



Serviço Público Federal  
Ministério da Educação  
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul



**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**“Reaproveitamento do resíduo *Dregs* proveniente da indústria de celulose *Kraft* de eucalipto aplicado como carga de reforço em compósitos de borracha natural”**

***NATHALIA LEITE BITTENCOURT FIGUEIREDO***

***Orientador: Prof. Dr. Flávio Camargo Cabrera***

Campo Grande – MS  
2019

**INSTITUTO DE FÍSICA- INFI**  
Cidade Universitária | Unidade 5 |  
Fone 67 3345 7485  
79070-900 | Campo Grande | MS

***NATHALIA LEITE BITTENCOURT FIGUEIREDO***

**“Reaproveitamento do resíduo *Dregs* proveniente da indústria de celulose *Kraft* de eucalipto aplicado como carga de reforço em compósitos de borracha natural”**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Mato Grosso do Sul - UFMS – Instituto de Física - INFI, para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Campo Grande – MS  
2019

*Dedico esse trabalho a minha família pelo constante apoio e incentivo ao longo desta caminhada.*

## **AGRADECIMENTOS**

*A Deus, por toda sua grandeza, bondade e sabedoria que permitiu que eu chegasse até aqui.*

*Ao meu esposo Filipe Bittencourt. Figueiredo e ao meu filho Samuel Leite Bittencourt Figueiredo, pelo apoio, compreensão, amor e todo companheirismo acreditando e me incentivando diante das dificuldades encontradas no decorrer do caminho.*

*Aos meus avós, Antônio e Ideuza pelo carinho, incentivo e principalmente pelo exemplo.*

*Ao Professor Dr. Flávio Cabrera Camargo pela orientação, conselhos, paciência e por acreditar neste trabalho.*

*Ao Professor Dr. Aldo Eloizo Job por ter aberto as portas da pesquisa.*

*À Universidade Estadual Paulista - Unesp, pelos laboratórios e estrutura física durante o meu percurso durante a pós-graduação de Ciência dos Materiais.*

*À Universidade Federal de Mato Grosso do Sul pelo suporte, estrutura física e aos seus professores que tão voluntariosamente dividiram seus conhecimentos e nos levaram a um patamar superior em conhecimento e pesquisa, com dedicação e empenho.*

*Aos amigos do LTBA, em especial Giovani e Fábio, pela ajuda técnica no desenvolvimento dos ensaios experimentais tão importantes para este trabalho.*

*Aos funcionários do laboratório pela disposição e dedicação nos ensaios práticos.*

A ciência é uma mescla de dúvida e certeza. O bom cientista é arrogantemente humilde, o que não se reduz a um mero jogo de palavras: arrogante em relação ao método e humilde quanto à fé no seu conhecimento.

Bachrach

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>7</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>8</b>
<b>2.1 - ELASTÔMEROS E BORRACHA NATURAL.....</b>	<b>8</b>
<b>2.2 - COMPÓSITOS POLIMÉRICOS .....</b>	<b>9</b>
<b>2.2.1 - VULCANIZAÇÃO .....</b>	<b>10</b>
<b>2.3 - CELULOSE E GERAÇÃO DE RESÍDUOS .....</b>	<b>13</b>
<b>2.4 - RESÍDUO DREGS .....</b>	<b>14</b>
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>15</b>
<b>3.1 - OBTENÇÃO E PREPARAÇÃO DO RESÍDUO DREGS.....</b>	<b>15</b>
<b>3.2 - ELASTÔMERO.....</b>	<b>16</b>
<b>3.3 - AGENTES DE ATIVAÇÃO, VULCANIZAÇÃO E CARGAS .....</b>	<b>16</b>
<b>3.4 - PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS.....</b>	<b>16</b>
<b>3.5 - CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....</b>	<b>18</b>
<b>3.5.1 - REOMETRIA.....</b>	<b>18</b>
<b>3.5.2 - DENSIDADE .....</b>	<b>18</b>
<b>3.5.3 - DUREZA SHORE A .....</b>	<b>19</b>
<b>3.5.4 - RESISTÊNCIA À ABRASÃO .....</b>	<b>19</b>
<b>3.5.5 - ENSAIO MECÂNICO TIPO TENSÃO/DEFORMAÇÃO .....</b>	<b>20</b>
<b>3.5.6 - DENSIDADE DE LIGAÇÕES CRUZADAS POR         INCHAMENTO (FLORY REHNER) E FRAÇÃO EM GEL .....</b>	<b>20</b>
<b>3.5.7 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....</b>	<b>21</b>
<b>3.5.8 - ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (EAA) .....</b>	<b>21</b>
<b>3.5.9 - FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX) .....</b>	<b>21</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>22</b>
<b>4.1 - AVALIAÇÃO DO RESÍDUO .....</b>	<b>22</b>
<b>4.2 - AVALIAÇÃO DOS COMPÓSITOS .....</b>	<b>24</b>
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>31</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>32</b>
<b>7. APÊNDICE A.....</b>	<b>39</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1:</b> ESTRUTURA QUÍMICA DO POLI (CIS- 1,4 – ISOPRENO) .....	8
<b>FIGURA 2:</b> REPRESENTAÇÃO DA FORMAÇÃO DE LIGAÇÕES CRUZADAS [42] .....	11
<b>FIGURA 3:</b> ESQUEMA GERAL DO PROCESSO <i>KRAFT</i> (ADAPTADO DE [54]).....	13
<b>FIGURA 4:</b> RESÍDUO <i>DREGS</i> COLETADO NA INDÚSTRIA DE CELULOSE.....	14
<b>FIGURA 5:</b> A) BORRACHA PLASTIFICADA E B) BORRACHA COM A INCORPORAÇÃO DOS ATIVADORES .....	17
<b>FIGURA 6:</b> IMAGENS DO MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV) DO RESÍDUO <i>DREGS</i> NAS AMPLIFICAÇÕES DE (A) 1000X E (B) 4000X.....	22
<b>FIGURA 7:</b> FREQUÊNCIA DE DISTRIBUIÇÃO DE PARTÍCULAS DE <i>DREGS</i> COM 325 MESH.....	23
<b>FIGURA 8:</b> CURVA REOMÉTRICA DA BORRACHA NATURAL E DOS COMPÓSITOS COM RESÍDUO <i>DREGS</i> .....	24
<b>FIGURA 9:</b> VALORES DE DUREZA DA BORRACHA NATURAL E DOS COMPÓSITOS COM O RESÍDUO <i>DREGS</i> .....	26
<b>FIGURA 10:</b> VALORES DE PERDA POR ABRASÃO DA BORRACHA NATURAL E DOS COMPÓSITOS COM RESÍDUO <i>DREGS</i> . .....	27
<b>FIGURA 11:</b> VALORES DE TENSÃO X DEFORMAÇÃO DA BORRACHA NATURAL E COMPÓSITOS COM <i>DREGS</i> .....	28
<b>FIGURA 12:</b> DENSIDADE DE LIGAÇÕES CRUZADAS DA BORRACHA NATURAL VULCANIZADA E COMPÓSITOS COM RESÍDUO <i>DREGS</i> .....	29
<b>FIGURA 13:</b> FRAÇÃO DE GEL DE BORRACHA NATURAL VULCANIZADA E COMPÓSITOS COM RESÍDUO <i>DREGS</i> .....	29
<b>FIGURA 14:</b> SEÇÃO TRANSVERSAL DAS IMAGENS DE MEV DA BN (A), BN/ <i>DREGS</i> 10 PHR (B), 20 PHR (C) E 30 PHR (D) .....	30

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 1:</b> TIPOS DE LIGAÇÕES CRUZADAS FORMADAS ENTRE ENXOFRE E ELASTÔMERO, NO PROCESSO DE VULCANIZAÇÃO .....	12
<b>TABELA 2:</b> REAGENTES UTILIZADOS NA BORRACHA NATURAL E COMPÓSITOS .....	16
<b>TABELA 3:</b> FORMULAÇÃO EM PHR USADOS NA PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS .....	17
<b>TABELA 4:</b> COMPONENTES QUÍMICOS DO RESÍDUO <i>DREGS</i> , ANALISADOS POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X, ABSORÇÃO ATÔMICA E EDS. ....	24
<b>TABELA 5:</b> PARÂMETROS REOMÉTRICOS .....	25
<b>TABELA 6:</b> VALORES DE TENSÃO E DEFORMAÇÃO DA BORRACHA NATURAL E DOS COMPÓSITOS COM RESÍDUO <i>DREGS</i> . ....	27

**LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES**

<b>BN</b>	<b>Borracha natural</b>
<b>CCB</b>	<b>Crepe claro brasileiro</b>
<b>EAA</b>	<b>Espectroscopia de absorção atômica</b>
<b>EDS</b>	<b>Espectroscopia de energia dispersiva</b>
<b>FRX</b>	<b>Fluorescência de Raios X</b>
<b>MBTS</b>	<b>Dissulfeto de benzotiazol</b>
<b>MEV</b>	<b>Microscopia eletrônica de varredura</b>
<b>MH</b>	<b>Torque máximo</b>
<b>ML</b>	<b>Torque mínimo</b>
<b>phr</b>	<b>Cem partes de borracha</b>
<b>TEA</b>	<b>Trietanolamina</b>
<b>TMTM</b>	<b>Monossulfeto de tetrametil-tiuran</b>
<b>ts1</b>	<b>Scorch time</b>
<b>t90</b>	<b>Tempo ótimo de vulcanização</b>

## RESUMO

Cada vez mais os resíduos industriais são vistos como uma fonte alternativa de materiais a serem estudados para uma possível reutilização, principalmente atribuído a composição e ao volume de resíduos gerados. Dessa maneira, o principal objetivo desse trabalho é realizar o reuso do resíduo *Dregs*, gerado pela indústria de celulose, que emprega o processo *Kraft*, incorporando-o como carga de reforço ou enchimento em compósitos de borracha natural. Sabe-se que o resíduo *Dregs* é formado basicamente de carbonatos e hidróxidos, além de outros compostos como sulfetos de metais, sais de ferro, sílica, cálcio e alumínio o que qualifica o resíduo como possível substituinte às cargas comerciais, sem acrescentar custo aos compósitos e proporcionando correto direcionamento ao resíduo gerado. Compósitos com 10 phr do resíduo, apresentaram maior resistência a abrasão, com 212,9 mm<sup>3</sup> de perda por abrasão. Para a propriedade de tensão na ruptura, os compósitos com 20 phr de *Dregs* mostraram um aumento de aproximadamente 20% superiores aos valores da borracha natural. O aproveitamento desse resíduo pode ser uma solução econômica e ambientalmente viável, respeitando e atendendo as normas e os padrões do mercado.

**Palavras-chave:** *Dregs; Celulose; Kraft; Resíduo; Reciclagem.*

## **ABSTRACT**

Nowadays, industrial wastes are seen as an alternative material that can be reused. The main objective of this work is to reuse Dregs waste, which is generated by kraft process from pulp industry, as reinforcing filler in natural rubber composites. It is known that dregs waste is compound basically by carbonates and hydroxides, beyond others materials such as carbon, metal sulphides, iron salts, silica, calcium and aluminum, that qualifies the waste as a possible substitute as usual fillers without adding cost to the composite enabling the right destination to the generated waste. Composites with 10 phr of the residue showed higher abrasion resistance, with 212.9 mm<sup>3</sup> of abrasion loss. For the strain property at break, Dregs 20 phr composites showed an increase of approximately 20% higher than the values of natural rubber. Therefore, the recycling can be considered as an economic and environmental solution.

**Keywords:** *Dregs; Pulp; Kraft; Waste; Recycling.*

## 1. Introdução

Os resíduos industriais sólidos, provenientes do beneficiamento de produtos agrícolas e florestais são gerados demasiadamente, ocasionando impactos ambientais e econômicos. A cada 100 t de celulose produzidas são gerados cerca de 48 t de resíduos sólidos [1] totalizando aproximadamente 5 mil toneladas de resíduo gerados apenas até junho deste ano. Atualmente, os Estados Unidos, Canadá, China e Brasil lideram o ranking de maiores produtores de celulose do mundo, com uma produção de 101 milhões de toneladas [2]. A celulose tem sido amplamente aplicada na área médica, como regenerador de tecidos [3], como hidrogel para controlar a liberação de fármacos [4] e na reparação de feridas e úlceras [5]. Na engenharia de materiais como dispositivos para a impressão 3D [6]. No setor agrícola, como controlador de agroquímicos [7] e na construção civil, a nanocelulose tem sido empregada em concretos e pastas de cimento [8].

Entre os resíduos gerados pela produção de celulose, encontram-se o *Grits*, Lama de Cal, Lodo Primário, Cinzas de Caldeira e o *Dregs*. O *Dregs* é um subproduto oriundo do processo *Kraft*, com pH em torno de 11, composto principalmente de Cálcio, Sódio, Magnésio [9] e classificado como não perigoso e não inerte segundo a Norma Brasileira 10004/2004 [10].

Há pesquisas voltadas a reciclagem do resíduo de celulose *Dregs* em diversas áreas. Na construção civil é utilizado como substituinte parcial no concreto [11], na argamassa [12] e na fabricação de tijolos [13]. No setor agrícola é usado como corretivo de acidez nos solos [14].

Uma forma alternativa de reaproveitamento de resíduos é a preparação de compósitos poliméricos. A incorporação de resíduos como a casca de arroz [15], raspas de couro [16], cinza do bagaço da cana de açúcar [17] e fibras de coco [18], tem mostrado eficácia como carga de reforço em compósitos de borracha natural, promovendo melhores propriedades mecânicas. A borracha natural é um polímero orgânico, flexível e tem sido aplicada na área biomédica, melhorando as propriedades das células, direcionando o seu uso para aplicações nos ossos [19]. São utilizados também na forma de implantes e dispositivos médicos para substituir e restaurar a função de tecidos ou órgãos desintegrados [20], na agricultura otimizando as propriedades da borracha ao enxertar proteínas de soja e em filmes de amido/borracha, proporcionando maior cristalinidade [21,22].

Neste trabalho, é proposto uma nova abordagem para a reciclagem do resíduo *Dregs* como substituto do carbonato de cálcio comercial em compósitos de borracha natural, a fim

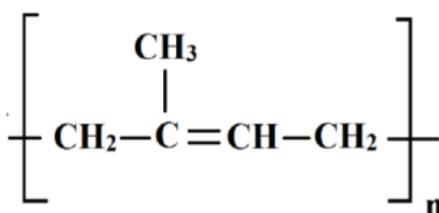
de alcançar um reforço mecânico, bem como diminuir a quantidade de resíduos no meio ambiente, atingindo um processo industrial ecologicamente correto.

## 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1 Elastômeros e Borracha Natural

Os elastômeros são polímeros, ou seja, macromoléculas de alto peso molecular, que à temperatura ambiente, possuem elasticidade e suportam grandes deformações (podem ser deformados repetidamente por no mínimo duas vezes o seu comprimento inicial) sem ruptura e com rápida e espontânea retração ao tamanho original. Esta classe de polímeros tem cadeias flexíveis e baixa densidade de ligações cruzadas, possibilitando alta resistência mecânica. Exemplos típicos de elastômeros são: neopreno, borracha de estireno, borracha de butila, borracha de nitrila e borracha natural [23].

A borracha natural é um elastômero com longas cadeias de poli-isopreno (o hidrocarboneto cis-1,4-poli isopreno) conforme Figura 1, que possui características próprias como: elasticidade; plasticidade; resistência ao desgaste; propriedades isolantes de eletricidade e impermeabilidade para gases e líquidos [24,25]. É obtida mediante a coagulação do látex da árvore *Hevea Brasiliensis*. A “Seringueira”, como é comumente conhecida, é originária da Amazônia, porém, em 1.876, o botânico Henry Wickham, a serviço do Império Britânico, coletou cerca de 70 mil sementes de *Hevea Brasiliensis* no vale do Tapajós e enviou a Inglaterra [26,27]. A Inglaterra, juntamente com a Holanda, em 1.900, usufruíram de locais de climas quentes e úmidos e iniciaram a plantação dos seringais em larga escala e a custos baixos, principalmente na Ásia (Malásia, Sri Lanka e Indonésia), onde essa espécie se desenvolveu melhor. Atualmente, os principais países produtores são: Malásia, Indonésia, Tailândia, Índia, China e Sri Lanka [28, 29].



**Figura 1** – Estrutura química do poli (cis – 1,4 – isopreno).  
(Fonte: próprio autor)

O látex natural (NRL), é um líquido leitoso e viscoso, extraído de diversas plantas, principalmente do gênero *Hevea Brasiliensis*. A árvore pode atingir 15 metros de altura, possui tronco retilíneo, com diâmetro aproximado de 30 cm. Produz o isômero cis que apresenta cadeias longas e flexíveis, não estando próximas umas das outras o suficiente para produzir tantas ligações cruzadas, assim, as moléculas podem deslizar melhor uma sobre as outras, tornando o seu produto, quando polimerizado, elástico, hidrofóbico, isolante elétrico e térmico. A composição do látex é de aproximadamente 50% (m/v) de água, 4 à 5% de proteínas, lipídeos e carboidratos e 30 – 45% de borracha [ 30, 31].

Para a produção do látex, o ciclo da seringueira leva 18 meses para a formação da muda e mais sete anos até o desenvolvimento da árvore. Entre o 7º e o 10º ano de vida a produção é pequena, crescendo gradualmente. Somente a partir do 11º ano, é que a árvore, então na fase adulta, estabiliza a produção em níveis elevados [32]. A coleta do látex é efetuada pelo processo “*tapping*”, onde por meio de incisões que ocorrem na casca do caule da árvore, em apenas um lado do painel, no qual, no ponto mais baixo é inserido uma cânula para coleta em pequenos potes [33].

A partir da coagulação do látex, encontra-se vários tipos de borrachas disponíveis, sendo as mais utilizadas: CCB – 1 (Crepe Claro Brasileiro); GEB (Granulado Escuro Brasileiro), o SMR – 20 (Borracha Malasiana Especificada Tecnicamente), STR (Borracha Tailandesa Especificada Tecnicamente) e RSS – 3 (Retalhos de Folha Fumada) [34].

## **2.2 Compósitos Poliméricos**

De acordo com a norma ASTM D3878-2007 [35], define-se compósito um material formado pela combinação de duas ou mais fases, sendo uma fase matriz, que é contínua e envolve a outra fase, que é chamada de fase dispersa. Ambas as fases possuem características e propriedades diversas, que continuam a ser identificáveis após a combinação. Através desse princípio de ação combinada, são obtidas as melhores combinações de propriedades das duas ou mais substâncias.

Os compósitos podem ser classificados conforme as características da matriz e da fase dispersa, sendo os mais usuais: compósito com matriz metálica, compósito com matriz laminar, compósito com matriz cerâmica, compósito com matriz polimérica, entre outros [36].

Sobre os compósitos com matriz polimérica, são aqueles em que a matriz é reforçada por cargas, alinhando uma boa resistência mecânica com boa ductilidade, além de, oferecerem a possibilidade de se obter materiais com combinações de propriedades desejadas [37].

O desenvolvimento de ligas poliméricas em detrimento da criação de novos compósitos é justificado com objetivo de se obter uma redução de custos mediante a combinação de materiais caros com materiais mais baratos, além de, proporcionar melhorias em suas propriedades físicas, mecânicas e térmicas [38, 39].

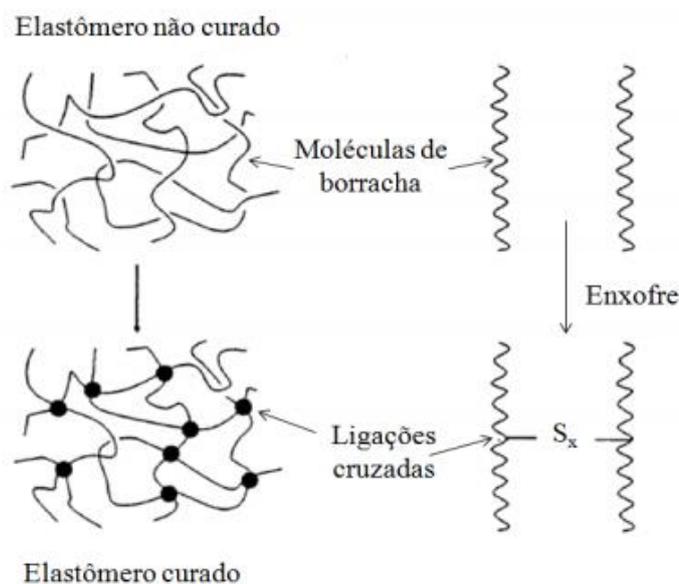
Atualmente, compósitos poliméricos estão sendo empregados em diversas áreas. Na construção civil, compósitos poliméricos produzidos com resíduos de açaí em edificações na Amazônia, atenderam aos requisitos normativos de propriedades físicas para aplicação como painel de divisória interna em edificações. Já na indústria moveleira, ao realizarem testes de intemperismo, compósitos poliméricos com casca de arroz não sofreram modificações significativas, tornando interessante o uso dos compósitos com casca de arroz em ambientes externos [40, 41].

Utiliza-se ainda, fibras naturais como substituinte de cargas de composição em compósitos poliméricos, como o compósito com fibra de farelo de cevada, onde ao misturar 15 gramas de farelo em 8 gramas de resina, obteve-se a maior tensão máxima no ensaio de flexão e uma densidade aparente mais homogênea entre os corpos de prova. Nos compósitos poliméricos reforçados com fibras contínuas de juta, houve um elevado aumento na tenacidade, em função da fração em peso de fibra. Para o ensaio de tração, o aumento da incorporação de fibras contínuas e alinhadas de juta elevaram significativamente a resistência à tração e rigidez de compósitos de matriz polimérica. Colmos de caule de bambu e da cana de açúcar para a fabricação de compósitos poliméricos, demonstraram que comprimento e o tipo das fibras vegetais alteram as características dos compósitos, sendo que os compósitos de bambu apresentaram resultados de resistência mecânica superior comparados com os da cana de açúcar [42, 43, 44].

### **2.2.1 Vulcanização**

A vulcanização pode ser definida como o processo químico que aplicado a borracha ou materiais elastoméricos, promove uma formação de ligações cruzadas, desenvolvendo propriedades elásticas e acarretando na perda, pelo material, de suas características plásticas.

Entre os diferentes sistemas de vulcanização, o mais utilizado na indústria é por enxofre que consiste na formação de uma rede tridimensional de um polímero por um método químico, garantindo assim a estabilidade desse material, conforme Figura 2 [45].



**Figura 2** – Representação da formação de ligações cruzadas [46].

Após submeter o compósito elastomérico a vulcanização, ocorrem mudanças que levam à formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas resultando na alteração de suas propriedades físicas e químicas, transformando-o de plástico e altamente deformável para elástico e, conseqüentemente as propriedades mecânicas como: módulo; dureza; tensão de ruptura; deformação permanente à compressão e alongamento. O tipo de ligação formada depende do sistema, tempo e da temperatura de vulcanização, assim como do tipo de elastômero, presença de aditivos (ativadores, agentes de vulcanização) [47, 48]. Entende-se que uma ligação cruzada é um único ou um grupo de átomos de enxofre ligados entre as cadeias de polímero (carbono-carbono), um radical orgânico polivalente ou agregado iônico. [49, 50, 51].

No sistema de vulcanização por enxofre ocorrem reações que levam a formação de ligações cruzadas de acordo com a Tabela 1 abaixo:

**Tabela 1** – Tipos de ligações cruzadas formadas entre enxofre e elastômero, no processo de vulcanização (adaptado de [52]).

<b>Tipo de ligação cruzada</b>	<b>Definição</b>
Monossulfídica C – S - C	Quando apenas um átomo de enxofre liga duas cadeiras de carbono através das unidades de isopreno.
Dissulfídica C – S <sub>2</sub> - C	Quando dois átomos de enxofre ligam duas cadeias de carbono através de duas unidades de isopreno.
Polissulfídica C – S <sub>x</sub> - C	Quando mais de dois átomos de enxofre ligam duas cadeiras de carbono através de duas unidades de isopreno (x>2).

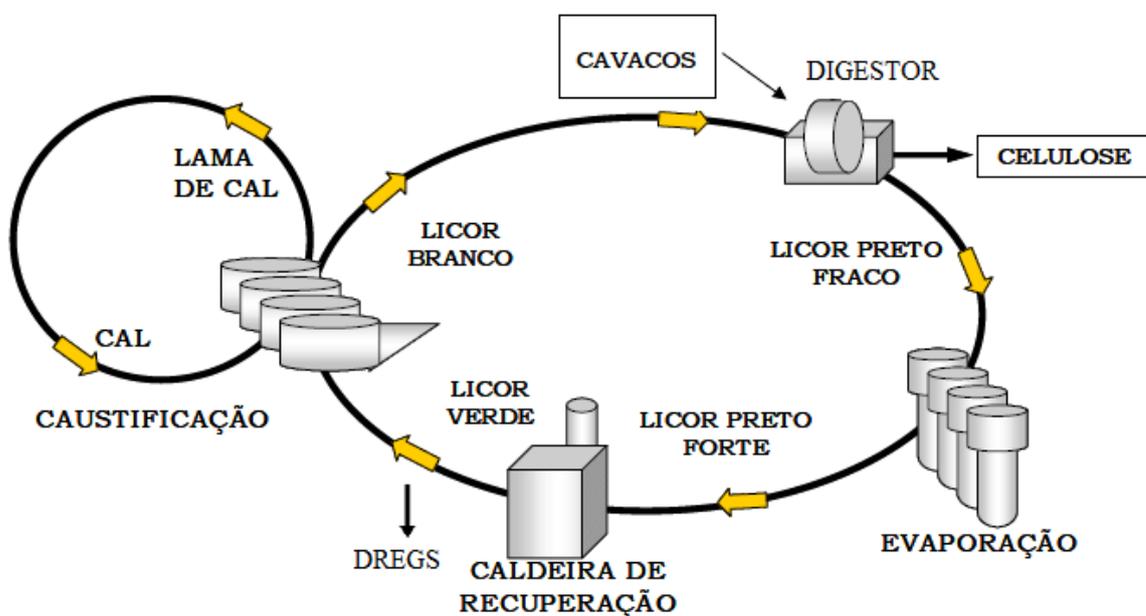
x = número de átomos de enxofre

Em relação ao tipo de ligação formada, dependendo da razão acelerador/enxofre presente na formulação, os sistemas de vulcanização podem ser classificados como: convencional (CONV), eficiente (EV) e semi – eficiente (SEV). O sistema convencional é caracterizado pela baixa razão acelerador/enxofre (teor de enxofre entre 2,0 a 3,5 phr e de acelerador entre 0,5 a 1,0 phr), resultando em um alto percentual de ligações cruzadas do tipo polissulfídica. Já no sistema eficiente, existe uma alta razão acelerador/enxofre (teor de enxofre entre 0,3 a 1,0 phr e de acelerador entre 2,0 a 6,0 phr), com predominância em ligações monossulfídicas, garantindo ao elastômero uma maior estabilidade térmica e resistência ao envelhecimento. E por fim, o sistema semi-eficiente, utilizado nesse trabalho, possui uma razão acelerador/enxofre intermediária (teor de enxofre entre 1,0 a 2,0 phr e de acelerador entre 1,0 a 2,5 phr), com 50% de ligações monossulfídicas e o restante composto por ligações poli e dissulfídicas, proporcionando a borracha alta resistência mecânica pela capacidade dessas ligações rearranjarem-se sob tensão [52, 53].

### 2.3 Celulose e geração de resíduos

No decorrer do processamento industrial para obtenção da celulose, empresas que empregam o método *Kraft* geram grandes quantidades dos resíduos conhecidos como: *Dregs*, *Grits*, lama de cal, lodo primário e cinzas de caldeira.

A primeira etapa do processo *Kraft* é a preparação da madeira (Pinus ou Eucalipto), onde são descascadas, lavadas e trituradas em formas de cavacos (pedaços menores), a fim de aumentar a área superficial e reduzir o tempo total de produção da celulose, conforme Figura 3 abaixo.



**Figura 3** – Esquema geral do processo *Kraft* (adaptado de [54]).

Os cavacos são transferidos por meio de uma esteira até os digestores, que através de alta pressão e temperatura (em média 170°C), iniciam a etapa de cozimento (com pH alcalino ajustado entre 13 e 14) e são submetidos à reação com licor branco (constituído por hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S)), convertendo a madeira em polpa celulósica. Durante o cozimento, as fibras da madeira são separadas, ocorre a dissolução da lignina e a formação do licor negro fraco [55,56,57,58].

O “licor negro fraco” é separado e enviado para evaporadores de múltiplo efeito para elevar a concentração de sólidos (cerca de 15% para 70 – 80%), transformando-se em licor negro forte. O licor negro forte é encaminhado para caldeiras de recuperação, onde as matérias orgânicas (como por exemplo os extrativos e a lignina) são queimadas, produzindo vapor e energia elétrica para o processo [59].

No processo de queima do licor negro forte na caldeira, gera-se um material inorgânico chamado “smelt”, que contém carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e sulfeto de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ). Esse material é levado para o tanque de dissolução onde é resfriado e, com adição do licor branco fraco ou água, produz uma solução denominada licor verde. O licor contém impurezas sólidas formadas por materiais não queimados na caldeira, designados por *Dregs*, e devem ser removidos através de um processo de decantação e filtragem [60, 61].

Após a remoção do *Dregs*, na etapa de caustificação, o licor verde clarificado ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{S}$ ) é bombeado para um tanque chamado extintor de cal, onde parte do licor irá reagir com a cal hidratada  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , formando o licor branco ( $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$ ) e a lama de cal ( $\text{CaCO}_3$ ). A cal que não reage, sedimenta-se e é removida do sistema, sendo esse resíduo denominado *Grits* [62].

#### 2.4 Resíduo *Dregs*

O *Dregs* é um resíduo inorgânico, de cor acinzentada conforme Figura 4, gerado na etapa de recuperação dos reagentes químicos do processo *Kraft* da indústria de celulose, classificado segundo a Norma Brasileira como não perigoso e não inerte [63, 64].



**Figura 4** – Resíduo *Dregs* coletado na indústria de celulose.

(Fonte: *próprio autor*)

A principal constituição do *Dregs* é o cálcio, principalmente na forma de óxido de cálcio (CaO), seguido dos óxidos SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O e MgO [65, 66]. Possui pH alcalino, podendo variar de 10,7 até 12,0 [64, 67, 68].

Na produção de 1 tonelada de celulose, são gerados 10 kg de *Dregs*. Neste contexto, até o mês de junho desse ano, foram gerados cerca de 99.970 kg de *Dregs*, considerando os dados referentes a produção de celulose reportados pela Indústria Brasileira de Árvores [69, 70].

Uma alternativa para a utilização desse resíduo é emprega-lo como agente alcalinizante de solo. Pertile estudou que a aplicação do *Dregs* pode aumentar a fertilidade, produtividade e também, corrigir o pH do solo [71].

Já Rodrigues e colaboradores [72], estudaram a utilização de *Dregs* como matéria-prima alternativa para cerâmica vermelha, onde observaram que a incorporação de até 20% em massa do resíduo não interferiu na resistência à flexão da massa, sendo possível sua utilização em substituição parcial da argila. Além disso, confirmou-se que a alta perda ao fogo desse resíduo (em torno de 43%) é negativo para sua aplicação em cerâmicas sinterizadas, pois pode contribuir para o aumento da porosidade.

Por fim, Novais e colaboradores [73], investigaram a resistência e a lixiviação a longo prazo de argamassas contendo o resíduo *Dregs*. Os resultados mostraram uma melhoria de 35% da resistência à compressão das composições contendo o resíduo, em comparação com a referência. Já os testes de lixiviação, demonstraram que os elementos Cr e Cu presentes no resíduo, mesmo em pequenas quantidades, lixiviaram as amostras, porém, esses valores estão bem abaixo do limite de contaminação nos solos, permitindo o uso desses materiais para aplicações estruturais.

### **3. Materiais e Métodos**

#### **3.1 Obtenção e preparação do resíduo *Dregs***

O resíduo *Dregs* foi coletado em uma indústria de celulose no Mato Grosso do Sul. O material obtido foi seco em estufa à 100°C por 24 horas e após esse período, moído com auxílio de uma prensa Mastermac, Modelo Vulcan 400/20-1, com pressão máxima de 210 kgf/cm<sup>2</sup>. Depois de moído, foi classificado em peneiras de 170, 325 e 400 mesh onde

foi definido que trabalharíamos com o resíduo retido na peneira de 325 mesh devido a sua dimensão, o que contribuiu para uma melhor homogeneização do compósito BN/*Dregs*.

### 3.2 Elastômero

O elastômero escolhido para esse trabalho foi a borracha natural tipo crepe claro brasileiro, por apresentar maior viabilidade e qualidade, oferecido pela empresa DLP Indústria e Comércio de Borrachas e Artefatos Ltda-ME.

### 3.3 Agentes de ativação, vulcanização e cargas

Para a ativação e vulcanização da borracha natural e dos compósitos, foram utilizados os reagentes de acordo com a Tabela 2 abaixo.

**Tabela 2** – Reagentes utilizados na borracha natural e compósitos

Reagentes	Fornecedores
Óxido de zinco (ZnO)	Labysnth Produtos para Laboratórios
Ácido esteárico (C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> )	Jand Indústria Química e Comércio de Produtos Químicos Ltda
Plastificante trietanolamina (C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub> )	Jand Indústria Química e Comércio de Produtos Químicos Ltda
Agente de vulcanização – enxofre (S)	Jand Indústria Química e Comércio de Produtos Químicos Ltda
Chartwell	AODRAN Comércio de Produtos Químicos
Óleo parafínico	Fragon Produtos para Indústria de Borracha
Acelerador dissulfeto de 2,2-dibenzotiazila (MBTS)	Shandong Shanxian Chemical Co. Ltd
Sulfeto de tetra metil tiuram (TMTM)	Shandong Shanxian Chemical Co. Ltd

### 3.4 Preparação dos compósitos

A quantidade de reagentes foi definida de acordo com a Tabela 3, sendo o cálculo proporcional feito em phr (*per hundred rubber*).

**Tabela 3** – Formulação em phr usados na preparação dos compósitos

<b>Materiais</b>	<b>BN</b>	<b>BN/Dregs<sub>10</sub></b>	<b>BN/Dregs<sub>20</sub></b>	<b>BN/Dregs<sub>30</sub></b>
Borracha Natural (BN)	100	100	100	100
Ácido esteárico	2,0	2,0	2,0	2,0
Óxido de Zinco	5,0	5,0	5,0	5,0
Trietanolamina (TEA)	2,0	2,0	2,0	2,0
Óleo Parafínico	3,5	3,5	3,5	3,5
Resíduo <i>Dregs</i> (325 mesh)	0	10	20	30
MBTS <sup>a</sup>	0,17	0,17	0,17	0,17
Chartwell	0	0,5	1,0	1,5
TMTM <sup>b</sup>	0,46	0,46	0,46	0,46
Enxofre	1,0	1,0	1,0	1,0

<sup>a</sup> Dissulfeto de 2,2 - dibenzotiazila

<sup>b</sup> Sulfeto de tetra metil tiuram

Primeiramente, a borracha natural foi plastificada em um misturador aberto de dois rolos, marca Makintec - modelo 379 m, com fricção de 1: 1.25 atingindo cerca de 65°C, por 10 minutos. Em seguida, óxido de zinco e ácido esteárico, que são os ativadores de vulcanização e trietanolamina (TEA) foram adicionados até a incorporação completa por aproximadamente 15 minutos, conforme Figura 5 abaixo.

**Figura 5** – a) borracha plastificada e b) borracha com a incorporação dos ativadores.

Além disso, a borracha natural já ativada, foi armazenada à temperatura ambiente por 24 horas para formar o estearato de zinco através da reação entre o óxido de zinco e o ácido esteárico. Após esse período, a borracha natural ativada foi devolvida aos dois laminadores com fricção de 1: 1.25, atingindo cerca de 65°C e foram incorporados os aceleradores (MBTS e TMTM), o plastificante (Óleo parafínico), o resíduo (*Dregs*), Chartwell e o agente de cura (Enxofre), respectivamente. A massa foi homogeneizada por 5 minutos após cada inserção de cada ingrediente, levando em média 30 minutos no processo total. O resíduo *Dregs* utilizado como carga foi adicionado de 0 a 30 phr com a adição de 5% de aditivo Chartwell, a fim de melhorar a dispersão dos resíduos na matriz polimérica.

### **3.5 Caracterização dos materiais**

Na caracterização dos compósitos foram realizados ensaios para analisar as propriedades físicas, mecânicas, estruturais e morfológicas, nos laboratórios do Departamento de Física, Química e Biologia da FCT/UNESP de Presidente Prudente – SP.

#### **3.5.1 Reometria**

As propriedades reométricas dos compósitos e da borracha natural foram obtidas por meio de um reômetro TEAM (1300 W) de disco oscilante MDR 2000, com 1° de oscilação de disco de acordo com a norma ASTM D 2084 [74] em isotermas de 150°C. Definido os parâmetros ideais de vulcanização, tempo ótimo e temperatura, a borracha natural e os compósitos com resíduos de *Dregs* foram prensados a quente, fazendo o uso de uma prensa Mastermac – Modelo Vulcan 400/20-1, com pressão máxima de 210 kgf/cm<sup>2</sup>, sob pressão de 3,0 MPa a 150°C, utilizando um padrão de molde em aço 1010/1020, dimensões de 15 x 15 x 0,2 cm, segundo a norma ASTM D 3182/07 [75].

#### **3.5.2 Densidade**

As densidades das amostras foram realizadas em triplicatas e medidas de acordo com a norma ASTM D 297/15 [76], considerando a massa da amostra no ar e no líquido de densidade conhecida. As massas medidas foram aplicadas na equação abaixo:

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

Onde:

$\rho$  = densidade da amostra (g/cm<sup>3</sup>);

$\rho_L$  = densidade do etanol na temperatura de análise (g/cm<sup>3</sup>);

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

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

### 3.5.3 Dureza Shore A

De acordo com a norma ASTM D2240/10 [77], com o auxílio do durômetro Kitler, graduado em escala Shore A, com escala de 0 a 100, foi realizado o ensaio de dureza, onde verificou-se as propriedades das amostras em relação a capacidade de resistir à ação de um penetrador duro [78]. A técnica foi feita em triplicatas, medidas em três pontos diferentes, adotando-se o cálculo da média como resultado final.

### 3.5.4 Resistência à abrasão

Os testes de resistência à abrasão foram realizados segundo a norma ASTM D5963/10 [79], em 3 corpos de prova cilíndricos de cada composição, com diâmetros de  $16,0 \pm 0,2$  mm e espessura de 6,0 mm, utilizando um Abrasímetro Maqtest, com frequência de rotação de 40 ciclos/min, diâmetro dos cilindros de 150 mm com distância nominal de 40 m, assim como o deslocamento lateral da amostra por volta do cilindro de 4,2 mm. A força aplicada sobre a amostra foi de 5,0 N com inclinação de 3° em termos de eixo vertical. Os cálculos para obter o índice de resistência à abrasão foram realizados utilizando a equação abaixo:

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

Onde:

$I_R$  = índice de resistência à abrasão (%);

$m_1$  = massa da borracha padrão (mg);

$m_t$  = massa da borracha teste (mg);

$d_1$  = densidade da borracha padrão (mg/cm<sup>3</sup>);

$d_t$  = densidade da borracha teste (mg/cm<sup>3</sup>).

### 3.5.5 Ensaio Mecânico tipo Tensão/Deformação

Inicialmente, moldou-se as amostras com gravatas tipo C, conforme a norma ASTM D412/13 [80], logo após, as amostras já moldadas foram levadas para uma máquina universal de ensaios EMIC, modelo DL2000 a 500 mm/min, com célula de carga de 5 kN usando um transdutor interno de deformação. Os resultados dos ensaios de resistência à tração e deformação serão expressos como a média de 3 corpos de prova testados para cada composição.

### 3.5.6 Densidade de ligações cruzadas por inchamento (Flory Rehner) e fração em gel

A densidade de ligações cruzadas foi caracterizada pelo método de Flory – Rehner onde primeiramente as amostras foram pesadas em triplicatas, com massa de aproximadamente  $0,25 \text{ g} \pm 0,05 \text{ g}$  e imersas em 20 ml de toluol (Jand Química Indústria e Comércio de Produtos Químicos Ltda) por 5 dias em temperatura ambiente ( $23^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C}$ ). Após esse período de tempo, as amostras foram retiradas, secas superficialmente em papel absorvente e pesadas. Por fim, as amostras foram secas em estufa por 24 h a  $60^\circ \text{C}$  para remover completamente o solvente e novamente pesadas, assim, a densidade de ligações cruzadas das amostras foi determinada usando a equação de Flory-Rehner abaixo [81, 82]:

$$\frac{1}{(2Mc)} = \frac{-(\ln(1 - V_B) + V_B + X(V_B)^2)}{(\rho_B)(V_0)(V_B^{\frac{1}{3}} - \frac{V_B}{2})}$$

Onde:

$1/(2Mc)$  = densidade de ligações cruzadas ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ );

X = parâmetro de interação polímero-solvente (ou parâmetro de Flory);

$\rho_B$ : densidade da borracha;

$V_0$ : volume molar do solvente;

$V_B$ : fração de volume de borracha da forma inchada, determinada a partir do aumento de peso pelo inchamento.

Quando  $V_B$  é a fração de volume do polímero no gel inchado em equilíbrio, X é o parâmetro de interação polímero-solvente,  $\rho_B$  é a densidade do polímero e  $V_0$  é o volume molar do solvente.

As frações de gel dos compósitos foram realizadas onde é determinada a fração de massa de borracha natural insolúvel, material de rede resultante do processo de ligação cruzada de formação de rede. Os compósitos foram pesados e imersos em toluol por 5 dias para remoção de fragmentos reagidos e materiais não reagidos. Em seguida, as amostras

foram secas em estufa de laboratório a 60 ° C por 24 h para completar a remoção do solvente e pesadas novamente. A equação da fração gel foi calculada da seguinte forma:

$$\text{Fração de Gel} = \frac{M_s}{M_i} \times 100$$

Onde:

$M_s$  = massa da amostra seca após o inchamento;

$M_i$  = massa da amostra seca antes do inchamento.

### 3.5.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias foram obtidas por meio de um microscópio eletrônico de varredura, marca Carls Zeiss – modelo EVO LS15, a fim de avaliar através da área da superfície bem como a área da seção transversal (por fratura criogênica) a morfologia e a dispersão do resíduo *Dregs* quando incorporado nos compósitos de borracha natural. Após o recobrimento com ouro, depositado pela técnica *sputtering* em um equipamento Quorum – modelo Q150TE. A avaliação das partículas foi realizada usando o programa ImageJ@.

Para identificar a composição elementar dos resíduos, implementou-se a análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), bem como complemento a espectroscopia de absorção atômica e fluorescência de raios X.

### 3.5.8 Espectroscopia de absorção atômica (EAA)

Para determinar os metais presentes no resíduo *Dregs*, bem como os seus componentes, utilizou-se a espectroscopia de absorção atômica. As análises foram realizadas em um espectrofotômetro de absorção atômica (Perkin Elmer, modelo AAnalyst 400), no laboratório Bioagri Ambiental, segundo a metodologia EPA 6010 C [83].

### 3.5.9 Fluorescência de Raios X (FRX)

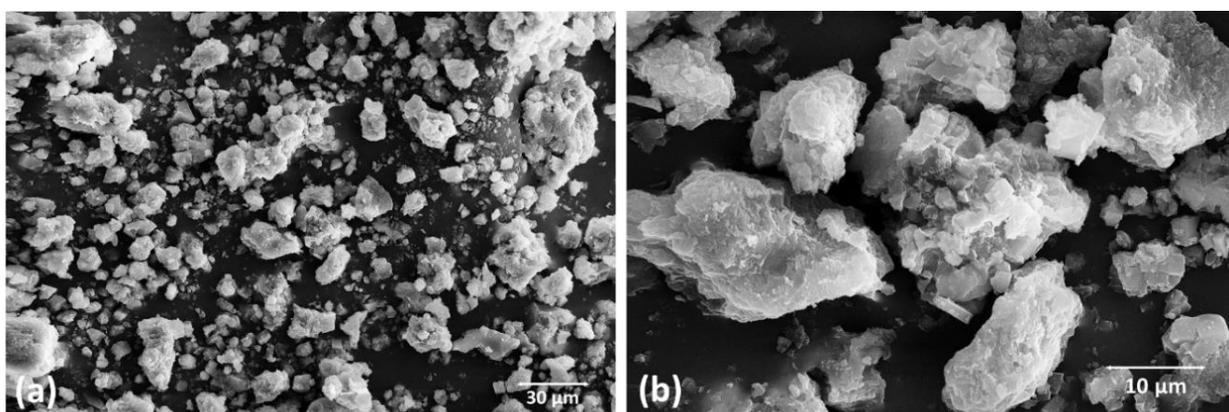
A técnica de fluorescência de raios X baseia-se na medida das intensidades dos raios X característicos, emitidos por elementos constituintes da amostra através da dispersão de energia [84]. Através dessa técnica, foi possível complementar as análises de

espectroscopia de absorção atômica. As análises foram realizadas pela Dairix, com auxílio do equipamento Rigaku, modelo Supermini 200, com potência de 200 W.

## 4. Resultados e Discussão

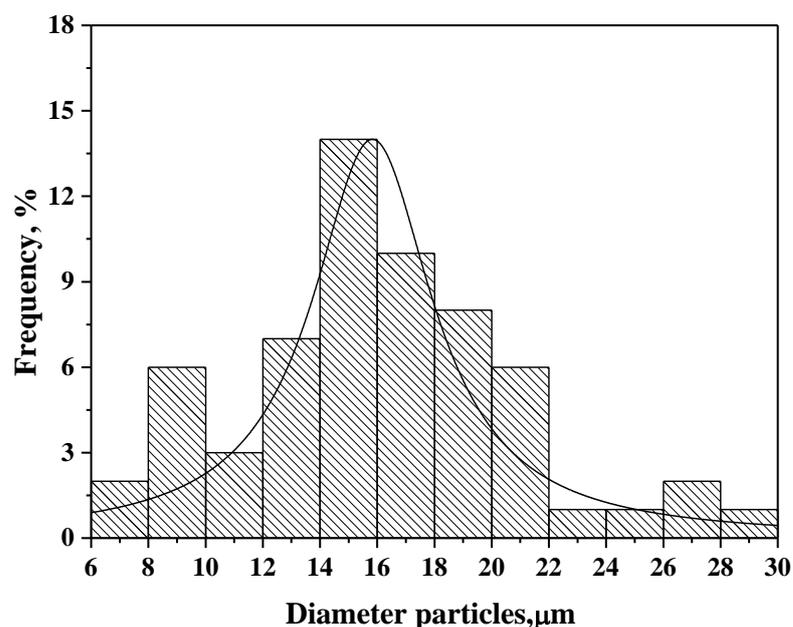
### 4.1 Avaliação do Resíduo

A Figura 6 mostra imagens de MEV do resíduo *Dregs* após peneiramento com malha 325 mesh onde é possível observar que o resíduo possui partículas com morfologia irregular e tamanhos distintos.



**Figura 6** – Imagens do microscópio eletrônico de varredura (MEV) do resíduo *Dregs* nas ampliações de (a) 1000x e (b) 4000x.

A Figura 7 mostra a distribuição das partículas do *Dregs* com 325 mesh. Aplicou-se a distribuição de Cauchy-Lorentz para observar o pico da curva que indica a distribuição de frequência correspondente. A distribuição de amplitude varia 6µm a 30µm. O diâmetro das partículas que ocorrem com maior frequência está entre 12-20 µm.



**Figura 7** – Frequência de distribuição de partículas de *Dregs* com 325 mesh.

Na Tabela 4, as técnicas de Espectroscopia de Absorção Atômica e Fluorescência de Raio X revelaram que o *Dregs* contém cálcio como principal componente inorgânico (cerca de 15,67%) e de óxido de cálcio (cerca de 74,63%) além da presença de ferro, sódio, magnésio, manganês, potássio e silício de acordo com a literatura [74, 85, 86, 87].

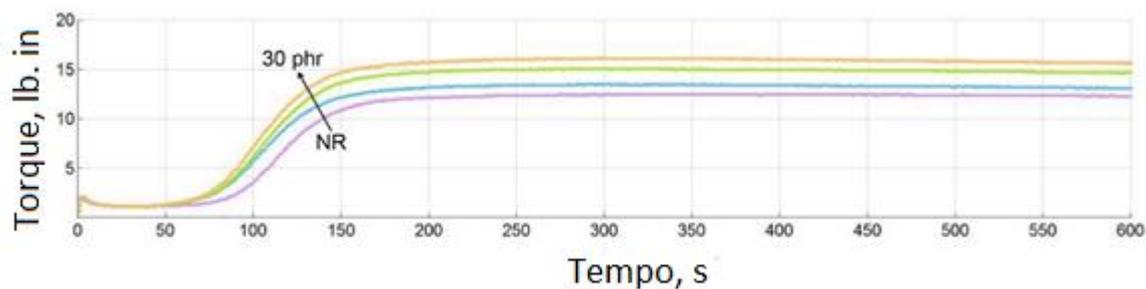
O resíduo *Dregs* apresenta impurezas como o  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{SiO}_2$  em quantidades maiores que outros resíduos também gerados no processo de recuperação dos reagentes utilizados no processo *Kraft*. Como o resíduo *Dregs* é o primeiro resíduo a ser retirado do processo, ele apresenta maior concentração de impurezas do que os demais, como o *Grits* e o lodo. Em geral, os óxidos de sódio, sílica, enxofre, magnésio, ferro e manganês tem diferentes origens, como madeira, produtos químicos adicionados ao processo, sais de recuperação, silicatos de refratários de caldeiras de recuperação, corrosão do digestor e partículas de combustão incompletas [88, 89].

**Tabela 4** - Componentes químicos do resíduo *Dregs*, analisados por Fluorescência de Raio X, Absorção Atômica e EDS.

Espectroscopia de Absorção Atômica			Fluorescência de Raio X		
Componente	Resultado	Unidade	Componente	Resultado	Unidade
Na	5,87	%	Na <sub>2</sub> O	6,40	%
Mg	2,93	%	MgO	4,67	%
Si	0,66	%	SiO <sub>2</sub>	5,16	%
P	0,14	%	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,69	%
K	2,54	%	K <sub>2</sub> O	0,37	%
Ca	15,67	%	CaO	74,63	%
Mn	0,44	%	MnO	1,83	%
Fe	0,99	%	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,98	%
Cu	0,0012	%	SO <sub>3</sub>	2,92	%
Cr	0,0064	%	Cl	0,06	%
Ni	0,0037	%	SrO	0,61	%

## 4.2 Avaliação dos Compósitos

Os parâmetros dos testes de reometria são apresentados na Figura 8 e na Tabela 5 abaixo.



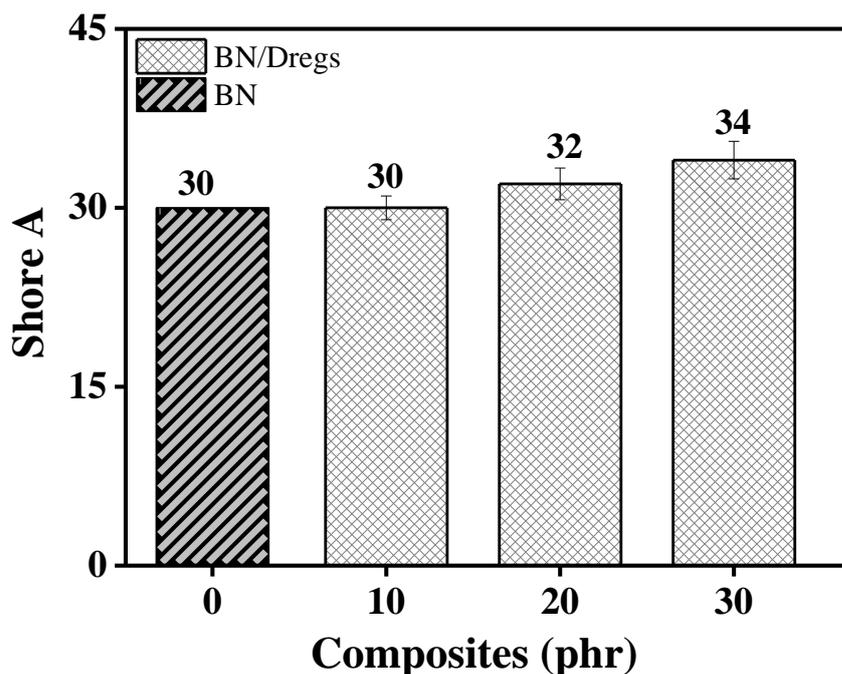
**Figura 8** - Curva reométrica da borracha natural e dos compósitos com resíduo *Dregs*.

Observa-se que aumentando a quantidade de *Dregs* os valores de torque máximo (MH) também aumentam, isso está associado ao aumento da rigidez do material através da presença da carga que tem natureza inorgânica. O decréscimo de  $t_{90}$  pode estar relacionado ao aumento no volume de carga incorporado que aumenta por sua vez a geração de calor, devido atrito da carga na matriz, durante o processo de mistura, acelerando a formação de ligações cruzadas [64, 67, 90, 91, 92]. A variação entre os torques mínimo e máximo ( $\Delta M$ ) indica o reforço através da adição do enchimento, aumentando proporcionalmente com a adição do resíduo *Dregs* [93].

**Tabela 5** - Parâmetros Reométricos.

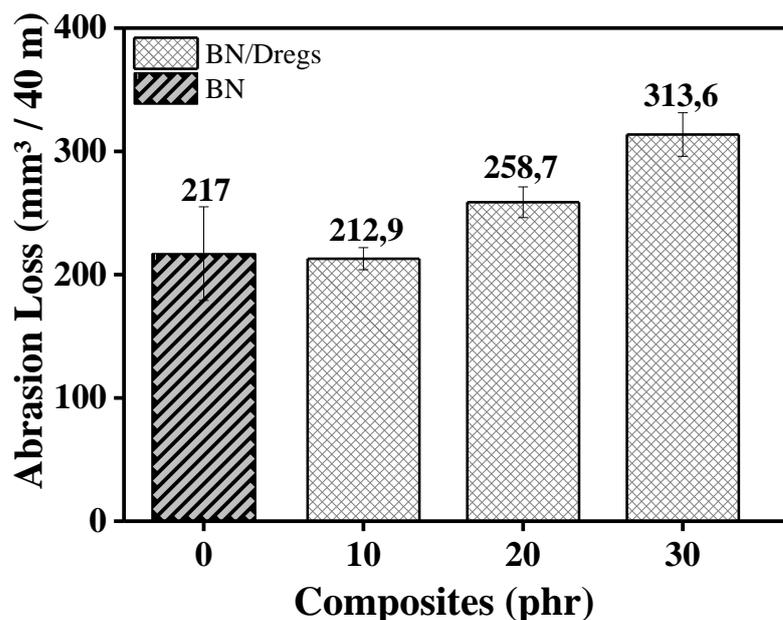
<b>Resíduo Dregs</b>					
<b>Amostra</b>	<b>M<sub>L</sub> (lb.in)</b>	<b>M<sub>H</sub> (lb.in)</b>	<b><math>\Delta M</math> (lb.in)</b>	<b>T<sub>s1</sub> (min)</b>	<b>T<sub>90</sub> (min)</b>
NR	1.10	12.40	11.30	1.34	2.45
NR/Dregs <sub>10</sub>	1.10	13.50	12.40	1.12	2.31
NR/Dregs <sub>20</sub>	1.10	15.10	14.00	1.11	2.30
NR/Dregs <sub>30</sub>	1.10	16.20	15.10	1.09	2.30

A Figura 9 mostra os valores de dureza dos compósitos. Observa-se que a dureza aumenta com a adição do resíduo *Dregs* e isso está relacionado a natureza rígida do resíduo inorgânico [94, 95]. A borracha natural sem o resíduo e o compósito com 10 phr de resíduo, apresentaram o mesmo valor de dureza, sendo de 30 Shore A, o que representa boa dispersão do resíduo na matriz polimérica. Compósitos com 20 e 30 phr de resíduo mostraram um aumento gradual com 32 e 34 Shore A, respectivamente, o que era esperado devido à saturação da matriz polimérica [96].



**Figura 9** - Valores de dureza da borracha natural e dos compósitos com o resíduo *Dregs*.

De acordo com a Figura 10, a perda por abrasão diminuiu com a adição de 10 phr de *Dregs* ( $212,9 \text{ mm}^3$ ), aumentando a resistência a abrasão em comparação com a borracha natural ( $217 \text{ mm}^3$ ). Esse aumento é atribuído ao reforço mecânico da carga e a boa dispersão de partículas do resíduo na matriz polimérica. Os resíduos tratados com Chartwell alteram a superfície dos resíduos através de grupos de silanol, melhorando a interação da carga com a matriz e, ao mesmo tempo, reduzindo a interação carga-carga, evitando os pontos de aglomeração. A adição de *Dregs* desde 20 phr leva ao aumento da perda por abrasão de ( $258,7 \text{ mm}^3$ ) devido a saturação da matriz polimérica e geração de agregados que criam regiões de tensão na superfície dos compósitos, formando pontos fracos do compósito, responsáveis pela redução das propriedades mecânicas [90, 94].



**Figura 10** - Valores de perda por abrasão da borracha natural e dos compósitos com resíduo *Dregs*.

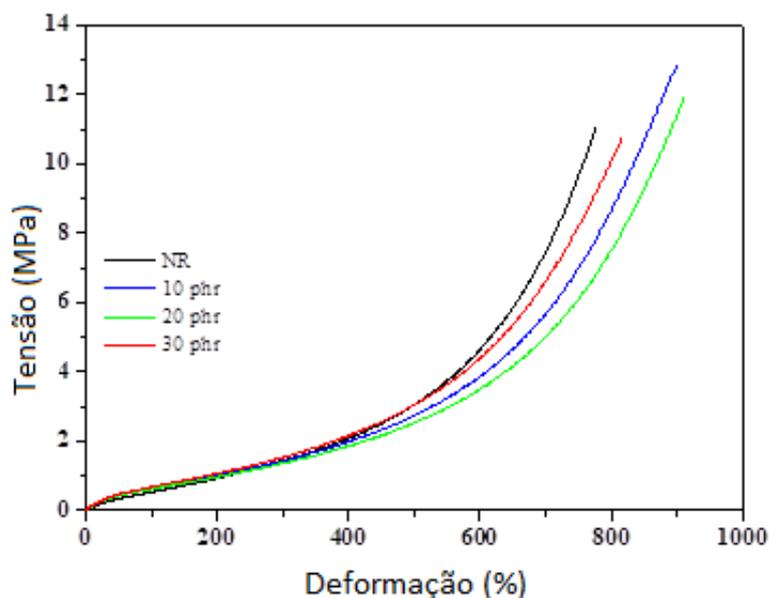
Os valores de tensão e deformação da borracha natural e dos compósitos com *Dregs* são mostrados na Tabela 6. Os compósitos com 10 e 20 phr de *Dregs* apresentaram aumento na tensão necessária para alcançar a ruptura (12,44 MPa) em comparação com a borracha natural sem resíduo (10,39 MPa), indicando que a matriz polimérica foi reforçada com a adição do resíduo. Quando ocorre adesão interfacial entre a matriz de enchimento e a matriz polimérica com partículas totalmente incorporadas (molhadas), o movimento da fase matriz é restrito e parte da tensão é transferida para o particulado. Desta forma, mais energia é necessária para alcançar a ruptura, aumentando a deformação na ruptura. Acima de 20 phr o compósito perdeu a propriedade mecânica devido a saturação da matriz polimérica e dos aglomerados da carga.

**Tabela 6** – Valores de Tensão e Deformação da borracha natural e dos compósitos com resíduo *Dregs*.

Propriedades	BN	10 phr	20 phr	30 phr
Tensão, MPa	10,39 ± 0,59	11,83 ± 0,44	12,44 ± 0,30	11,29 ± 1,06
Deformação %	681 ± 37	816 ± 2	863 ± 73	749 ± 31

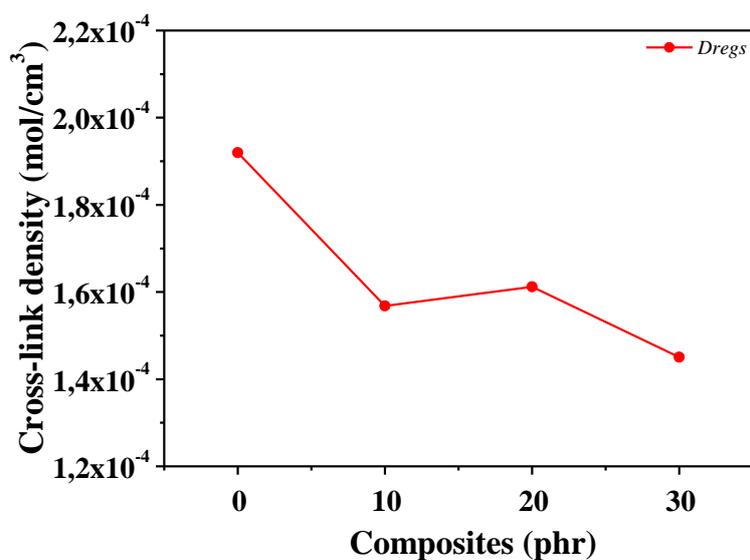
Relacionado aos resultados de tensão na ruptura observados na Figura 11, todos os compósitos alcançaram melhor desempenho em relação a borracha natural. No entanto, apenas até 20 phr de *Dregs* ocorre o aumento da tensão. Com 30 phr do resíduo, a

deformação é reduzida indicando a saturação da matriz. Ele é atribuído as interações carga-carga, que causam irregularidades de superfície e volume nos compósitos, aumentando a dureza, mas por outro lado, reduzindo a resistência à tensão – deformação da matriz [92].



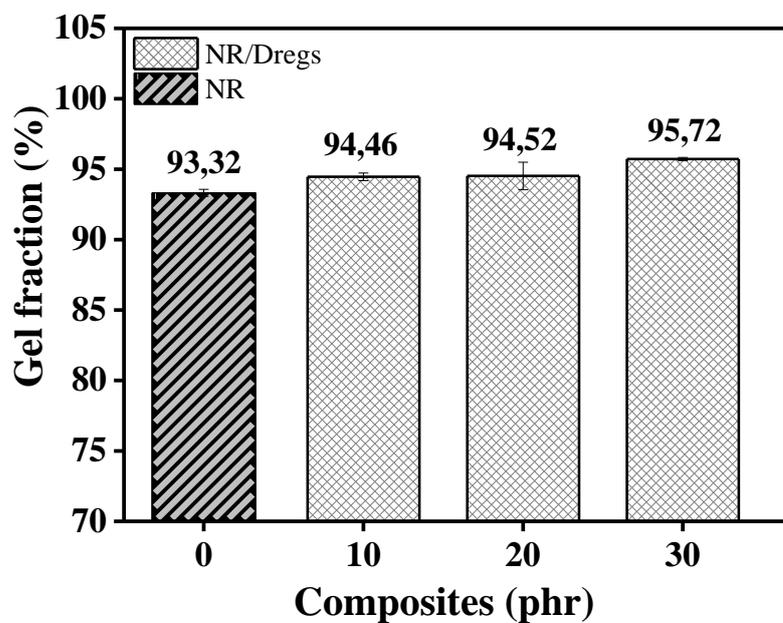
**Figura 11** - Valores de Tensão x Deformação da borracha natural e compósitos com *Dregs*.

A Figura 12 indica a densidade de ligações cruzadas da borracha natural vulcanizada e dos compósitos com o resíduo *Dregs*. Nota-se que o resíduo não contribuiu para a formação de ligações cruzadas. Os sítios reativos na borracha que ocorrem durante o processamento, podem levar a formação de ligações químicas com grupos de silanol do agente de acoplamento Chartwell em vez de ligações C – S. Desta forma, a probabilidade de formar reticulação de enxofre dentro das próprias moléculas de borracha seria reduzida. A redução é mais pronunciada à medida que a concentração do resíduo aumenta [97].



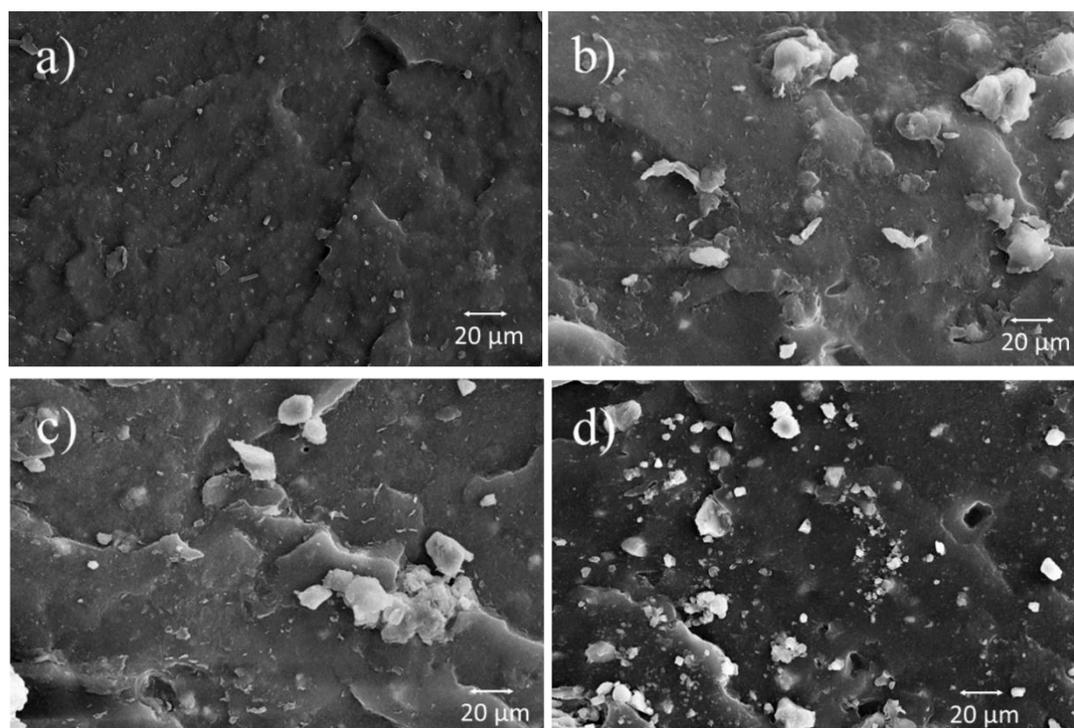
**Figura 12** – Densidade de ligações cruzadas da borracha natural vulcanizada e compósitos com resíduo *Dregs*.

A fração de gel é mostrada na Figura 13 onde se observa que o aumento do resíduo *Dregs* levou a um ligeiro aumento da fração de gel, ou seja, aumentou a fração de borracha remanescente desconectada da rede, de acordo com a diminuição da densidade de ligações cruzadas. Esses resultados corroboram com o reforço atribuído a incorporação de cargas [98].



**Figura 13** – Fração de gel de borracha natural vulcanizada e compósitos com resíduo *Dregs*.

A Figura 14 mostra imagens de MEV de compósitos de borracha natural. Pode-se observar que na borracha natural vulcanizada (a) há uma matriz contínua e elementos dispersos relacionados às partículas micrométricas de aditivos de vulcanização, como óxido de zinco, enxofre e outros. As Figuras (b), (c) e (d) evidenciaram o resíduo *Dregs*, que apresenta boa dispersão até 20 phr e regiões aglomeradas a 30 phr, contribuindo para os resultados mecânicos de tensão x deformação e, explicando a perda de propriedade que é resultado da saturação da matriz polimérica.



**Figura 14** – Seção transversal das imagens de MEV da BN (a), BN/*Dregs* 10 phr (b), 20 phr (c) e 30 phr (d).

## 5. Conclusão

Neste trabalho, foi proposto o estudo de uma nova aplicação para dar correto direcionamento ao resíduo *Dregs*. O resíduo foi tratado com Chartwell, como uma alternativa de reforço para matriz polimérica de borracha natural.

As análises de Espectroscopia de Absorção Atômica e Fluorescência de Raio X revelaram que o *Dregs* contém cálcio como principal componente inorgânico e de óxido de cálcio, além da presença de ferro, sódio, magnésio, manganês, potássio e silício de acordo com a literatura.

A produção de compósitos mostrou que o resíduo aumentou as propriedades de tensão, deformação e de dureza. Compósitos com 20 phr de *Dregs* (12,44 MPa) apresentaram um aumento de aproximadamente 20% superiores aos valores da borracha natural sem o resíduo (10,39 MPa) em relação a tensão de ruptura. Para a propriedade de dureza, o compósito com 10 phr de resíduo apresentou o mesmo valor que a borracha natural sem o resíduo, sendo de 30 Shore A, o que representa boa dispersão do resíduo na matriz polimérica.

Para a propriedade de perda por abrasão, o compósito com 10 phr mostrou ser a melhor composição apresentando um aumento na resistência à abrasão.

Portanto, este compósito é promissor, sendo uma alternativa viável para a reutilização de resíduo *Dregs* da indústria de celulose.

## 6. Referências

- 
- [1] ARRUDA, O. G.; TARSITANO, M. A.; ALVES, M. C.; GIÁCOMO, R. G. *Rev. Ceres*, Viçosa, V. 58, n. 5, 576 - 583, 2011.
- [2] SERRO, Milena. Cenários Ibá – Estatísticas da indústria brasileira de árvores (Ibá), Áreas de Estatística e Comunicação Corporativa da Ibá, 2015.
- [3] PICHETH, G. F.; PIRICH, C. L.; SIERAKOWSKI, M. R.; WOEHL, M. A.; SAKAKIBARA, C. N.; SOUZA, C. F.; MARTIN, A. A.; SILVA, R.; FREITAS, R. A. *Current Opinion in Biomedical Engineering*, V. 2, 29-34, 2017.
- [4] TRAN, K. T. M.; NGUYEN, T. D.; *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, V. 2, p. 1-14, 2017.
- [5] SULTAN, S.; SIQUEIRA, G.; ZIMMERMANN, T.; MATHEW, A. P. *International Journal of Biological Macromolecules*, V. 104, Part A, 97-106, 2017.
- [6] LEE, J. Y.; AN, J.; CHUA, C. K.; *Applied Materials Today*, V. 7, 120-133, 2017.
- [7] QUIÑONES, J. P.; MARDARE, C. C.; HASSEL, A. W.; BRUGGEMANN, O. *European Polymer Journal*, 2017.
- [8] CAO, Y.; ZAVATERRI, P.; YOUNGBLOOD, J.; MOON, R.; WEISS, J. *Cement & Concrete Composite*, V.56, 73-83, 2015.
- [9] ALMEIDA, H. C; SILVEIRA, C. B; ERNANI, P. R; CAMPOS, M. L; ALMEIDA, D; Composição química de um resíduo alcalino da indústria de papel e celulose (Dregs). *Química Nova*. vol.30, n. 7, p. 1669-1672, 2007.
- [10] ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas; NBR 10004: Classificação de Resíduos Sólidos, Rio de Janeiro, 2004.
- [11] CUSMA, D. F. Compósitos à base de resíduos da recuperação química da produção *Kraft* de celulose. 83f. Dissertação de Mestrado (Engenharia Civil) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2015.
- [12] ZANELLA, B. P. Aproveitamento de resíduos da indústria de celulose e papel em argamassa mista de revestimento interno. 15f. Dissertação de Mestrado (Engenharia Civil) - Universidade Estadual Júlio de Mesquita Filho, Bauru, SP, 2011.
- [13] IZIDIO, L. L; SUBTIL, G. W; ANDRADE, A. A; Utilização de resíduos sólidos da indústria de celulose como matéria prima para fabricação de tijolos. *Revista O Papel*, p. 51, 2014.
- [14] DE TOLEDO, F. H. S. F; VENTURIN, N; CARLOS, L; DIAS, B. A. S; VENTURIN, R. P; MACEDO, R. L. G; Composto de resíduos da fabricação de papel e celulose na produção de mudas de eucalipto. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. v.19, n.7, p.711–716, 2015.
- [15] FOLETTTO, E. L; HOFFMANN, R; HOFFMANN, R. S; JR, U. L. P; JAHN, S. L. Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. *Quim. Nova*, vol. 28, n 6, 1055-1060, 2005.

- 
- [16] SANTOS, R. J.; CABRERA, F. C.; AGOSTINI, D. L. S.; JOB, A. E.; Upcycling leather waste. *Society of Plastics Engineers*, v. 1, p. 1-2, 2014.
- [17] SANTOS, R. J.; AGOSTINI, D. L. S.; CABRERA, F. C.; REIS, E. A. P.; RUIZ, M. R.; BUDEMBERG, E. R.; TEIXEIRA, S. R.; JOB, A. E.; Sugarcane Bagasse Ash: New Filler to Natural Rubber Composite. *Polímeros (São Carlos. Online)*, v. 24, p. 646-653, 2014.
- [18] CALEGARI, E. P; OLIVEIRA, B. F. D; Compósitos a partir de materiais de fontes renováveis como alternativa para o desenvolvimento de produtos. *Sustentabilidade em Debate*, v. 7, n. 1, p. 140-155, Brasília, 2016.
- [19] DICK, T.A.; SANTOS, L. A. *Materials Science and Engineering:C*, V. 77, 874-882, 2017.
- [20] BANORIYA, D.; PUROHIT, R.; DWIVEDI, R. K.; *Materials Today: Proceedings*, v. 4, Part A, 3534-3541, 2017.
- [21] JONG, L. *Industrial Crops and Products*, V. 105, 53-62, 2017.
- [22] HERNÁNDEZ, A. R.; SAGUILÁN, A.A.; MEZA, G. R.; AHUMADA, J. C. *Carbohydrate Polymers*, V. 157, 1125-1133, 2017.
- [23] CANEVALORO JR, SEBASTIÃO V. *Ciência dos Polímeros*, 2ª edição, p. 46 – 54, 2006.
- [24] MANO, E. B; MENDES, L.C., *Introdução a Polímeros*, Edgard Blücher, 2a. edição, 1999.
- [25] GONÇALVES, P. de S; CARDOSO, M.; ORTOLANI, A., *Origem, Variabilidade e Domesticação de Hevea; Uma Revisão. Pesq. Agropec. Bras.*, Brasília, 25(2): 135-156, 1990.
- [26] J. Melrose, R. Perroy, and S. Careas, “Brief History & Introduction of Rubber,” *Statew. Agric. L. Use Baseline 2015*, vol. 1, pp. 1–6, 2015.
- [27] MARTINELLO, Pedro. A “Batalha da Borracha” na Segunda Guerra Mundial. *Revista de História da Biblioteca Nacional*, Rio Branco, n. 3, p. 70-74, abril/maio 2013.
- [28] B. Rodgers, W. Waddell, and W. Klingensmith, “Rubber compounding,” *Polymer Science and Technology*, vol. 11. pp. 612–670, 2000.
- [29] CABRERA, F. C.; AGOSTINI, D. L. S.; SANTOS, R. J. dos; TEIXEIRA, S. R.; RODRIGUEZ-PEREZ, M. A.; JOB, A. E. Characterization of natural rubber/gold nanoparticles SERS-active substrate. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 130, n. 1, p. 186-192, 2013.
- [30] RIPPEL, M. M.; BRAGANÇA, F. D. C. Natural rubber and nanocomposites with clay, 32, n. 3, p. 818-826, 2009.
- [31] FERREIRA, M.; MENDONÇA, R. J.; COUTINHO NETTO, J.; MULATO, M. Angiogenic properties of natural rubber latex biomembranes and the serum fraction of *Hevea brasiliensis*. *Brazilian Journal of Physics*, v. 39, n. 3, p. 564-569, 2009.
- [32] CAPB. Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil. Aumento da oferta de látex no mercado mundial provoca queda de preços para produtores brasileiros. Brasília, julho 2016.
- [33] HOMMA, Alfredo Kingo Oyama. *Extrativismo vegetal na Amazônia: história, ecologia, economia e domesticação /editor técnicas*. Brasília: Embrapa, 2014.

- 
- [34] ALVES, M. R. C. Estudo da borracha natural para utilização em períodos de entressafra num mesmo composto. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Química, 2004.
- [35] ASTM D3878 – 07: Standard Terminology for Composite Materials, ASTM International, Philadelphia, 2007.
- [36] ABDUL SALIM, Zainathul Akhmar Salim; HASSAN, Aziz; ISMAIL, Hanafi. A review on hybrid fillers in rubber composites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v. 57, n. 6, p. 523-539, 2018.
- [37] AQUINO, R. C. M. P.; D'almeida, J. R. M; Monteiro, S.N. Análise do Compósito de Piaçava/Resina poliéster, como substituto da Madeira. In: 60º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais – ABM, Belo Horizonte, MG, Brasil, 24-27 de julho de 2005.
- [38] ROWELL, R.; Sanade A. R.; Caulfreud, D. F. E Jacolson, R. E. *Utilization of Natural Fibers in Plastic Composites: Problems and Opportunities*, 1997.
- [39] LAVENGOOD, R.; Silver, F. M. *Engineering Materials Handbook Engineering Plastic: Interpreting Supplier Data Sheets*. Metals Park: ASM International; v.2 638-345p, 1988.
- [40] SILVA, A. M. V. “Avaliação do comportamento térmico de compósitos poliméricos produzidos com resíduos de açaí em edificações na Amazônia”. Dissertação de Mestrado (Faculdade de Tecnologia – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus, AM, 2018.
- [41] CALEGARI, E. P. “Compósitos poliméricos com casca de arroz: desenvolvimento, caracterização e possibilidades de aplicação no design de produto”. Tese de Doutorado (Faculdade de Arquitetura – Programa de Pós-Graduação em Design) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2018.
- [42] SILVA, L. A. N. “Estudo de um compósito com fibra de farelo de cevada numa matriz polimérica”. Trabalho de conclusão de curso (Faculdade de Tecnologia em Fabricação Mecânica) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, PR, 2017.
- [43] SILVA, I. L. A. “Propriedades e estrutura de compósitos poliméricos reforçados com fibras contínuas de juta”. Tese de Doutorado (Centro de Ciência e Tecnologia) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ, 2014.
- [44] LOPES, C. E. P.; GOMES, I. S.; VILHENA, E. S.; PEREIRA, L. C. O.; VILHENA, E. S.; DIAS, R. S. M.; OLIVEIRA, A. B. S.; CINTRA, A. A. S.; COSTA, D. S.; BANNA, W. R.; JUNIOR, A. H. S. B.; FUJIYAMA, R. T. Colmos de caule de bambu e da cana-de-açúcar para fabricação de compósitos poliméricos. *Brazilian Journal of Development*, v. 5, n. 6, p. 6364-6375, 2019.
- [45] OLIVEIRA, A. D. D. et al. Influence of nanoclay modification on the mechanical, thermo-mechanical and morphological properties of polyamide 6/Acrylonitrile-EPDM-Styrene blend-based nanocomposites. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, São Carlos, 25, n.2, p. 219-228, 2015.
- [46] CORAN, A. Y. - *Vulcanization*. Academic Press: Burlington, 2005.
- [47] COELHO, D. B., MARIANO, R. M., ZINE, C. L., *et al.*, “Misturas NR/SBR: influência da ordem de adição dos aditivos da mistura e do tipo de carga sobre propriedades mecânicas”, *Polímeros*, São Carlos, v. 21, n. 3, pp. 204-209, 2011.

- 
- [48] HERTZ, D. L. Theory and Practice of vulcanization. *Elastomerics*, 116(11), 17-21, 1984.
- [49] OLIVEIRA, M. A. S., CASSU, S. N., MELLO, S. A. C., et al., “Influência do método de vulcanização nas propriedades mecânicas e na densidade de ligações cruzadas da borracha natural”, *Polímeros*, São Carlos, v. 26, pp. 43-48, 2016.
- [50] SPERLING, L. H. *Introduction to physical polymer science*. 4. ed. Nova York: John Wiley & Sons, p. 880, 2006.
- [51] CORAN, A. Y. *Rubber chemistry and technology*, 68, 351-375, 1995.
- [52] PERES, A. C. C. et al. Uso de DSC na determinação de parâmetros de vulcanização de látex de borracha natural. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Amsterdam, v. 16, n. 3, p. 61-65, 2006.
- [53] AKIBA, M., HASHIM, A. S. *Progress in Polymer Science*, 22, 475-521, 1997.
- [54] FIGUEIRÊDO, L. S. *Modelagem Matemática do Estado Estacionário de um Real Sistema de Caustificação em uma Fábrica de Celulose*. Dissertação de Mestrado, Mestrado em Engenharia Industrial. Centro Universitário do Leste de Minas Gerais. Coronel Fabriciano, MG, Brasil. 2009.
- [55] BACARIN, G. B. “Reaproveitamento do resíduo Grits proveniente da indústria de celulose Kraft de eucalipto aplicado como carga de reforço na obtenção de compósito com borracha natural” 6f. Dissertação de Mestrado (Ciência e Tecnologia dos Materiais) - Universidade Estadual Júlio de Mesquita Filho, Bauru, SP, 2018.
- [56] PIOTTO, Z. C. *Eco eficiência na Indústria de Celulose e Papel - Estudo de Caso*. (Doutorado em Engenharia, Área de concentração em Engenharia Hidráulica e Sanitária) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, p. 379, 2003.
- [57] PINHO, M. R. R; CAHEN, R.; *Polpação Química*. In. *SERVIÇO NACIONAL DA INDÚSTRIA. Celulose e papel: tecnologia da fabricação da pasta celulósica*. São Paulo: SENAI; IPT, v. 1, cap. 6, p. 165 – 315, 1981.
- [58] O PROCESSO de Produção de Celulose e do Papel. Disponível em: <<http://ri.suzano.com.br/modulos/doc.asp?arquivo=00406020.WAN&doc=ian480.doc&language=ptb>>. (Acesso em 15 outubro 2016).
- [59] SILVA, C. M.; MORAIS. I. L. H. *Controle Ambiental na Industria de Celulose e Papel*. Apostila de Aulas, ENF 666 e ENF 816 – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa – MG, 2013.
- [60] MODOLO, R. C. E. *Valorização de resíduos do sector de pasta e papel em produtos da construção civil*. Dissertação de Mestrado – Universidade de Aveiro, Portugal, p. 119, 2006.
- [61] GUERRA, M. A. S. L. *Avaliação de indicadores biológicos e físico-químicos no composto orgânico produzido a partir de resíduos da indústria de celulose*. 127 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa – MG, 2007.
- [62] ALI, M.; SREEKRISHNAN, T. R. *Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: a review*. *Advances in Environmental Research*, v. 5, p. 175-1196, 2001.

- 
- [63] ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas; NBR 10004: Classificação de Resíduos Sólidos, Rio de Janeiro, 2004.
- [64] ALMEIDA, H.C.; SLVEIRA, C.B.; ERNANI, P.R.; CAMPOS, M.L.; ALMEIDA, D. *Química Nova*, V. 30, n. 7, 1669-1672, 2007.
- [65] ALMEIDA, H.C; ERNANI, P. R; ALBUQUERQUE, J. A; JÚNIOR, J. M, ALMEIDA, D. *Influência da adição de um resíduo alcalino da indústria de papel e celulose na lixiviação de cátions em um solo ácido*, Parte da Dissertação de Mestrado em Ciência do Solo do primeiro autor apresentada à Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC, Nota, Revista Brasileira, Ciência do. Solo, 32, 1775-1784, 2008.
- [66] HENRIQUE, C. A, CRISTIAN, B. S, PAULO, R. E, MARI, L. C, DENISE, A., *Composição Química de um Resíduo Alcalino da Indústria de Papel e Celulose (DREGS)*, Departamento de solos, Universidade do Estado de Santa Catarina, Santa Catarina, 2006.
- [67] CABRAL, F; RIBEIRO, H.M.; HILÁRIO, L.; MACHADO, L.; VASCONCELOS, E. *Bioresource Technology*, V. 99, 8294-8298, 2008.
- [68] WOLFF, E, SCHWABE, W.K., Conceição, S. V., CLEAN, J. *Prod.* 96. 282, 2015.
- [69] RIBEIRO, ALCÍDIO PINHEIRO. Avaliação do uso de resíduos sólidos inorgânicos da produção de celulose. 2010. 141f. Tese de doutorado (Engenharia Metalurgia e de Materiais) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.
- [70] IBÁ. Indústria Brasileira de Árvores. Estatísticas da indústria brasileira de árvores (Ibá), junho, 2019.
- [71] PÉRTILE, P. *Resíduo alcalino da indústria de celulose em solos ácidos e área degradada*. 106f. Dissertação de Mestrado (Ciências Agrárias) - Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC, Centro de Ciências Agroveterinárias, Lages, Santa Catarina, 2011.
- [72] RODRIGUES, L. R; RODRIGUES, E. R; ALBANI, C. B; DOS REIS, A.S; LOUZADA, D. M; DELLA SAGRILLO, V. P. *Resíduo do processo Kraft (dregs) como matéria-prima alternativa para cerâmica vermelha*. *Cerâmica.*, vol 65, nº 373, São Paulo, 2019.
- [73] NOVAIS, R. M; CARVALHEIRAS, J; SENFF, L; SEABRA, M. P; PULLAR, R. C.; LABRINCHA, J. A. “In-depth investigation of the long-term strength and leaching behaviour of inorganic Polymer mortars containing green liquor dregs” *Journal of Cleaner Production*, 220, p. 630-641, 2019.
- [74] ASTM D 2084 Standard Test Method for Rubber Propert - Vulcanization Using Oscillating Disk Cure Meter, ASTM International, 2012.
- [75] ASTM D. 3182, Standard practice for rubber — materials, equipment, and procedures for mixing standard compounds and preparing standard vulcanized sheets”. ASTM American Society for Testing and Materials, 2007.
- [76] ASTM D 297. Standard Test Methods for Rubber Products-Chemical Analysis. ASTM American Society for Testing and Materials, 2015.

- 
- [77] ASTM D 2240. Test Method for Rubber Property – Durometer Hardness. ASTM American Society for Testing and Materials, 2010.
- [78] TABOR, D. The physical meaning of indentation and scratch hardness. *British J. of Applied Physics*, vol. 7, p. 159-165, 1956.
- [79] ASTM D 5963 Test Method for Rubber Property - Abrasion Resistance (Rotary Drum Abrader), ASTM International, 2010.
- [80] ASTM D 412 Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers -Tension, ASTM International, 2013.
- [81] VIEYRES, Arnaud et al. Sulfur-Cured Natural Rubber Elastomer Networks: Correlating Cross-Link Density, Chain Orientation, and Mechanical Response by Combined Techniques. *Macromolecules*, v. 46, n. 3, p. 889-899, 2013.
- [82] FLORY, Paul J.; REHNER JR, John. Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks II. Swelling. *The Journal of Chemical Physics*, v. 11, p. 521, 1943.
- [83] US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method 6010c - inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, 2007.
- [84] TERTIAN, R. Contrôle de l' effet de matrice em fluorescence X et principe d'une méthode quasi-absolue d'analyse quantitative en solution solide ou liquide. *Spectrochimica Acta*, Oxford, v. 23 B, p. 305-321, 1968.
- [85] FOLETTI, E. L.; HOFFMANN, R.; HOFFMANN, R. S.; PORTUGAL, U. L.; JAHN, S. L. *Quim. Nova*, 28, 1055-1060. 2005.
- [86] SANTOS, R. J.; CABRERA, F. C.; AGOSTINI, D. L. S.; JOB, A. E. *Society of Plastics Engineers*, 1, 1-2, 2014.
- [87] DE PAIVA, F. F. G.; DE MARIA, V. P. K.; TORRES, G. B.; DOGNANI, G.; DOS SANTOS, R. J.; CABRERA, F. C.; JOB, A. E. *Journal of Materials Cycles Waste Management*, 2018.
- [88] RODRIGUES, L.R.; FRANCISCO, M. A. C. O.; SAGRILLO, V. P. D.; LOUZADA, D. M.; ENTRINGER, J. M. S. *CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, 22, Natal, 2016.
- [89] WALDEMAR C.C.; HERRERA, J. *Congresso Anual de Celulose e Papel*, 19, São Paulo, Associação Brasileira de Celulose e Papel, 1986.
- [90] ISMAIL, H.; EDYHAM, M.R.; WIRJOSENTONO, B. *Polymer testing*, 21, p.139-144, 2002.
- [91] KUMAR, R.P.; GEETHAKUMARI, M.L.; AMMA, S.T.J. *Journal of Applied Polymer Science* 58, p. 597-612, 1995.
- [92] ESCÓCIO, V.A.; MARTINS, A.F.; VISCONTE, L.L.Y.; NUNES, R.C.R. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 13, p. 130-134, 2003.
- [93] XU, T.; JIA, Z.; WANG, S.; CHEN, Y.; LUO, Y.; JIA, D.; PENG, Z. *J. Appl. Polym. Sci.*, 134 44605, 2017.
- [94] HUNDIWALE, G.; KAPADI, U.R.; DESAI, M.C.; BIDKAR, S.H. *Journal of Applied Polymer Science*, 85, p. 995-1001, 2002.

- 
- [95] SANTOS, R.J.; AGOSTINI, D.L.S.; CABRERA, F.C. *Polymer Composites*, 36, p. 2275-2281, 2015.
- [96] IBARRA, L.; ALZORRIZ, M. *Journal of Applied Polymer Science*, 87, p. 805-813, 2003.
- [97] THONGSANG, S.; SOMBATSOMPOP, N. *Polymer Composites*, 27, p. 40, 2006.
- [98] G.M. BRISTOW. The use of sol-gel analysis to estimate chain scission during vulcanization. Part I. Peroxide vulcanization of rubber. *Journal Applied Polymer Science*, V. 7, 1023-1030, 1963.

**APÊNDICE A – ARTIGO ACEITO NA REVISTA  
PROGRESS IN RUBER PLASTICS AND  
RECYCLING TECHNOLOGY**

---

---- Mensagem encaminhada ----

**De:** Progress in Rubber Plastics and Recycling Technology <onbehalf@manuscriptcentral.com>

**Para:** "flaviocabrera@yahoo.com.br" <flaviocabrera@yahoo.com.br>

**Enviado:** sábado, 5 de outubro de 2019 07:51:12 BRT

**Assunto:** Progress in Rubber Plastics and Recycling Technology - Decision on Manuscript ID PRPRT-18-0002.R2

05-Oct-2019

Dear Dr. Cabrera:

It is a pleasure to accept your manuscript entitled "Natural rubber composites reinforced with Dregs residue from cellulose Kraft industry" in its current form for publication in Progress in Rubber Plastics and Recycling Technology.

Thank you for your fine contribution. On behalf of the Editors of Progress in Rubber Plastics and Recycling Technology, we look forward to your continued contributions to the Journal.

Sincerely,

Prof. Ts. Dr. Hanafi Ismail, FASc

Progress in Rubber Plastics and Recycling Technology

[ihanafi@usm.my](mailto:ihanafi@usm.my)