma menor estabilidade térmica em relação à borracha natural, mesmo com a temperatura mais baixa de degradação térmica, as curvas de degradação presente no termograma apresentaram um mesmo comportamento, ou seja, picos de degradação são similares para a perda de massa do material.

A análise dinâmico mecânica demonstrou um comportamento de módulo de armazenamento na região vítrea maior para as amostras com DCM em comparação à amostra controle. No entanto a efetividade do reforço aumenta com a concentração de DCM até a amostra de 7 phr. A amostra contendo 10 phr de DCM apresentou a maior mudança entre os módulos na região vítrea e elastomérica dentre as amostras reforçadas. Observamos que a amostra com menor coeficiente de reforço (C) é para amostra de 7 phr e que a amostra de 10 phr possui uma carga menos eficaz, apresenta também maior mobilidade de cadeia e com isso menor rigidez.

Os compostos apresentados se mostraram uma excelente alternativa em substituição ao óleo naftênico pelo resíduo de cana-de-açúcar, agregando valor ao produto final e uma alternativa aos produtos derivados de petróleo.

REFERÊNCIAS

- ABDULLAH, M., & Khairurrijal, K. A Simple Method for Determining Surface Porosity Based on SEM Images Using OriginPro Software. Indonesian Journal of Physics, Vol. 20, p. 37-40, 2009.
- ALBUQUERQUE, A. G.; Avaliação exergética dos efluentes do processo industrial do álcool. São Carlos– SP, 2005.
- BEZERRA, A.; SANTOS, A. C.; COSTA, H.; RAMOS, V. D.; “Efeito do Óleo de Linhaça e do Óleo de Amendoim sobre a Vulcanização da Borracha Natural (Nr). Parte I: Modelo Generalizado,” Polímeros Ciência e Tecnologia, v. 23, p. 395–401, 2013.
- BRIGGS, G. A.D., BRISCOE, B. J.; surface roughness and the friction and adhesion of elastomers, Elsevier Sequoia S.A., Lausanne, p. 269-280, 1979.
- CANEVAROLO, S. V. Ciência dos polímeros: um teste básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo: Artliber Editora, 2002.
- COSTA, H. M. Aspectos históricos da vulcanização. Polímeros, São Carlos – SP, v. 13, n. 2, p. 125-129, Junho, 2003.
- COSTA, H. M.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R. Cinética de vulcanização de composições de borracha natural com incorporação de cinzas de casca de arroz. Polímeros: ciência e tecnologia, v.13, n.2, p. 102-106, 2003.
- FARIAS, S. S. de; SIQUEIRA, S. M. C.; Biopolímeros: uma alternativa para promoção do desenvolvimento sustentável. REVISTA GEONORTE, Edição Especial 5, V.7, N.26, p.61- 77, 2016.
- FERRARI, Vanesa C. G. M. et al. Estudo da cinética de cura de um pré-impregnado de resina epoxídica/fibra de carbono pelo método isoconversional. Polímeros, São Carlos, v. 24, n.1, p. 123-128, 2014.
- FLORY, P. J. Principles of polymer chemistry. Cornel University: New York, 1953.
- GRISON, E. C; BECKER, E.; SARTORI, A. Borrachas e seus aditivos: componentes, influências e segredos. ed. 1 editora Suliani, Porto Alegre –RS, 2010. 205 p.
- GUJEL. A. A; Obtenção e caracterização de artefatos elastoméricos contendo aditivos provenientes de fontes renováveis, Caxias do sul – RS, 2012.
- GURGEL, L. V. A.; Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietilenotetramina: preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de PB (II), Cd(II), Cr(VI) e Cu(II). Ouro Preto – MG, 2007.
- JÚNIOR, H. L. O.; BOLNER, A. S.; FIORIO, R.; ZATTERA, A. J.; AMICO, S. C.; Mechanical and Dynamic Mechanical Analysis of Hybrid Composites Molded by

Resin Transfer Molding, Journal of Applied Polymer Science - Maio de 2010.

LIMBERGER, Valéria Maria et al. Modificação química e física do amido de quirera de arroz para aproveitamento na indústria de alimentos. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 31, n. 1, p. 84-88, 2008.

MACHADO, G. O.; Preparação e caracterização de CMC e CMC grafitizado, São Carlos – SP, 2000.

NEVES, R. M.; A survey of thermal degradation behavior based on chemical composition of post-consumed coffee and yerba mate, Porto Alegre-RS, 2020.

OLIVEIRA, M. G.; SOARES, B. G.; Influência do Sistema de Vulcanização nas Propriedades da Mistura NBR/EPDM. *Polímeros*, São Carlos – SP, v. 12, n. 1, p. 11-19, 2002.

OLIVEIRA, V. Tecnologia dos compostos elastoméricos carregados com sílica, Porto Alegre-RS, 2012.

REICHERT, A. A.; Influência da modificação química de fibras vegetais em compósitos sustentáveis de polipropileno reciclado. Pelotas – RS, 2018.

NEVES, R. M.; DALL AGNOL, L. and JUNIOR, H. L. O.; A survey of thermal degradation behavior based on chemical composition of post-consumed coffee and yerba mate. *Cellulose Chem. Technol.*, p. 355-363, 2021.

RODRIGUES, C.; Materiais lignocelulósicos como matéria-prima para a obtenção de biomoléculas de valor comercial. *Biotecnologia Aplicada à Agro&Indústria* - Vol. 4, p. 283-314, 2017

RODRIGUES, E. B; Estudos da estabilidade das propriedades mecânicas e químicas de compostos de borracha vulcanizadas com Enxofre após envelhecimento térmico oxidativo. São Paulo, 2010.

SANTIAGO, R.; BARROS-RIOS, J.; MALVAR, R. A.; Impact of Cell Wall Composition on Maize Resistance to Pests and Diseases, *Internacional Journal of molecular Sciences* – pág 6960-6980, 2013.

TEIXEIRA, L. A.; O efeito da modificação química das fibras de curauá nas propriedades morfológicas, térmicas e mecânicas de compósitos de poliéster, BRASÍLIA – DF, Agosto de 2019.

ZANCHET, A.; Obtenção e caracterização de artefatos elastoméricos contendo aditivos provenientes de fontes renováveis. Santo André – SP, Maio, 2016.

ZANCHET, A; de Sousa, F.D.B; Crespo, J.S; Scuracchio, C.H.; Activator from sugar cane as a green alternative to conventional vulcanization additives, Journal of Cleaner Production 174, 437-446, 2018.

ZHAO, F.; BI, W.; ZHAO, S.; Influence of Crosslink Density on Mechanical Properties of Natural Rubber Vulcanizates, Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, 50:7, 1460-1469, 2011.