

**CENTRO UNIVERSITÁRIO
ANTÔNIO EUFRÁSIO DE TOLEDO DE PRESIDENTE PRUDENTE**

CURSO DE ENGENHARIA CIVIL

**DESENVOLVIMENTO E ESTUDO DA APLICAÇÃO DE CARVÃO PRESENTE NA
CINZA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR COMO CARGA FIBROSA NA
PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS DE MATRIZ DE BORRACHA NATURAL**

Gustavo de Oliveira Cardoso

Presidente Prudente/SP
2018

**CENTRO UNIVERSITÁRIO
ANTÔNIO EUFRÁSIO DE TOLEDO DE PRESIDENTE PRUDENTE**

CURSO DE ENGENHARIA CIVIL

**DESENVOLVIMENTO E ESTUDO DA APLICAÇÃO DE CARVÃO PRESENTE NA
CINZA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR COMO CARGA FIBROSA NA
PRUDUÇÃO DE COMPÓSITOS DE MATRIZ DE BORRACHA NATURAL**

Gustavo de Oliveira Cardoso

Trabalho de Curso apresentado como
requisito parcial de Conclusão do Curso
para obtenção do grau de Bacharel em
Engenharia Civil, sob a orientação do Prof.
Dr. Elton Aparecido Prado dos Reis.

Presidente Prudente/SP
2018

**DESENVOLVIMENTO E ESTUDO DE DA APLICAÇÃO DE CARVÃO PRESENTE
NA CINZA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR COMO CARGA FIBROSA NA
PRODUÇÃO DE COMPOSITOS DE MATRIZ DE BORRACHA NATURAL**

Trabalho de Curso apresentado como requisito
parcial para obtenção do Grau de Bacharel em
Engenharia Civil.

Prof. Dr. Elton Aparecido Prado dos Reis

Prof. Me. Rodrigo Coladello de Oliveira

Ma. Jacqueline Roberta Tamashiro

Presidente Prudente, 21 de novembro de 2018.

DEDICATÓRIA E/OU EPÍGRAFE

Dedico este trabalho de forma especial a Deus, que em momento algum deixou de caminhar junto a mim, ao meu pai Juvenal Aparecido Pereira Cardoso, a minha mãe Mara Célia de Oliveira Cardoso e todos meus familiares.

AGRADECIMENTOS

- *Primeiramente agradeço, dou honras e glórias a Deus por ter me proporcionado chegar até aqui além de me proporcionar o dom da vida.*
- *Agradeço imensamente a minha família, de forma especial meu pai e minha mãe, Juvenal Aparecido Pereira Cardoso e Mara Célia de Oliveira Cardoso por terem feito de tudo para que esse momento e esse sonho de seu filho se tornasse realidade.*
- *A minha namorada Ester Garcia Santos por toda paciência e por ter me apoiado de forma incondicional para a realização desse sonho.*
- *Ao Prof. Dr. Elton Aparecido Prado dos Reis, não somente pela orientação do trabalho, mas por cada conselho, amizade e confiança que sempre depositou em mim.*
- *Ao Prof. Dr. Aldo Eloizo Job e Prof. Sílvio Rainho Teixeira pelo auxílio com diversas técnicas de caracterização.*
- *Ao meu mais novo amigo Fábio Friol Guedes de Paiva que me auxiliou e teve imensa paciência em ensinar e me acompanhar em diversas técnicas de caracterização.*
- *A empresa DLP pelo fornecimento da borracha natural.*
- *A empresa Auto Alegre pelo fornecimento da Cinza do Bagaço de Cana*
- *Ao Prof. Me. Rodrigo Coladello de Oliveira que faz parte da banca de avaliação deste trabalho, por todas as dicas e críticas construtivas que vieram a contribuir para o mesmo.*
- *A Ma. Jacqueline Roberta Tamashiro parte da banca de avaliação deste trabalho, por todas as dicas e críticas construtivas que vieram a contribuir para o mesmo, não somente na banca, mas também durante os dias de laboratório.*
- *Aos meus amigos Danilo Henrique Ferreira Elias, Felipe Pires Chaves, Giovana Bosisio, João Pedro Cortez Vrenna e Leonardo Barga, não só pelos dias em laboratório, mas por todos os dias que estivemos juntos nestes 4 anos de curso, de dedicação e fé, buscando a realização do nosso sonho comum.*
- *A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) que me concedeu a bolsa de estudo de iniciação científica para desenvolvimento do meu projeto ao qual se tornou este trabalho de conclusão de curso.*

RESUMO

Com a presente pesquisa proposta em nível de Trabalho de Curso II almejou-se o desenvolvimento deste a geração de compósitos por meio de borracha natural, a qual foi utilizada como matriz polimérica, juntamente a fração correspondente ao denominado carvão presente na cinza do bagaço da cana, que por sua vez atuou como carga fibrosa a ser inserida na matriz polimérica, visando à obtenção de um novo material com propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas satisfatórias para que se possa ser direcionado a aplicações em âmbito industrial e tecnológico. São apresentadas as bibliografias que foram utilizadas como embasamento teórico para início de pesquisa, bem como o método de preparação dos compósitos obtidos a partir de borracha natural e cinza do bagaço de cana-de-açúcar, preparados pelo método de prensagem a quente. São apresentados também os resultados das técnicas de Difratoograma de Raio-X, Ensaio de Resistência a Tração, Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR modo ATR), Análise Termogravimétrica (TG), Calorimetria exploratória diferencial (DSC), Ensaio de Absorção de Água via Imersão, Ensaio de Resistência a Abrasão e Microscopia Eletrônica de Varredura além de dados da técnica de Reometria de Torque e Espectroscopia de Energia Dispersiva.

Palavras-chave: Polímeros, Borracha Natural, Vulcanização, Cinza do Bagaço de Cana, Percentual Carvão.

ABSTRACT

With the present work proposed at Work Level II level, the development of this composite generation was carried out using natural rubber, which was used as a polymer matrix, together with the fraction corresponding to the so-called coal present in the sugarcane bagasse ash , which in turn acted as a fibrous load to be inserted in the polymer matrix, aiming to obtain a new material with satisfactory mechanical, thermal and morphological properties so that it can be directed to industrial and technological applications. Present the bibliographies that were used as theoretical basis for starting the research, as well as the method of preparation of the composites obtained from natural rubber and ash from sugarcane bagasse, prepared by the hot pressing method. The results of X-ray diffraction, tensile strength test, infrared spectroscopy with Fourier transform (FT-IR), thermogravimetric (TG), differential scanning calorimetry (DSC), Water Absorption via Immersion, Abrasion Resistance Assay and Scanning Electron Microscopy in addition to Torque Rheometry and Dispersive Energy Spectroscopy.

Keywords: Polymers, Natural Rubber, Vulcanization, Sugarcane Ash, Percent Coal.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CBC - Cinza do Bagaço de Cana

DRX - Difração de Raio-X

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

EDS - Espectroscopia por Energia Dispersiva

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

PHR - Part Hundred Rubber

TG - Análise Termogravimétrica

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Borracha do tipo Crepe Claro Brasileiro.....	17
FIGURA 2 - Cinza do bagaço de cana em sua forma bruta antes de ser separada em diferentes granulometrias.....	20
FIGURA 3 - Processo de Secagem da Cinza do Bagaço de Cana a uma temperatura de 100°C.....	22
FIGURA 4 - Processo de peneiramento da cinza do bagaço de cana.....	22
FIGURA 5 - Armazenamento da cinza do bagaço de cana em sacos plásticos.....	23
FIGURA 6 - Cilindro misturador aberto Makintec modelo 379m.....	24
FIGURA 7 - Balança semi-analítica Shimadzu utilizada para pesagem dos materiais.....	25
FIGURA 8 - Materiais devidamente pesados para formulação da massa acelerada.....	25
FIGURA 9 - Massas aceleradas através do processo de mastigação com adição de 0, 20, 40 e 60 gramas de cinza do bagaço de cana.....	26
FIGURA 10 - Reômetro de platô oscilante da marca Team Equipamentos.....	27
FIGURA 11 - Termo prensa da Marca Mastermac® – modelo Vulcan 400/20.....	27
FIGURA 12 - Compósito obtido através do método de prensagem realizado em termo prensa.....	28
FIGURA 13 - Equipamento para ensaio de tensão x deformação – INSTRON/EMIC.....	30
FIGURA 14 - Corpos de prova em forma de gravata tipo C.....	30
FIGURA 15 - Equipamento utilizado para realização da técnica de Ensaio de Resistência a Abrasão.....	31
FIGURA 16 - Corpos de prova para ensaio de resistência a abrasão cortados conforme norma NRB 11032.....	32
FIGURA 17 - Corpo de prova submetido ao ensaio de Absorção de Água e posteriormente pesado.....	33
FIGURA 18 - Equipamento da marca Bruker modelo Vector 22 utilizado para realização da técnica de caracterização FTIR modo ATR.....	33
FIGURA 19 - Equipamento TA INSTRUMENTS SDT Q600 para realização da técnica de caracterização Análise Termogravimétrica (TG).....	34

FIGURA 20 - Equipamento EVO LS 15 para realização da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	35
FIGURA 21 - Curvas reométricas da borracha natural e dos compósitos produzidos com 20, 40 e 60 <i>phr</i> de cinza do bagaço de cana.....	36
FIGURA 22 – Curva de tensão-deformação dos compósitos com 0 <i>phr</i> de cinza do bagaço de cana e produzidos a 150°C em termo prensa.....	37
FIGURA 23 – Curvas de tensão-deformação dos compósitos com 0, 20, 40 e 60 <i>phr</i> de cinza do bagaço de cana e produzidos a 150°C em termo prensa para efeito comparativo.....	38
FIGURA 25 - Valores de Absorção de Água em gramas para os compósitos produzidos sem adição de resíduos e com adição de resíduos.....	43
FIGURA 26 - Valores de Absorção de Água em gramas para os compósitos produzidos com adição de resíduos.....	43
FIGURA 27 - Espectro de FTIR do compósito produzido com 0 <i>phr</i> de Cinza do Bagaço de Cana.....	45
FIGURA 28 - Espectros de FTIR dos compósitos produzidos com 0, 20 40 e 60 <i>phr</i> de Cinza do Bagaço de Cana.....	46
FIGURA 29 - Identificação da alta presença de alpha-quartzo utilizando difração de raio-x (DRX) na cinza do bagaço de cana retida na peneira de 100 mesh.....	48
FIGURA 30 - Identificação da alta presença de alpha-quartzo utilizando difração de raio-x (DRX) na cinza do bagaço de cana retida na peneira de 120 mesh.....	49
FIGURA 31 - Identificação da alta presença de alpha-quartzo e alpha- Hematita utilizando difração de raio-x (DRX) na cinza do bagaço de cana retida na peneira de 270 mesh.....	50
FIGURA 32 - Curva de termogravimetria (TG) obtida em equipamento TA INSTRUMENTS SDT Q600 para compósito produzido com 0 <i>phr</i> de cinza do bagaço de cana.....	52
FIGURA 33 - Curvas de termogravimetria (TG) obtida em equipamento TA INSTRUMENTS SDT Q600 para compósitos produzidos com 20, 40 e 60 <i>phr</i> de cinza do bagaço de cana.....	53
FIGURA 34 - Trechos iniciais das curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) obtida em equipamento TA INSTRUMENTS SDT Q600 para os compósitos produzidos com 20, 40 e 60 <i>phr</i> de cinza do bagaço de cana.....	54

FIGURA 35 - Curva de DSC da borracha natural somente acelerada e vulcanizada, sem a presença da cinza do bagaço de cana.....	55
FIGURA 36 - Curvas obtidas na análise DSC para os compósitos produzidos nas proporções de 20, 40 e 60 <i>phr</i> para 100 gramas de borracha natural.....	56
FIGURA 37 - Microscopia Eletrônica de Varredura de 10.000x da borracha natural vulcanizada.....	57
FIGURA 38 - Microscopia Eletrônica de Varredura de 15.000x da borracha natural vulcanizada.....	58
FIGURA 39 - Microscopia Eletrônica de Varredura do compósito produzido com 20 <i>phr</i> de resíduo com aumento de 1.000x (a) e 3.000x (b).....	59
FIGURA 40 - Microscopia Eletrônica de Varredura do compósito produzido com 40 <i>phr</i> de resíduo com aumento de 1.000x (a) e 3.000x (b).....	59
FIGURA 41 - Microscopia Eletrônica de Varredura do compósito produzido com 60 <i>phr</i> de resíduo com aumento de 1.000x (a) e 3.000x (b).....	60
FIGURA 42 - Espectro de EDS do borracha natural vulcanizada.....	61
FIGURA 43 - Espectros de EDS dos compósitos produzidos com 20 <i>phr</i> (a), 40 <i>phr</i> (b) e 60 <i>phr</i> (c).....	61

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Formulação em <i>phr</i> e massa do sistema de vulcanização utilizado.....	24
TABELA 2: Valores de tempo e torque para os compósitos produzidos em diferentes proporções.....	37
TABELA 3 - Valores de tensão e deformação médias obtidos na ruptura das amostras de 0, 20, 40 e 60 <i>phr</i> de CBC.....	39
FIGURA 24 - Perda por abrasão da Borracha Natural e compósitos produzidos com inserção de resíduos.....	40
TABELA 4 - Resultado da Técnica de Absorção de Água via Imersão para a borracha natural vulcanizada.....	41
TABELA 5 - Resultado da Técnica de Absorção de Água via Imersão para o compósito de borracha natural inserção de 20 <i>phr</i> de resíduo.....	41
TABELA 6 - Resultado da Técnica de Absorção de Água via Imersão para o compósito de borracha natural com inserção de 40 <i>phr</i> de resíduo.....	42
TABELA 7 - Resultado da Técnica de Absorção de Água via Imersão para o compósito de borracha natural com inserção de 60 <i>phr</i> de resíduo.....	42

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	12
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	16
2.1 Polímeros.....	16
2.2 Borracha Natural.....	16
2.3 Vulcanização.....	17
2.4 Cinza do Bagaço da Cana.....	19
3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	21
3.1 Coleta da Cinza do Bagaço de Cana.....	21
3.2 Coleta da Borracha Natural.....	21
3.3 Coleta dos Agentes de Vulcanização.....	21
3.4 Preparação da Cinza do Bagaço da Cana.....	21
3.5 Método de Preparação do Compósito de Borracha Natural/Cinza do Bagaço de Cana.....	23
4 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	29
4.1 Ensaio Reométrico.....	29
4.2 Ensaio de Resistência a Tração.....	29
4.3 Ensaio de Resistência a Abrasão.....	31
4.4 Ensaio de Absorção de Água via Imersão.....	32
4.5 Espectroscopia com Transformada de Fourier (FTIR modo ATR).....	33
4.6 Difração de Raio-X (DRX).....	34
4.7 Análise Termogravimétrica (TG).....	34
4.8 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	35
4.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	35
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
5.1 Ensaio Reométrico.....	36
5.2 Ensaio de Resistência a Tração.....	37
5.3 Ensaio de Resistência a Abrasão.....	39
5.4 Ensaio de Absorção de Água via Imersão.....	41
5.5 Espectroscopia com Transformada de Fourier (FTIR modo ATR).....	45
5.6 Difração de Raio-X (DRX).....	47
5.7 Análise Termogravimétrica (TG).....	51
5.8 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	54
5.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	57
6 CONCLUSÃO.....	64
REFERÊNCIAS.....	67

1 INTRODUÇÃO

Os materiais resinosos e graxas extraídas ou refinadas tiveram seu primeiro contato com a humanidade na antiguidade, com os povos romanos e egípcios, que utilizavam tais materiais para se fazer colagens e vedar vasilhames. Espanhóis e Portugueses tiveram seu primeiro contato com tal produto no século XVI, ao qual obtivera propriedades com elasticidade e flexibilidade, desconhecidas até o presente momento. Este elemento vinha a receber o nome de Borracha. No ano de 1839, Charles Goodyear confere a borracha propriedades tais como: elasticidade, não-pegajosidade e durabilidade, através de um processo denominado vulcanização, já que sua utilização era imensamente restrita visto que *in natura* a mesma apresenta características de difícil trabalhabilidade (HIPÓLITO, HIPÓLITO; LOPES, 2013, s.p.).

Canevarolo (2002) apud Hipólito, Hipólito, Lopes (2013, s.p.) indica que no ano de 1912, o primeiro polímero sintético foi produzido por Leo Baekeland, obtido através de uma reação entre formaldeído e fenol, formando como resultado um produto de característica sólida, conhecido atualmente como baquelite, nomenclatura proveniente do nome do seu inventor.

De acordo com Callister (2002) apud Hipólito, Hipólito, Lopes (2013, s.p.) nos dias atuais muitos dos produtos plásticos e borrachas são polímeros sintéticos, fato que vem se tornando cada vez mais utilizado desde o fim da Segunda Guerra Mundial. Durante tal período o campo dos materiais foi revolucionado pela adoção de polímeros. Estes sendo gerados com baixo custo de tal modo que suas propriedades possam ser trabalhadas, garantindo assim aumento destas quando comparadas a um polímero natural.

Estes são largamente utilizados na construção civil, utilizando-se em fechamentos de fachadas, fechamento de coberturas, na confecção de instalações hidráulicas prediais, instalações elétricas, e tintas e vernizes (HIPÓLITO; HIPÓLITO; LOPES, 2013, s.p.).

Em relação a geração, é sabido que a indústria agropecuária produz grandes montantes de resíduos, que na maioria das vezes são descartados de maneira incorreta provocando grandes e graves problemas ambientais (PEDRESCHI, 2009, p.1). Tais resíduos produzidos pela

agroindústria podem contribuir como alternativa ao setor polimérico, com alto potencial de aproveitamento. Os resíduos gerados são oriundos de fontes diversas.

Conforme Battistelle; Marcilio; Lahr (2009, s.p.) atualmente a cana de açúcar é considerada como a cultura agrícola mais importante da história da humanidade devido esta ter provocado e ainda provocar muitas mudanças não só em seus planos econômicos, mas também em planos ecológicos e comerciais. Além dos fatos expostos, a produção também gera grandes exigências quando o fator analisado é a mão de obra, sendo responsável pela migração de milhões de povos provenientes do continente africano. Segundo Kirchhoff (1991) apud Battistelle; Marcilio; Lahr (2009, s.p.) (2009, s.p.) no continente europeu, tal planta foi introduzida pelos povos da Arábia.

Segundo Rocha (2005) apud Meneses (2011, s.p.) no território nacional a produção teve início na cidade de São Vicente, com Martin Afonso de Souza à sua capitania no século XVI, responsável por chegar com a primeira muda de cana-de-açúcar. A produção da mesma foi transformada para altas escala nos últimos 500 anos, prova deste fato é o processo que acompanha o seu plantio, este gera como atividades: a derrubada ou queima de toda vegetação local.

Diante de tal demanda, resíduos da produção da mesma a acompanham, sendo um dos principais o seu bagaço, o qual é o subproduto gerado a partir da extração da porção líquida da cana. Este é caracterizado como um conjunto de fibras emaranhadas de celulose, e torna-se disponível cada vez em quantidades maiores, visto que as plantações aumentam suas áreas com o decorrer do tempo e com a industrialização da cana-de-açúcar, principalmente para a produção do etanol e açúcar, consecutivos em sua maioria de investimentos privados e públicos (PEDRESCHI, 2009, p.1). Atualmente tal rejeito é utilizado dentro das próprias usinas, para a produção de energia, tornando as usinas autossuficientes quanto ao seu abastecimento, processo denominado “cogeração de energia”. Vários resíduos gerados no processo de fabricação do álcool são também reaproveitados pelas usinas, é o caso da denominada torta de filtro e vinhaça (SILVA, 2006, p.19).

Segundo Santana (1993) apud Silva (2006, p.27) mesmo o território brasileiro sendo o maior produtor mundial de cana de açúcar, o

bagaço extraído desta é ainda é um resíduo de baixa exploração. O bagaço ainda *in natura* é composto por cerca de 44,5% de fibras lignocelulósicas, 50% de umidade; 2,5% de sólidos solúveis em água e 3% de cinzas, resíduo que será estudado mais profundamente no presente trabalho.

Kirchhoff (1991) apud Battistelle Marcilio; Lahr (2009, p.298) indica que a queima das plantações de cana implicam danos irreparáveis aos seres humanos, sendo fator principal a poluição atmosférica. Faz-se necessário desenvolver pesquisas que possibilitem uma destinação sustentável ao montante de resíduos produzidos a partir desta queima.

De acordo com a Revista Eletrônica Cana Online (2015, s.p.) os estados que se destacam com as maiores áreas de cana-de-açúcar plantadas são:

(...) São Paulo permanece como o maior produtor com 51,7% (4.696,3 mil) da área plantada, seguido por Goiás com 9,3% (878,27 mil), Minas Gerais com 8,9% (788,88 mil), Mato Grosso do Sul com 7,4% (712,39 mil), Paraná com 6,7% (644,65 mil), Alagoas com 4,7% (390,40 mil hectares) e Pernambuco com 3,2% (277,74 mil hectares). Estes sete estados são responsáveis por 91,9% da produção nacional. Os demais estados produtores possuem áreas menores, com representações abaixo de 3,0% (...)

Porém, com a grande produção nacional de cana de açúcar, 635 milhões de toneladas para a safra de 2017/2018 (CONAB, 2018, p.16) existe a geração de grandes volumes de resíduos provenientes desta sua industrialização, entre eles pode-se citar o bagaço, a ponta da cana, a vinhaça, a torta de filtro (resultante da filtragem do caldo de cana), a levedura e a cinza do bagaço (produzido pela sua queima). Este último gerado na ordem de 25 quilogramas para cada tonelada de bagaço (CORDEIRO, 2006, p.48). Segundo Manhães (1999) apud Bessa (2011, p.48) tal resíduo é utilizado como adubo em lavouras, mas segundo pesquisas já realizadas a cinza não apresenta nutrientes minerais adequados para tal finalidade.

De acordo com Paula (2006, p.22) a queima do bagaço em condições não controladas gera cinza que pode conter altos teores de carbono e matéria orgânica, obtendo um resíduo com elevada quantidade de carbono, influenciando em sua absorção de água, pois o material carbonoso se apresenta de maneira muito fina, o que ocasiona uma demanda maior de partículas de água.

A composição de tal resíduo de baseia em termos de óxidos, em maior proporção o óxido de silício (SiO_2), tendo uma proporção em massa de cerca de 60%. Uma possível fonte de sílica para a cinza do bagaço de cana é o quartzo, popularmente conhecido como areia, proveniente das lavouras. Esta sílica não é totalmente removida para os seguintes processos pós-colheita (CORDEIRO, 2006, p.49).

Diante da produção de tal resíduo alguns autores já desenvolvem pesquisas sobre aplicações do mesmo, dentre eles podemos citar (ZARDO et al., 2004, CORDEIRO et al., 2009 e DI PAULA et al., 2009) que pregam o uso da cinza do bagaço da cana em mistura com o cimento, e (BORLINI et al., 2006) pregando o uso em mistura com as cerâmicas.

Diante dos fatos expostos o trabalho teve por objetivo desenvolver um novo compósito polimérico por meio da inserção do percentual denominado carvão, que compõe parte da cinza do bagaço da cana-de-açúcar, em uma matriz de borracha natural (BN), gerando um produto final que atendesse às necessidades do mercado podendo contribuir para diminuição dos possíveis impactos causados pelo descarte inadequado da cinza. Para isso foram realizados estudos buscando a melhor proporção da relação borracha natural/cinza do bagaço de cana-de-açúcar, juntamente com a melhor formulação vulcanizante da matriz polimérica.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Polímeros

Lunardi (1987) apud Reis (2014, p.5) descreve polímeros como moléculas muito grandes formadas a partir de uma unidade de repetição, denominadas monômeros sendo que a reação ao qual um monômero é submetido para que este forme um polímero se chama polimerização (DICIOPÉDIA, 2018, s.p)

Estes são classificados em elastômeros, termoplásticos e termorrígidos. De acordo com a norma ASTM D1566-2015 apud Tamashiro; Osako (2017, p.3) define-se elastômero como um material macromolecular, que quando presente em temperatura ambiente, e sob aplicação de carga, é capaz de recuperar suas formas originais.

São classificados como termoplásticos os polímeros que quando submetidos ao calor, amolecem, endurecendo quando são resfriados, tais processos são totalmente irreversíveis e podem ser repetidos. Os materiais geralmente são produzidos através da aplicação simultânea de pressão e calor (CALLISTER, 2002, p. 336).

Sendo assim, os termorrígidos ou termofixos são os polímeros que apresentam que tornam-se duros de maneira permanente quando aplicados ao calor, não amolecendo com aquecimento subsequente. De maneira geral, estes são mais frágeis, mais fortes e mais duros que os polímeros termoplásticos, possuindo uma estabilidade dimensional (CALLISTER, 2002, p. 336).

2.2 Borracha Natural

De acordo com Santos (2007) apud Reis (2014, p.6) As propriedades de tal material foram descobertas pelos espanhóis que sucederam a Colombo por volta do século XVI, estes observaram índios americanos brincando com uma bola branca e que saltitava. Até então, não se havia descoberto um material que reunisse propriedades como flexibilidade e impermeabilidade, fato que despertou o interesse de indústrias.

Segundo Cornish (2001) apud Oliveira (2012, p.15) é um polímero pertencente a classe dos elastômeros, este possui cadeia polimérica linear composta por cis 1-4-poli-isopreno e instaurações nas ligações dos carbonos 2 e 3 da unidade isopolimérica.

De acordo com Tanaka (1991) apud Oliveira (2012, p.15) tal material possui características próprias, as quais destacam-se e deve-se ressaltar a sua plasticidade, isolamento de eletricidade e impermeabilizante para líquidos e gases, resistência ao desgaste, além de elasticidade.

Ravichandran (2005) apud Oliveira (2012, p.15) indica que atualmente é difundida na fabricação de artefatos como mangueiras, preservativos, pneus, entre outros. A Figura 1 ilustra a borracha natural do tipo Crepe Claro Brasileiro.

FIGURA 1 - Borracha do tipo Crepe Claro Brasileiro.



Fonte: O autor, 2017.

2.3 Vulcanização

Cerca de 450 anos após a descoberta da borracha pelos índios, por volta de 1800, tal material começou a ganhar maior aceitação mundial em decorrência a descoberta do processo denominado vulcanização. Palavra derivada da mitologia romana atribuída a Vulcano deus do fogo e do trabalho com metais é utilizada para descrever o método ao qual a borracha reage com

o elemento enxofre para produção de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas (COSTA et al., 2003, p.125).

BROWMICK (1994) apud Oliveira (2012, p.16) afirma que tal organização da estrutura permite-se fixar ou manipular as propriedades elásticas da borracha, reduzindo o comportamento plástico do material. Segundo Akiba (1977) apud Oliveira (2012, p.16) o polímero se torna um componente não solúvel e com característica física mais resistente em um intervalo de temperatura maior que o não vulcanizado.

Conforme Stern (1975) apud Oliveira (2012, p.16) durante a metodologia de vulcanizar a borracha, são adicionados outros elementos além do enxofre, segundo Shreve (1977) apud Oliveira (2012, p.16) são denominados ativadores e aceleradores, tendo como função aperfeiçoar a metodologia. Dentre os mais utilizados estão os óxidos metálicos, conhecidos também por ativadores, são eles: óxido de zinco e ácido esteárico (RODRIGUES, 2010, p.18) e os aceleradores que tem por função aumentar a velocidade da reação durante a vulcanização, dentre eles pode-se citar o dissulfeto de tetrametilurano (TMTD), morfolinotio benzotiazol (MBS) e mercaptobenzotiazol (MBT) (OLIVEIRA, 2012, p.16).

De início é concebido um complexo ativo do acelerador, por meio de uma ação entre ativadores e aceleradores na presença do elemento zinco. Tal complexo reage com o enxofre formando uma abertura no Anel S8 para construir um agente sulfurante ativo (OLIVEIRA, 2012, p.17). De acordo com Glosch (2003) apud Oliveira (2012, p.17) ocorre uma reação entre o agente sulfurante e os sítios insaturados, de maneira especial e partilhar com carbonos alílicos, presentes na cadeia da borracha, para que ocorra a formação de precursores das ligações cruzadas. Tais precursores reagem com sítios adicionais e insaturados na cadeia, formando ligações polissulfídicas que fazem a interligação das cadeias poliméricas, tendo como consequência o aumento das propriedades do material. Dentre as propriedades melhoradas pode-se citar: elasticidade, resistência ao calor, flexibilidade e aumento da resistência a tração.

2.4 Cinza do Bagaço da Cana

O maior resíduo da agricultura brasileira é o bagaço da cana-de-açúcar, gerado na extração do caldo durante a moagem da mesma (MOREIRA; GOLDEMBERG 1999, p.1)

Diante da queima do bagaço para geração de energia elétrica tem-se a produção de cinza, com volumes consideravelmente menores. Para cada tonelada de bagaço queimado são gerados 0,62% de cinza, sendo este um material basicamente composto de sílica, cerca de 60% de sua composição em massa (CORDEIRO, 2006, p.48). Além da Sílica o resíduo gerado a partir da queima do bagaço é constituído também por outros outros óxidos, em pequenas proporções, dentre eles pode-se destacar Al_2O_3 , Fe_2O_3 e CaO , variando suas proporções de acordo com o tipo de cana cultivada, herbicidas e fertilizante aplicados na lavoura, além de fatores naturais da região que o plantio foi realizado como solo, água e clima (CORDEIRO, 2009, p.84).

Pós queima, atualmente as cinzas residuais do bagaço são desprendidas ao meio ambiente de forma irregular, sem um tratamento adequado. Esta trata-se de um material com propriedades de difícil degradação, passível de se estar depositado ao ar livre por períodos considerados longos. Parte é utilizada como adubo nas próprias lavouras de cana de açúcar, mesmo apresentando poucos nutrientes e minerais (SOTO, 2014, p.349).

A Figura 2 ilustra a cinza do bagaço de cana em sua forma bruta antes de ser separada em diferentes granulometrias.

FIGURA 2 - Cinza do bagaço de cana em sua forma bruta antes de ser separada em diferentes granulometrias.



Fonte: O autor, 2017.

3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.1 Coleta da Cinza do Bagaço de Cana

A cinza do bagaço da cana foi fornecida em uma quantidade de 5 kg pela Usina Alto Alegre localizada no município de Santo Inácio – PR.

3.2 Coleta da Borracha Natural

A borracha natural do tipo Crepe Claro Brasileiro foi doada em um fardo de 10 kg pela empresa DLP Borrachas localizada na cidade de Poloni – SP.

3.3 Coleta dos Agentes de Vulcanização

Para vulcanização da borracha natural utilizou-se produtos da marca VETEC®, fornecidos pela empresa SWEETMIX, situada no município de Sorocaba-SP.

3.4 Preparação da Cinza do Bagaço de Cana

Para ser utilizada, a cinza do bagaço da cana-de-açúcar foi sujeita primeiramente a processos de secagem em uma temperatura de 100°C por 24 horas em uma estufa da marca SP Labor modelo SP-100 pertencente ao laboratório de Materiais de Construção Civil do Centro Universitário Antônio Eufrásio de Toledo, sob a orientação do Prof. Dr. Elton Aparecido Prado dos Reis, visando à retirada da umidade presente na mesma, restando assim apenas partículas em estado sólido.

Posteriormente foi realizado o peneiramento em uma sequência de peneiras de 30, 45, 60, 100, 120 e 270 *mesh*, para que se obtivesse a granulometria desejada. Por fim, o material foi armazenado em sacos plásticos devidamente lacrados com o objetivo manter o material sem presença de umidade, para ser utilizado na mistura com a matriz de borracha natural. Nas figuras 3, 4, e 5 são apresentados os processos descritos acima.

FIGURA 3 - Processo de Secagem da Cinza do Bagaço de Cana a uma temperatura de 100°C



Fonte: O autor, 2017.

FIGURA 4 - Processo de peneiramento da cinza do bagaço de cana.



Fonte: O autor, 2017.

FIGURA 5 - Armazenamento da cinza do bagaço de cana em sacos plásticos.



Fonte: O autor, 2017.

3.5 Método de preparação dos compósitos de Borracha Natural / Cinza do Bagaço de Cana

Os compósitos de borracha natural e cinza do bagaço de cana foram produzidos por meio de incorporação a seco utilizando o cálculo de proporção em *phr*, sendo estes 0, 20, 40 e 60 *phr* de CBC para 100 *phr* de borracha natural, a fim de investigar a interação entre a cinza do bagaço de cana e a borracha natural e desta forma determinar as propriedades físicas e químicas dos diferentes compósitos.

Para isso utilizou-se um cilindro misturador aberto da marca Makintec modelo 379 m ilustrado na Figura 6, pertencente ao laboratório de Tecnologia de Borracha e Aplicações da Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, sob a coordenação do Prof. Dr. Aldo Eloizo Job, para incorporar a carga e os agentes de vulcanização na matriz elastomérica.

FIGURA 6 - Cilindro misturador aberto Makintec modelo 379m.

Fonte: O autor, 2017.

Usou-se 100 *phr* de borracha natural para obter o compósito com proporções em massa e volume necessários para posterior caracterização a ser realizada. Ainda em relação à produção dos compósitos, realizou-se a vulcanização da matriz elastomérica, a fim de se obter maiores propriedades mecânicas e térmicas. O sistema de vulcanização utilizado é apresentado na Tabela 1. É válido ressaltar que o sistema utilizado denomina-se sistema para goma pura, onde optou-se por seu uso a fim de analisar a melhora da propriedade mecânica exclusivamente pela presença da cinza do bagaço de cana.

TABELA 1 - Formulação em *phr* e massa do sistema de vulcanização utilizado.

PROPORÇÕES			
ITEM	MATERIAIS	<i>phr</i>	MASSA (g)
A	Cinza do bagaço da cana	0, 20, 40 e 60	0, 20, 40 e 60
B	Borracha Natural	100	100
C	Óxido de Zinco	5	5
D	Ácido Esteárico	1	1
E	Enxofre	2	2
F	MBTS	1	1

As amostras foram obtidas através das seguintes etapas: Para o andamento da preparação das amostras pesou-se as quantidades de borracha natural desejada, assim como a massa de cinza do bagaço de cana e agentes de vulcanização em uma balança semi-analítica digital da marca Shimadzu modelo BL-3200H, como pode ser visto na Figura 7. A balança encontra-se presente no laboratório de tecnologia de borrachas da Faculdade de Ciências e Tecnologia UNESP de Presidente Prudente.

FIGURA 7 - Balança semi-analítica Shimadzu utilizada para pesagem dos materiais.



Fonte: O autor, 2017.

FIGURA 8 - Materiais devidamente pesados para formulação da massa acelerada.

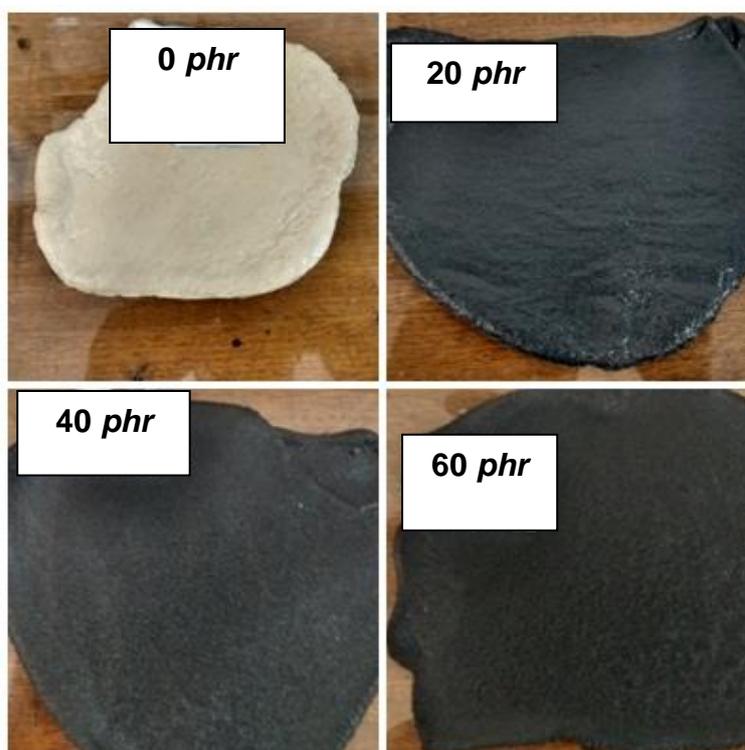


Fonte: O autor, 2017.

Para a produção dos compósitos e da borracha natural vulcanizada, inicialmente foi feita a mastigação da matriz elastomérica em um cilindro misturador aberto da marca Makintec – modelo 379 m pertencente ao laboratório de tecnologia de borracha e aplicações da Faculdade de ciência e Tecnologia UNESP de Presidente Prudente, sob a coordenação do Prof. Dr. Aldo Eloizo Job. A mastigação foi realizada durante o tempo de dez minutos, a fim de que se obtivesse a viscosidade necessária para adição da carga (cinza

do bagaço de cana) e agentes de vulcanização. Após adição dos agentes retomou-se o processo de mastigação por mais 5 minutos para obter então uma plena dispersão dos agentes na matriz polimérica, tendo assim como resultado uma mistura homogênea de cor escura. A essa mistura obtida pelo processo de mastigação denomina-se massa acelerada e sua imagem é apresentada na Figura 9.

FIGURA 9 - Massas aceleradas através do processo de mastigação com adição de 0, 20, 40 e 60 gramas de cinza do bagaço de cana.



Fonte: O autor, 2017.

Após, retirou-se uma amostra de 15 g de massa acelerada para que se realizasse o ensaio de reometria visando-se obter o tempo ótimo de vulcanização (t_{90}). O ensaio foi realizado em um reômetro da marca Team Equipamentos, também pertencente ao laboratório de tecnologia de borrachas da Faculdade de Ciências e Tecnologias UNESP de Presidente Prudente. Após a realização dos ensaios o tempo ótimo de vulcanização foi aproximadamente o mesmo para as amostras, ao qual apresentou-se em cerca de 12 minutos e 30 segundos. A Figura 10 ilustra o Reômetro utilizado.

FIGURA 10 - Reômetro de torque da marca Team Equipamentos.



Fonte: O autor, 2017.

Após concluir o estudo reométrico realizou-se a termo prensagem das massas aceleradas visando à vulcanização da matriz elastomérica e assim a obtenção dos compósitos. Para a realização da técnica de termo prensagem utilizou-se uma termo prensa hidráulica da marca Mastermac® – modelo Vulcan 400/20 pertencente ao laboratório de tecnologia de borracha e aplicações da Faculdade de Ciência e Tecnologia UNESP de Presidente Prudente, o modelo da prensa utilizada segue na Figura 11.

FIGURA 11 - Termo prensa da Marca Mastermac® – modelo Vulcan 400/20



Fonte: O autor, 2017.

A massa acelerada foi colocada em uma forma retangular de alumínio de dimensões 150 mm X 150 mm X 2 mm, a qual foi recoberta em ambos os lados por uma placa de alumínio gerando um sistema sanduiche. O sistema foi levado a termo prensa onde foi aquecido a uma temperatura de 150°C e submetido à carga de 60 toneladas durante o tempo de 12 minutos e 30 segundos, ou seja, durante o tempo de t_{90} . Após a conclusão da técnica de termo prensagem foram obtidos os compósitos de borracha natural e cinza do bagaço da cana.

Para fins de ilustração, segue na Figura 12 o compósito produzido com 20 *phr* de cinza do bagaço de cana.

FIGURA 12 - Compósito obtido através do método de prensagem realizado em termo prensa.



Fonte: O autor.

4 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

4.1 Ensaio Reométrico

Para realização da presente técnica foi utilizado um reômetro da marca Team Equipamentos, ao qual é pertencente ao Laboratório de Tecnologia da Borracha da UNESP localizado em Presidente Prudente. Através deste foi realizado o monitoramento da variação do torque em função do tempo. Para o ensaio a temperatura utilizada foi de 150° e arco de 1°, conforme prescreve a norma ASTM D 2084.

4.2 Ensaio de Resistência a Tração

A técnica de ensaio de resistência a tração foi realizada com o objetivo de se averiguar as propriedades mecânicas do compósito produzido com matriz de borracha natural e cinza do bagado da cana, bem como a influência da vulcanização e da presença do resíduo no produto final. O mesmo consiste em aplicar uma carga de tração crescente a um dado corpo de prova até que o mesmo se rompa, fornecendo dados quantitativos das amostras no que refere a tensão x deformação (DALCIN, 2007, p.8) Os estudos foram realizados em uma máquina universal de ensaios, modelo EMIC 23-100, eletromecânica, microprocessada, marca INSTRON/EMIC ilustrada na Figura 13 realizando o ensaio, pertencente ao Centro Universitário Toledo, situado na cidade de Presidente Prudente – SP. Os corpos de prova foram cortados em forma de gravata tipo C conforme ilustrado na Figura 14.

FIGURA 13 - Equipamento para ensaio de tensão x deformação – INSTRON/EMIC.



Fonte: O autor, 2018.

FIGURA 14 - Corpos de prova em forma de gravata tipo C.



Fonte: O autor, 2018.

4.3 Ensaio de Resistência a Abrasão

A presente técnica tem por objetivo avaliar as propriedades de resistência ao desgaste dos polímeros frente a outro material que seja aplicado sobre o mesmo, seja sólido ou líquido (REIS, 2014, p.25). Para a realização de tal análise foi utilizado um abrasímetro de elastômeros da marca MAQTEST-frequência: (40 +/- 1) ciclo por minuto, diâmetro do cilindro: (150 +/- 0,2) N; inclinação em relação a vertical do centro do eixo do suporte do corpo de prova: 3°; distância na horizontal entre o centro do cilindro e o centro da pinça: < 1 mm (REIS, 2014, p.25). O equipamento é pertencente ao núcleo de inovação tecnológica em borracha natural da Faculdade de Ciências e Tecnologia - UNESP de Presidente Prudente- SP, sobre coordenação do Prof. Dr. Aldo Eloizo Job, sendo apresentado na Figura 15.

FIGURA 15 - Equipamento utilizado para realização da técnica de Ensaio de Resistência à Abrasão.



Fonte: O autor, 2018.

Na referida técnica o corpo de prova é fixado em uma pinça de diâmetro variável e posteriormente é submetido a rotação até que seu desgaste seja detectado. Com o ensaio finalizado, faz-se a medição do comprimento de lixa que foi suportado pelo corpo de prova, de forma posterior, realiza-se a comparações entre as diferentes proporções do material (REIS, 2014, p.25). Os corpos de prova submetidos a presente técnica foram cortados de acordo com a norma NBR 11032, e o ensaio realizado conforme prescreve a norma DIN 5316. A Figura 16 ilustra os corpos de prova cortados conforme a norma citada.

FIGURA 16 - Corpos de prova para ensaio de resistência a abrasão cortados conforme norma NRB 11032



Fonte: O autor, 2018.

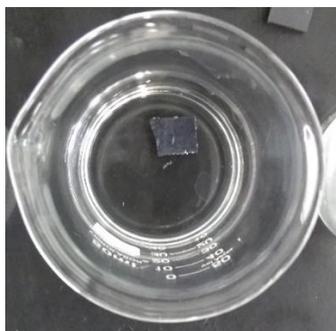
4.4 Absorção de água via imersão

O presente estudo foi realizado a fim de se fazer substituição da técnica de determinação de absorção de água em couro sola, técnica ao qual foi proposta inicialmente, não sendo possível ser feita a realização devido a indisponibilidade do equipamento no local de análise. Para a realização da presente técnica foi utilizado um processo de imersão manual em diferentes tempos. Os corpos de prova foram moldados com dimensões de 1 cm x 1 cm x 0,2 cm, posteriormente foi feita a pesagem dos mesmos para obtenção de suas massas.

Estes foram adicionados em béqueres com água destilada durante os tempos de 30, 60, 90, 120, 180, 300, 600 e 900 segundos, aos quais foram os mesmos utilizados por Reis (2004), autor que foi tomado como referência para realização da técnica. Ao final de cada imersão efetuou-se o processo de secagem, para remover o excesso de água presente na superfície das amostras, fazendo-se utilização de papel toalha, para que assim pudesse ser executada a pesagem das amostras.

Por fim realizou-se uma análise comparativa entre os resultados obtidos para as diferentes proporções de resíduos aplicadas aos compósitos. A figura 17 retrata o processo de imersão dos corpos de prova para posterior pesagem dos mesmos.

FIGURA 17- Corpo de prova submetido ao ensaio de Absorção de Água e posteriormente pesado.



Fonte: O autor, 2018.

4.5 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR modo ATR)

As aplicações da presente técnica em polímeros e em plásticos são inúmeras, dentre as quais pode-se citar: controle de qualidade de materiais, identificar e determinar a pureza do material de estudo, estudo de deterioração, entre outros (SOUZA, 2009, p.1). As análises foram realizadas em um equipamento da marca Bruker modelo Vector 22 ilustrado na figura 18. Este é pertencente ao núcleo de inovação tecnológica em borracha natural da faculdade de ciências e tecnologia - UNESP de Presidente Prudente- SP, sobre responsabilidade do Prof. Dr. Aldo Eloizo Job.

FIGURA 18 - Equipamento da marca Bruker modelo Vector 22 utilizado para realização da técnica de caracterização FTIR modo ATR.



Fonte: O autor, 2018.

4.6 Difração de Raio-X (DRX)

A aplicação da presente técnica refere-se à identificação de compostos cristalinos em dada amostra, sejam estes compostos inorgânicos ou orgânicos (ANTONIASSI, 2010, p.29). Os espectros de difração de raios X foram obtidos utilizando um difratômetro da marca Shimadzu modelo DRX-6000 e fonte de radiação Cu-K α (0,1542 nm) pertencente ao Laboratório de Materiais Cerâmicos (Lamac) da FCT UNESP Faculdade de Ciências e Tecnologia sobre coordenação do Prof. Dr. Silvio Rainho.

4.7 Análise Termogravimétrica (TG)

O presente método de caracterização faz indicação das medidas de perda de massa e degradação de um material frente exposição ao aumento de temperatura, apresentando de forma conjunta à estabilidade térmica do material. Propriedades importantes para o compósito produzido (TORRES, 2017, p.31). Esta técnica de análise foi realizada em um equipamento da marca TA INSTRUMENTS SDT Q600, com faixa de temperatura de ambiente até 1400°C, com razão de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio e fluxo de 20 ml/min. pertencente ao Laboratório de Materiais Cerâmicos (Lamac) da FCT UNESP Faculdade de Ciências e Tecnologia sobre coordenação do Prof. Dr. Silvio Rainho. A Figura 19 ilustra o equipamento utilizado na presente técnica.

FIGURA 19 - Equipamento TA INSTRUMENTS SDT Q600 para realização da técnica de caracterização Análise Termogravimétrica (TG)



Fonte: O autor, 2018.

4.8 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A miscibilidade de componente de uma homogeneização de materiais pode ser entendida através das medidas de DSC, sendo evidenciada pelo deslocamento da transição vítrea. Tal técnica permite também estudar o processo de cura em elastômeros (TORRES, 2017, p.31). As análises foram realizadas de forma concomitante em equipamento TA INSTRUMENTS SDT Q600 também pertencente ao Laboratório de Materiais Cerâmicos (Lamac) da FCT UNESP Faculdade de Ciências e Tecnologia sobre coordenação do Prof. Dr. Silvio Rainho.

4.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A presente técnica possibilita a captura de micrografias com maiores ampliações e grande resolução, quando é comparada a técnica de microscopia óptica, permitindo a realização de um estudo morfológico mais aprofundado dos compósitos que foram analisados. (REIS, 2014, p.30). Esta foi executada em um equipamento fabricado pela Carl Zeiss modelo EVO LS 15, ao qual pertence ao Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica de Varredura (LabMMEV) localizado na Faculdade de Ciências e Tecnologias UNESP de Presidente Prudente. A Figura 20 ilustra o equipamento utilizado para realização da técnica.

FIGURA 20 - Equipamento EVO LS 15 para realização da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)



Fonte: Unesp, 2014.

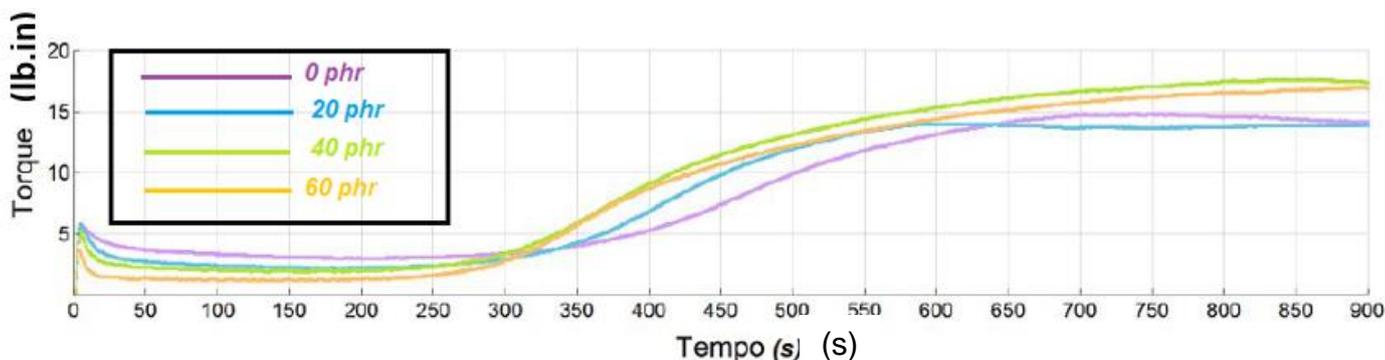
5 RESULTADOS E DISCUÇÃO

5.1 Ensaio Reométrico

A presente técnica foi realizada a fim de se determinar os parâmetros reométricos. Foram realizadas análises para os compósitos de borracha natural vulcanizada e borracha natural com a inserção de diferentes proporções de resíduos, as quais são 20, 40 e 60 *phr*.

A figura 21 apresenta as curvas reométricas para a borracha natural e os compósitos produzidos.

FIGURA 21 - Curvas reométricas da borracha natural e dos compósitos produzidos com 20, 40 e 60 *phr* de cinza do bagaço de cana.



Fonte: O autor, 2018.

Analisando os resultados expostos na Figura 21 observa-se que com a inserção de diferentes proporções do resíduo proveniente da queima do bagaço de cana houve aumento do torque máximo, o que indica que mesmo sem a interação química entre a carga e matriz, a presença da carga implica no aumento da viscosidade da mistura, exigindo assim maiores valores de torque. Como pode ser visto também o tempo ótimo de vulcanização se manteve aproximadamente o mesmo para as diferentes amostras, o que corrobora que a cinza não interagiu quimicamente com os agentes de vulcanização, o que implicaria na ineficácia do vulcanizado, refletindo-se no aumento do tempo ótimo, assim como na diminuição dos valores de torque. Na Tabela 1 são apresentados os valores de toque, já convertidos para o SI e o tempo ótimo de vulcanização.

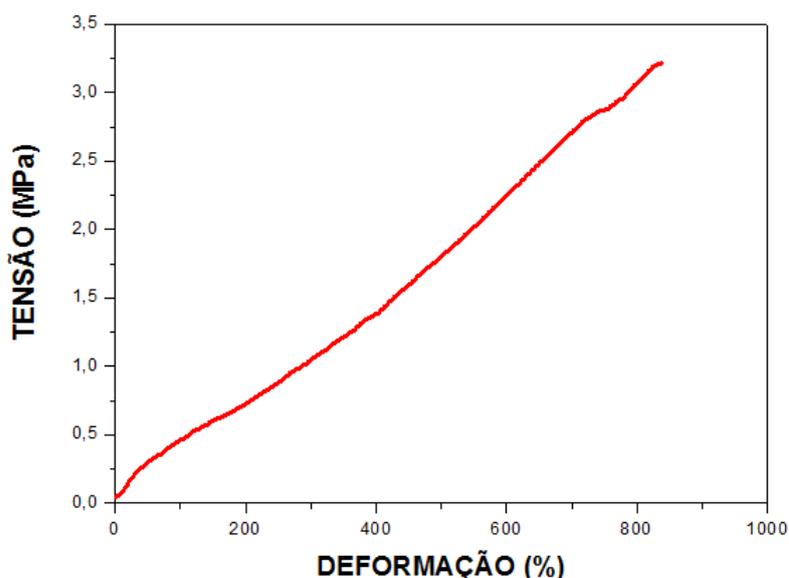
TABELA 2: Valores de tempo e torque para os compósitos produzidos em diferentes proporções.

Compósito	Tempo (min.)	Torque (N.m)
0 phr	10:22	1,67
20 phr	8:49	1,58
40 phr	11:07	1,92
60 phr	10:53	2,00

5.2 Ensaio de Resistência a Tração

A presente técnica foi realizada com o objetivo de averiguar as propriedades mecânicas dos compósitos produzidos com 20, 40 e 60 *phr* de Cinza do Bagaço de Cana inserida em matriz de borracha natural quando comparados com o compósito produzido apenas com a borracha natural acelerada e vulcanizada, ou seja, 0 *phr* de resíduo. A Figura 22 apresenta o resultado do ensaio de tensão em função da deformação realizado na borracha natural acelerada e vulcanizada visto que a mesma é o material de referência.

FIGURA 22 – Curva de tensão-deformação dos compósitos com 0 *phr* de cinza do bagaço de cana e produzidos a 150°C em termo prensa.

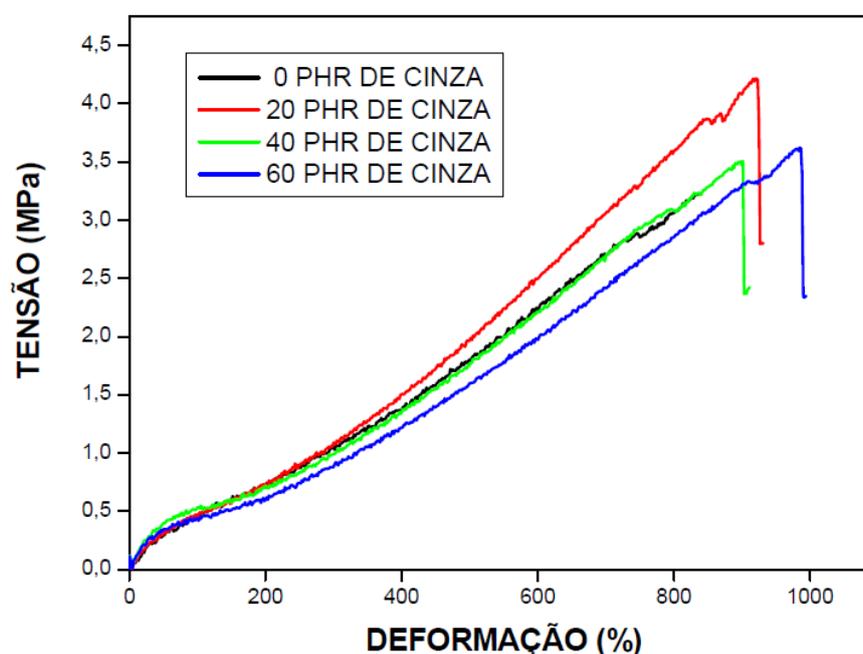


Fonte: O autor, 2018.

Observa-se que a borracha natural é um material dúctil, onde para a amostra em análise com apenas aproximadamente 3,2 MPa de tensão

aplicada ocorre uma alta deformação quando comparada ao seu comprimento inicial, aproximadamente 840%. Nota-se também que esta amostra apresenta uma região elástica bem definida, sendo a plástica do início do ensaio até cerca de 50% de deformação com tensão aplicada de aproximadamente 0,5 MPa, partindo daí se inicia a região plástica do material, de 50% de deformação a aproximadamente 840%, tangendo a tensão de 3,23 MPa apresentada. Destaca-se também que tais valores estão intimamente relacionados ao sistema de vulcanização utilizado, visto que o mesmo não reflete em aumento da resistência mecânica da amostra, devido à ausência de cargas reforçantes.

FIGURA 23 – Curva de tensão-deformação dos compósitos com 0, 20, 40 e 60 *phr* de cinza do bagaço de cana e produzidos a 150°C em termo prensa para efeito comparativo.



Fonte: O autor, 2018.

A Figura 23 ilustra as curvas tensão-deformação para os quatro tipos de compósitos confeccionados. Observando as curvas apresentadas na Figura 23 pode-se verificar qualitativamente que a adição de material fibroso a borracha natural não acarretou em variações significativas a matriz, visto que o regime elástico para todas amostras foi análogo, assim como as variações para

tensão de ruptura, que variam aleatoriamente, todavia todas próximas ao obtido para a BN.

Constata-se assim que a presença da carga, nas proporções utilizadas, causam variações da viscosidade das amostras, como observado por meio de reometria, contudo a mistura física causada não acarreta no aumento dos valores de força de tração, assim como não implica na degradação da matriz.

Na Tabela 2 são apresentados os resultados de tensão e deformação na ruptura da amostra.

TABELA 3 - Valores de tensão e deformação médias obtidos na ruptura das amostras de 0, 20, 40 e 60 *phr* de CBC.

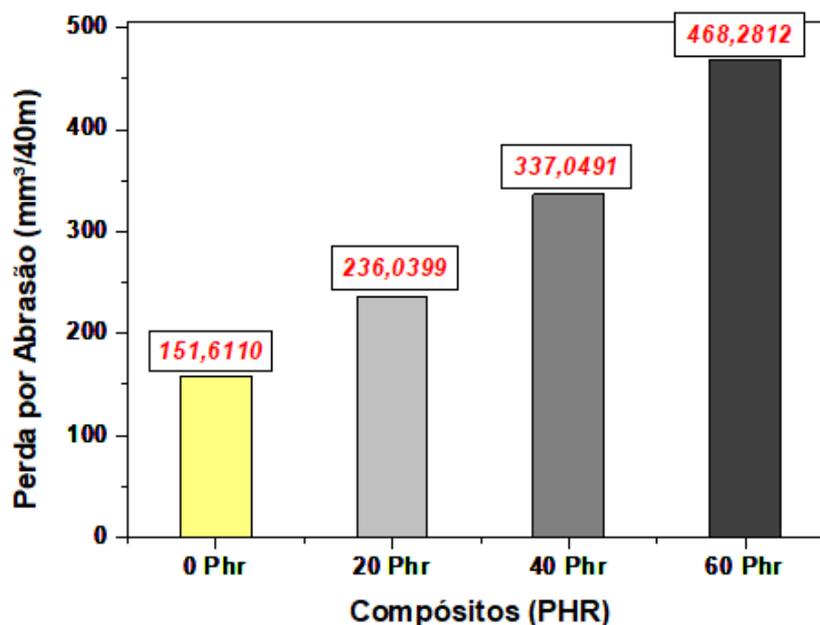
PROPORÇÃO (CBC/BN)	TENSÃO (MPa)	DEFORMAÇÃO (%)	MÓDULO DE ELASTICIDADE (MPa)
0/100	3,23	838,91	0,39
20/100	4,22	931,56	0,45
40/100	3,51	911,47	0,39
60/100	3,62	994,53	0,36

De acordo com Caetano (2010, sp.) o valor do módulo de elasticidade da borracha é de aproximadamente 0,5 MPa, assim evidencia-se que o valor do módulo de elasticidade da borracha natural vulcanizada está próximo do disposto acima. Nota-se que os valores obtidos corroboram a análise qualitativa realizada, pois a inserção dos resíduos não alteraram de forma direta os valores dos módulos, fixando-se a valores próximos da borracha natural vulcanizada.

5.3 Ensaio de Resistência à Abrasão

O resultado da técnica de Ensaio de Resistência a Abrasão é apresentado na Figura 24. É possível notar que a incorporação do resíduo da queima do bagaço de cana de açúcar resultou na diminuição da resistência a abração da borracha natural.

FIGURA 24 - Perda por abrasão da Borracha Natural e compósitos produzidos com inserção de resíduos.



Fonte: O autor, 2018.

De acordo com Hintze et al. (2014) apud Paiva (2018, p.38) os valores de perda por abrasão retratados na Figura 24 podem estar relacionados com a interação entre carga e matriz, devido a mistura ter sido realizada de forma física em meio sólido, ao receber-se atrito de uma superfície rugosa, ocasionando assim a exposição das fibras. Devido o resíduo se apresentar como matéria fibrosa curta e disposto de maneira aleatória no interior da matriz, o contato direto com a superfície abrasiva provoca o desprendimento das fibras da matriz, resultando assim em uma perda significativa de volume das amostras.

Segundo Paiva (2018, p.38) pelo método de mistura ao qual os materiais foram submetidos não é possível se obter compósitos com uma distribuição homogênea da carga no interior da matriz polimérica, acarretando em uma maior perda por abrasão em regiões que compreendem maior quantidade de resíduo da queima do bagaço de cana.

5.4 Absorção de água via imersão

Para uma análise qualitativa das amostras, os resultados são apresentados nas seguintes tabelas, sendo que na Tabela 3 é apresentado os resultados para o material referência (0 *phr* de resíduo) e nas Tabelas 4, 5, e 6 são apresentados os resultados para os compósitos produzidos com 20, 40 e 60 *phr* de resíduo, respectivamente.

TABELA 4 - Resultado da Técnica de Absorção de Água via Imersão para a borracha natural vulcanizada.

BORRACHA NATURAL VULCANIZADA	
Tempo (s)	Massa de Água Absorvida (g)
30	0,0100
60	0,0000
90	0,0100
120	0,0100
180	0,0500
300	0,0100
600	0,0100
900	0,0400

TABELA 5 - Resultado da Técnica de Absorção de Água via Imersão para o compósito de borracha natural inserção de 20 *phr* de resíduo.

COMPÓSITO COM 20 <i>phr</i> DE RESÍDUO	
Tempo (s)	Massa de Água Absorvida (g)
30	0,0007
60	0,0008
90	0,0010
120	0,0012
180	0,0013
300	0,0014
600	0,0014
900	0,0015

TABELA 6 - Resultado da Técnica de Absorção de Água via Imersão para o compósito de borracha natural com inserção de 40 *phr* de resíduo.

COMPÓSITO COM 40 <i>phr</i> DE RESÍDUO	
Tempo (s)	Massa de Água Absorvida (g)
30	0,0006
60	0,0006
90	0,0010
120	0,0012
180	0,0012
300	0,0013
600	0,0013
900	0,0013

TABELA 7 - Resultado da Técnica de Absorção de Água via Imersão para o compósito de borracha natural com inserção de 60 *phr* de resíduo.

COMPÓSITO COM 60 <i>phr</i> DE RESÍDUO	
Tempo (s)	Massa de Água Absorvida (g)
30	0,0000
60	0,0000
90	0,0010
120	0,0012
180	0,0017
300	0,0016
600	0,0017
900	0,0018

Com os dados obtidos fez-se a plotagem do gráfico massa x tempo para que se possa avaliar de maneira qualitativa o comportamento dos materiais, estes resultados são apresentados nas Figuras 25 e 26.

FIGURA 25 - Valores de Absorção de Água em gramas para os compósitos produzidos sem adição de resíduos e com adição de resíduos.

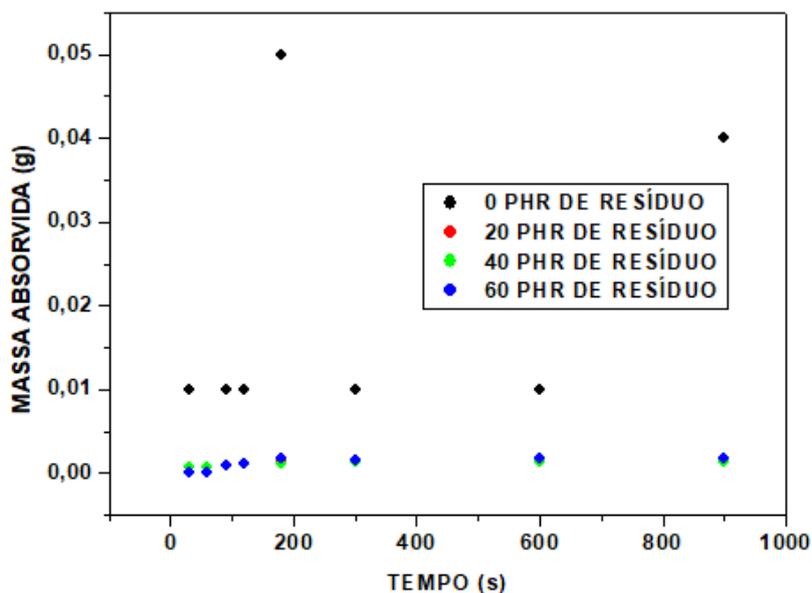
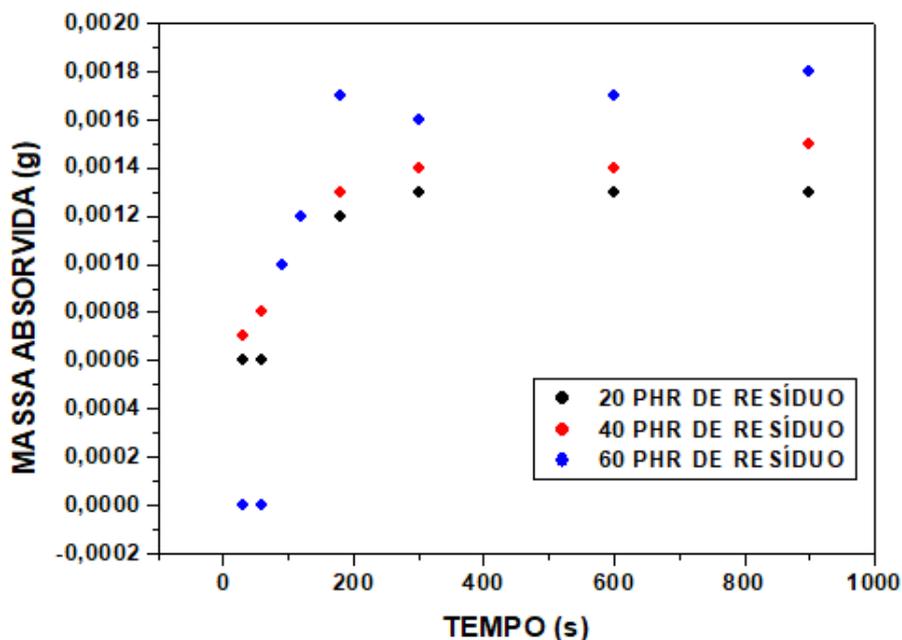


FIGURA 26 - Valores de Absorção de Água em gramas para os compósitos produzidos com adição de resíduos.



Analisando-se as tabelas 4, 5, 6 e 7 e a Figura 25, observa-se que a borracha natural vulcanizada, quando comparada ao demais compósitos apresenta maior capacidade de absorção de água. De acordo com Caetano (2010, sp.) a borracha vulcanizada quando imersa pode absorver uma maior

ou menor quantidade de água, onde nas composições da mesma possuem vários componentes que por sua vez podem reagir de maneira hidrofílica a água, tendendo assim a fixar a absorção. Na figura 25 é possível observar que a massa de água absorvida para o material referência se mostra com poucas variações nos tempos de 200 e 900 segundos, ou seja, a massa de água foi absorvida e se manteve fixa até o tempo de 600 segundos.

É válido ressaltar que de acordo com Reis (2014, p.67) o aumento de peso também pode estar relacionado com os poros que estão presentes na estrutura da borracha natural, visto que a força de cisalhamento imposta pelo cilindro misturador aberto no momento da formulação da goma pura possibilita a abertura dos mesmos para recebimento dos agentes de vulcanização.

Para os compósitos que foram produzidos em diferentes proporções de resíduo, nota-se que ambos apresentaram menores valores de absorção quando comparado ao material de referência.

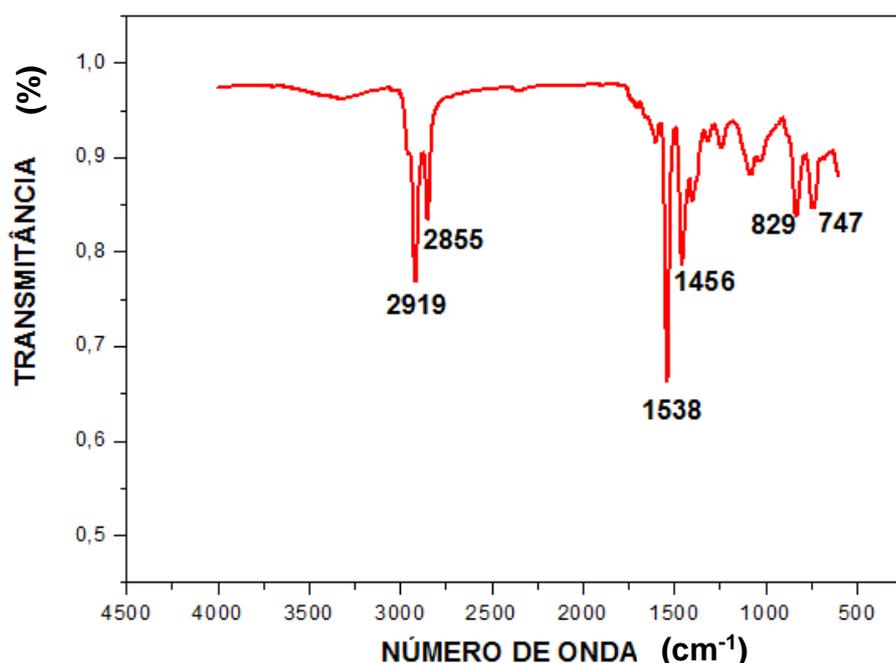
Na Figura 26 observa-se que para os compósitos produzidos com diferentes proporções de resíduo existe aumento na quantidade de água absorvida pela amostra, de acordo com Barbosa et al. (1988, s.p.) os corpos de prova que tendem a possuir um maior percentual de cinzas, tendem a ser mais porosos e permeáveis, justificando assim o maior valor de absorção.

A quantidade de matéria orgânica presente nas cinzas juntamente com a quantidade de carbono existentes na mesma proporcionam a influência quanto a absorção de água, devido a cinza ser um material extremamente fino junto com as partículas de carbono, onde segundo Reis (2010, p.52) proporciona um aumento na demanda de água para a amostra que continha maior quantidade de resíduo.

5.5 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR modo ATR)

Na Figura 27 é apresentado o espectro FTIR obtido para o compósito produzido apenas com a aceleração e vulcanização da borracha natural.

FIGURA 27 - Espectro de FTIR do compósito produzido com 0 *phr* de Cinza do Bagaço de Cana.



Fonte: O autor, 2018.

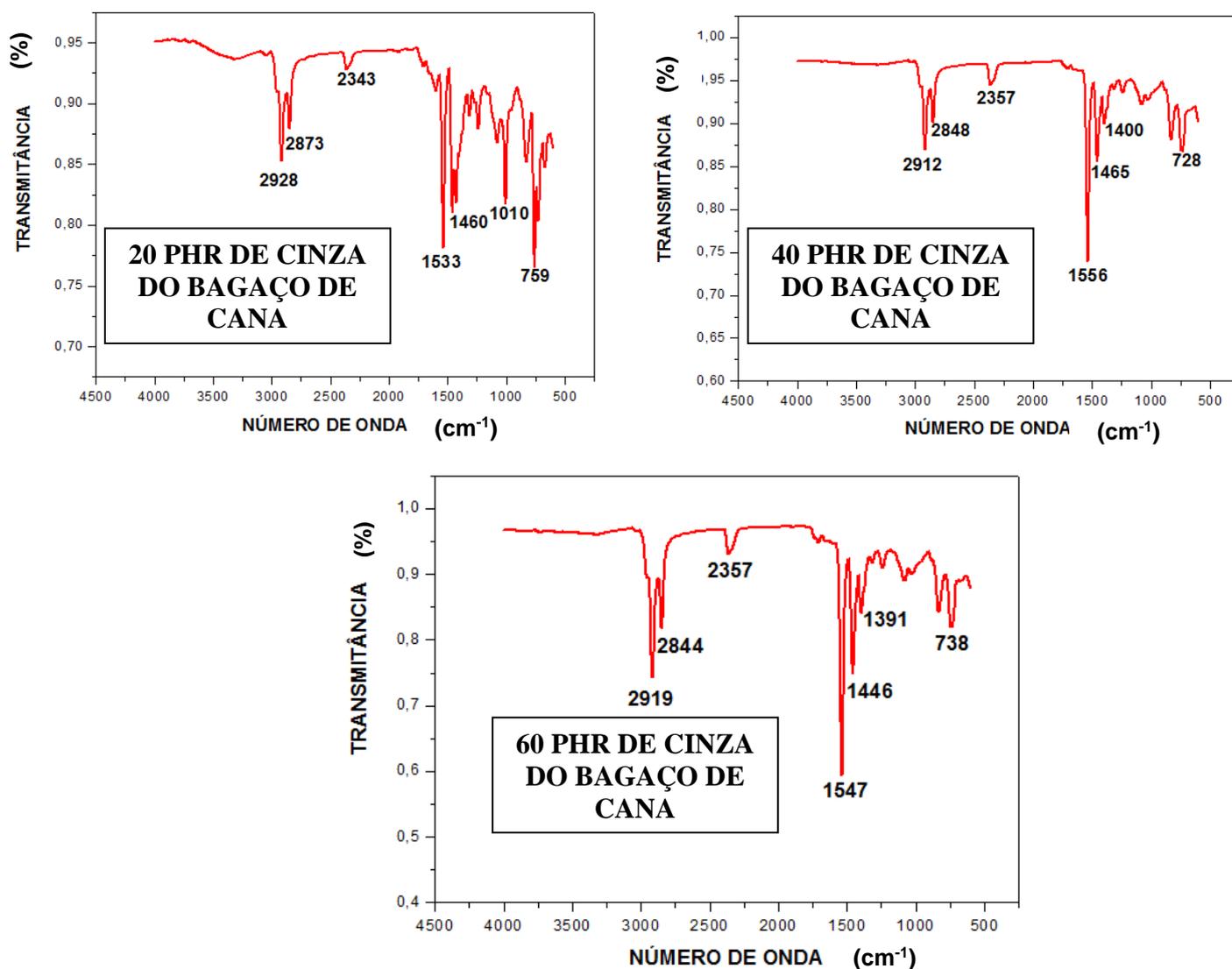
Para o compósito produzido somente com a borracha natural, verifica-se que a primeira banda ocorrente em 747 cm^{-1} , onde segundo Canevarolo (2004, s.p) esta atribuída as vibrações do dobramento do grupo CH. A banda próxima a 829 está relacionada com o grupo $\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}$, onde as moléculas C-H estão fora do plano.

As bandas localizadas entre 965-1377 cm^{-1} são características dos grupos funcionais no cis-1,4-poli-isopreno, já a banda em 1456 cm^{-1} está relacionada aos modos de deformação axial do CH_3 . Outras duas bandas de grande intensidade que podem ser visualizadas são as bandas de 2855 e 2919 cm^{-1} , localizadas entre 2730–3040 cm^{-1} , estas bandas são características dos grupos funcionais pertencentes a borracha natural, sendo que ambas estão

atribuídas respectivamente a vibrações simétricas C–H no CH₂, vibrações assimétricas C–H no CH₂, vibrações assimétricas C–H no CH₃ e estiramento =CH (CANEVAROLO, 2004, s.p).

Para os compósitos produzidos nas proporções de 20, 40 e 60 *phr* de Cinza do Bagaço de Cana para 100 *phr* de borracha natural os espectros FTIR são apresentados na Figura 28.

FIGURA 28 - Espectros de FTIR dos compósitos produzidos com 0, 20 40 e 60 *phr* de Cinza do Bagaço de Cana.



Fonte: O autor, 2018.

Nota-se que para os compósitos de 20, 40 e 60 *phr* de Cinza do Bagaço de Cana apresentados, também ocorrem a primeira banda localizadas em 759,728 e 738 cm^{-1} respectivamente. Assim como no compósito de referência, ao qual foi produzido sem adição de resíduos, estas descrevendo as vibrações do dobramento do grupo CH. Tais compósitos apresentam também as bandas localizadas entre 965-1377 cm^{-1} que são características dos grupos funcionais no cis-1,4-poli-isopreno. De forma meramente parecida com o compósito de referência também são apresentadas em 1460, 1465 e 1446 cm^{-1} sendo estas descritas aos modos de deformação axial do CH_3 .

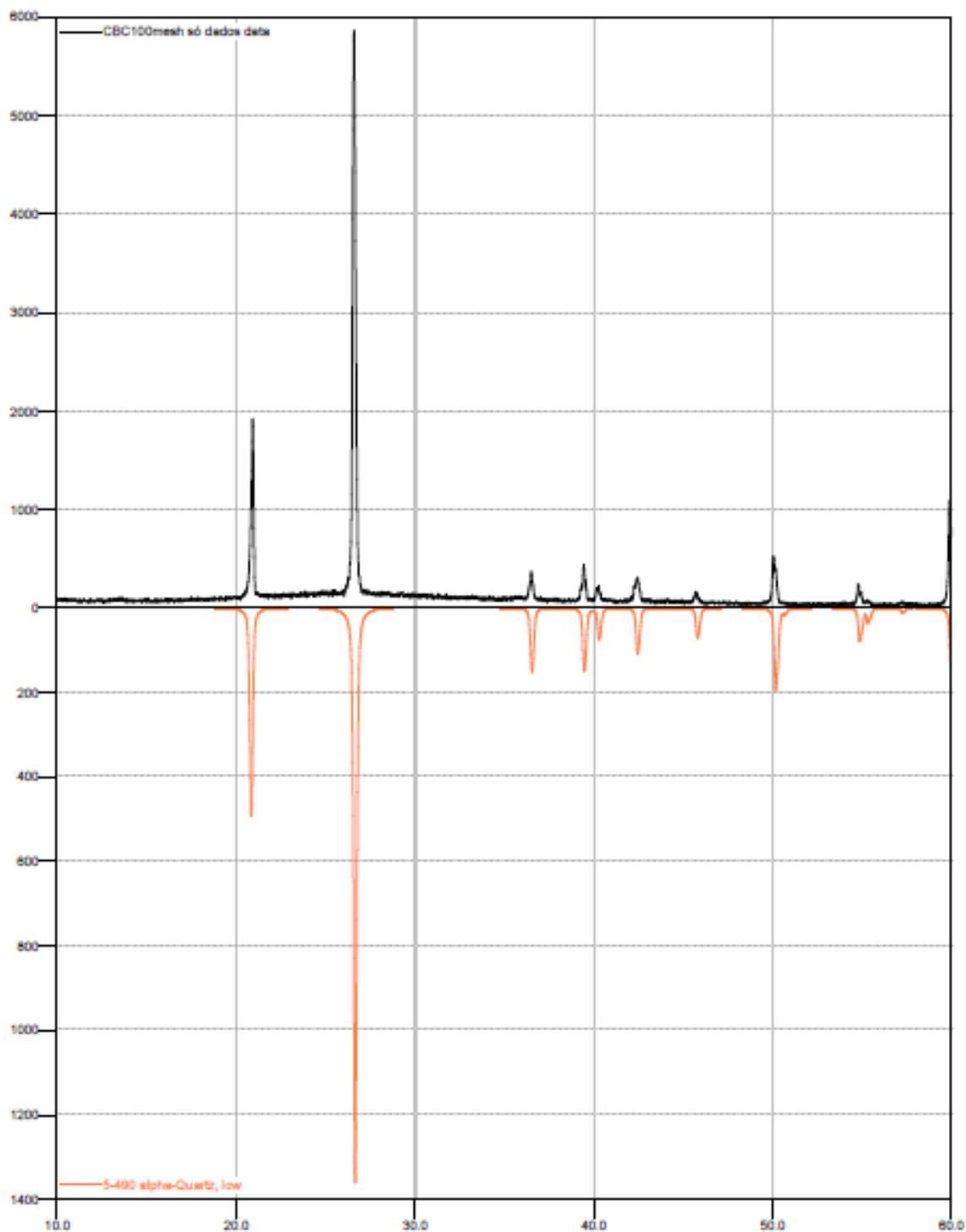
Evidencia-se que com a adição da Cinza do Bagaço de Cana à matriz de borracha natural houve o surgimento da banda em torno de 2350 cm^{-1} para todos os compósitos produzidos com mesma intensidade aproximadamente, sendo essa segundo Nakamoto (1986, s.p.) relacionada a formação de dióxido de carbono (CO_2). Posteriormente são apresentadas bandas novamente em todos os compósitos entre 2730–3040 cm^{-1} relacionadas a borracha natural e estão atribuídas mais uma vez as vibrações simétricas C–H no CH_2 , vibrações assimétricas C–H no CH_2 , vibrações assimétricas C–H no CH_3 e estiramento =CH.

5.6 Difração de Raio-x (DRX)

A fim de realizar o estudo estrutural nas diferentes granulometrias da cinza do bagaço de cana, realizou a técnica de difração de raio-x no material retido nas peneiras de 100, 120 e 270 *mesh* onde o intuito era analisar a estrutura de cada uma dessas fases e assim identificar possíveis diferenças estruturais pela variação de granulometria.

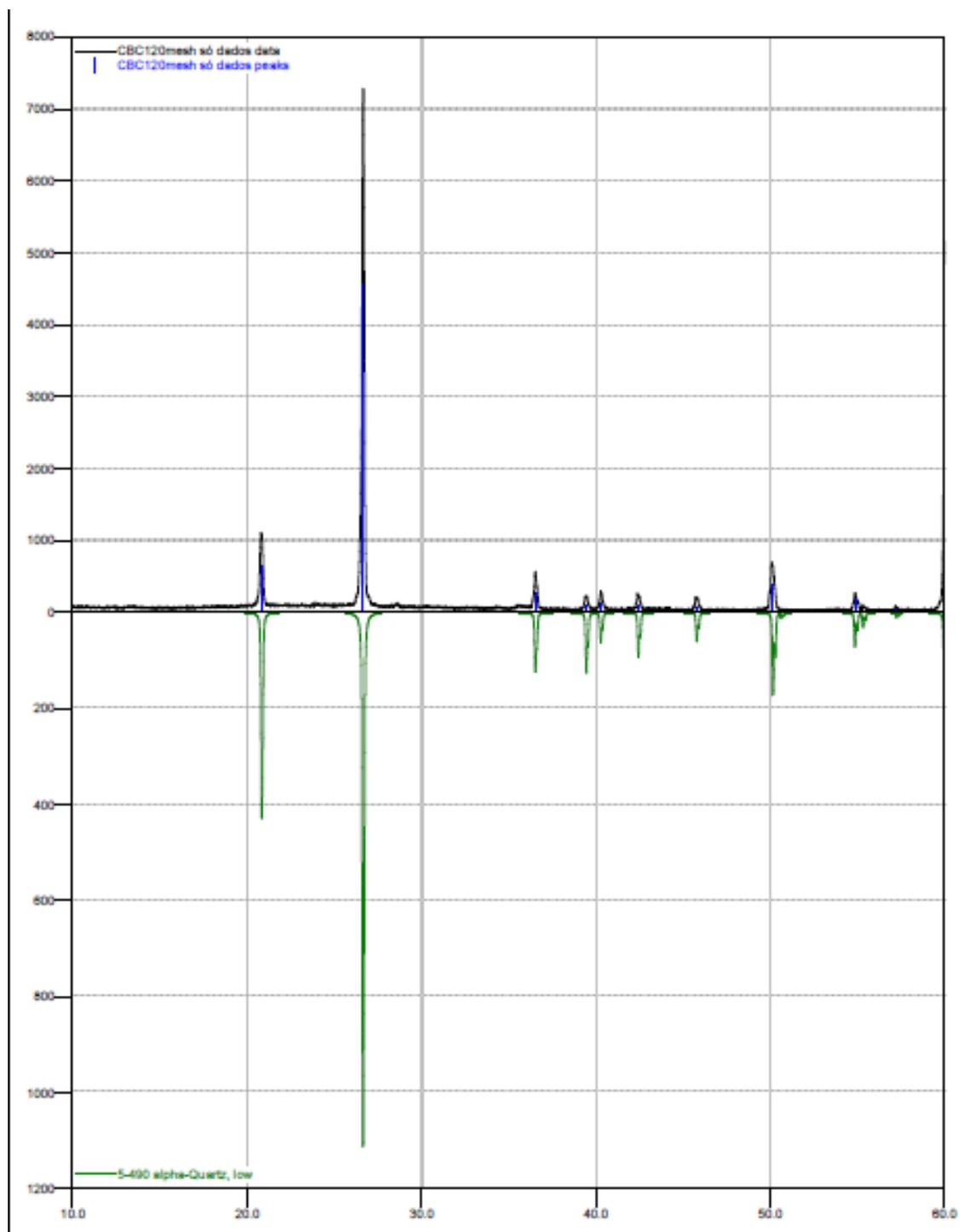
Nas figuras 29, 30 e 31 são apresentados os espectros de raio-x realizados nas cinzas retidas nas peneiras descritas acima.

FIGURA 29 - Identificação da alta presença de alpha-quartzo utilizando difração de raio-x (DRX) na cinza do bagaço de cana retida na peneira de 100 mesh.



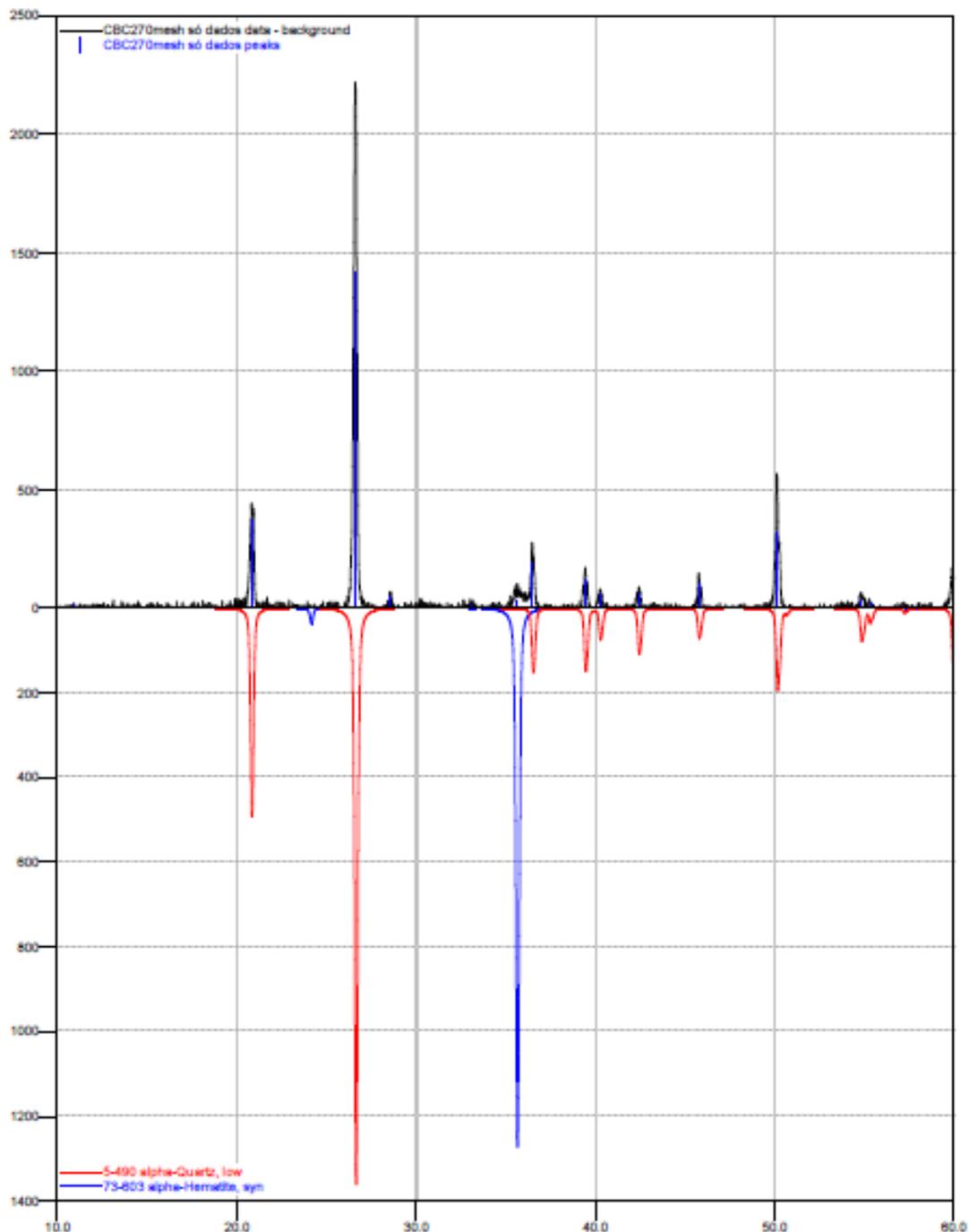
Fonte: O autor, 2018.

FIGURA 30 - Identificação da alta presença de alpha-quartzo utilizando difração de raio-x (DRX) na cinza do bagaço de cana retida na peneira de 120 mesh.



Fonte: O autor, 2018.

FIGURA 31 - Identificação da alta presença de alpha-quartzo e alpha- Hematita utilizando difração de raio-x (DRX) na cinza do bagaço de cana retida na peneira de 270 mesh.



Fonte: O autor, 2018.

Os espectros de difração de raios-x obtidos, e exibidos nas Figuras 29, 30 e 31, apresentam a composição da amostra de cinza do bagaço de cana (CBC) no estado sólido, sendo que a possível composição da mesma

foi comparada com os dados indexados nas fichas do software, onde foi encontrado que as amostras desta cinza retidas nas peneiras de 100 e 120 mesh correspondem respectivamente a Alpha Quartzo. Porém na peneira de 270 mesh obteve-se como pico a presença de Alpha Hematita, confirmando a presença de minerais metálicos em sua composição.

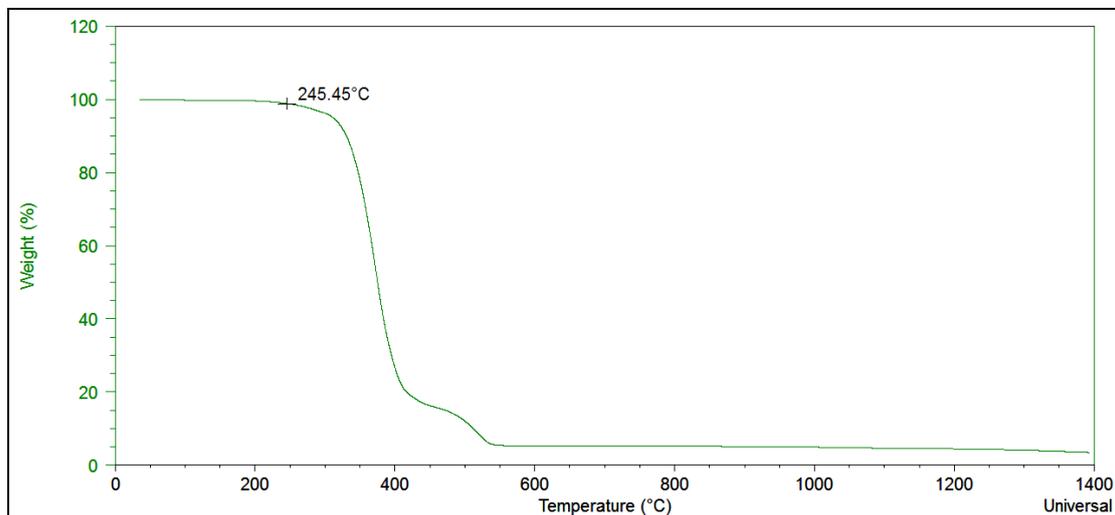
Nas figuras pode-se observar que dentre as três granulometrias analisadas, a que possui os maiores teores Alpha Quartzo é a cinza retida na peneira de 100 e 120 mesh.

Ainda observando as três figuras, nota-se também a presença de picos de intensidade baixas entre os halos de 10 a 20° para as três amostras, as quais estimam-se ser possíveis matérias orgânicas presentes na cinza devido o local de plantio, sendo que a fração que apresenta estes picos de forma mais evidente e com intensidade mais alta que as demais é a porção retida na peneira de 100 mesh.

5.7 Análise Termogravimetria (TG)

A presente técnica de análise termogravimétrica foi realizada nos compósitos produzidos com 0, 20, 40 e 60 *phr* de Cinza do Bagaço de Cana. Na figura 32 é exposta a análise termogravimétrica da borracha natural acelerada e vulcanizada, ou seja, compósito com 0 *phr* de resíduo. Nota-se que por volta da temperatura de 245°C inicia-se o processo ao qual está relacionado com a degradação estrutural de matérias orgânicas presentes na amostra.

FIGURA 32 - Curva de termogravimetria (TG) obtida em equipamento TA INSTRUMENTS SDT Q600 para compósito produzido com 0 *phr* de cinza do bagaço de cana.



Fonte: O autor, 2018.

Na Figura 32 pode-se observar nas curvas de termogravimetria que os compósitos produzidos com 20, 40 e 60 *phr* ensaiados perderam massa em quatro estágios diferentes, porém em faixas de temperatura análogas. O primeiro estágio ocorre entre 35°C e 200°C com percentual de massa perdido de 1%, onde a mesma pode ser atribuída a eliminação de compostos voláteis pertencentes a borracha (MALMONGE et al, 2005, p.834).

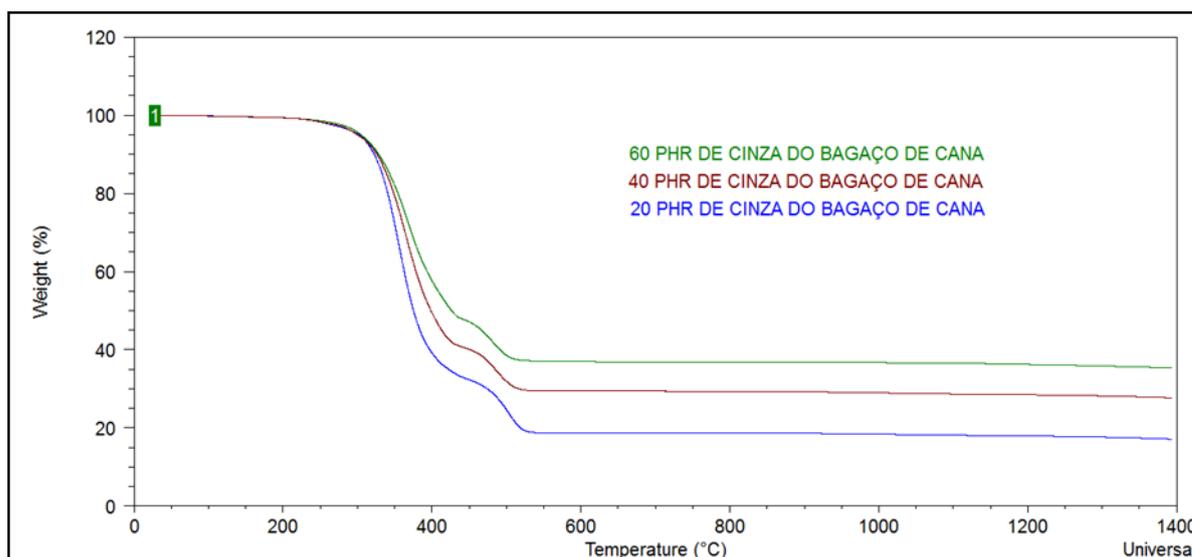
A segunda e mais intensa perda de massa ocorre entre as temperaturas de 200°C e 400°C, de acordo com Malmonge et al. (2005, p.834) esta pode ser atribuída ao período em que se chama pirólise ativa da borracha, ao qual pode ser descrita com processo em que a estrutura molecular de um corpo é degradada em função da temperatura que o mesmo está sendo exposto. Neste período a perda de massa para os presentes compósitos correu de forma entre 19,57% e 21,02%.

No terceiro estágio do processo também ocorre o processo de degradação da borracha natural, de 400 a 550°C. Evidencia-se na figura apresentada que para a amostra em análise o estágio de queima da borracha

ocorreu até a temperatura indicada, com perda de massa de aproximadamente 95% da sua massa inicial.

Na temperatura de aproximadamente 600°C, todos os compósitos produzidos apresentam certa porcentagem de resíduo não degradada, cerca de 20, 35 e 40 % respectivamente para as amostras, 20, 40 e 60 *phr*, conforme apresentado na Figura 33. Segundo Menon et al. (1996, s.p) estes resíduos podem ser caracterizados como carbonatos, óxidos fosfatos e silicatos metálicos presentes na borracha, bem como algumas impurezas características do processo de extração do látex em campo de acordo com Oliveira et al. (2004, s.p).

FIGURA 33 - Curvas de termogravimetria (TG) obtida em equipamento TA INSTRUMENTS SDT Q600 para compósitos produzidos com 20, 40 e 60 *phr* de cinza do bagaço de cana.



Fonte: O autor, 2018.

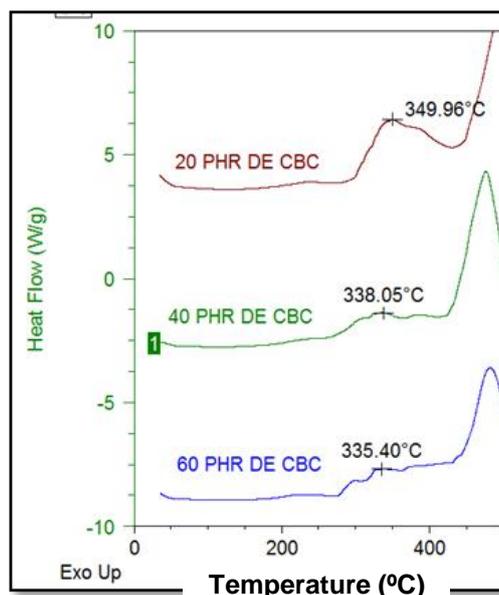
De acordo com o resultados apresentados, nota-se também que ocorrem pequenas percas de massa no que se compreende entre as temperaturas de 50 e 100°C, referente a evaporação das possíveis moléculas de água ainda presentes na estrutura do material. Nos dados apresentados a porcentagem de resíduos e impurezas se torna maior com o aumento do *phr* em cada amostra, característica ao qual está relacionada a presença de

elementos pertencentes a cinza do bagaço de cana visto que está possível constituintes que se degradam a altas temperaturas.

5.8 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi realizada nos compósitos de borracha natural e cinza do bagaço de cana com 0, 20, 40 e 60 *phr*, na faixa de temperatura de 35 a 1400°C. Para efeito de comparação, na figura abaixo são apresentadas os respectivos primeiros trechos das curvas dos compósitos.

FIGURA 34 - Trechos iniciais das curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) obtida em equipamento TA INSTRUMENTS SDT Q600 para os compósitos produzidos com 20, 40 e 60 *phr* de cinza do bagaço de cana.



Fonte: O autor, 2018.

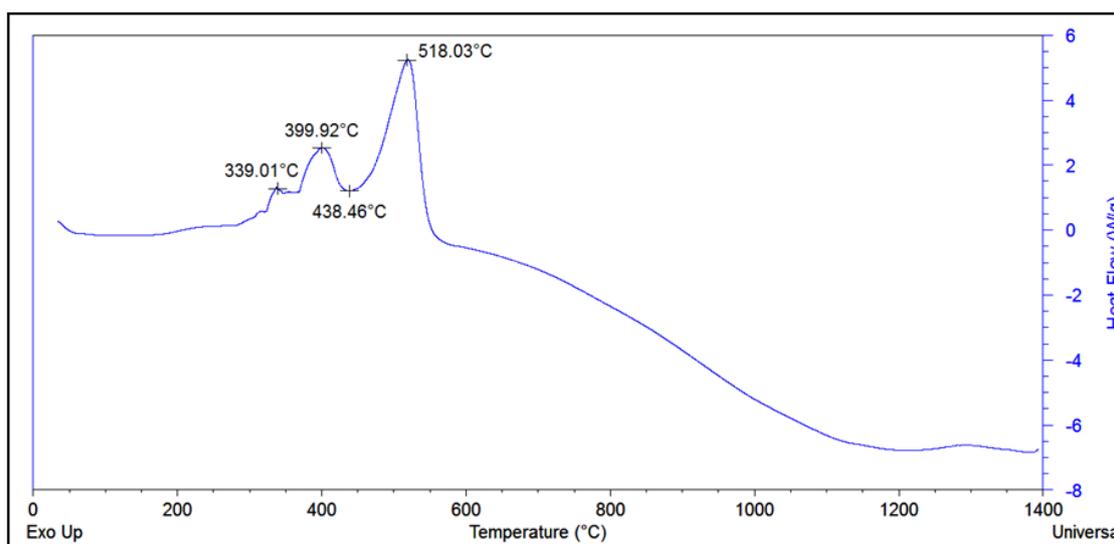
De acordo com a Figura 34 apresentada acima, verifica-se que as curvas das análises DSC obtidas para os compósitos de borracha natural e cinza do bagaço de cana não apresentaram desnível de sua linha base indicando um pico endotérmico, sendo este de acordo com Torres (2017, p.9) característico do início do processo de transição vítrea da borracha, sendo

esta, o ponto dado por uma temperatura específica, onde ocorre a migração do estado vítreo pertencente a borracha para um estado a qual chama-se “maleável” (REIS, 2010, p.89). É um fenômeno que ocorre sem mudança estrutural, o tal fato de não serem apresentadas a temperatura de transição vítrea se dá pelo fato de que as análises não foram efetuadas em atmosfera de gás nitrogênio líquido, o que proporciona o alcance de temperaturas negativas. Segundo Martins et al. (2009, s.p) a temperatura de transição vítrea da borracha natural é de aproximadamente -63°C .

Na Figura 34, é possível observar a ocorrência de pequenos picos exotérmicos na faixa que corresponde entre 330°C e 350°C , estes picos fazem a revelação da presença de carbonato de potássio, que é um material correspondente à estrutura da cinza do bagaço de cana, este elemento começa a se degradar por volta desta temperatura até chegar ao seu ponto de fusão em temperaturas acima dos 800° .

A figura abaixo ilustra a curva de DSC para a borracha natural vulcanizada.

FIGURA 35 - Curva de DSC da borracha natural somente acelerada e vulcanizada, sem a presença da cinza do bagaço de cana.



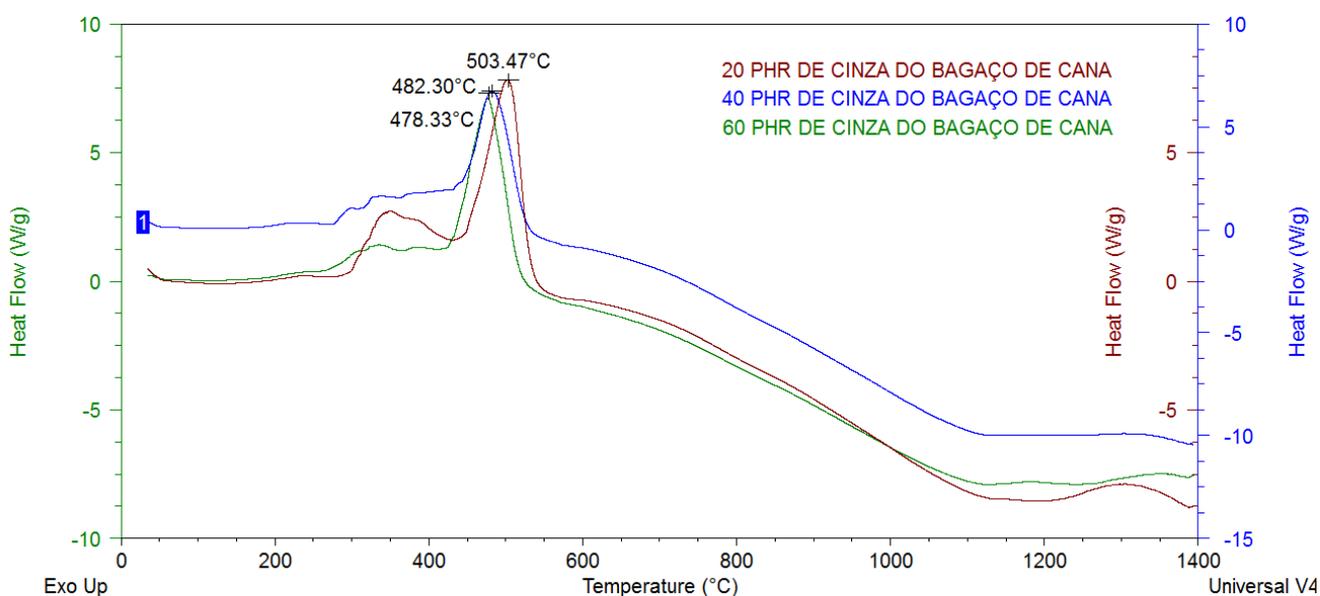
Fonte: O autor, 2018.

Nota-se que para a borracha natural existem dois picos exotérmicos nas temperaturas de $339,01^{\circ}\text{C}$ e $399,92^{\circ}\text{C}$, estes sendo

caracterizados pela degradação das cadeias poliméricas seguido de um pico endotérmico à temperatura de 438,46°C característico da deterioração mais vagarosa de cadeias poliméricas que possuem um maior peso molecular em sua estrutura (REIS, 2010, p.89).

Na Figura 36 são apresentadas as curvas obtidas na análise DSC para os compósitos produzidos nas proporções de 20, 40 e 60 *phr* para 100 gramas de borracha natural.

FIGURA 36 - Curvas obtidas na análise DSC para os compósitos produzidos nas proporções de 20, 40 e 60 *phr* para 100 gramas de borracha natural.



Fonte: O autor, 2018.

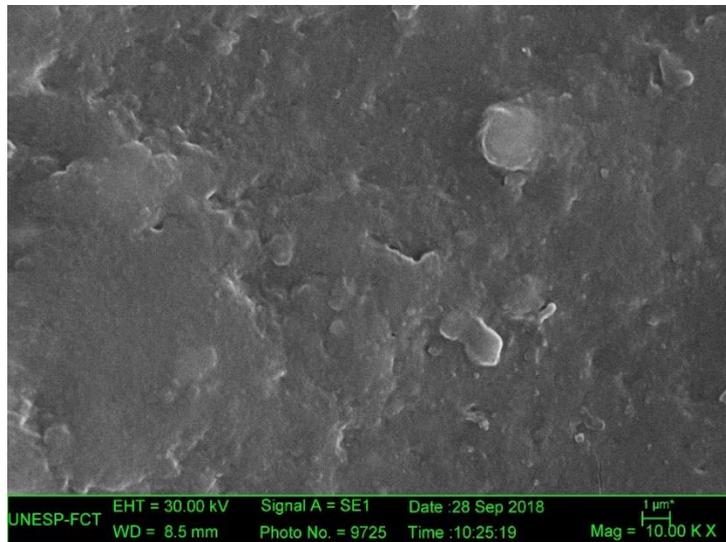
Na Figura 36 é possível fazer a observação da representação das linhas bases iniciais ao qual sofrem uma mudança no sentido exotérmico, causado pela capacidade calorífica das amostras em análise durante a degradação do material proposto. São observados novos picos respectivamente em 478,33; 482,30; e 503,47°C, estes exotérmicos, ocorrendo novamente deterioração da borracha natural seguida do decrescimento da curva como parte da degradação das cinzas presentes nas amostras, comprovando a Análise Termogravimétrica.

Estes picos exotérmicos intensos em torno destas faixas de temperatura são característicos da combustão do elemento carbono. Também podendo ser associado com a transição polimórfica a 573 °C do quartzo α para quartzo β , esta ocorrendo quando a decrescimento da curva, este elemento de mantém estável até a temperatura de 870° (FRONDEL, 1962, s.p.). Tal fato confirma a presença e predominância de sílica livre (SiO₂) no resíduo de cinza do bagaço de cana.

5.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

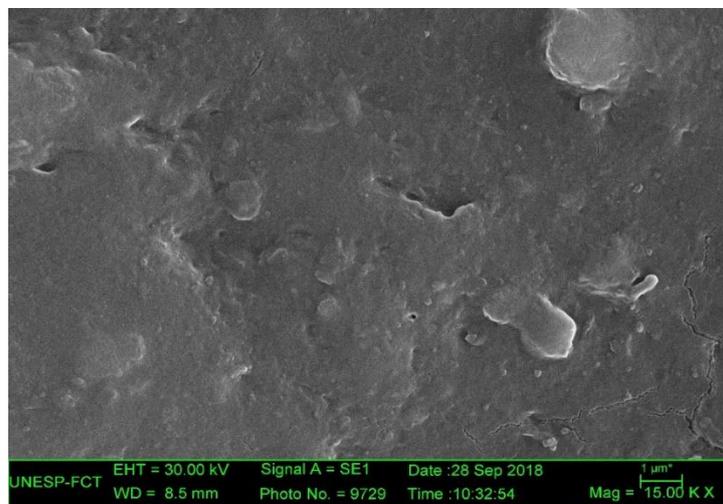
A presente técnica foi realizada a fim de se analisar a morfologia dos compósitos produzidos. Nas figuras 37 e 38 são apresentadas as imagens com aumento de 10.000x e 15.000x da borracha natural vulcanizada.

FIGURA 37 - Microscopia Eletrônica de Varredura de 10.000x da borracha natural vulcanizada.



Fonte: O autor, 2018.

FIGURA 38 - Microscopia Eletrônica de Varredura de 15.000x da borracha natural vulcanizada.

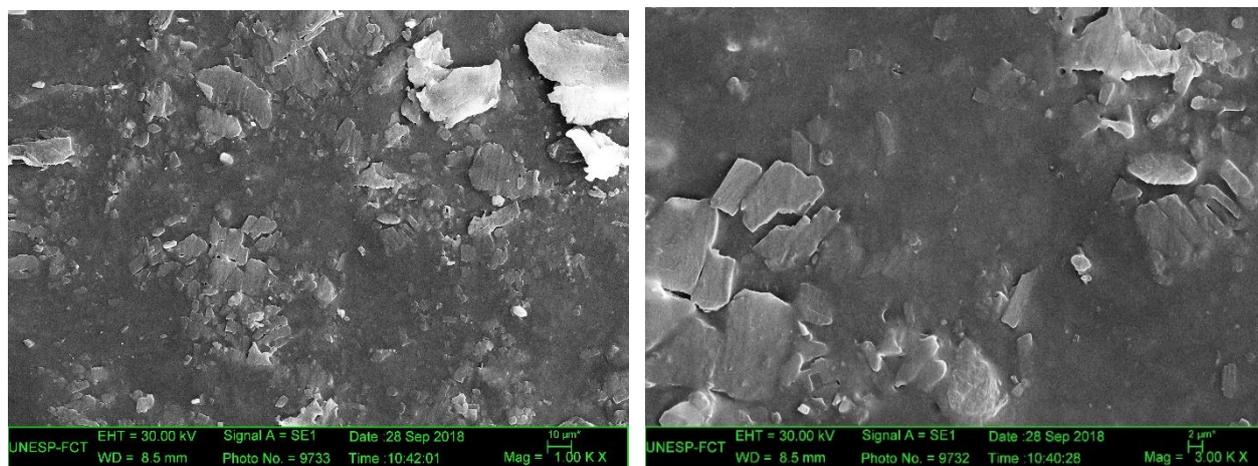


Fonte: O autor, 2018.

Como pode ser observado nas figuras 37 e 38, com ampliações de 10.000x e 15.000x a borracha natural vulcanizada apresenta uma superfície homogênea com a presença de pequenas depressões. De acordo com Reis (2010, p.65) a presença de tais depressões nas micrografias está ligada com o processo de obtenção ao qual a membrana de borracha foi submetida, sendo esta executada de forma manual, impossibilitando assim a uniformidade do material. Destaca-se também a ausência de agentes vulcanizantes presentes na superfície, o que comprova a plena vulcanização do material, sem o afloramento de tais elementos.

As figuras 39, 40 e 41 apresentam as imagens com um aumento de 1.000x e 3.000x dos compósitos produzidos com 20, 40 e 60 *phr* de resíduos. Devido o alto grau de rugosidade das amostras vistos no microscópio, as imagens de 10.000x e 15.000x não foram obtidas.

FIGURA 39 - Microscopia Eletrônica de Varredura do compósito produzido com 20 *phr* de resíduo com aumento de 1.000x (a) e 3.000x (b).

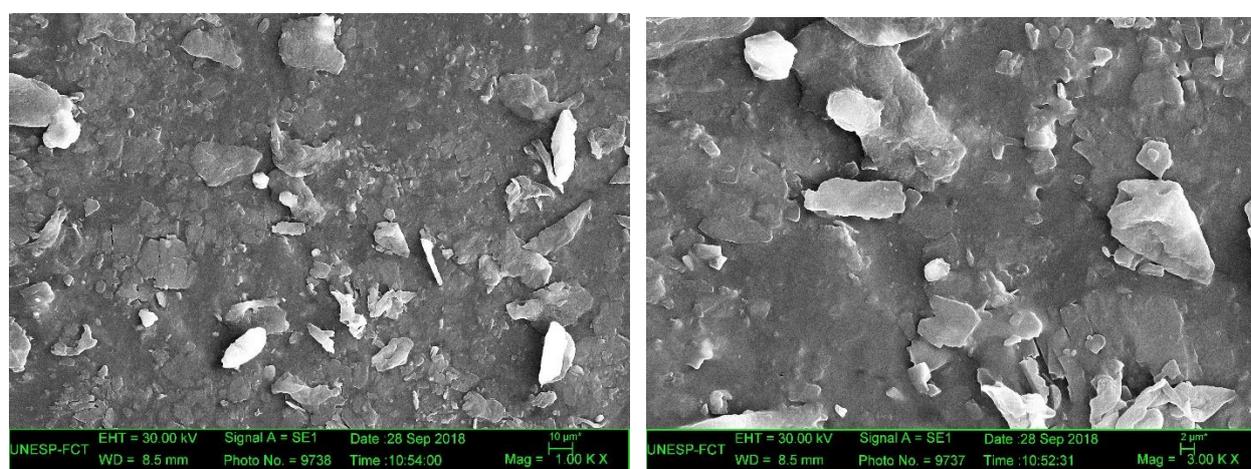


(a)

(b)

Fonte: O autor, 2018.

FIGURA 40 - Microscopia Eletrônica de Varredura do compósito produzido com 40 *phr* de resíduo com aumento de 1.000x (a) e 3.000x (b).

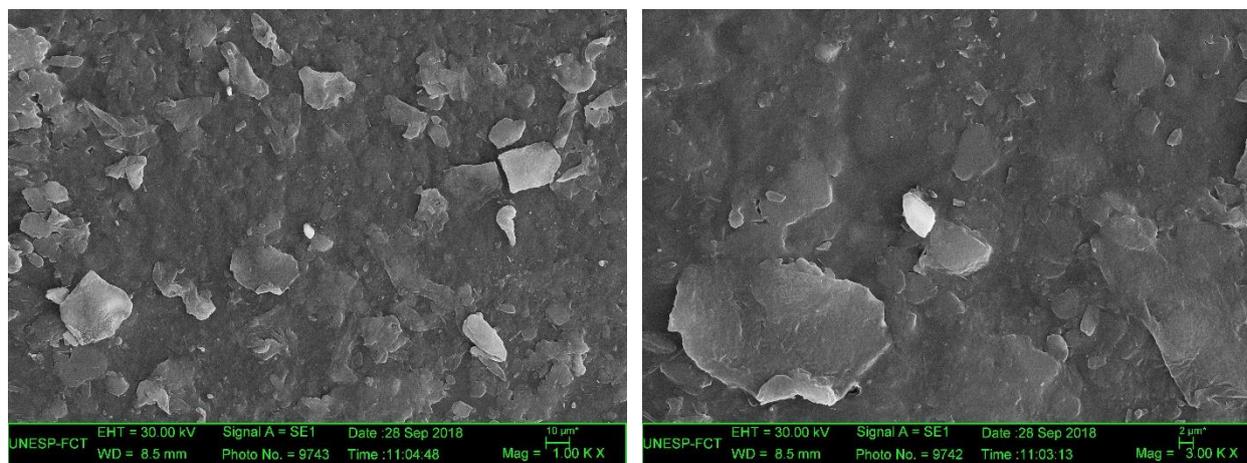


(a)

(b)

Fonte: O autor, 2018.

FIGURA 41 - Microscopia Eletrônica de Varredura do compósito produzido com 60 phr de resíduo com aumento de 1.000x (a) e 3.000x (b).



(a)

(b)

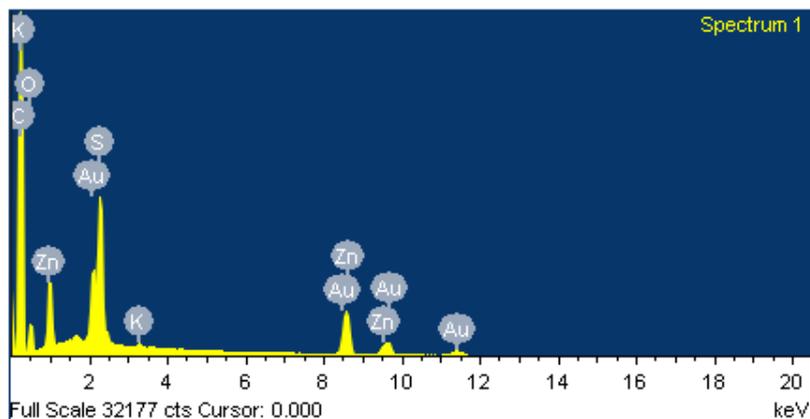
Fonte: O autor, 2018.

De acordo com as imagens ilustradas acima observa-se três tonalidades de cores presentes nas amostras, segundo Torres (2017, p. 62) estas ligadas a presença da matriz de borracha natural, que corresponde a fase escura, a fase com intensidade brilhante ligada aos agentes de vulcanização e os pontos mais obscuros correspondem a ao resíduo cinza do bagaço da cana.

Nas figuras ainda é possível notar que o resíduo apresenta uma camada de superfície lisa, apresentando pouca porosidade, o que segundo LI et al. (2017, p.25) estes são caracterizados como impurezas que são compostas de pectinas, ceras e óleos. De acordo com Paiva (2018, p.26) tais impurezas fazem a restrição da interação entre a matriz polimérica de borracha natural e a carga, desta maneira prejudicando a resistência mecânica dos compósitos produzidos.

A fim de identificar os elementos presentes nas amostras, realizou-se juntamente a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura a técnica de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS). As figuras a seguir apresentam os espectros obtidos para a borracha natural e para os compósitos.

FIGURA 42 - Espectro de EDS da borracha natural vulcanizada.

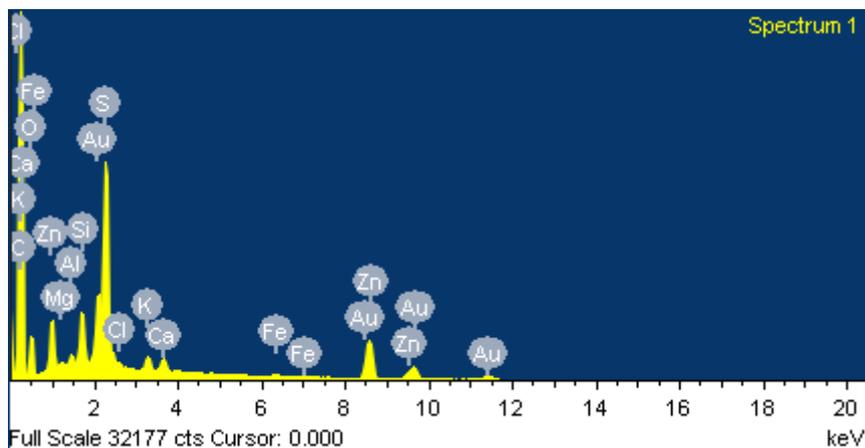


Fonte: O autor, 2018.

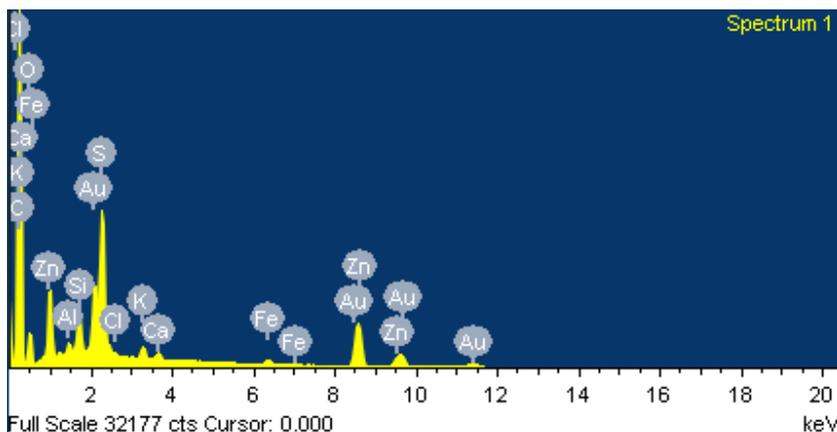
Analisando a Figura 42, é possível notar a presença de picos aos quais estão ligados com a presença de S e K. Segundo Reis (2010, p.74) estes elementos são característicos dos não constituintes da borracha natural que estão presentes no látex, sendo que mesmo a prensagem a quente do compósito ao qual o material foi submetido não de obteve eliminação dos mesmos.

Na Figura 43 são apresentados os espectros de EDS dos compósitos de cinza do bagaço de cana/borracha natural nas proporções de 20, 40 e 60 *phr*.

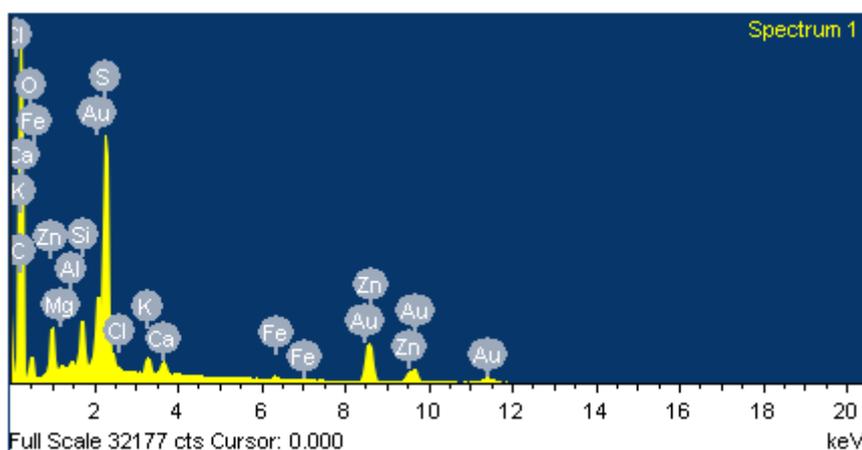
FIGURA 43 - Espectros de EDS dos compósitos produzidos com 20 *phr* (a), 40 *phr* (b) e 60 *phr* (c)



(a)



(b)



(c)

Como pode ser observado na Figura 25, para os espectros referentes aos compósitos produzidos com a adição de resíduos, nota-se a presença de picos de Fe, Ca, Al, Cl, elementos ligados a composição do resíduo.

Outro fato que desperta interesse nos espectros é a presença de picos com alta intensidade de Zn e S. O parecer de tais elementos leva a conclusão de que os cristais brilhantes observados na técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura na superfície dos compósitos sejam Enxofre e Óxido de Zinco presentes na amostra que não reagiram ao processo quando misturados no cilindro misturador aberto e no processo de vulcanização (REIS, 2010, p.76), o que pode indicar uma possível influência da cinza no processo de vulcanização, o que justifica a observação dos valores de resistência, onde a amostra com 60 *phr* apresentou valores inferiores de resistência quando comparada a amostra com 20 *phr*. Observa-se também a presença de elementos como C e O, de acordo com Valenciano et al. (2004, p.488)

elementos aos quais estão presentes em materiais de fases orgânicas do resíduo.

6 CONCLUSÃO

Durante o desenvolvimento deste trabalho, realizou-se estudos bibliográficos com o intuito de obter informações e se aprofundar em temas que pertenciam ao tema proposto, dentre eles os polímeros, borracha natural e a cinza do bagaço da cana.

Na técnica de Reometria foi possível analisar que a adição de resíduo as amostras implicou em um aumento do toque máximo o que indica que mesmo sem a interação química entre a carga e matriz, a presença da carga implica no aumento da viscosidade da mistura, exigindo assim maiores valores de torque.

Os resultados obtidos pela técnica de ensaio de resistência a tração, evidência que a borracha natural acelerada e vulcanizada possuiu altas propriedades de alongação quando submetida a baixos esforços de tração, e que os compósitos produzidos com 20, 40 e 60 *phr* de resíduo resultaram em tais permanências de propriedades assim como baixa mudança em seus módulos de elasticidade, caracterizando que os compósitos produzidos com adição de resíduo não alteraram as propriedades físicas da borracha natural.

A técnica de ensaio de resistência de abraço possibilitou verificar que devido o resíduo se apresentar como matéria fibrosa curta e disposto de maneira aleatória no interior da matriz, o contato direto com a superfície abrasiva provoca o deslocamento da matriz, resultando em uma perda significativa de volume das amostras. Logo, pelo método de mistura ao qual os materiais foram submetidos não é possível se obter compósitos com uma distribuição homogênea.

Para a técnica de absorção ao vapor de água conclui-se que a adição do resíduo proveniente da queima do bagaço de cana a matriz de borracha natural, apresentaram baixos valores de absorção quando comparado ao material de referência. Porém, o pequeno aumento da massa nas amostras está relacionado com os poros que estão presentes na estrutura da borracha natural, visto que a força de cisalhamento imposta pelo cilindro misturador aberto no momento da formulação da goma pura possibilita a abertura dos mesmos para recebimento dos agentes de vulcanização.

Na técnica de Espectrografia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR modo ATR) pode ser analisado que embora os compósitos tenham sido produzidos com diferentes *phr's* de Cinza do Bagaço de Cana as bandas continuam basicamente as mesmas, variando apenas a intensidades com que estas são apresentadas, mostrando uma eventual persistência de algumas partículas nos compósitos produzidos. Apenas a banda de aproximadamente 2350 cm⁻¹ que surge nos compósitos com adição no resíduo caracterizando a presença de óxido de carbono nas amostras.

Os resultados obtidos pela técnica de Difração de Raio-X possibilitou concluir que as diferentes granulometrias da cinza do bagaço de cana-de-açúcar apresentam picos relacionados a presença de Alpha Quatzo, minerais metálicos e estimativas de matérias orgânicas compreendidas entre os halos de 10 e 20°.

De acordo com a técnica de Análise Termogravimétrica foi possível analisar que as amostras possuem baixa quantidade de água em sua estrutura, valores próximos de 10%, sendo degradados a temperaturas de aproximadamente 50 a 100 °C. Também foi observado que a degradação da estrutura da borracha natural ocorre de maneira abrupta partindo da temperatura de aproximadamente 200°C caracterizando assim uma maior quantidade de borracha nas amostras, diferente da cinza do bagaço de cana, que possui constituintes que se degradam a temperaturas acima de 800°C.

Nas curvas de DSC não foi possível identificar a temperatura em que se ocorre a transição vítrea da borracha natural, que ocorre na faixa de -63°C, devido a não utilização de gás nitrogênio na caracterização. Na borracha natural somente acelerada e vulcanizada é possível observar picos exotérmicos variando entre as temperaturas de 339,01°C e 399,92 °C, estes sendo caracterizados pela degradação das cadeias poliméricas seguido de um pico endotérmico à temperatura de 438,46°C característico da deterioração mais vagarosa de cadeias poliméricas que possuem um maior peso molecular em sua estrutura. Já para os compósitos produzidos com tais percentuais de resíduo são apresentados picos entre 330 °C e 350°C, estes fazem a revelação da presença de carbonato de potássio, que é um material correspondente à estrutura da cinza do bagaço de cana.

Os resultados obtidos pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) juntamente com a técnica de EDS possibilitou concluir que a borracha natural vulcanizada apresenta uma superfície homogênea com a presença de pequenas depressões. A presença de tais depressões nas micrografias está ligada com o processo de obtenção ao qual a membrana de borracha foi submetida, sendo esta executada de forma manual, impossibilitando assim a uniformidade do material. É possível verificar que o resíduo apresenta uma camada de superfície lisa, apresentando pouca porosidade, o que justifica a literatura como impurezas que são compostas de pectinas, ceras e óleos. Estas impurezas fazem a restrição da interação entre a matriz polimérica de borracha natural e a carga, desta maneira prejudicando a resistência mecânica dos compósitos produzidos.

Pela técnica de EDX executava juntamente com a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura para o compósito de borracha natural vulcanizada é possível notar a presença de picos aos quais estão ligados com a presença de S e K. Estes elementos são característicos dos não constituintes da borracha natural que estão presentes no látex, sendo que mesmo a prensagem a quente do compósito ao qual o material foi submetido não obteve eliminação dos mesmos.

Para os espectros referentes aos compósitos produzidos com a adição de resíduos, notou-se a presença de picos de Fe, Ca, Al, Cl, elementos ligados a composição do resíduo. Observou-se também a presença de picos com alta intensidade de Zn e S. O parecer de tais elementos leva a conclusão de que os cristais brilhantes observados na técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura na superfície dos compósitos sejam Enxofre e Óxido de Zinco presentes na amostra que não reagiram ao processo quando misturados no cilindro misturador aberto e no processo de vulcanização.

Diante dos fatos expostos concluiu-se que a aplicação de tal resíduo a borracha natural apresenta-se de maneira benéfica ao meio ambiente e a indústria vista pouca aplicabilidade do mesmo e alta geração, sendo uma possibilidade de aplicação no setor da construção civil, os chamados pisos emborrachados.

REFERÊNCIAS

A.R.R. MENON; C.K.S. PILLAI; G.B. NANDO, *Polym degrad stabil*, 1996, 52, 265.

ANTONIASSE, Juliana Lívi. **A difração de raio x com o método de Rietveld aplicana a bauxita do porto de Trombetas, PA**. Dissertação (Mestrado em Ciência) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2010. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3134/tde-23112010-090249/pt-br.php>

BARBOSA, M. F., LIMA, E., Pires Sobrinho, C. W. A. **Estudo de argamassas com adições de cinza de casca de arroz e cinza de cana-de-açúcar**. Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído Qualidade no Processo Construtivo, 7, 1998, Florianópolis. Anais... Florianópolis: UFSC/ANTAC, 5p. 1998

BATTISTELLE, Rosane Aparecida Gomes; MARCILIO, Carolina; LAHR, Francisco Antonio Rocco. **Emprego do bagaço da cana-de-açúcar (Saccharum officinarum) e das folhas caulinares do bambu da espécie Dendrocalamus giganteus na produção de chapas de partículas**. *Revista Minerva*, São Carlos, v. 5, n. 3, p. 297-305, 2008.

BESSA, Sofia Araújo de Lima. **Utilização da cinza do bagaço da cana-de-açúcar como agregado miúdo em concretos para artefatos de infraestrutura urbana**. 2011. Tese (doutorado) – Universidade Federal de São Carlos, 2011. Disponível em: <<https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/4184>>

CAETANO, Mário. **Módulo de Elasticidade, Módulo de Young, Módulo ao Corte e Módulo de Compressibilidade: Módulos**. 2014. Disponível em: <<https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/propriedades-das-borrachas-vulcanizadas/propriedades-fisicas/propriedades-mecanicas/modulos/>>. Acesso em: 20 set. 2018

CALLISTER Jr., William D. **Ciência e Engenharia dos Materiais – Uma Introdução**. LTC –Livros Técnicos e Científicos S.A. Rio de Janeiro, 2002.

CORDEIRO, G. C., 2006, **Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais em Concreto**. Tese de Doutorado, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

COSTA, Helson M. da et al . **Aspectos históricos da vulcanização**. Polímeros, São Carlos, v.13, n.2, p.125-129, June 2003.

DALCIN, Gabriela Bortoli. **Ensaio Mecânicos**. Curso de Engenharia Industrial Mecânica. 2007. Notas de Aula. Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões.

FRONDEL, C. **The system of mineralogy of j. d. dana & e. s. dana**. YALE UNIVERSITY, 1837-1892 ED.7 ED. JOHN WILEY & SONS, INC., NEW YORK, 1962.

Grande Enciclopédia das Ciências - QUÍMICA, Ediclube. **DICIOPÉDIA**, Porto Editora. Disponível em:
<http://www.escolavesper.com.br/polimeros.html>

HIPOLITO, I. S.; HIPOLITO, R. S.; LOPES, G. A. Polímeros na Construção Civil. IN: **SIMPÓSIO DE EXCELÊNCIA EM GESTÃO E TECNOLOGIA**, 23., 2013, Rio de Janeiro.

K. NAKAMOTO, **Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds**, 4TH EDN., WILEY, NEW YORK, 1986.

L.C.S. OLIVEIRA; D.P. ROSA; E.J. ARRUDA; R.B. COSTA; P.S. GONÇALVES; A. DELBEN, *J. Thermal anal. calorimetry*, 2004, 75, 495.

LI, X.; TABIL, L. G.; PANIGRAHI, S. **Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: a review**. Journal of Polymers and the Environment, v. 15, n. 1, p. 25-33, 2007

MARIA A. MARTINS, PAULO S. GONÇALVES, MARISELMA FERREIRA, LUIZH. C. MATTOSO, **Borracha natural brasileira: caracterização térmica de clones iac da série 400 da cidade de Mococa, SÃO PAULO**. 10° CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS.

MALMONGE, JOSÉ A., EGIANE C. CAMILLO, ROGÉRIO M. B. MORENO, LUIZ H. C. MATTOSO, **Comparação entre a borracha natural obtida do**

látex da Hancornia Speciosa e Hevea Brasiliensis. 8º Congresso Brasileiro de Polímeros.

MOREIRA, J.R., Goldemberg, J., 1999, **The alcohol program, Energy Policy**, v. 27, n. 4, 229-245 p.

OLIVEIRA, Bruno Cesar de. **Preparação e caracterização de compósitos expandidos obtidos a partir de raspa de couro com borracha natural.** 2012. 1 CD-ROM. Trabalho de conclusão de curso (bacharelado - Engenharia Ambiental) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2012. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/120250>>.

Online, C. (2015). **<http://canaoline.com.br>**. Acesso em 23/04/2018, disponível em Cana Online: <http://canaolibe.com.br/conteudo/a-area-com-cana-no-brasil.html#.WuM3iJpv_IU>

PAIVA, F.F.G. **Compósito de borracha natural com incorporação de bagaço da cana-de-açúcar.** Dissertação de Mestrado. PÓS- GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS – POSMAT/UNESP. 2018. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/154986>>.

PAULA, M. O. **Potencial da cinza do bagaço da cana-de-açúcar como material de substituição parcial de cimento Portland.** 2006. 60f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2006.

PEDRESCHI, R. **Aproveitamento do bagaço de cana da indústria sucroalcooleira na produção de painéis aglomerados.** 2009. Tese de Doutorado – Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais.

RODRIGUES E. B.; **Estudo da estabilidade das propriedades mecânicas e químicas de compostos de borracha vulcanizados com enxofre após envelhecimento térmico e oxidativo;** Escola Politécnica da Universidade de São Paulo- Engenharia Metalúrgica e de Materiais – São Paulo – 2010

REIS, Elton Aparecido Prado dos. **Compósitos preparados a partir de resíduo industrial de couro com elastômeros termoplásticos obtidos através de blendas de polietileno de baixa densidade e borracha natural.**

2014. 165 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, Faculdade de Ciências, 2014. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/132840>>.

REIS, Elton Aparecido Prado dos. **Preparação e caracterização de compósitos obtidos a partir de borracha natural com raspa de couro visando aplicações industriais**. 2010. 112 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2010. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/99697>>.

SILVA, A. J. P. da. **Aplicação de partículas longas e orientadas de bagaço de cana-de-açúcar na produção de painel particulado similar ao OSB**. 2006. 152f. Dissertação (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

SOTO IZQUIERDO, Indara; RAMALHO, Marcio Antonio. **Aplicação de cinzas residuais e de fibra de sisal na produção de argamassas e concretos**: Revisão. Ing. Desarro., Barranquilla , v. 32, n. 2, p. 344-368, July 2014.

S.V. CANEVAROLO JR., **Técnicas de caracterização de polímeros**, ARTLIBER, SÃO PAULO, 2004
SOUZA, R. M. Boletim de ATR: **Avanço da Espectroscopia de Infravermelho na Análise de Materiais Plásticos**. *Boletim de Tecnologia e Desenvolvimento de Embalagens*, v. 21,n. 3,p. 1-3, 2009.

TAMASHIRO, J.; OSAKO, L.. **Polímeros elastômeros na construção civil**. ETIC - ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA - ISSN 21-76-8498, América do Norte, 13 5 09 2017.

TORRES, Giovanni Barrera. **Compósitos de termoplásticos com borracha natural reforçadas com cinza de bagaço de cana**. 2017. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, Faculdade de Ciências, 2017. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/151278>

VALENCIANO, Martha Del C. Mesa; FREIRE, Wesley J.. **Características físicas e mecânicas de misturas de solo, cimento e cinzas de bagaço de cana-de-açúcar**. *Eng. Agríc.*, Jaboticabal , v. 24, n. 3, p. 484-492, Dec. 2004 . Available from <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-69162004000300001&lng=en&nrm=iso>. access on 08 Oct. 2018. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-69162004000300001>.