



Serviço Público Federal
Ministério da Educação

Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul



INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química-Doutorado

TALINA MEIRELY NERY DOS SANTOS

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE COMPÓSITO OBTIDO
A PARTIR DE BORRACHA NATURAL E REFORÇOS PROVENIENTES DE
RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS: AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO
TÉRMICO E DA TOXICIDADE FRENTE *ARTEMIA SALINA***

Campo Grande - MS
2024

Instituto de Química

Av. Filinto Müller, 1555 | Fone: 67 3345.7009 | Caixa Postal 549
CEP 79074-460 | Campo Grande | MS



Serviço Público Federal
Ministério da Educação

Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul



TALINA MEIRELY NERY DOS SANTOS

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE COMPÓSITO OBTIDO
A PARTIR DE BORRACHA NATURAL E REFORÇOS PROVENIENTES DE
RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS: AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO
TÉRMICO E DA TOXICIDADE FRENTE ARTEMIA SALINA**

*Tese apresentada ao Instituto de Química
da Universidade Federal de Mato Grosso
do Sul para obtenção do Título de
Doutora em Química.*

Orientador: Prof. Dr. Lincoln Carlos Silva de Oliveira.

Coorientadora: Profa. Dra. Felícia Megumi Ito.

Campo Grande - MS
2024

Instituto de Química

Av. Filinto Müller, 1555 | Fone: 67 3345.7009 | Caixa Postal 549
CEP 79074-460 | Campo Grande | MS



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



ATA DE DEFESA DE TESE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DOUTORADO

Aos quinze dias do mês de maio do ano de dois mil e vinte e quatro, às oito horas e trinta minutos, na Reunião por Google Meet, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos membros: Lincoln Carlos Silva de Oliveira (UFMS), Hygor Rodrigues de Oliveira (UFMS), João Batista Gomes de Souza (UFMS), Joice Ferreira de Queiroz (SED-MS) e Rodrigo Pereira Cavalcante (UNICAMP), sob a presidência do primeiro, para julgar o trabalho da aluna: TALINA MEIRELY NERY DOS SANTOS, CPF 02330882106, do Programa de Pós-Graduação em Química, Curso de Doutorado, da Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, apresentado sob o título "OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE COMPÓSITO OBTIDO A PARTIR DE MATRIZ POLIMÉRICA DE BORRACHA NATURAL E REFORÇOS PROVENIENTES DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS: AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO E DA INIBIÇÃO DO MOSQUITO Aedes Aegypti" e orientação de Lincoln Carlos Silva de Oliveira. O presidente da Banca Examinadora declarou abertos os trabalhos e agradeceu a presença de todos os Membros. A seguir, concedeu a palavra à aluna que expôs sua Tese. Terminada a exposição, os senhores membros da Banca Examinadora iniciaram as arguições. Terminadas as arguições, o presidente da Banca Examinadora fez suas considerações. A seguir, a Banca Examinadora reuniu-se para avaliação, e após, emitiu parecer expresso conforme segue:

| EXAMINADOR | AVALIAÇÃO |
|------------------------------------------------------|-----------|
| Dr. Lincoln Carlos Silva de Oliveira (Interno) | APROVADO |
| Dr. Geziel Rodrigues de Andrade (Externo) (Suplente) | |
| Dr. Hygor Rodrigues de Oliveira (Externo) | APROVADO |
| Dr. João Batista Gomes de Souza (Interno) | APROVADO |
| Dra. Joice Ferreira de Queiroz (Externo) | APROVADO |
| Dr. Rodrigo Pereira Cavalcante (Externo) | APROVADO |
| Dr. Silvio Cesar de Oliveira (Interno) (Suplente) | |

RESULTADO FINAL:

| | |
|-----------------------|---|
| Aprovação | X |
| Aprovação com revisão | |
| Reprovação | |

OBSERVAÇÕES:

Por sugestão da banca examinador, o título da tese foi alterado para: **OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE COMPÓSITO OBTIDO A PARTIR DE BORRACHA**

NATURAL E REFORÇOS PROVENIENTES DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS: AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO E DA TOXICIDADE FRENTE ARTEMIA SALINA.

Nada mais havendo a ser tratado, o Presidente declarou a sessão encerrada e agradeceu a todos pela presença.

Assinaturas:

Presidente da Banca Examinadora

Aluna

NOTA
MÁXIMA
NO MEC

UFMS
É 10!!!



Documento assinado eletronicamente por **Lincoln Carlos Silva de Oliveira, Professor do Magisterio Superior**, em 15/05/2024, às 12:54, conforme horário oficial de Mato Grosso do Sul, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

NOTA
MÁXIMA
NO MEC

UFMS
É 10!!!



Documento assinado eletronicamente por **HYGOR RODRIGUES DE OLIVEIRA, Usuário Externo**, em 15/05/2024, às 14:22, conforme horário oficial de Mato Grosso do Sul, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

NOTA
MÁXIMA
NO MEC

UFMS
É 10!!!



Documento assinado eletronicamente por **Joice Ferreira de Queiroz, Usuário Externo**, em 15/05/2024, às 16:25, conforme horário oficial de Mato Grosso do Sul, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

NOTA
MÁXIMA
NO MEC

UFMS
É 10!!!



Documento assinado eletronicamente por **Rodrigo Pereira Cavalcante, Usuário Externo**, em 15/05/2024, às 16:58, conforme horário oficial de Mato Grosso do Sul, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

NOTA
MÁXIMA
NO MEC

UFMS
É 10!!!



Documento assinado eletronicamente por **Joao Batista Gomes de Souza, Professor do Magisterio Superior**, em 16/05/2024, às 16:44, conforme horário oficial de Mato Grosso do Sul, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

NOTA
MÁXIMA
NO MEC

UFMS
É 10!!!



Documento assinado eletronicamente por **Talina Meirely Nery dos Santos, Usuário Externo**, em 16/05/2024, às 21:37, conforme horário oficial de Mato Grosso do Sul, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufms.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **4789238** e o código CRC **D1B38556**.

COLEGIADO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Av Costa e Silva, s/nº - Cidade Universitária

Fone:

CEP 79070-900 - Campo Grande - MS

Referência: Processo nº 23104.038759/2023-05

SEI nº 4789238

DEDICATÓRIA

Dedico esta tese a todas as pessoas que contribuíram para que este sonho se tornasse realidade. Sobretudo, meu filho, Samuel Nery Silveira e meu esposo Fernando Silveira Alves.
DEDICO!

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo milagre da vida e por estar presente em todos os momentos de minha vida.

Ao meu esposo Fernando Silveira Alves pelo amor, incentivo, dedicação e ao nosso filho Samuel Nery Silveira por me dar forças para continuar sempre. Obrigada por estarem ao meu lado.

À minha família pelo carinho, incentivo e apoio constante, em especial aos meus pais Maria Adelaide da Silva Nery e Antônio Euclides dos Santos, por tudo que fizeram e fazem por nossa família. A vocês o meu eterno amor e gratidão.

Aos meus irmãos Thiago Nery, Bruno Euclides e Maria Eliete por entenderem minha ausência em vários momentos para que eu conseguisse concluir essa etapa da minha vida, e as minhas cunhadas Rita de Cássia, Adiná e cunhado Andreilson por completarem a família.

Aos meus sobrinhos Bruna Rafaela, Brenda Emanuelle, Enzo Gabriel, Amanda e Everton Vinícius por serem crianças tão amáveis e me ensinarem tanto.

Ao meu orientador Prof. Dr. Lincoln Carlos Silva de Oliveira pelas orientações tão valiosas, apoio na realização desta pesquisa e pela amizade construída ao longo dos anos.

A minha coorientadora Prof. Dra. Felicia Megumi Ito pela amizade, orientações, apoio e por sempre me ouvir nos momentos angustiantes.

Aos meus colegas do grupo de pesquisa do Laboratório de Análise Térmica (LAB AT), Dra. Aline Herrero, Dra. Joice Queiroz, Me. Felipe Garcia, Dr. Liu Hsuan, Dr. Mário Rodrigues, Dr. Márcio José, Me. Maiara Oliveira e as ICs Maria Eduarda Rodrigues, Vitória Camile Kremer, Geovanna Mendes e Thaysla Pastre pelo apoio e amizade construída. Um agradecimento especial a Dra. Joice Queiroz, que sempre me apoiou e me ouviu nos momentos angustiantes e também as ICs Maria Eduarda Rodrigues e Vitória Camile Kremer por sempre estarem dispostas a ajudar e tornar nossos dias mais alegres.

As colegas de laboratório Me. Deisy Lopes, Me. Brenda Moreschi e IC Maria Simone pelos momentos que passamos juntas.

Ao técnico do INFI-UFMS, Luiz Praça, pela realização das análises MEV.

Ao colega e pós-doutorando do Inqui-UFMS, Eduardo Cardoso que me ajudou a cortar as amostras para medidas de DMA.

Ao pós-doutorando da USP-São Carlos, Rafael Alarcon, pela realização das análises DMA.

A técnica da UEMS-Naviraí, Cintia Hisano, pela realização das análises FTIR.

A Dra. Thalita Ferreira, doutorando Antônio Kaique, mestranda Izabel e IC Tainara Frederice do Laboratório de Pesquisa 6 (LP6) que me auxiliaram na análise de toxicidade aguda frente Artemia Salina.

Ao Programa de Pós-Graduação, Instituto de Química da UFMS (INQUI) pela estrutura física e pela oportunidade concedida.

Aos funcionários, professores e alunos do INQUI, que me auxiliaram de alguma forma e deram suporte para realização deste trabalho.

Aos meus colegas e professores da graduação, em especial professor Dr. Hygor Oliveira e Dr. Geziel Andrade pelos ensinamentos, parcerias e amizades que foram válidos para conclusão desta etapa.

Aos órgãos de fomentos, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) e Fundação de Apoio ao Desenvolvimento do Ensino, Ciência e Tecnologia do Estado de Mato Grosso do Sul (Fundect) pelo auxílio financeiro concedido.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente colaboraram para a execução deste trabalho.

Muito obrigada!

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar não seria menor se lhe faltasse uma gota”.

Madre Teresa de Calcutá

RESUMO

A borracha natural (BN) oriunda da seringueira *Hevea brasiliensis* é essencial na fabricação de pneus devido a suas propriedades únicas com destaque para elasticidade, resistência ao desgaste, impermeabilidade para líquidos e gases e isolantes. Tradicionalmente, são adicionados reforços como negro de fumo e sílica, mas isso ocasiona diversos impactos ambientais. Alternativas sustentáveis, como compósitos de BN/celulose e BN/líquido da castanha de caju (LCC), mantêm ou melhoram as propriedades mecânicas da borracha, reduzindo a dependência de recursos não renováveis. Além disso, o LCC possui propriedades antioxidantes e potencial larvicida contra o *Aedes aegypti*. Neste contexto, objetivou-se desenvolver e caracterizar compósitos de BN reforçado com celulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar (BCA) e surfactante de LCC (sLCC) para verificar a influência destes materiais nas propriedades mecânicas e no comportamento térmico da BN, para uma possível aplicação na produção de membranas com ação inibidora da larva de mosquito *Aedes aegypti*, transmissor de doenças como a Dengue, Zika, *Chikungunya* e Febre amarela. O látex foi adquirido comercialmente pela empresa Bassan - SP, a celulose foi obtida a partir da purificação do BCA e o sLCC foi obtido a partir da saponificação do LCC. A BN e os compósitos foram obtidos pelo método *Casting*, para comparar o comportamento nos compósitos, empregou-se celulose comercial (CO) e celulose obtida a partir do BCA. A nomenclatura adotada para a borracha e compósitos obtidos, foram: 1) BN, 2) BN/CEL CO, 3) BN/CEL BCA, 4) BN/sLCC, 5) BN/CEL CO/sLCC e 6) BN/CEL BCA/sLCC. A BN e compósitos foram caracterizados pelas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Termogravimetria/Termogravimetria Derivada (TG/DTG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise Dinâmico-Mecânica (DMA), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Também foi realizada análise de toxicidade aguda frente a *Artemia salina*, para as amostras BN, BN/CEL BCA, BN/sLCC e BN/CEL BCA/sLCC. O método *Casting* mostrou-se eficaz, pois foi possível obter a membrana de BN e os compósitos. As curvas TG e DSC foram obtidas em diferentes atmosferas (nitrogênio e ar sintético), com razão de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C min⁻¹. As curvas TG/DTG indicaram estabilidade térmica distintas para BN e os compósitos quando comparadas diferentes atmosferas, em ar sintético em torno de 235-275 °C e em N₂ em torno de 245-290 °C. As curvas DSC mostraram que as temperaturas de transição vítrea (T_g) da BN e dos compósitos ficaram em torno de -60 °C, indicando que as adições dos materiais na borracha não interferiram na T_g. Os espectros de FTIR e as curvas DSC indicaram perfil similar para ambas celulosas, o que pode indicar a eficiência no processo de purificação da CEL BCA. O espectro de FTIR do compósito BN/CEL BCA/sLCC apresentou bandas características dos materiais adicionados na BN (3400, 3000-2840, 1600, 1440-1220, 821 cm⁻¹). As micrografias da superfície das celulosas indicam morfologias diferentes, a celulose BCA apresentou fibras alongadas e irregulares enquanto a comercial, fibras curtas e fragmentadas devido o processo de tamisação. Os compósitos obtidos contendo celulose apresentaram sistema bifásico. As curvas DMA apresentaram temperaturas de transição vítrea (T_g) em torno de -60 °C, porém, a membrana de BN e o compósito BN/sLCC apresentaram perfis de curvas incomuns e temperaturas de T_g em -52.6 °C, o que requer estudos posteriores. A análise de toxicidade aguda com *Artemia salina* mostrou-se atóxicas nos diferentes tempos de exposições submetidos. Além disso, nota-se que a adição de CEL BCA e do sLCC na BN, contribuíram para um aumento de CL₅₀ em relação a amostra não modificada (BN). Conclui-se que as adições dos materiais na BN não causaram impactos negativos nas características da BN, o que possibilita uma gama possibilidades de aplicabilidades para o material produzido.

Palavras-chave: Látex, bagaço de cana-de-açúcar, líquido da castanha de caju, química verde, pneu.

ABSTRACT

Natural rubber (NR) from the *Hevea brasiliensis* tree is essential in tire manufacturing due to its unique properties, including elasticity, wear resistance, impermeability to liquids and gases, and insulation capabilities. Traditionally, reinforcements such as carbon black and silica are added, but these cause various environmental impacts. Sustainable alternatives, such as NR/cellulose and NR/cashew nutshell liquid (CNSL) composites, maintain or improve the mechanical properties of rubber, reducing dependence on non-renewable resources. Additionally, CNSL has antioxidant properties and larvicidal potential against *Aedes aegypti*. In this context, the aim was to develop and characterize NR composites reinforced with cellulose extracted from sugarcane bagasse (SCB) and CNSL surfactant (sCNSL) to investigate the influence of these materials on the mechanical properties and thermal behavior of NR, with potential application in the production of membranes with mosquito larva inhibitory action against *Aedes aegypti*, a transmitter of diseases such as Dengue, Zika, Chikungunya, and Yellow Fever. The latex was commercially acquired from Bassan - SP, the cellulose was obtained from the purification of SCB, and the sCNSL was obtained from the saponification of CNSL. The NR and composites were obtained by the casting method. To compare the behavior in composites, commercial cellulose (CO) and cellulose obtained from SCB were used. The nomenclature adopted for the rubber and composites obtained were: 1) NR, 2) NR/CEL CO, 3) NR/CEL SCB, 4) NR/sCNSL, 5) NR/CEL CO/sCNSL, and 6) NR/CEL SCB/sCNSL. The NR and composites were characterized using Scanning Electron Microscopy (SEM), Thermogravimetry/Derivative Thermogravimetry (TG/DTG), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Dynamic Mechanical Analysis (DMA), and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). Acute toxicity analysis was also performed on *Artemia salina* for the samples NR, NR/CEL SCB, NR/sCNSL, and NR/CEL SCB/sCNSL. The casting method proved effective, as it was possible to obtain the NR membrane and composites. TG and DSC curves were obtained in different atmospheres (nitrogen and synthetic air) with heating rates of 5, 10, 15, and 20 °C min⁻¹. TG/DTG curves indicated distinct thermal stability for NR and composites when comparing different atmospheres, in synthetic air around 235-275 °C and in N₂ around 245-290 °C. DSC curves showed that the glass transition temperatures (T_g) of NR and composites were around -60 °C, indicating that the addition of materials to the rubber did not interfere with T_g. FTIR spectra and DSC curves indicated a similar profile for both celluloses, suggesting the efficiency of the SCB CEL purification process. The FTIR spectrum of the NR/CEL SCB/sCNSL composite presented characteristic bands of the materials added to NR (3400, 3000-2840, 1600, 1440-1220, 821 cm⁻¹). Surface micrographs of the celluloses indicated different morphologies; SCB cellulose showed elongated and irregular fibers, while commercial cellulose had short and fragmented fibers due to the sieving process. The obtained composites containing cellulose exhibited a biphasic system. DMA curves showed glass transition temperatures (T_g) around -60 °C; however, the NR membrane and NR/sCNSL composite showed unusual curve profiles and T_g temperatures at -52.6 °C, requiring further studies. Acute toxicity analysis with *Artemia salina* showed non-toxicity at different exposure times. Additionally, the addition of SCB CEL and sCNSL to NR contributed to an increase in LC₅₀ compared to the unmodified sample (NR). It is concluded that the addition of materials to NR did not cause negative impacts on NR characteristics, enabling a range of applicability for the produced material.

Keywords: Latex, sugarcane bagasse, cashew nut shell liquid, green chemistry, tire.

LISTA DE TABELAS

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 1 - Panorama internacional de produção de borracha natural em 2022..... | 29 |
| Tabela 2 - Trabalhos da literatura envolvendo BN, compósitos e Análise Térmica. | 44 |
| Tabela 3 - Bandas e grupos funcionais para a celulose. | 69 |
| Tabela 4 - Bandas e grupos funcionais para o sLCC..... | 76 |
| Tabela 5 - Bandas e grupos funcionais para a borracha natural (BN)..... | 85 |
| Tabela 6 - Bandas e grupos funcionais para o compósito BN/CEL BCA/sLCC. | 86 |
| Tabela 7 - Dados obtidos através da avaliação do comportamento térmico da BN e compósitos nas curvas TG/DTG em atmosfera de ar sintético. | 90 |
| Tabela 8 - Dados obtidos através da avaliação do comportamento térmico da BN e compósitos nas curvas TG/DTG em atmosfera de N ₂ | 94 |
| Tabela 9 - Temperatura de transição vítrea obtidas nas curvas de DSC para amostras analisadas em razão de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C min ⁻¹ em atmosfera de ar sintético..... | 96 |
| Tabela 10 - Temperatura de transição vítrea obtidas nas curvas de DSC para amostras analisadas em razão de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C min ⁻¹ em atmosfera de nitrogênio | 98 |
| Tabela 11 - Temperatura de transição vítrea para amostras analisadas em diferentes razões de aquecimento (°C min ⁻¹) e em atmosfera de ar sintético e nitrogênio. | 98 |
| Tabela 12 - Temperatura de transição vítrea (T _g) obtidas pela técnica de DMA em razão de aquecimento 5 °C min ⁻¹ em atmosfera de N ₂ | 101 |
| Tabela 13 - Valores de CL ₅₀ obtidos para os lixiviados. | 102 |
| Tabela 14 - Sistema de classificação de perigo. | 103 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 - Número de publicações sobre BN, LCC e CELULOSE desde 2013. | 23 |
| Figura 2 - Componentes do compósito..... | 26 |
| Figura 3 - Plantação de seringueira <i>Hevea brasiliensis</i> no município de Coxim-MS (a) e extração de látex pelo processo de sangria (b). | 28 |
| Figura 4 - Estrutura do 2 metil-but-1,3-dieno – (isopreno). | 28 |
| Figura 5 - Estrutura cis-1,4 – poli-isopreno..... | 28 |
| Figura 6 - Composição do bagaço de cana-de-açúcar (BCA). | 32 |
| Figura 7 - Estrutura da celulose..... | 32 |
| Figura 8 - Fruto do caju e seus constituintes. | 33 |
| Figura 9 - Estrutura química dos principais constituintes fenólicos do líquido da castanha de caju. | 34 |
| Figura 10 - Constituintes em porcentagem do líquido da castanha de caju. | 34 |
| Figura 11 - Representação esquemática de um fosfolipídeo: distinção entre região hidrofílica (cabeça) e região hidrofóbica (cauda). | 36 |
| Figura 12 - Formação de micela por surfactantes em meio aquoso. | 36 |
| Figura 13 - Representação esquemática dos principais componentes da termobalança..... | 38 |
| Figura 14 - Curva TG da borracha natural (BN). | 39 |
| Figura 15 - Curva DTG da membrana de borracha natural (BN)..... | 40 |
| Figura 16 - Interior de uma célula de DSC (a) e a representação esquemática do interior da célula (b). | 41 |
| Figura 17 - Curvas de DSC da borracha natural (BN). | 42 |
| Figura 18 - Curvas de DMA da borracha natural (BN)..... | 43 |
| Figura 19 - Ilustração esquemática do FTIR. | 46 |
| Figura 20 - Representação esquemática do MEV. | 47 |
| Figura 21 - Ciclo da <i>Artemia salina</i> | 48 |
| Figura 22 - Bagaço de cana-de-açúcar após a secagem em estufa (a) e bagaço de cana-de-açúcar moído (b). | 50 |
| Figura 23 - Etapas do processo de purificação do bagaço de cana-de-açúcar: BCA em repouso com água destilada (a), BCA em repouso com solução de NaOH (b) BCA submetido a refluxo (c). | 51 |
| Figura 24 - Celulose obtida a partir do bagaço de cana-de-açúcar (BCA)..... | 52 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 25 - Fruto do caju com cascas (a) cascas de castanhas de caju trituradas (b)..... | 52 |
| Figura 26 - Sistema para extração de LCC utilizando extrator <i>Soxhlet</i> | 53 |
| Figura 27 - Líquido da castanha de caju (LCC) extraído. | 54 |
| Figura 28 - Surfactante de líquido da castanha de caju (sLCC). | 54 |
| Figura 29 - Estruturas dos constituintes de surfactante de líquido da castanha de caju. | 55 |
| Figura 30 - Fluxograma do preparo da membrana de borracha natural (BN). | 56 |
| Figura 31 - Fluxograma ilustrativo do preparo dos compósitos de acordo com método <i>Casting</i> | 57 |
| Figura 32 - Membrana de borracha natural (BN) e compósitos obtidos em processo de secagem..... | 58 |
| Figura 33 - Microscópio Eletrônico de Varredura da JEOL, modelo JSM-6380LV. | 59 |
| Figura 34 - Espectrômetro de Infravermelho da <i>Thermo Scientific</i> , modelo <i>Nicolet IS5</i> | 60 |
| Figura 35 - Equipamento de Termogravimetria da TA <i>Instruments</i> , modelo TGA-Q50. | 61 |
| Figura 36 - Calorímetro Exploratório Diferencial da TA <i>Instruments</i> , modelo DSC Q-20..... | 62 |
| Figura 37 - Analisador Dinâmico Mecânico da TA <i>Instruments</i> , modelo DMA Q-800. | 63 |
| Figura 38 - Sistema para eclosão dos ovos de <i>Artemia salina</i> | 64 |
| Figura 39. Amostras submetidas ao processo de lixiviação. | 64 |
| Figura 40 - Teste de toxicidade com <i>Artemia salina</i> | 65 |
| Figura 41 - Celulose: obtida a partir do bagaço de cana-de-açúcar (BCA) (a) comercial (CO) (b). | 66 |
| Figura 42 - Micrografia da superfície das celuloses: CEL BCA (a) e CEL CO (b)..... | 67 |
| Figura 43 - Espectros na região do infravermelho da celulose CO e celulose BCA..... | 68 |
| Figura 44 - Curvas TG/DTG da celulose BCA (a e b) e celulose CO (c e d) em atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C por min ⁻¹ | 70 |
| Figura 45 - Curvas TG/DTG da celulose BCA (a e b) e celulose CO (c e d) em atmosfera de nitrogênio e razão de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C por min ⁻¹ | 71 |
| Figura 46 - Curvas DSC da celulose BCA e CO em atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ | 73 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 47 - Curvas DSC da celulose BCA e CO em atmosfera de nitrogênio e razão de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ | 74 |
| Figura 48 - Espectro na região do infravermelho do sLCC..... | 75 |
| Figura 49 - Curvas TG/DTG do sLCC em atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C min ⁻¹ (a) TG (b) DTG. | 77 |
| Figura 50 - Curvas TG/DTG do sLCC em atmosfera de nitrogênio e razão de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C min ⁻¹ (a) TG (b) DTG. | 78 |
| Figura 51 - Curvas DSC do sLCC em atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C min ⁻¹ | 79 |
| Figura 52 - Curvas DSC do sLCC em atmosfera de nitrogênio e razão de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C min ⁻¹ | 80 |
| Figura 53 - Membrana de BN (1) e compósitos BN/CEL CO (2), BN/CEL BCA (3), BN/sLCC (4), BN/CEL CO/sLCC (5) e BN/CEL BCA/sLCC (6) após secagem. | 81 |
| Figura 54 - Esquema representando o sistema bifásico dos compósitos contendo celulose e BN..... | 82 |
| Figura 55 - Micrografia da secção transversal da membrana de BN (a), BN/CEL CO (b), BN/CEL BCA (c), BN/sLCC (d), BN/CEL CO/sLCC (e) e BN/CEL BCA/sLCC (f). | 83 |
| Figura 56 - Espectro na região do infravermelho da BN..... | 84 |
| Figura 57 - Espectro na região do infravermelho do compósito BN/CEL BCA/sLCC. | 85 |
| Figura 58 - Curvas TG/DTG da membrana de BN (a e b) e dos compósitos BN/CEL CO (c e d), BN/CEL BCA (e e f), BN/sLCC (g e h), BN/CEL CO/sLCC (i e j) e BN/CEL BCA/sLCC (k e l) em atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C min ⁻¹ | 87 |
| Figura 59 - Curvas TG/DTG da membrana de BN (a e b) e dos compósitos BN/CEL CO (c e d), BN/CEL BCA (e e f), BN/sLCC (g e h), BN/CEL CO/sLCC (i e j) e BN/CEL BCA/sLCC (k e l) em atmosfera de nitrogênio e razão de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C min ⁻¹ | 91 |
| Figura 60 - Curvas DSC da membrana de BN (a) e dos compósitos de BN/CEL CO (b) BN/CEL BCA (c) BN/sLCC (d) BN/CEL CO/sLCC (e) e BN/CEL BCA/sLCC (f) em atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C min ⁻¹ | 95 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 61 - Curvas DSC da membrana de BN (a) e dos compósitos de BN/CEL CO (b) BN/CEL BCA (c) BN/sLCC (d) BN/CEL CO/sLCC (e) e BN/CEL BCA/sLCC (f) em atmosfera de nitrogênio e razão de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C min ⁻¹ | 97 |
| Figura 62 - Curvas DMA da membrana de BN (a) e dos compósitos BN/CEL CO (b) BN/CEL BCA (c) BN/sLCC (d) BN/CEL CO/sLCC (e) e BN/CEL BCA/sLCC (f) em atmosfera de nitrogênio e razão de aquecimento de 5 °C min ⁻¹ | 99 |
| Figura 63. Avaliação da toxicidade de amostras em 48 horas utilizando <i>Artemia salina</i> : Unidade Tóxica (UT) e classificação segundo Persoone <i>et al.</i> , (2003)..... | 103 |
| Figura 64. Avaliação da toxicidade de amostras em 144 horas utilizando <i>Artemia salina</i> : Unidade Tóxica (UT) e classificação segundo Persoone <i>et al.</i> , (2003)..... | 103 |
| Figura 65. Avaliação da toxicidade de amostras em 240 horas utilizando <i>Artemia salina</i> : Unidade Tóxica (UT) e classificação segundo Persoone <i>et al.</i> , (2003)..... | 104 |

LISTA DE ABREVIATURAS

| | |
|--------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| BN | Borracha Natural |
| BCA | Bagaço de cana-de-açúcar |
| CEL BCA | Celulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar |
| CEL CO | Celulose comercial |
| CL₅₀ | Concentração Letal |
| CO | Comercial |
| DMA | Análise Dinâmico-Mecânica, do inglês, <i>Dynamic Mechanical Analysis</i> |
| DSC | Calorimetria Exploratória Diferencial, do inglês, <i>Differential Scanning Calorimetry</i> |
| DTG | Termogravimetria Derivada |
| FTIR | Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier, do inglês, <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> |
| ICTAC | Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria |
| LCC | Líquido da castanha de caju |
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura, do inglês, <i>Scanning Electron Microscopy</i> |
| NR | Borracha natural, do inglês, <i>Natural Rubber</i> |
| pH | Potencial hidrogeniônico |
| RPM | Rotação por minuto |
| sLCC | Surfactante de líquido da castanha de caju |
| TA | Análise Térmica, do inglês, <i>Thermal Analysis</i> |
| Tan δ | Tangente de perda |
| T_g | Transição vítrea |
| TGA | Análise Termogravimétrica |
| TG | Termogravimetria |
| UT | Unidade tóxica |

SUMÁRIO

| | | |
|---------|--------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 21 |
| 2 | OBJETIVOS | 25 |
| 2.1 | Objetivo Geral..... | 25 |
| 2.2 | Objetivos Específicos | 25 |
| | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 26 |
| 2.3 | Materiais Compósitos | 26 |
| 2.4 | Borracha Natural..... | 27 |
| 2.5 | Bagaço de cana-de-açúcar..... | 31 |
| 2.6 | Líquido da castanha de caju..... | 33 |
| 2.6.1 | Surfactantes | 35 |
| 2.6.1.1 | Ação do surfactante sobre as larvas de mosquito <i>Aedes aegypti</i> | 36 |
| 2.7 | Análise Térmica..... | 37 |
| 2.7.1 | Termogravimetria (TG)..... | 37 |
| 2.7.2 | Termogravimetria Derivada (DTG) | 39 |
| 2.7.3 | Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)..... | 40 |
| 2.7.4 | Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) | 42 |
| 2.8 | Compósitos caracterizados por análise térmica | 43 |
| | Caracterização térmica e mecânica do cardanol como plastificante em BN | 44 |
| 2.9 | Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) . | 45 |
| 2.10 | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... | 46 |
| 2.11 | Teste de toxicidade aguda com <i>Artemia salina</i> | 47 |
| 4 | PARTE EXPERIMENTAL | 49 |
| 4.1 | Reagentes, soluções e materiais utilizados | 49 |
| 4.2 | Instrumentação..... | 49 |
| 4.3 | Procedimento experimental | 50 |
| 4.3.1 | Purificação do Bagaço de cana-de-açúcar e extração de celulose..... | 50 |
| 4.3.2 | Extração do Líquido da Castanha de Caju (LCC)..... | 52 |
| 4.3.2.1 | Surfactante de Líquido da Castanha de Caju (sLCC) | 54 |
| 4.3.3 | Preparo de membrana de borracha natural e dos compósitos..... | 55 |
| 4.4 | Caracterização da membrana de BN e compósitos..... | 58 |
| 4.4.1 | Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)..... | 58 |
| 4.4.2 | Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) | 59 |

| | | |
|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.4.3 | Termogravimetria/Termogravimetria Derivada (TG/DTG)..... | 60 |
| 4.4.4 | Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)..... | 61 |
| 4.4.5 | Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) | 62 |
| 4.4.6 | Ensaio de toxicidade aguda com Artemia salina | 63 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 66 |
| 5.1 | Obtenção e caracterização de celulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar (BCA) 66 | |
| 5.1.1 | Avaliação das micrografias da superfície da celulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar (CEL BCA) e celulose comercial (CEL CO) por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 67 |
| 5.1.2 | Avaliação estrutural da celulose extraída por bagaço de cana-de-açúcar (CEL BCA) e celulose comercial (CEL CO) por Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR) 68 | |
| 5.1.3 | Avaliação do comportamento térmico da celulose extraída por bagaço de cana- de-açúcar (CEL BCA) e celulose comercial (CEL CO) por Termogravimetria/Termogravimetria Derivada (TG/DTG) em atmosfera de ar sintético e nitrogênio | 70 |
| 5.1.4 | Avaliação da temperatura de transição vítrea da celulose extraída por bagaço de cana-de-açúcar (CEL BCA) e celulose comercial (CEL CO) por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) em atmosfera de ar sintético e nitrogênio (N ₂) | 72 |
| 5.2 | Obtenção e caracterização do surfactante de líquido da castanha de caju (sLCC) | 75 |
| 5.2.1 | Avaliação estrutural do surfactante de líquido da castanha de caju (sLCC) por Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR) | 75 |
| 5.2.2 | Avaliação do comportamento térmico do sLCC por Termogravimetria/Termogravimetria Derivada (TG/DTG) em atmosfera de ar sintético e nitrogênio | 77 |
| 5.2.3 | Avaliação do comportamento térmico do sLCC por Calorimetria Exploratória diferencial (DSC) em atmosfera de ar sintético e nitrogênio | 78 |
| 5.3 | Obtenção e caracterização de membrana de borracha natural e dos compósitos | 80 |
| 5.3.1 | Avaliação das micrografias da seção transversal da membrana de BN e dos compósitos por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 81 |
| 5.3.2 | Avaliação estrutural da membrana de BN e compósito por Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR) | 84 |
| 5.3.3 | Avaliação do comportamento térmico da membrana de BN e compósitos por Termogravimetria/Termogravimetria Derivada (TG/DTG) em atmosfera de ar sintético e nitrogênio | 86 |
| 5.3.4 | Avaliação do comportamento térmico da membrana de BN e compósitos por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) em atmosfera de ar sintético e nitrogênio . | 95 |
| 5.3.5 | Avaliação do comportamento térmico e resistência elástica da membrana de BN e dos compósitos por Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) em atmosfera de nitrogênio | 99 |

| | | |
|-----|--------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.4 | Análise do ensaio toxicidade aguda com <i>Artemia salina</i> | 102 |
| 6 | CONCLUSÕES..... | 105 |
| 7 | PERSPECTIVA | 106 |
| 8 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 107 |

1 INTRODUÇÃO

Na última década, a Química Verde vem sendo amplamente discutida e se mostrando fundamental na busca por práticas e tecnologias mais sustentáveis na indústria química. Essa abordagem, também conhecida como química sustentável, enfatiza a concepção de processos químicos e produtos que reduzem ou eliminam o uso e a geração de substâncias perigosas para o meio ambiente, promovendo assim a responsabilidade ambiental e, conseqüentemente, a sustentabilidade (Brandão *et al.*, 2023; Brito *et al.*, 2023; Zhou *et al.*, 2015).

Um exemplo de aplicação da Química Verde é a transformação de resíduos agroindustriais, como o bagaço de cana-de-açúcar (BCA), em produtos valiosos e ecologicamente corretos. O BCA, antigamente considerado um subproduto indesejado da indústria açucareira, hoje é visto como uma fonte rica de matéria-prima para diversas aplicações eficientes e sustentáveis. Esse resíduo pode ser convertido em uma variedade de produtos, como bioplásticos, bioetanol, fibras, produtos químicos de alto valor agregado e até mesmo energia. Além da celulose, que se pode extrair do BCA, sendo uma fonte abundante de fibras naturais (Brandão *et al.*, 2023).

A motivação para o uso de fibras naturais em compósitos surge da necessidade de desenvolver materiais biodegradáveis, de baixo custo e com boa resistência térmica e mecânica. O Brasil, sendo o maior produtor mundial de cana-de-açúcar (Única, 2023), gera cerca de 12 milhões de bagaço anualmente, o que representa um recurso abundante para tais aplicações (Brandão *et al.*, 2023).

Esses materiais de origem lignocelulósicas têm sido aplicados como cargas ou reforços, na produção de compósitos de matriz de borracha natural (BN), e esse estudo tem ganhado cada vez mais atenção como materiais com objetivo de diminuir a utilização de *carbon black* (negro de fumo) e sílica (Zhou *et al.*, 2015).

Estudos como o de Balachandrakurup *et al.*, (2021) relatam o efeito do compatibilizante anidrido maleico nas propriedades mecânicas, reológicas e térmicas de compósitos de borracha natural/nanofibras de celulose, e observaram que os compósitos melhoraram as propriedades mecânicas em comparação a borracha natural. A adição de anidrido maleico resultou em melhoria adicional nas propriedades mecânicas com um aumento significativo de 57% na resistência à tração, aumento de 23% no módulo de tração e aumento de 19% na resistência ao desgaste em comparação com a borracha natural. A morfologia superficial das superfícies fraturadas por tração dos compósitos revelou melhor interação entre a fibra e a matriz na presença de compatibilizante. Os estudos de varredura de deformação em

Analisador de Processamento de Borracha – RPA (Rubber Process Analyzer) também indicaram uma melhor interação matriz-carga para compósitos compatibilizados. A estabilidade térmica não foi afetada pela presença da fibra natural e do compatibilizante.

Os subprodutos do processamento da castanha de caju também vem sendo estudados e utilizados em vários produtos, incluindo resinas adesivas, bioetanol, biodiesel, agentes de revestimento de superfície, corantes, pesticidas, larvicidas, anti-cupins e borracha (Zafeer *et al.*, 2023).

Além disso, o líquido da castanha de caju (LCC) possui atividade larvicida contra o mosquito *Aedes aegypti*, mosquito transmissor de doenças como a Dengue, Zika, Chikungunya e Febre amarela. A dengue é uma infecção transmitida por mosquitos encontrados em regiões tropicais e subtropicais ao redor do mundo (Consoli *et al.*, 1994). Nos últimos anos, os casos de transmissão em áreas urbanas e semi-urbanas tornou-se uma grande preocupação da saúde pública internacional. Em 2023, o Brasil registrou 1.079 mortes por dengue. No Mato Grosso do Sul, foram contabilizadas 24 mortes e 41.046 casos confirmados, segundo o boletim epidemiológico emitido pelo Ministério da Saúde (Boehm, 2023).

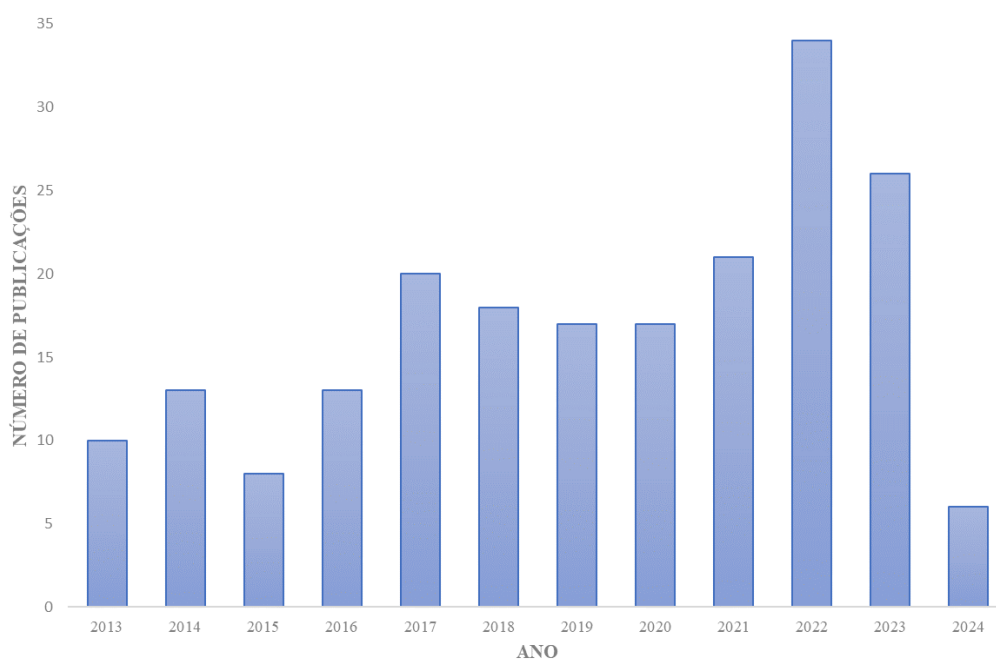
Em 2024, o Brasil já alcança um número recorde com mais de 2 milhões de casos de dengue, ultrapassando os registros anteriores na história do país desde o ano 2000. Este ano, os casos subiram para 2.010,896, com 682 mortes confirmadas. Esse aumento coloca em alerta várias unidades federativas, destacando-se o Distrito Federal com o maior número de óbitos. Este cenário alarmante sublinha a gravidade do surto atual em comparação com anos anteriores, marcando 2024 como um ano crítico na luta contra a dengue no Brasil (Casemiro, 2024).

Numerosos produtos são continuamente pesquisados com o objetivo de oferecer alternativas no controle de mosquito *Aedes aegypti*. Produtos de origem vegetal como LCC vêm sendo testados quanto às suas propriedades inseticidas contra mosquitos ou como repelentes. Diversos derivados de vegetais possuem potencial para o desenvolvimento adicional de produtos naturais úteis, sendo-lhes atribuída uma série de atividades biológicas (Tripathi *et al.*, 2017). Além das atividades biológicas, o LCC é uma substância natural, renovável e de baixo custo (Lomonaco *et al.*, 2017).

A utilização do LCC e da celulose extraída do BCA como reforços de compósitos em matriz de BN representam um exemplo emblemático de como a Química Verde pode contribuir para a produção de novos produtos sustentáveis e de baixo custo (Brandão *et al.*, 2023; Brito *et al.*, 2023). E conseqüentemente, inseticida natural contra larvas de mosquitos.

Nos últimos 10 anos, o crescente número de estudos utilizando as palavras-chave BN, LCC e celulose pode ser comprovado através de publicações, segundo a *Science Direct*, no ano de 2022 obteve mais de 30 publicações. A Figura 1 mostra a evolução do número de publicações ao longo dos anos.

Figura 1 - Número de publicações sobre BN, LCC e CELULOSE desde 2013.



Fonte: Science Direct. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/>, palavras-chave Natural rubber, cellulose e cashew nut liquid. Data da pesquisa: 21 de janeiro de 2024.

A presente pesquisa visa analisar a influência da adição de surfactante de líquido da castanha de caju (sLCC) e da celulose BCA nas propriedades mecânicas e físico-químicas da BN, a serem avaliadas pelas técnicas de caracterização e também a toxicidade do material desenvolvido. A caracterização de polímeros é uma ferramenta fundamental para o desenvolvimento de novos materiais, controle de qualidade e produtos poliméricos. Dentre as técnicas de caracterização, a Análise Térmica é um conjunto de técnicas muito utilizada no estudo de polímeros, destacam-se as técnicas de Termogravimetria (TG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Dinâmico-Mecânica (DMA), que oferecem uma ampla gama de informações referentes ao comportamento térmico de amostras como por exemplo: variações de massa, temperatura de decomposição, estabilidade térmica, diagramas de fase, temperatura de transição vítrea e propriedades mecânicas (Ionashiro, 2004).

A TG e a DSC são duas técnicas importantes utilizadas na caracterização de borrachas e compósitos, sendo a TG utilizada principalmente para avaliar a estabilidade térmica e a

decomposição térmica, enquanto a DSC é utilizada para avaliar a temperatura de transição vítrea em polímeros. Neste contexto, o trabalho fundamenta-se em desenvolver e caracterizar compósito de BN, reforçado com celulose extraída do BCA e sLCC para aplicação de membranas inibidoras das larvas do mosquito *Aedes aegypti*.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver e caracterizar membranas de borracha natural e compósitos reforçados com celulose extraída de bagaço de cana-de-açúcar e surfactante de líquido da castanha de caju para analisar a influência desses materiais nas propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos e sua possível aplicabilidade como membranas inibidoras das larvas do mosquito *Aedes aegypti*.

2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Obter membrana de BN e compósitos pelo método *Casting*;
- ✓ Avaliar a estrutura superficial e os aspectos topográficos da membrana de BN e dos compósitos pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- ✓ Avaliar a estrutura química da membrana de BN e dos compósitos através da técnica de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR);
- ✓ Avaliar a estabilidade térmica e termodecomposição da membrana de BN e dos compósitos pela técnica de Termogravimetria/Termogravimetria Derivada (TG/DTG);
- ✓ Avaliar a temperatura de transição vítrea da membrana de BN e dos compósitos pela técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC);
- ✓ Avaliar as propriedades físicas: temperatura de transição vítrea e a resistividade elástica da membrana de BN e dos compósitos através da técnica de Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) e comparar com DSC.
- ✓ Avaliar a toxicidade da BN e compósitos através de técnicas in vitro pelo teste de toxicidade frente à *Artemia salina*.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.3 Materiais Compósitos

Os compósitos são materiais que envolvem a combinação de dois ou mais componentes (matriz e reforço) que podem ser materiais poliméricos, cerâmicos, metais, vidros e fibras que combinam propriedades diferentes para obter um material com características superiores às de seus componentes individuais (Shackelford, 2011). A Figura 2 ilustra componentes que compõem um compósito.

Figura 2 - Componentes do compósito.



Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

Os compósitos vêm sendo estudados nas últimas décadas, para aplicabilidade em diversas áreas, como industrial, automotiva, aeronáutica, marítima e outras. Devido às suas inúmeras possibilidades e aplicações, tem sido foco de estudos com intuito de desenvolver melhorias nas características desses materiais, visando fazer combinações de alto desempenho e facilidade de fabricação (Tinô, 2016; John *et al.*, 2008).

Os biocompósitos são materiais compostos nos quais ao menos um dos componentes é proveniente de fontes biológicas ou naturais. Esse termo é usado para descrever materiais feitos (total ou parcialmente) a partir de fontes de biomassa renovável. A ênfase em materiais de base biológica é crucial para a preservação do meio ambiente. Neste século, a revolução dos materiais está centrada em materiais verdes, enfatizando conceitos como sustentabilidade, ciclo de vida completo (do berço ao túmulo), ecologia industrial, eco-eficiência e química verde. Esses conceitos estabelecem os princípios orientadores para a aplicação e desenvolvimento de uma nova geração de materiais (John *et al.*, 2008).

Observa-se um avanço significativo na área de biopolímeros e biocompósitos reforçados com fibras naturais, devido suas características vantajosas, como sua capacidade de processamento, biodegradabilidade, baixo custo, baixa densidade e origem renovável. A investigação e desenvolvimento desses materiais têm sido intensificados, buscando aprimorar suas propriedades e aplicações, com o objetivo de alcançar uma sinergia entre desempenho superior e simplicidade no processo de fabricação. Os biocompósitos surgem como alternativas sustentáveis, substituindo materiais derivados do petróleo por recursos renováveis. Essa substituição oferece vantagens ambientais notáveis, como a diminuição das emissões de gases causadores do efeito estufa, promoção de um ciclo de vida sustentável da matéria-prima até a biodegradação, possibilidade de redução dos custos de produção, além de fomentar o crescimento de setores como a agricultura e a indústria química (Faruk *et al.*, 2012).

2.4 Borracha Natural

A seringueira (Figura 3 a), conhecida pelo nome científico de *Hevea brasiliensis* (Willd. ex Adr. Jussieu) Muell. Arg, pertence à família Euphorbiaceae, gênero *Hevea*, a *Hevea brasiliensis* é a espécie cultivada mais importante do ponto de vista comercial (Dall'Antonia *et al.*, 2006). Originária da região amazônica, como a maior fonte de látex e consequentemente de borracha natural (BN), do inglês, *Natural Rubber* (NR). É uma planta lactescente, que tem em média 20 a 30 m de altura e 30 a 60 cm de diâmetro (Lorenzi, 1992).

O látex produzido é extraído pelo processo conhecido como sangria, como mostra a Figura 3 (b). A sangria consiste em um corte feito na árvore utilizando uma faca especial para remover a camada de tecido vegetal sem danificar as árvores. O corte é feito a um ângulo de 25-30 graus com a horizontal, para cortar o maior número de vasos de látex. O processo de sangria é feito antes do nascer do sol, quando a pressão de turgescência (pressão dos vasos de dilatação) na árvore é máxima e a produção de látex também. O látex flui pelo corte ao longo de um tubo específico para a extração e cai numa caneca apropriada. A sangria é feita a intervalos iguais, reabrindo-se o corte de cima para baixo (Dal, 1979).

Figura 3 - Plantação de seringueira *Hevea brasiliensis* no município de Coxim-MS (a) e extração de látex pelo processo de sangria (b).



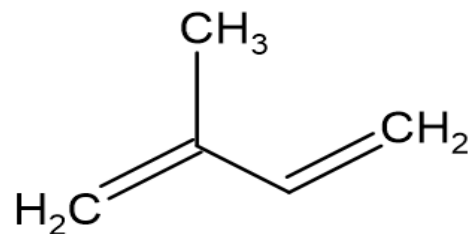
(a)

(b)

Fonte: Arquivo pessoal, 2019.

A BN é um polímero, ou seja, uma macromolécula formada pela repetição de pequenas moléculas que são os monômeros (Figura 4), unidas por ligações químicas.

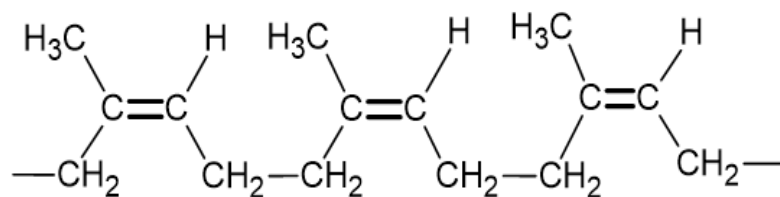
Figura 4 - Estrutura do 2 metil-but-1,3-dieno – (isopreno).



Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

A repetição n vezes do isopreno, forma a estrutura do cis-1,4 – poli-isopreno, que é a borracha natural (Figura 5).

Figura 5 - Estrutura cis-1,4 – poli-isopreno.



Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

A BN desempenha um papel vital no desenvolvimento mundial e possui um lugar significativo no mercado internacional. Atualmente, a maior parte da BN é cultivada no continente asiático, com países como Tailândia, Indonésia, Malásia, Vietnã, China e Índia sendo os principais produtores. Esses países são responsáveis por uma grande parte da produção mundial de borracha natural, com a Tailândia e Indonésia liderando a produção (Mordor Intelligence, 2023). A Tabela 1 mostra os principais produtores de BN e suas respectivas produções no ano de 2022.

Tabela 1 - Panorama internacional de produção de borracha natural em 2022.

| Países | Produção de BN (%) |
|-----------|--------------------|
| Tailândia | 30,2 |
| Indonésia | 19,6 |
| África | 9,5 |
| Vietnã | 8,4 |
| China | 5,3 |
| Índia | 5,3 |
| Malásia | 2,4 |
| Brasil | 1,6 |

Fonte: FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations). Disponível em: <https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL>

No que se refere ao Brasil, historicamente, o país já foi um dos maiores produtores e exportadores mundiais de BN até meados do século XX. No entanto, atualmente, o país ocupa a 11ª posição no ranking mundial, contribuindo com cerca de 1,6% da produção global. A maior parte da BN brasileira é produzida no estado de São Paulo, e corresponde a cerca de 70% da produção nacional (G1, 2022).

A BN apresenta propriedades únicas, como resiliência, plasticidade, elasticidade, resistência ao desgaste (fricção) e ao impacto, propriedades isolantes de eletricidade, impermeabilidade para líquidos e gases (Gonçalves *et al.*, 1990). Devido sua característica e ampla aplicabilidade, é objeto de extensa investigação pela literatura, sendo o primeiro artigo publicado por Charles de la Condamine em 1736. Desde então, a uma crescente investigação científica sobre a BN, como demonstrado pela quantidade de artigos publicados. Segundo a

Science Direct, foram publicados 80.083 artigos nos últimos 10 anos utilizando a palavra-chave “*natural rubber*”.

A evolução na utilização da BN evidencia sua crescente importância econômica, com a seringueira como principal fonte mundial. Atualmente, estima-se que cerca de 50 mil produtos sejam derivados desta matéria-prima. O setor automotivo é o principal consumidor, absorvendo 70% da produção global para a fabricação de pneus, enquanto os 30% restantes são empregados em uma diversidade de produtos, incluindo dispositivos médicos e artefatos leves (Painel, 2023).

Diferente da borracha natural, a borracha sintética é um derivado do petróleo, produzida por processo industrial, e com custo três vezes menor. Em contrapartida, por possuir moléculas maiores e alto peso, a BN tem uma estrutura mais estável, o que indica que ela se desgasta menos com o atrito, ou seja, é mais elástica, conseqüentemente não se rompendo facilmente. Por essas características os pneus de avião, as luvas cirúrgicas e os preservativos são obrigatoriamente fabricados com BN (Cana online, 2018).

Além de sua aplicabilidade na indústria, a BN está inserida na área da biotecnologia, destacando a utilização de membranas de BN ou modificadas quimicamente como biomaterial, substitutos temporários de tecidos, indutores de angiogênese¹ que favorecem a vascularização de enxertos sem a sensibilização do organismo ao látex ou aos aditivos (Sader *et al.*, 2000; Paulo *et al.*, 2005).

Os elastômeros (polímeros que apresentam características viscosas e elásticas) reforçados com fibras naturais recebem muita atenção por parte da indústria de compósitos, devido à sua facilidade de processamento, baixo custo e alta resistência (Thakur, 2013). Os compósitos de borracha são amplamente utilizados em diversas aplicações, tais como embalagens, mangueiras, pneus e correias (Chung *et al.*, 2004).

O grupo de pesquisa do Laboratório de Análise Térmica (LabAT) da UFMS vem estudando a caracterização da BN e sua aplicabilidade como matriz para produção de compósitos, desenvolvendo compósitos de borracha natural e materiais cerâmicos com a finalidade de desenvolver materiais que amplie a aplicabilidade da fotodegradação de compostos orgânicos. Dentre as pesquisas, estão: Lopes (2014), Stropa *et al.*, (2016), De Queiroz *et al.*, (2018), Herrero (2017), Santos (2019), Herrero (2024). E atualmente este trabalho que objetivou-se desenvolver compósito reforçado com celulose extraída de bagaço de

¹ Processo de formação de vasos sanguíneos.

cana-de-açúcar e surfactante de líquido da castanha de caju para possível aplicabilidade como membranas inibidoras das larvas do mosquito *Aedes aegypti*.

Outros trabalhos envolvendo BN, também são destaques na literatura. Em 2023, Nista *et al.*, desenvolveram uma borracha verde eletrocondutora, a partir de látex, grafeno e celulose. Um material inovador por ser produzido em temperatura ambiente sem a necessidade de vulcanização. Esse material combina propriedades mecânicas e elétricas únicas.

Recentemente, em 2024 Luo *et al.*, estudaram uma solução promissora que visa melhorar o desempenho da mistura asfáltica através de modificadores de ligantes asfálticos, incluindo BN como matriz polimérica e betume, um componente vital nas misturas asfálticas como carga de reforço. O material obtido apresenta potencial para reduzir despesas anuais de manutenção, ao mesmo tempo que promove a construção de estradas sustentáveis.

2.5 Bagaço de cana-de-açúcar

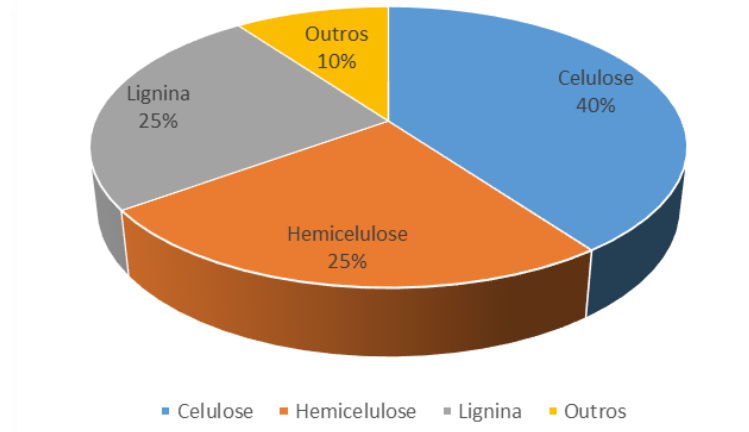
A cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum* L.) é uma planta que pertence à família Poaceae, gênero *Saccharum* e espécie *Saccharum officinarum*. O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar e na safra 2022/23 produziu aproximadamente 607 milhões de toneladas (Única, 2023).

A atividade canavieira está concentrada principalmente nos estados de São Paulo, Goiás e Minas Gerais, sendo o primeiro o maior produtor do Brasil. No âmbito do comércio internacional, o Brasil exportou cerca de 29,4 milhões de toneladas de açúcar na safra 2022/23 (CONAB, 2022).

A cana-de-açúcar desempenha um papel multifacetado e de enorme relevância econômica no Brasil, sobretudo na produção de açúcar e etanol, substituindo em grande escala os combustíveis derivados do petróleo. Além disso, ela é utilizada na fabricação de rapadura, melado e aguardente, e serve como uma opção forrageira na alimentação de animais, sendo estas, realizadas em sua maioria por pequenos agricultores (Pereira, 2020).

A Figura 6 ilustra a composição do bagaço de cana-de-açúcar (BCA). Como pode-se observar 40% da composição é predominantemente referente a celulose, seguida por lignina, hemicelulose que juntas compõem cerca de 90% da massa total do BCA, também é composto de proteínas, lipídeos (gorduras, óleos e ceras) e cinzas que somam 10% (Nahum Junior *et al.*, 2013).

Figura 6 - Composição do bagaço de cana-de-açúcar (BCA).

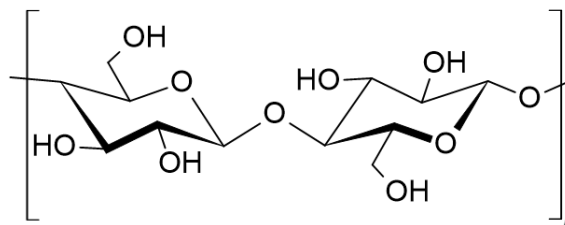


Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

Em 1838, Anselm Payen reconheceu a existência da celulose como material constituinte de células de plantas. Desde a sua descoberta, a celulose tem sido utilizada em diversas aplicações, como fonte de energia, material de construção e material têxtil feito de algodão, madeira e outras fibras vegetais (Selvaraj *et al.*, 2024).

A celulose é um polímero linear formado por unidades de glicose com grau de polimerização entre 7000 e 10000. Possui fórmula empírica $(C_6H_{10}O_5)_n$, normalmente o valor de n varia entre 2.000 a 15.000, e possui uma grande cadeia polimérica, com repetições de unidades de β -glicose (Selvaraj *et al.*, 2024). Na cadeia da celulose (Figura 7), as unidades glicoses são formadas por membros com seis ligações, chamadas de piranoses. Elas estão ligadas por átomos de oxigênio entre o C-1 da piranose e o C-4 do próximo anel (Ernesto, 2009).

Figura 7 - Estrutura da celulose.



Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

A celulose é o maior biopolímero presente na natureza e possui grande importância econômica mundial, sendo as principais fontes de fibras celulósicas vegetais são fibras de algodão, linho, juta e cânhamo. Como principal derivado celulósico artificial, o Rayon é gerado pela regeneração de componentes de celulose em desintegração (Selvaraj *et al.*, 2024).

A empregabilidade dessas fibras naturais é beneficiada por diversos fatores importantes, como por exemplo, recurso renovável, baixo custo para produção e baixa densidade (Zardo *et al.*, 2004).

Brandão *et al.*, (2023) analisou as propriedades de compósito de BN reforçado com fibra de bagaço de cana-de-açúcar (BN/CEL BCA) para aplicabilidade na fabricação de sandálias, conforme os padrões de qualidade e resistência mecânica exigidos pelo Instituto de Testes e Pesquisas para a Fabricação de Calçados. Os resultados indicaram que a adição da fibra à matriz polimérica manteve a flexibilidade inerente da BN e também incrementou significativamente sua resistência à deformação e ruptura.

2.6 Líquido da castanha de caju

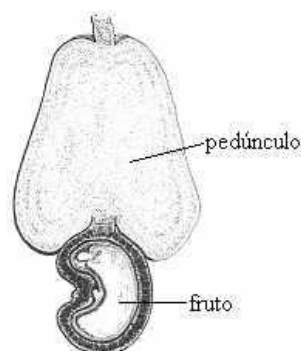
O cajueiro (*Anacardium occidentale* L.) é uma planta que pertence à família Anacardiaceae, gênero *Anacardium* e espécie *A. occidentale*. Nativa do Brasil, mas também é amplamente cultivada na Índia e na África Oriental (Archana, 2024).

O caju é formado pela castanha ou fruto e pelo pedúnculo floral, denominado de falso fruto, como ilustrado na Figura 8. O pedúnculo apresenta alto teor em vitamina C e uma elevada atividade antioxidante (Vieira, 2011). A partir do processamento do pedúnculo pode obter-se de uma grande quantidade de produtos, como sucos, doces e desidratados, como também a obtenção de pratos frios e quentes, farinhas, rações e outros (Guanziroli, 2009).

Figura 8 - Fruto do caju e seus constituintes.



(a)



(b)

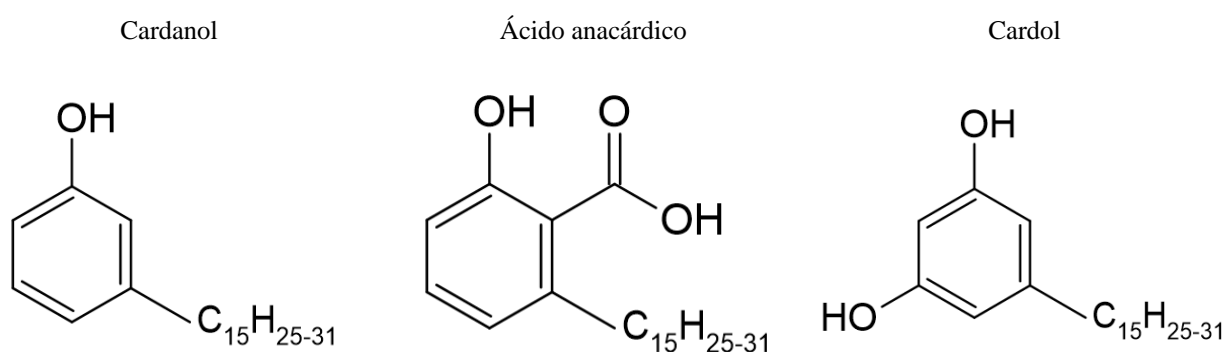
Fonte: Arquivo pessoal, 2023 (a); Sobiologia. Disponível em: <http://www.sobiologia.com.br/>. Acesso em: 20 novembro 2023 (b).

Da casca da castanha, obtém-se o uma resina viscosa marrom-escura denominada líquido da castanha de caju (LCC) imprópria para o consumo humano, mas que representa um valioso subproduto agrícola e constitui, aproximadamente, 30-35% do peso total da casca. Esse

líquido é encontrado no mesocarpo esponjoso da castanha. Possui uma ampla gama de aplicações industriais, incluindo sua utilização na fabricação de tintas, combustíveis, resinas e inseticidas. (Nyirenda *et al.*, 2021).

O LCC é constituído principalmente de compostos fenólicos, incluindo ácido anacárdico, cardanol, cardol e 2-metil cardol (Sharma *et al.*, 2020), cujas estruturas são mostradas na Figura 9.

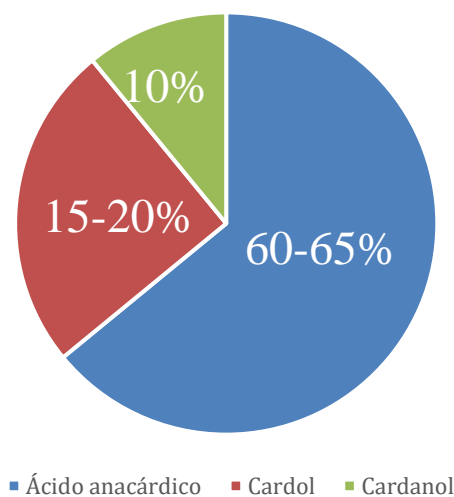
Figura 9 - Estrutura química dos principais constituintes fenólicos do líquido da castanha de caju.



Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

Segundo Osmari *et al.*, (2015) os três constituem cerca de 70 a 90% do líquido que é extraído da casca da castanha, conforme ilustra a Figura 10.

Figura 10 - Constituintes em porcentagem do líquido da castanha de caju.



Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

Dependendo do método de extração do LCC, principalmente o industrial que envolve o uso de altas temperaturas, pode levar à ausência dos ácidos anacárdicos no óleo devido à descarboxilação dos ácidos, resultando na formação de cardanol, obtendo assim o LCC técnico.

Para evitar esse processo de descarboxilação, é necessário realizar a extração a baixa temperatura, o que pode ser eficientemente alcançado através do uso do aparelho *Soxhlet* (Nyirenda *et al.*, 2021).

Segundo Meier (2009), o uso de matérias-primas renováveis em matriz de BN, pode atender alguns princípios da química verde, como biodegradação ou uma toxicidade mais baixa que os produtos petroquímicos. Os óleos vegetais vêm sendo utilizados como plastificantes em borracha. Para estes fins, esses óleos vegetais devem idealmente ser atóxicos, ter boa miscibilidade com o polímero, ser tão eficientes quanto plastificantes usuais, apresentar alta resistência à lixiviação do polímero com um custo relativamente baixo. Os óleos vegetais mais comuns são principalmente à base de triglicerídeos, prensados ou extraídos de suas sementes ou frutos. Muitas pesquisas estão sendo realizadas com diferentes tipos de óleos de origem vegetal, como: soja, palma, sementes de linhaça, sementes de colza, além de vários outros óleos derivados de amêndoas, como líquido da castanha de caju e seus derivados. A seleção de uma nova fonte de óleo para a indústria da borracha é baseada em muitos fatores, incluindo o preço, capacidade de produção, compatibilidade com borracha e reatividade química.

Brito *et al.*, (2023), investigou o emprego de líquido da castanha de caju em compósitos de BN e sua contribuição para a melhoria das propriedades em compósitos. A pesquisa destacou o uso do líquido da castanha de caju descarboxilado (LCCD) como alternativa ambiental e economicamente viável. O LCCD ou LCC técnico, foi estudado por suas capacidades de plastificação, além de sua função como co-ativador no processo de cura dos compostos de borracha natural, favorecendo a dispersão de cargas e otimizando a processabilidade do material.

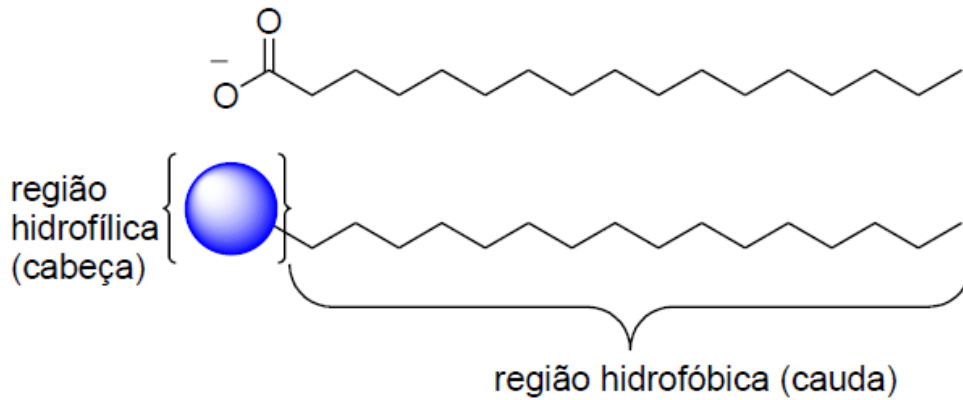
2.6.1 *Surfactantes*

Os surfactantes, também conhecidos como tensoativos, são compostos que possuem grande importância em diversas aplicações industriais e cotidianas. Eles são amplamente utilizados em produtos como sabões, detergentes, emulsificantes e lubrificantes devido à sua capacidade de reduzir a tensão superficial entre duas fases, como líquido-líquido ou líquido-gás. Rosen *et al.*, (2012) destacam que essa propriedade torna os surfactantes essenciais em processos de formação de emulsões e solubilização de compostos em meios aquosos ou orgânicos.

A molécula de um surfactante é formada por uma região hidrofílica e outra região hidrofóbica. A porção que interage com a água é a hidrofílica, que pode ser de natureza iônica

ou não, enquanto a hidrofóbica não interage com a água, e consiste em uma cadeia carbônica longa (Beatriz, 2015). Observa-se na Figura 11 a representação esquemática de um fosfolípídeo.

Figura 11 - Representação esquemática de um fosfolípídeo: distinção entre região hidrofílica (cabeça) e região hidrofóbica (cauda).

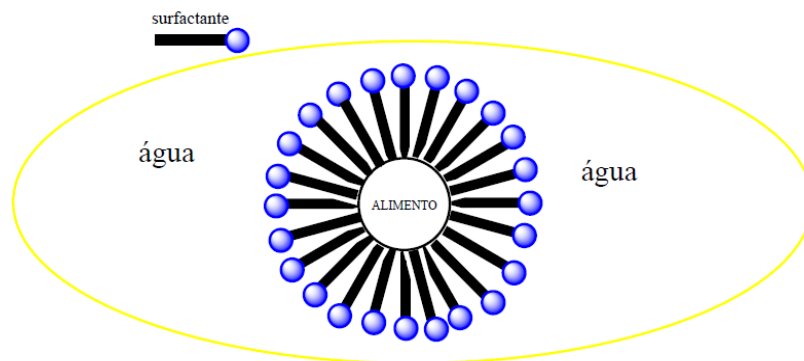


Fonte: Adaptado de Beatriz, (2015).

2.6.1.1 Ação do surfactante sobre as larvas de mosquito *Aedes aegypti*

Beatriz (2015), desenvolveu surfactantes iônicos a partir do líquido da castanha de caju (LCC) e do óleo de mamona como larvicida e acredita-se que a ação dos sabões de ácidos graxos em larvas de insetos pode perturbar a integridade da membrana celular dessas larvas. É mais provável que o mecanismo de ação seja a sufocação, dada a alta capacidade molhante dos surfactantes, que lhe permite manter em suspensão um grande número de compostos. A Figura 12 mostra a interação do surfactante em meio à água e com a presença de substâncias que poderiam servir de alimento para as larvas.

Figura 12 - Formação de micela por surfactantes em meio aquoso.



Fonte: Beatriz, 2015.

Ao consumir o alimento, a larva ingere também uma composição de surfactantes aniônicos provenientes do LCC. Paralelamente, a propriedade umectante dos sabões afeta tanto o alimento quanto a própria larva. Essa ação compromete a integridade da membrana protetora da larva, permitindo que o LCC iônico penetre no organismo dela. Esse processo resulta na morte da larva, que ocorre por asfixia ou intoxicação (Beatriz, 2015).

2.7 Análise Térmica

Quando se obtém um novo material, especialmente no caso de compósitos, é crucial realizar uma caracterização detalhada utilizando técnicas de análise avançadas. Essa caracterização é fundamental para entender a relação entre a estrutura química e as propriedades físico-químicas do material, além de estabelecer condições ótimas para suas aplicações práticas. Dentre as técnicas de caracterização, destaca-se a Análise Térmica, que nos traz informações relevantes como estabilidade térmica, grau de hidratação, termod decomposição, cristalização, fusão e outras.

Segundo Ionashiro (2014), em 2006 a Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC, em inglês) aceitou a definição de Análise Térmica (TA) como “o estudo da relação entre uma propriedade da amostra e sua temperatura, enquanto a amostra é aquecida ou resfriada de maneira controlada”.

A Análise Térmica compreende uma variedade de técnicas, tais como Termogravimetria (TG), Análise Térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise de Gás Liberado (EGA), Análise Termomecânica (TMA) e Análise Dinâmico-Mecânica (DMA). Essas técnicas oferecem uma ampla gama de informações referentes ao comportamento térmico de amostras como por exemplo: variações de massa, gases liberados da amostra, estabilidade térmica, pureza, pontos de fusão e ebulição, entalpia de transição, calor específico, diagramas de fase, cinética de reação e transições vítreas (Ionashiro, 2004).

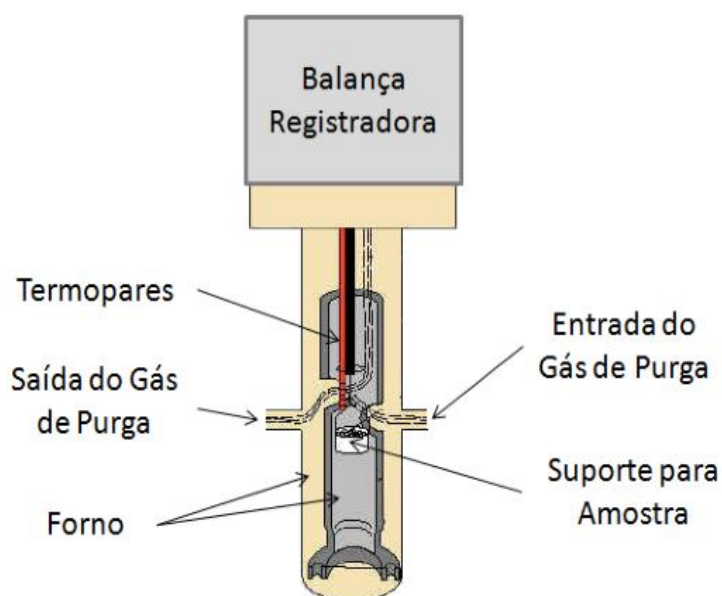
2.7.1 Termogravimetria (TG)

A Termogravimetria (TG), do inglês, *Thermogravimetry*, é uma técnica que envolve a medição da variação na massa de uma amostra (perda ou ganho) é determinada em relação à temperatura ou ao tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura, que pode ser aquecimento com uma taxa de aumento linear (análise dinâmica) ou pode ser mantida a uma temperatura constante (análise isotérmica). Essas técnicas são detalhadas em trabalhos como os de Canevarolo Jr *et al.*, (2004) e Bottom (2008).

O Analisador de Termogravimetria é composto por uma termobalança e seus elementos essenciais incluem uma microbalança registradora conectada a um suporte de amostra localizado dentro de um forno que é equipado com um sensor de temperatura. Além disso, o equipamento conta com um programador responsável pelo controle da temperatura do forno, um sistema registrador e um dispositivo para o controle da atmosfera dentro do forno. A configuração dos componentes da termobalança podem variar de um instrumento para outro (Saadatkhah, *et al.*, 2020).

Na Figura 13 pode-se observar a parte interna de um forno termogravimétrico, na qual o suporte de amostra (cadinho) fica suspenso em uma haste próximo ao termopar (sensor de temperatura) de acordo com o analisador térmico TGA modelo Q50 da TA *instruments*.

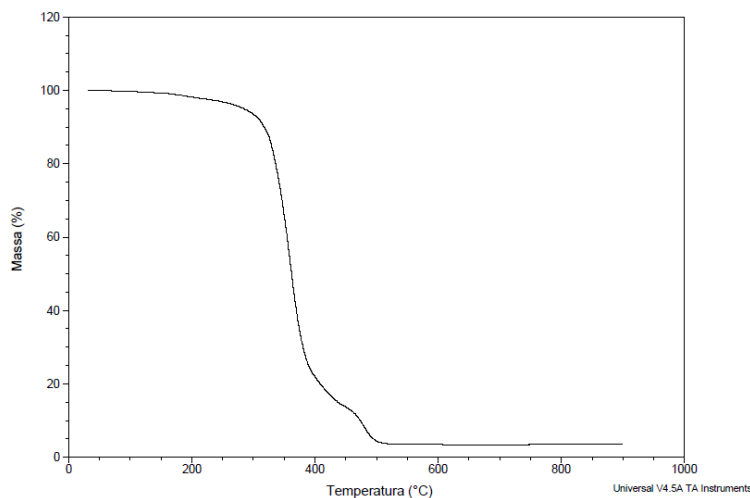
Figura 13 - Representação esquemática dos principais componentes da termobalança.



Fonte: Stropa, (2013).

A curva termogravimétrica (TG), é obtida na forma de gráfico que exibe variação da massa (perda ou ganho) em porcentagem (%) no eixo vertical versus a temperatura ou tempo no eixo horizontal. A perda de massa é representada por uma sequência de patamares e inflexões que possibilitam obter informações quantitativas. Na Figura 14 ilustra-se uma curva Termogravimétrica (TG) de uma amostra de borracha natural realizada em razão de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e atmosfera de ar sintético, de temperatura ambiente até $900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Figura 14 - Curva TG da borracha natural (BN).



Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

A curva TG fornece informações com respeito a estabilidade térmica, a composição da amostra inicial ou de compostos intermediários que podem ser formados durante a decomposição térmica, resíduos, perda de massa em porcentagem. A partir da curva TG é possível obter a curva de Termogravimetria Derivada (DTG) (Ionashiro, 2014).

2.7.2 Termogravimetria Derivada (DTG)

A partir da curva TG é possível obter a curva de Termogravimetria Derivada (DTG), onde é possível observar os eventos com mais exatidão, ela é gerada através de software. Segundo Ionashiro (2014) na Termogravimetria Derivada (DTG), a derivada primeira da variação de massa em relação ao tempo ($\frac{dm}{dt}$) é registrada em função da temperatura ou tempo conforme Equação 1.

$$\left(\frac{dm}{dt}\right) = f(T \text{ ou } t) \quad \text{Eq. (1)}$$

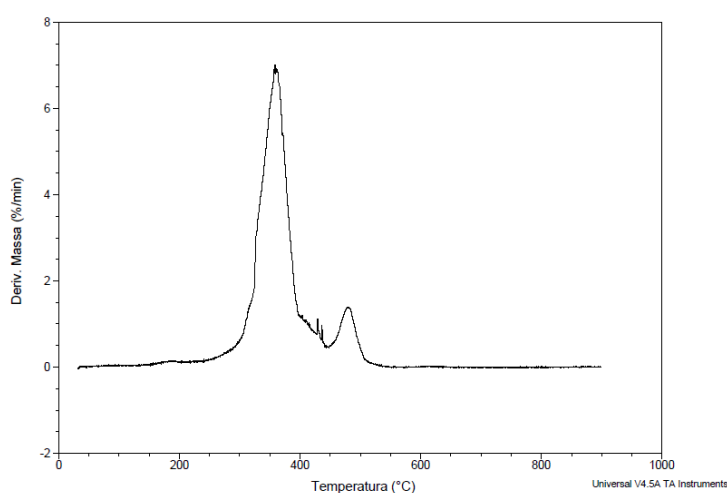
Portanto, desse método que é um recurso matemático, através da derivada primeira da curva TG, transforma uma inflexão num pico. Pode-se obter através da curva DTG a temperatura de pico que indica a inflexão máxima da curva. Esse recurso também proporciona o número de etapas de reação em caso de processos consecutivos, além de outras vantagens como por exemplo: (Ionashiro 2004).

- Indicam com exatidão as temperaturas correspondentes ao início e ao instante em que a velocidade da reação é máxima;

- Os picos agudos permitem observar uma sucessão de reações que às vezes não podem ser claramente especificadas nas curvas TG;
- As áreas dos picos correspondem com exatidão a perda ou ganho de massa e podem ser utilizadas em determinações quantitativas.

A Figura 15 ilustra uma curva termogravimétrica derivada (DTG) de uma amostra de borracha natural realizada em razão de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e atmosfera de ar sintético, de temperatura ambiente até $900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Figura 15 - Curva DTG da membrana de borracha natural (BN).



Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

2.7.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), do inglês, *Differential Scanning Calorimetry* é uma técnica analítica amplamente utilizada para estudar as propriedades térmicas de materiais. Neste método, a energia necessária para aumentar a temperatura de uma amostra é medida em comparação com um material de referência, sob um programa de temperatura controlado (Wunderlich *et al.*, 2003). Esta técnica é particularmente útil para analisar transições de fase, como fusão e cristalização, bem como reações químicas que ocorrem durante o aquecimento ou resfriamento de uma substância.

Existem duas modalidades principais de DSC:

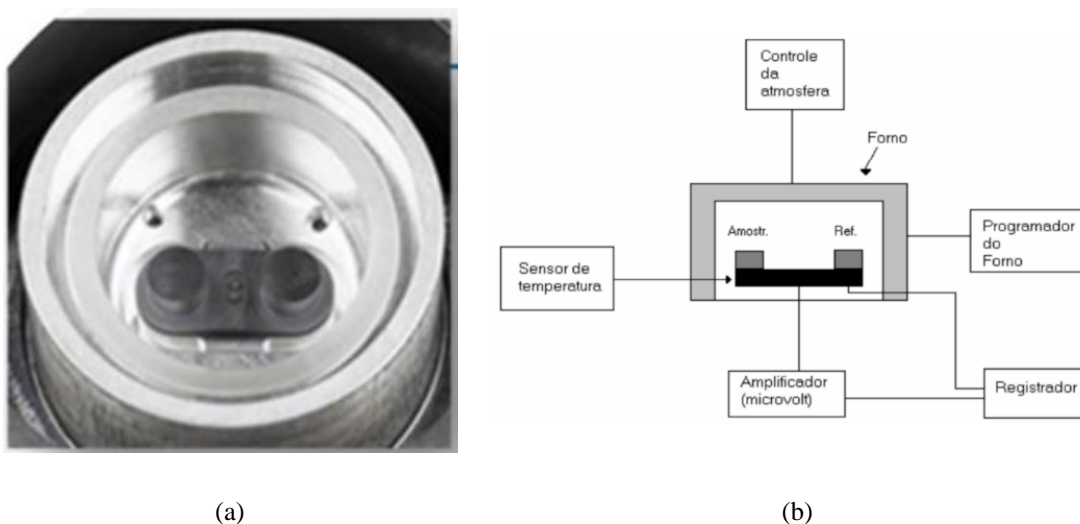
1. **Calorimetria Exploratória Diferencial com Compensação de Potência:**
Nesta abordagem, a diferença de potência elétrica necessária para manter a amostra e o material de referência na mesma temperatura é medida em função

da temperatura. Esta técnica é altamente sensível e permite a detecção de pequenas transições térmicas nas amostras (Höhne *et al.*, 2003).

2. **Calorimetria Exploratória Diferencial com Fluxo de Calor:** Neste método, a diferença na taxa de fluxo de calor entre a amostra e o material de referência é medida em função da temperatura. Esta modalidade é frequentemente utilizada para estudar a cinética de reações e processos de cristalização em polímeros e outros materiais (Menczel *et al.*, 2009).

Na Figura 16 são apresentados o interior de uma célula de DSC com fluxo de calor e a representação esquemática do interior da célula.

Figura 16 - Interior de uma célula de DSC (a) e a representação esquemática do interior da célula (b).



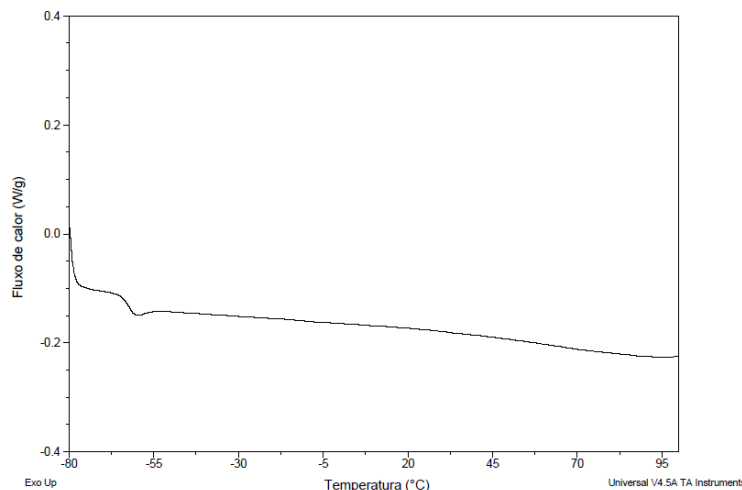
Fonte: Adaptado do Manual: DSC, (2007) e Ionashiro, (2004).

Por meio dessa técnica, é possível monitorar os efeitos térmicos relacionados a mudanças físicas ou químicas da amostra, como transições de fase (como fusão, ebulição, sublimação, congelamento e inversões de estruturas cristalinas) ou reações como desidratação, dissociação, decomposição e processos de óxido-redução. Esses fenômenos podem resultar em variações de energia térmica. Em geral, as transições de fase, desidratações, reduções e certas reações de decomposição geram efeitos endotérmicos, enquanto a cristalização, oxidação e algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos (Ionashiro, 2004).

O DSC também possibilita o estudo de transições que envolvem variações na entropia, conhecidas como transições de segunda ordem. Um exemplo comum é a temperatura de transição vítrea que pode ser observada em polímeros (Ionashiro, 2004). Nessa temperatura o

material se comporta de uma forma dura (rígida) para forma maleável (elástica). A Figura 17 ilustra a curva de DSC por fluxo de calor em função da temperatura da borracha natural.

Figura 17 - Curvas de DSC da borracha natural (BN).



Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

A Figura acima mostra curva de DSC para membrana de BN, realizada sob razão de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera de ar sintético e numa faixa de temperatura de -80 até $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. A curva analisada revela informação como a temperatura de transição vítrea, especificamente, a BN exibe a transição vítrea em temperaturas negativas (Asakawa *et al.*, 2011). Este fenômeno é um indicativo crítico das propriedades térmicas e mecânicas do material.

As informações obtidas nas técnicas termoanalíticas, como as curvas TG/DTG e DSC, complementam-se e devem ser avaliadas conjuntamente, para melhor compreensão do comportamento térmico dos materiais. Nas curvas TG/DTG obtêm-se informações de estabilidade térmica e os eventos de variações de massa, enquanto as curvas de DSC obtêm-se eventos associadas a transições térmicas, independente se há ou não perda de massa (Bechgaard *et al.*, 2018).

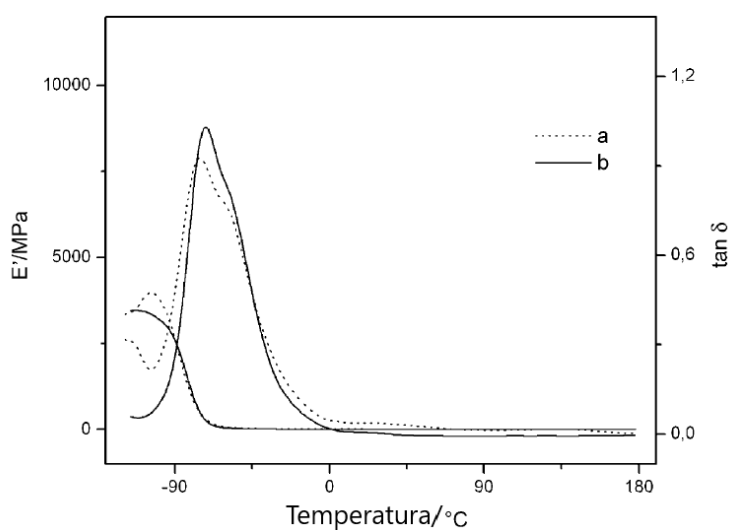
2.7.4 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

A Análise Dinâmico-Mecânica (DMA), do inglês, *Dynamic Mechanical Analysis*, é um método preciso para avaliar as propriedades mecânicas de materiais, especialmente polímeros. Esta técnica distingue-se por permitir o estudo aprofundado dos componentes elásticos e viscosos dos materiais, proporcionando uma visão detalhada do comportamento

viscoelástico linear, o que a torna particularmente sensível à estrutura do material e suas interações sob cargas dinâmicas (Hatakeyama *et al.*, 1999).

A DMA é, portanto, essencial para entender as propriedades mecânicas que influenciam diretamente a resistência ao impacto e a durabilidade do material sob condições operacionais variáveis e ao longo do tempo. A Figura 18 ilustra a curva de DMA correspondente a duas amostras distintas de clones de seringueira, GT1 (Figura 18a) e RRIM 600 (Figura 18b), respectivamente.

Figura 18 - Curvas de DMA da borracha natural (BN).



Fonte: Oliveira *et al.*, (2006).

A interpretação de um gráfico de DMA requer uma análise cuidadosa das curvas de Módulo de Armazenamento (E'), Módulo de Perda (E'') e do Pico de $\tan \delta$ em função da temperatura. A partir da curva DMA pode-se extrair informações sobre o material analisado, como a temperatura de transição vítrea (T_g), que é identificada como o pico máximo do ângulo de fase ($\tan \delta$), que é obtido pela razão entre o E' e o E'' . Os dados de E' refletem a elasticidade do material. Já E'' está relacionado à viscosidade do material (Hatakeyama *et al.*, 1999).

2.8 Compósitos caracterizados por análise térmica

De acordo com Ionashiro (2014), as técnicas de Análise Térmica são interdisciplinares e aplicáveis em uma variedade de campos científicos e tecnológicos, incluindo Química, Metalurgia, Cerâmica, Geologia, Mineralogia, Oceanografia, Botânica, Agronomia, Ecologia, Tecnologia Química, Tecnologia de Alimentos, Ciência Forense e Criminalística.

É crescente na literatura o número de artigos envolvendo Análise Térmica. No que diz respeito a compósitos caracterizados por Análise Térmica há também um grande número de trabalhos na literatura, segundo a *Science Direct* nos últimos 10 anos foram publicados mais de 380 mil trabalhos, utilizando as palavras-chave “*thermal analysis and composite*”. A Tabela 2 apresenta artigos envolvendo Análise Térmica, compósito, BN, celulose e LCC.

Tabela 2 - Trabalhos da literatura envolvendo BN, compósitos e Análise Térmica.

| Autores e ano | Material analisado | Técnica | Informações relevantes |
|----------------------------------|---------------------------|------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| Oliveira <i>et al.</i> , (2006) | BN | TG/DTG, DSC, DMA | Caracterização térmica da BN |
| Dobrovská <i>et al.</i> , (2024) | Compósito BN/CELULOSE | TG/DTA | Estudo da cinética envolvida na decomposição térmica do compósito BN-CEL |
| Mohapatra <i>et al.</i> , (2014) | Compósito BN/CARDANOL | DSC, DMA | Caracterização térmica e mecânica do cardanol como plastificante em BN |

Fonte: Dados baseados em Oliveira *et al.*, (2006), Dobrovská *et al.*, (2024), Mohapatra *et al.*, (2014).

Oliveira *et al.*, (2006) utilizou Análise Térmica para caracterizar diferentes clones de látex de seringueira. Os resultados obtidos mostraram que o comportamento térmico (TG/DTG e DSC) das BN dos diferentes clones estudados apresentaram características semelhantes.

Dobrovská *et al.*, (2024) utilizou o estudo cinético detalhado da pirólise em compósitos BN/CEL com diferentes quantidades de reforço (celulose) e observou-se que a quantidade de CEL não afetou as temperaturas de pico do DTG; no entanto, a quantidade de CEL afetou a perda de massa nas temperaturas máximas. Os resultados obtidos mostraram que a quantidade de reforço afetou o comportamento cinético dos compósitos estudados.

Mohapatra *et al.*, (2014) estudou as propriedades físico-mecânicas dos compósitos e obteve resultados iguais ou até melhores que as dos de BN. As características reológicas apresentaram melhor comportamento de fluxo em comparação com a BN não modificada. A DSC e a DMA demonstraram uma redução da temperatura de transição vítrea do compósito em

comparação com a BN bruta. Isto confirma o efeito de plastificação do cardanol quando enxertado na BN.

Diferente dos trabalhos acima mencionados, a presente pesquisa objetiva desenvolver e caracterizar compósitos de BN, reforçados com celulose extraída de bagaço de cana-de-açúcar e surfactante de líquido da castanha de caju para analisar a influência desses materiais nas propriedades mecânicas (DMA) e térmicas (TG/DTG e DSC) dos compósitos e sua possível aplicabilidade como membranas inibidoras das larvas do mosquito *Aedes aegypti*.

2.9 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier, do inglês, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* é uma técnica variada da técnica de Espectroscopia Infravermelha (IR). Nessa técnica, são utilizados dois feixes de radiação eletromagnética para gerar um interferograma. A variação do caminho óptico entre esses dois feixes resulta na geração de um sinal. Através de cálculos matemáticos, utilizando a Transformada de Fourier, a distância do comprimento óptico pode ser convertida para o valor da frequência de radiação e vice-versa (Pavia *et al.*, 2013).

A Figura 19 ilustra um diagrama de um espectrômetro FTIR típico, em que a radiação com todas as frequências da fonte do infravermelho é refletida no interferômetro, a qual é modulada pelo espelho móvel da esquerda. A radiação modulada é então refletida pelos dois espelhos da direita através da amostra que está no compartimento na parte inferior. Após passar pela amostra, a radiação atinge o transdutor e um sistema de aquisição de dados acoplado ao transdutor registra o sinal, armazenando-o na memória de um computador como um interferograma (Holler *et al.*, 2009).

A Transformada de Fourier é fundamental na análise de espectroscopia de infravermelho, especialmente na técnica de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Esta técnica se destaca pela sua capacidade de proporcionar maior sensibilidade e velocidade na análise espectral.

A equação 2 representa a Transformada de Fourier na FTIR:

$$I(\nu) = \frac{1}{2} \cos \cos \left(2\pi \int_0^\nu B(\nu') d\nu' \right) \quad \text{Eq. (2)}$$

onde:

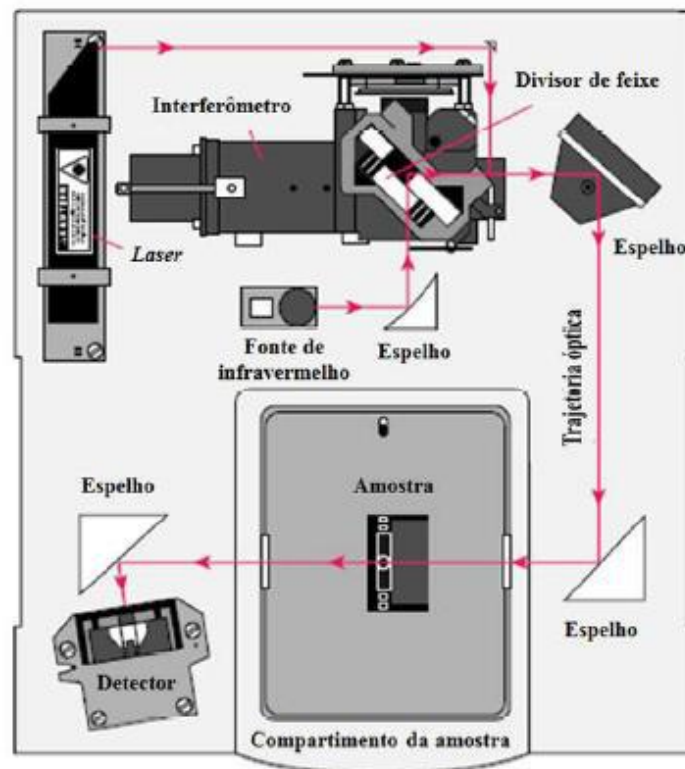
- $I(\nu)$ representa a intensidade do feixe em função do número de onda.

- $B(\nu)$ denota a densidade espectral de potência.

Esta equação é crucial para compreender como as informações espectrais são transformadas e analisadas na FTIR, otimizando significativamente as capacidades de análise do infravermelho.

O uso da Transformada de Fourier otimiza as funcionalidades do IR proporcionando maior sensibilidade e velocidade de análise na FTIR.

Figura 19 - Ilustração esquemática do FTIR.



Fonte: Holler *et al.*, 2009.

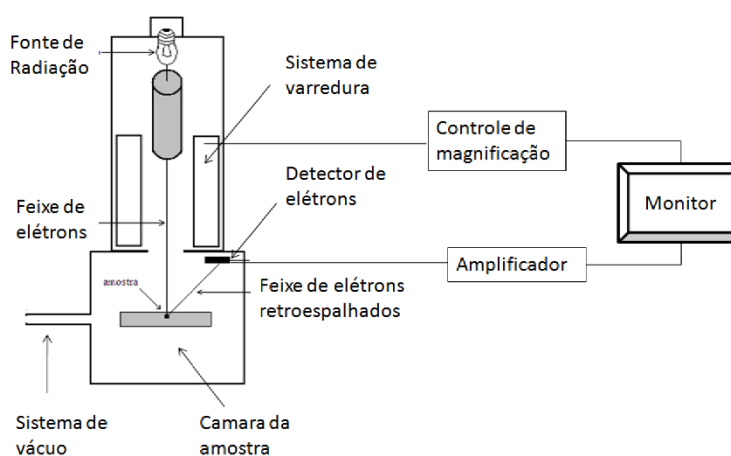
2.10 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), do inglês, *Scanning Electron Microscope (SEM)*, é um equipamento de excepcional versatilidade, sendo utilizado na análise microestrutural de uma variedade de materiais sólidos. O MEV opera mediante a interação de um feixe de elétrons focalizado e de alta definição com a amostra, o que gera um sinal de intensidade variável que é traduzido em imagens detalhadas da superfície do material analisado. A fonte de elétrons geralmente empregada é um filamento de tungstênio que varre a amostra sistematicamente. Os elétrons retroespalhados são captados por um detector e, após

amplificação, compõem a imagem final que pode ser observada. Para otimizar a condutividade e obter imagens mais nítidas, é prática comum revestir as amostras com uma fina camada de ouro.

Conforme ilustrado na Figura 20, o MEV é composto por uma coluna ótico-eletrônica, que abrange o canhão de elétrons e o sistema de magnificação, a unidade de varredura, a câmara de amostras, o sistema de detecção de elétrons e o sistema de visualização de imagens (Dedavid *et al.*, 2007).

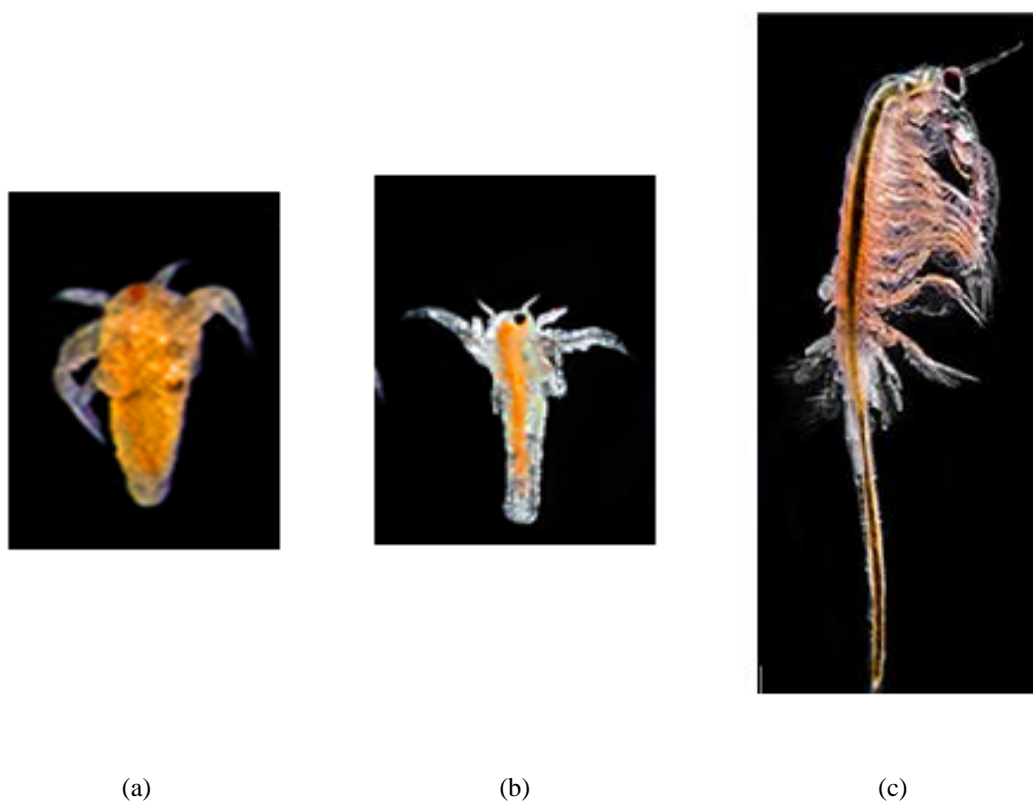
Figura 20 - Representação esquemática do MEV.



Fonte: Dedavid *et al.*, (2007).

2.11 Teste de toxicidade aguda com *Artemia salina*

A *Artemia salina* é um microcrustáceo com ampla distribuição em ambientes salinos (Nunes *et al.*, 2006). Desde a introdução do náuplios (estágio larval da *Artemia salina*) como modelo simples para estudos toxicológicos, este organismo vem sendo amplamente utilizado na maioria das áreas de pesquisa. As *Artemias* possuem um ciclo de vida bastante curto (o desenvolvimento de náuplios em subadultos ocorre dentro de 1-3 semanas) com uma grande taxa de fecundidade que os torna modelos adequados para experimentos de laboratório (Albarano *et al.*, 2022). A Figura 21 (a) mostra os náuplios de 24 a 36h, (b) de 72h e (c) adulto de 4 a 5 semanas, respectivamente.

Figura 21 - Ciclo da *Artemia salina*.

Fonte: Adaptado de Martín, (2015).

A análise de toxicidade empregando *Artemia salina* é valorizada por sua eficiência, custo-benefício, e a não exigência de instalações específicas, servindo como método preliminar de triagem para toxicidade in vivo (Kalčíková *et al.*, 2012; Ríos *et al.*, 2017).

Trabalhos como o de Sousa *et al.*, (2021) estudou a aplicabilidade da *Artemia salina* na análise citotóxica de membranas de quitosana incorporadas com líquido de castanha de caju, comparando com o teste de *Allium Cepa*, porém, não obteve resultados concretos por erros experimentais.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Reagentes, soluções e materiais utilizados

Os reagentes de grau analítico foram utilizados sem qualquer processo de purificação prévia. Os reagentes: ácido nítrico 65% (HNO₃), hidróxido de amônio 28% (NH₄OH) e hidróxido de sódio PA (NaOH) foram obtidos da Vetec, ácido clorídrico 37% PA (HCl) da Dinâmica, álcool etílico 99.5° GL (C₂H₅OH) da Sciavicco, celulose comercial da Sigma-Aldrich utilizada como padrão comparativo para celulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar, sal marinho sintético (comercial) composição: cloreto, magnésio, sódio, potássio, cálcio, bicarbonato e manganês e cisto de *Artemia* para eclosão.

Água Ultrapura - (condutividade < 0,05 µS/cm) utilizada para o preparo das soluções foi obtida a partir de um sistema de Osmose Reversa OS 50LX TQ da *Gehaka*®.

As matérias primas empregadas na obtenção dos compósitos foram: bagaço de cana-de-açúcar, adquirido do comércio de Campo Grande - MS (Garaparia do Lago do Amor), castanha de caju oriundas do município de Mirante da Serra – RO e látex comercial pré-vulcanizado da Bassan.

4.2 Instrumentação

Estufa SL-100 (*Solab*®, Piracicaba, SP, Brasil) utilizada para secagem do bagaço de cana-de-açúcar (BCA).

Micro moinho TE-648 tipo Willye, (*Tecnal*®, Piracicaba, SP, Brasil) de potência 500 Watts, utilizado para moagem do bagaço de cana-de-açúcar.

Manta aquecedora com agitação 22M da *Fisatom*, utilizado para branqueamento da celulose e extração de LCC.

Agitador magnético TE – 0851 da *Tecnal*, utilizado no preparo de membrana de borracha natural e compósitos.

Balança analítica M214Ai (*Bel Engineering*®, Piracicaba, SP, Brasil) utilizada para pesagens em geral.

Evaporador rotativo TE – 210 da *Tecnal*, utilizado para remoção do solvente na extração de líquido da castanha de caju.

Para medidas experimentais, foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), modelo JSM-6380LV da *Jeol* no Laboratório Multiusuário de Análises de Materiais (MULTILAM) da UFMS-Campo Grande (MS).

Espectrômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), modelo *Nicolet IS5* da *Thermo Scientific* no Laboratório de Química da UEMS-Naviraí (MS).

Analisador Térmico (TGA), modelo Q50 da *TA Instruments* no Laboratório de Análise Térmica (LabAT) da UFMS-Campo Grande (MS).

Calorímetro Exploratório Diferencial (DSC), modelo Q20 da *TA Instruments* no Laboratório de Análise Térmica (LabAT) da UFMS-Campo Grande (MS).

Analisador Dinâmico Mecânico (DMA), modelo Q800 da *TA Instruments* no Laboratório de Análise Térmica, Eletroanalítica e Química de Soluções (LATEQS) da USP-São Carlos (SP).

4.3 Procedimento experimental

4.3.1 Purificação do Bagaço de cana-de-açúcar e extração de celulose

A purificação do bagaço de cana-de-açúcar (BCA) foi realizada seguindo o procedimento descrito por Meireles, (2007) com algumas adaptações. Primeiramente o BCA foi submetido à secagem em estufa a 105 °C durante 3h devido à umidade do suco. Após a secagem, o BCA foi processado em micro moinho de facas com rotação fixa em 1730 RPM e depois peneirados em peneiras contendo granulometrias de 150 e 250 mesh. Na Figura 22 (a) é possível observar o bagaço de cana após secagem e na Figura 22 (b) após moagem.

Figura 22 - Bagaço de cana-de-açúcar após a secagem em estufa (a) e bagaço de cana-de-açúcar moído (b).



(a)

(b)

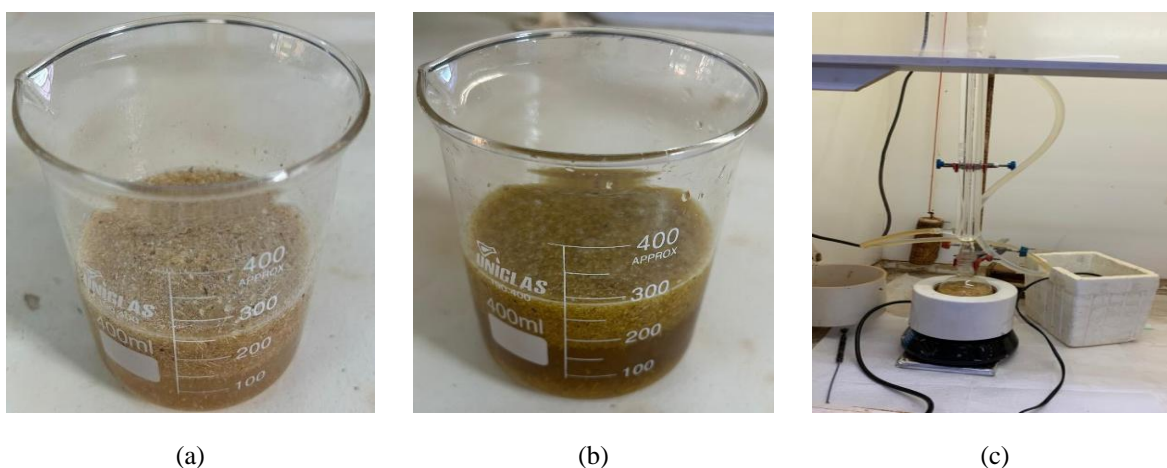
Fonte: Arquivo pessoal, 2022.

Em seguida, pesou-se em balança analítica, cerca de 12,00 g da amostra (BCA) seca e moída em béquer de 400 mL. Após a pesagem, adicionou-se 230 mL de água destilada (Figura 23 a). Essa mistura ficou em repouso ao abrigo da luz e temperatura ambiente por 24h para remoção de compostos inorgânicos solúveis em água, fração de sacarose residual e

polissacarídeos de baixa massa molecular. Na sequência, filtrou-se a vácuo a mistura e adicionou-se ao BCA 230 mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,25 mol L⁻¹ (Figura 23 b).

Posteriormente, deixou-se a mistura reagir ao abrigo da luz e temperatura ambiente por 18h para o rompimento das ligações da matriz lignocelulósica, removendo grande parte da lignina. Após esse período, filtrou-se a mistura e lavou-se o BCA com água destilada até que água de lavagem atingisse pH neutro. Após 24h o BCA foi submetido a refluxo com uma mistura de 20% v/v de ácido nítrico (HNO₃) em álcool etílico (C₂H₅OH) durante 3h, como ilustra a Figura 23 (c).

Figura 23 - Etapas do processo de purificação do bagaço de cana-de-açúcar: BCA em repouso com água destilada (a), BCA em repouso com solução de NaOH (b) BCA submetido a refluxo (c).



Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

Após o refluxo, a mistura foi filtrada e lavada com água destilada, até que a solução de lavagem estivesse translúcida. Essa etapa é importante, pois nela ocorre o branqueamento da celulose. O material obtido (4 g; 33% de rendimento) foi seco em estufa a 105 °C durante 3h, em seguida foi triturado e armazenado e nomeou-se o mesmo de celulose BCA (Figura 24).

Figura 24 - Celulose obtida a partir do bagaço de cana-de-açúcar (BCA).



Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

4.3.2 *Extração do Líquido da Castanha de Caju (LCC)*

Na extração do Líquido da Castanha de Caju (LCC) foi utilizado a casca de castanha de caju como matéria-prima agroindustrial. Inicialmente, as castanhas de caju foram higienizadas com água destilada e congeladas em temperatura entre -18 e -23 °C por 24h (Figura 25a), esse processo facilitou a retirada da casca que foi utilizada para a obtenção do LCC. Para a retirada da casca esmagou-se com almofariz e pistilo e reservou-se o material para extração (Figura 25b).

Figura 25 - Fruto do caju com cascas (a) cascas de castanhas de caju trituradas (b).



(a)



(b)

Fonte: Arquivo pessoal, 2022.

A extração do líquido da castanha de caju foi realizada utilizando o extrator *Soxhlet*. A casca da castanha de caju esmagada foi colocada em cartucho de papel de filtro com capacidade para conter 250 g de amostra e foram submetidas ao refluxo com 600 mL de álcool etílico. O solvente utilizado é colocado no balão de destilação e o extrator acoplado ao balão e a um condensador (Figura 26).

Figura 26 - Sistema para extração de LCC utilizando extrator *Soxhlet*.



Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

No processo de extração, aqueceu-se o solvente a 70 °C, por meio de uma manta aquecedora. O vapor resultante passa pelo braço do *Soxhlet*, onde ocorre a condensação, e o líquido segue em direção à amostra. Após um período determinado, a câmara contendo o cartucho com as cascas de castanha de caju é preenchida gradualmente com solvente. Quando a câmara do *Soxhlet* fica completamente cheia, ela esvazia-se automaticamente por meio de um sifão lateral, possibilitando o retorno do solvente ao balão. A cada ciclo, uma porção dos compostos dissolve-se no solvente, promovendo a extração de compostos químicos.

Esse procedimento foi executado ao longo de um período de 8h, resultando na extração do LCC. Por ser um método simples, barato e realizado a baixas temperaturas, a extração com *Soxhlet* foi a escolhida por diminuir a descarboxilação dos ácidos anacárdicos presentes no LCC. Após a extração, removeu-se o solvente por meio de um evaporador rotativo (8 RPM) e

obteve-se um líquido de coloração escura com odor característico (75 g; 30% de rendimento), o LCC extraído (Figura 27) foi armazenado até sua utilização.

Figura 27 - Líquido da castanha de caju (LCC) extraído.



Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

4.3.2.1 *Surfactante de Líquido da Castanha de Caju (sLCC)*

O LCC extraído foi utilizado na produção do surfactante (Figura 28) de acordo com a metodologia utilizada por Beatriz (2015), com algumas adaptações.

Adicionou-se 20 mL de solução de NaOH 1,25 mol L⁻¹ em 5 mL de LCC e agitou-se por 15 minutos. Após esse período, o meio reagente foi mantido ao abrigo da luz até sua utilização.

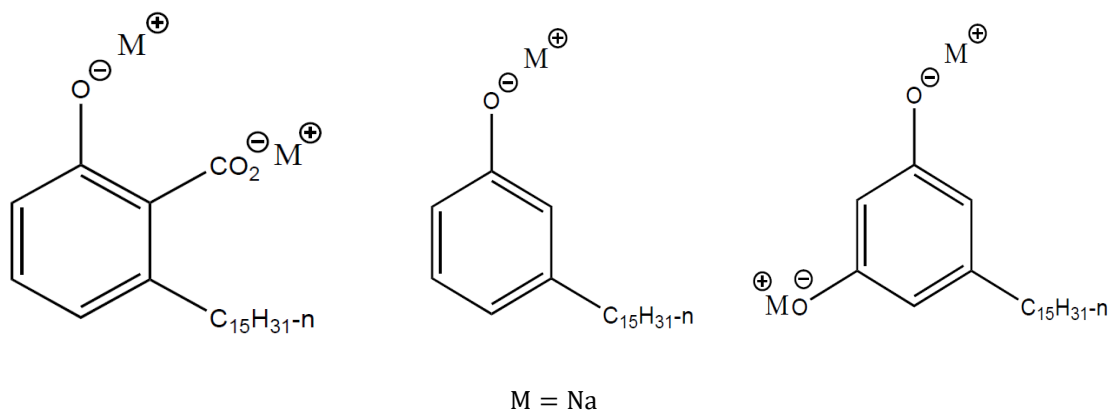
Figura 28 - Surfactante de líquido da castanha de caju (sLCC).



Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

O surfactante de LCC produzido foi nomeado de sLCC e foi constituído por uma mistura de LCC (ácido anacárdico, cardanol, cardol) com NaOH. A seguir são apresentados os prováveis constituintes do sLCC (Figura 29).

Figura 29 - Estruturas dos constituintes de surfactante de líquido da castanha de caju.



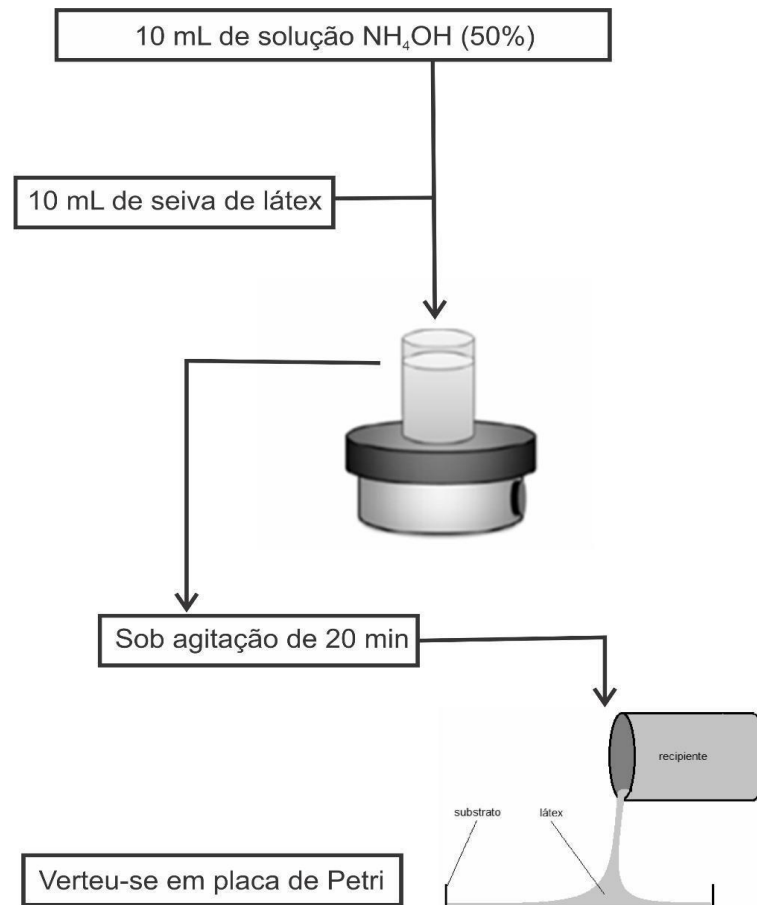
Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

4.3.3 Preparo de membrana de borracha natural e dos compósitos

Para o preparo da membrana de BN (Figura 30), utilizou-se látex Bassan. Transferiu-se 10 mL de seiva de látex e 10 mL de solução 50% de hidróxido de amônio (NH₄OH) para um béquer e submeteu-se a agitação por 20 minutos em agitador magnético.

Após a agitação, verteu-se a membrana de BN em placa de Petri com 9 cm de diâmetro, baseada na metodologia de Fuzari Junior (2008), com algumas modificações. O processo empregado foi o método *Casting*, que consiste em derramar a solução sobre uma placa de Petri, seguida pela etapa de secagem de 72h.

Figura 30 - Fluxograma do preparo da membrana de borracha natural (BN).



Fonte: Adaptado de Stropa, (2013).

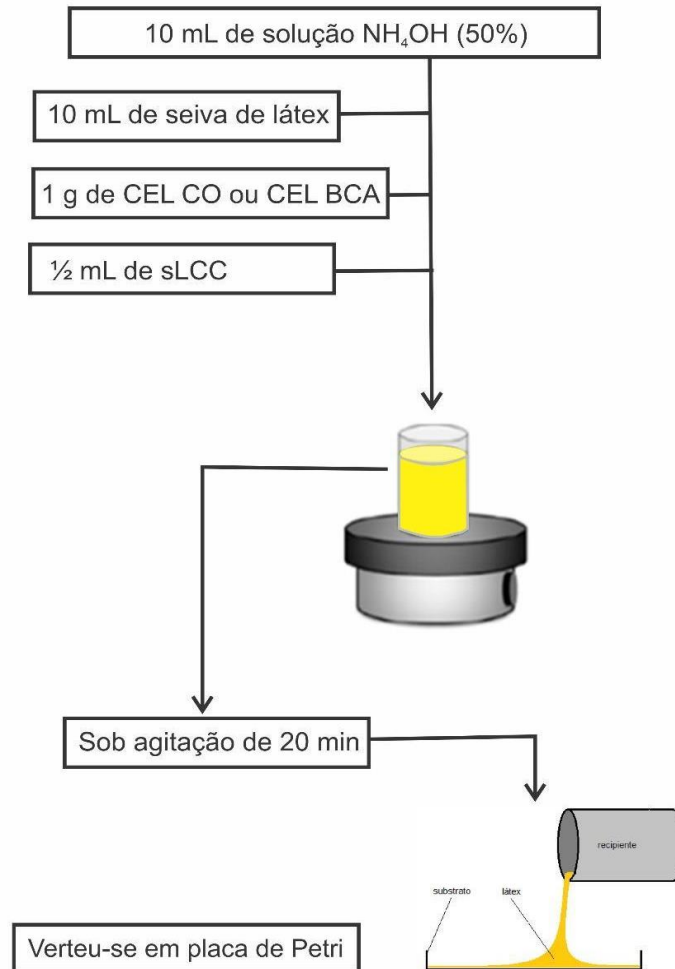
Para preparação dos compósitos (Figura 31), separou-se 5 béqueres e enumerou-se de 2 a 6, a fim de identificá-los de acordo com sua composição. A seguir será apresentado a composição dos compósitos e suas respectivas nomenclaturas:

- 2- Látex/celulose comercial (BN/CEL CO);
- 3- Látex/celulose de bagaço de cana-de-açúcar (BN/CEL BCA);
- 4- Látex/surfactante de líquido da castanha de caju (BN/sLCC);
- 5- Látex/celulose comercial/surfactante de líquido da castanha de caju (BN/CEL CO/sLCC);
- 6- Látex/ celulose de bagaço de cana-de-açúcar/surfactante de líquido da castanha de caju (BN/CEL BCA/sLCC).

As quantidades de látex, celulose comercial e de bagaço de cana e surfactante de líquido da castanha de caju foram as mesmas para os diferentes compósitos, sendo 10 mL de seiva de látex, 1 g de celulose ambientada em 10 mL de solução de hidróxido de amônio (NH_4OH -50%) e 0,5 mL de surfactante de líquido da castanha de caju (sLCC). Todos os

compósitos foram submetidos a agitação por 20 minutos. Na sequência, verteu-se a mistura conforme o método *Casting*.

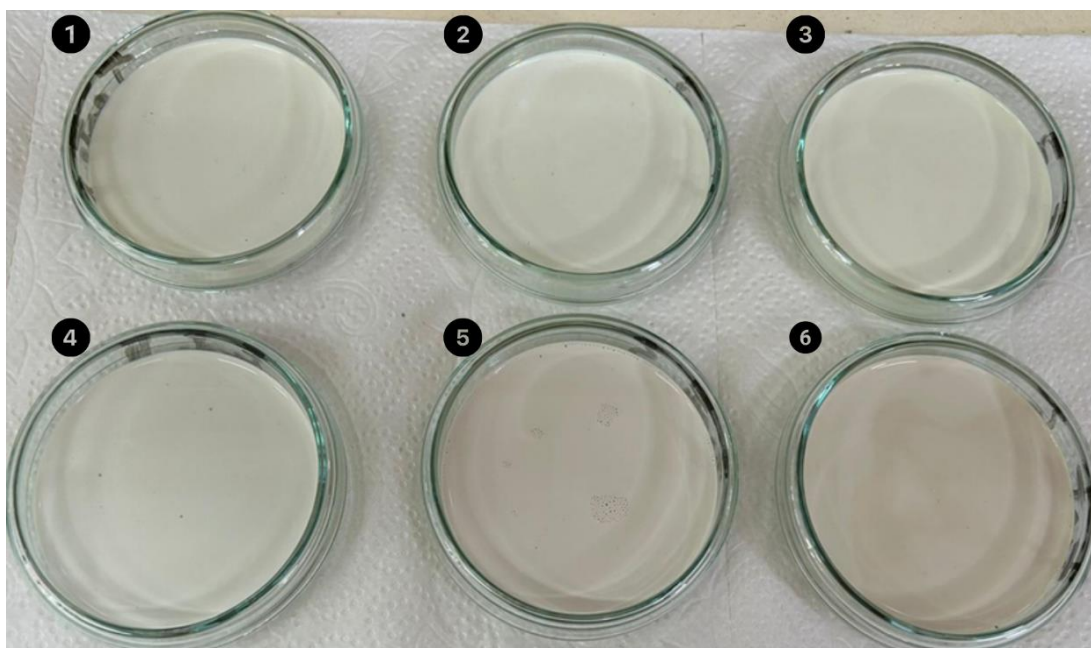
Figura 31 - Fluxograma ilustrativo do preparo dos compósitos de acordo com método *Casting*.



Fonte: Adaptado de Stropa, (2013).

Na Figura 32 são apresentados a (1) membrana de BN e os compósitos, (2) BN/CEL CO, (3) BN/CEL BCA, (4) BN/sLCC, (5) BN/CEL CO/sLCC, (6) BN/CEL BCA/sLCC preparados de acordo com o método *Casting*. O material obtido foi seco por 72h a temperatura ambiente e submetido às técnicas de caracterização.

Figura 32 - Membrana de borracha natural (BN) e compósitos obtidos em processo de secagem.



Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

4.4 Caracterização da membrana de BN e compósitos

4.4.1 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias e seções transversais da membrana de BN e dos compósitos BN/CEL CO, BN/CEL BCA, BN/sLCC, BN/CEL CO/sLCC e BN/CEL BCA/ sLCC, foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL e Modelo JSM-6380LV. Para a análise, todas as amostras foram suportadas em fita de carbono e recobertas com ouro pulverizado antes de serem submetidas ao microscópio. O equipamento utilizou tensão de 15 kV e detector *Pioneer* (Figura 33).

Figura 33 - Microscópio Eletrônico de Varredura da JEOL, modelo JSM-6380LV.



Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

4.4.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um Espectrômetro de Infravermelho da *Thermo Scientific*, modelo *Nicolet IS5* (Figura 34), na região compreendida entre $4000\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ e 16 escaneamentos por análise em cada amostra. As amostras foram aplicadas sobre a superfície da janela de seleneto de zinco (ZnSe), como suporte e resolução espectral de 4 cm^{-1} . Para obtenção de novos espectros a cela foi limpa com acetona. Também foi obtido um espectro de fundo registrado a partir de uma célula vazia (*background*).

Figura 34 - Espectrômetro de Infravermelho da *Thermo Scientific*, modelo *Nicolet IS5*.



Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

4.4.3 Termogravimetria/Termogravimetria Derivada (TG/DTG)

As análises de Termogravimetria/Termogravimetria Derivada (TG/DTG) foram realizadas com o objetivo de avaliar a estabilidade e o comportamento térmico da membrana de borracha natural (BN) e os compósitos BN/CEL CO, BN/CEL BCA, BN/sLCC, BN/CEL CO/sLCC e BN/CEL BCA/sLCC.

As curvas TG/DTG foram obtidas em atmosferas, oxidante (ar sintético) e inerte (nitrogênio - N₂). Os parâmetros empregados no equipamento para análises da membrana de BN e compósitos foram: massas 9 a 10 mg, fluxo de gás de 40 mL min⁻¹ na balança e 60 mL min⁻¹ na amostra, faixa de temperatura de ambiente até 600 °C, cadinho de platina (Pt) como suporte de amostra e razão de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C min⁻¹. As curvas TG/DTG foram obtidas no equipamento modelo TGA-Q50 da TA Instruments (Figura 35) e tratadas no software da TA Universal Analysis 2000.

Figura 35 - Equipamento de Termogravimetria da TA *Instruments*, modelo TGA-Q50.

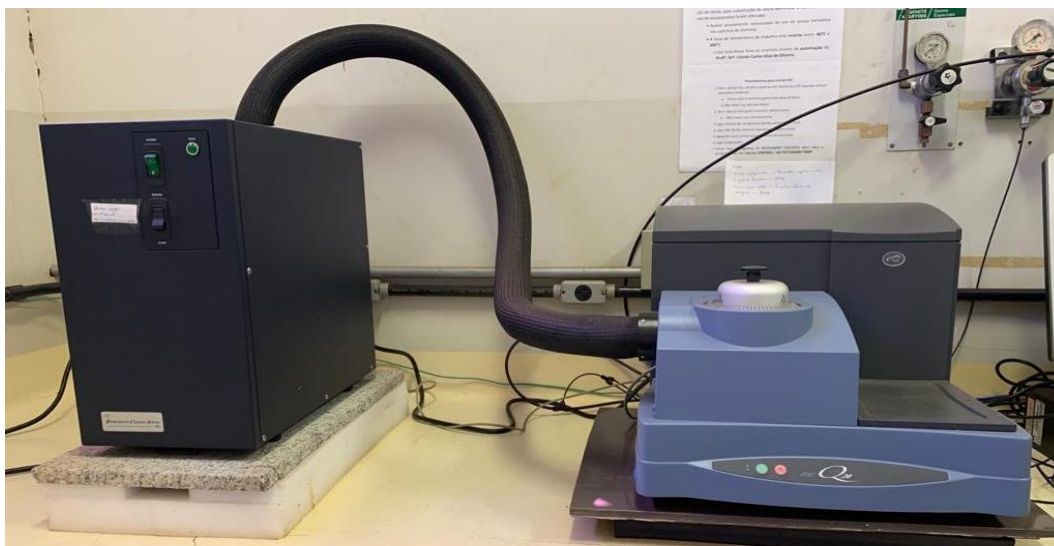


Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

4.4.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram obtidas com o objetivo de determinar a temperatura de transição vítrea (T_g). A T_g indica a mudança de estado vítreo, mais rígido, para um estado mais borrachoso, elastomérico, da amostra. As curvas de DSC foram obtidas no equipamento de Calorimetria Exploratória Diferencial modelo *Q-20* acoplado a um sistema de resfriamento RCS-90 ambos da marca TA *Instruments* (Figura 36).

Figura 36 - Calorímetro Exploratório Diferencial da TA *Instruments*, modelo DSC Q-20.



Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

As curvas DSC, foram obtidas em atmosferas oxidante (ar sintético) e inerte (nitrogênio – N₂). Os parâmetros empregados no equipamento para análises da membrana de BN e compósitos foram: massas de 9 a 10 mg, cadinho de alumínio fechado com tampa perfurada e um cadinho igual sem a amostra como referência. Razão de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C min⁻¹ com faixa de temperatura de -80 a 80 °C para membrana de BN e compósitos. As curvas foram tratadas no *software* da TA *Universal Analysis 2000*.

4.4.5 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

As curvas de DMA foram obtidas no Analisador Dinâmico Mecânico modelo DMA Q-800 da TA *Instruments* (Figura 37). Essas medidas foram realizadas com o objetivo de determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) e avaliar a resistividade elástica do material. As amostras foram cortadas nas dimensões 30 mm de comprimento, 5 mm de largura e 2 mm de espessura. Os parâmetros empregados no equipamento para análises da membrana de BN e compósitos foram: atmosfera inerte (nitrogênio - N₂), razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹, frequência de 10 Hz e faixa de temperatura -120 a 120 °C, de acordo com a norma ASTM D5023-99. As curvas foram tratadas no *software* da TA *Universal Analysis 2000*.

Figura 37 - Analisador Dinâmico Mecânico da TA Instruments, modelo DMA Q-800.



Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

4.4.6 Ensaio de toxicidade aguda com *Artemia salina*

Os ensaios de toxicidade aguda com *Artemia salina* consistiu na eclosão dos cistos do microcrustáceo que foram adquiridos em loja especializada em produtos para aquário. Para os ensaios, os cistos foram dispersos em uma solução salina com concentração de 30 g/L e pH próximo a 8. O sistema foi mantido sob iluminação constante e temperatura a 25 °C durante 48h (Figura 38).

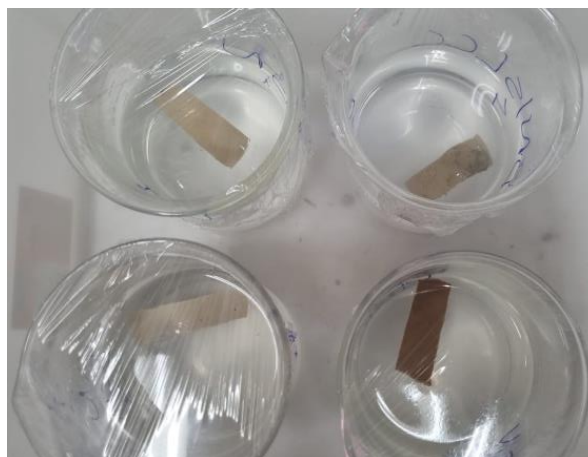
Figura 38 - Sistema para eclosão dos ovos de *Artemia salina*.



Fonte: Arquivo pessoal, 2024.

A membrana de BN e os compósitos, por serem insolúveis em água, foram submetidas a um processo de lixiviação (Figura 39) e as possíveis substâncias resultantes presentes na solução foram analisadas. Para esse processo, pesou-se 1 g de cada amostra estudada sendo elas: BN, BN/CEL BCA, BN/sLCC e BN/CEL BCA/sLCC. Cada amostra foi deixada em repouso em 500 mL de água mineral. O processo de lixiviação foi estudado ao longo de 10 dias, tempo no qual alíquotas de 50 mL foram coletadas em 48, 144 e 240h.

Figura 39. Amostras submetidas ao processo de lixiviação.



Fonte: Arquivo pessoal, 2024.

Após a eclosão, os náuplios foram expostos a solução lixiviada das amostras, nas seguintes concentrações: 100%, 75%, 50%, 25%, 12,5% e 6,25%. Os ensaios foram realizados em triplicata como apresenta na Figura 40. Cada poço de placa recebeu-se 5 náuplios, mantidos

em temperatura controlada a 25 °C e fotoperíodo de 16h luz e 8h escuro. Após 24 horas de exposição foi feita a contagem dos indivíduos mortos e posteriormente foi calculada a Concentração Letal Média (CL₅₀) pelo método matemático Trimmed Spearman-Kärber (Nolasco *et al.*, 2023). Adicionalmente, realizou-se a verificação da toxicidade por análise da unidade tóxica (UT) pelo cálculo $UT = (1/CL_{50}) \times 100$ (Persoone *et al.*, 2003). Os ensaios de toxicidade frente a *Artemia salina* foram realizados no Laboratório de Pesquisa 6 (LP6), no Instituto de Química (INQUI) da UFMS-Campo Grande (MS).

Figura 40 - Teste de toxicidade com *Artemia salina*.



Fonte: Arquivo pessoal, 2024.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para preparação dos compósitos propostos, fez-se necessário a obtenção da celulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar (BCA) e do surfactante de líquido da castanha de caju (sLCC). A seguir serão apresentados os dados obtidos para a caracterização desses materiais, antes do preparo dos compósitos.

5.1 Obtenção e caracterização de celulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar (BCA)

O método de purificação empregado para obtenção da celulose a partir do bagaço de cana-de-açúcar mostrou-se eficiente, pois foi possível obter a celulose. Nas Figuras 41 (a) e (b) são apresentadas as celuloses BCA e comercial.

Figura 41 - Celulose: obtida a partir do bagaço de cana-de-açúcar (BCA) (a) comercial (CO) (b).



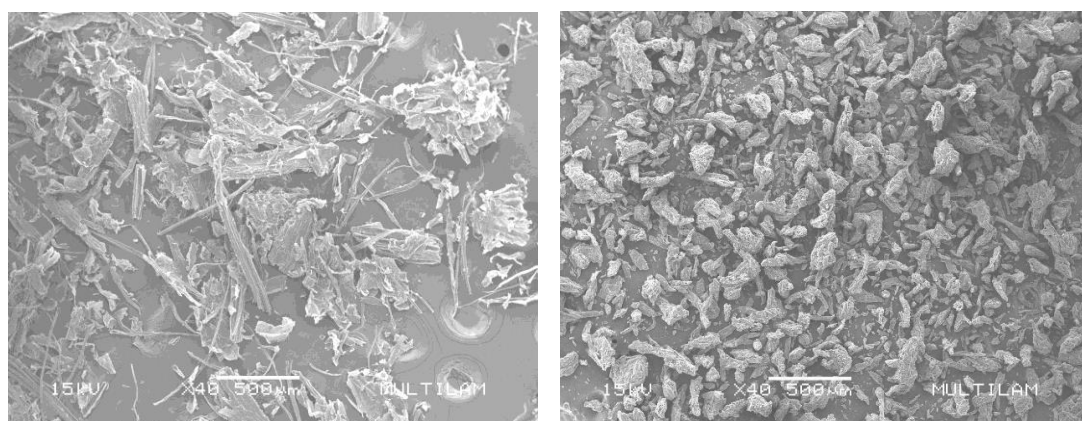
Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

As celuloses BCA e comercial foram caracterizadas por meio das técnicas de MEV, FTIR, TG/DTG e DSC. Os resultados obtidos foram comparados para avaliar se a celulose obtida possui o mesmo padrão ou características semelhantes a comercial.

5.1.1 Avaliação das micrografias da superfície da celulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar (CEL BCA) e celulose comercial (CEL CO) por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada com intuito de produzir imagens de alta resolução e amplificação da superfície da amostra. A Figura 42 (a) e (b) mostram as micrografias da superfície obtidas para as celulosas BCA e comercial, respectivamente. Essas medidas foram realizadas com ampliação de 40 vezes e com tensão de aceleração de 15 kV.

Figura 42 - Micrografia da superfície das celulosas: CEL BCA (a) e CEL CO (b).



(a)

(b)

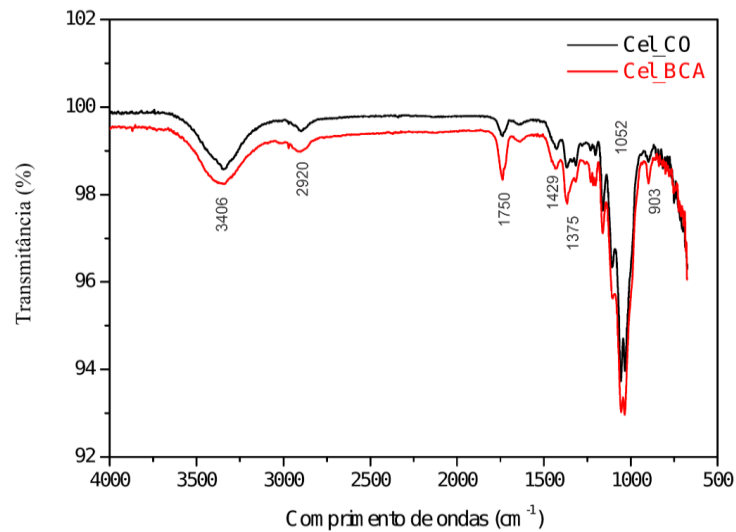
Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

Observam-se diferenças nas morfologias da celulose BCA em relação a comercial associada ao tamanho e formato das fibras. Sendo que, a celulose BCA apresenta morfologia alongada e irregular, com fibras de aspecto achatado e outras mais cilíndricas. Já a celulose comercial apresenta fibras curtas e fragmentadas, isso se deve ao fato de a celulose comercial passar por processo de trituração e peneiração industrial.

5.1.2 Avaliação estrutural da celulose extraída por bagaço de cana-de-açúcar (CEL BCA) e celulose comercial (CEL CO) por Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

A análise de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foi realizada com intuito de comparar os perfis das celuloses BCA com a comercial. Na Figura 43 são apresentados os espectros no infravermelho da celulose BCA e comercial na região de 4000 - 550 cm^{-1} .

Figura 43 - Espectros na região do infravermelho da celulose CO e celulose BCA.



Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

Observam-se a existência de bandas em 3406 cm^{-1} atribuídas ao estiramento de ligações O-H dos grupos hidroxílicos, comum em polímeros como a celulose. A banda em 2920 cm^{-1} está atribuída a deformação axial dos grupos C-H, a banda em 1750 cm^{-1} está atribuída a C=O, a banda em 1375 cm^{-1} é referente a deformação angular dos grupos C-H, a banda em 1160 cm^{-1} refere-se à deformação angular de ligações C-O de álcoois primários, a banda em 1052 cm^{-1} está atribuída a absorção das ligações C-O-C, que representa estruturas de anéis de glicose na celulose e as bandas em 903 cm^{-1} são atribuídas às ligações β -glicosídicas entre unidades de glicana, características de celulose. Na Tabela 3 são apresentadas as principais bandas dos espectros da celulose e suas atribuições.

Tabela 3 - Bandas e grupos funcionais para a celulose.

| Comprimento de onda (cm ⁻¹) | Atribuições aos modos de vibração | Referências |
|-----------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| 3406 | Estiramento O-H | Brant <i>et al.</i> , (2020) |
| 2920 | Estiramento C-H | Makarem <i>et al.</i> , (2019) |
| 1750 | Estiramento C=O | Brant <i>et al.</i> , (2020) |
| 1429 | Deformação CH ₂ | Makarem <i>et al.</i> , (2019) |
| 1375 | Deformação CH ₃ | Brant <i>et al.</i> , (2020) |
| 1052 | Estiramento C-O-C | Brant <i>et al.</i> , (2020) |
| 903 | Estiramento C-O | Brant <i>et al.</i> , (2020) |

Fonte: Dados baseados em Brant *et al.*, (2020); Makarem *et al.*, (2019).

Os espectros de infravermelho para as celuloses apresentaram perfis semelhantes, indicando as mesmas bandas, o que demonstra semelhança na composição química e eficiência no processo de purificação e branqueamento do bagaço de cana-de-açúcar, produzindo celulose BCA equivalente a comercial. Os resultados obtidos foram comparados com a literatura e mostraram-se de acordo com o reportado em diversos artigos.

Brant *et al.*, (2020) investigaram as propriedades de celuloses e nanopartículas de celulose extraídas do BCA, utilizando a técnica de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier com Reflexão Total Atenuada (ATR-FTIR). Os resultados obtidos revelaram que os espectros de ATR-FTIR das amostras de bagaço e das celuloses extraídas exibiram bandas significativas. As principais bandas identificadas nos espectros foram em 3546, 2904, 1730, 1640, 1605, 1507, 1372, 1239, 1034 e 837 cm⁻¹. Ao comparar os resultados de infravermelho obtidos por Brant *et al.*, (2020) com os apresentados na Tabela 3, observa-se uma concordância com os padrões conhecidos na literatura. Algumas bandas, como as associadas a estiramentos O-H e C-H, mostraram uma similaridade notável entre ambos os estudos, indicando a presença de componentes comuns como hidroxilas e grupos alquila.

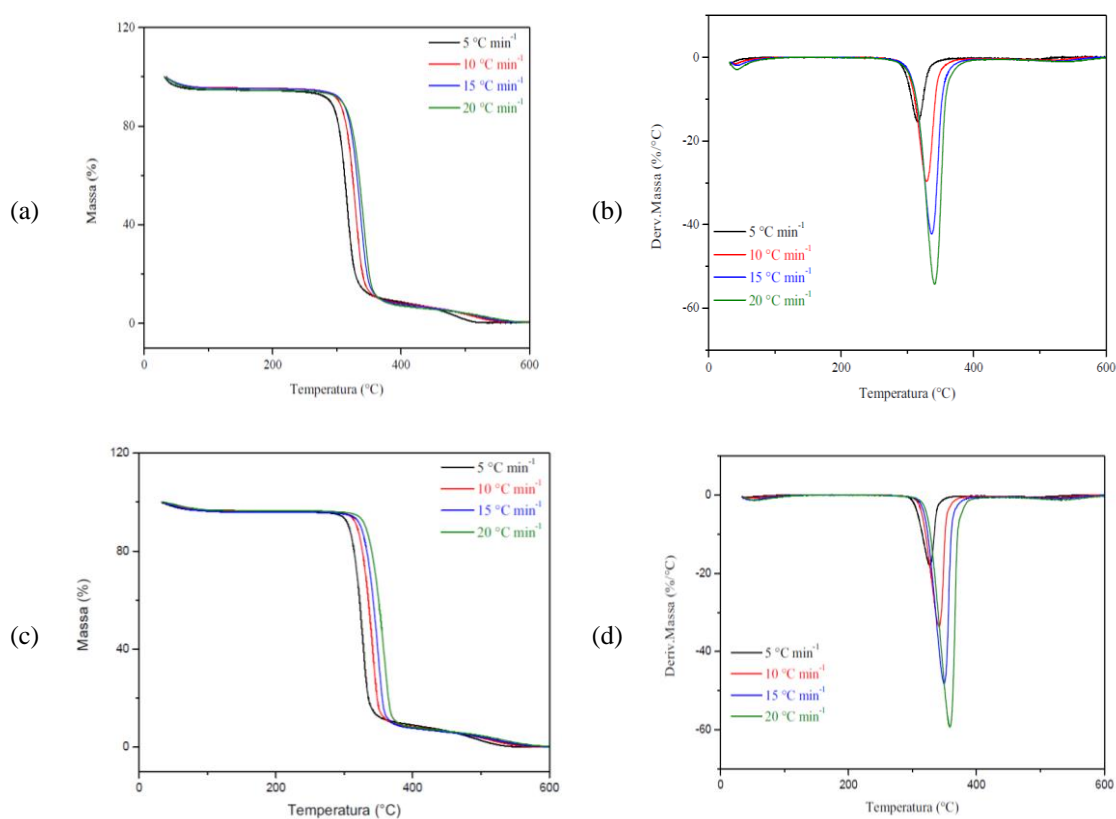
No presente estudo, as bandas específicas para deformações CH₂ e CH₃, e a faixa de estiramento C-O, sugerem uma composição química que foca mais nos aspectos estruturais básicos da matéria orgânica. Em contrapartida, o estudo de Brant *et al.*, apresenta uma gama

mais ampla de bandas, incluindo aquelas associadas a carbonilas, ligações C=C e hidroxilas de fenóis, indicando a presença de componentes como lignina e hemicelulose.

5.1.3 Avaliação do comportamento térmico da celulose extraída por bagaço de cana-de-açúcar (CEL BCA) e celulose comercial (CEL CO) por Termogravimetria/Termogravimetria Derivada (TG/DTG) em atmosfera de ar sintético e nitrogênio

A análise de Termogravimetria/Termogravimetria Derivada (TG/DTG) foi realizada com intuito de comparar o comportamento térmico das celuloses. Na Figura 44 são apresentadas as curvas TG/DTG da celulose BCA (a e b) e comercial (c e d) obtidas em atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C por min⁻¹.

Figura 44 - Curvas TG/DTG da celulose BCA (a e b) e celulose CO (c e d) em atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C por min⁻¹



Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

Observam-se nas curvas TG/DTG (Figura 44 a e b) que a celulose BCA possui estabilidade térmica até 300 °C, temperatura na qual a massa da amostra mantém-se constante. Após essa temperatura, observam-se as perdas de massas, eventos relacionados a decomposição

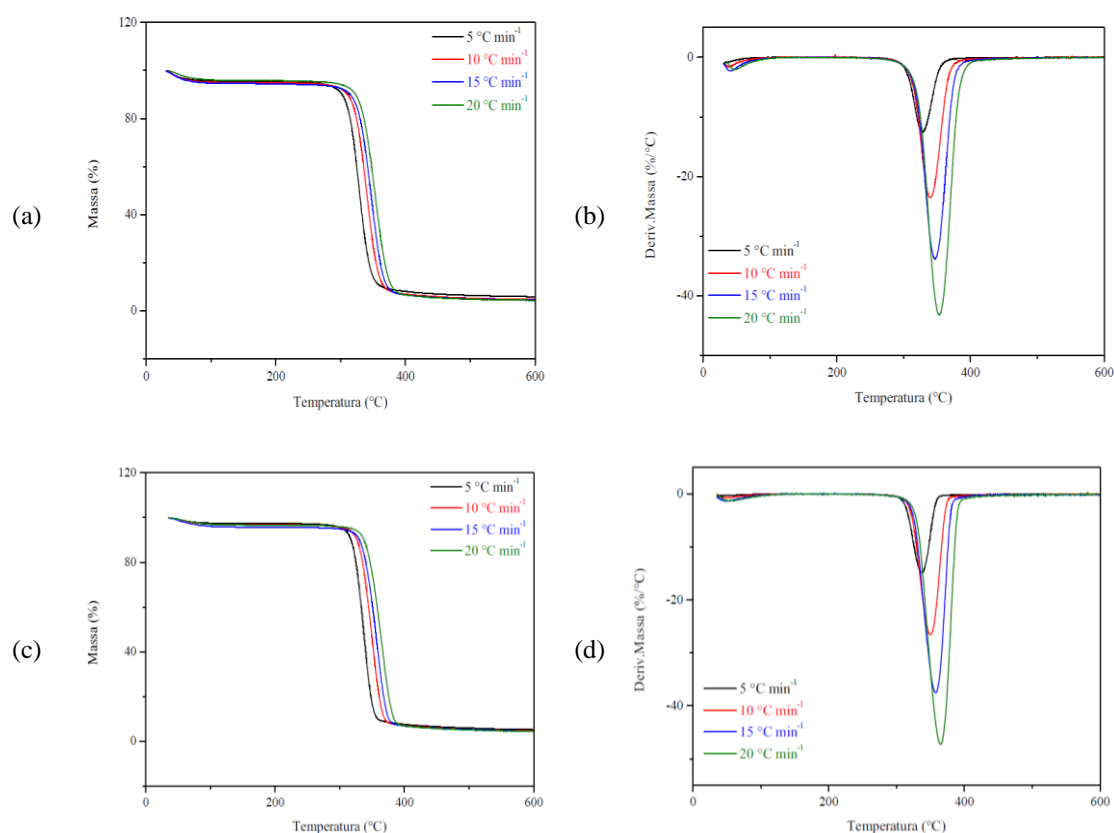
da celulose, que terminam próximos a 400°C e indicam o fim da decomposição e os resíduos formados.

Para a celulose comercial, as curvas TG/DTG (Figura 44 c e d) nota-se um comportamento muito semelhante comparado com as curvas TG/DTG para celulose BCA. Para ambas as celuloses, a decomposição principal ocorre em uma faixa estreita de temperatura (300-400 °C) indicando uma decomposição rápida e quase completa com 90% da perda de massa.

À medida que aumenta a razão de aquecimento, a faixa de decomposição se desloca para temperaturas mais altas, o que é um comportamento esperado devido ao efeito da razão de aquecimento na cinética da decomposição. As curvas DTG representadas na Figura 42 (b) e (d) são muito importantes para interpretação dos resultados TG pois nelas são possíveis observar com maior exatidão as temperaturas dos eventos.

A Figura 45 (a), (b), (c) e (d) apresentam as curvas TG/DTG para celulose BCA e comercial, respectivamente, obtidas em atmosfera de nitrogênio (N₂) e razão de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C por min⁻¹.

Figura 45 - Curvas TG/DTG da celulose BCA (a e b) e celulose CO (c e d) em atmosfera de nitrogênio e razão de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C por min⁻¹.



Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

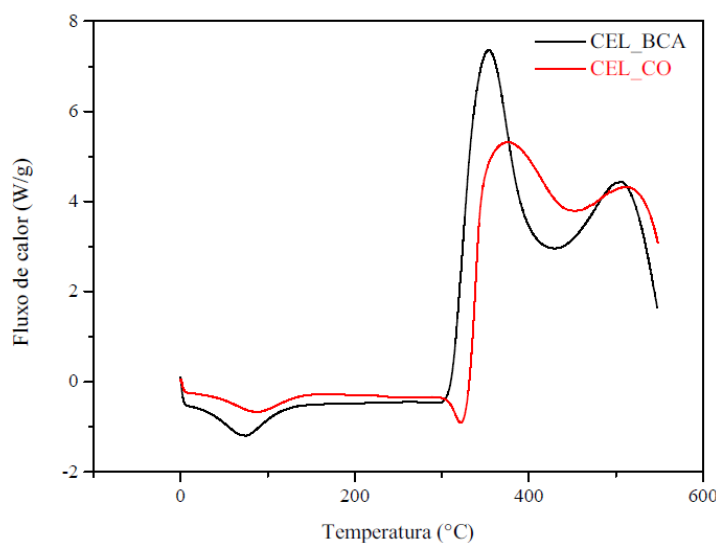
Na Figura 45 (a) e (b) observa-se que a estabilidade térmica da celulose BCA se mantém até aproximadamente 300°C, independentemente da razão de aquecimento aplicada, evidenciando que, em atmosfera de nitrogênio, a celulose permanece termicamente estável até esse ponto. Após alcançar essa temperatura crítica, ocorre um evento de degradação, caracterizado por uma perda de massa significativa, próxima de 90%. Este comportamento também é observado nas curvas TG/DTG para a celulose comercial, conforme ilustram as Figura 45 (c) e (d).

Resultados similares são reportados na literatura, como o de Souza *et al.*, (2015) que estudou a caracterização de diferentes celulosas extraídas de resíduos agroindustriais (bagaço de cana-de-açúcar, casca de soja e palha de milho). Para análise TG realizada em atmosfera de N₂ e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ o perfil das curvas observadas foi semelhante para todas as amostras de celulose, sendo o processo de decomposição térmica iniciado em cerca de 295 °C e finalizado em 358 °C com uma perda de massa de 79,6% para a celulose do bagaço de cana.

5.1.4 Avaliação da temperatura de transição vítrea da celulose extraída por bagaço de cana-de-açúcar (CEL BCA) e celulose comercial (CEL CO) por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) em atmosfera de ar sintético e nitrogênio (N₂)

A análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi realizada com intuito de avaliar as mudanças de fases e comparar os comportamentos para as celulosas. Foram realizadas as análises nas 4 razões de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C min⁻¹), porém as celulosas apresentaram aspectos semelhantes independente das razões de aquecimento, sendo assim, escolheu-se a razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ para compará-las. A curva em atmosfera de ar sintético para ambas as amostras é mostrada na Figura 46.

Figura 46 - Curvas DSC da celulose BCA e CO em atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.



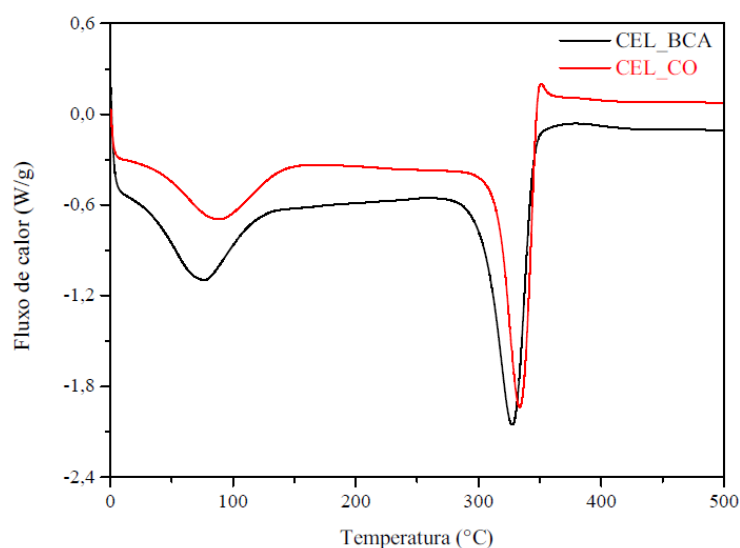
Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

As curvas de DSC para as celulosas apresentam eventos térmicos similares, porém, para a celulose comercial, observa-se esses eventos são deslocados para temperaturas maiores, o que não afetaria seus resultados significativamente. Em relação aos eventos, o primeiro em torno de $50\text{-}100\text{ }^{\circ}\text{C}$ é referente a absorção de energia na forma de calor (evento endotérmico) e pode estar associada a evaporação da água presente, a celulose é um polímero que não tem temperatura de transição vítrea (T_g) bem definida. Segundo a literatura, alguns estudos como Okugawa *et al.*, (2023) afirmam que a água impacta significativamente a temperatura de T_g da celulose.

Em seguida, o segundo e terceiro eventos entre $300\text{-}400\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $500\text{-}550\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente, são associados a liberação de energia (evento exotérmico) referentes a energia envolvida na decomposição térmica da celulose que corroborada com os eventos de perda de massa observados nas curvas TG/DTG, realizadas em atmosfera de ar, que são atribuídas as quebras das ligações glicosídicas, resultando em uma série de reações que liberam energia.

Na Figura 47 são apresentadas as curvas de DSC para celulose BCA e comercial em atmosfera de nitrogênio e razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Figura 47 - Curvas DSC da celulose BCA e CO em atmosfera de nitrogênio e razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.



Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

As curvas DSC das celulosas em atmosfera de nitrogênio apresentam comportamento térmico similar, com dois eventos térmicos principais. O primeiro evento observado em temperaturas abaixo de 100°C está associado à perda de umidade da celulose.

O segundo evento principal, que ocorre entre 300 a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ é característico da decomposição térmica da celulose dado que corroborado com as curvas de TG/DTG, em atmosfera de nitrogênio, mostram a decomposição das celulosas e são associados a quebra de ligações glicosídicas, resultando em uma série de reações que absorvem energia.

Notavelmente, a curva da celulose comercial (CEL CO) apresentou um evento térmico adicional em torno de 310 - $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, para ambas atmosferas que não é observado na celulose BCA, sugerindo diferenças no tratamento entre as amostras ou diferenças na distribuição de tamanho das cadeias de polímeros que podem influenciar o comportamento térmico.

As curvas TG/DTG e DSC obtidas para as celulosas BCA e comercial realizadas em diferentes atmosferas apresentaram comportamento térmico semelhante quando comparadas na mesma atmosfera. Quando comparadas em diferentes atmosferas, apresentam perfis distintos, isso ocorre pois em atmosfera de ar sintético, o O_2 interage com a amostra. O perfil semelhante também ocorreu para FTIR, esses dados corroborados mostram que a celulose obtida a partir do bagaço de cana-de-açúcar (BCA) possui composição química e propriedades térmicas equivalentes à da celulose comercial e evidencia a eficiência do processo de purificação e branqueamento.

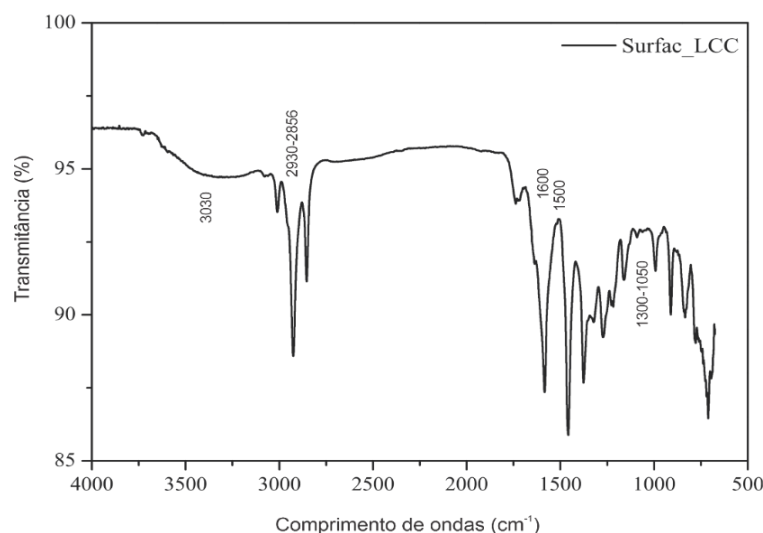
5.2 Obtenção e caracterização do surfactante de líquido da castanha de caju (sLCC)

O sLCC obtido a partir da saponificação do LCC com NaOH foi submetido às técnicas de caracterização FTIR, TG/DTG e DSC. A seguir são apresentados os resultados da caracterização.

5.2.1 Avaliação estrutural do surfactante de líquido da castanha de caju (sLCC) por Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

A Figura 48 apresenta o espectro no infravermelho do sLCC obtido na região de 4000 - 550 cm^{-1} .

Figura 48 - Espectro na região do infravermelho do sLCC.



Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

No espectro são observadas bandas em 3400 cm^{-1} que indicam a presença de grupos –OH, que pode ser devido tanto a água absorvida quanto a grupos hidroxila em moléculas orgânicas. As bandas entre 3000-2800 cm^{-1} são atribuídas a vibrações de estiramento C-H, que podem ser atribuídas as ligações de hidrogênio presentes em cadeias alquílicas e aromáticas. As bandas em 1650-1550 cm^{-1} podem ser atribuídas a vibrações de estiramento de ligações C=C em anéis aromáticos ou vibrações de estiramento C=O, o que sugere a presença de grupos carbonil ou de ligações duplas conjugadas referentes as estruturas químicas presentes no LCC, como o cardol e cardanol. A banda em torno de 1450 cm^{-1} está atribuída a deformação no plano de grupos CH_2 e CH_3 .

As regiões 1300-1000 cm^{-1} , podem ser atribuídas a vibrações de estiramento C-O associado aos grupos ácidos (COOH) e álcoois (OH) do cardanol, que tem uma longa cadeia lateral com um grupo fenólico, a presença de picos nesta região é esperada uma vez que ele é um dos constituintes do LCC. As bandas abaixo de 1000 cm^{-1} podem ser devidos a vibrações fora do plano de grupos aromáticos ou a deformação ligações C-H. As bandas em torno de 1600-1550 cm^{-1} e 1450-1400 cm^{-1} são referentes aos estiramentos simétrico e assimétrico, respectivamente, e estão associados aos grupos carboxilatos (sal de ácido carboxílico) oriundos da reação de saponificação do LCC com NaOH, que formam os sais (sabões) a partir de ácido graxos livres, o sLCC. A partir dessas informações e como o sLCC contém componentes fenólicos derivados do LCC a presença e a intensidade desses picos podem ser usadas para inferir sobre a pureza e a eficácia potencial do surfactante como agente emulsificante ou detergente. A Tabela 4 apresenta as principais bandas atribuídas ao sLCC.

Tabela 4 - Bandas e grupos funcionais para o sLCC.

| Comprimento de onda (cm^{-1}) | Atribuições aos modos de vibração | Referências |
|--------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|------------------------------------|
| 3030 | Estiramento =C-H | Nguyen <i>et al.</i> , (2022) |
| 2930-2856 | Estiramento C-H | Scaldeferri <i>et al.</i> , (2019) |
| q1600 | Estiramento C=C | Nguyen <i>et al.</i> , (2022) |
| 1500 | Estiramento C=O | Nguyen <i>et al.</i> , (2022) |
| 1300-1050 | Estiramento C-O | Nguyen <i>et al.</i> , (2022) |

Fonte: Dados baseados em Nguyen *et al.*, (2022); Scaldeferri *et al.*, (2019).

Nguyen *et al.*, (2022) investigaram a síntese e aplicação de surfactantes derivados do LCC. Os resultados indicaram que os surfactantes de anacardato de sódio e anacardato de trietanolamina foram sintetizados com sucesso, apresentando propriedades comparáveis aos surfactantes comerciais. O FTIR, revelou bandas significativas para a identificação dos grupos funcionais presentes, como em 3407, 3078, 3008, 2924, 2853, 1604, 1450, 1246 e 1164 cm^{-1} .

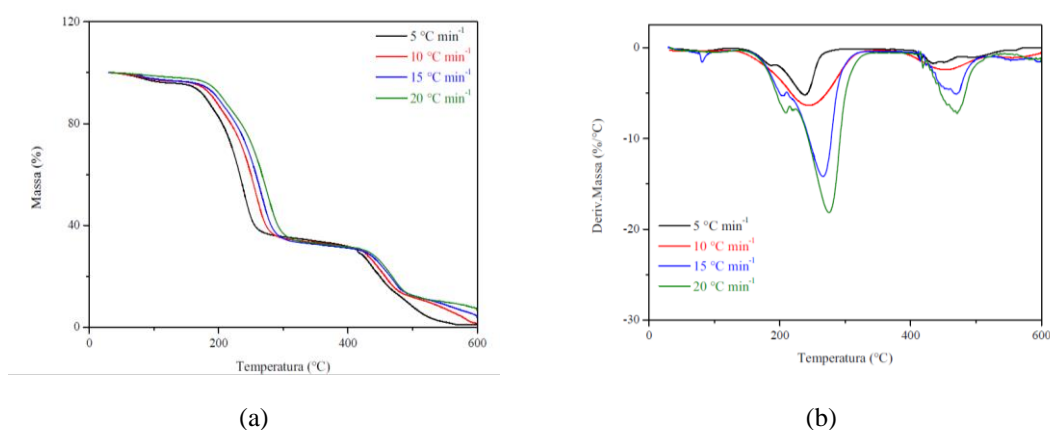
Nguyen *et al.*, (2022) apresentaram resultados FTIR que mostraram uma concordância parcial com os resultados da Tabela 4. As bandas de estiramento C-H em 3078 cm^{-1} , são similares às bandas em 3030 cm^{-1} deste estudo, sugerindo a presença de componentes aromáticos. As bandas de estiramento C=C em torno de 1604 estão em alinhamento com as

bandas de 1600 cm^{-1} , indicando ligações duplas carbono-carbono. Além disso, Nguyen *et al.*, (2022) identificam bandas de estiramento C-O em 1246 e 1164 cm^{-1} , parcialmente alinhadas com as bandas de $1300\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$, indicando a presença de grupos fenólicos.

5.2.2 Avaliação do comportamento térmico do sLCC por Termogravimetria/Termogravimetria Derivada (TG/DTG) em atmosfera de ar sintético e nitrogênio

Na Figura 49 (a) e (b) são apresentadas as curvas TG/DTG para o sLCC em atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de 5, 10 15 e 20 °C min^{-1} .

Figura 49 - Curvas TG/DTG do sLCC em atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C min^{-1} (a) TG (b) DTG.

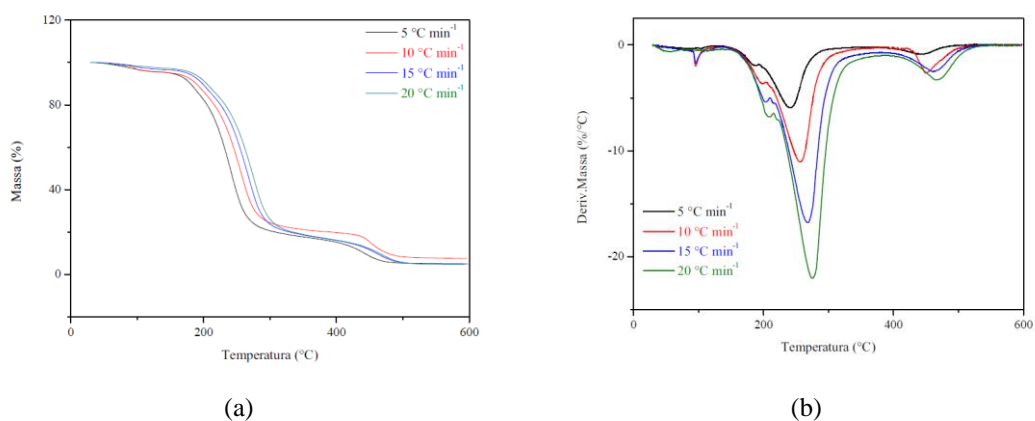


Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

As curvas TG/DTG mostram que o sLCC possui estabilidade térmica até cerca de 200 °C em todas as razões de aquecimento, o que sugere que não há perda de massa associada a água ou compostos voláteis de baixa massa molar. Após a temperatura de 200 °C , há um evento referente a perda de massa que indica o início da decomposição térmica do sLCC. Após a decomposição, as curvas exibem estabilidade térmica, seguida de dois eventos térmicos consecutivos entre $450\text{ - }600\text{ °C}$. As curvas mostram perfis bastante similares para todas as razões de aquecimento, indicando que, uma vez iniciada, a decomposição procede de forma semelhante, independentemente.

A Figura 50 (a) e (b) apresentam as curvas TG/DTG para o sLCC em atmosfera de nitrogênio.

Figura 50 - Curvas TG/DTG do sLCC em atmosfera de nitrogênio e razão de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C min⁻¹ (a) TG (b) DTG.



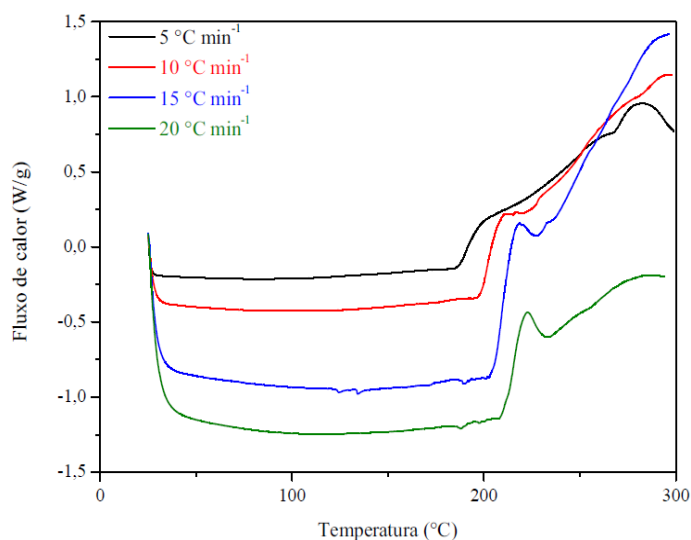
Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

As curvas TG/DTG do sLCC mostram estabilidade térmica até 200 °C, acima desta temperatura inicia-se a degradação em torno de 200 - 300 °C. Durante esta faixa de temperatura, há uma perda de massa acentuada, que representa a decomposição principal do sLCC seguida de um patamar e outro evento térmico próximo a 450 - 500 °C. Ao comparar as curvas TG/DTG nas diferentes atmosferas, ar sintético e nitrogênio, observa-se que o sLCC possui comportamento térmico semelhante, porém, o evento próximo a 600 °C observado em atmosfera de ar sintético, não é observado para nitrogênio. Segundo Ionashiro (2014) isso acontece porque ocorre a reação da amostra com o gás de arraste.

5.2.3 Avaliação do comportamento térmico do sLCC por Calorimetria Exploratória diferencial (DSC) em atmosfera de ar sintético e nitrogênio

A Figura 51 apresentam as curvas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) do sLCC em atmosfera de ar sintético.

Figura 51 - Curvas DSC do sLCC em atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C min⁻¹.

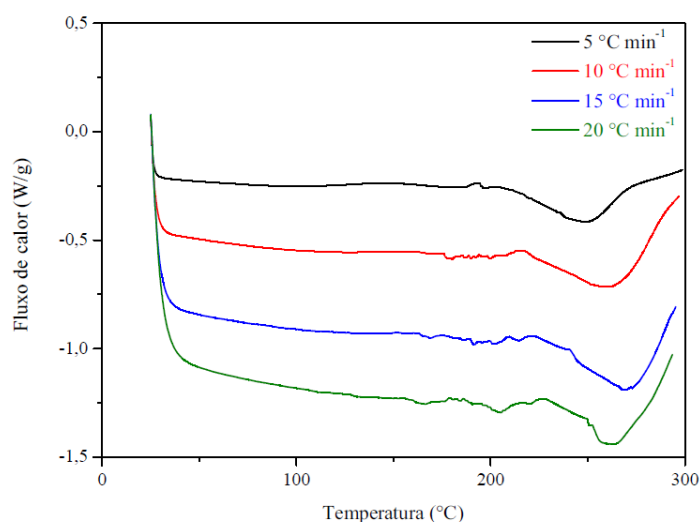


Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

As curvas DSC para sLCC mostram um evento exotérmico entre 200 a 250 °C. O evento indica a decomposição, ou seja, reação exotérmica subsequente. Os eventos são mais visíveis na curva de 20 °C min⁻¹, indicando que a razão de aquecimento maior permite a ocorrência da transição de fase e decomposição de maneira mais distinta. Segundo Ionashiro (2014), a explicação para esse fenômeno é que em razões de aquecimentos maiores a intensificação dos picos e deslocamentos para temperaturas maiores. Além disso, a razão de aquecimento afeta significativamente a energia absorvida durante a transição de fase e a temperatura na qual essa transição ocorre.

A avaliação do comportamento térmico do sLCC fornece informações que é fundamental para otimizar seu uso em várias aplicações industriais e de pesquisa. Na Figura 52 são apresentadas as curvas de DSC do sLCC em atmosfera de nitrogênio.

Figura 52 - Curvas DSC do sLCC em atmosfera de nitrogênio e razão de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C min⁻¹.



Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

As curvas DSC para sLCC mostram um evento endotérmico próximo a 250 °C. Esse evento, refere-se à decomposição térmica do surfactante.

A curva DSC em 5 °C min⁻¹ mostra que em razão de aquecimento menor a absorção de calor ocorre de forma mais lenta. Isso pode sugerir que o surfactante tem mais tempo para se reorganizar e passar pela transição de fase de maneira mais eficiente. À medida que a razão de aquecimento aumenta, os picos intensificam-se indicando uma maior absorção de calor que pode ser atribuída à histerese térmica, ou seja, há menos tempo para a transição ocorrer de forma ordenada. Segundo Ionashiro (2014), isso ocorre, pelo fato de quanto maior a razão de aquecimento, maior a sensibilidade, ou seja, há uma intensificação dos picos nas curvas DSC, deste modo, picos pequenos ficam maiores e em alguns casos, eventos térmicos não detectados em uma razão de aquecimento menor passam a ser visualizados nas curvas DSC. Em contrapartida com o aumento da razão de aquecimento perde-se a resolução dos picos, pois eventos térmicos adjacentes (ao lado) tendem a se sobrepor.

5.3 Obtenção e caracterização de membrana de borracha natural e dos compósitos

Com o método *Casting* foi possível obter a membrana de BN e os compósitos BN/CEL CO, BN/CEL BCA, BN/sLCC, BN/CEL CO/sLCC e BN/CEL BCA/sLCC. Os compósitos apresentaram diferentes colorações, que partem do bege ao marrom, causada pela presença do

sLCC, que possui coloração escura. A seguir a Figura 53 mostra a membrana de BN e compósitos obtidos após o período de secagem.

Figura 53 - Membrana de BN (1) e compósitos BN/CEL CO (2), BN/CEL BCA (3), BN/sLCC (4), BN/CEL CO/sLCC (5) e BN/CEL BCA/sLCC (6) após secagem.



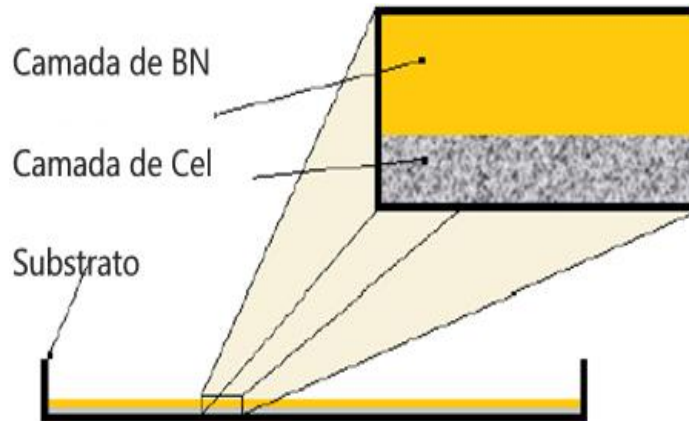
Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

A Membrana de BN e os compósitos foram submetidos as técnicas de caracterização MEV, FTIR, TG/DTG, DSC e DMA e os resultados obtidos são apresentados a seguir.

5.3.1 Avaliação das micrografias da seção transversal da membrana de BN e dos compósitos por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias foram realizadas com ampliação de 40 vezes e tensão de aceleração de 15 kV, para análise microscópica da membrana de BN e compósitos fez-se um corte da secção transversal. Nos compósitos preparados com celulose comercial ou celulose BCA foi possível verificar a formação de um sistema bifásico, sendo na parte superior a fase polimérica (BN) e na parte inferior a fase contendo a celulose. A Figura 54 ilustra a representação do compósito na qual é possível observar esse comportamento.

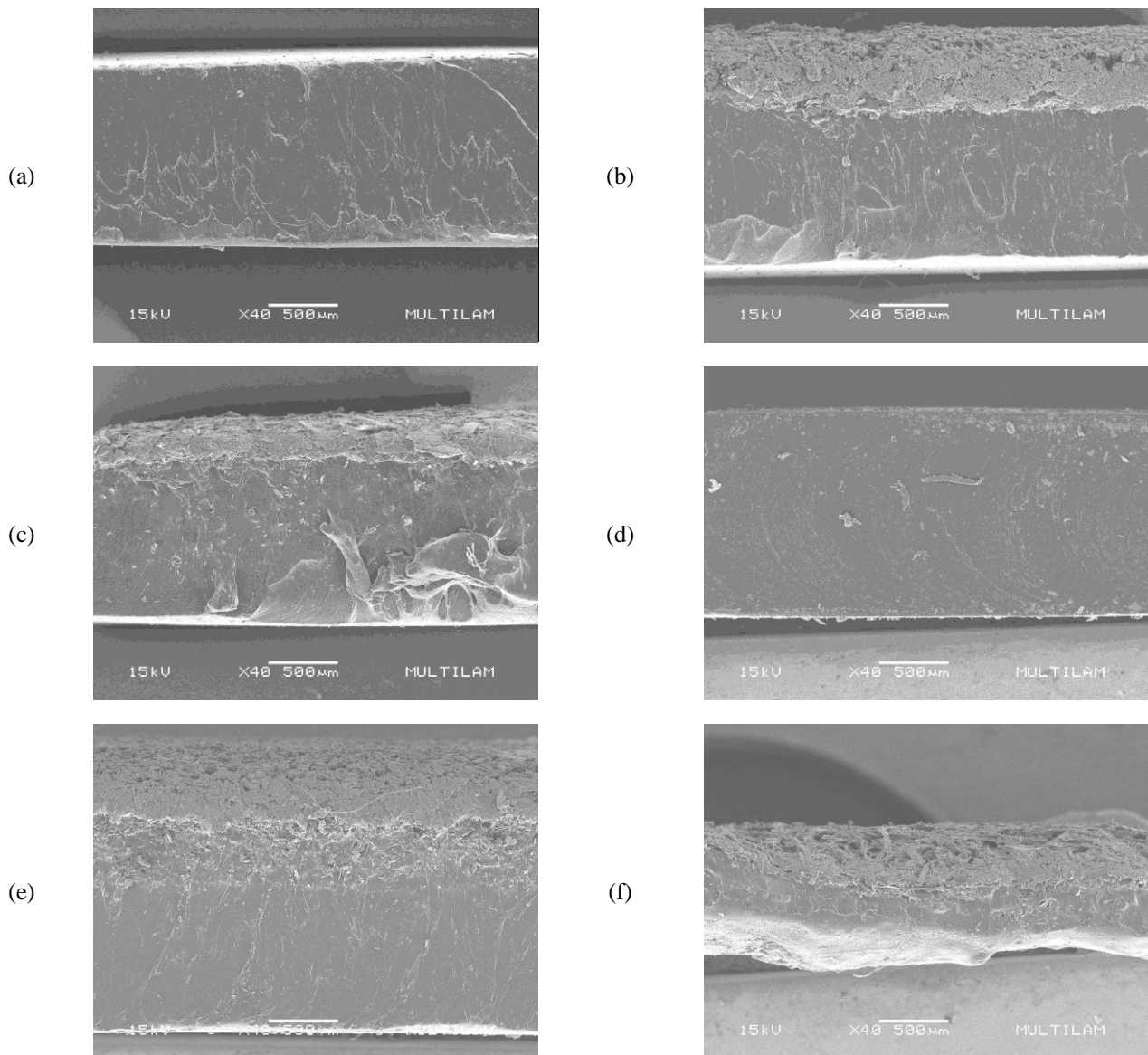
Figura 54 - Esquema representando o sistema bifásico dos compósitos contendo celulose e BN.



Fonte: Adaptado de Stropa, (2013).

A formação do sistema bifásico ocorreu pela diferença nas densidades da celulose e do látex, uma vez que a viscosidade do látex não é alta o bastante para manter as partículas de celulose suspensas durante a secagem. As micrografias contendo celulose foram realizadas ao contrário, com a celulose na parte superior para melhor visualização. Nas Figuras 55 (a), (b), (c), (d), (e) e (f) são apresentadas as micrografias da secção transversal da membrana de BN e dos compósitos BN/CEL CO, BN/CEL BCA, BN/sLCC, BN/CEL CO/sLCC e BN/CEL BCA/sLCC, respectivamente.

Figura 55 - Micrografia da secção transversal da membrana de BN (a), BN/CEL CO (b), BN/CEL BCA (c), BN/sLCC (d), BN/CEL CO/sLCC (e) e BN/CEL BCA/sLCC (f).



Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

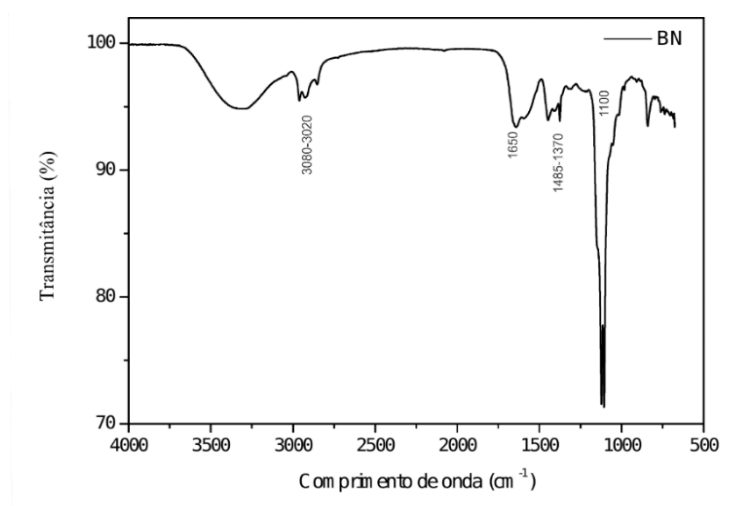
Para a membrana de BN (Figura 55 a), observa-se que a morfologia é uniforme, o compósito BN/sLCC (Figura 55 d) apresenta uma estrutura homogênea indicando que o sLCC age com a finalidade de promover uma maior interação entre os materiais, vale ressaltar que testes com BN e LCC foram realizados e não foi possível obter o compósito, uma vez que a mistura coagulou, por isso houve a necessidade de obter o sLCC. Os compósitos BN/CEL CO, BN/CEL BCA (Figura 55 b e c) e BN/CEL CO/sLCC, BN/CEL BCA/sLCC (Figura 55 e e f) apresentaram sistema bifásico na qual é possível verificar a parte referente a fibra oriunda da celulose (reforço) e a da BN (matriz).

5.3.2 Avaliação estrutural da membrana de BN e compósito por Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas para membrana de BN e para o compósito de BN/CEL BCA/sLCC, com objetivo de identificarmos os grupos funcionais presentes no compósito obtido.

A Figura 56 apresenta o espectro FTIR obtido da membrana de BN na região de 4000 - 550 cm^{-1} . Observa-se que o espectro apresenta as bandas principais, características de unidades monoméricas do cis-1,4-poli-isopreno, que é a borracha natural.

Figura 56 - Espectro na região do infravermelho da BN.



Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

No espectro acima a banda na região de 3400 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração de estiramento de grupos OH, o que pode ser uma indicação de absorção de água ou presença de álcoois. Este pico não é muito pronunciado na literatura, o que sugere baixa concentração desses grupos na amostra. A banda próxima a 3000 cm^{-1} , indica a presença de ligações C-H alifáticas ou aromáticas em estiramento. Isso é consistente com a estrutura do poli-isopreno, que tem insaturação em cis-1,4. As bandas na região de 1660 cm^{-1} e 1440 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações de estiramento de ligações C=C e deformações em C-H₂, respectivamente, presentes na estrutura do poli-isopreno.

A banda em 1500 cm^{-1} , conhecida como impressão digital, apresenta picos que são únicos para cada molécula e podem ser utilizados para sua identificação, são provavelmente devidos às deformações de C-H, e vibrações de estiramento de C-S e S-S que são característicos da vulcanização da BN. A banda próxima a 1100 cm^{-1} refere-se as vibrações de estiramento de C-CH₂. A Tabela 5 mostra as bandas e suas atribuições para BN.

Tabela 5 - Bandas e grupos funcionais para a borracha natural (BN).

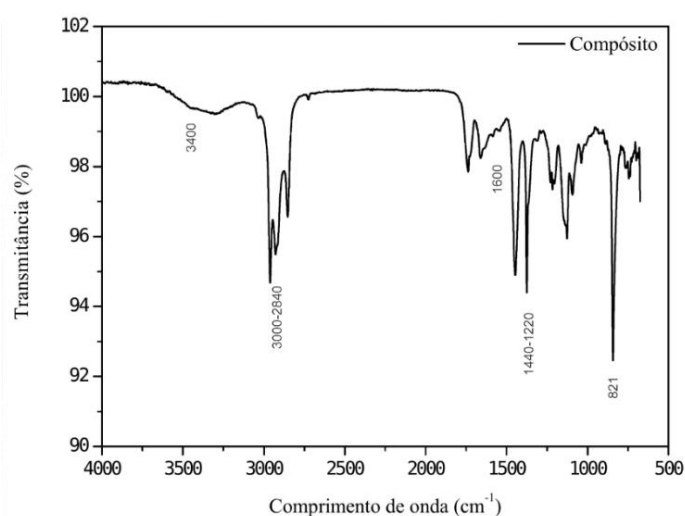
| Comprimento de onda (cm ⁻¹) | Atribuições aos modos de vibração | Referências |
|-----------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| 3080-3020 | Estiramento C-H de alcenos | Valera-Zaragoza <i>et al.</i> , (2014) |
| 1650 | Estiramento C=C | Praewpakun <i>et al.</i> , (2021); Krainoi <i>et al.</i> , (2022) |
| 1485-1370 | Deformação C-H | Valera-Zaragoza <i>et al.</i> , (2014) |
| 1100 | Estiramento C-CH ₂ | Nallasamy <i>et al.</i> , (2004) |

Fonte: Dados baseados em Valera-Zaragoza *et al.*, 2014; Praewpakun *et al.*, 2021; Krainoi *et al.*, 2022; Nallasamy *et al.*, 2004.

Gomes *et al.*, (2013), em sua pesquisa, conduziram um estudo sobre as diferenças entre as borrachas obtidas a partir do látex da mangabeira e da seringueira. Os resultados demonstraram que os espectros de FTIR para ambas as amostras apresentaram semelhanças significativas. As principais bandas identificadas nos espectros foram em 3035, 2962, 2854, 1662, 1450, 1376, e 836 cm⁻¹, correspondendo às características das unidades monoméricas do cis-1,4-poli-isopreno. Ao comparar esses resultados com os apresentados na Tabela 5, verifica-se que eles estão em estreita concordância com os relatados na literatura.

No espectro FTIR do compósito BN/CEL BCA/sLCC (Figura 57), observa-se as bandas características aos dos grupos funcionais dos materiais adicionados.

Figura 57 - Espectro na região do infravermelho do compósito BN/CEL BCA/sLCC.



Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

A banda em 3400 cm^{-1} refere-se às vibrações de estiramento O-H, que podem ser atribuídas à celulose e possíveis grupos hidroxila da borracha natural e do surfactante. As bandas em $3000\text{-}2840\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas ao estiramento C-H associadas a cadeias alquílicas, que se referem tanto a borracha natural como em componentes alquílicos do sLCC. A banda em 1730 cm^{-1} é característica de vibrações de estiramento C=O, que podem ser atribuídas aos constituintes do surfactante.

As bandas em $1600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ referem-se às vibrações de estiramento de ligações C=C, que podem estar presentes na estrutura da BN e também no sLCC. As bandas em $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ são características de estiramento C-O, típicas da celulose e de possíveis grupos ácidos ou álcoois do sLCC. A região abaixo de 900 cm^{-1} estão associadas a deformações fora do plano de grupos C-H, que são comuns em materiais orgânicos complexos como celulose e a BN.

Observa-se uma diferença notável entre os espectros de membrana de BN e do compósito BN/CEL BCA/sLCC, isso se deve ao fato de que no espectro do compósito BN/CEL BCA/sLCC observa-se as bandas referentes aos grupos funcionais característicos da celulose e do sLCC que não estão presentes na membrana de BN.

Tabela 6 - Bandas e grupos funcionais para o compósito BN/CEL BCA/sLCC.

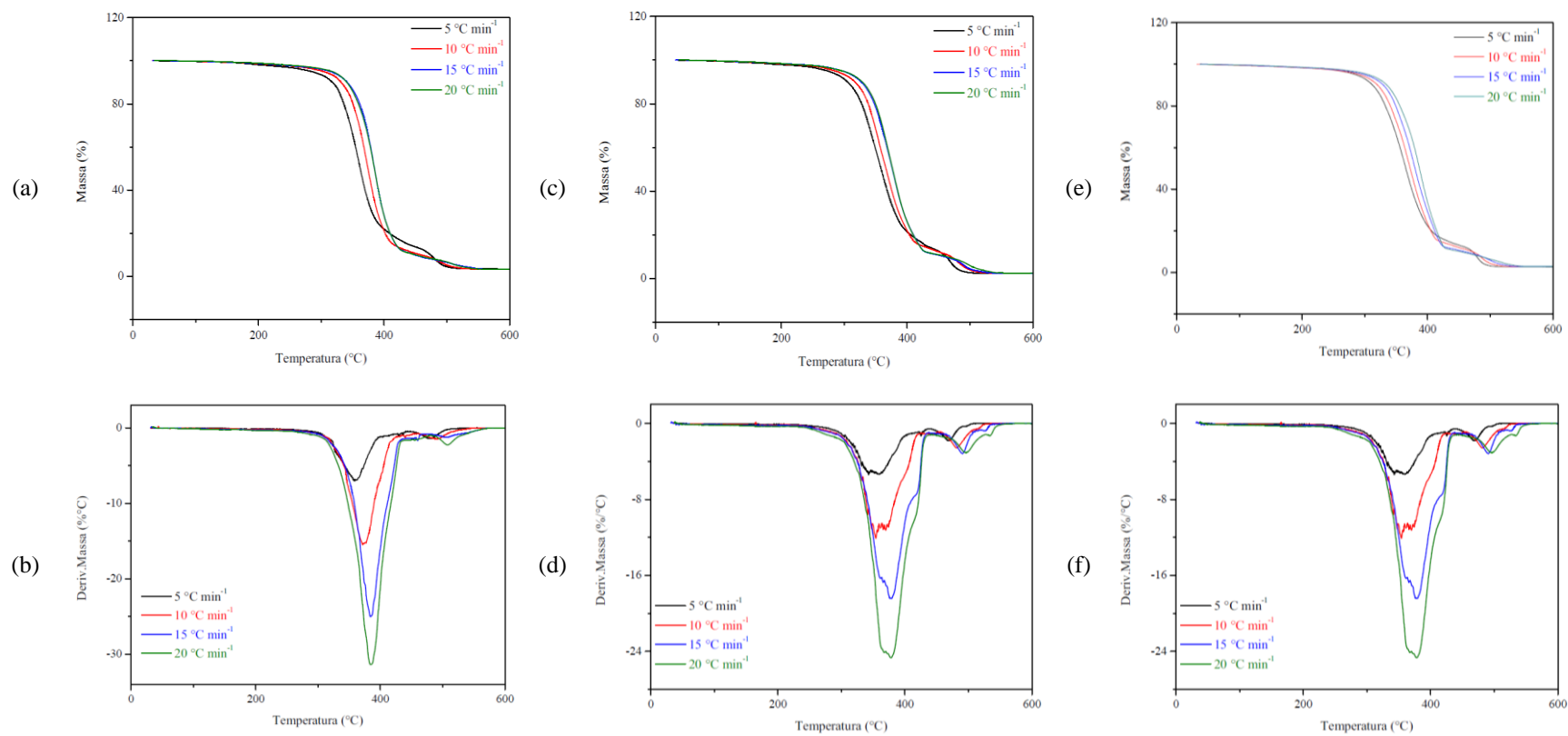
| Comprimento de onda (cm^{-1}) | Atribuições aos modos de vibração |
|----------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| 3400 | Estiramento O-H |
| 3000-2840 | Estiramento C-H |
| 1600 | Estiramento C=C |
| 1440-1220 | Estiramento C-O |
| 821 | Deformação C-H |

Fonte: Arquivo pessoal, 2023

5.3.3 Avaliação do comportamento térmico da membrana de BN e compósitos por Termogravimetria/Termogravimetria Derivada (TG/DTG) em atmosfera de ar sintético e nitrogênio

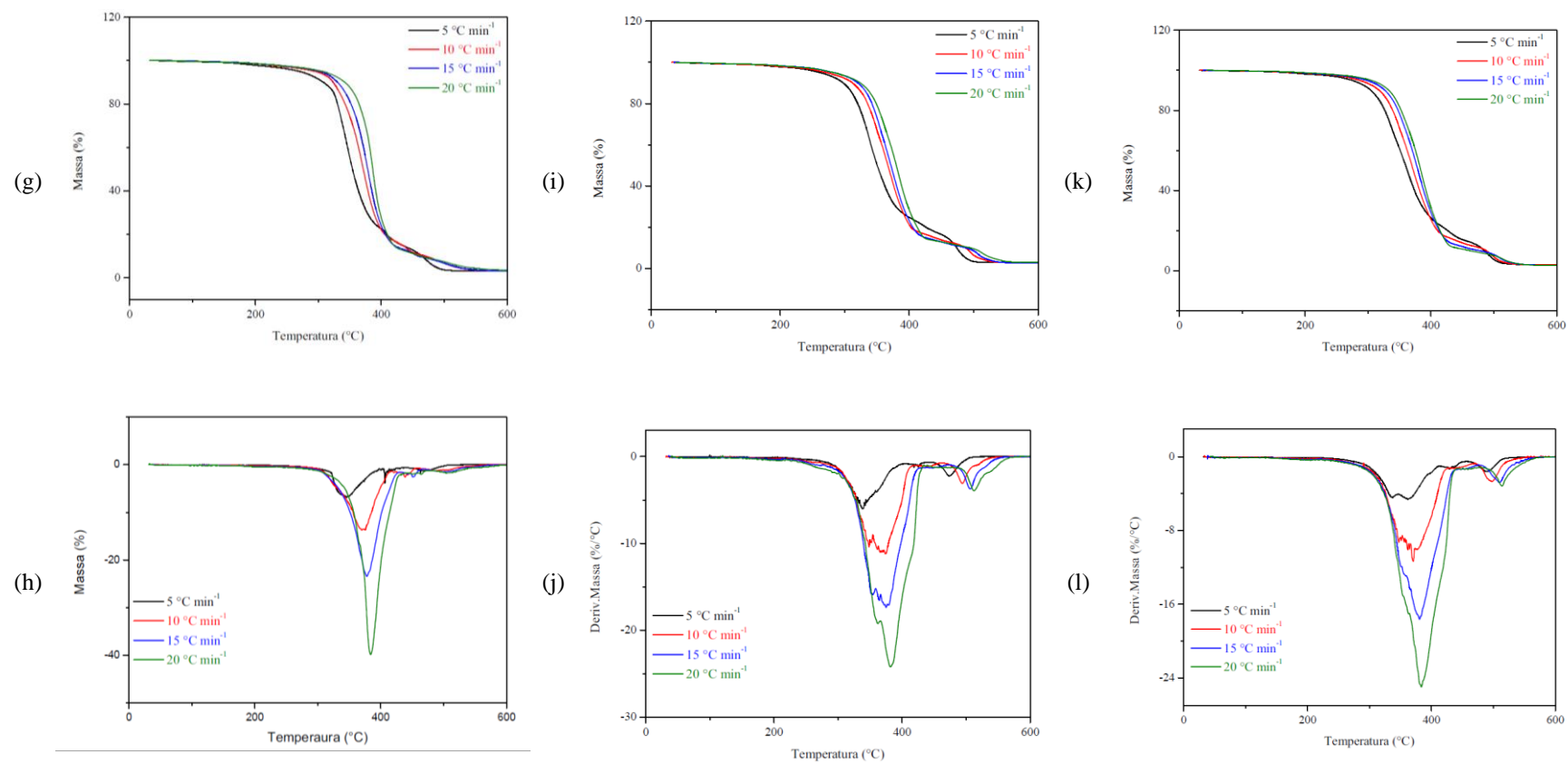
Nas Figuras 58 (a-1) são apresentadas as curvas de TG/DTG em diferentes razões de aquecimento para a membrana de BN e compósitos em atmosfera de ar sintético.

Figura 58 - Curvas TG/ DTG da membrana de BN (a e b) e dos compósitos BN/CEL CO (c e d), BN/CEL BCA (e e f), BN/sLCC (g e h), BN/CEL CO/sLCC (i e j) e BN/CEL BCA/sLCC (k e l) em atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C min⁻¹.



Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

Figura 58 - Curvas TG/DTG da membrana de BN (a e b) e dos compósitos BN/CEL CO (c e d), BN/CEL BCA (e e f), BN/sLCC (g e h), BN/CEL CO/sLCC (i e j) e BN/CEL BCA/sLCC (k e l) em atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C min⁻¹.



Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

As curvas TG/DTG da membrana de BN e dos compósitos demonstraram estabilidade térmica em torno de 235-275 °C, o que indica que nestas temperaturas o material não sofre alteração em sua composição química, dado importante para muitas aplicações industriais, como por exemplo, aplicações de pneus. Acima desta temperatura inicia-se a termodecomposição que ocorre em duas etapas consecutivas, sendo a primeira com aproximadamente 80% de perda de massa e resíduo carbonáceo com cerca de 3%. A partir das curvas DTG fica mais fácil observar o início e o fim de cada etapa da decomposição térmica da BN, é possível observar um evento que se inicia pouco acima de 300 °C (início da degradação) até 400 °C, seguido de outros dois eventos menos pronunciados que são finalizados próximos a 550 °C.

Na Tabela 7 são apresentadas as temperaturas de estabilidade térmica segundo a *Onset Point* (T_{on}), perdas de massas e resíduos obtidos nas curvas TG para a membrana de BN e os compósitos BN/CEL CO, BN/CEL BCA, BN/sLCC, BN/CEL CO/sLCC e BN/CEL BCA/sLCC. As temperaturas de pico (T_p) na qual a velocidade de degradação é máxima foram obtidas nas curvas DTG.

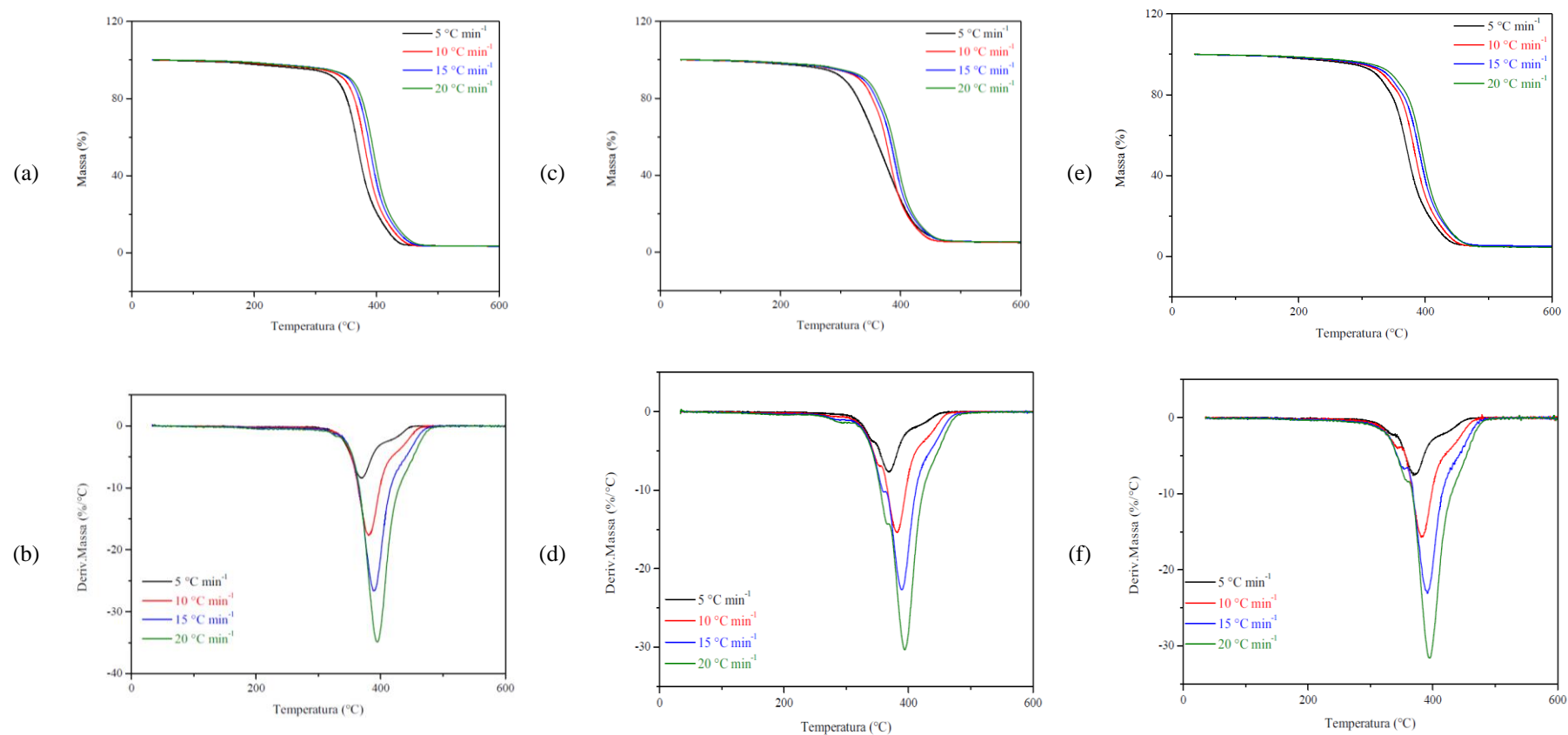
Tabela 7 - Dados obtidos através da avaliação do comportamento térmico da BN e compósitos nas curvas TG/DTG em atmosfera de ar sintético.

| Amostras | 5 °C min ⁻¹ | | | | 10 °C min ⁻¹ | | | | 15 °C min ⁻¹ | | | | 20 °C min ⁻¹ | | | |
|-----------------|------------------------|----------------|-------|-----------|-------------------------|----------------|-------|-----------|-------------------------|----------------|-------|-----------|-------------------------|----------------|-------|-----------|
| | T _{on} | T _P | Δm | % Resíduo | T _{on} | T _P | Δm | % Resíduo | T _{on} | T _P | Δm | % Resíduo | T _{on} | T _P | Δm | % Resíduo |
| BN | 245,23 | 360,00 | 80,00 | 3,40 | 258,25 | 376,61 | 84,24 | 3,50 | 268,88 | 383,68 | 87,31 | 3,70 | 275,22 | 386,14 | 88,78 | 3,86 |
| BN/CEL CO | 235,19 | 359,00 | 80,00 | 2,40 | 245,15 | 372,00 | 82,59 | 2,50 | 252,43 | 377,46 | 86,53 | 2,53 | 260,08 | 384,45 | 87,27 | 2,55 |
| BN/CEL BCA | 237,84 | 360,00 | 81,71 | 2,72 | 245,81 | 371,51 | 83,20 | 3,10 | 252,47 | 376,80 | 85,98 | 3,14 | 261,11 | 385,40 | 86,80 | 3,00 |
| BN/sLCC | 237,59 | 356,00 | 80,02 | 3,01 | 245,86 | 371,05 | 82,06 | 3,07 | 254,15 | 378,20 | 84,85 | 3,38 | 260,25 | 383,76 | 86,35 | 3,30 |
| BN/CEL CO/ sLCC | 236,00 | 340,00 | 79,46 | 2,99 | 247,69 | 370,26 | 80,22 | 2,92 | 255,40 | 375,02 | 84,51 | 2,83 | 261,25 | 381,38 | 86,03 | 3,48 |
| BN/CEL BCA/sLCC | 238,39 | 363,11 | 79,50 | 3,35 | 247,92 | 370,26 | 80,74 | 3,11 | 255,43 | 379,00 | 84,76 | 2,97 | 261,37 | 382,97 | 86,68 | 2,96 |

Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

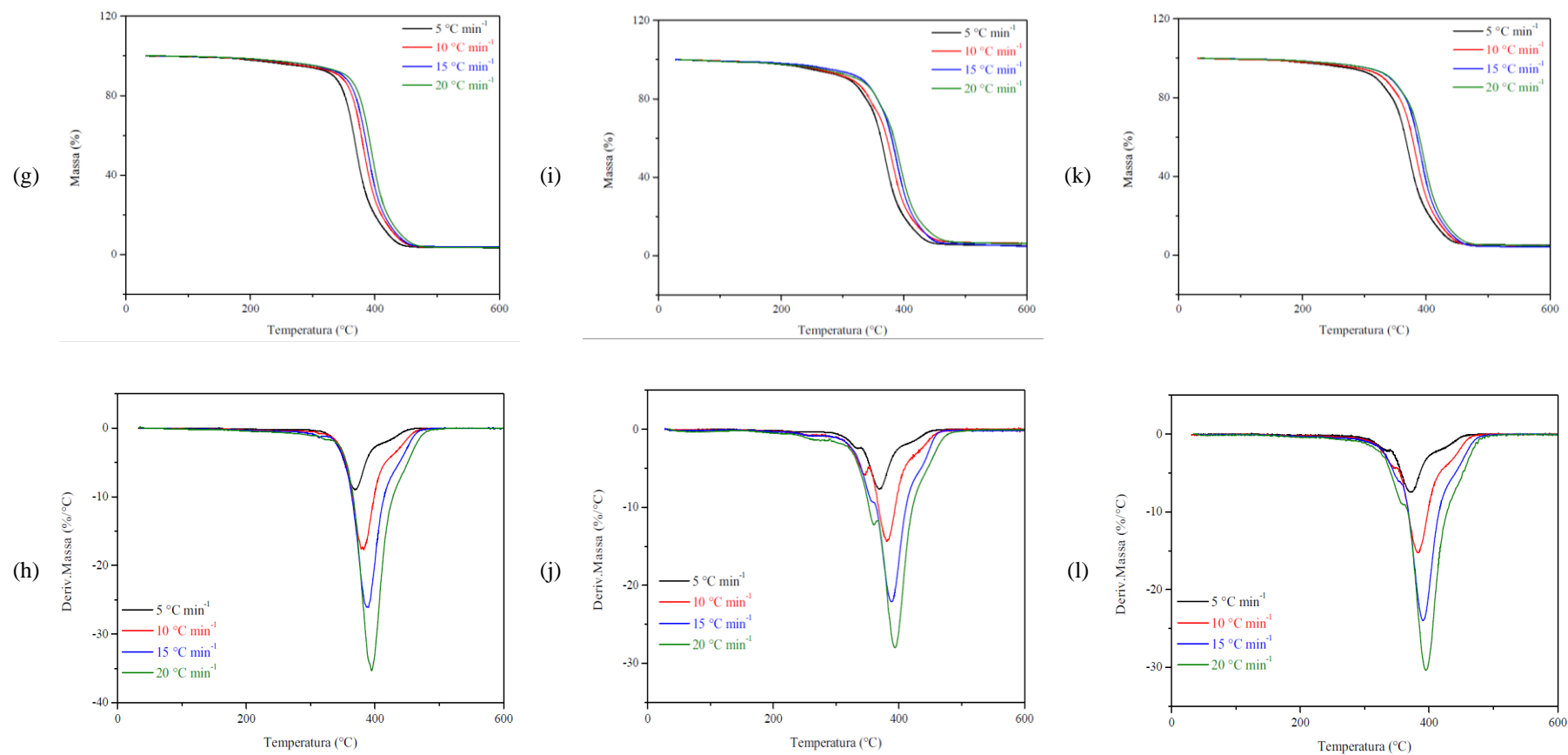
Nas Figuras 59 (a-l) são apresentadas as curvas de TG/DTG da membrana BN e dos compósitos em diferentes razões de aquecimento e em atmosfera de nitrogênio.

Figura 59 - Curvas TG/DTG da membrana de BN (a e b) e dos compósitos BN/CEL CO (c e d), BN/CEL BCA (e e f), BN/sLCC (g e h), BN/CEL CO/sLCC (i e j) e BN/CEL BCA/sLCC (k e l) em atmosfera de nitrogênio e razão de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C min⁻¹.



Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

Figura 59 - Curvas TG/DTG da membrana de BN (a e b) e dos compósitos BN/CEL CO (c e d), BN/CEL BCA (e e f), BN/sLCC (g e h), BN/CEL CO/sLCC (i e j) e BN/CEL BCA/sLCC (k e l) em atmosfera de nitrogênio e razão de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C min⁻¹.



Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

As curvas TG/DTG em atmosfera de N₂ mostram que a membrana de BN e todos os compósitos possuem estabilidade térmica (T_{on}) em torno de 245-290 °C, acima desta temperatura inicia-se a termodecomposição que ocorre em um único estágio com perda de massa superior a 90% e o resíduo carbonáceo inferior a 5,0%, a temperatura máxima de pico obtida pela curva DTG, variou em torno de 368-400 °C.

De acordo com a literatura a degradação da BN por TG/DTG em atmosfera de nitrogênio tem início em aproximadamente 300 °C e temperatura máxima de pico em torno de 400 °C (Williams *et al.*, 1995), ou seja, os resultados obtidos neste trabalho estão de acordo com os reportados na literatura.

As curvas TG/DTG indicam comportamentos térmicos distintos com a mudança da atmosfera, se o gás for oxidante, dependendo da reação, afetará a curva TG. O ar sintético é composto por 20% de oxigênio e as curvas nessa atmosfera indicaram termodecomposição ocorrendo em duas ou três etapas. Enquanto, em N₂ parece ocorrer em uma única etapa. Segundo Ionashiro (2014), essa diferença pode ser explicada pelo fato de que em atmosfera oxidante (ar sintético) ocorre interação com a amostra e em atmosfera inerte (N₂) isso não acontece.

Outro fator que deve ser considerado é que as curvas TG/DTG em diferentes atmosferas mostram que os eventos térmicos tendem a deslocarem para temperaturas maiores com o aumento da razão de aquecimento. Isso é consequência dos processos físicos e químicos que ocorrem com determinada energia térmica, entretanto, como é conhecido que existe um atraso em relação a temperatura que o evento ocorre e a que ele foi registrado pelo equipamento ao serem detectados tais fenômenos já podem estar ocorrendo, o que contribui para a sobreposição de inflexões e como resultado o evento não é bem definido. (Ionashiro, 2004).

As curvas TG/DTG obtidas para os compósitos apresentaram diminuição na estabilidade térmica comparada com as curvas da BN, provocada pela adição dos materiais. Na Tabela 8 são apresentadas as temperaturas de estabilidade térmica segundo a *Onset Point* (T_{on}), perdas de massas e resíduos em % obtidos nas curvas TG para a membrana de BN e os compósitos BN/CEL CO, BN/CEL BCA, BN/sLCC, BN/CEL CO/sLCC e BN/CEL BCA/sLCC. As temperaturas de pico (T_p) na qual a velocidade de degradação é máxima foram obtidas nas curvas DTG.

Tabela 8 - Dados obtidos através da avaliação do comportamento térmico da BN e compósitos nas curvas TG/DTG em atmosfera de N₂.

| Amostras | 5 °C min ⁻¹ | | | | 10 °C min ⁻¹ | | | | 15 °C min ⁻¹ | | | | 20 °C min ⁻¹ | | | |
|-----------------|------------------------|----------------|-------|-----------|-------------------------|----------------|-------|-----------|-------------------------|----------------|-------|-----------|-------------------------|----------------|-------|-----------|
| | T _{on} | T _P | Δm | % Resíduo | T _{on} | T _P | Δm | % Resíduo | T _{on} | T _P | Δm | % Resíduo | T _{on} | T _P | Δm | % Resíduo |
| BN | 255,74 | 370,26 | 92,52 | 3,48 | 267,45 | 380,56 | 93,12 | 3,53 | 279,72 | 388,53 | 92,85 | 3,56 | 290,96 | 400,02 | 93,22 | 3,66 |
| BN/CEL CO | 245,42 | 369,46 | 90,54 | 4,25 | 252,69 | 382,17 | 91,82 | 4,26 | 262,04 | 388,53 | 91,69 | 4,44 | 272,25 | 394,09 | 91,87 | 4,46 |
| BN/CEL BCA | 245,46 | 368,69 | 91,51 | 4,17 | 253,63 | 381,38 | 91,50 | 4,88 | 262,71 | 389,91 | 91,56 | 4,28 | 272,55 | 395,68 | 92,34 | 4,69 |
| BN/sLCC | 245,77 | 368,87 | 92,47 | 3,54 | 254,28 | 381,38 | 91,58 | 4,63 | 261,43 | 386,94 | 93,54 | 3,66 | 273,34 | 395,68 | 93,43 | 3,97 |
| BN/CEL CO/ sLCC | 245,44 | 368,67 | 90,02 | 3,56 | 253,62 | 381,38 | 90,45 | 4,02 | 265,54 | 387,73 | 90,96 | 4,71 | 275,13 | 392,50 | 91,97 | 4,79 |
| BN/CEL BCA/sLCC | 245,57 | 371,85 | 90,26 | 4,52 | 255,07 | 382,17 | 91,27 | 4,77 | 263,01 | 389,91 | 92,35 | 4,89 | 275,31 | 394,88 | 92,05 | 4,91 |

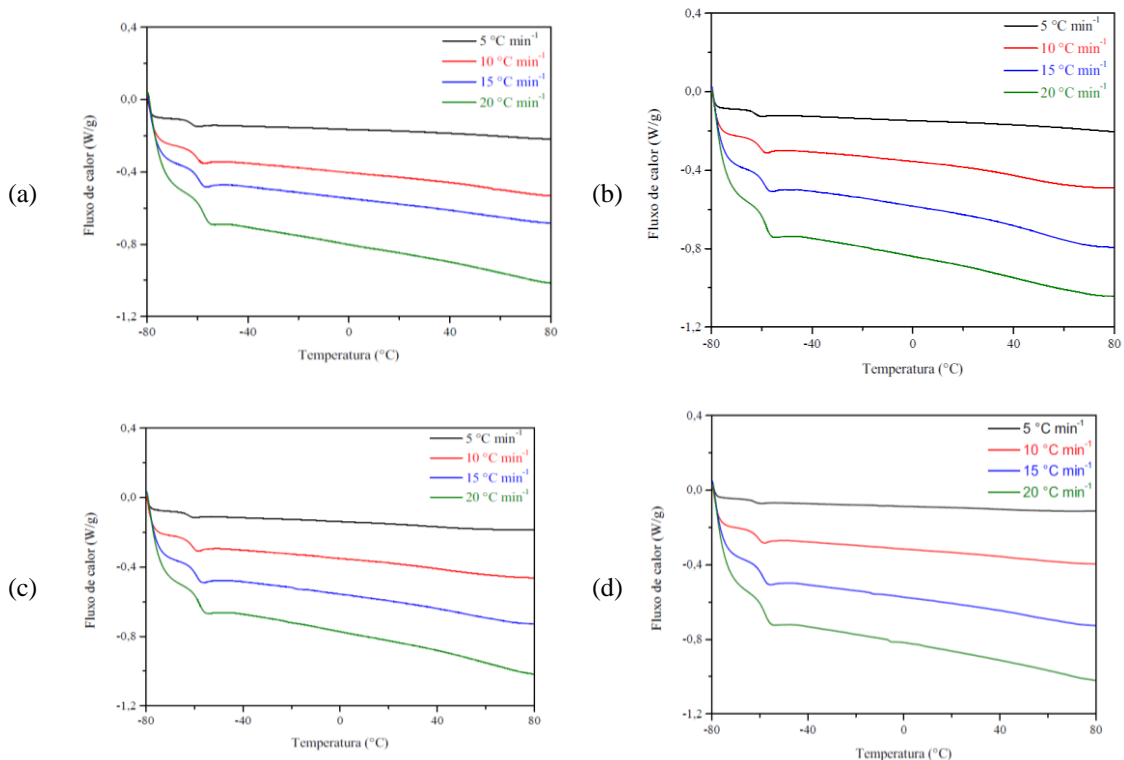
Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

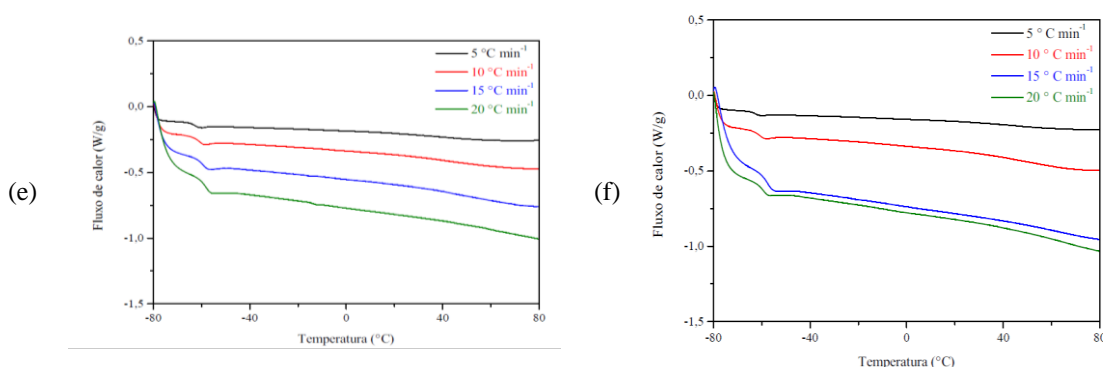
5.3.4 Avaliação do comportamento térmico da membrana de BN e compósitos por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) em atmosfera de ar sintético e nitrogênio

A temperatura de transição vítrea (T_g) determinada através da técnica de DSC está acompanhada de uma mudança na capacidade de calor, mas não há mudança de entalpia ($\Delta H=0$). A T_g refere-se ao intervalo de temperatura na qual o material polimérico muda de um estado vítreo (mais rígido) para um estado mais “borrachoso” (elastomérico) (Dall'Antonia *et al.*, 2009), ela foi identificada, portanto, como uma descontinuidade na linha de base, em que os valores de T_g foram obtidas pelo ponto de inflexão da curva de DSC.

Nas Figuras 60 (a), (b), (c), (d), (e) e (f) são apresentadas as curvas de DSC em diferentes razões de aquecimento para a membrana de BN e compósitos BN/CEL CO, BN/CEL BCA, BN/sLCC, BN/CEL CO/sLCC e BN/CEL BCA/sLCC em atmosfera de ar sintético. Em todas as curvas são possíveis observar as temperaturas de transição vítrea (T_g).

Figura 60 - Curvas DSC da membrana de BN (a) e dos compósitos de BN/CEL CO (b) BN/CEL BCA (c) BN/sLCC (d) BN/CEL CO/sLCC (e) e BN/CEL BCA/sLCC (f) em atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C min⁻¹.





Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

As curvas de DSC apresentadas acima apresentaram temperatura de T_g próximo a -60 °C para a membrana de BN e compósitos BN/CEL CO, BN/CEL BCA, BN/sLCC, BN/CEL CO/sLCC e BN/CEL BCA/sLCC, conforme apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Temperatura de transição vítrea obtidas nas curvas de DSC para amostras analisadas em razão de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C min^{-1} em atmosfera de ar sintético.

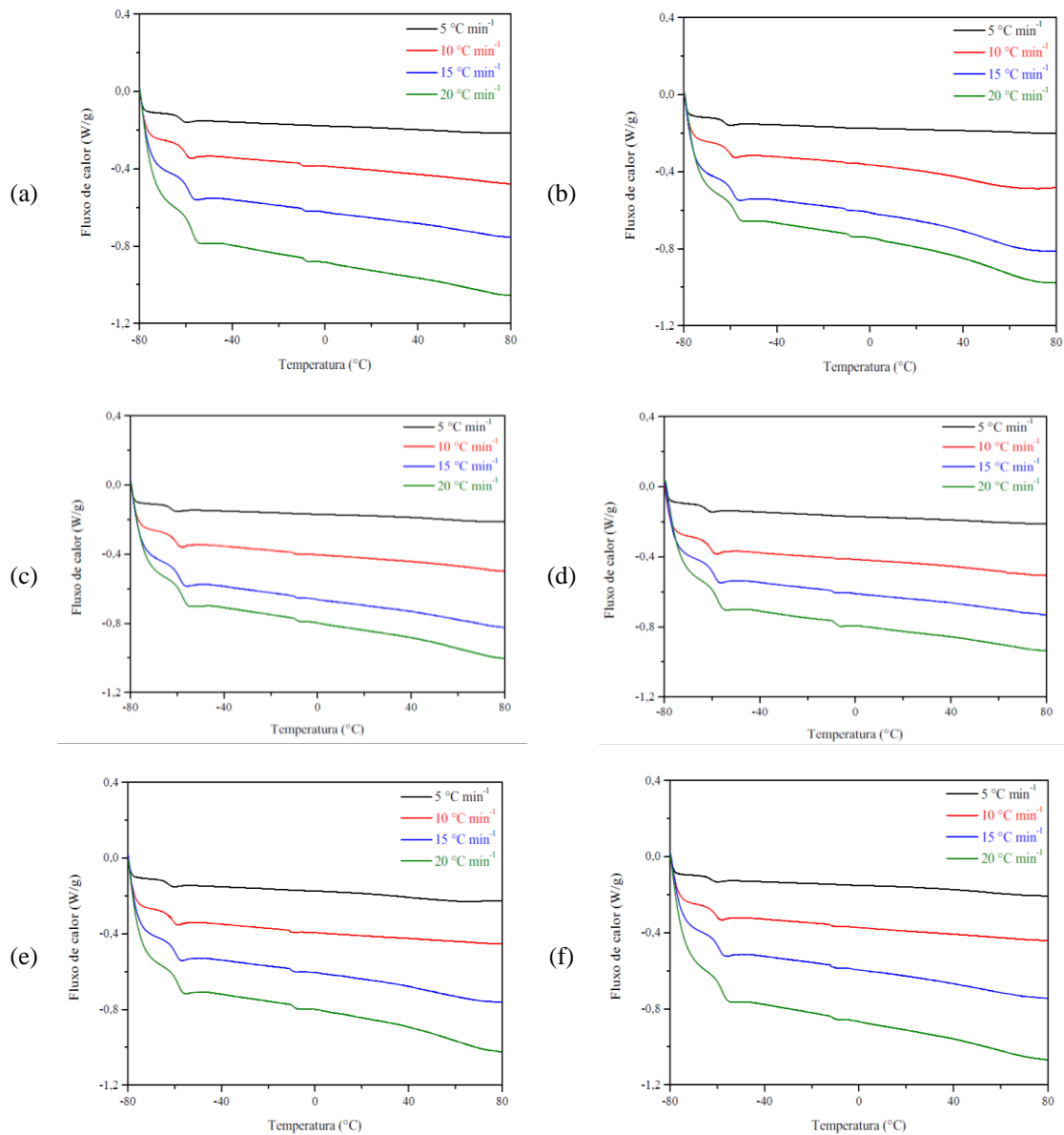
| Amostras | T_g (°C) | T_g (°C) | T_g (°C) | T_g (°C) |
|-----------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | 5 °C min^{-1} | 10 °C min^{-1} | 15 °C min^{-1} | 20 °C min^{-1} |
| BN | -60,73 | -58,60 | -57,32 | -55,61 |
| BN/CEL CO | -60,73 | -58,60 | -57,32 | -55,61 |
| BN/CEL BCA | -60,73 | -58,60 | -57,32 | -55,61 |
| BN/sLCC | -60,73 | -58,60 | -57,32 | -55,61 |
| BN/CEL CO/sLCC | -60,73 | -58,60 | -57,32 | -55,61 |
| BN/CEL BCA/sLCC | -60,73 | -58,60 | -57,32 | -55,61 |

Fonte: Arquivo pessoal, 2023

Observa-se que não há diferença entre as temperaturas de T_g para membrana de BN e compósitos, quando comparados na mesma razão de aquecimento. Esse resultado sugere que os materiais adicionados não exercem influência significativa na T_g da borracha. Em outras palavras, não há interação entre os materiais e a BN, que possa influenciar nas propriedades químicas da borracha e nem das celuloses e sLCC. Esse é um fato interessante para a aplicação do material, pois a única interação que deve existir entre eles deve ser a aderência, sendo que dessa forma as propriedades são mantidas. Além disso, mantêm-se as propriedades pelas quais a borracha natural se mostra interessante, como a flexibilidade e elasticidade.

Nas Figuras 61 (a), (b), (c), (d), (e) e (f) são apresentadas as curvas de DSC em diferentes razões de aquecimento para a membrana de BN e compósitos BN/CEL CO, BN/CEL BCA, BN/sLCC, BN/CEL CO/sLCC e BN/CEL BCA/sLCC em atmosfera de nitrogênio indicando os eventos referentes as temperaturas de T_g .

Figura 61 - Curvas DSC da membrana de BN (a) e dos compósitos de BN/CEL CO (b) BN/CEL BCA (c) BN/sLCC (d) BN/CEL CO/sLCC (e) e BN/CEL BCA/sLCC (f) em atmosfera de nitrogênio e razão de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C min⁻¹.



Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

As curvas de DSC em N₂ indicam que as temperaturas de T_g para a BN e os compósitos foram próximas a -60 °C, conforme apresentado na Tabela 10.

Tabela 10 - Temperatura de transição vítrea obtidas nas curvas de DSC para amostras analisadas em razão de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C min⁻¹ em atmosfera de nitrogênio.

| Amostras | T _g (°C) | T _g (°C) | T _g (°C) | T _g (°C) |
|-----------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | 5 °C min ⁻¹ | 10 °C min ⁻¹ | 15 °C min ⁻¹ | 20 °C min ⁻¹ |
| BN | -60,73 | -58,60 | -57,32 | -55,19 |
| BN/CEL CO | -60,73 | -58,60 | -57,32 | -55,19 |
| BN/CEL BCA | -60,73 | -58,60 | -57,32 | -55,19 |
| BN/sLCC | -60,73 | -58,60 | -57,32 | -55,19 |
| BN/CEL CO/sLCC | -60,73 | -58,60 | -57,32 | -55,19 |
| BN/CEL BCA/sLCC | -60,73 | -58,60 | -57,32 | -55,19 |

Fonte: Arquivo pessoal, 2023

À medida que se aumenta a razão de aquecimento a descontinuidade de linha de base fica mais evidente, isso pode ser observado em ambas as atmosferas de nitrogênio e ar sintético.

Observa-se que independente da atmosfera utilizada (ar sintético ou N₂), as temperaturas de T_g das diferentes amostras mantêm-se quando comparadas nas mesmas razões de aquecimento. As temperaturas de T_g obtidas através de curvas DSC em diferentes razões de aquecimento e atmosferas para a borracha natural (BN) estão de acordo com os reportados na literatura que é cerca de -70 a -50 °C (Brandrup *et al.*, 1999).

As temperaturas de T_g obtidas para os compósitos também mostraram semelhança com a da BN, pois não há variação significativa nos valores obtidos. Na Tabela 11 observa-se as temperaturas de T_g para diferentes atmosferas.

Tabela 11 - Temperatura de transição vítrea para amostras analisadas em diferentes razões de aquecimento (°C min⁻¹) e em atmosfera de ar sintético e nitrogênio.

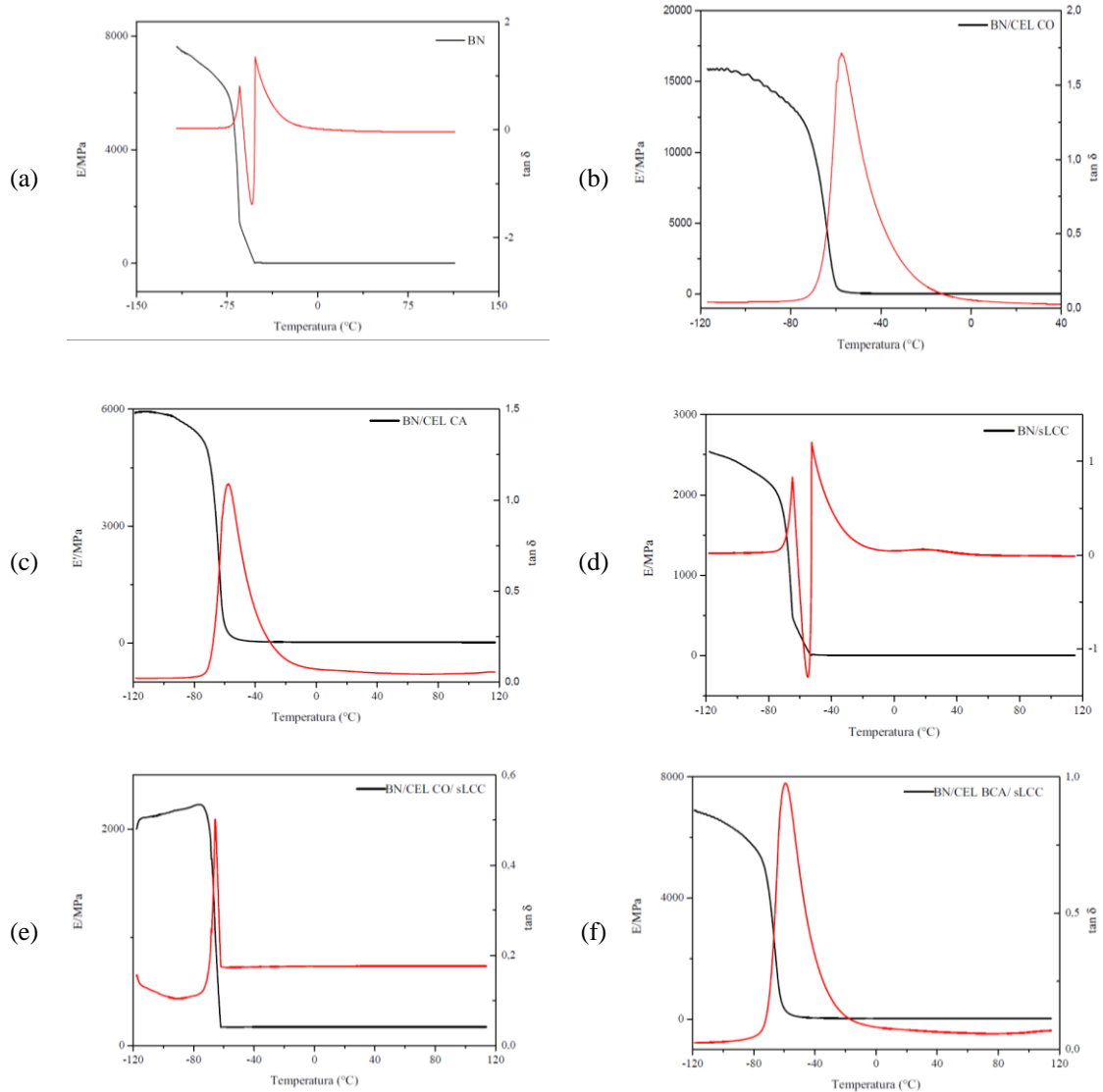
| Amostras | T _g (°C) – ar sintético | | | | T _g (°C) – nitrogênio | | | |
|-----------------|------------------------------------|--------|--------|--------|----------------------------------|--------|--------|--------|
| | 5 | 10 | 15 | 20 | 5 | 10 | 15 | 20 |
| BN | -60,73 | -58,60 | -57,32 | -55,61 | -60,73 | -58,60 | -57,32 | -55,19 |
| BN/CEL CO | -60,73 | -58,60 | -57,32 | -55,61 | -60,73 | -58,60 | -57,32 | -55,19 |
| BN/CEL BCA | -60,73 | -58,60 | -57,32 | -55,61 | -60,73 | -58,60 | -57,32 | -55,19 |
| BN/sLCC | -60,73 | -58,60 | -57,32 | -55,61 | -60,73 | -58,60 | -57,32 | -55,19 |
| BN/CEL CO/sLCC | -60,73 | -58,60 | -57,32 | -55,61 | -60,73 | -58,60 | -57,32 | -55,19 |
| BN/CEL BCA/sLCC | -60,73 | -58,60 | -57,32 | -55,61 | -60,73 | -58,60 | -57,32 | -55,19 |

Fonte: Arquivo pessoal, 2023

5.3.5 Avaliação do comportamento térmico e resistência elástica da membrana de BN e dos compósitos por Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) em atmosfera de nitrogênio

A técnica de Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) mede as propriedades mecânicas de materiais em função da temperatura, tempo, frequência e outras condições de teste. Em polímeros e compósitos é empregada na avaliação da transição vítrea. Nas Figuras 62 (a), (b), (c), (d), (e) e (f) observam-se as curvas DMA da membrana de BN e dos compósitos BN/CEL CO, BN/CEL BCA, BN/sLCC, BN/CEL CO/sLCC e BN/CEL BCA/sLCC, respectivamente.

Figura 62 - Curvas DMA da membrana de BN (a) e dos compósitos BN/CEL CO (b) BN/CEL BCA (c) BN/sLCC (d) BN/CEL CO/sLCC (e) e BN/CEL BCA/sLCC (f) em atmosfera de nitrogênio e razão de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.



Fonte: Arquivo pessoal, 2023.

Nas curvas de DMA, o módulo de armazenamento (E') do material é uma medida da energia elástica armazenada quando o material é deformado, indica a rigidez, quanto maior o valor mais rígido é o material. Já o fator de amortecimento ($\tan \delta$) é a razão entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento e indica a capacidade do material de dissipar energia.

A curva de DMA (Figura 62 a) mostra que a membrana de BN mantém a rigidez até a temperatura de T_g (-52,6 °C) o que contribui para a aplicações que requerem materiais com maior resistência mecânica em um intervalo de temperatura mais amplo. Porém, a curva obtida mostrou comportamento diferente da literatura e por isso faz-se necessário retomar estes estudos, de modo a obter resultados mais conclusivos.

O compósito BN/CEL CO (Figura 62 b) mantém rigidez até a temperatura de T_g -60 °C. Este material pode ser utilizado para aplicações que exigem boa rigidez a baixas temperaturas.

Observa-se no compósito BN/CEL BCA, (Figura 62 c) que o módulo de armazenamento (E') reflete a rigidez do material, indicando que o material é bastante rígido nessa faixa de temperatura (-59,4 °C). Com o aumento da temperatura, há uma queda acentuada, mostrando que o material se torna menos rígido (mais flexível). Este comportamento é típico de polímeros que passam pela T_g . Já no $\tan \delta$ a presença do pico pronunciado e estreito sugere que a transição vítrea é relativamente rápida e que o material tem uma boa capacidade de dissipação de energia nessa temperatura específica.

A Figura 62 (d) apresenta a curva de DMA para o compósito BN/sLCC. A BN modificada com sLCC demonstra um comportamento térmico onde a temperatura de T_g é alcançada em torno de -52,6 °C. Isso pode ser benéfico em aplicações que requerem flexibilidade e resistência mecânica em condições de temperatura fria. A presença do surfactante parece não afetar a estabilidade mecânica da BN em temperaturas mais altas, mantendo as características elásticas desejáveis.

Observa-se na Figura 62 (e) que a curva de DMA para o compósito BN/CEL CO/sLCC indica que a T_g está próxima de -60 °C. Este material pode ser adequado para aplicações que exigem boa rigidez a baixas temperaturas, mas que também precisam de flexibilidade e capacidade de amortecimento em temperaturas mais altas. A janela de transição vítrea mais estreita sugere que o material terá uma transição rápida entre esses estados.

O compósito BN/CEL BCA/sLCC, ilustrado na Figura 62 (f), apresenta características notáveis, particularmente na representação do fator de amortecimento, destacado na curva em vermelho. Este pico, situado próximo a -60 °C, indica a temperatura de T_g do material. O fator

de amortecimento, crucial nesta análise, demonstra a eficácia do compósito em dissipar energia mecânica sob a forma de calor durante a transição vítrea, uma propriedade essencial para aplicações que exigem flexibilidade e capacidade de amortecimento em temperaturas mais baixas.

Além disso, a composição deste material o torna particularmente atrativo do ponto de vista ambiental. A incorporação de celulose e surfactante de líquido da castanha de caju na BN ressalta uma abordagem inovadora no desenvolvimento de materiais sustentáveis, aproveitando subprodutos de outras indústrias, fazendo com que essa estratégia contribua para a sustentabilidade ambiental.

As informações fornecidas pela análise DMA são extremamente valiosas, evidenciando que o compósito BN/CEL BCA/sLCC oferece uma combinação singular de rigidez e flexibilidade em diferentes temperaturas. A Tabela 12 complementa essas informações, detalhando as temperaturas de transição vítrea obtidas para a membrana de BN e compósitos.

Tabela 12 - Temperatura de transição vítrea (T_g) obtidas pela técnica de DMA em razão de aquecimento $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de N_2 .

| Amostras | T_g ($^\circ\text{C}$) |
|-----------------|-------------------------------------------------------|
| BN | -52,6 |
| BN/CEL CO | -59,7 |
| BN/CEL BCA | -59,4 |
| BN/sLCC | -52,6 |
| BN/CEL CO/sLCC | -61,7 |
| BN/CEL BCA/sLCC | -59,7 |

Fonte: Arquivo pessoal, 2023

Oliveira *et al.*, (2006) avaliou a caracterização da diversidade de clones de seringueira, utilizando a técnica de DMA para obtenção de temperaturas de transição vítrea T_g das BN. Em suas análises, foram observadas variações nas temperaturas T_g de $-75,8$ a $-69,0\text{ }^\circ\text{C}$.

No presente estudo, as temperaturas T_g medidas por DMA apresentaram um intervalo de $-52,6$ a $-61,7\text{ }^\circ\text{C}$, ao compará-las com os resultados obtidos por DSC, sob condições similares de aquecimento e atmosfera constatou-se que as temperaturas T_g para membrana de BN e compósito BN/sLCC apresentaram uma discrepância nas diferentes técnicas. No DSC, as temperaturas T_g para membrana de BN e compósitos foram $-60,73\text{ }^\circ\text{C}$.

As curvas de DMA para membrana de BN e para o compósito BN/sLCC, representadas na Figura 62 (a) e (d), respectivamente, apresentaram perfis semelhantes entre si, porém,

incomuns e diferentes dos encontrados na literatura, embora seja possível observar suas temperaturas de transições vítreas (-52,6 °C), demonstraram perfis diferentes das curvas convencionais, o que requer estudos futuros.

Apesar dos resultados DMA apresentarem-se diferentes, quando comparados ao do DSC, os resultados em geral mostram que a adição da celulose pode atuar como um reforço para aumentar a rigidez, enquanto o surfactante pode melhorar a dispersão da celulose na matriz da borracha. Além disso, os materiais adicionados não interferem na composição química da BN, o que faz com que ela mantenha suas propriedades.

5.4 Análise do ensaio toxicidade aguda com *Artemia salina*

O ensaio de toxicidade aguda foi realizado com a *Artemia salina* para avaliar a toxicidade das amostras lixiviadas (BN, BN/CEL BCA, BN/sLCC e BN/CEL BCA/sLCC). A Tabela 13 apresenta os valores de CL₅₀ obtidos.

Tabela 13 - Valores de CL₅₀ obtidos para os lixiviados.

| Horas de exposição (h) | CL ₅₀ do lixiviado (mg/L) | | | |
|---------------------------|--------------------------------------|------------|---------|-----------------|
| | BN | BN/CEL BCA | BN/sLCC | BN/CEL BCA/sLCC |
| 48 | 445,73 | 482,21 | 666,57 | 1562,51 |
| 144 | 440,82 | 490,11 | 580,89 | 573,78 |
| 240 | 399,27 | 506,17 | 486,79 | 533,41 |

Fonte: Arquivo pessoal, 2024.

Ao se comparar os valores de CL₅₀ em 48 h, observa-se que o lixiviado obtido a partir do BN/CEL BCA/sLCC apresentou maiores valores de CL₅₀ do que as demais amostras. Com o passar das horas de exposição, uma variação de CL₅₀ na coluna do BN/sLCC e do BN/CEL BCA/sLCC foi observado. Além disso, nota-se que a adição da CEL BCA e do sLCC na BN, contribuíram para um acréscimo no valor de CL₅₀ em relação a amostra não modificada (BN).

Após os ensaios foi possível calcular a Unidade Tóxica (UT), e classificá-lo segundo a Tabela 14.

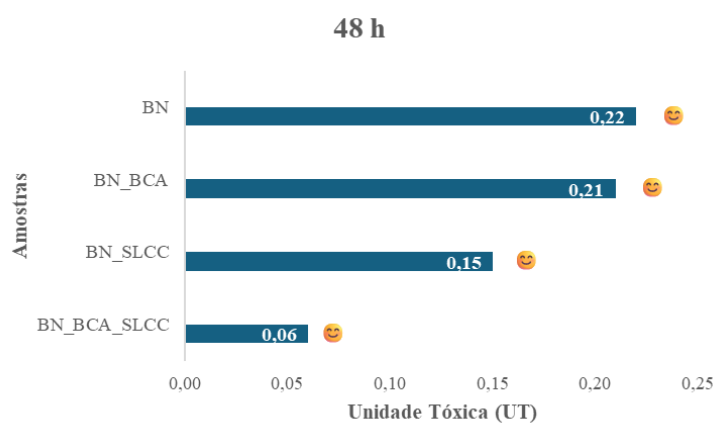
Tabela 14 - Sistema de classificação de perigo.

| Classe | PE | Perigo | Símbolo |
|--------|---------------|-----------------------------|---------|
| I | < 0,4 | Sem toxicidade aguda | 😊 |
| II | 0,4 < UT < 1 | Toxicidade aguda leve | 😬 |
| III | 1 < UT < 10 | Toxicidade aguda | ☠️ |
| IV | 10 < UT < 100 | Toxicidade aguda alta | ☠️☠️ |
| V | UT > 100 | Toxicidade aguda muito alta | ☠️☠️☠️ |

Fonte: Persoone *et al.*, (2003).

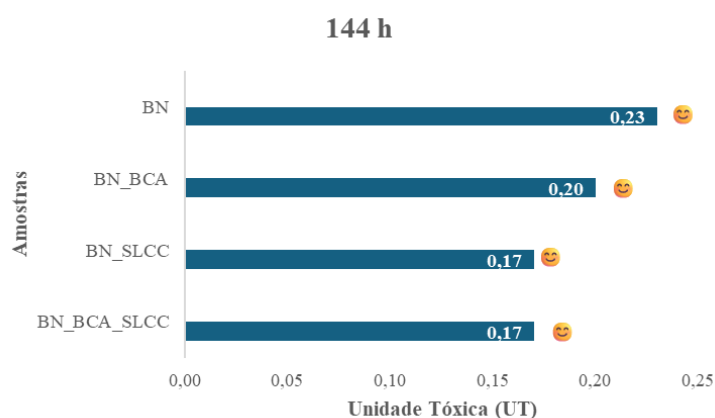
As Figuras 63 a 65 apresentam os resultados obtidos para *Artemia salina* com níveis de toxicidade expressos em UT, calculados a partir da equação: $UT = (1 / CL_{50}) \times 100$, onde CL_{50} é a concentração que causa mortalidade de metade dos organismos testados.

Figura 63. Avaliação da toxicidade de amostras em 48 horas utilizando *Artemia salina*: Unidade Tóxica (UT) e classificação segundo Persoone *et al.*, (2003)



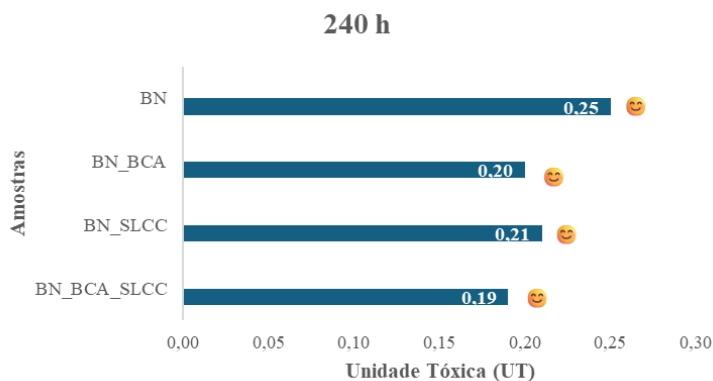
Fonte: Arquivo pessoal, 2024.

Figura 64. Avaliação da toxicidade de amostras em 144 horas utilizando *Artemia salina*: Unidade Tóxica (UT) e classificação segundo Persoone *et al.*, (2003)



Fonte: Arquivo pessoal, 2024.

Figura 65. Avaliação da toxicidade de amostras em 240 horas utilizando *Artemia salina*: Unidade Tóxica (UT) e classificação segundo Persoone *et al.*, (2003)



Fonte: Arquivo pessoal, 2024.

Nota-se que mesmo os valores de CL_{50} apresentaram uma variação entre si e todas as amostras tiveram um valor de UT menor do que 0,4. Sendo assim, ao compararmos os valores de UT obtidos com a Tabela 14, conclui-se que o processo de lixiviação da BN e compósitos não apresentaram toxicidade aguda frente aos ensaios com *Artemia salina*.

Além disso, após avaliar o compósito obtido BN/CEL BCA/sLCC por diferentes técnicas de caracterização, observou-se que o mesmo mantém características da BN, o que torna o material vantajoso para inúmeras aplicações.

6 CONCLUSÕES

O método *Casting* mostrou-se eficaz, pois foi possível obter a membrana de BN e todos os compósitos.

Os compósitos obtidos tiveram suas morfologias comprovadas por MEV que indicaram sistema bifásico com adição de celulose. Além disso, observou-se diferenças nas morfologias das celulosas.

Os espectros de FTIR e as curvas TG/DTG e DSC indicaram perfil similar para a celulose BCA e comercial, o que pode indicar a eficiência no processo de purificação. O espectro do compósito BN/celulose BCA/sLCC apresentou bandas características dos materiais adicionados.

As curvas TG/DTG mostraram que as adições dos materiais (CEL BCA e sLCC) na BN contribuíram para uma diminuição na estabilidade térmica dos compósitos, o que não afetaria na sua aplicabilidade.

As curvas DSC mostraram que as temperaturas de transição vítrea (T_g) da BN e dos compósitos ficaram em torno de $-60\text{ }^\circ\text{C}$, indicando que adição dos materiais na borracha não interferiram na T_g , pois estão próximas com as descritas na literatura. Todas as amostras mostraram homogeneidade entre si quando comparadas às mesmas razões de aquecimento e em atmosfera diferente para análise DSC.

As curvas DMA mostraram que as temperaturas de transição vítrea ficaram próximas com as obtidas no DSC, porém, as curvas DMA requerem estudos futuros.

A análise de toxicidade frente *Artemia salina* mostrou-se atóxica para todas as amostras em diferentes tempos de exposições estudados. Observou-se ainda, que a adição dos aditivos na BN, aumentou os valores de CL_{50} .

Analisando a borracha natural por diferentes técnicas, conclui-se que as adições dos materiais na BN não causaram impactos negativos nas características da BN, o que possibilita uma gama possibilidades de aplicabilidades para o material produzido.

7 PERSPECTIVA

- Avaliar a atividade biológica dos compósitos obtidos como possíveis inibidores de larva de mosquito *Aedes aegypti*.
- Estudar o comportamento das curvas DMA que obtiveram resultados incomuns.
- Avaliar os componentes do LCC individualmente (cardol, cardanol e ácido anacárdico) para comparar com o comportamento do compósito.
- Submissão de artigo em periódico.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBARANO, L.; RUOCCO, N.; LOFRANO, G.; GUIDA, M.; LIBRALATO, G. Genotoxicity in *Artemia* spp.: An old model with new sensitive endpoints. *Aquatic Toxicology*, v. 252, 2022, 106320. ISSN 0166-445X. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2022.106320>.

ARCHANA, T. M.; HARIDAS, K. R.; MUHAMMED, T. K. S.; RAGHI, K. R.; SUDHEESH, S. Isolation, structural characterization and in silico molecular docking studies of phytocompounds from *Anacardium occidentale* roots against selected therapeutic antidiabetic targets. *South African Journal of Botany*, v. 164, 2024, p. 386-400. ISSN 0254-6299. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.sajb.2023.12.006>.

ASAKAWA, N.; INOUE, Y.; YAMAMOTO, T.; SHIMIZU, R.; TANSHO, M.; YAZAWA, K. Dynamics of Disordered Structure of π -Conjugated Polymers Investigated by Solid-State NMR. In: *NMR Spectroscopy of Polymers: Innovative Strategies for Complex Macromolecules*. ACS Symposium Series, v. 1077, cap. 10, p. 161-178. American Chemical Society, 2011. ISBN 9780841226678. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/bk-2011-1077.ch010>.

BALACHANDRAKURUP, V.; GEORGE, N.; GOPALAKRISHNAN, J. Effect of compatibiliser on the mechanical, rheological and thermal properties of natural rubber/Cellulose nanofibre composites. *Materials Today: Proceedings*, v. 47, n. 15, p. 5345-5350, 2021. ISSN 2214-7853. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.06.065>. Acesso em: 20 Janeiro 2024.

BEATRIZ, A. Processo de produção e uso de misturas de surfactantes iônicos do líquido da casca da castanha de caju e do óleo de mamona como larvicida. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR10201500723. Data de depósito, Campo Grande, v. 16, n. 3, 2015. ISSN BR10201500723. Disponível em: https://sintmol.ufms.br/files/2018/05/Publica%C3%A7%C3%A3o_INPI.pdf. Acesso em: 30 Novembro 2023.

BECHGAARD, T. K.; GULBITEN, O.; MAURO, J. C.; SMEDSKJAER, M. M. Parametric study of temperature-modulated differential scanning calorimetry for high-temperature oxide glasses with varying fragility. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 484, p. 84-94, 2018. ISSN 0022-3093. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.01.022>.

BOEHM, Camila. Brasil bate recorde de mortes por dengue em 2023. Agência Brasil, São Paulo, 27 dezembro 2023. Disponível em: <https://agenciabrasil.ebc.com.br/saude/noticia/2023-12/brasil-bate-recorde-de-mortes-por-dengue-em-2023>. Acesso em: 01 Março 2024.

BOTTOM, R. Thermogravimetric Analysis. pp. 87-118, 2008. ISBN 9781405131711. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/9780470697702.ch3>.

BRANDÃO, V. R. P.; PERES, L. S.; DA SILVA, L. C. Estudo do compósito de borracha natural com fibra de bagaço de cana-de-açúcar. *Brazilian Journal of Development*, v. 9, n. 2, p. 8369-8393, 24 fev. 2023. doi: 10.34117/bjdv9n2-142. Disponível em: <https://ojs.brazilianjournals.com.br/ojs/index.php/BRJD/article/view/57533>.

BRANDRUP, J. *et al.*, Polymer handbook. 4^a. ed. [S.l.]: Wiley-Interscience, 1999.

BRANT, A. J. C.; NAIME, N.; LUGÃO, A. B.; PONCE, P. Cellulose Nanoparticles Extracted from Sugarcane Bagasse and Their Use in Biodegradable Recipients for Improving Physical Properties and Water Barrier of the Latter. *Materials Sciences and Applications*, v.11, n.1, Janeiro 2020, pp. 81-133. doi: 10.4236/msa.2020.111007. Disponível em: <https://www.scirp.org/journal/paperinformation.aspx?paperid=97970>.

BRITO, K. J. S.; MAUSS, C. J.; COFFERRI, P.; de CAMARGO FORTE, M. M. Sustainable plasticizer from agroindustrial waste for natural rubber compounds: Influence on the curing system and compound properties. *Journal of Elastomers & Plastics*, v. 55, n. 3, p. 409-425, 2023. Disponível em: [doi:10.1177/00952443221150762](https://doi.org/10.1177/00952443221150762).

CANA ONLINE. Bola do Campeonato Mundial de Futebol é feita de borracha natural de cana. 2018. Disponível em: <https://www.canaonline.com.br/conteudo/bola-do-campeonato-mundial-de-futebol-e-feita-de-borracha-natural-de-cana.html>. Acesso em: 10 Abril 2024.

CANEVAROLO JR, Sebastião V. *et al.*, Técnicas de caracterização de polímeros. São Paulo: Artliber, 2004. v. 430, n. 2004.

CASEMIRO, Poliana. Brasil supera a marca de 2 milhões de casos de dengue em 2024 e registra 682 mortes. g1, 22 mar. 2024. Disponível em: <https://g1.globo.com/saude/dengue/noticia/2024/03/22/brasil-supera-a-marca-de-2-milhoes-de-casos-de-dengue.ghtml>. Acesso em: 02 Abril 2024.

CHUNG, Kyung-Ho; IM, Wan-Bin; KAANG, Shinyoung; YOON, Tae-Ho. Effect of the thermal history of a rubber composite on the adhesion strength. *Polymer International*, v. 53, n. 3, p. 344-348, 2004. ISSN 0959-8103. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/pi.1377>.

CONAB, C. N. D. A. Produção de cana chega a 610,1 milhões de toneladas na safra 2022/23 com melhora na produtividade nas lavouras, 2022. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/ultimas-noticias/4977-producao-de-cana-chega-a-610-1-milhoes-de-toneladas-na-safra-2022-23-com-melhora-na-produtividade-nas-lavouras>. Acesso em: 01 Dezembro 2023.

CONSOLI, R. A. G. B.; OLIVEIRA, R. L. de. *Principais mosquitos de importância sanitária no Brasil*. Rio de Janeiro: Editora FIOCRUZ, 1994. 228 p. ISBN 8585676035. eISBN 9788575412909. Disponível em: <https://doi.org/10.7476/9788575412909>.

DAL, J. Results of Investigation on Vulcanized Rubber Aging by the Effect of Atmospheric Ozone and Service Life Determination. In: Proc. Int. Rubber Conf. [S.l.]: [s.n.], 1979. p. 980–989.

DALL'ANTONIA, A. C. *et al.*, Avaliação de Clones de Borracha Natural Crua por Ensaio Padrão e Análise Dinâmico-Mecânica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 16, 2006. p. 239 - 245.

DALL'ANTONIA, A. C. *et al.*, Caracterização Mecânica e Térmica da Borracha Natural Formulada e Vulcanizada dos Clones: GT 1, IAN 873, PB 235 e RRIM 600. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 19, n. 1, 2009. 63-71.

DE QUEIROZ, J. F.; SANTOS, S. A.; HERRERO, A. S.; MARTINES, M. A. U.; CAVALHEIRO, A. A.; OLIVEIRA, L. C. Evaluation of the Structural, Photonic and Morphologic Effects Caused by Zinc Doping in the Titanium Dioxide Powder Samples Obtained by Sol-Gel Method. *Materials Science Forum*, v. 930, Trans Tech Publications, Ltd., set. 2018, p. 85-89. Disponível em: [doi:10.4028/www.scientific.net/msf.930.85](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.930.85).

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. [S.l.]: EdIPUCRS, 2007.

DOBROVSKÁ, J., SKALKOVÁ, P., DROZDOVÁ, L. *et al.*, Pyrolysis of natural rubber–cellulose composites: isoconversional kinetic analysis based on thermogravimetric data. *J Therm Anal Calorim* **149**, 3111–3124 (2024). Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10973-024-12933-y>

ERNESTO. Vívian Aparecida Ricardo Teixeira. Caracterização térmica do bagaço de cana-de-
açúcar visando aproveitamento energético. Dissertação, Araraquara, 2009.

FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations). *Crops and livestock products: Produção de Borracha Natural por País e Continente*. Disponível em: <https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL>. Acesso em: 03 Março 2024.

FARUK, O.; BLEDZKI, A. K.; FINK, H.-P.; SAIN, M. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Progress in Polymer Science*, v. 37, n. 11, p. 1552-1596, 2012. ISSN 0079-6700. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.04.003>.

FUZARI JUNIOR, G. C. Obtenção e caracterização de filmes de PHB e de blends de PHB com borracha natural. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Ilha Solteira. Orientador: José Antonio Malmonge; Co-orientador: Luiz Francisco Malmonge.

G1. De onde vem o que eu uso: borracha tem origem em árvore nativa da Amazônia, mas maior produção fica em SP. *Agro a indústria-riqueza do Brasil*, 02 Fevereiro 2022. Disponível em: <https://g1.globo.com/economia/agronegocios/agro-a-industria-riqueza-do-brasil/noticia/2022/02/02/de-onde-vem-o-que-eu-uso-borracha-tem-origem-em-arvore-nativa-da-amazonia-mas-maior-producao-fica-em-sp.ghtml>. Acesso em: 30 Novembro 2023.

GOMES, W. P.; SANCHES, A. O.; MALMONGE, J. A. Estudo das condições de prevulcanização do látex proveniente da *Hancornia speciosa* Gomes e *Hevea brasiliensis* e sua influência na propriedade mecânica de suas respectivas borrachas. In: *12º Congresso Brasileiro de Polímeros (12º CBPol)*, Ilha Solteira, SP, 2013. Disponível em: <http://e-democracia.com.br/cbpol/anais/2013/pdf/6FHJ.pdf>. Acesso em: 15 Dezembro 2023.

GONÇALVES, P. de S.; CARDOSO, M.; COLOMBO, C. A.; ORTOLANI, A. A.; MARTINS, A. L. M.; SANTOS, I. C. I. dos. Variabilidade genética da produção anual da seringueira: estimativas de parâmetros genéticos e estudo de interação genótipo x ambiente. *Bragantia*, v.

49, n. 2, p. 305-320, 1990. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0006-87051990000200011>.

GUANZIROLI. Entraves ao desenvolvimento da cajucultura no Nordeste: margens de comercialização ou aumentos de produtividade e de escala. *Revista Extensão Rural*, v. 16, 2009.

HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. *Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science*. [S.l.]: sl, 1999.

HERRERO, A. S. Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de TiO₂ e TiO₂/Fe com sua aplicação na preparação de compósitos construídos a partir de látex e PVDF. 2017. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2017.

HERRERO, A. S. Síntese e caracterização de compósitos de Zn/La/TiO₂ e B/La/TiO₂ suportados em borracha natural de látex de *Hevea brasilienses*. 2024. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2024.

HÖHNE, W. H.; HEMMINGER, W. F.; FLAMMERSHEIM, H. *Applications of Differential Scanning Calorimetry*. [S.l.]: Springer, 2003.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. *Princípios de Análise Instrumentaç.* 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

IONASHIRO, M. Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial. In: São Paulo: Editora Giz editorial e livraria Ltda. [S.l.]: [s.n.], 2004.

IONASHIRO, M. Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial. São Paulo: Editora Giz editorial e livraria Ltda, 2014.

JOHN, M.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 71, n. 3, 08 fev. 2008. P. 343-364.

KALČÍKOVÁ, G.; ZAGORC-KONČAN, J.; ŽGAJNAR GOTVAJN, A. *Artemia salina* acute immobilization test: a possible tool for aquatic ecotoxicity assessment. *Water Science and*

Technology, v. 66, n. 4, p. 903-908, 2012. doi: 10.2166/wst.2012.271. Disponível em: <https://doi.org/10.2166/wst.2012.271>.

KRAINOI, A.; BOONKERD, K. Novel hybrid natural rubber nanocomposites with carbon nanotube and cellulose nanofiber for strain-sensitive sensor. *Industrial Crops and Products*, v. 187, Part B, 2022, 115455. ISSN 0926-6690. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115455>.

LOMONACO, D.; MELE, G.; MAZZETTO, S. E. Cashew nutshell liquid (CNSL): from an agro-industrial waste to a sustainable alternative to petrochemical resources. In: *Cashew nut shell liquid: a goldfield for functional materials*. p. 19-38, 2017.

LOPES, S. A. Síntese e Caracterização de Compósitos TiO₂/PVDF para Aplicação como Sensor, Campo Grande, 2014.

LORENZI, H. Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil. Nova Odessa: Platarum, 1992.

LUO, X.; MUTTAQIN, F.; ZHANG, Y. Investigating non-petroleum-based biodegradable polymers as eco-friendly and sustainable materials in asphalt modification: A review on natural rubbers and natural oils. *Journal of Cleaner Production*, v. 436, 2024, 140483. ISSN 0959-6526. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.140483>.

MAKAREM, M.; Lee, C. M.; KAFLE, K.; HUANG, S.; CHAE, I.; YANG, H.; KUBICKI, J. D.; KIM, S. H. Probing cellulose structures with vibrational spectroscopy. *Cellulose*, v. 26, n. 1, p. 35-79, 2019. doi: 10.1007/s10570-018-2199-z. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10570-018-2199-z>.

MANUAL: DSC. TA INSTRUMENTS, 2007. Disponível em: <https://all-guidesbox.com/manual/1318528/ta-instruments-dsc-q-series-getting-started-manual-76.html?page=14>. Acesso em: 01 Dezembro 2023.

MARTÍN, N. *Artemia salina* (Parte I) - Planeta Neli. 2015. Disponível em: <http://www.planeta-neli.es/index.php/2015/10/14/artemia-salina/> Acesso em 06 Abril 2024.

MEIER, M. A. R. Metathesis with Oleochemicals: New Approaches for the Utilization of Plant Oils as Renewable Resources in Polymer Science. *Macromolecular Chemistry and Physics*, v.

210, n. 13-14, p. 1073-1079, 2009. ISSN 1022-1352. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/macp.200900168>.

MEIRELES, C. S. Síntese e caracterização de membranas de acetato de celulose, obtido do bagaço de cana-de-açúcar, e blends de acetato de celulose com poliestireno de copos plásticos descartados. 2007. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia. Orientador: Guimes Rodrigues Filho.

MENCZEL, J. D.; JUDOVITS, L.; PRIME, R. B.; BAIR, H. E.; READING, M.; SWIER, S. Differential Scanning Calorimetry (DSC). In: pp. 7-239, 2009. ISBN 9780471769170. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/9780470423837.ch2>.

MOHAPATRA, Sunita; NANDO, Golok B. Cardanol: a green substitute for aromatic oil as a plasticizer in natural rubber. **Rsc Advances**, v. 4, n. 30, p. 15406-15418, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C3RA46061D>.

MORDOR INTELLIGENCE. MORDOR INTELLIGENCE, 2023. Disponível em: <https://www.mordorintelligence.com/pt/industry-reports/natural-rubber-market>. Acesso em: 30 Novembro 2023.

NAHUM JUNIOR, M. S.; FROLLINI,. Polpação do curauá visando posterior sacarificação. Anais eletrônicos. Congresso Brasileiro de Polímeros, Florianópolis, dez. 2013. Disponível em: http://www.eventweb.com.br/cbpol/specificfiles/manuscripts/index.php?file=cbpol/17066_1371431059.pdf. Acesso em: 03 Novembro 2014.

NALLASAMY, P.; MOHAN, S. Vibrational spectra of cis-1, 4-polyisoprene. *Arabian Journal for Science and Engineering*, v. 29, n. 1; PART A, p. 17-26, 2004. Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/Sriramulu-Mohan/publication/229050232_Vibrational_Spectra_of_Cis-1_4-Polyisoprene/links/56166f6e08ae0f21400718fc/Vibrational-Spectra-of-Cis-1-4-Polyisoprene.pdf. Acesso em: 18 Março 2024

NGUYEN, C. H.; TRAN, T. T. V.; TRAN, D. H.; NGUYEN, T. K. P.; TRAN, T. T. N.; BUI, T. N. Renewable Surfactants from Cashew Nut Shell Liquid: Synthesis, Characterization and Application. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, v. 56, n. 6, p. 1075-1087, 2022. doi: 10.1134/S0040579522060136. Disponível em: <https://doi.org/10.1134/S0040579522060136>.

NISTA, S. V. G.; ALAFERDOV, A. V.; ISAYAMA, Y. H.; MEI, L. H. I.; MOSHKALEV, S. A. Flexible highly conductive films based on expanded graphite/polymer nanocomposites. *Frontiers in Nanotechnology*, v. 5, 2023. ISSN 2673-3013. Disponível em: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fnano.2023.1135835>. doi: 10.3389/fnano.2023.1135835.

NOLASCO, E. M.; SILVA, J. V. dos S.; PAULA, J. V. VIEIRA de; SILVA, F. L. C. da; LEITÃO, M. M.; ARAÚJO, A. S. ANTUNES; MASSULO, A. de O.; MACHULEK Jr., A.; SILVA, L. de M. Combined Toxicity of Methylparaben and Propylparaben in *Artemia salina* and *Allium cepa* Applying Experimental Design. *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*, 2023, 15(3), 153-162. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.17807/orbital.v15i3.17993>.

NUNES, B. S.; CARVALHO, F. D.; GUILHERMINO, L. M.; VAN STAPPEN, G. Use of the genus *Artemia* in ecotoxicity testing. *Environmental Pollution*, v. 144, n. 2, p. 453-462, 2006. ISSN 0269-7491. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.12.037>.

NYIRENDA, J., ZOMBE, K., KALABA, G. *et al.*, Exhaustive valorization of cashew nut shell waste as a potential bioresource material. *Sci Rep* 11, 11986 (2021). Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-021-91571-y>.

OKUGAWA, A.; YUGUCHI, Y.; YAMANE, C. Dynamic viscoelastic behavior of natural cellulose fibers caused by water and the related swelling phenomenon. *Cellulose*, v. 30, n. 7, p. 4149-4158, 2023. doi: 10.1007/s10570-023-05173-0. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10570-023-05173-0>.

OLIVEIRA, L. C. S. de; ARRUDA, E. J. de; FAVARO, S. P.; COSTA, R. B. da; GONÇALVES, P. S.; JOB, A. E. Evaluation of thermal behavior of latex membranes from genetically improved rubber tree (*Hevea brasiliensis*). *Thermochimica Acta*, v. 445, n. 1, p. 27-31, 2006. ISSN 0040-6031. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2006.03.027>.

OSMARI, M. P.; FIORILLI, L. F. de M.; SALAB, B. L.; DIAZ, T. G.; GIOTTO, F. M. Líquido da casca da castanha de caju: características e aplicabilidades na produção animal. *PubVet*, Maringá, v. 9, n. 3, p. 143-149, mar. 2015. ISSN 1982-1263.

PAINEL. São Paulo é o maior produtor de borracha do Brasil. [S.l.], 15 mar. 2023. Disponível em: <https://aeaarp.org.br/sao-paulo-e-o-maior-produtor-de-borracha-do-brasil/>. Acesso em: 02 Abril 2024.

PAULO, N.; SILVA, M.; CONCEIÇÃO, M. Biomembrana de látex natural (*Hevea brasiliensis*) com polilisina a 0,1% para. *Acta Scientiae Veterinariae*, v. 33, p. 79, 2005.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. Introduction to Spectroscopy. 5th ed. Stamford, CT: Cengage Learning, 2013. ISBN 978-1-285-46012-3.

PEREIRA, V. M. Landscape performance of annual bedding plants following foliar application of silicon and titanium. 2020.

PERSOONE, G.; MARSÁLEK, B.; BLINOVA, I.; TÖRÖKNE, A.; ZARINA, D.; MANUSADZIANAS, L.; NALECZ-JAWECKI, G.; TOFAN, L.; STEPANOVA, N.; TÓTHOVÁ, L.; KOLAR, B. A practical and user-friendly toxicity classification system with microbiotests for natural waters and wastewaters. *Environmental Toxicology*, v. 18, p. 395-402, 2003. doi: [10.1002/tox.10141](https://doi.org/10.1002/tox.10141).

PRAEWPAKUN, S.; PHISALAPHONG, M. Green Natural Rubber Composites Reinforced with Black/White Rice Husk Ashes: Effects of Reinforcing Agent on Film's Mechanical and Dielectric Properties. *Polymers*, v. 13, n. 6, 2021. doi: [10.3390/polym13060882](https://doi.org/10.3390/polym13060882). Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym13060882>.

RÍOS, V.; ROMERO, N.; VALENCIA, C.; BALANTA, J. Methods for determining the biocompatibility of dental materials. *Revista Estomatología*, v. 22, n. 2, p. 7-12, 29 set. 2017. doi: [10.25100/re.v22i2.5776](https://doi.org/10.25100/re.v22i2.5776). Disponível em: https://estomatologia.univalle.edu.co/index.php/revista_estomatologia/article/view/5776. Acesso em: 27 Março 2024.

ROSEN, M. J.; KUNJAPPU, J. T. Surfactants and interfacial phenomena. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2012.

SAADATKHAH, N.; GARCIA, A. C.; ACKERMANN, S.; LECLERC, P.; LATIFI, M.; SAMIH, S.; PATIENCE, G. S.; CHAOUKI, J. Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 98, n. 1, p. 34-43, 2020. ISSN 0008-4034. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cjce.23673>.

SADER, S. L.; COUTINHO NETTO, J.; BARBIERI NETO, J.; MAZZETTO, S. A.; ALVES Jr., P.; VANNI, J. C.; SADER, A. A. Substituição parcial do pericárdio de cães por membrana de látex natural. *Brazilian Journal of Cardiovascular Surgery*, v. 15, n. 4, p. 338-344, 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0102-76382000000400008>.

SANTOS, T. M. N. Avaliação da composição mineral e comportamento térmico de clones de Látex de Seringueira (*Hevea Brasiliensis*) melhorados geneticamente. Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2019.

SCALDAFERRI, C.A.; PASA, V.M.D. Green diesel production from upgrading of cashew nut shell liquid. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 111, n. May, p. 303–313, set. 2019.

SELVARAJ, S.; CHAUHAN, A.; DUTTA, V.; VERMA, R.; RAO, S. K.; RADHAKRISHNAN, A.; GHOTEKAR, S. A state-of-the-art review on plant-derived cellulose-based green hydrogels and their multifunctional role in advanced biomedical applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 265, Part 2, 2024, 130991. ISSN 0141-8130. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.130991>.

SHACKELFORD, J. Ciência dos Materiais. 6ª. ed. São Paulo: Pearson, 2011.

SHARMA, P., GAUR, V. K., SIROHI, R., LARROCHE, C., KIM, S. H., & PANDEY, A. (2020). Valorization of cashew nut processing residues for industrial applications. *Industrial crops and products*, v. 152, p. 112550.

SOBIOLOGIA. Disponível em: <http://www.sobiologia.com.br/>. Acesso em: 20 Novembro 2023.

SOUSA, M. V. d. S.; PEREIRA T. F., M.; DE. MACEDO, M. d. O. C. H. R. A. Análise de testes toxicológicos *Artemia Salina* e *Allium cepa* em membranas de quitosana com líquido da Castanha do Caju (LCC). *Brazilian Journal of Development*. ISSN: 2525-8761. 2021.

SOUZA, E. E. D., Vale, R. D. S., Vieira, J. G., Ribeiro, S. D., Rodrigues Filho, G., Marques, F. A., ... & Barud, H. D. S. (2015). Preparação e caracterização de membranas de celulose regenerada a partir da celulose extraída de resíduos agroindustriais para aplicação em processos de separação. *Química Nova*, v. 38, p. 202-208.

STROPA, J. M.; HERRERO, A. S.; A. dos; MACHULEK Jr, A.; OLIVEIRA, L. C. S. Use of Natural Rubber Membranes as Support for Powder TiO₂ and Ag/TiO₂ Photocatalysts. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 27, p. 575–585, 2016.

STROPA, J. M. Síntese e caracterização de um nanocompósito formado pelo sistema Ag/TiO₂ suportado em filmes de borracha natural para aplicação fotocatalítica e biocida. 2013. 114 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande – MS.

THAKUR, V. K. *Green composites from natural resources*. [S.l.]: CRC Press, 2013.

TINÔ, S. R.; Aquino, E. M. de. Polymer composites: Effects of environmental aging and geometric discontinuity in the isotropic and anisotropic behaviors. *Journal of Composite Materials*, v. 50, n. 13, p. 1771-1786, 2016. doi:10.1177/0021998315596454.

TRIPATHI, Y. C.; PANDEY, A. K. Bioprospecting of phytodiversity for new therapeutic Products: Trends, potential and challenges. *Organic and Medicinal Chemistry International Journal*, v. 2, n. 1, p. 1-7, 2017.

ÚNICA. Sobre a UNICA. UNICA, 2023. Disponível em: <https://unica.com.br/sobre-a-unica>. Acesso em: 28 Setembro 2023.

VALERA-ZARAGOZA, M.; YESCAS-YESCAS, A.; JUAREZ-ARELLANO, E. A.; AGUIRRE-CRUZ, A.; APARICIO-SAGUILÁN, A.; RAMÍREZ-VARGAS, E.; SEPÚLVEDA-GUZMÁN, S.; SÁNCHEZ-VALDES, S. Immobilization of TiO₂ nanoparticles on montmorillonite clay and its effect on the morphology of natural rubber nanocomposites. *Polymer Bulletin*, v. 71, n. 6, p. 1295-1313, 2014. doi: 10.1007/s00289-014-1123-4. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00289-014-1123-4>.

VIEIRA, L. Compostos fenólicos, capacidade antioxidante e alcaloides em folhas e frutos (pericarpo, polpa e sementes) de Passifloras spp. *Rev. Bras. Frutic.* v. v. 33, p. 888–897, 2011.

WILLIAMS, P. T.; BESLER, S. Pyrolysis-thermogravimetric analysis of tyres and tyre components. *Fuel*, v. 74, n. 9, p. 1277-1283, 1995. ISSN 0016-2361. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(95\)00083-H](https://doi.org/10.1016/0016-2361(95)00083-H).

WUNDERLICH, B. *et al.*, The Basis of Thermal Analysis. In: Thermal Characterization of Polymeric Materials. [S.l.]: Elsevier, 2003. p. 91-234.

ZAFEER, M. K.; BHAT, K. S. Valorisation of agro-waste cashew nut husk (Testa) for different value-added products. *Sustainable Chemistry for Climate Action*, v. 2, 100014, 2023. ISSN 2772-8269.

ZARDO, A. M.; BEZERRA, E. M.; MARTELLO, L. S.; SAVASTANO JR., H. Utilização da cinza de bagaço cana-de-açúcar como “filler” em compósitos de fibrocimento. In: I Conferência Latino-Americana de Construção Sustentável e X Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído, 18-21 julho 2004, São Paulo. Disponível em: http://www.usp.br/constrambi/producao_arquivos/utilizacao_da_cinza_de_bagaco.pdf.

Acesso em: 01 Dezembro 2023.

ZHOU, Y.; FAN, M.; CHEN, L.; ZHUANG, J. Lignocellulosic fibre mediated rubber composites: An overview. *Composites Part B: Engineering*, v. 76, p. 180-191, 2015. ISSN 1359-8368. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.02.028>. Acesso em: 15 Dezembro 2023.