

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS  
MATERIAIS

**EFEITO DO PÓ DE CASCA DE NOZ PECAN NAS PROPRIEDADES DE  
BANDAS DE RODAGEM DE PNEUS**

LISANDRA ABATTI

Caxias do Sul, 2019

LISANDRA ABATTI

**EFEITO DO PÓ DE CASCA DE NOZ PECAN NAS PROPRIEDADES DE  
BANDAS DE RODAGEM DE PNEUS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, com a orientação da Profa. Dra. Janaina da Silva Crespo e coorientação do Dr. Eleno Rodrigues Vieira.

Caxias do Sul, 2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Universidade de Caxias do Sul  
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

A119e Abatti, Lisandra

Efeito do pó de casca de noz pecan nas propriedades de bandas de rodagem de pneus / Lisandra Abatti. – 2019.

80 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2019.

Orientação: Janaina da Silva Crespo.

Coorientação: Eleno Rodrigues Vieira.

1. Materiais - Testes. 2. Borracha - Produtos. 3. Automóveis - Pneus. 4. Nogueira-pecã. 5. Cascas. I. Crespo, Janaina da Silva, orient. II. Vieira, Eleno Rodrigues, coorient. III. Título.

CDU 2. ed.: 678.065:629.3

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)  
Michele Fernanda Silveira da Silveira - CRB 10/2334

EFEITO DO PÓ DE CASCA DE NOZ PECAN NAS PROPRIEDADES DE  
BANDAS DE RODAGEM DE PNEUS

LISANDRA ABATTI

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento, Simulação e Caracterização de Materiais.

Caxias do Sul, 31 de maio de 2019.

Banca Examinadora:

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Janaina da Silva Crespo (Orientadora)  
Universidade de Caxias do Sul

Dr. Eleno Rodrigues Vieira (Co-orientador)  
Universidade de Caxias do Sul

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Patrice Monteiro de Aquim  
Universidade Feevale

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Eliena Jonko Birriel  
Universidade de Caxias do Sul

Dr<sup>a</sup>. Fernanda Trindade G. Dias  
Universidade de Caxias do Sul

*“Se eu pude ver mais longe, foi por estar  
apoiada sobre ombros de gigantes.”*

*Isaac Newton*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me rodeado de pessoas de boa vontade e inteligentes que me orientaram e propiciaram os conhecimentos necessários para a minha trajetória nesta vida.

Aos meus pais Luiz e Neusa, pelo intenso trabalho e dedicação na obtenção do pó de casca de nozes.

As minhas irmãs e meus amigos, que contribuíram muito com conselhos, orientações, experiências, me ajudando a crescer.

A Vipal Borrachas, com seu Centro de Pesquisa totalmente a disposição, e todos os colegas que foram imprescindíveis dando suporte na parte experimental e técnica deste trabalho.

A minha orientadora Janaina da Silva Crespo por todo seu conhecimento compartilhado, pela sua paciência, pelos estímulos de crescimento e por me orientar na condução deste trabalho.

Ao meu co-orientador Eleno Rodrigues Vieira, pela paciência em tudo o que me ensinou, um excelente orientador na parte técnica e uma grande pessoa, minha eterna gratidão.

À CAPES pelo auxílio financeiro concedido pela taxa PROSUP.

E a todos que fizeram parte deste sonho, meus sinceros agradecimentos.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	VIII
LISTA DE TABELAS .....	XI
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....	XII
RESUMO.....	XIII
ABSTRACT .....	XIV
INTRODUÇÃO .....	15
2. REVISÃO DA LITERATURA .....	17
2.1 A NOZ-PECAN.....	17
2.2 ESTUDOS DE POLÍMEROS COM FIBRAS NATURAIS.....	20
2.3 AGENTES DE ACOPLAMENTO .....	21
2.4 ELASTÔMEROS .....	22
2.4.1 Borracha Natural (NR) .....	22
2.4.2 Copolímero de butadieno e estireno (SBR) .....	23
2.4.3 Polibutadieno (BR).....	23
2.5 CARGAS .....	24
2.5.1 Negro-de-fumo.....	24
2.6 BANDAS DE RODAGEM DE PNEUS – CARACTERÍSTICAS DINÂMICO-MECÂNICAS .....	25
3. PARTE EXPERIMENTAL: MATERIAIS E MÉTODOS .....	27
3.1 MATERIAIS .....	27
3.1.1 Pó de casca de nozes.....	27
3.1.2 Formulação de borracha com pó de casca de nozes .....	27
3.1.3 Preparo das formulações.....	30
3.2 MÉTODOS .....	30
3.3 CARACTERIZAÇÃO DA CASCA DE NOZ PECAN .....	30
3.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	30
3.3.2 Análise Termogravimétrica (TGA) .....	31
3.3.3 Espectrofotometria por Infravermelho (FTIR) .....	31
3.3.4 Análise da área superficial.....	31
3.4 ENSAIOS DE DESEMPENHO DAS FORMULAÇÕES .....	32
3.4.1 Propriedades Reométricas .....	32
3.4.1.1 Curvas Reométricas.....	32
3.4.1.2 Viscosidade Mooney .....	32
3.4.2 Propriedades físico-mecânicas.....	32
3.4.2.1 Desgaste por abrasão.....	32
3.4.2.2 Densidade .....	32
3.4.2.3 Dureza Shore A.....	33
3.4.2.4 Resiliência.....	33
3.4.2.5 Resistência à tração.....	33

3.4.2.6 Resistência ao rasgamento .....	33
3.4.3 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) .....	33
3.4.4 Analisador de Processamento de Borracha (RPA) .....	34
3.4.5 Dispersão.....	34
3.4.6 Resistência ao Envelhecimento .....	35
3.4.6.1 Envelhecimento em Estufa.....	35
3.4.6.2 Envelhecimento ao Ozônio .....	36
3.4.6.3 Tempo de Indução a Oxidação (OIT) .....	36
3.4.7 Morfologia .....	36
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	36
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA CASCA DE NOZ PECAN .....	36
4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	36
4.1.2 Análise Termogravimétrica .....	37
4.1.3 Espectroscopia de absorção no Infravermelho (FTIR).....	38
4.1.4 Análise da área superficial.....	39
4.2 PROPRIEDADES DAS COMPOSIÇÕES.....	40
4.2.1 Resultados da primeira Etapa.....	40
4.2.1.1 Propriedades Reométricas.....	40
4.2.1.2 Propriedades físico-mecânicas .....	42
4.2.1.3 Análise Dinâmico-mecânica (DMA).....	45
4.2.1.4 Analisador de Processamento de Borracha (RPA) .....	48
4.2.1.5 Dispersão .....	50
4.2.1.6 Resistência ao Envelhecimento .....	51
4.2.1.6.1 <i>Envelhecimento em Estufa</i> .....	51
4.2.1.6.2 <i>Envelhecimento ao Ozônio</i> .....	53
4.2.1.6.3 <i>OIT</i> .....	55
4.2.1.7 Morfologia .....	56
4.2.2 Resultados da segunda etapa .....	57
4.2.2.1 Propriedades Reométricas.....	58
4.2.2.2 Propriedades físico-mecânicas .....	59
4.2.2.3 Análise Dinâmico-mecânica (DMA).....	61
4.2.2.4 Analisador de Processamento de Borracha (RPA) .....	63
4.2.2.5 Dispersão .....	64
4.2.2.6 Resistência ao Envelhecimento .....	65
4.2.2.6.1 <i>Envelhecimento em estufa</i> .....	65
4.2.2.6.2 <i>Envelhecimento ao Ozônio</i> .....	68
4.2.2.6.3 <i>OIT</i> .....	69
4.2.2.7 Morfologia .....	70
CONCLUSÃO.....	72
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	74

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Nozes da espécie pecan. Fonte: elaborada pelo autor. ....	17
Figura 2 - Estruturas da celulose, hemicelulose e lignina [28]. ....	19
Figura 3 - Estrutura molecular do TESPT [41]. ....	21
Figura 4 - Representação esquemática das reações com o silano bis(trietoxisililpropil) tetrasulfeto (TESPT): (Reação A): com casca de nozes; (Reação B): com um polímero insaturado. Fonte: elaborada pelo autor. ....	22
Figura 5 - Banda de rodagem de pneu. (Fonte: elaborado pelo autor) ....	26
Figura 6 - Micrografia do pó de casca de nozes obtido por MEV. A) com 500x de aumento; B) com 15 mil x de aumento. ....	37
Figura 7 - Curva termogravimétrica do pó de casca de nozes seco, no método <i>step and hold</i> . ....	38
Figura 8 - Espectro de infravermelho do pó de casca de nozes seco. ....	39
Figura 9 - Resultados das propriedades de dureza, densidade, desgaste por abrasão e resiliência das formulações desenvolvidas. ....	43
Figura 10 - Resultados das propriedades de tensão na ruptura, resistência ao rasgamento e alongamento na ruptura das formulações desenvolvidas. ....	44
Figura 11 - Sobreposição das curvas de $\tan \delta$ das composições desenvolvidas, com destaque para a $\tan \delta$ a 0 °C. ....	47
Figura 12 - Resultados obtidos no teste de efeito Payne via RPA para as formulações desenvolvidas. ....	49
Figura 13 – Imagens obtidas do equipamento Dispergrader com 100x de aumento das amostras: (A) PCN 0; (B) PCN 5; (C) PCN 10; (D) PCN 20; (E) PCN 40; (F) PCN 50. Escala 1 div = 100 $\mu\text{m}$ . ....	50
Figura 14 – Retenção da propriedade de tensão na ruptura, das amostras envelhecidas em estufa a 100 °C por 24, 48 e 72 horas comparado com a não envelhecida. ....	52

- Figura 15 - Retenção da propriedade de resistência ao rasgamento, das amostras envelhecidas em estufa a 100 °C por 24, 48 e 72 horas comparado com a não envelhecida. .... 53
- Figura 16 – Evolução do aparecimento de fendas nas amostras em câmara de ozônio, a cada 2 horas de avaliação. .... 54
- Figura 17 - Amostras expostas ao envelhecimento em câmara de ozônio, com 6 horas de teste. (A) PCN 0; (B) PCN 5; (C) PCN 10; (D) PCN 20; (E) PCN 40; (F) PCN 50. .... 54
- Figura 18 - Resultados de OIT das formulações desenvolvidas com marcações no tempo aproximado da indução a oxidação. .... 56
- Figura 19 – Micrografias obtidas por MEV, com aumento de 200x das amostras fraturadas criogenicamente: (A) PCN 0; (B) PCN 5; (C) PCN 10; (D) PCN 20; (E) PCN 40; (F) PCN 50, com indicações nas regiões com aglomerados. .... 57
- Figura 20 - Resultados das propriedades de dureza, densidade, desgaste por abrasão e densidade das formulações desenvolvidas com TESPT. .... 59
- Figura 21 - Resultados das propriedades de tensão e deformação à ruptura e resistência ao rasgamento das formulações desenvolvidas com TESPT. .... 60
- Figura 22 - Comparativo de resultados de tensão na ruptura das amostras na primeira e na segunda etapas do estudo. .... 61
- Figura 23 - Sobreposição das curvas de  $\tan \delta$  das composições desenvolvidas com TESPT, com destaque na  $\tan \delta$  a 60°C. .... 62
- Figura 24 - Resultados de  $\Delta G'$  obtidos no teste de efeito Payne via RPA para as formulações com TESPT. .... 63
- Figura 25 - Imagens obtidas do equipamento Dispergrader das amostras com TESPT: (A) PCN 0; (B) PCN 5\_S0,5; (C) PCN 5\_S1; (D) PCN 10\_S1; (E) PCN 10\_S2; (F) PCN 50\_S2. Escala 1 div = 100  $\mu\text{m}$ . .... 65
- Figura 26 – Retenção da propriedade de tensão na ruptura das amostras envelhecidas em estufa a 100 °C por 24, 48 e 72 horas comparado com a não envelhecida. .... 66
- Figura 27 – Comparativo de retenção da propriedade de tensão na ruptura, entre a primeira e a segunda etapas, das amostras com 5 e 10 phr de pó de casca de nozes, envelhecidas em estufa a 100 °C por 24, 48 e 72 horas. .... 67

Figura 28 - Retenção da propriedade de resistência ao rasgamento das amostras envelhecidas em estufa a 100 °C por 24, 48 e 72 horas comparado com a não envelhecida. .... 67

Figura 29 - Acompanhamento do aparecimento de fendas nas formulações com TESPT a cada 2 horas de avaliação na concentração de 25 pphm de ozônio. 68

Figura 30 - Amostras com TESPT, expostas ao envelhecimento em câmara de ozônio, com 6 horas de teste. (A) PCN 0; (B) PCN 5\_S0,5; (C) PCN 5\_S1; (D) PCN 5\_S1; (E) PCN 10\_S2; (F) PCN 50\_S2. .... 69

Figura 31 - Resultados de OIT das amostras com TESPT comparadas com a amostra somente com negro-de-fumo. .... 70

Figura 32 - Micrografias obtidas por MEV, com aumento de 200x das amostras fraturadas criogenicamente: (A) PCN 0; (B) PCN 5\_S0,5; (C) PCN 5\_S1; (D) PCN 5\_S1; (E) PCN 10\_S2; (F) PCN 50\_S2. .... 71

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição de diferentes espécies de nozes .....	18
Tabela 2 – Formulações desenvolvidas, com quantidades em phr (partes por cem de borracha). .....	29
Tabela 3 – Resultados obtidos das curvas reométricas e de viscosidade das formulações desenvolvidas: .....	41
Tabela 4 - Resultados de Tg, tan $\delta$ a 0 °C e tan $\delta$ a 60 °C obtidos no DMA para as formulações desenvolvidas. ....	46
Tabela 5 - Resultados de % de dispersão das formulações desenvolvidas obtidas do equipamento Dispergrader. ....	51
Tabela 6 - Tempos de OIT obtidos por DSC das formulações desenvolvidas. ....	55
Tabela 7 - Resultados obtidos das curvas reométricas e de viscosidade das formulações desenvolvidas com TESPT.....	58
Tabela 8 - Resultados de Tg, tan $\delta$ a 0°C e 60°C para as formulações com TESPT.....	62
Tabela 9 - Resultados de dispersão das formulações com TESPT. ....	64
Tabela 10 - Tempos de OIT obtidos por DSC das formulações com TESPT... ..	69

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM - American Society for Testing and Materials Standards

BET - Brunauer-Emmet-Teller

BR - Poli (butadieno)

CBS - *N*-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida

DMA – Análise dinâmico-mecânica

DIN - Deutsches Institut für Normung (Instituto Alemão para Normalização)

DSC - Calorimetria exploratória diferencial

FTIR - Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

$G^*$  - Módulo complexo

$G'$  - Módulo de cisalhamento elástico

$G''$  - Módulo de cisalhamento viscoso

kPa - Quilopascal

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MH - Torque máximo

ML - Torque mínimo

MPa - Megapascal

Inmetro - Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

NF - Negro de fumo

NR - Borracha natural

phr - Partes por cem de borracha

RPA – Analisador de Processamento de Borracha

SBR - Copolímero de butadieno e estireno

TBBS - *N*-t-butil-2-benzotiazolsulfenamida

TESPT - bis-3-trietoxissililpropiltetrassulfureto

$T_g$  - Temperatura de transição vítrea

TGA – Análise termogravimétrica

## RESUMO

A utilização de materiais orgânicos naturais em produtos poliméricos tem atraído grande atenção nos últimos anos por questões econômicas, ambientais e por reduzir a dependência dos derivados do petróleo. Neste contexto, este trabalho tem como objetivo substituir parte do negro-de-fumo por pó de casca de noz-pecan em composições de borracha para aplicação em bandas de rodagem de pneus. As cascas de nozes, obtidas dos produtores rurais da região, possuem uma composição baseada em celulose, hemicelulose e lignina, foram moídas e secas em estufa até umidade 1%. Na primeira etapa do estudo foram avaliadas formulações substituindo-se parte do negro-de-fumo por 5, 10, 20, 40 e 50 phr de pó de casca de nozes e comparada com uma formulação somente com negro-de-fumo. Os resultados de análise dinâmico-mecânica (DMA) demonstram que o pó de casca de nozes eleva a  $\tan \delta$  a 0 °C em até 6%, favorecendo a frenagem no molhado. Através dos testes de tempo de indução a oxidação (OIT), observa-se que o pó de casca de nozes promove excelentes propriedades antioxidantes. Na segunda etapa do estudo, foram selecionadas as formulações com melhores propriedades (5 e 10 phr de casca de nozes), e utilizou-se o agente de acoplamento Tetrasulfeto bis(trietoxisililpropil) (TESPT) nas proporções de 10 e 20%. Os resultados obtidos no DMA demonstram que o uso de TESPT promove economia de combustível através da redução na resistência ao rolamento, melhora a frenagem no molhado e favorece as propriedades físico-mecânicas das formulações.

**Palavras chave:** casca de noz pecan, formulação para bandas de rodagem, análise dinâmico-mecânica, tempo de indução a oxidação, TESPT.

## ABSTRACT

The use of natural organic materials in polymer products has attracted great attention in recent years due to economic, environmental and reduction dependence on petroleum based products. In this context, this work aims to substitute part of the carbon black for pecan nutshell in rubber compositions for application in tire treads. Pecan nutshell, composed on cellulose, hemicellulose and lignin, which is renewable, was obtained from the local's rural producers, and were ground and dried in an oven to 1% moisture. In the first stage of the study, formulations were evaluated by substituting part of the carbon black for 5, 10, 20, 40 and 50 phr of pecan nutshell powder and compared with a formulation only with carbon black. The results of dynamic-mechanical analysis (DMA) show that the nutshell powder raises  $\tan \delta$  at 0 °C by up to 6%, favoring the wet traction. Through the tests of oxidation induction time (OIT) it is observed that the pecan nutshell powder promotes excellent antioxidant properties. In the second step of the study, were selected the formulations with better properties (5 and 10 phr of nutshell), and was added silane tetrasulphate bis (triethoxysilylpropyl) (TESPT) in proportions of 10 and 20% in order to promote better compatibility between the nutshell powder and the elastomeric matrix. The results obtained in DMA demonstrate that the use of TESPT improve fuel economy and wet traction, and also provides improvement in all of the physico-mechanical properties of the formulations.

**Keywords:** pecan nutshell, tread formulation, dynamic-mechanical analysis, oxidation induction time, TESPT.

## INTRODUÇÃO

O desenvolvimento consciente, a opção por soluções e produtos sustentáveis em todo o seu ciclo de vida e a busca do equilíbrio entre o homem e a natureza passaram a ser considerações fundamentais no desenvolvimento de produtos [1, 2].

Os compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais receberam muita atenção em virtude de suas propriedades de baixa densidade, baixa abrasividade e de isolamento de ruído além de serem de baixo custo, ecológicos, e de reduzirem a emissão de CO<sub>2</sub> [14]. A possibilidade de reciclagem energética no final da vida útil destes materiais também deve ser considerada nas cargas lignocelulósicas [5]. Devido a todos esses atributos, os compósitos baseados em lignoceluloses despertaram interesse das comunidades acadêmicas e industriais. O alto custo dos produtos derivados do petróleo, o risco ambiental e a preocupação pública com a segurança energética [6] impulsionaram esforços crescentes na pesquisa de compósitos poliméricos reforçados com cargas provenientes de recursos naturais renováveis em vez de cargas sintéticas [7].

No entanto, além dessas vantagens, as cargas naturais também apresentam algumas desvantagens, como a baixa resistência mecânica [8], são termicamente instáveis, sua utilização é limitada a temperaturas abaixo de 220 °C [9], apresentam natureza hidrofílica e polar, sendo conveniente o uso de agentes de acoplamento para melhorar a adesão interfacial entre as fibras e as matrizes hidrofóbicas beneficiando seu potencial de reforço [10].

Os produtores de nozes geram enormes quantidades de resíduos lignocelulósicos sólidos, pois a casca representa 45 a 50% em peso do total do fruto da noz. Dada a composição química deste resíduo, principalmente lignina, hemicelulose e celulose, foram desenvolvidas diferentes estratégias para sua aplicação, sendo uma delas na produção de bandas de rodagem para pneus. Os usos alternativos de resíduos agrícolas aplicados como cargas em

compósitos são considerados potencialmente importantes no campo da tecnologia de materiais [1114].

Neste sentido, o objetivo deste estudo foi avaliar a substituição parcial do negro-de-fumo por pó de casca de nozes em formulações para bandas de rodagem de pneus avaliando-se as suas propriedades físico-mecânicas, dinâmico-mecânicas e antioxidantes.

Para tanto, na primeira etapa do trabalho foram produzidas e testadas formulações para bandas de rodagem de pneus com pó de casca de nozes em substituição a parte do negro-de-fumo, avaliando-se as propriedades comparativamente com a formulação contendo somente negro-de-fumo. Na segunda etapa foi avaliada a presença do agente compatibilizante tetrasulfeto bis(trietoxisililpropil (TESPT) nas proporções de 10 e 20%.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 A NOZ-PECAN

A noqueira pecan possui nome científico [*Caryaillinoensis* (Wangenh.) *C. Koch*] e pertence a família *Juglandaceae*. Trata-se de uma árvore de grande porte variando de 30 m até 60 m de altura. A sua floração coincide com a primavera e a frutificação ocorre no outono. O fruto (Figura 1) é uma noz rica em proteínas e gorduras revestida por envoltório carnoso (casca) de coloração castanha, geralmente mais elipsóide que esférica, possui quatro suturas longitudinais que se abrem na maturação, apresentando manchas ou estrias escuras [15, 16].



**Figura 1** - Nozes da espécie pecan. Fonte: elaborada pelo autor.

De clima temperado, a noqueira pecan é cultivada há mais de 100 anos nos estados do sul do Brasil, destacando-se o Rio Grande do Sul, onde existe um grande número de pequenas propriedades que oferecem quantidades significativas de nozes para o mercado [17]. A produção de nozes aumentou nos últimos anos no Rio Grande do Sul. Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia Estatística (IBGE) [17], o estado é responsável por 47% de toda a produção brasileira de nozes do tipo pecan. A área destinada à colheita no país aumentou de 2534 hectares, em 2010, para 3503 hectares em 2016. No ano de 2016, há registro de 5.453 toneladas produzidas.

Por ser um produto de alto valor nutricional e energético, o consumo desta oleaginosa vem crescendo muito, portanto a tendência é de aumentar a produção deste fruto nos próximos anos. Com a produção de nozes em ascensão, o descarte de suas cascas se tornou ainda maior. Constituindo cerca de 45% da massa total da noz e por ser, geralmente, depositada diretamente no solo, demorando para se decompor, estudos sobre o aproveitamento deste resíduo são de extrema importância [18, 19].

A casca de noz pecan possui em sua composição aproximadamente 8 a 16% de umidade, 45 a 50% de fibra bruta, 29 a 34% de carboidratos, 2,2 a 2,8% de proteínas, 1,5% de minerais e 1% de lipídeos [20]. É composta quimicamente por celulose, hemicelulose, lignina e extratos (lipídeos, proteínas e carboidratos) [21]. De acordo com a literatura, diferentes espécies de nozes apresentam os percentuais de celulose, hemicelulose e lignina (Figura 2), conforme apresentado na Tabela 1.

**Tabela 1** - Composição de diferentes espécies de nozes

Material Biológico	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)
Casca de amêndoa [a]	40,5	19,7	27,2
Casca de avelã [a]	27,8	14,8	19,2
Casca de nozes inglesa [a]	60,2	13,2	18,6
Casca de nozes de macadâmia [a]	25,8	11,7	47,6
Casca de nozes pecan (média) [b]	30,0	17,0	28,0

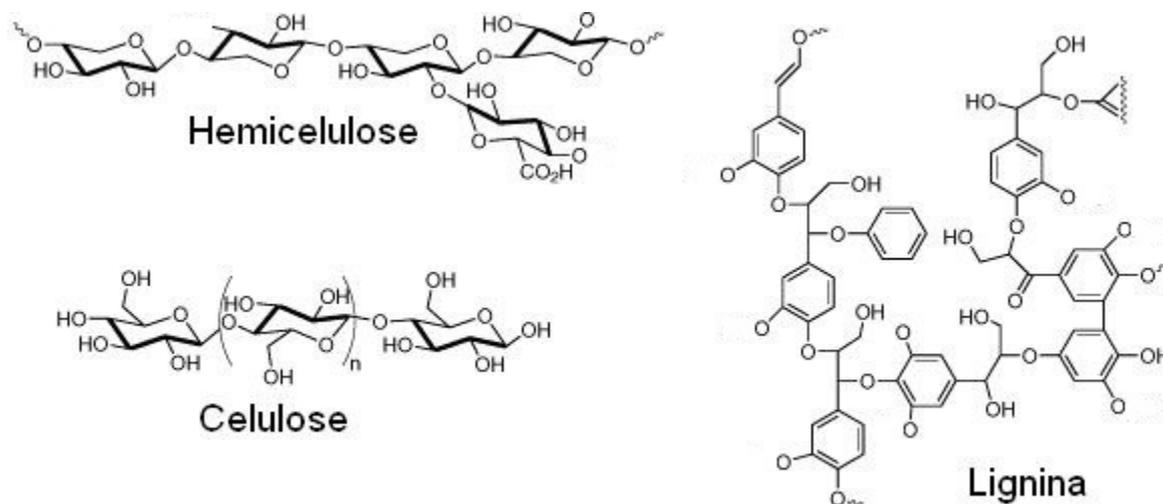
[a] Wartelle e Marshall [22]; [b] Littlefield [21].

A celulose sendo o principal componente das fibras naturais, possui estrutura fibrilar e seu módulo de elasticidade é relativamente alto. É um homopolímero linear composto de unidades anidroglicose, que são ligadas entre si através de ligações  $\beta$ -(1-4)-glicosídicas. Esta unidade repetitiva, conhecida como celobiose, contém seis grupos hidroxila que estabelecem interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermolecular [23, 24]. As ligações de hidrogênio intramoleculares mantêm a rede mais fixa e com características hidrofóbicas. As interações de van der Waals formam zonas

com estruturas cristalinas, que não permitem a água penetrar no seu interior [25]. Porém, as zonas amorfas podem absorver água e tornar a celulose flexível. A absorção de moléculas de água só é possível nas zonas amorfas devido à falta de espaços vazios na estrutura cristalina [26].

As hemiceluloses são polissacarídeos que contêm considerável grau de ramificação entre suas cadeias, são amorfas, de baixo peso molecular e encontram-se depositadas, de maneira intercalada, nas microfibrilas de celulose, conferindo elasticidade e flexibilidade [27].

A lignina é uma grande e complexa molécula, de estrutura polifenólica, composta de unidades p-hidroxifenila, guaiacila e siringila. É hidrofóbico com estrutura tridimensional, altamente ramificada, atuando como um agente enrijecedor no interior das fibras. A força de adesão entre as fibras de celulose e a lignina é ampliada pela existência de ligações covalentes entre as cadeias de lignina e os constituintes da celulose e da hemicelulose [24, 27].



**Figura 2** - Estruturas da celulose, hemicelulose e lignina [28].

Os compostos fenólicos presentes na casca, tais como taninos e ácidos fenólicos, são responsáveis pela atividade antioxidante e podem inibir a ação de enzimas como as lipoxigenases responsáveis por ações oxidativas [29].

## 2.2 ESTUDOS DE POLÍMEROS COM FIBRAS NATURAIS

Diversos estudos foram realizados combinando-se elastômeros ou polímeros com fibras lignocelulósicas, e, também existem alguns estudos avaliando-se a substituição de negro-de-fumo por estas fibras.

Compósitos de borracha natural com pó de casca de amendoim foram analisados por Sareena *et al.* [30], que observaram que o tempo de cura das formulações diminuiu aproximadamente 8% com o aumento de carga sendo justificado pelo maior torque exigido nas amostras com pó de casca de amendoim. Propriedades mecânicas como a resistência à tração mostraram tendência decrescente com o aumento da carga para teores acima de 10 phr justificado pela baixa adesão entre fibra e elastômero.

Num estudo envolvendo palha de milho, trigo e cevada com borracha natural a adição do material lignocelulósico aos compósitos resultou em uma redução dos valores de tensão na ruptura em aproximadamente 30% e aumentou a dureza em até 80%. Foi observada uma instabilidade na dispersão da carga, formando agregados e aglomerados, o que resultou na formação de estruturas heterogêneas de carga [31].

Um estudo envolvendo borracha natural com fibra de sisal demonstrou que as fibras lignocelulósicas provocaram um aumento no módulo de armazenamento na análise dinâmico-mecânica. Após o tratamento térmico, a natureza hidrofílica das fibras diminuiu, enquanto a cristalinidade da fibra aumentou. Como resultado, a adesão entre a matriz de borracha e o tecido de sisal aumentou e deu origem a uma interface mais forte [32].

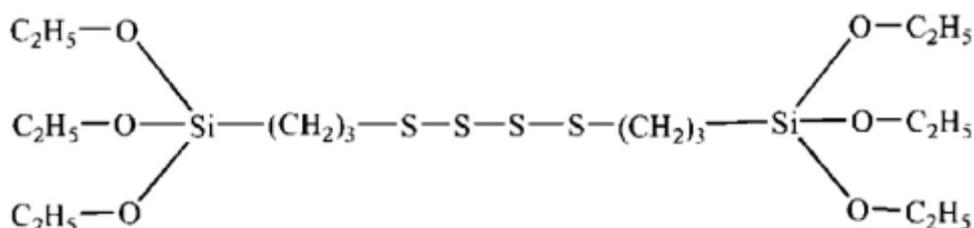
Poli (acrilonitrila) com pó de casca de coco seca em substituição ao negro de fumo foi estudado por Keerthika *et al.* [33]. Foi observado que o aumento do teor de casca de coco diminuiu a dureza em 5% e a resistência à tração das amostras diminuiu em até 12%.

Mariano *et al.* [34] estudaram borracha natural com montmorilonita e celulose xantato (tratada com NaOH), e observaram que a presença da celulose aumentou a rigidez devido a característica cristalina e foi observado aumento nas propriedades de resistência à tração em 20% quando comparado com a formulação sem celulose.

## 2.3 AGENTES DE ACOPLAMENTO

As fibras naturais são de característica hidrofílica, pois a celulose apresenta alta polaridade devido à presença de grupos hidroxila. No entanto, borrachas são apolares e, desta forma, podem ser quimicamente incompatíveis com a celulose [10, 35, 36]. Este fenômeno gera um risco de incompatibilidade entre a matriz e a carga. Os tratamentos com agentes de acoplamento tem a função de melhorar a compatibilidade da matriz e o reforço [3739].

Os principais agentes de acoplamento são os organossilanos – compostos orgânicos à base de silício [40]. Organossilanos comuns incluem o (bis(trietoxisililpropil) tetrasulfeto) (TESPT) (Figura 3), que são utilizados para melhorar a dispersão da carga através da redução de grupos silanóis livres na sua superfície. Estes agentes aumentam a interação da carga polar com o polímero apolar.

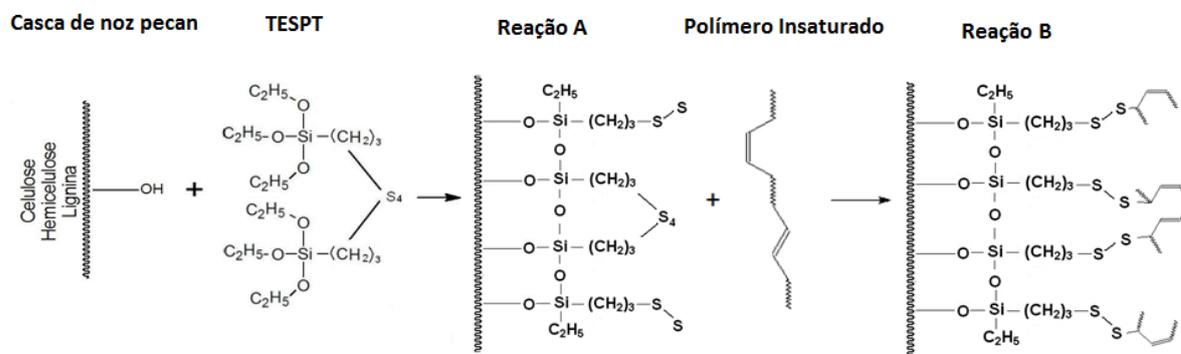


**Figura 3** - Estrutura molecular do TESPT [41]

Esses silanos são compostos hidrofílicos que apresentam dupla funcionalidade, com uma parte de sua estrutura disponível para interação com agrupamentos hidroxila presentes nas fibras e outra parte para ligação com componentes da matriz polimérica do compósito [42]. O TESPT é um ativador para cargas e é baseado na química de enxofre-silano. Liga-se às cargas através do grupo etoxi, e à borracha através do grupo tetrassulfeto, conduzindo a uma melhoria das propriedades físicas da composição vulcanizada com enxofre [43, 44].

A Figura 4 representa esquematicamente a reação do TESPT envolvendo: Reação A) os grupos hidroxila da casca de noz pecan com os

grupos etoxi do TESPT, e Reação B) o grupo tetrassulfeto do TESPT com as ligações insaturadas do polímero.



**Figura 4** - Representação esquemática das reações com o silano bis(trietoxisililpropil) tetrasulfeto (TESPT): (Reação A): com casca de nozes; (Reação B): com um polímero insaturado. Fonte: elaborada pelo autor.

## 2.4 ELASTÔMEROS

Há uma variedade de elastômeros disponíveis para diversas aplicações, com propriedades específicas e diferenciadas. Para bandas de rodagem de pneus costuma-se utilizar a borracha natural (NR) e o copolímero de butadieno e estireno (SBR) [45]. Para uma melhor performance recomenda-se utilizar também o polibutadieno (BR), que diminui a resistência ao rolamento [46].

### 2.4.1 Borracha Natural (NR)

Proveniente da seringueira (*Hevea brasiliensis*), sendo retirada através de incisão na casca da árvore, a NR é constituída basicamente por unidades estruturais do tipo 2-metilbut-1,3-dieno [40, 47]. De natureza apolar, esta borracha é a mais elástica, chegando a atingir alongamento de 900% em relação ao comprimento inicial. A flexibilidade e resiliência são outras propriedades características [40].

Na estrutura química da NR existe uma ligação dupla por cada unidade de isopreno; estas ligações duplas e os grupos metila em posição alfa são grupos reativos para a reação de vulcanização com enxofre, sendo as ligações

duplas “um pré-requisito para a vulcanização com enxofre”. Estas ligações duplas podem, no entanto, entrar em reações adicionais com o oxigênio ou o ozônio para degradar os compostos [46].

Os vulcanizados de NR possuem propriedades com valores muito interessantes do ponto de vista tecnológico, especialmente boa resistência à tração combinada com uma boa elasticidade, boa resistência ao calor até 80-90 °C, boa flexibilidade a baixas temperaturas até cerca de -55 °C e excelentes propriedades dinâmicas exibidas durante solicitações cíclicas. Apresenta alta permeabilidade ao gás, resistência limitada ao envelhecimento e ao ozônio, porém não é resistente a agentes oxidantes como óleos minerais e a hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos. Não obstante, ainda satisfaz cerca de um terço da necessidade mundial de borracha, graças à indústria de pneus [40, 48].

#### **2.4.2 Copolímero de butadieno e estireno (SBR)**

O SBR é a borracha sintética mais difundida no mundo. O butadieno ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) e o estireno ( $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) são os monômeros de base para a produção de SBR, sendo o conteúdo de estireno cerca de 23,5%, havendo todavia graus de SBR com teor de estireno de 40 a 85% [45, 49].

O SBR pode ser obtido por polimerização em emulsão (ESBR) via radicais livres, conduzida tanto a quente ou a frio, ou por polimerização por solução (S-SBR) via aniônica. Por apresentar massa molar e distribuição controladas no processo de polimerização, é possível obter-se produtos com viscosidade uniforme, adequando-se assim a diversas aplicações [40, 50].

Os vulcanizados obtidos a partir da borracha de SBR apresentam uma melhor resistência à abrasão do que a borracha natural (NR), assim como uma melhor resistência a altas temperaturas (100 °C) e ao envelhecimento, mas uma menor flexibilidade e elasticidade a baixas temperaturas (até cerca de -50 °C) [49].

#### **2.4.3 Polibutadieno (BR)**

A borracha de polibutadieno é predominantemente baseada no cis-polibuta-1,4-dieno. A estrutura do polibutadieno  $[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$  é obtida

a partir do but 1,3 dieno ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), obtido por polimerização por solução, por emulsão ou por adição (na forma vinilo 1,2 ou na forma trans-1,4 ou cis-1,4). A escolha do agente catalítico condiciona o tipo de polibutadieno obtido, podendo variar de quase 100% cis a 100% trans ou 100% vinilo [51].

O polibutadieno vulcanizado apresenta uma maior elasticidade que a borracha natural (NR), o que significa, por outro lado, que a histerese é limitada e que a resistência à abrasão e a flexibilidade são superiores [49]. Têm uma resistência ao calor superior à dos vulcanizados de NR e semelhante à dos vulcanizados de SBR. Por outro lado, a aderência ao solo de misturas com cerca de 50-60% de BR é bastante baixa [48].

Os graus puros de polibutadieno cis-1,4 conferem aos vulcanizados uma melhor resistência à abrasão e flexibilidade [49, 52], diminuem a resistência ao rolamento [46, 48], porém confere baixa tração quando em superfícies molhadas (*wet traction*) [46].

## 2.5 CARGAS

A utilização de cargas em formulações para pneus depende das propriedades exigidas, que, entre outras, podem ser aumento da dureza, rigidez, resistência à abrasão ou redução de custo [53]. As cargas destinadas a melhorar as propriedades mecânicas são denominadas reforçantes, como exemplo o negro-de-fumo e a sílica; já aquelas que têm por função reduzir o custo do produto ou conferir boas características de processamento são denominadas de cargas de enchimento [45], como caulim e as cargas lignocelulósicas.

As propriedades dinâmico-mecânicas de sistemas poliméricos são modificadas pela adição de cargas, o que acarreta mudanças nos módulos elástico e viscoso, bem como na razão entre eles, isto é, o fator de perda (ou tangente de perda) [54, 55].

### 2.5.1 Negro-de-fumo

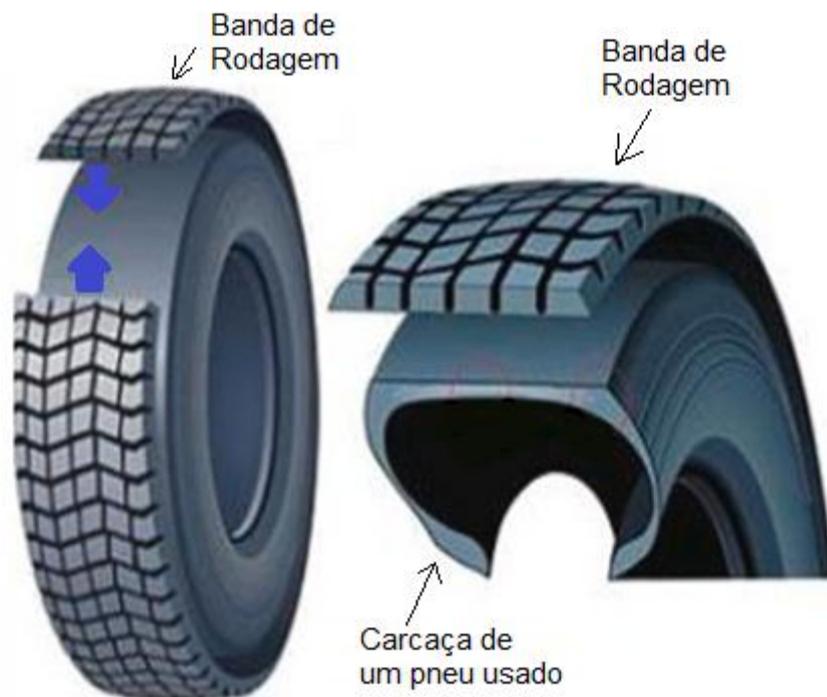
A norma ISO 1382:1996 [56] determina que os negros de fumo são materiais essencialmente constituídos por carbono elementar sob forma de

partículas aproximadamente esféricas, de diâmetro máximo inferior a  $1\mu\text{m}$ , aglutinadas em agregados. São produzidos através da combustão parcial ou da decomposição térmica de hidrocarbonetos líquidos ou gasosos. A maioria dos negros de fumo é produzida pelo processo de fornalha. O óleo aromático (composto em essência por hidrocarbonetos de diferentes comprimentos de cadeia) é a matéria-prima utilizada. O craqueamento do óleo ocorre dentro de um reator sob condições controladas de pressão e temperatura, e em presença de ar atmosférico previamente aquecido. A temperatura elevada, gerada pela combustão do óleo aromático, associada a condições redutoras vigentes no interior da câmara de reação, levam ao craqueamento do óleo, produzindo negro de fumo [45, 57].

Sabe-se que a incorporação de negro-de-fumo aumenta o desempenho mecânico de elastômeros vulcanizados, principalmente nas resistências ao rasgamento, à tração e à abrasão [54]. O efeito do negro de fumo nas propriedades dinâmicas de elastômeros difere quantitativamente de um elastômero para outro, e depende do tipo de processamento. O efeito é função principalmente do estado da dispersão do negro de fumo, tanto em relação ao tamanho e ao número de aglomerados, quanto da distância de separação entre eles [54, 58].

## 2.6 BANDAS DE RODAGEM DE PNEUS – CARACTERÍSTICAS DINÂMICO-MECÂNICAS

A banda de rodagem (Figura 5) é a parte do pneu que entra diretamente em contato com o solo. O seu formato visa proporcionar boa tração, estabilidade e segurança ao veículo. Deve atender também diferentes requisitos como aderência no seco e no molhado, conforto, resistência à abrasão e baixo consumo de combustível, requisito esse que pode ser alcançado através da baixa resistência ao rolamento [45, 59].



**Figura 5** - Banda de rodagem de pneu. (Fonte: elaborado pelo autor)

Dois fatores que influenciam no comportamento da borracha devido a sua característica viscoelástica são a temperatura e a frequência de excitação. Quando a borracha é excitada ciclicamente, dissipa energia geralmente em forma de calor, devido à sua característica viscoelástica, e por isso este fenômeno tem grande influência na resistência ao rolamento do pneu [60].

Através da avaliação do valor de  $\tan \delta$  em faixas de temperatura específicas tem sido possível fazer uma correlação com as propriedades de resistência ao rolamento e tração no molhado de um composto para bandas de rodagem [45, 61]. A resistência ao rolamento está relacionada à histerese na região viscoelástica linear, frequência angular de um pneu em movimento. Esta propriedade corresponde a uma deformação com frequência na faixa de 10-100 Hz e temperatura de 50 a 80 °C. Quanto menor o valor de  $\tan \delta$  nessas condições, menor será a resistência ao rolamento [45, 52].

Já na tração no molhado a frequência relacionada depende muito da rugosidade da pista, que está em torno de  $10^4$  a  $10^7$  Hz, à temperatura ambiente. Por serem frequências elevadas, aplica-se o princípio de superposição tempo-temperatura e utilizam-se temperaturas mais baixas para trabalhar com frequências mensuráveis. Portanto, a aderência no molhado normalmente é determinada em um ensaio dinâmico-mecânico na faixa de

temperatura de 0 a 30 °C. Quanto maior o valor de  $\tan \delta$  nessas condições, maior será a aderência em pista molhada [45, 52, 55, 62]. Vários estudos tem correlacionado as  $\tan \delta$  com propriedades de bandas de rodagem.

Moresco, 2014 [59] estudou as propriedades de tração no molhado e resistência ao rolamento de bandas de rodagem com aditivos alternativos como óleo vegetal e zinco orgânico através da técnica de DMA avaliando a  $\tan \delta$  a 0 °C e 60 °C.

Veiga, 2015 [45] avaliou a resistência ao rolamento e tração no molhado de bandas de rodagem através da  $\tan \delta$  a 0 °C e 60 °C estudando a interação negro de fumo/sílica/silano.

Rattanasson, 2007 [39] estudou a  $\tan \delta$  a 60 °C, através de DMA, de borracha natural com diferentes proporções de negro de fumo e sílica e obteve conclusões referente a resistência ao rolamento.

Yu, 2016 [63] avaliou através dos resultados de  $\tan \delta$  a 0 °C e 60 °C obtidas do DMA a interação entre borracha natural/sílica/lignina e obteve altas propriedades de aderência em piso molhado e baixa resistência ao rolamento, o que torna o estudo promissor para pneus com apelo sustentável.

### **3. PARTE EXPERIMENTAL: MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1 MATERIAIS**

##### **3.1.1 Pó de casca de nozes**

As cascas de nozes da espécie pecan foram obtidas dos produtores locais da serra gaúcha, na cidade de Vila Flores - RS. As cascas foram moídas em moinho manual até atingirem granulometria de 80 mesh. Em seguida, foram submetidas a secagem em estufa a 70 °C por 24 horas até atingirem umidade de 1%.

##### **3.1.2 Formulação de borracha com pó de casca de nozes**

As formulações foram elaboradas seguindo um padrão para bandas de rodagem de pneus, substituindo-se parte do negro-de-fumo por pó de casca de nozes, em duas etapas:

- Na primeira etapa foram preparados compostos substituindo-se o negro-de-fumo por 5, 10, 20, 40 e 50 phr de pó de casca de nozes para comparar com o composto somente com negro-de-fumo.

- Na segunda etapa foi acrescentado o agente de acoplamento TESPT nas proporções de 10 e 20% sobre a quantidade de pó de casca de nozes somente para as amostras com 5 e 10 phr do pó, por terem alcançado os melhores resultados para bandas de rodagem de pneus.

As matérias-primas utilizadas neste trabalho (Tabela 2) foram fornecidas pela empresa Vipal Borrachas S.A. e es. As quantidades que compõem as formulações estão descritos na. A seguir uma breve descrição:

- negro de fumo N-550 com tamanho de partícula médio de 40 a 48 nm, e área superficial entre 40 e 49 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, obtido da Byrla Cabbot.

- borrachas: borracha natural com viscosidade Mooney de 80 ML 1 + 4 (100°C) obtida da Borrachas Quirino; borracha SBR 1793 com viscosidade Mooney de 50 ML 1 + 4 (100°C) e 23% de estireno combinado e borracha BR alto cis com viscosidade Mooney de 40 ML 1 + 4 (100°C) obtidas da Arlanxeo.

- antioxidantes: 2,2,4-trimetilquinolina oligomerizada (6-8 unidades de repetição) (TMQ), obtido da Chemtura, e *N*-(1,3-dimetil-butil)-*N*-fenil-p-fenilenodiamina (6PPD), obtido da Arlanxeo.

- óleo, com teores policíclicos aromáticos menores que 10ppm, obtido da Petrobrás.

- óxido de zinco, obtido da empresa Votorantim Metais, com pureza de 99,5% e área superficial entre 4 e 6 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

- ácido dodecanóico (esteárico), obtido da ICSG – Indústria Campineira de Sabão e Glicerina.

- aceleradores: enxofre com 1% de óleo, *n*-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida (CBS) e 1,3-difenilguanidina (DPG) com 97% de pureza, todos da empresa General Química S.A.

- silano SCA 98 – bis-3-trietoxissililpropiltetrassulfureto (TESPT), com teor de enxofre de 21 a 23%, obtido da Struktol.

Codificação das formulações:

Primeira etapa:

- PCN 0: 0 phr de casca de nozes (somente negro-de-fumo: 50 phr)
- PCN 5: 5 phr de casca de nozes
- PCN 10: 10 phr de casca de nozes
- PCN 20: 20 phr de casca de nozes
- PCN 40: 40 phr de casca de nozes
- PCN 50: 50 phr de casca de nozes (somente casca de nozes)

Segunda etapa:

- PCN 0: mesma da primeira etapa
- PCN 5\_S0,5: 5 phr de casca de nozes com 10% de TESPT
- PCN 5\_S1: 5 phr de casca de nozes com 20% de TESPT
- PCN 10\_S1: 10 phr de casca de nozes com 10% de TESPT
- PCN 10\_S2: 10 phr de casca de nozes com 20% de TESPT
- PCN 50\_S2: 50 phr de casca de nozes com 20% de TESPT (somente casca de nozes)

**Tabela 2** – Formulações desenvolvidas, com quantidades em phr (partes por cem de borracha).

Descrição	1a etapa						2a etapa					Fornecedor
	PCN 0	PCN 5	PCN 10	PCN 20	PCN 40	PCN 50	PCN 5_S0,5	PCN 5_S1	PCN 10_S1	PCN 10_S2	PCN 50_S2	
Borracha natural (NR) GEB 01	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	Quirino
Copolímero de butadieno-estireno (SBR 1793 estireno 23%)	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	Arlanxeo
Poli (butadieno) (BR)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	Arlanxeo
Óleo (com teores de policíclicos aromáticos menor que 10 ppm)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	Petrobrás
CBS (N-cicloexil-1,3-benzotiazol-2-sulfenamida)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	General Química
DPG (1,3-difenilguanidina)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	General Química
Enxofre com 1% de óleo	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	General Química
Óxido de Zinco	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	Votorantin
Ácido dodecanóico	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	Ind.Campineira
6PPD (N-(1,3-dimetil-butil)-N-fenil-p-fenilendiamina)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	Arlanxeo
TMQ (2,2,4-trimetilquinolina oligomerizada)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	Chemtura
Negro-de-fumo N550	50	45	40	30	10	0	45	45	40	40	0	Byrla
Pó de casca de nozes	0	5	10	20	40	50	5	5	10	10	50	Produtor local
TESPT	-	-	-	-	-	-	0,5	1	1	2	2	Struktol

### **3.1.3 Preparo das formulações**

Para este estudo, a mistura foi realizada em um misturador fechado Banbury de laboratório da marca Cope, com capacidade 1,15 kg por mistura, em velocidade de rotores de 50rpm, a temperatura de descarga de 150°C.

Na primeira etapa do estudo, a ordem de adição das matérias-primas iniciou com os polímeros, negro-de-fumo e pó de casca de nozes, misturando por 30 segundos, seguido pelos pós químicos (ZnO, ácido esteárico e protetivos), deixando por 40 segundos e finalmente foi adicionado o óleo por mais 30 segundos de mistura. Após 24 horas de descanso essa mistura retornou ao Banbury para adição das matérias-primas de aceleração, misturando por 60 segundos a temperatura de descarga de 110°C. Em seguida a mistura foi passada por 6 vezes em um misturador aberto da marca Cope a temperatura de 70°C com razão de fricção entre os rolos de 1:1,25.

Na segunda etapa do estudo a ordem das matérias-primas foi mantida a mesma e o agente de acoplamento TESPT, na forma líquida, foi adicionado junto ao pó de casca de nozes. O tempo de mistura no Banbury nessa parte foi aumentado em 30 segundos.

## **3.2 MÉTODOS**

Para caracterização da casca de noz pecan e para analisar o desempenho das formulações foram realizados, no laboratório do centro de pesquisa da Vipal Borrachas, os testes a seguir descritos.

### **3.3 CARACTERIZAÇÃO DA CASCA DE NOZ PECAN**

#### **3.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A análise morfológica do pó de casca de nozes foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura marca JEOL, modelo JSM 5800LV, com 15kv, pela observação direta após recobrimento por ouro em câmara de vácuo.

### 3.3.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica na qual a mudança na massa da amostra é analisada enquanto a amostra é submetida a uma alteração de temperatura em uma atmosfera controlada [64].

O pó de casca de nozes foi avaliado pela curva termogravimétrica realizada num equipamento TGA Q500 da TA Instruments, em atmosfera de ar sintético, no método *step and hold*, a 5 °C/min na faixa de 30 °C a 600 °C. O método *step and hold* consiste em uma programação no equipamento para que ao detectar uma perda maior que 1,5% de massa o equipamento se mantenha em isoterma até que a perda seja menor que 0,15%. Desta forma, é possível separar os componentes hemicelulose, celulose e lignina, presentes na casca de nozes.

### 3.3.3 Espectrofotometria por Infravermelho (FTIR)

Quando a radiação invade uma molécula, o padrão de absorção em certas regiões de frequência pode ser correlacionado com movimentos específicos de alongamento e flexão na molécula. Assim, pelo exame do espectro de absorção de infravermelho é possível identificar as espécies moleculares e grupos funcionais [65].

Os grupos funcionais da casca de nozes foram investigados por meio de um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) da marca Perkin Elmer modelo Spectrum 100 via ATR (Attenuated Reflectance). Os espectros foram obtidos com resolução de  $4\text{cm}^{-1}$  com 9 scans entre  $4000\text{-}667\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.3.4 Análise da área superficial

A área superficial específica foi determinada utilizando o método de Brunauer-Emmet-Teller (BET) em um analisador de área superficial Gemini VII 2390t da Micromeritics. Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Pesquisa Química dos Materiais (LPQM) na UCS.

### 3.4 ENSAIOS DE DESEMPENHO DAS FORMULAÇÕES

Para verificação do comportamento das formulações, foram feitos os seguintes ensaios:

#### **3.4.1 Propriedades Reométricas**

##### 3.4.1.1 Curvas Reométricas

A reologia das amostras foi analisada de acordo com a norma ASTM D 5289 [66], em um reômetro MDR2000 da Alpha Technologies com aproximadamente 5 gramas de amostra a temperatura de 150 °C.

##### 3.4.1.2 Viscosidade Mooney

A viscosidade foi analisada em um equipamento Mooney MV 2000 – Alpha Technologies a 100 °C por 5 min (ML 1+4), sendo 1 minuto o tempo de pré-aquecimento e o tempo do teste de 4 minutos, com rotor grande.

#### **3.4.2 Propriedades físico-mecânicas**

##### 3.4.2.1 Desgaste por abrasão

A verificação da perda por abrasão foi feita através da norma DIN ISO 4649-06 [67] método A, com média de três corpos-de-prova vulcanizados que percorrem uma lixa de 40 metros, de rugosidade especificada.

##### 3.4.2.2 Densidade

A verificação da densidade foi feita através do método hidrostático, como prescreve a norma ASTM D297 [68], com o auxílio de balança de densidade Densimeter MD3005 da Alfa Mirage.

#### 3.4.2.3 Dureza Shore A

A verificação da dureza Shore A foi feita segundo a norma ASTM D2240 [69], com durômetro da marca Bareiss com ponta de diamante, efetuando-se medições em três pontos distantes entre si de no mínimo 5 mm e afastados da borda em no mínimo 13 mm.

#### 3.4.2.4 Resiliência

Os ensaios foram realizados segundo norma ASTM D1054 [70], utilizando um resiliômetro da marca Digitest Ruckprall Bareiss. Os resultados foram obtidos através da média de 2 corpos de prova com o respectivo desvio padrão.

#### 3.4.2.5 Resistência à tração

A determinação da tensão de ruptura foi realizada segundo a norma ASTM D412-06 [71] com corpos de prova tipo C em uma máquina universal Instron 4467, com célula de carga de 1kN, com velocidade de afastamento entre as garras em 500 mm/min. O ensaio foi realizado com cinco corpos de prova cortados no sentido da extrusão do material, obtendo-se o valor médio e o desvio padrão.

#### 3.4.2.6 Resistência ao rasgamento

A determinação da resistência ao rasgamento foi realizada segundo a norma ASTM D624 [72]. O teste foi realizado com cinco corpos de prova cortados no sentido da extrusão do material e foram posicionados no equipamento a 23 °C e 50% de umidade relativa do ar.

### **3.4.3 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)**

Através da avaliação do valor de  $\tan \delta$  em faixas de temperatura específicas de uma análise dinâmico-mecânica (DMA), tem sido possível fazer

inferências sobre as propriedades mais importantes de um composto para banda de rodagem [45, 55], A resistência ao rolamento está relacionada à temperatura na faixa de 50 a 80 °C, quanto menor o valor de  $\tan \delta$  nessas condições, menor será a resistência ao rolamento [45, 52]. A tração no molhado é determinada na faixa de temperatura de 0 a 30 °C. Quanto maior o valor de  $\tan \delta$  nessas condições, maior será a aderência em pista molhada [52, 61, 62].

As propriedades de tração ao molhado e resistência ao rolamento foram verificadas através da  $\tan \delta$  a 0 °C e 60 °C respectivamente. Os testes foram realizados em um Analisador Dinâmico-Mecânico DMA Q800 da TA Instruments.

As amostras foram avaliadas no modo de tensão, com frequência de 10 Hz, deformação de 0,06%, rampa de aquecimento de 2 °C/min na faixa de -100 °C a 100 °C.

#### **3.4.4 Analisador de Processamento de Borracha (RPA)**

O efeito Payne pode ser caracterizado pelo módulo elástico a baixas deformações como resultante das ligações carga-carga dos interagregados, e a medida que a amplitude de deformação aumenta, a rede de ligações carga-carga dos interagregados é quebrada [73].

A diferença  $\Delta G'$  entre o módulo elástico em baixas deformações e em altas deformações é uma quantificação do efeito Payne, atribuída à estrutura da carga e pode ser entendida como interação carga-carga de natureza física dos interagregados (forças de van der Waals-London) que são quebradas em determinadas deformações [74].

O equipamento RPA 2000 foi utilizado na determinação do efeito Payne, a partir da determinação do módulo elástico ( $G'$ ) para cada composição não vulcanizada em função da deformação entre 0,054% a 7,14%, frequência de 1 Hz e temperatura de 60 °C.

#### **3.4.5 Dispersão**

A dispersão de cargas tem um efeito crítico nas propriedades de um produto final e é de grande importância na indústria da borracha. A fim de obter um produto com bom desempenho no uso é necessário que matérias-primas como cargas, polímeros, aditivos e aceleradores estejam bem dispersos e bem homogeneizados.

O teste para verificar a dispersão das matérias-primas nas amostras foi realizado num equipamento Dispergrader+ (Dynisco/Alpha Technologies), que trata-se de um microscópio de luz refletida, com 100x de aumento, baseado na norma ISO11345 método B [75].

### **3.4.6 Resistência ao Envelhecimento**

O envelhecimento artificial é um envelhecimento acelerado, geralmente em câmaras de envelhecimento que simulam de modo mais ou menos fiel um clima natural, de maneira controlada e reprodutível [76]. O calor, o oxigênio e o ozônio são os principais agentes de envelhecimento, por isso o conhecimento da resistência a esses agentes é de suma importância no controle da qualidade e na previsão do desempenho e da durabilidade [77].

Para avaliação do comportamento após condições de envelhecimento acelerado as amostras foram expostas a aquecimento em estufa, a câmara de ozônio e ao teste de OIT (tempo de indução a oxidação) via DSC.

#### **3.4.6.1 Envelhecimento em Estufa**

Para borrachas, é comum se elevar a temperatura para acelerar os testes de ensaios mecânicos dependentes do tempo. Esses ensaios consistem em avaliar as mudanças nas propriedades mecânicas após o envelhecimento [78].

Para avaliação do comportamento após envelhecimento em estufa, foram feitos ensaios de tensão na ruptura e resistência ao rasgamento de cinco corpos de prova de cada amostra após serem expostas a estufa a 100°C por 24, 48 e 72 horas e comparadas com as amostras não envelhecidas.

### 3.4.6.2 Envelhecimento ao Ozônio

O envelhecimento em ozônio foi realizado em uma câmara modelo SIM-6300 da Anseros com avaliação a cada 2 horas na concentração de 25 ppm de ozônio, baseado na norma ASTM D 1149 [79].

### 3.4.6.3 Tempo de Indução a Oxidação (OIT)

No teste de OIT (Tempo de Indução a Oxidação), quanto mais resistente a amostra é em relação a degradação oxidativa, mais tempo leva para de iniciar a oxidação. O teste foi realizado segundo a norma ISO 11357 [80], iniciando em atmosfera de nitrogênio com equilíbrio a 30 °C, aquecimento a 20 °C/min até 60 °C, isoterma de 3 minutos, aquecimento a 20 °C/min até 170°C, troca de gás para oxigênio mantendo em isoterma a 170 °C por 120 minutos, em cadinho de alumínio semi aberto, num equipamento DSC Q2000 da TA Instruments.

### 3.4.7 Morfologia

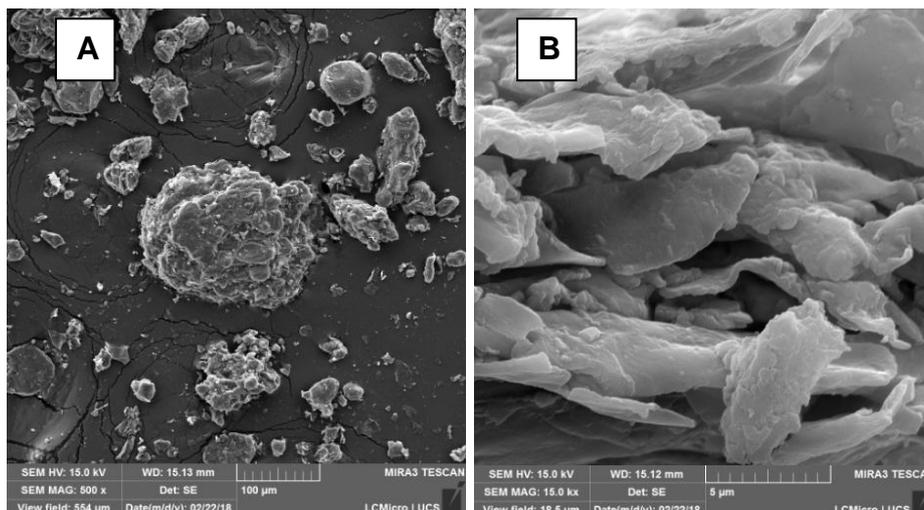
A análise morfológica das composições foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura marca Hitachi, com 15kv, pela observação direta após recobrimento por ouro em câmara de vácuo.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DA CASCA DE NOZ PECAN

#### 4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 6 mostra a morfologia do pó de casca de nozes seca.

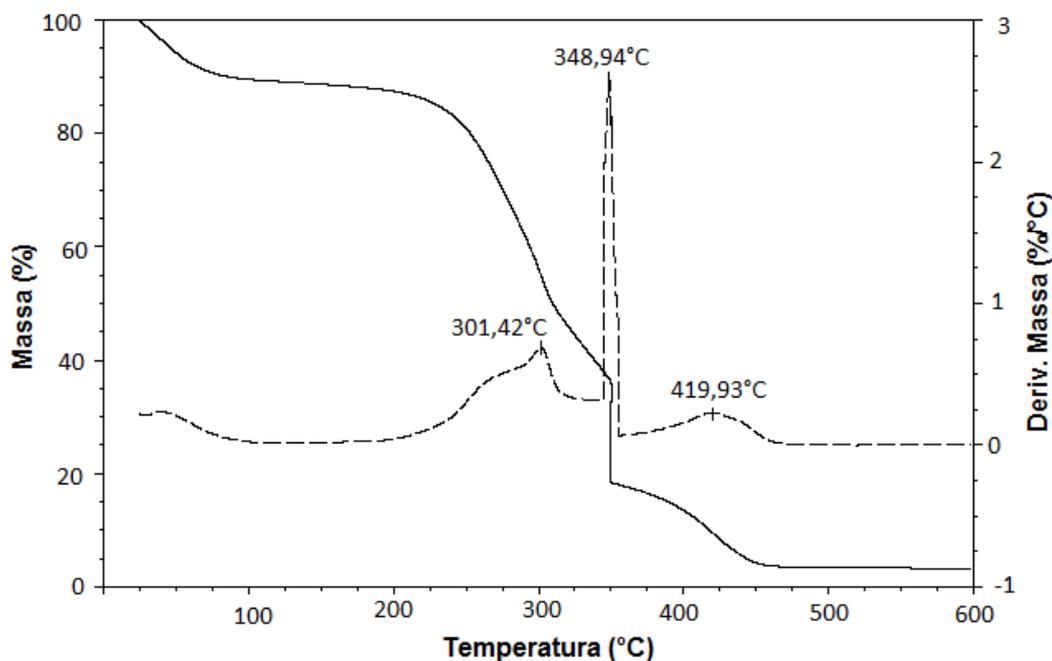


**Figura 6** - Micrografia do pó de casca de nozes obtido por MEV. A) com 500x de aumento; B) com 15 mil x de aumento

Através das imagens, é possível visualizar partículas de formas irregulares e tamanhos variados. A forma irregular das fibras interfere fortemente nas propriedades mecânicas das amostras [38].

#### 4.1.2 Análise Termogravimétrica

Através da curva termogravimétrica obtida no modo *step and hold* (Figura 7) observa-se que o pó de casca de nozes, após secagem em estufa, apresenta três eventos de degradação. A primeira perda de massa ocorre até 150 °C e corresponde a 11,3% de umidade residual [81]. O segundo pico a 301 °C corresponde a 48,3% e indica a degradação da hemicelulose [37, 82]. O terceiro em 350 °C, corresponde a 22,7% e indica a degradação da celulose [83], levando à formação de voláteis inflamáveis e produtos à base de carvão [21, 84]. A quarta perda ocorre de 400 até 600 °C, e corresponde a 14,7% atribuída à degradação da lignina [85, 86]. O teor de resíduos é de 3,1%. Essas faixas de degradação foram confirmadas por Medrano *et al.* [81] que avaliaram a degradação dos padrões de hemicelulose, celulose e lignina via análise termogravimétrica.

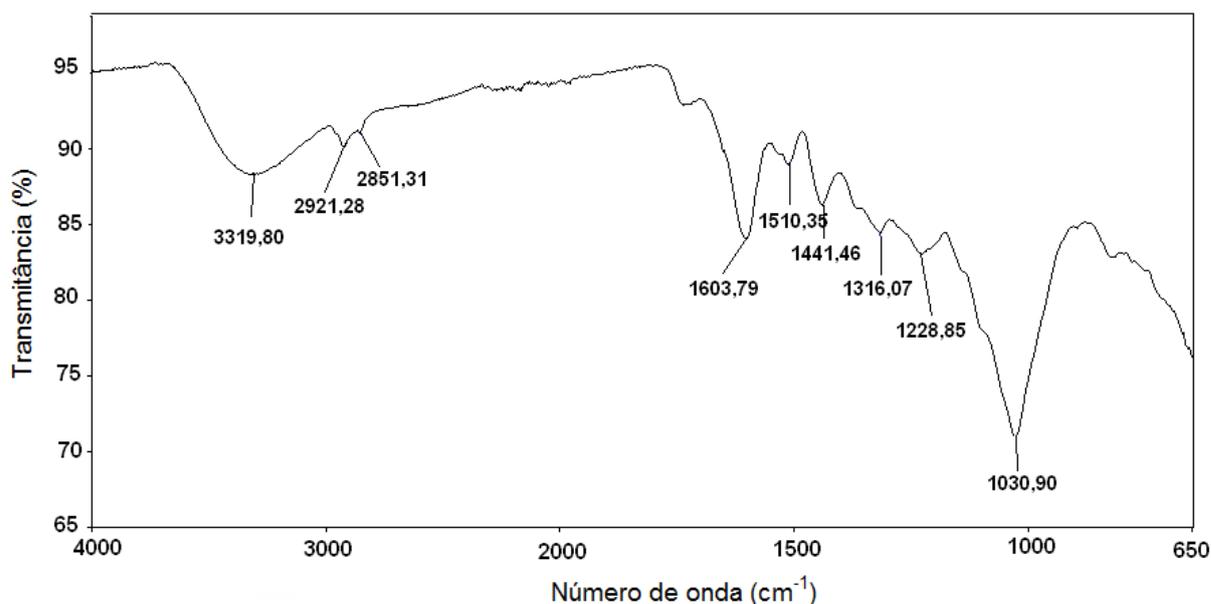


**Figura 7** - Curva termogravimétrica do pó de casca de nozes seco, no método *step and hold*.

Em comparação aos resultados encontrados por outros autores [21, 22] observa-se que a casca de nozes desse estudo apresenta uma quantidade maior de hemicelulose e menor de lignina, o que pode ser justificado por tratar-se de uma carga natural, influenciada pelas condições climáticas e de cultivo. Littlefield [21] fez a separação via análise de Van Soest, utilizando reagentes denominados detergentes neutros e ácidos, e também observou diferenças nos percentuais dependendo do tamanho da partícula e do detergente utilizado na extração.

#### 4.1.3 Espectroscopia de absorção no Infravermelho (FTIR)

A Figura 8 mostra o espectro de FTIR da casca de nozes pecan. Observa-se uma banda larga em  $3320\text{ cm}^{-1}$  característica de vibração de alongamento O-H e das ligações de hidrogênio presentes nos grupos hidroxila da casca de noz pecan [37, 84]. As bandas em  $2921\text{ cm}^{-1}$  e  $2851\text{ cm}^{-1}$  são decorrentes de estiramentos C-H ligados a grupos CH e  $\text{CH}_2$  provenientes da celulose e hemicelulose presentes na casca de nozes pecan [84, 85].



**Figura 8** - Espectro de infravermelho do pó de casca de nozes seco.

A banda localizada na região  $1600\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento C=O de ácidos carboxílicos, ésteres, aldeídos e cetonas, assim como poder ser proveniente de umidade residual [87]. O aparecimento dos pequenos picos entre  $1441$  e  $1228\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas a ligações C-O pertencentes a grupos fenólicos [88, 89]. O padrão de vários picos agudos é uma característica de ligações de C-O em diferentes tipos de fenóis, indicando que a casca de nozes pecan é rica em polifenóis [90]. A banda em  $1030\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a vibração do grupo C-O e -OH [91]. As absorções encontradas são similares as encontradas para espectros de infravermelho de cargas lignocelulósicas, como verificado nos estudos de Jacques et al. (2007) [85], Dotto et al. (2017) [87] e Villarreal-Lozoya et al. (2007) [90] e confirmadas na literatura por Pavia et al. (2008) [84].

#### 4.1.4 Análise da área superficial

A área superficial específica, determinada pelo método BET, foi cerca de  $1,0715\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  para o pó de casca de nozes analisado. Essa área superficial é pequena se comparada à do negro de fumo, que está entre  $40$  e  $49\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ . E quanto menor o tamanho do grão, maior é a área superficial.

Existem alguns fatores que podem estar relacionados a área superficial do pó de casca de nozes, como por exemplo, o processo de peneiramento. No presente trabalho, utilizou-se uma peneira com abertura de 80 mesh.

## 4.2 PROPRIEDADES DAS COMPOSIÇÕES

### 4.2.1 Resultados da primeira Etapa

#### 4.2.1.1 Propriedades Reométricas

Através das curvas reométricas é possível obter as seguintes informações [45, 59]:

- torque mínimo ( $M_L$ ): é o mínimo valor de torque efetuado pelo equipamento. Reflete razoavelmente a viscosidade do composto;
- torque máximo ( $M_H$ ): é o valor máximo de torque realizado pelo equipamento. Está relacionado com a rigidez do composto já vulcanizado;
- tempo de segurança de processo ( $t_{s2}$ ): indica o tempo que o rotor moveu 2 pontos acima do torque mínimo. É o tempo de segurança do processo para evitar a pré-vulcanização;
- tempo de vulcanização ( $t_{90}$ ): é o tempo necessário para atingir 90% do torque máximo. Através do  $t_{90}$  define-se o tempo necessário para vulcanização, normalmente utilizado  $t_{90} + 3$  minutos.

O viscosímetro Mooney determina a viscosidade do elastômero puro e/ou da composição não vulcanizada, em função da resistência ao cisalhamento [47, 92]. O método que descreve a determinação da viscosidade Mooney é a ASTM D1646 [93]. Quanto maior for a viscosidade, menor a plasticidade do elastômero ou da composição. A viscosidade está intimamente ligada ao peso molecular do elastômero [47]. A viscosidade é medida em unidades arbitrárias de viscosidade Mooney e é apresentada da seguinte forma [94]:

50-ML 1 + 4 (100 °C), onde:

50 - indica viscosidade (unidades);

M - indica Mooney;

L - indica o tipo do rotor usado (grande);

1 - indica o tempo de pré-aquecimento, em minutos;

4 - indica o tempo do ensaio contado após a partida do rotor, em minutos;  
(100 °C) – indica a temperatura do ensaio.

A Tabela 3 apresenta os valores encontrados nas curvas reométricas a 150 °C e de viscosidade a 100 °C para as formulações estudadas.

**Tabela 3** – Resultados obtidos das curvas reométricas e de viscosidade das formulações desenvolvidas:

Amostra	Curvas Reométricas				Viscosidade Mooney ML (1+4) a 100 °C
	M <sub>L</sub> (dNm)	M <sub>H</sub>	t <sub>s2</sub> (min:s)	T <sub>90</sub>	
PCN 0	2,77	16,09	7:05	13:28	57,3
PCN 5	2,63	15,56	7:31	13:57	56,3
PCN 10	2,48	14,59	7:22	14:29	54,5
PCN 20	2,33	13,32	8:15	16:19	52,5
PCN 40	2,25	11,87	10:49	22:25	51,4
PCN 50	1,60	8,57	19:12	35:05	49,7

Sabe-se que o M<sub>H</sub> (torque máximo) está relacionado à rigidez molecular sendo considerado como uma medida da densidade das ligações cruzadas e da susceptibilidade da ocorrência de reticulação, e que o M<sub>L</sub> (torque mínimo) pode ser relacionado diretamente com a viscosidade de composições não vulcanizadas [54, 95, 96]. Observa-se uma diminuição dos valores de M<sub>L</sub> quando se acrescenta o pó de casca de nozes, provavelmente devido a menor densidade desta em relação ao negro-de-fumo, o que diminui a viscosidade do composto, confirmado pelos resultados de viscosidade Mooney. Observa-se, também, uma redução nos valores de M<sub>H</sub>, o que indica uma diminuição da rigidez das amostras com a adição de pó de casca de nozes. A presença da casca de nozes provocou a redução de ambos os torques, mínimo e máximo, reduzindo a rigidez das composições facilitando o processamento [54]. Percebe-se que há um aumento no tempo de pré-vulcanização (t<sub>s2</sub>) e no tempo de vulcanização a 90% (t<sub>90</sub>), ou seja, ocorre um atraso na vulcanização das composições conforme se aumenta a quantidade de pó de casca de nozes, isto pode ser justificado pela menor temperatura de atrito exigida no processo de

mistura das matérias-primas no misturador fechado, corroborando com os resultados observados por outros autores [97, 98].

#### 4.2.1.2 Propriedades físico-mecânicas

A resistência à abrasão está relacionada com o uso e a durabilidade da banda de rodagem, ou seja, quanto maior for a resistência à abrasão, maior será a vida útil do pneu. O desgaste por abrasão é medido sob condições definidas de cargas e velocidade e corresponde a perda de volume do material, para um percurso dado, em relação a um composto padrão [47, 62].

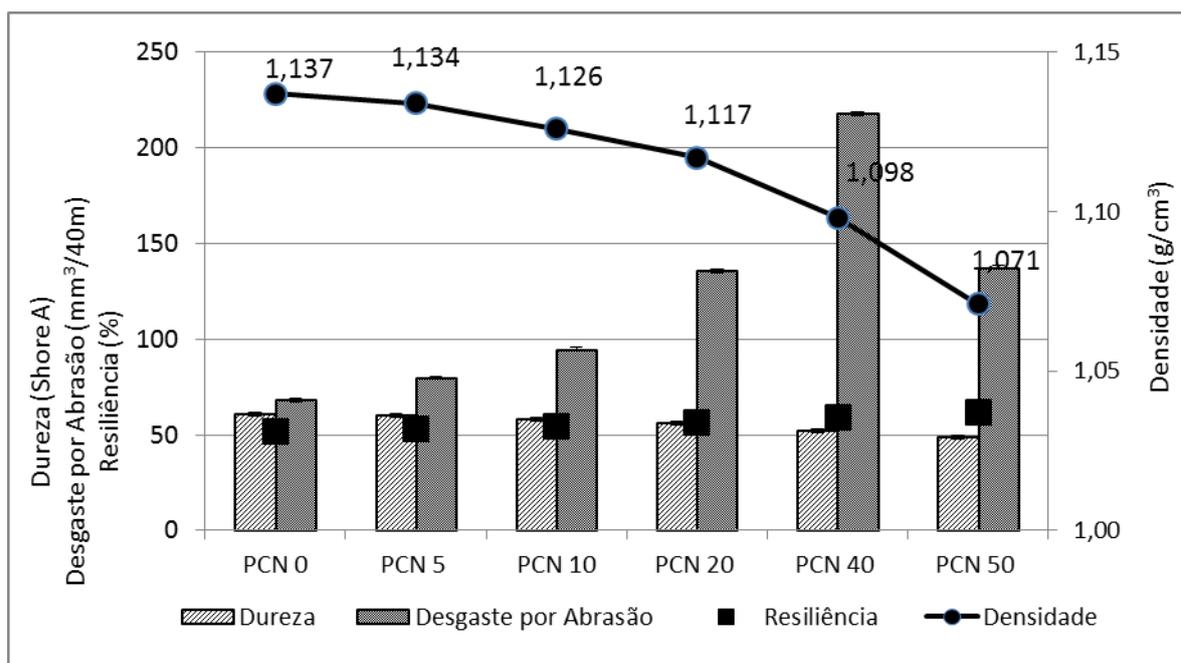
A densidade é a razão entre a massa e o volume de uma porção de um determinado material, a 23 °C. De acordo com Ferrante (2002) [99], o grau de empacotamento depende de três fatores: massa dos átomos, seu tamanho e a forma como se arranjam no cristal. Desta forma a densidade de um composto depende da densidade e da quantidade de cada ingrediente.

Ferrante (2002) [99] define dureza como sendo a resistência à penetração de um corpo cônico, de dimensões definidas, em um material, mediante a ação de uma mola que se encontra dentro do aparelho, quando o mesmo é pressionado contra o material com uma força definida.

A resiliência é uma medida da quantidade de energia envolvida após a deformação. É a razão entre a energia restituída pelo material após a deformação e a energia aplicada para produzir a deformação, expressa em porcentagem (%). Quanto menor a resiliência, maior é a quantidade de energia absorvida pela borracha e transformada em calor [45].

As propriedades de densidade, dureza, desgaste por abrasão e resiliência estão apresentadas na Figura 9.

Através dos resultados observa-se que a densidade e a dureza das formulações foram reduzindo proporcionalmente ao acréscimo do pó de casca de nozes. Estes resultados demonstram que esta fibra não tem efeito reforçante, mas sim um efeito de enchimento, pois a casca de nozes é uma fibra lignocelulósica macia, [63, 100] e em contrapartida o negro-de-fumo apresenta alta dureza [54].



**Figura 9** - Resultados das propriedades de dureza, densidade, desgaste por abrasão e resiliência das formulações desenvolvidas.

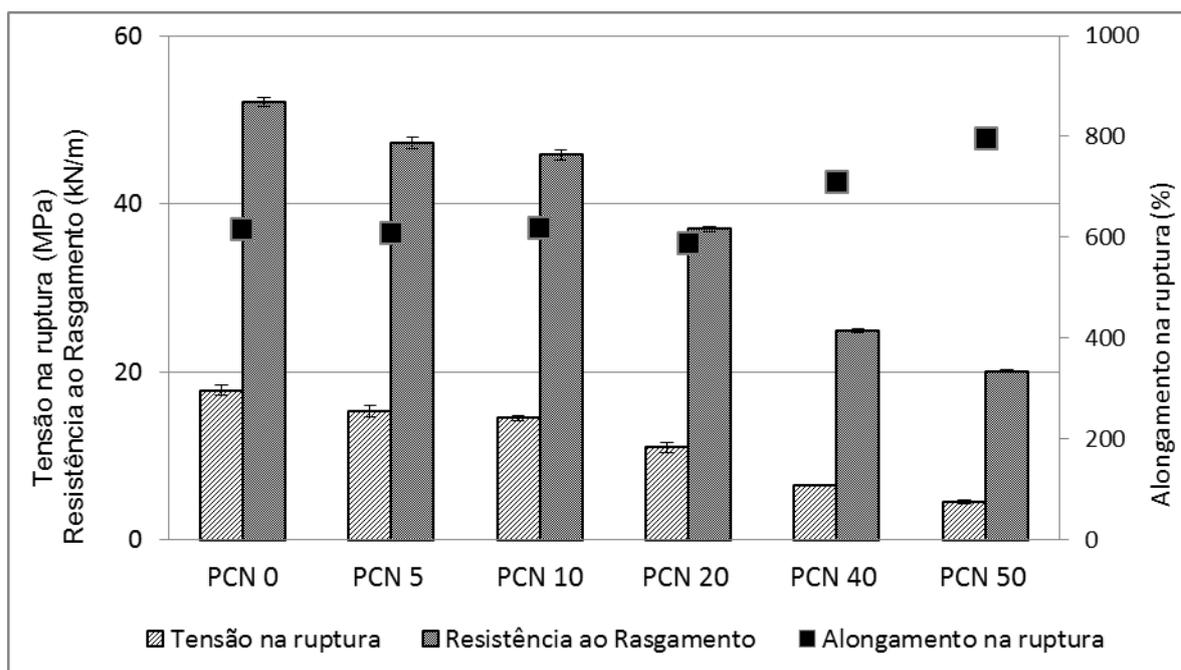
Além disso, a presença de umidade no pó também pode ter contribuído, mesmo em baixas concentrações. Os resultados de resiliência aumentaram para as amostras com casca de nozes e podem ser justificados pela maior flexibilidade das cadeias macromoleculares favorecido pela presença das fibras. Esse resultado é positivo, pois quanto maior a resiliência, menor a geração de calor do composto [45]. O desgaste por abrasão aumentou com a adição do pó de casca de nozes. Isso pode ser provocado pela fraca interação entre esta fibra lignocelulósica hidrofílica e polar [10] e a matriz elastomérica hidrofóbica e apolar [40], o que poderia ser melhorado adicionando o agente compatibilizante [39].

Para Lovizon *et al.* (2003) [77], tensão de ruptura é a força por unidade de área da seção transversal original do corpo-de-prova no instante da ruptura. A norma ASTM D412 [71] define alongamento na ruptura como sendo a “relação expressa percentualmente de quanto o material se distendeu linearmente em relação ao seu comprimento inicial, quando submetido à tração no instante da ruptura” e o módulo é a força de tração por unidade de área da seção transversal original do corpo-de-prova, correspondente a um dado alongamento antes da ruptura.

O equipamento para o ensaio de tração é programado para alongar o corpo a uma taxa constante, medindo simultaneamente a carga instantânea aplicada e os alongamentos resultantes. Ferrante (2002) [99] afirma que, ao se aplicar uma tensão sobre as cadeias, estas se movem, promovendo o deslizamento de umas sobre as outras e rompendo algumas ligações intermoleculares. Quanto maior forem as forças intermoleculares e intramoleculares, maior será o valor do módulo de elasticidade.

A resistência à continuação do rasgo é o quociente da força que um corpo de prova de dimensões determinadas opõe à continuação de um rasgo previamente iniciado. O ensaio determina como o material se comportará quando for submetido a um corte, defeito ou deformação localizada [47, 77].

Os resultados das propriedades de tensão na ruptura, alongamento na ruptura e resistência ao rasgamento das amostras estão apresentados na Figura 10.



**Figura 10** - Resultados das propriedades de tensão na ruptura, resistência ao rasgamento e alongamento na ruptura das formulações desenvolvidas.

Os resultados demonstram que a tensão na ruptura foi diminuindo nas amostras conforme foi aumentando a quantidade de pó de casca de nozes.

Este comportamento pode ser justificado pela fraca adesão da casca de nozes, de natureza hidrofílica, na matriz elastomérica, de característica hidrofóbica [36], sugerindo a necessidade de adição de um agente compatibilizante. Os resultados encontrados estão de acordo com os estudos envolvendo borracha natural e fibras lignocelulósicas [38, 101], os quais os autores atribuíram as perdas de propriedades mecânicas à baixa adesão entre a carga e a matriz polimérica. O alongamento na ruptura apresentou resultados similares entre si até 20 phr de pó de casca de nozes, considerando-se os desvios, comportamento comum de materiais contendo fibras naturais [31, 38].

A resistência ao rasgamento também diminuiu com o acréscimo de casca de nozes, que pode ser justificado pela baixa adesão entre as fibras e o polímero. Arayaprane e Rempel (2011) [102] e Sareena *et al.* (2012) [101] observaram comportamento semelhante na resistência ao rasgamento com o aumento de cargas lignocelulósicas em formulações elastoméricas [103].

#### 4.2.1.3 Análise Dinâmico-mecânica (DMA)

As características de desempenho de um pneu estão relacionadas às propriedades dinâmico-mecânicas do material que constitui a banda de rodagem, além do seu desenho e da sua carcaça. Quando certa quantidade de energia é fornecida a este material, parte dela é armazenada elasticamente, trata-se do módulo elástico  $G'$ , e parte é dissipada em forma de calor, módulo viscoso  $G''$  [62]. Na análise dinâmico-mecânica, avalia-se a  $\tan \delta$  que é a razão entre os módulos viscoso ou de perda ( $G''$ ) e armazenamento ou elástico ( $G'$ ). Vários estudos demonstraram correlação entre os valores de  $\tan \delta$  a 0°C com a tração no molhado e  $\tan \delta$  a 60 °C com a resistência ao rolamento [39, 104, 105]. Avalia-se que quanto maior o valor de  $\tan \delta$  a 0 °C, melhor a resistência à derrapagem no molhado, e quanto menor o valor de  $\tan \delta$  a 60°C, pode ocorrer à economia de combustível devido à baixa resistência ao rolamento.

A Tabela 4 apresenta os valores de DMA encontrados para as amostras desse estudo.

Observa-se que o pó de casca de nozes favorece a tração no molhado visto que os resultados de  $\tan \delta$  a 0 °C foram aproximadamente 6% maiores do

que na amostra somente com negro de fumo. Este resultado pode ser possivelmente justificado pela interação entre as partículas das cargas. A substituição do negro-de-fumo por pó de casca de nozes enfraquece a rede carga-carga e faz com que menos borracha fique presa na rede de carga, isso leva a mais borracha "livre" para participar da transição vítrea sob baixas temperaturas. Conseqüentemente, observa-se uma  $\tan \delta$  maior a 0 °C, o que indica uma maior resistência à derrapagem em piso molhado [62, 106]. Além disso, a carga possui natureza hidrofílica, e se torna macia em contato com a água. A absorção de água em materiais lignocelulósicos pode ser atribuída principalmente à ligação de hidrogênio de moléculas de água aos grupos hidroxila livres presentes na celulose e hemicelulose [35]. A absorção de água modifica as propriedades das fibras, que são de natureza hidrofílica, isso provoca inchaço, altera as dimensões de fibras, a rigidez e as propriedades mecânicas e de fricção também mudam [107]. Leblanc (2009) [108] afirma que quanto maior o conteúdo de negro-de-fumo maior é o módulo viscoso ( $G''$ ), corroborando com os resultados desse estudo no qual se verificou que a diminuição da carga de negro-de-fumo diminuiu o módulo viscoso. Através da Figura 11, observa-se a sobreposição das curvas de  $\tan \delta$  das formulações em estudo, com destaque para a região da  $\tan \delta$  a 0 °C.

**Tabela 4** - Resultados de Tg,  $\tan \delta$  a 0 °C e  $\tan \delta$  a 60 °C obtidos no DMA para as formulações desenvolvidas.

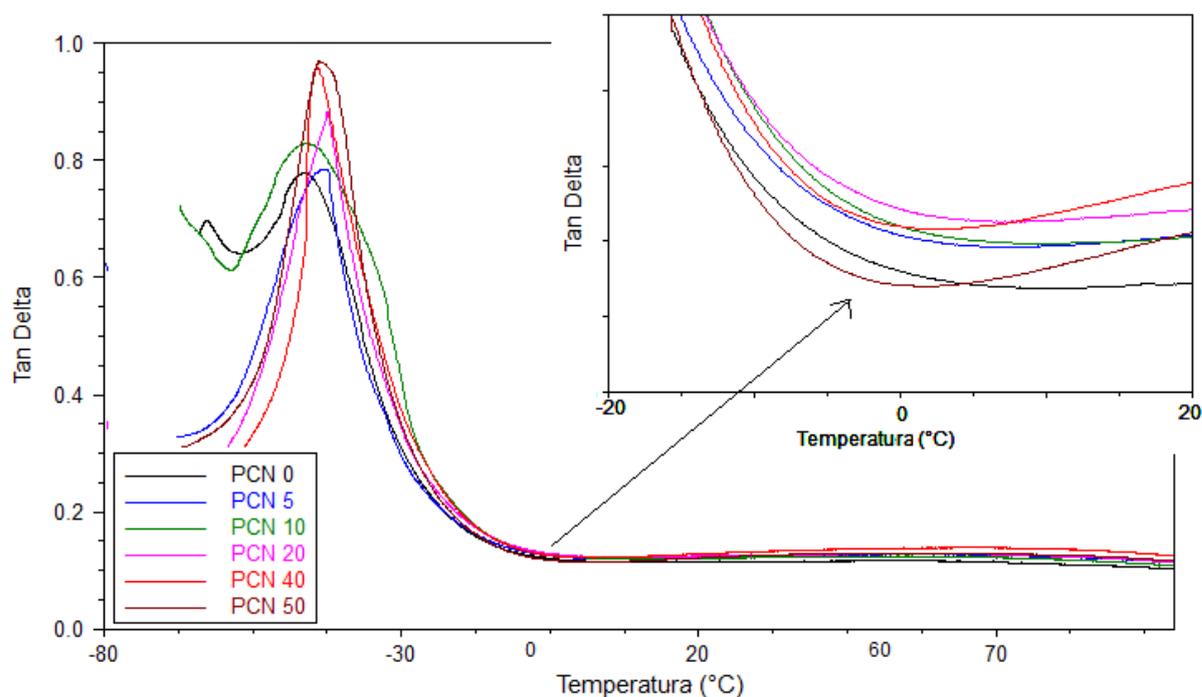
Amostra	Tg (°C)	$\tan \delta$ a 0°C	$\tan \delta$ a 60°C
PCN 0	-46,3	0,1160	0,1159
PCN 5	-43,0	0,1207	0,1276
PCN 10	-46,0	0,1219	0,1235
PCN 20	-42,5	0,1242	0,1277
PCN 40	-44,2	0,1224	0,1382
PCN 50	-43,9	0,1141	0,1291

Já na resistência ao rolamento, na  $\tan \delta$  a 60 °C, as amostras com pó de casca de nozes apresentaram um desempenho 10% inferior do que a amostra apenas com negro-de-fumo. Possivelmente a rede de reticulação formada com a presença das fibras altera o comportamento de histerese do

material resultando numa  $\tan \delta$  maior, o que indica tendência a ter maior resistência ao rolamento e provável maior geração de calor [62, 63].

A transição vítrea ( $T_g$ ) é a transição que um material amorfo ou semicristalino sofre ao passar de sua condição vítrea (rígida e dura) para uma condição viscosa (elástica) e é determinada na temperatura do ponto máximo da curva de  $\tan \delta$  [109, 110]. É uma transição de segunda ordem em que a mobilidade das cadeias moleculares, devido à rotação de grupos laterais em torno de ligações primárias, se torna restrita devido à coesão molecular [110].

A temperatura de transição vítrea das amostras deste estudo não demonstrou alterações significativas. As amostras apresentaram valores de  $T_g$  na faixa de  $-42,5$  a  $-46,3^\circ\text{C}$ , não sendo possível estabelecer uma correlação entre a adição da carga e alteração na  $T_g$ . Porém observa-se que os picos ficaram mais pronunciados e mais estreitos nas amostras PCN 40 e PCN 20. Isso pode ter ocorrido devido a maior dissipação de energia oferecida pelas partículas de fibras [110], que possuem em sua composição grande quantidade de hemicelulose, que é de natureza amorfa [27], tornando maior a porção amorfa da amostra.



**Figura 11** - Sobreposição das curvas de  $\tan \delta$  das composições desenvolvidas, com destaque para a  $\tan \delta$  a  $0^\circ\text{C}$ .

#### 4.2.1.4 Analisador de Processamento de Borracha (RPA)

O Analisador de Processamento de Borracha (RPA) é um instrumento que fornece a resposta viscoelástica de composições de borracha antes, durante e após a cura, variando a tensão, a frequência ou aplicando uma deformação sinusoidal, particularmente no modo de cisalhamento [111]. O RPA mede o módulo de armazenamento  $G'$ , módulo de perda  $G''$ , a  $\tan \delta$ , a viscosidade complexa, entre outros parâmetros [112].

As propriedades viscoelásticas são importantes na indústria de borracha, pois permitem a avaliação do desempenho do artefato final em aplicações dinâmicas, como no caso da indústria de pneumáticos, que visa alcançar resistência a derrapagem com menor consumo de energia. Estas propriedades estão relacionadas com a variação do módulo em função da frequência ou da deformação, como é o caso do efeito Payne [73].

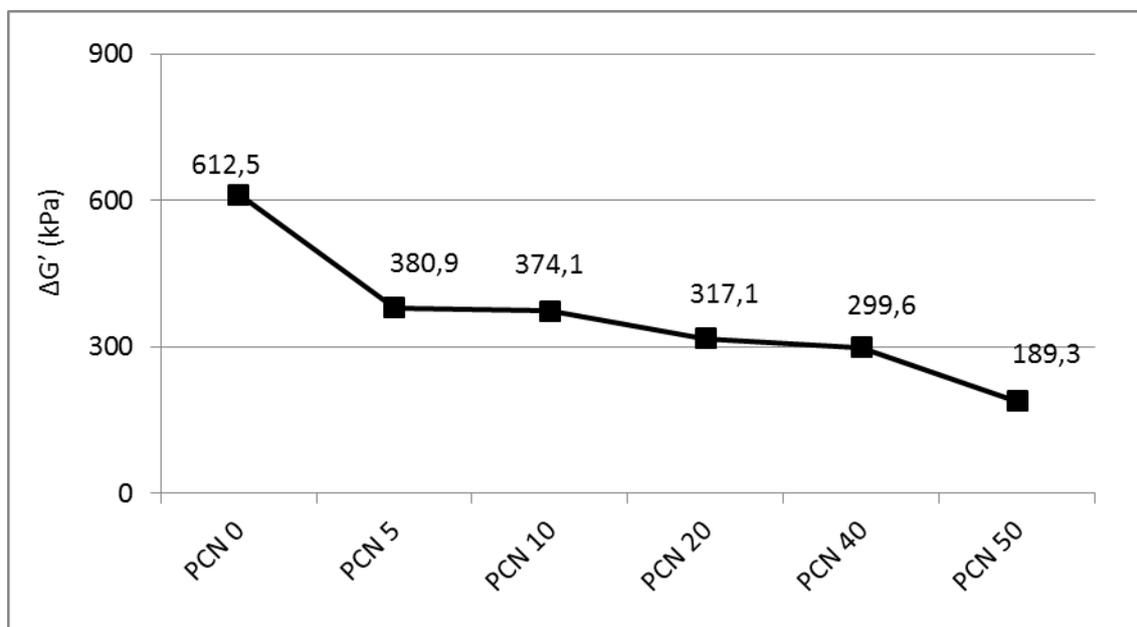
Os sistemas de borracha com cargas são influenciados pelos efeitos hidrodinâmicos que agem nas redes das cargas sendo que os valores dos módulos de perda ( $G''$ ) estão associados com a quebra e a reforma de redes de cargas; já os valores de armazenamento ( $G'$ ) estão relacionados às redes de cargas que permanecem intactas com a deformação aplicada [73, 113].

A adição de carga em elastômeros modifica as suas propriedades físicas afetando significativamente as propriedades viscoelásticas dinâmicas dos artefatos de borracha. O comportamento viscoelástico dinâmico de elastômeros com carga em função da amplitude de deformação é conhecido como Efeito Payne. Segundo o modelo de Payne o reforço é o somatório de 3 contribuições: 1) do efeito da borracha sem carga, que depende da natureza estrutural do polímero bem como da densidade de ligações cruzadas; 2) do efeito hidrodinâmico da carga, que está relacionado com a grandeza da deformação, resultante da diluição das partículas da carga na borracha, considerando que a carga é a fase rígida que não pode ser deformada [106]; 3) da interação carga-polímero (atribuído a morfologia da carga no polímero, a natureza química da matriz, a quantidade de borracha ocluída entre os espaços vazios de um agregado de carga que acarreta num aumento do módulo (resistência mecânica) e da interação borracha-carga (atribuída a forças

intermoleculares (van der Waals-London), bem como químicas ou uma mistura de ambas) [73, 74].

Os resultados obtidos nas formulações em estudo, tendo pó de casca de nozes como carga, são analisados em comparação ao estudo do efeito Payne na amostra somente com negro de fumo, avaliando-se a diferença entre  $G'_{0,05\%}$  e  $G'_{7,14\%}$ , denominada  $\Delta G'$ . O efeito Payne será menor quanto menor for  $\Delta G'$ , indicando uma menor quebra de interações carga-carga e, conseqüentemente, menor quantidade de aglomerados de carga na matriz elastomérica. Na Figura 12 estão apresentados os resultados.

É possível observar que a diferença do módulo elástico ( $\Delta G'$ ) diminui com a adição crescente de pó de casca de nozes, indicando o rompimento de menor número de interações carga-carga. O negro-de-fumo apresenta alta concentração de agregados e alta interação carga-carga [114] e ao ser substituído por casca de nozes, que apresenta menor interação carga-carga, favorece a redução do efeito Payne.

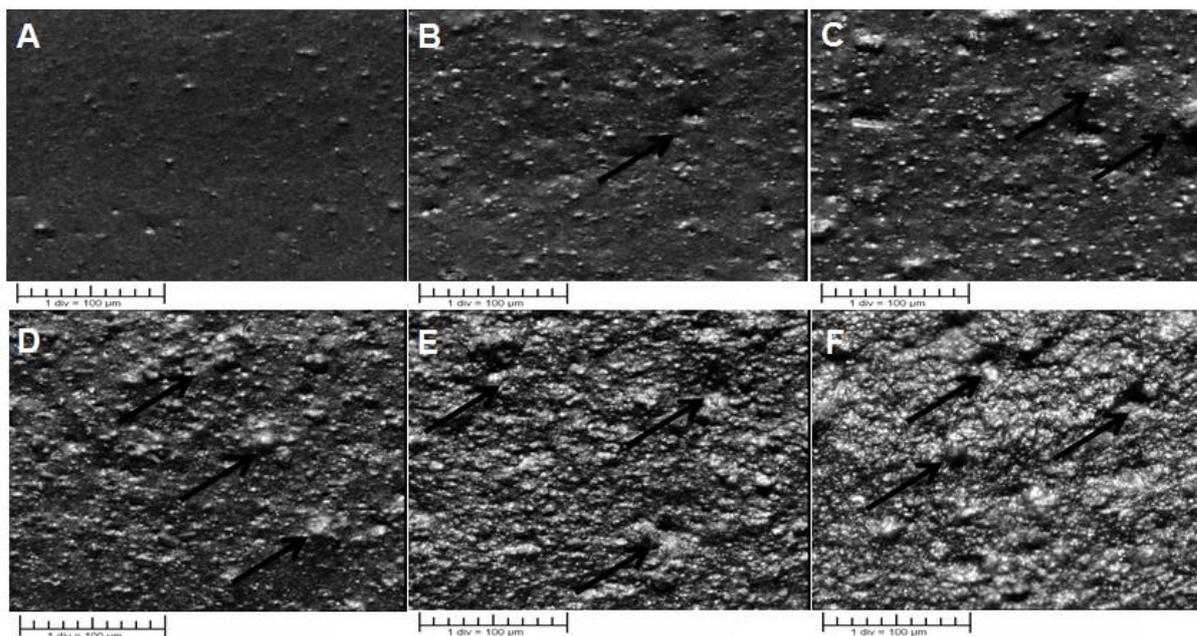


**Figura 12** - Resultados obtidos no teste de efeito Payne via RPA para as formulações desenvolvidas.

#### 4.2.1.5 Dispersão

O negro de fumo é a carga mais utilizada e sua dispersão precisa ser bem controlada, assim como a adição de outras cargas como sílicas, carbonatos, cinzas ou cargas de fontes renováveis também precisam ser medidas e controladas. Após a incorporação de negro de fumo e cargas ao polímero, são as forças de cisalhamento entre o pó de negro de fumo e o polímero que promovem a dispersão dos agregados mais uniformemente possível [115]. As redes formadas pelas partículas de carga de enchimento impactam nas propriedades mecânicas e dinâmicas das composições [116], assim como as microestruturas da carga [117] e sua dispersão [118].

Através das imagens da Figura 13, observa-se que as amostras com pó de casca de nozes formaram agregados e aglomerados de diferentes tamanhos, aleatoriamente distribuídos na matriz polimérica, o que resultou na formação de estruturas heterogêneas.



**Figura 13** – Imagens obtidas do equipamento Dispergrader com 100x de aumento das amostras: (A) PCN 0; (B) PCN 5; (C) PCN 10; (D) PCN 20; (E) PCN 40; (F) PCN 50. Escala 1 div = 100 µm.

Os percentuais de dispersão obtidos (Tabela 5) apontam que o acréscimo de pó de casca de nozes favorece a formação de aglomerados na

matriz elastomérica e uma fraca interação polímero-carga, corroborando com os estudos envolvendo palha de milho, trigo e cevada com borracha natural [31] e fibra de bambu com borracha natural [38], em que os autores alegaram a baixa adesão das fibras (de natureza hidrofílica) [10] à matriz de borracha natural (natureza hidrofóbica) [40]. Grandes teores de aglomerados na matriz elastomérica causam prejuízo às propriedades de uma forma geral, e as propriedades dinâmicas em particular [73, 119].

**Tabela 5** - Resultados de % de dispersão das formulações desenvolvidas obtidas do equipamento Dispergrader.

<b>Amostra</b>	<b>Dispersão (%)</b>
PCN 0	96,8
PCN 5	75,0
PCN 10	54,2
PCN 20	21,6
PCN 40	nd*
PCN 50	nd*

\* nd=não determinado

#### 4.2.1.6 Resistência ao Envelhecimento

##### 4.2.1.6.1 Envelhecimento em Estufa

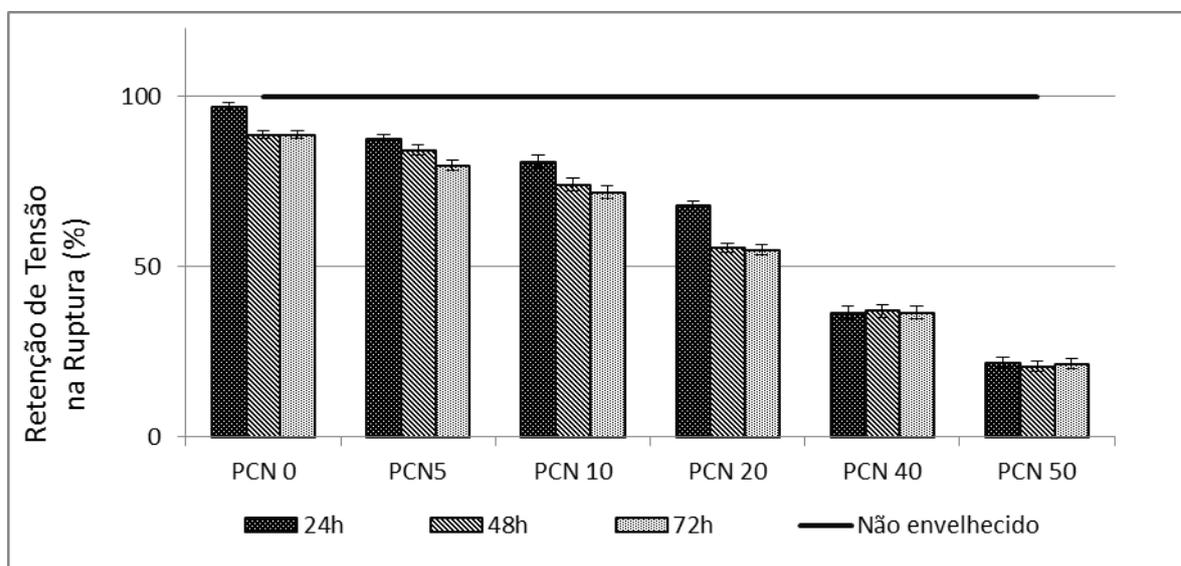
Muitos materiais são susceptíveis à degradação proveniente de intemperismo, em que reações fotoquímicas, envolvendo fótons de ultravioleta solar e oxigênio atmosférico, levam a quebras de cadeias moleculares. Estas reações podem ser aceleradas por temperaturas elevadas causadas pelo calor proveniente do sol ou presença de tensões [76, 78].

O oxigênio acelera a degradação, provocando fissão da cadeia polimérica e formação de grupos carbonilas e ésteres. O início da degradação ocorre no rompimento de uma ligação química covalente, gerando radicais livres. Uma vez iniciada a reação em cadeia, esses radicais, rapidamente se combinam com oxigênio formando radicais peróxido. Este por sua vez extrai

um hidrogênio da borracha, formando um hidroperóxido e regenerando o radical para continuação do ciclo. Além disso, o hidroperóxido formado se decompõe em dois radicais com oxigênio, que irão aumentar a propagação da reação [120, 121].

No envelhecimento em estufa foram avaliadas as propriedades de tensão na ruptura e resistência ao rasgamento das amostras envelhecidas a 24, 48 e 72 horas, comparadas com as amostras não envelhecidas.

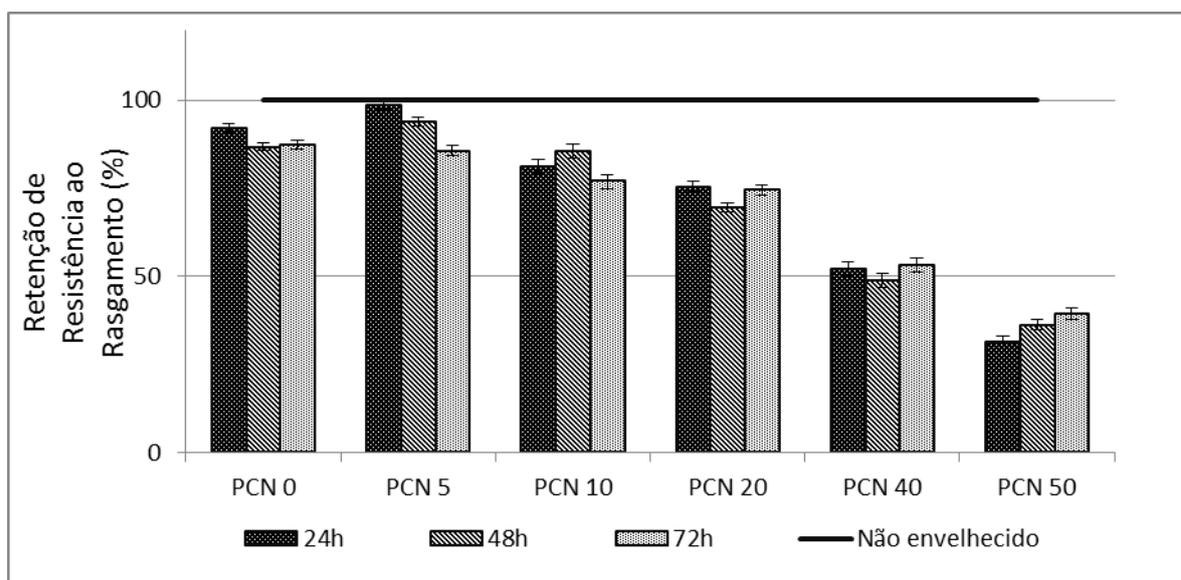
Através dos resultados de tensão na ruptura (Figura 14) observa-se que as amostras com pó de casca de nozes apresentaram uma redução na retenção dessa propriedade quando comparado com a amostra somente com negro-de-fumo não envelhecida. Nas amostras com 40 e 50 phr (PCN 40 e PCN 50), observa-se uma estabilidade no decorrer do envelhecimento a 24, 48 e 72 horas. Esse comportamento corrobora com Gregorová *et. al.* (2006) [122], ao estudar lignina com borracha natural, justificando a presença dos grupos fenólicos como responsáveis pela estabilidade nas propriedades ao envelhecimento.



**Figura 14** – Retenção da propriedade de tensão na ruptura, das amostras envelhecidas em estufa a 100 °C por 24, 48 e 72 horas comparado com a não envelhecida.

Na resistência ao rasgamento (Figura 15) também observa-se uma tendência à retenção da propriedade no decorrer do envelhecimento nas

amostras com pó de casca de nozes, especialmente naquelas acima de 20 phr (PCN 20, PCN 40 e PCN 50. Isto pode ser justificado pela presença da lignina, componente da casca de nozes, que age estabilizando as reações induzidas pelo oxigênio e seus radicais livres através de seus grupos fenólicos [122, 123].



**Figura 15** - Retenção da propriedade de resistência ao rasgamento, das amostras envelhecidas em estufa a 100 °C por 24, 48 e 72 horas comparado com a não envelhecida.

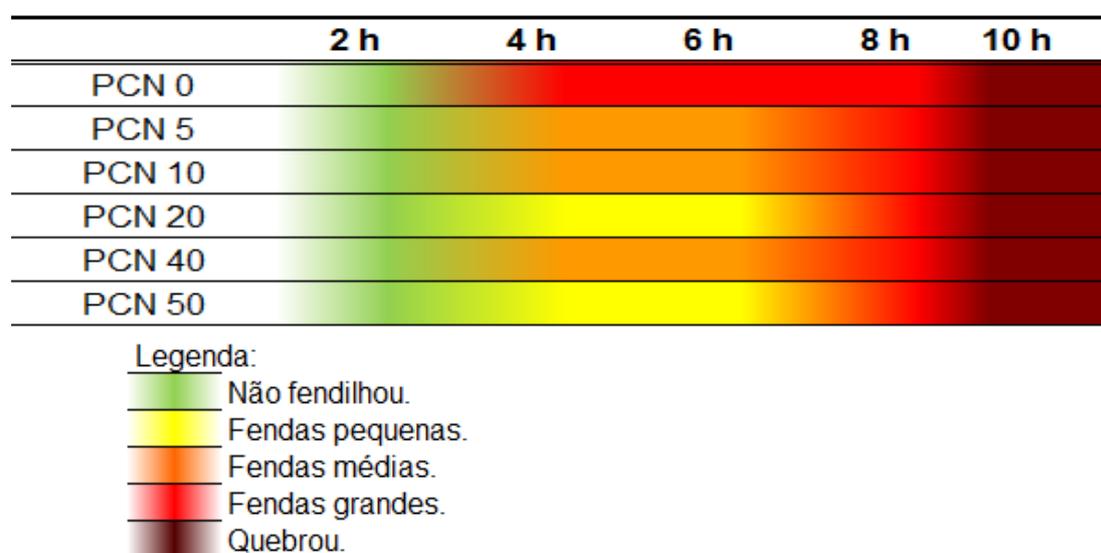
#### 4.2.1.6.2 Envelhecimento ao Ozônio

Os materiais perdem suas propriedades mecânicas quando apresentam fissuras superficiais provocadas pelo ozônio, que é gerado na atmosfera numa concentração que depende da quantidade de luz solar disponível e não pode ser acelerada com o aumento da temperatura de teste. O ozônio reage diretamente rompendo as ligações duplas da borracha, que deve estar alongada, tipo *looping*, para permitir que o ozônio tenha acesso as ligações duplas mais internas e não somente na camada superficial do material [120].

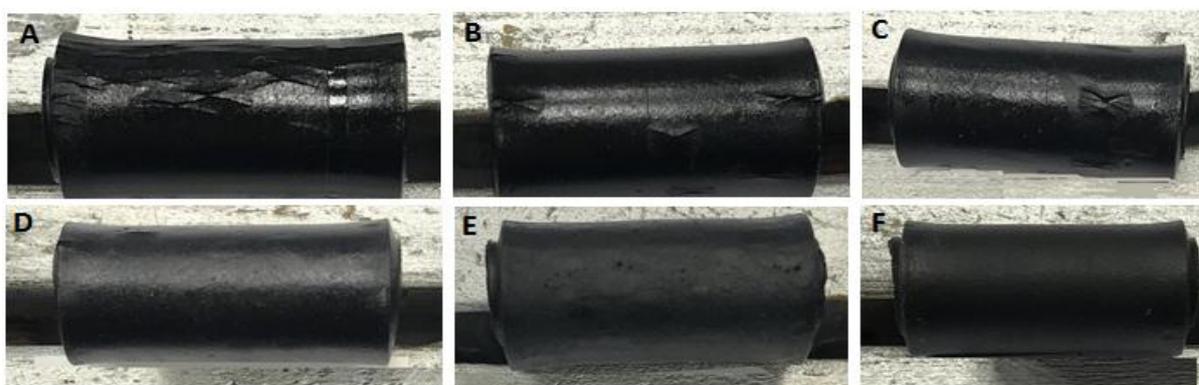
No teste de resistência ao envelhecimento por ozônio, observa-se que a amostra somente com negro-de-fumo (PCN 0) foi a primeira a apresentar fendas grandes, enquanto as amostras com pó de casca de nozes

apresentaram fendas iniciais pequenas e médias, menores do que a amostra somente com negro-de-fumo (Figura 16). Isso indica que a casca de nozes também exerce efeito sobre o envelhecimento ao ozônio, pois apresenta lignina em sua composição, que, com seus grupos fenólicos, age estabilizando as reações induzidas pelo oxigênio e seus radicais livres [122, 123]. Para um pneu, é muito importante uma boa resistência ao envelhecimento por ozônio, pois previne o desgaste precoce no decorrer do uso.

A Figura 17 apresenta imagens das amostras com 6 horas de teste.



**Figura 16** – Evolução do aparecimento de fendas nas amostras em câmara de ozônio, a cada 2 horas de avaliação.



**Figura 17** - Amostras expostas ao envelhecimento em câmara de ozônio, com 6 horas de teste. (A) PCN 0; (B) PCN 5; (C) PCN 10; (D) PCN 20; (E) PCN 40; (F) PCN 50.

#### 4.2.1.6.3 OIT

A molécula de oxigênio é uma espécie química altamente reativa, pois possui dois elétrons não compartilhados que favorece uma reação espontânea e muito rápida com qualquer radical livre que houver no meio, formando um radical peroxila. Através de DSC é possível observar o início das reações de oxidação, evidenciadas pela liberação de calor característica da degradação oxidativa [124].

No teste de tempo de indução a oxidação (OIT), quanto mais resistente a amostra é em relação a degradação oxidativa, mais tempo leva para iniciar a oxidação [80]. Conforme apresentado na Tabela 6, os tempos de OIT das amostras aumentaram com o acréscimo de pó de casca de nozes, demonstrando mais uma vez que o pó melhora a propriedade antioxidante das composições, corroborando com os resultados dos testes de envelhecimento em estufa e ao ozônio.

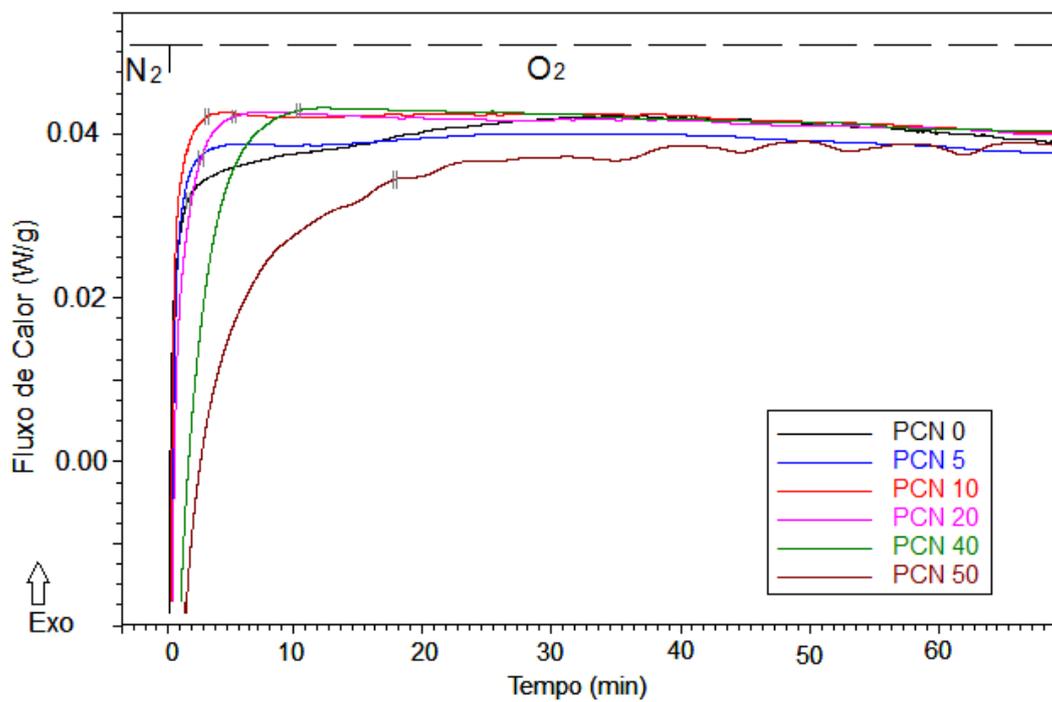
A Figura 18 apresenta as curvas obtidas nos testes de OIT, onde observa-se a diferença no comportamento da amostra somente com negro-de-fumo e das amostras com pó de casca de nozes.

**Tabela 6** - Tempos de OIT obtidos por DSC das formulações desenvolvidas.

Amostra	Tempo (min)
PCN 0	1,80
PCN 5	2,80
PCN 10	3,40
PCN 20	5,00
PCN 40	8,90
PCN 50	16,90

Este excelente desempenho antioxidante é atribuído aos grupos hidroxilas fenólicos impedidos da lignina os quais agem como estabilizantes de reações provocadas pelo oxigênio e seus radicais livres [122, 123]. Um

resultado similar foi encontrado num estudo envolvendo lignina com borracha natural, onde foi observada uma melhor resistência ao envelhecimento por OIT justificado pelos grupos fenólicos presentes na lignina [63].



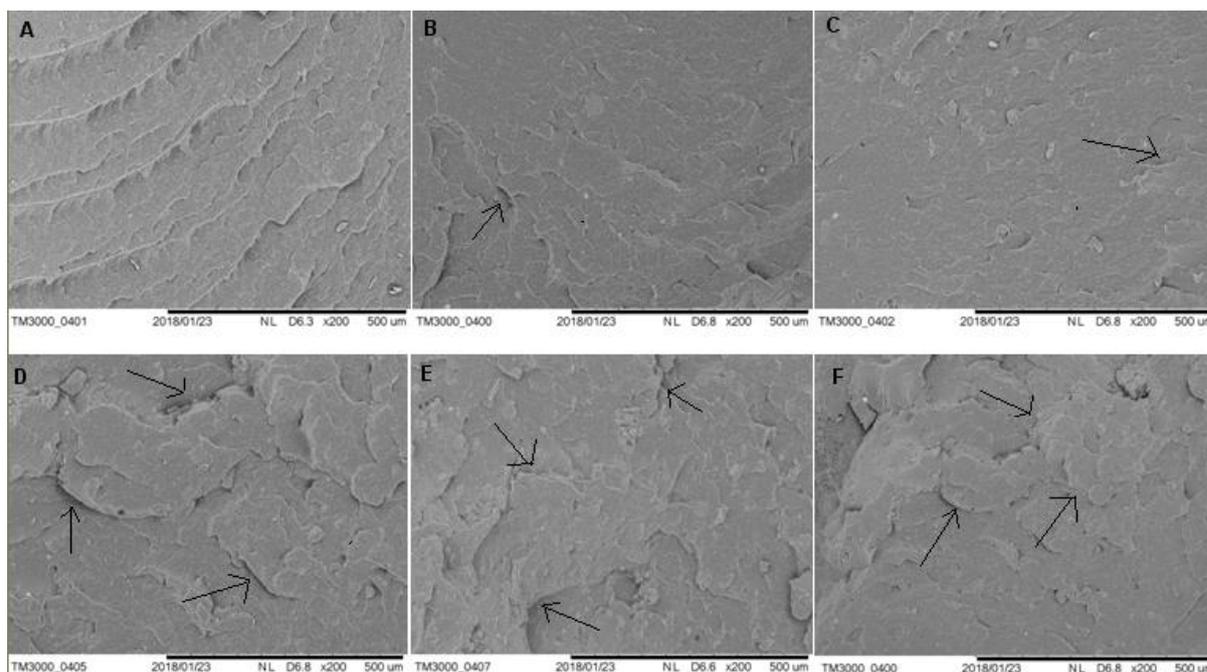
**Figura 18** - Resultados de OIT das formulações desenvolvidas com marcações no tempo aproximado da indução a oxidação.

#### 4.2.1.7 Morfologia

A morfologia da amostra depende das propriedades interfaciais dos componentes e da mistura de polímeros, sendo que a adesão interfacial entre a carga e a matriz influencia significativamente as propriedades mecânicas das composições [110, 125]. A Figura 19 apresenta as imagens obtidas por MEV das amostras em estudo após fratura criogênica.

O aumento da quantidade de pó de casca de nozes é discretamente notado através da topografia na região da fratura da amostra. Observa-se que nas amostras com maiores quantidades de pó de casca de nozes, como nas amostras PCN 20, PCN 40 e PCN 50, a distribuição da carga na matriz foi heterogênea devido aos aglomerados formados, as superfícies tornam-se altamente rugosas, apresentando porosidade e sugerindo a ocorrência de uma

interação fraca entre matriz e a carga [38], resultando em valores baixos na tensão na ruptura e resistência ao rasgamento, conforme discutido anteriormente. Esses resultados sugerem a adição de um agente de acoplamento para melhorar a adesão da carga na matriz.



**Figura 19** – Micrografias obtidas por MEV, com aumento de 200x das amostras fraturadas criogenicamente: (A) PCN 0; (B) PCN 5; (C) PCN 10; (D) PCN 20; (E) PCN 40; (F) PCN 50, com indicações nas regiões com aglomerados.

#### 4.2.2 Resultados da segunda etapa

A partir dos resultados obtidos na primeira etapa, foram selecionadas as formulações que apresentaram melhor desempenho, que foram as amostras PCN5 e PCN10, com 5 e 10 phr de casca de nozes, respectivamente. A partir destas foi acrescentado agente de acoplamento TESPT, nas proporções de 10 e 20% em relação ao teor de pó de casca de nozes.

#### 4.2.2.1 Propriedades Reométricas

A Tabela 7 apresenta as propriedades reométricas de  $M_L$ ,  $M_H$ ,  $t_{S2}$ ,  $t_{90}$  e Viscosidade Mooney das formulações em estudo.

**Tabela 7** - Resultados obtidos das curvas reométricas e de viscosidade das formulações desenvolvidas com TESPT.

Amostra	Curvas Reométricas				Viscosidade Mooney
	$M_L$ (dNm)	$M_H$	$t_{S2}$	$t_{90}$ (min:s)	ML (1+4) a 100 °C
PCN 0	2,77	16,09	7:05	13:28	57,3
PCN 5_S0,5	2,38	16,53	6:41	14:53	52,0
PCN 5_S1	2,34	16,87	6:37	15:44	51,9
PCN 10_S1	2,45	17,02	6:13	15:22	53,9
PCN 10_S2	2,45	18,25	6:01	17:05	54,4
PCN 50_S2	1,41	9,78	8:04	27:05	40,6

Observa-se que a adição de TESPT manteve o  $M_L$  das formulações mais baixo do que a formulação somente com negro-de-fumo (PCN 0), assim como foi observado na primeira etapa de testes sem o agente compatibilizante. Esses resultados têm relação direta com os resultados de viscosidade Mooney, que também permaneceram menores após a adição do TESPT, o que também foi observado por Sae, 2005 [126] justificando a baixa viscosidade à melhor interação carga-polímero. É sabido que um  $M_L$  mais baixo sugere fluidez superior dos compósitos de borracha, indicando que a presença de casca de nozes, com ou sem TESPT, pode levar a uma melhor processabilidade [63].

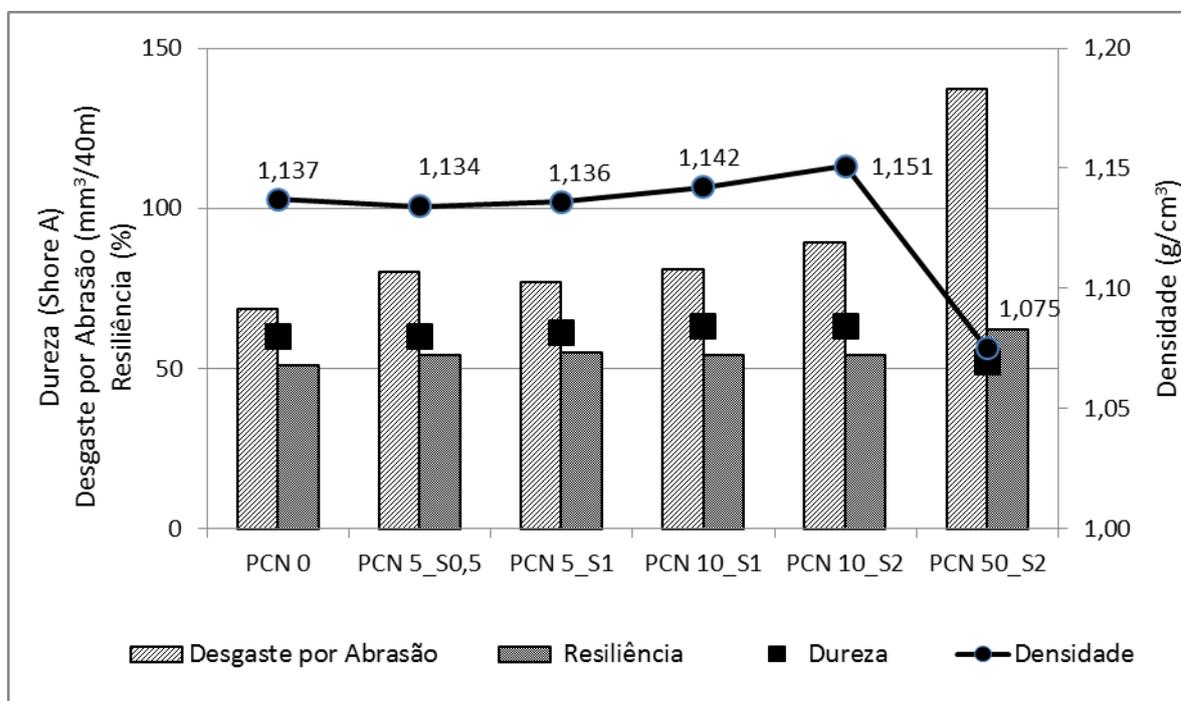
As amostras com TESPT exibem aumento do valor de  $M_H$ , indicando que a presença do agente de acoplamento provoca um aumento da rigidez das amostras devido ao aumento da densidade de ligações cruzadas pela melhor interação da carga na matriz [127].

Observa-se que o  $t_{S2}$  diminui com a adição de TESPT, indicando redução no tempo de segurança do processo, diferentemente do observado na primeira etapa. Já para o  $t_{90}$  observa-se um aumento com a adição de TESPT,

assim como também foi observado na primeira etapa sem o agente compatibilizante, o qual justifica-se pela menor temperatura de atrito no momento do processamento em virtude da presença do pó de casca de nozes e da redução da quantidade de negro-de-fumo [97, 98].

#### 4.2.2.2 Propriedades físico-mecânicas

Os resultados dos ensaios físico-mecânicos das propriedades de densidade, dureza, desgaste por abrasão e resiliência estão apresentados na Figura 20.



**Figura 20** - Resultados das propriedades de dureza, densidade, desgaste por abrasão e densidade das formulações desenvolvidas com TESPT.

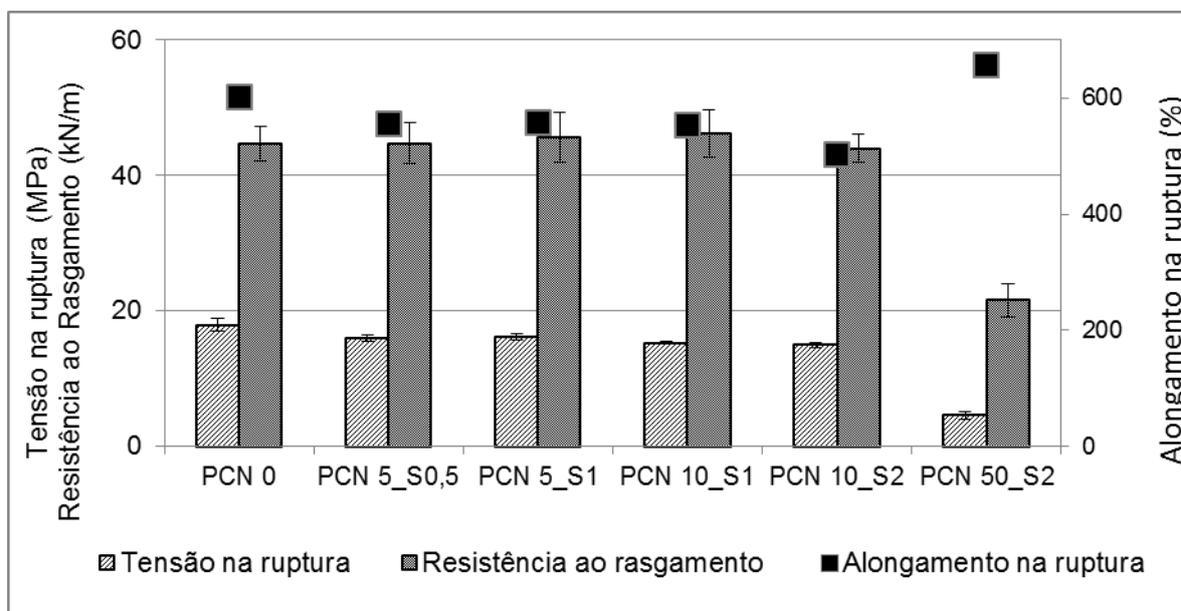
Avaliando-se os resultados, constata-se que a adição de TESPT praticamente não teve efeito sobre a densidade e a dureza das amostras com 5 phr de pó de casca de nozes, porém as duas propriedades aumentaram na amostra com 10 phr, possivelmente por uma maior densidade de reticulação visto pelos resultados de  $M_H$  que também aumentaram com a adição de TESPT. De acordo com Chandra, 2005 [112], o agente de acoplamento

proporciona uma melhor interação da carga com a matriz, levando ao aumento da dureza. Sae, 2005 [126] sugere que o aumento na densidade de ligações cruzadas provocadas pelo TESPT resultam no aumento da dureza. O aumento da densidade pode estar relacionado a maior densidade do TESPT ( $1,098 \text{ g/cm}^3$ ) em relação a densidade do negro-de-fumo ( $0,360 \text{ g/cm}^3$ ).

Observa-se que o desgaste por abrasão apresentou uma melhora de 14,4% na formulação PCN 10\_S1 em relação a amostra sem o agente compatibilizante, indicando uma melhor interação entre a carga e a borracha, e, conseqüentemente, uma redução no desgaste por abrasão [112], o que sugere um aumento da durabilidade para bandas de rodagem de pneus.

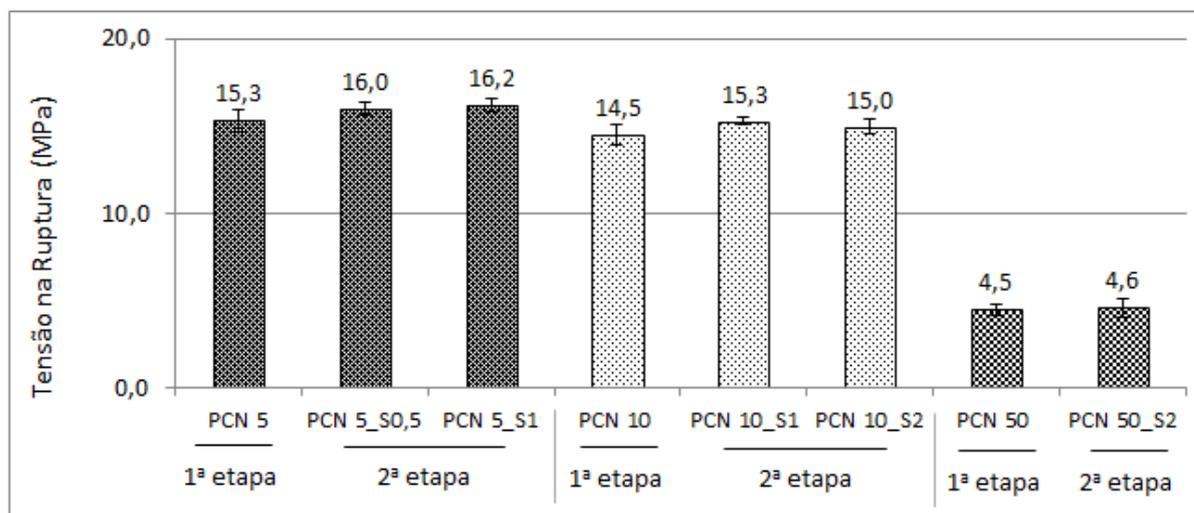
Os resultados de resiliência aumentaram para as amostras com casca de nozes e TESPT, e se mantiveram similares entre si. Na primeira etapa também foi observado aumento da resiliência. Isso pode ser justificado pela maior flexibilidade das cadeias macromoleculares [63, 100], favorecido pela presença do pó de casca de nozes.

Os resultados dos ensaios mecânicos das propriedades de tensão na ruptura, alongamento na ruptura e resistência ao rasgamento das formulações com acréscimo de TESPT estão apresentados na Figura 21.



**Figura 21** - Resultados das propriedades de tensão e deformação à ruptura e resistência ao rasgamento das formulações desenvolvidas com TESPT.

A Figura 22 apresenta um comparativo dos resultados de tensão na ruptura das amostras da primeira e da segunda etapas, onde observa-se uma melhoria de cerca de 5% após a adição de TESPT.



**Figura 22** - Comparativo de resultados de tensão na ruptura das amostras na primeira e na segunda etapas do estudo.

Isso evidencia que o TESPT exerce sua função de melhorar as propriedades mecânicas, devido a melhor interação entre a carga e a matriz polimérica. Esse comportamento também foi observado por Chandra, 2017 [112] e Yan, 2005 [128]. O mecanismo de elevação de propriedade mecânica é devido à ligação C – S (carbono-enxofre) [129] entre as moléculas da borracha e o TESPT, que também se liga aos grupos funcionais da casca de noz pecan.

#### 4.2.2.3 Análise Dinâmico-mecânica (DMA)

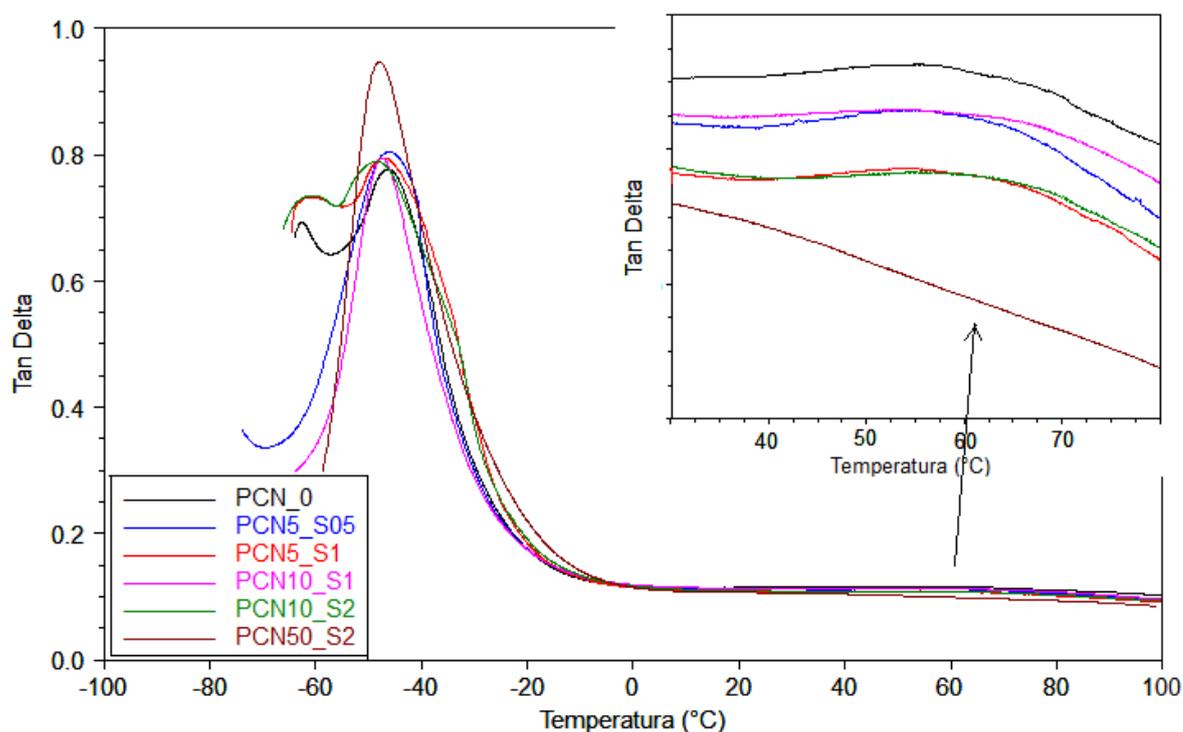
A Tabela 8 apresenta os resultados das curvas de  $\tan \delta$  obtidos dos testes de DMA para as formulações com TESPT. A Figura 23 apresenta graficamente as curvas obtidas.

Na análise dinâmico-mecânica, observa-se que o acréscimo de 10% de TESPT (PCN5\_S,05 e PCN10\_S1) provoca aumento de até 2% nos valores de  $\tan \delta$  a 0°C comparado com a amostra somente com negro-de-fumo (PCN 0), o que é favorável à frenagem no molhado. No entanto, o acréscimo de 20% de TESPT (PCN5\_S1 e PCN10\_S2) provoca diminuição de cerca de 1% nos

valores de  $\tan \delta$  a  $0^\circ\text{C}$ , reduzindo a eficiência na frenagem no molhado. Quando comparados com as respectivas amostras da primeira etapa, sem TESPT, (PCN 5 e PCN 10), observa-se que a  $0^\circ\text{C}$  a melhor eficiência na frenagem no molhado é observada nas amostras sem a presença do agente compatibilizante.

**Tabela 8** - Resultados de  $T_g$ ,  $\tan \delta$  a  $0^\circ\text{C}$  e  $60^\circ\text{C}$  para as formulações com TESPT.

Amostra	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\tan \delta$ a $0^\circ\text{C}$	$\tan \delta$ a $60^\circ\text{C}$
PCN 0	-46,3	0,1160	0,1159
PCN 5_S0,5	-46,1	0,1176	0,1125
PCN 5_S1	-47,1	0,1145	0,1082
PCN 10_S1	-47,7	0,1190	0,1126
PCN 10_S2	-48,2	0,1170	0,1081
PCN 50_S2	-48,0	0,1150	0,0990



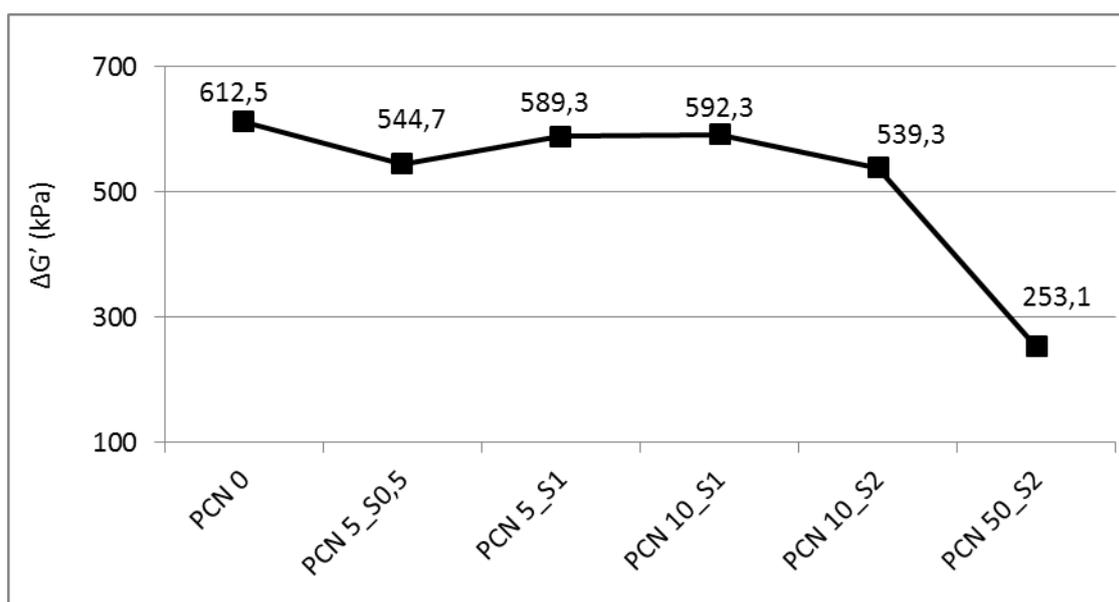
**Figura 23** - Sobreposição das curvas de  $\tan \delta$  das composições desenvolvidas com TESPT, com destaque na  $\tan \delta$  a  $60^\circ\text{C}$ .

Já na resistência ao rolamento o efeito da adição de TESPT provocou redução nos valores da  $\tan \delta$  a 60°C em aproximadamente 18% nas formulações com 20% do agente compatibilizante, PCN5\_S1 e PCN10\_S2, em relação a formulações sem o agente compatibilizante da primeira etapa, PCN 5 e PCN 10, e em aproximadamente 7% em relação a amostra somente com negro-de-fumo, indicando que essas formulações são bastante favoráveis a redução do consumo de combustível.

A temperatura de transição vítrea das formulações com TESPT não demonstrou alterações significativas.

#### 4.2.2.4 Analisador de Processamento de Borracha (RPA)

A Figura 24 apresenta os resultados de efeito Payne obtidos nas formulações após adição de TESPT.



**Figura 24** - Resultados de  $\Delta G'$  obtidos no teste de efeito Payne via RPA para as formulações com TESPT.

Observa-se que a adição de TESPT nas formulações mantém o  $\Delta G'$  menor em relação à amostra somente com negro-de-fumo, podendo ser atribuído a redução da interação carga-carga e o aumento da interação carga-matriz através da interação entre grupos O-H da casca de nozes e os grupos etoxi do TESPT. Resultados similares também foram encontrados por Chandra,

2005 [112], Tian, 2018 [127] e Sae, 2005 [126], ao estudarem a reação de TESPT com a sílica.

#### 4.2.2.5 Dispersão

A Tabela 9 apresenta os resultados de dispersão obtidos das formulações com adição de TESPT. A Figura 25 apresenta as imagens das amostras.

**Tabela 9** - Resultados de dispersão das formulações com TESPT.

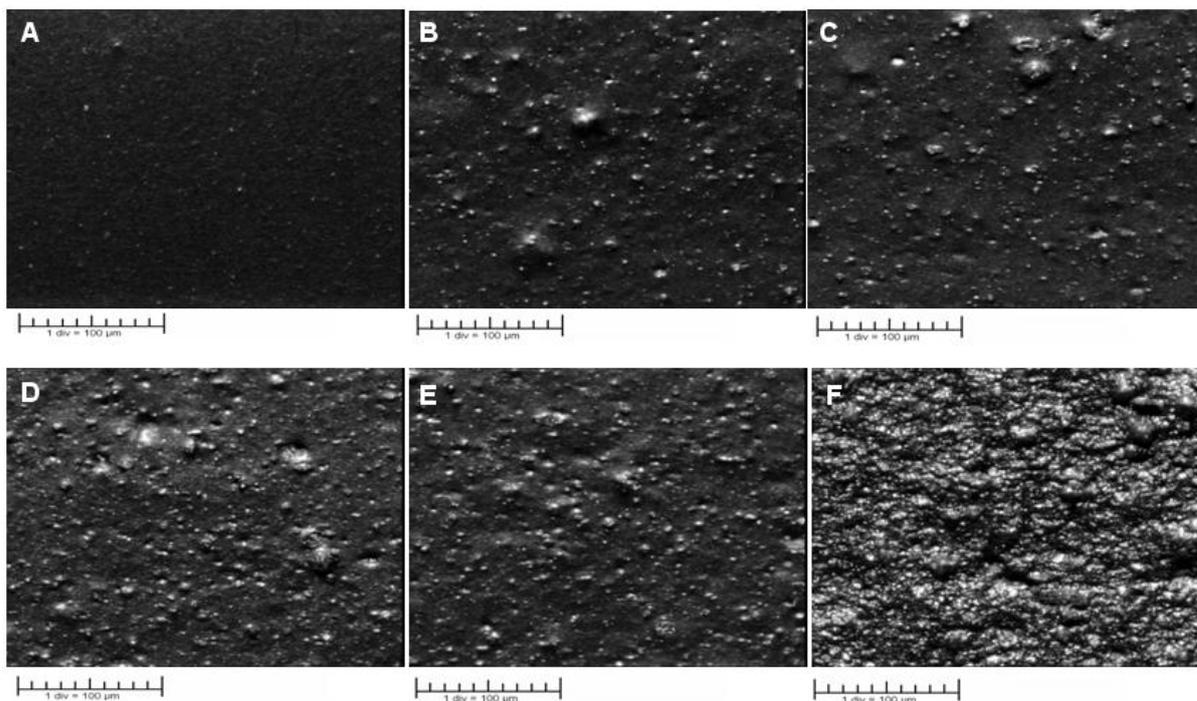
<b>Amostra</b>	<b>Dispersão (%)</b>
PCN 0	96,8
PCN 5_S0,5	84,1
PCN 5_S1	84,9
PCN 10_S1	62,5
PCN 10_S2	62,1
PCN 50_S2	nd*

\* nd=não determinado

Observa-se que a adição de TESPT melhora a dispersão das cargas na matriz elastomérica em cerca de 10% em relação aos resultados observados na primeira etapa. As imagens obtidas através do *dispergrader* estão de acordo com a melhoria das propriedades mecânicas das formulações na presença de agente de acoplamento TESPT [112].

Na presença de TESPT, os grupos etoxi do silano reagem com os grupos hidroxila da casca de nozes formando uma ligação durante a mistura. Esta reação causa a redução na componente polar da energia superficial. Além disso, o outro grupo terminal (grupo tetrasulfeto) do silano é relativamente não-polar e, portanto, mais compatível com as moléculas de borracha. Como consequência, a adição do agente de acoplamento não apenas reduz a

interação carga-carga, mas também aumenta a interação borracha-carga. Isto dá origem a uma melhor dispersão de carga [126].

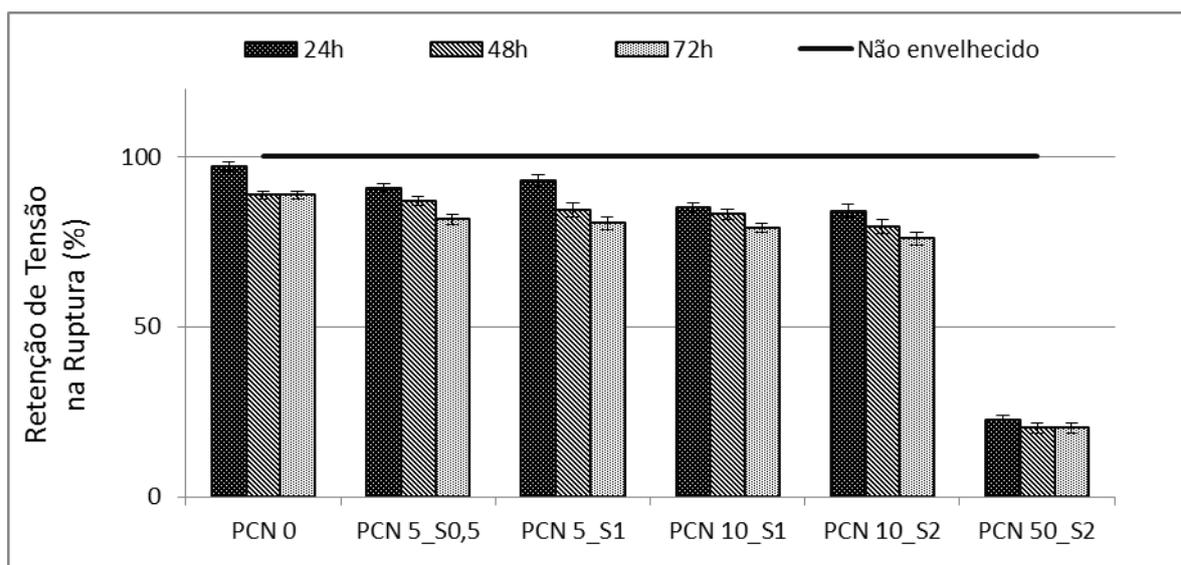


**Figura 25** - Imagens obtidas do equipamento Dispergrader das amostras com TESPT: (A) PCN 0; (B) PCN 5\_S0,5; (C) PCN 5\_S1; (D) PCN 10\_S1; (E) PCN 10\_S2; (F) PCN 50\_S2. Escala 1 div = 100  $\mu\text{m}$ .

#### 4.2.2.6 Resistência ao Envelhecimento

##### 4.2.2.6.1 Envelhecimento em estufa

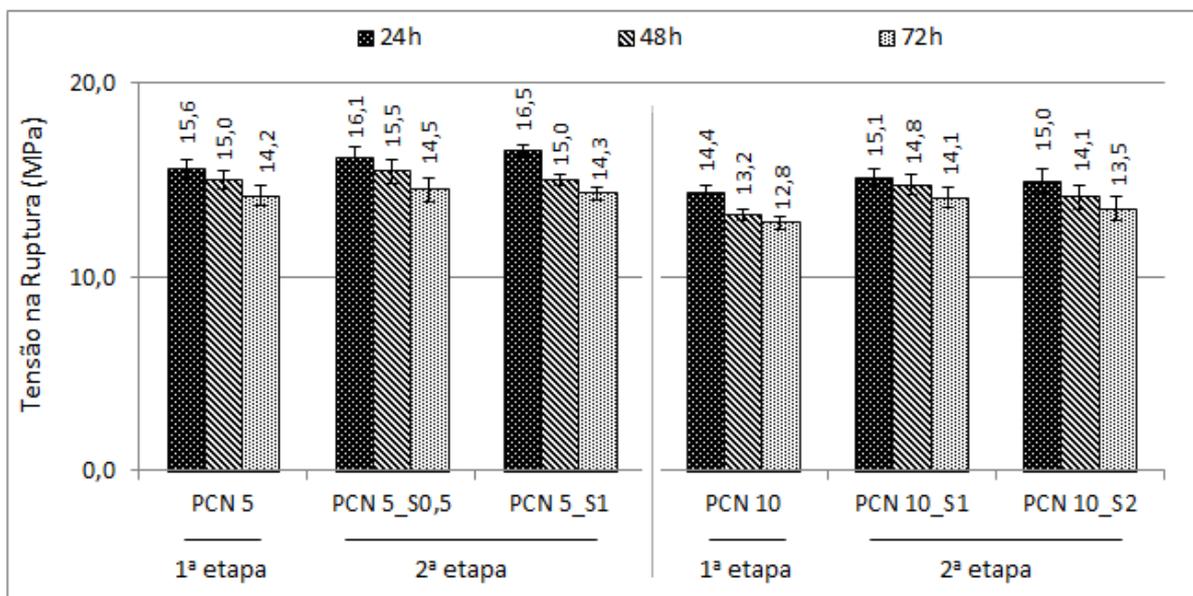
Através da Figura 26 observa-se que a adição de TESPT provoca melhoria na retenção da propriedade de tensão na ruptura das amostras com pó de casca de nozes no envelhecimento em estufa. Esse resultado confirma a ação do agente de acoplamento que proporciona melhor interação polímero-carga, e, como consequência, melhores propriedades mecânicas [41, 113, 127]. Observa-se que, no geral, 10% de TESPT promove resultados similares a 20% do agente de acoplamento.



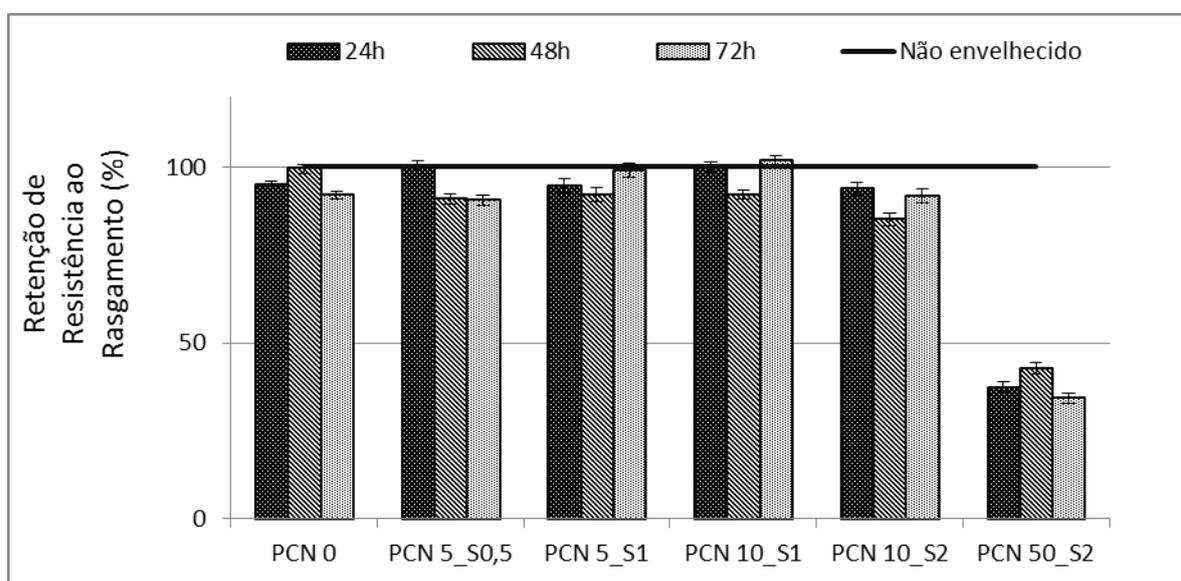
**Figura 26** – Retenção da propriedade de tensão na ruptura das amostras envelhecidas em estufa a 100 °C por 24, 48 e 72 horas comparado com a não envelhecida.

A Figura 27 e a Figura 28 apresentam um comparativo da propriedade de tensão na ruptura das amostras da primeira e da segunda etapas envelhecidas em estufa a 100 °C por 24, 48 e 72 horas.

Na retenção da propriedade de resistência ao rasgamento observa-se uma estabilidade nos resultados no decorrer do envelhecimento em estufa a 100 °C por 24, 48 e 72 horas com o acréscimo de TESPT. As amostras com 5 e 10 phr de pó de casca de nozes e TESPT apresentaram retenção de propriedades similares a amostra somente com negro-de-fumo. Nas amostras com 5 phr de pó de casca de nozes observa-se que 20% de TESPT reteve mais essa propriedade, já com 10 phr de pó de casca de nozes observa-se que 10% de TESPT reteve mais essa propriedade.



**Figura 27** – Comparativo de retenção da propriedade de tensão na ruptura, entre a primeira e a segunda etapas, das amostras com 5 e 10 phr de pó de casca de nozes, envelhecidas em estufa a 100 °C por 24, 48 e 72 horas.

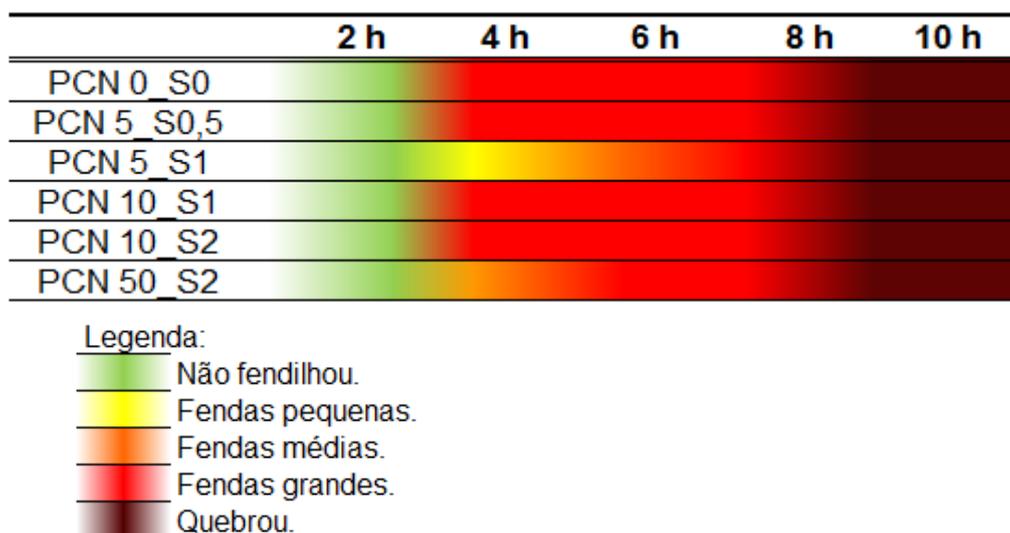


**Figura 28** - Retenção da propriedade de resistência ao rasgamento das amostras envelhecidas em estufa a 100 °C por 24, 48 e 72 horas comparado com a não envelhecida.

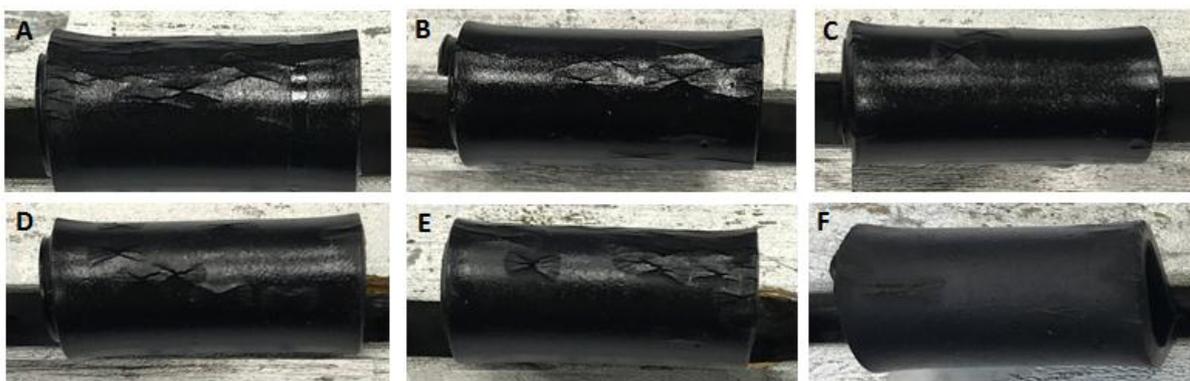
#### 4.2.2.6.2 Envelhecimento ao Ozônio

A Figura 29 apresenta um comparativo entre os resultados de envelhecimento ao ozônio a cada 2 horas de teste, na concentração de ozônio em 25 pphm, das amostras com adição de TESPT. A Figura 30 apresenta imagens das amostras com 4 horas de teste.

Através dos resultados obtidos observa-se que a presença de TESPT não promoveu melhorias na resistência ao envelhecimento em câmara de ozônio. Observa-se que na primeira etapa, sem TESPT, as amostras apresentaram uma resistência superior, apresentando fendas médias a partir de 6 horas de teste, enquanto na segunda etapa se observa fendas grandes já com 4 horas de teste. O uso de TESPT se agrupa aos grupos funcionais O-H [43, 44], anulando em grande parte o efeito da lignina, componente da casca de noz pecan, responsável pelas propriedades antiozonantes [89, 122] o que provoca redução na sua efetividade.



**Figura 29** - Acompanhamento do aparecimento de fendas nas formulações com TESPT a cada 2 horas de avaliação na concentração de 25 pphm de ozônio.



**Figura 30** - Amostras com TESPT, expostas ao envelhecimento em câmara de ozônio, com 6 horas de teste. (A) PCN 0; (B) PCN 5\_S0,5; (C) PCN 5\_S1; (D) PCN 5\_S1; (E) PCN 10\_S2; (F) PCN 50\_S2.

#### 4.2.2.6.3 OIT

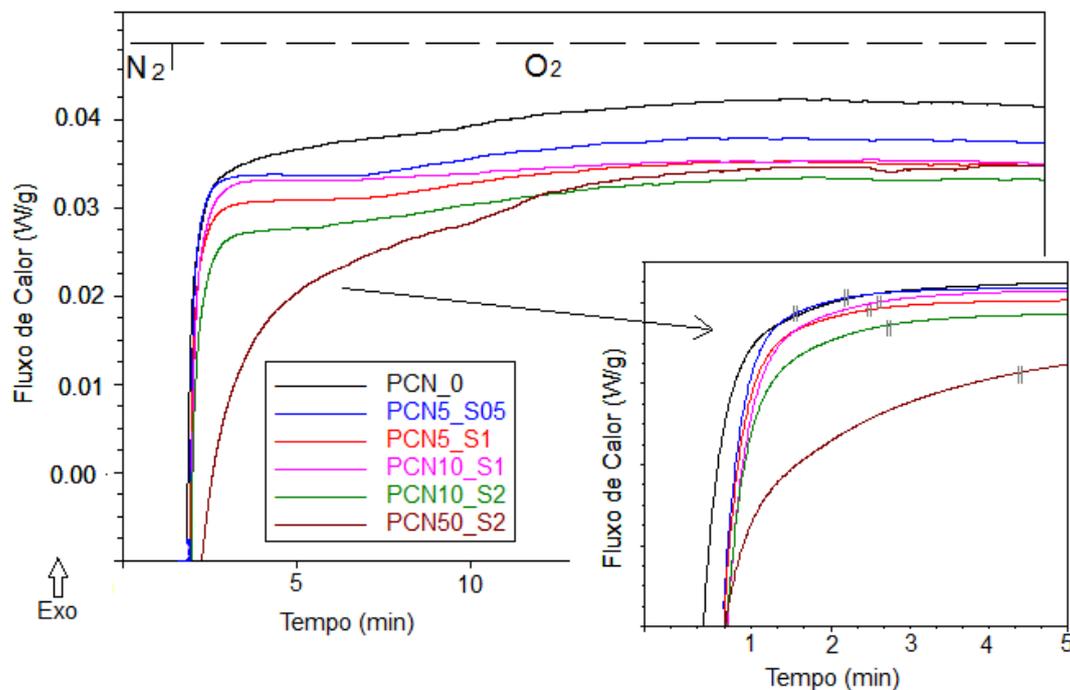
A Tabela 10 apresenta os tempos de OIT obtidos das amostras após adição de TESPT e a Figura 31 apresenta graficamente as curvas de OIT obtidas.

**Tabela 10** - Tempos de OIT obtidos por DSC das formulações com TESPT.

Amostra	Tempo (min)
PCN 0	1,83
PCN 5_S0,5	2,27
PCN 5_S1	2,69
PCN 10_S1	2,76
PCN 10_S2	2,98
PCN 50_S2	4,40

Observa-se que as amostras com pó de casca de nozes e TESPT continuam apresentando tempos maiores para indução a oxidação do que a amostra somente com negro-de-fumo, demonstrando que o pó melhora a propriedade antioxidante dos compósitos de borracha, porém o acréscimo de TESPT diminuiu em até 18% esse tempo nas amostras com 5 e 10 phr do pó de casca de nozes e em até 74% na amostra com 50 phr em relação as

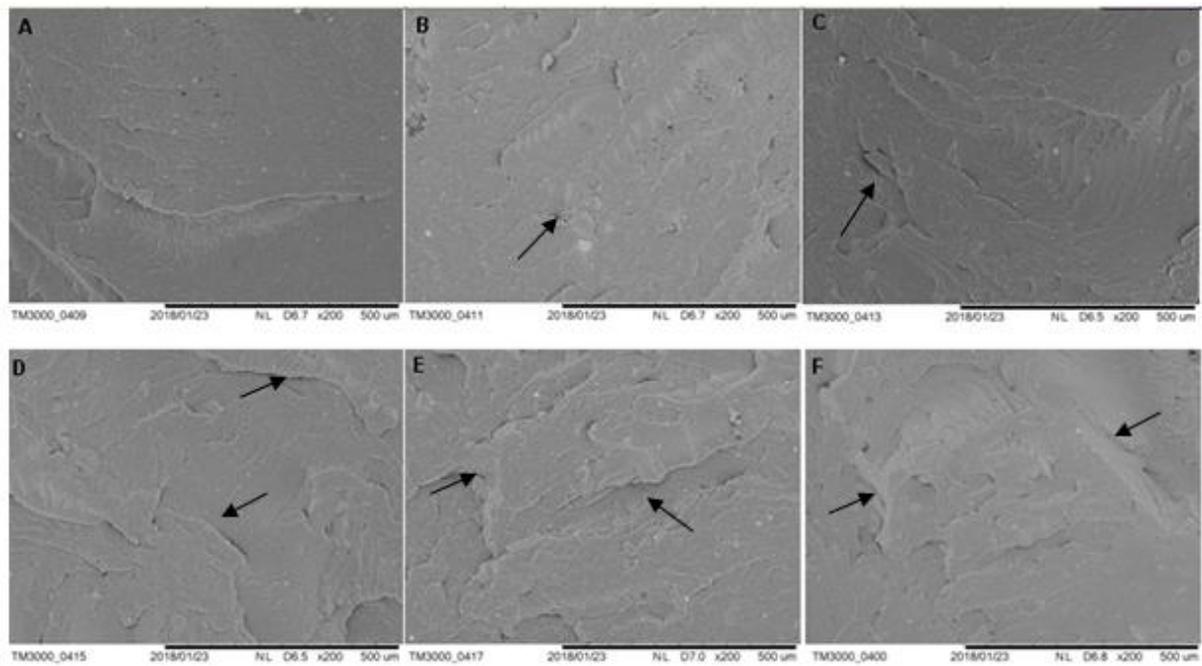
amostras sem o agente compatibilizante da primeira etapa. Como o TESPT se agrupa aos grupos funcionais O-H [43, 44], isso faz com que o efeito da lignina, responsável pelas propriedades antiozonantes, se anule [89, 122].



**Figura 31** - Resultados de OIT das amostras com TESPT comparadas com a amostra somente com negro-de-fumo.

#### 4.2.2.7 Morfologia

As micrografias obtidas para as amostras com TESPT (Figura 32) não evidenciaram grandes diferenças morfológicas em relação as amostras sem o agente compatibilizante. Entretanto, as melhores propriedades mecânicas observadas indicam uma melhor compatibilização da casca de nozes na presença do TESPT.



**Figura 32** - Micrografias obtidas por MEV, com aumento de 200x das amostras fraturadas criogenicamente: (A) PCN 0; (B) PCN 5\_S0,5; (C) PCN 5\_S1; (D) PCN 5\_S1; (E) PCN 10\_S2; (F) PCN 50\_S2.

## CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi possível obter composições de borracha substituindo-se parte do negro-de-fumo por pó de casca de nozes para aplicação em bandas de rodagem de pneus.

Na primeira etapa, verificou-se que a adição de pó de casca de nozes provocou redução das propriedades físico-mecânicas, proporcionalmente ao acréscimo de pó de casca de nozes, justificado pela fraca adesão da carga na matriz elastomérica.

Nas propriedades dinâmico-mecânicas, os resultados de DMA mostraram um aumento de aproximadamente 6% na  $\tan \delta$  a 0°C, indicando melhoria nas propriedades de tração no molhado, possivelmente devido a característica hidrofílica do pó da casca de nozes. Já para a  $\tan \delta$  a 60°C, relacionada a resistência ao rolamento, as amostras com pó de casca de nozes apresentaram um desempenho 10% inferior do que a amostra apenas com negro-de-fumo, o que indica tendência a ter maior resistência ao rolamento.

Nas propriedades antioxidantes observou-se que a presença dos grupos fenólicos da lignina, presente na casca de nozes, favoreceu essa propriedade das formulações, aumentando o tempo de indução a oxidação de 1,83 minutos na amostra sem pó de casca de nozes para 11,19 minutos na amostra com 50 phr do pó de casca de nozes. No envelhecimento em ozônio, a amostra somente com negro de fumo apresentou fendas grandes nas 4 horas de teste, enquanto nas amostras com pó de casca de nozes ocorreu em 8 horas de teste.

Na segunda etapa, com a utilização de TESPT como agente de acoplamento, observou-se uma melhoria nas propriedades físico-mecânicas. A tensão na ruptura e a resistência ao rasgamento melhoraram cerca de 5% após a adição do agente de acoplamento, justificado pela melhor adesão da casca de noz pecan na matriz elastomérica. O desgaste por abrasão, relacionado a durabilidade do pneu, apresentou uma melhoria de 14,4% em relação a amostra sem o agente compatibilizante, excelente resultado para bandas de rodagem de pneus.

Nas análises dinâmico-mecânicas, observa-se que o acréscimo de 10% de TESPT provoca um aumento na  $\tan \delta$  a 0°C de até 2%, favorecendo a

frenagem no molhado. Já na resistência ao rolamento, o efeito da adição de 20% de TESPT provocou redução em aproximadamente 18% na  $\tan \delta$  a 60°C, em relação as formulações sem o agente compatibilizante da primeira etapa, indicando que essas formulações são bastante favoráveis a redução do consumo de combustível.

Nos testes de envelhecimento observou-se que a presença de TESPT reduziu a atividade dos grupos fenólicos presentes na lignina da casca de nozes em comparação com as amostra sem o agente de acoplamento. Ainda assim, observou-se um favorecimento das propriedades antioxidantes.

De maneira geral, esse estudo demonstrou que é possível utilizar o pó de casca de noz pecan, com ou sem o agente de acoplamento, conforme a aplicação. Para aplicações que exigem uma melhor tração no molhado e/ou melhores propriedades antioxidantes, sugere-se a utilização de 10 phr de pó de casca de nozes sem a adição do agente de acoplamento TESPT. Já para aplicações que necessitam menor resistência ao rolamento, sugere-se uma formulação com 10 phr de pó de casca de nozes associado a 20% de TESPT.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BAILLIE, C. Green composites: polymer composites and the environment. CRC Press, 2005.
- [2] DITTENBERG, D. B.; GangaRao, H. V. Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure. *Compos Part A: App Sci and Man.* 2012;43(8):1419-1429.
- [3] Akil, H. et al. Kenaf fiber reinforced composites: A review. *Mater Des.* 2011;32(8):4107-4121.
- [4] PEREZ, E. et al. Tensile and fracture behaviour of PP/wood flour composites. *Composites Part B: Engineering.* 2012;43(7):2795-2800.
- [5] JOHN, M. J.; Thomas, S. Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate polymers.* 2008;71(3):343-364.
- [6] HAKEEM, K. R.; Jawaid, M.; Rashid, U. Biomass and bioenergy: processing and properties. Springer, 2014.
- [7] DEHGhani, A. et al. Mechanical and thermal properties of date palm leaf fiber reinforced recycled poly (ethylene terephthalate) composites. *Mater Des.* 2013;52:841-848.
- [8] AZWA, Z. et al. A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. *Mater Des.* 2013;47:424-442.
- [9] Yang, H.-S. et al. Thermal properties of lignocellulosic filler-thermoplastic polymer bio-composites. *J Therm Anal Calorim.* 2005;82(1):157-160.
- [10] Abdelmouleh, M. et al. Short natural-fibre reinforced polyethylene and natural rubber composites: effect of silane coupling agents and fibres loading. *Compos Sci Tech.* 2007;67(7):1627-1639.
- [11] IHEMOUCHEN, C. et al. Effect of compatibilizing agents on the mechanical properties of high-density polyethylene/olive husk flour composites. *Journal of Applied Polymer Science.* 2013;128(3):2224-2229.
- [12] PAPANICOLAOU, G.; Koutsomitopoulou, A.; Sfakianakis, A. Effect of thermal fatigue on the mechanical properties of epoxy matrix composites reinforced with olive pits powder. *Journal of Applied Polymer Science.* 2012;124(1):67-76.
- [13] AMAR, B. et al. Study and characterization of composites materials based on polypropylene loaded with olive husk flour. *Journal of Applied Polymer Science.* 2011;122(2):1382-1394.
- [14] NAGHMOUCHI, I.; Mutjé, P.; Boufi, S. Polyvinyl chloride composites filled with olive stone flour: mechanical, thermal, and water absorption properties. *Journal of Applied Polymer Science.* 2014;131(22).
- [15] BACKES, P.; IRGANG, B. E. Árvores cultivadas no sul do Brasil: guia de identificação e interesse paisagístico das principais espécies exóticas. Paisagem do Sul, 2004.
- [16] GOMES, P. Fruticultura brasileira. NBL Editora, 1972.
- [17] IBGE. Área destinada a colheita - produto das lavouras permanentes - grandes áreas - noz pecan. <https://sidra.ibge.gov.br/Tabela/1613#resultado> 2015.
- [18] FERREIRA, A. B. et al. Estudo de caracterização e aproveitamento energético da casca de noz-pecã por conversão termoquímica XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2016.

- [19] BRASIL, J. d. L. et al. Planejamento estatístico de experimentos como uma ferramenta para otimização das condições de biossorção de Cu (II) em batelada utilizando-se casca de nozes pecã como biossorvente. *Química nova*. 2007;30(3):548-553.
- [20] PRADO, A. C. P. d. Identificação e avaliação da atividade antioxidante e antimicrobiana de compostos fenólicos da casca de noz-pecã [*Carya illinoensis* (wangenh) C. Koch]. 2013.
- [21] LITTLEFIELD, B. Characterization of pecan shells for value-added applications. 2010.
- [22] WARTELLE, L. H.; Marshall, W. E. Nutshells as granular activated carbons: physical, chemical and adsorptive properties. *J Chem Tech Biotech*. 2001;76(5):451-455.
- [23] LIGOWSKI E., S. C. B. e. F. T. S. Materiais compósitos a base de fibras da cana-de-açúcar e polímeros reciclados obtidos através da técnica de extrusão. *Revista: Polímeros*. 2015;25:70-75.
- [24] MULINARI, D. R. Comportamento térmico, mecânico e morfológico dos compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com fibras de celulose do bagaço de cana de açúcar. 2009.
- [25] NISHIYAMA, Y.;Langan, P.; Chanzy, H. Crystal structure and hydrogen-bonding system in cellulose I $\beta$  from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. *J Americ Chem Soc*. 2002;124(31):9074-9082.
- [26] FESTUCCI-BUSELLI, R. A.;Otoni, W. C.; Joshi, C. P. Structure, organization, and functions of cellulose synthase complexes in higher plants. *Braz J Plant Physio*. 2007;19:1-13.
- [27] SILVA, R. et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos Applications of lignocellulosic fibers in polymer chemistry and in composites. *Química Nova*. 2009;32(3):661-671.
- [28] FERREIRA, V. F.;Rocha, D. R. d.; Silva, F. d. C. d. Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares. *Química Nova*. 2009;32:623-638.
- [29] SHAHIDI, F. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, 6 Volume Set. Chapter, 2005.
- [30] SAREENA, C.;Ramesan, M.; Purushothaman, E. Utilization of peanut shell powder as a novel filler in natural rubber. *J Appl Polym Sci*. 2012;125(3):2322-2334.
- [31] MASLOWSKI, M.;Miedzianowska, J.; Strzelec, K. Natural rubber biocomposites containing corn, barley and wheat straw. *Polym Test*. 2017;63:84-91.
- [32] Jacob, M. et al. Viscoelastic and thermal properties of woven-sisal-fabric-reinforced natural-rubber biocomposites. *J Appl Polym Sci*. 2010;117(1):614-621.
- [33] KEERTHIKA, B. et al. Coconut shell powder as cost effective filler in copolymer of acrylonitrile and butadiene rubber. *Ecotoxic Environ Saf*. 2016;130:1-3.
- [34] MARIANO, R. M. et al. Preparation, structure, and properties of montmorillonite/cellulose II/natural rubber nanocomposites. *J Appl Polym Sci*. 2011;120(1):458-465.
- [35] AYRILMIS, N.;Kaymakci, A.; Ozdemir, F. Physical, mechanical, and thermal properties of polypropylene composites filled with walnut shell flour. *J Ind Eng Chem*. 2013;19(3):908-914.

- [36] ISHIDI, E. et al. Morphology and Thermal Properties of Alkaline Treated Palm Kernel Nut Shell–HDPE Composites. *J Emerg Eng Appl Sci (JETEAS)*. 2011;2(2):346-350.
- [37] ESSABIR, H. et al. Morphological, structural, thermal and tensile properties of high density polyethylene composites reinforced with treated argan nut shell particles. *J Bion Eng*. 2015;12(1):129-141.
- [38] ISMAIL, H.;Edyham, M.; Wirjosentono, B. Bamboo fibre filled natural rubber composites: the effects of filler loading and bonding agent. *Polymer testing*. 2002;21(2):139-144.
- [39] RATTANASOM, N.;Saowapark, T.; Deeprasertkul, C. Reinforcement of natural rubber with silica/carbon black hybrid filler. *Polym Test*. 2007;26(3):369-377.
- [40] GRISON, E.;BECKER, E. J.; SARTORI, A. F. Borracha e seus aditivos. Porto Alegre, RS: Letra e Vida Suliani Editora. 2010.
- [41] PICKERING, K. L.;Khimis, S. R.; Ilanko, S. The effect of silane coupling agent on iron sand for use in magnetorheological elastomers Part 1: Surface chemical modification and characterization. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2015;68:377-386.
- [42] SILVA, A. M. B. d. Modificação superficial de fibras de curauá por silanização. 2017. Dissertação de Mestrado UFRGS
- [43] BOKOBZA, L.;Leroy, E.; Lalanne, V. Effect of filling mixtures of sepiolite and a surface modified fumed silica on the mechanical and swelling behavior of a styrene–butadiene rubber. *European Polymer Journal*. 2009;45(4):996-1001.
- [44] CICHOMSKI, E. et al. Structural influences of silane coupling agents on the dynamic properties of a SBR/silica compound. 29th International Conference of the Polymer Processing Society, 2013, Nuremberg, Germany. p.1-3.
- [45] VEIGA, V. D. Influência da combinação sílica/negro de fumo e das etapas de processamento no desempenho de bandas de rodagem de pneu de carga. 2015. (Dissertação de Mestrado). Universidade de Caxias do Sul
- [46] HOFMAN, W.; Adams, M. Rubber technology handbook: Hanser Publishers, 1989, ISBN 3-446-14895-7, DM 86.00: Elsevier 1994.
- [47] ROCHA, E. C. P., Viviane M. e HAMMEL, Nilso J. Tecnologia de Transformações dos Elastômeros. São Leopoldo: Centro Tecnológico de Polímeros SENAI, 2003.
- [48] Disponível em: < <http://www.rubberpedia.com/borrachas/borracha-natural.php> >. Acesso em: 02/11/2017.
- [49] NAGDI, K. Manuale della Gomma. Tecniche nuove. 1987.
- [50] MORTON, M. Rubber technology. Springer Science & Business Media, 2013.
- [51] BARLOW, F. W. Rubber compounding: principles, materials, and techniques. M. Dekker, 1988.
- [52] DIERKES, W. K. Economic mixing of silica-rubber compounds: interaction between the chemistry of the silica-silane reaction and the physics of mixing. 2005. University of Twente
- [53] CARDOSO, F. A. Estudo do desempenho dos compostos de borracha utilizados na fabricação da banda de rodagem dos pneus automotivos em função dos pavimentos das rodovias. 2010. Universidade de São Paulo

- [54] MARTINS, A. F. et al. Propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas de composições de policloropreno com negro de fumo. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 2002;12(3).
- [55] WANG, M.-J. Effect of Polymer-Filler and Filler-Filler Interactions on Dynamic Properties of Filled Vulcanizates. *Rubber Chem Tech*. 1998;71(3):520-589.
- [56] ISO 1382 Rubber Vocabulary. *Rubber Vocabulary* 1996.
- [57] MONTEIRO, C. P. Comparação do Desempenho Ambiental da Produção de Negro de Fumo com a Implementação de Ações de Controle Ambiental. 3rd International Workshop Advances in Cleaner Production. 2011.
- [58] MEDALIA, A. I. *Rubber Chem. Technol.*, 51, p.437. 1978.
- [59] MORESCO, S. Desenvolvimento de bandas de rodagem para pneus de automóvel com aditivos alternativos. 2014. (Dissertação de Mestrado). Universidade de Caxias do Sul
- [60] GALI, M. R. Modelo analítico de resistência ao rolamento de pneus de carga. 2015.
- [61] WANG, M.-J. *Rubber Chem. Technol.*, 71, p.520 1998.
- [62] BRAUM, M. V. Melhoria da interação polímero-carga através do uso de borracha de polibutadieno epoxidada. 2006. Dissertação de Mestrado Universidade Federal do Rio Grande do Sul
- [63] YU, P. et al. A comprehensive study on lignin as a green alternative of silica in natural rubber composites. *Polym Test*. 2016;54:176-185.
- [64] GALLAGHER, P. K. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 1. Elsevier, Amsterdam, 1998.
- [65] HATAKEYAMA, T.; Quinn, F. *Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science*. [s.l], 1999.
- [66] ASTM D5289: Standard test method for rubber property vulcanization using rotorless cure meters, EUA, 2012.
- [67] ISO 4649 Rubber, vulcanized or thermoplastic -- Determination of abrasion resistance using a rotating cylindrical drum device. 2010.
- [68] ASTM D 297: Standard test methods for rubber products – chemical analysis. EUA 2006.
- [69] ASTM D 2240: Standard test method for rubber property – durometer hardness. EUA 2005.
- [70] ASTM D 1054: Standard Test Method for Rubber Property-Resilience. 2007.
- [71] ASTM D 412: Standard test methods for vulcanized rubber and thermoplastic elastomers-tension. EUA 2006.
- [72] ASTM D 624: Standard test method for tear strength of conventional vulcanized rubber and thermoplastic elastomers. EUA 2000.
- [73] BEZERRA, F. d. O. et al. Efeito Payne em nanocompósitos de NBR com montmorilonita organofílica. *Polímeros*. 2013;23:223-228.
- [74] PAYNE, A. R. The dynamic properties of carbon black-loaded natural rubber vulcanizates. Part I. *Journal of applied polymer science*. 1962;6(19):57-63.
- [75] ISO11345: Rubber — Assessment of carbon black and carbon black/silica dispersion — Rapid comparative methods. 2006.
- [76] BORRELLY, D. F. Estudo comparativo da degradação de poliestireno e de poliestireno de alto impacto por envelhecimentos natural e artificial. 2002. Universidade de São Paulo

- [77] LOVISON, V. M.;BRITO, K. J.; PACHECO, G. d. S. Metrologia e ensaios básicos na indústria da borracha. São Leopoldo: CETEPO–SENAI. 2003.
- [78] RADHAKRISHNAN, C.;Alex, R.; Unnikrishnan, G. Thermal, ozone and gamma ageing of styrene butadiene rubber and poly (ethylene-co-vinyl acetate) blends. *Polymer degradation and stability*. 2006;91(4):902-910.
- [79] ASTM D1149: Standard Test Methods for Rubber Deterioration—Cracking in an Ozone Controlled Environment. 2018.
- [80] ISO 11357- Differential scanning calorimetry (DSC) -- Part 6: Determination of oxidation induction time (isothermal OIT) and oxidation induction temperature (dynamic OIT). 2008.
- [81] MEDRANO, J. A. L. et al. Particle pyrolysis modeling and thermal characterization of pecan nutshell. *J Therm Anal Calorim*. 2016;126(2):969-979.
- [82] ARRAKHIZ, F. et al. Evaluation of mechanical and thermal properties of Pine cone fibers reinforced compatibilized polypropylene. *Mater Des*. 2012;40:528-535.
- [83] OUAJAI, S.; Shanks, R. Composition, structure and thermal degradation of hemp cellulose after chemical treatments. *Polym Deg Stab*. 2005;89(2):327-335.
- [84] PAVIA, D. L. et al. Introduction to spectroscopy. Cengage Learning, 2008.
- [85] JACQUES, R. A. et al. Yellow passion-fruit shell as biosorbent to remove Cr (III) and Pb (II) from aqueous solution. *Sep Pur Tech*. 2007;57(1):193-198.
- [86] ALBANO, C. et al. Thermal stability of blends of polyolefins and sisal fiber. *Polym Deg Stab*. 1999;66(2):179-190.
- [87] DOTTO, G. et al. Valorização dos resíduos do processamento da Nóz pecã (*Carya illinoensis*) como adsorvente dos corantes azul de metileno e violeta cristal. *Engevista*. 2017;19(5):1449-1465.
- [88] LIMA, E. C. et al. Application of Brazilian pine-fruit shell as a biosorbent to removal of reactive red 194 textile dye from aqueous solution: kinetics and equilibrium study. *Journal of hazardous materials*. 2008;155(3):536-550.
- [89] SPINACE, M. A. et al. Characterization of lignocellulosic curaua fibres. *Carbohydrate Polymers*. 2009;77(1):47-53.
- [90] VILLARREAL-LOZOYA, J. E.;Lombardini, L.; Cisneros-Zevallos, L. Phytochemical constituents and antioxidant capacity of different pecan [*Carya illinoensis* (Wangenh.) K. Koch] cultivars. *Food Chemistry*. 2007;102(4):1241-1249.
- [91] LIU, D. et al. Composition and structure study of natural *Nelumbo nucifera* fiber. *Carbohydrate polymers*. 2009;75(1):39-43.
- [92] WAGNER, M.; Morton, M. Rubber Technology. Van Nostrand Reinhold Co., New York. 1987:86.
- [93] ASTM D1646- Standard Test Methods for Rubber- Viscosity stress relaxation and pre-vulcanization characteristics (Mooney Viscometer) 2003.
- [94] GUERRA, B. B.;Furtado, C. R.; Coutinho, F. Avaliação reológica de elastômeros e suas composições. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 2004;14(4).
- [95] CASTRO, D. F. et al. Effect of mica addition on the properties of natural rubber and polybutadiene rubber vulcanizates. *Journal of applied polymer science*. 2003;90(8):2156-2162.
- [96] WEBER, T. et al. Caracterização de artefatos elastoméricos obtidos por revulcanização de resíduo industrial de SBR (copolímero de butadieno e estireno). *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 2011;21(5).

- [97] ONYEAGORO, G. Cure characteristics and physico-mechanical properties of carbonized bamboo fibre filled natural rubber vulcanizates. *International Journal of Modern Engineering Research*. 2012;2(6):4683-4690.
- [98] ISMAIL, H.; Othman, N.; Komethi, M. Curing characteristics and mechanical properties of rattan-powder-filled natural rubber composites as a function of filler loading and silane coupling agent. *J Appl Polym Sci*. 2012;123(5):2805-2811.
- [99] FERRANTE, M. Seleção de materiais. São Carlos: EDUFSCar. 2002.
- [100] SAHOO, S.; Misra, M.; Mohanty, A. K. Enhanced properties of lignin-based biodegradable polymer composites using injection moulding process. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2011;42(11):1710-1718.
- [101] SAREENA, C.; Ramesan, M.; Purushothaman, E. Utilization of coconut shell powder as a novel filler in natural rubber. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2012;31(8):533-547.
- [102] ARAYAPRANEE, W.; Rempel, G. L. Application of lime kiln dust as a filler in the natural rubber industry. *Journal of Applied Polymer Science*. 2011;120(1):263-272.
- [103] ANDRADE, L. d. S. Preparação e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras da casca de noz macadâmia. 2015. Dissertação (Mestrado Profissional em Materiais) Fundação Oswaldo Aranha, Centro Universitário de Volta Redonda - UniFOA
- [104] BAHL, K.; Miyoshi, T.; Jana, S. C. Hybrid fillers of lignin and carbon black for lowering of viscoelastic loss in rubber compounds. *Polym*. 2014;55(16):3825-3835.
- [105] HALASA, A. F.; Gross, B. B.; Hsu, W.-L. Multiple glass transition terpolymers of isoprene, butadiene, and styrene. *Rubber Chem Tech*. 2010;83(4):380-390.
- [106] FENG, W. et al. Correlation of Filler Networking With Reinforcement and Dynamic Properties Of Ssbr/Carbon Black/Silica Composites. *Rubber chemistry and technology*. 2015;88.
- [107] KEMP, R. B. Handbook of thermal analysis and calorimetry: from macromolecules to man. Elsevier, 1999.
- [108] LEBLANC, J. L. Filled polymers: science and industrial applications. CRC Press, 2009.
- [109] LORANDI, N. P.; Cioffi, M. O. H.; Ornaghi Jr, H. Análise Dinâmico-Mecânica de Materiais Compósitos Poliméricos. *Scientia cum Industria*. 2016;4(1):48-60.
- [110] REGIS, T. M. Desenvolvimento e caracterização de compósitos híbridos a partir de polipropileno reciclado, resíduos de borracha de pneu e carbonato de cálcio. 2011.
- [111] DICK, J. S.; Harmon, C.; Vare, A. Quality assurance of natural rubber using the rubber process analyzer. *Polymer Testing*. 1999;18(5):327-362.
- [112] CHANDRA, C. J.; Bipinbal, P.; Sunil, K. N. Viscoelastic behaviour of silica filled natural rubber composites—Correlation of shear with elongational testing. *Polymer Testing*. 2017;60:187-197.
- [113] WANG, M.-J.; Wolff, S.; Tan, E.-H. Filler-elastomer interactions. Part VIII. The role of the distance between filler aggregates in the dynamic properties of filled vulcanizates. *Rubber chemistry and technology*. 1993;66(2):178-195.

- [114] FUKAHORI, Y. The mechanics and mechanism of the carbon black reinforcement of elastomers. *Rubber chemistry and technology*. 2003;76(2):548-566.
- [115] NIKIEL, L.; Mason, R.; Wampler, W. ADVANCES IN FILLER DISPERSION MEASUREMENTS. *Rubber Chemistry and Technology*. 2016;89(1):142-153.
- [116] RAUT, P. et al. Exploiting arene-perfluoroarene interactions for dispersion of carbon black in rubber compounds. *Polymer*. 2018.
- [117] KLASEK, A. et al. Efficiency of some novel carbon black/rubber coupling agents. *Journal of applied polymer science*. 1996;61(7):1137-1146.
- [118] GENT, A. N.; Walter, J. D. *Pneumatic tire*. Published by NHTSA, Washington DC. 2006.
- [119] LOPATTANANON, N.; Jitkalong, D.; Seadan, M. Effect of silane treatment on hybridized use of short cellulose fibers and silica particles for natural rubber reinforcement. *Seikei-Kakou*. 2011;23(11):675-684.
- [120] ALVES, C. J. Desenvolvimento de metodologia de ensaios para avaliação comparativa do envelhecimento de borrachas nitrílicas expostas à diversas condições de temperatura e ambiente. 2005. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo. São Paulo. 2005.93 p
- [121] SARON, C.; Felisberti, M. I. Ação de colorantes na degradação e estabilização de polímeros. *Química Nova*. 2006.
- [122] GREGOROVA, A.; Košíková, B.; Moravčík, R. Stabilization effect of lignin in natural rubber. *Polym Deg Stab*. 2006;91(2):229-233.
- [123] HUSSIN, M. H. et al. Investigation on the structure and antioxidant properties of modified lignin obtained by different combinative processes of oil palm fronds (OPF) biomass. *Ind crops products*. 2014;52:544-551.
- [124] DE PAOLI, M. A. Degradação e Estabilização de Polímeros (2a versão online revisada). <http://www.chemkeys.com/blog/2008/09/03/degradacao-e-estabilizacao-de-polimeros/> 2009.
- [125] ABREU, F. O. M. d. S.; Forte, M. M. d. C.; Liberman, S. A. Propriedades mecânicas e morfologia de blendas de polipropileno com TPEs. *Polímeros (São Carlos): ciência e tecnologia*. São Carlos, SP. Vol. 16, n. 1 (jan./mar. 2006), p. 71-78. 2006.
- [126] SAE-Oui, P. et al. Comparison of reinforcing efficiency between Si-69 and Si-264 in an efficient vulcanization system. *Polymer Testing*. 2005;24(4):439-446.
- [127] TIAN, Q. et al. Effect of nano-silica surface-capped by bis [3-(triethoxysilyl) propyl] tetrasulfide on the mechanical properties of styrene-butadiene rubber/butadiene rubber nanocomposites. *Composites Communications*. 2018;10:190-193.
- [128] YAN, H. et al. Effect of silane coupling agent on the polymer-filler interaction and mechanical properties of silica-filled NR. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2005;43(5):573-584.
- [129] TANGUDOM, P.; Thongsang, S.; Sombatsompop, N. Cure and mechanical properties and abrasive wear behavior of natural rubber, styrene-butadiene rubber and their blends reinforced with silica hybrid fillers. *Mater Des*. 2014;53:856-864.