M 2017

U.PORTO

FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

INCORPORAÇÃO DE FIBRAS DE ORIGEM ANIMAL EM MATERIAIS INOVADORES

ANA HELENA DA SILVA LOPES RODRIGUES DOS REIS
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM 11/07/2017
ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Incorporação de fibras de origem animal em materiais inovadores

Dissertação de Mestrado

de

Ana Helena da Silva Lopes Rodrigues dos Reis

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizada em

Cortadoria Nacional de Pêlo, S.A.

CORTADORIA

Orientadores na FEUP: **Prof. Doutora Luísa Maria Hora de Carvalho**

Prof. Doutor Fernão Domingos Magalhães

Orientador na Cortadoria Nacional de Pêlo: **Eng. Alda Ferreira de Sousa**

U.PORTO

FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

Departamento de Engenharia Química

Julho de 2017

Para ser grande, sê inteiro: nada
Teu exagera ou exclui.
Sê todo em cada coisa. Põe quanto és
No mínimo que fazes.
Assim em cada lago a lua toda
Brilha, porque alta vive.

Ricardo Reis, in *Odes*
Heterónimo de Fernando Pessoa

Agradecimentos

A realização deste trabalho apenas foi possível graças ao apoio de diversas pessoas e instituições, que contribuíram direta ou indiretamente para a boa execução do mesmo e a quem desejo sinceramente agradecer, nomeadamente:

À Cortadoria Nacional de Pêlo, na pessoa do Engenheiro Nuno Oliveira Figueiredo por ter aberto as portas da sua empresa e ter estado sempre disponível para o projeto e para comigo;

À Engenheira Alda, orientadora e grande mentora deste trabalho, pela incansável ajuda e disponibilidade, pelo apoio e transmissão dos seus conhecimentos científicos, e pela sua amizade e simpatia que, desde sempre, constituíram um enorme estímulo para a conclusão desta dissertação;

À Prof. Doutora Luísa Hora de Carvalho pela orientação, por ter estado sempre presente, por ter sempre uma palavra amiga nas alturas em que as coisas não corriam tão bem;

Ao Prof. Doutor Fernão Magalhães pela orientação, atenção, disponibilidade e prontidão na ajuda;

Ao Prof. Jorge Martins pela sua grande mente criativa, boa-disposição e pela ajuda no tratamento de resultados;

À equipa da CNP pelo ânimo e incentivo. Ao Engenheiro Rúben pelo esclarecimento de algumas questões; à Diana Leal pela ajuda no laboratório, ao Sr. Vítor e ao Bruno pela ajuda no desenvolvimento da encoladora;

Ao Luís Carlos pela ajuda nos ensaios realizados no laboratório da FEUP;

À Joana Barbosa pela ajuda nas análises FTIR;

À Diana Paiva, Inês Borges, Isabel Antunes e Sandra Monteiro pela ajuda no laboratório da ARCP;

À Inês Cardoso pelas horas no SEM, pela delicadeza com que sempre enfrentaste este projeto, foste uma excelente companhia;

À Tânia Carvalho pela boa disposição e transmissão de conhecimento;

À Margarida Almeida e ao Engenheiro João Pereira pelas análises que realizaram;

À Margarida Mendes por ser a AMIGA que está sempre presente, a melhor amiga que alguém pode ter. Obrigada por tudo;

Às minhas Mariana, Salomé e Sara pelo apoio que sempre me transmitiram. Levo-vos comigo;

À Margarida Rodrigues pelas palavras de incentivo que sempre me dirigiu dia após dia no sofá do magnífico 4.7 não só nos últimos 5 meses, mas nos últimos 5 anos;

À Rita Pedro pela grande prova de amizade, por me transmitir tanta confiança e me ouvir horas infindáveis sobre compósitos quando nada percebe do assunto;

À Inês, Nani e Pedro Silva por serem os amigos de todas as horas, mesmo quando não conseguimos estar juntos tantas vezes quanto gostaríamos;

Ao amigo Padre Ricardo que mesmo estando longe, esteve sempre presente;

Aos grupos a que pertenço a compreensão que transmitiram nas muitas horas de ausência;

E, finalmente, agradeço à minha família, nomeadamente aos meus Pais, São e António, ao meu Irmão, António, e aos meus Avós, Cecília e António, por me acompanharem em todas as minhas etapas, por toda a compreensão e apoio nesta fase e em todos os dias.

Este trabalho foi financiado pela Cortadoria Nacional de Pêlo e pelo projeto POCI-01-0145-FEDER-006939 (Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia, UID/EQU/00511/2013) financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), através do COMPETE2020 – Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) e por fundos nacionais através da Fundação para a Ciência e a Tecnologia I.P.



Resumo

A reciclagem e a biodegradabilidade são conceitos que têm adquirido uma extrema importância no planeamento e desenvolvimento de novos materiais. Nesse sentido e com a importância da transição para a economia circular, minimizando a produção de resíduos e maximizando a utilização da matéria-prima, surgiu o desafio de utilizar os resíduos do processo de fabrico de pêlo, nomeadamente o canhão. Assim, o objetivo primordial desta dissertação era o desenvolvimento de novos materiais utilizando o canhão. Este é um resíduo produzido em duas operações unitárias: a escanhoagem e o acabamento, que apresentam algumas diferenças. A parte experimental deste trabalho iniciou-se com o estudo e a análise das propriedades físicas do canhão, nomeadamente o pH, tendo-se verificado que os dois tipos de canhão apresentavam características diferentes. Na segunda parte, produziram-se painéis, encolando canhão e um sistema adesivo com quantidades variáveis de sistema adesivo (20,30 e 40% em massa) e diferentes tempos de prensagem do painel (10, 14 e 16 minutos). Para os caracterizar física e mecanicamente mediu-se a massa volúmica e a resistência à tração perpendicular às faces do painel (IB). O painel obtido não apresentava uma distribuição de cola homogénea, o que torna os resultados pouco fidedignos. Ainda assim, foi possível verificar a tendência de aumento do IB com o aumento da massa volúmica. Relativamente ao tempo de prensagem, apenas se verificou que conforme este aumenta a resistência interna também aumenta. Mesmo não estando sob as melhores condições de encolagem, o painel foi colado a uma pele curtida em *crust*, funcionando o painel como substrato e a pele como superfície. Na terceira parte produziram-se e analisaram-se mecânica e morfologicamente compósitos de matriz de polietileno de baixa densidade carregados com canhão, 10, 20, 30 e 40% (m/m), produzidos por extrusão e moldagem por injeção. Nos ensaios de tração, o aumento do teor de fibra biológica associou-se ao aumento da rigidez e à diminuição da ductilidade e da tenacidade. As tensões de cedência e rotura mantiveram-se aproximadamente constantes. Nos ensaios de flexão todas as propriedades mecânicas analisadas aumentaram com o teor de fibra. A adição de anidrido maleico não melhorou as propriedades mecânicas, havendo uma diminuição da ductilidade. Apesar da adição da carga ter tendência para reduzir a luminosidade e a transparência dos compósitos, os provetes de LDPE-canhão de coelho branco e os provetes com 10%(m/m) de canhão de castor mantiveram a transparência. Na presença de anidrido maleico a opacidade aumentou. Finalmente, foram produzidos compósitos de matriz de resina acrílica com canhão de castor da escanhoagem a húmido (1,2,3,4 % em massa), tendo-se verificado, nos ensaios de tração, deslizamento das amarras, o que condicionou os resultados. Nos ensaios de flexão verificou-se um aumento da rigidez e tenacidade com o aumento do teor de fibra biológica. A tensão de rotura manteve-se aproximadamente constante.

Palavras Chave: canhão, termoplástico, painéis, termoendurecível, economia circular.

Abstract

Recycling and biodegradability are concepts that have become extremely important in the planning and development of new materials. In this sense and given the importance of the transition to the circular economy, minimizing waste production and maximizing the use of raw material, the challenge of using wastes from the fur manufacturing process has arisen. Thus, the main objective of this dissertation was to develop new materials using the guard-hair.

Guard-hair is a waste produced in two unit operations: shaving off and finishing, which have some differences. Therefore, the experimental part began with the study and analysis of the guard-hair physical properties, as the pH, where it was verified that the two types of guard-hair have different characteristics. In the second part, composite panels using guard-hair glue and an adhesive system were produced by varying the amount of adhesive system (20,30 and 40% in weight) and panel pressing time (10,14 and 16 minutes). In order to characterize them physically and mechanically, density and tensile strength perpendicular to the plane of the board (IB) were measured. The obtained panel did not have a homogeneous glue distribution, which contributes to less reliable results. Even so, it was possible to verify the tendency of IB increase with increasing density. With respect to the pressing time, it was only verified that as this variable increased, the internal resistance also increased. Although the best conditions of blending were not attained, the panel was glued to a tanned skin in crust, the panel acting as a substrate and the leather in crust as a surface. In the third part, low-density polyethylene matrix composites loaded with 10, 20, 30 and 40% (w/w) guard-hair were produced, by extrusion and injection moulding, that were mechanically and morphologically analysed. In the tensile tests, the increase of biological fibre content showed an increase in stiffness, and a decrease in ductility and toughness. The yield and ultimate tensile strength remained approximately constant. In the flexural tests, all the mechanical properties analysed increased with the fibre content. The addition of maleic anhydride did not improve the mechanical properties, with a decrease in ductility. The addition of the filler decreased the brightness and the transparency of the composites. Even so, white rabbit LDPE-guard-hair composite and 10% (w/w) beaver guard-hair composite were transparent. In the presence of maleic anhydride, the opacity increased. Finally, acrylic resin matrix composites with wet shaving off beaver guard-hair (1,2,3 and 4% by weight) were produced. In the tensile tests, the sliding of the grips occurred, influencing the results. In the bending tests, an increase in stiffness and toughness was observed with the increase of the biological fibre content. The tensile strength remained approximately constant.

Keywords: Guard-hair, thermoplastic, panels, thermoset, circular economy.

Declaração

Declaro, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Ana Helena da Silva Lopes Rodrigues dos Reis

Ana Helena da Silva Lopes Rodrigues dos Reis

Porto, 3 de julho de 2017

Índice

1 Introdução 1

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto 1

1.2 Contributos do Trabalho 2

1.3 Organização da Tese 2

2 Contexto e Estado da Arte 4

2.1 Fibra animal: pêlo 4

2.1.1 Estrutura química e morfologia do pêlo 4

2.1.2 Processo produtivo da Cortadoria 6

2.2 Pele 9

2.2.1 Estrutura química e morfologia da pele 9

2.2.2 Processo de aproveitamento da pele 10

2.2.3 Curtume ou curtimenta 11

2.3 Fibras naturais utilizadas como carga em compósitos 13

3 Descrição Técnica 18

3.1 Caracterização física do canhão 18

3.1.1 Comprimento, diâmetro das fibras e morfologia superficial 18

3.1.2 Massa volúmica e porosidade 19

3.1.3 Teor de gordura 20

3.1.4 pH 20

3.1.5 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) 20

3.2 Produção de painéis 21

3.2.1 Produção 21

3.2.1.1 Encolagem do canhão 21

3.2.1.2 Formação 22

3.2.1.3 Prensagem 22

3.2.2 Caracterização físico-mecânica dos painéis 22

3.2.2.1 Massa volúmica 23

3.2.2.2 Resistência à tração perpendicular às faces dos painéis 23
3.3 Produção de compósitos termoplásticos 23
3.3.1 Caracterização dos compósitos produzidos 25
3.3.1.1 Cor 25
3.3.1.2 Ensaios de tração 25
3.3.1.3 Ensaios de flexão 26
3.3.1.4 Avaliação da compatibilidade matriz-carga 26
3.4 Produção de compósitos termoendurecíveis 26
4 Resultados e Discussão 28
4.1 Caracterização física do canhão 28
4.1.1 Comprimento e diâmetro das fibras 28
4.1.2 Morfologia superficial 30
4.1.3 Massa volúmica e porosidade 31
4.1.4 Teor de gordura 31
4.1.5 pH 31
4.1.6 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) 32
4.2 Produção de painéis 33
4.2.1 Caracterização físico-mecânica dos painéis 34
4.3 Compósitos termoplásticos 36
4.3.1 Caracterização dos compósitos produzidos 36
4.3.1.1 Cor 36
4.3.1.2 Ensaios de tensão deformação 38
4.3.1.3 Avaliação da compatibilidade matriz-carga 40
4.4 Compósitos termoendurecíveis 41
4.4.1 Ensaios de tração 42
4.4.2 Ensaios de flexão 43
5 Conclusões 45
5.1 Objetivos Realizados 46
5.2 Limitações e Trabalho Futuro 46

5.3 Apreciação Final 47

6 Bibliografia 48

Anexo 1 Ficha técnica do sistema adesivo 51

Anexo 2 Propriedades das resinas 52

Anexo 3 Morfologia superficial 54

Anexo 4 FTIR 56

Anexo 5 Cor 58

Anexo 6 Ensaios de tensão-deformação 61

Anexo 7 Compatibilidade matriz-carga 67

Notação e Glossário

a	Comprimento do provete - NP EN 319	m
b	Largura do provete - NP EN 319	m
a*	Coordenada verde-vermelho	
b*	Coordenada amarelo-azul	
L*	Luminosidade	
ft	Resistência à tração perpendicular às faces do provete- NP EN 319	$N \cdot m^{-2}$
Fmáx	Carga de rotura - NP EN 319	
m	Massa do provete - NP EN 323	kg
b_1	Comprimento do provete - NP EN 323	m
b_2	Comprimento do provete -NP EN 323	m
t	Comprimento do provete -NP EN 323	m

Letras gregas

$\varepsilon_{canhão}$	Porosidade do canhão	
ρ	Massa volúmica	$kg \cdot m^3$
ΔE^*	Diferença total de cor	

Lista de Siglas

ABS	Acrilonitrilo butadieno estireno
ARCP	Associação de Rede de Competências em Polímeros
ASTM	American Society for Testing and Materials
CA I	Castor acabamento I
CA II	Castor acabamento II
CBE	Coelho branco escanhoado
CBS	Coelho branco suflado
CEH	Castor escanhoagem a húmido
CIELab	Sistema colorimétrico
CPE	Coelho pardo escanhoado
CPS	Coelho pardo suflado
CIIR	Isopreno clorado isobutileno
CR	Cloropreno
CNP	Cortadoria Nacional de Pêlo, S.A.
CTIC	Centro Tecnológico das Indústrias dos Curtumes
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
IB	Resistência à tração perpendicular às faces dos painéis
LDPE	Polietileno de baixa densidade
LVDT	Transformador diferencial variável linear
MAH	Anidrido maleico
MUF	Melanina-ureia-formaldeído
NBR	Acrilonitrilo butadieno
phr	Partes de resíduo por cem de borracha pura
PER	Percloroetileno
PI	Ponto isoelétrico
PLA	Poli(ácido láctico)
PP	Polipropileno
PU	Poliuretano
PVC	policloreto de vinilo

SEM	Microscopia Eletrónica de Varrimento
SBR	Estireno-butadieno
TG	Teor de gordura
UV	Ultra-violeta
UF	Ureia-formaldeído
XNBR	Acrilonitrilo butadieno carboxilado

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

Desde os tempos mais longínquos que o Homem procura desenvolver novos materiais com o intuito de facilitar as suas tarefas e o seu bem-estar. Atualmente, este esforço de desenvolver novos materiais passa sobretudo pelo desenvolvimento tecnológico até porque existe agora uma consciencialização relativa ao ambiente como até então não existia. Sendo assim, tem-se procurado utilizar matérias-primas provenientes de fontes renováveis e amigas do ambiente de modo a reduzir o impacto ambiental. A reciclagem, a biodegradabilidade e a economia circular são conceitos que têm adquirido uma extrema importância no planeamento, desenvolvimento e aplicação dos novos materiais, com o intuito de desenvolver produtos economicamente viáveis e ecologicamente eficientes, procurando ciclos de reutilização, idealmente perpétuos, contribuindo para a minimização da extração de recursos. Neste trabalho pretendeu-se estudar e desenvolver novos materiais, como compósitos e termoplásticos, utilizando como matéria-prima os resíduos provenientes da indústria do fabrico de pêlo. Estes materiais seriam mais vantajosos, pois para além de serem provenientes de uma fonte natural, são fruto da valorização de um resíduo, contribuindo assim de uma forma significativa para a criação de valor e o desenvolvimento sustentável.

A definição de resíduo tem sido uma questão crucial na proteção ambiental, quer pelos impactes gerados pela sua produção, quer pela sua gestão. O Decreto-Lei (DL) *n.º* 71/2016, de 04/11 define resíduo na alínea e) do Artigo 3° como "quaisquer substâncias ou objetos de que o detentor se desfaz ou tem a intenção ou a obrigação de se desfazer" [1].

Muitos investigadores estão a trabalhar no sentido de desenvolverem novos produtos de valor acrescentado a partir de desperdícios ou resíduos [2].

O consumo excessivo de matérias-primas e a consequente elevada produção de resíduos são uma característica intrínseca de modelos de economia linear. Como consequência disso são gerados cerca de 11 mil milhões de toneladas de resíduos mundialmente, sendo que apenas 25% é recuperado e reencaminhado para o sistema produtivo. De forma a combater estas estatísticas, tem-se procurado a transição para a economia circular que permite uma maior proteção dos recursos e do ambiente, baseando-se na ecologia industrial e nos pilares do desenvolvimento sustentável (económico, social e ambiental). O crescimento da circularidade da economia tem associados muitos benefícios potenciais, incluindo as poupanças de custo com materiais (e correspondente aumento da produtividade dos recursos), a redução da volatilidade dos preços dos materiais, a maior segurança no aprovisionamento de recursos, a criação de novos postos de trabalho, assim como a redução da pressão ambiental das atividades económicas.

No caso da economia nacional, em 2014, foram gerados cerca de 14,6 milhões de toneladas de resíduos, sendo que desse valor cerca de 9,9 milhões são industriais. Destes, cerca de 85% dos resíduos produzidos anualmente são sujeitos a operações de valorização, contrastando com os 60% de produção valorizada em 2008. Para tal, considera-se que as empresas nacionais têm apostado na investigação e desenvolvimento e na inovação que apresentam um papel muito importante no fecho do ciclo dos materiais e na promoção de uma economia circular [3].

Fundada em 1943, a Cortadoria Nacional de Pêlo, S.A., CNP, tem como atividade a produção de pêlo para o fabrico de chapéus de feltro. A investigação e desenvolvimento foram desde longa data entendidos pela empresa como motor de diferenciação e chave para o sucesso no mercado global. Se antes a melhoria das condições de saúde e segurança no trabalho eram a prioridade, atualmente a empresa entende que importa fazer a transição para a economia circular, minimizando a produção de resíduos e maximizando a utilização e valorização da matéria-prima. O primeiro passo desta transição está a ser levado a cabo com a alteração do processo de corte de pêlo, sem destruição da pele, que será curtida para obtenção de couro com recurso a tecnologias limpas. Deste modo, a empresa espera reduzir a quantidade de resíduos de pele não curtida (*vermicelle*), com vantagens ambientais e económicas. Mas ainda assim importa ir mais longe. Ora, tendo em conta a quantidade de pêlo e pele, curtida e não curtida que ainda podem ser reutilizadas, pensou-se em maximizar a sua utilização, surgindo assim o tema deste projeto.

O trabalho de investigação e desenvolvimento foi realizado no Laboratório da ARCP-Associação Rede de Competência em Polímeros no Pólo de Inovação da UPTEC – Parque da Ciência e Tecnologia do Porto.

1.2 Contributos do Trabalho

O objetivo primordial deste trabalho é o desenvolvimento de novos materiais utilizando fibras de origem animal provenientes do processo de fabrico de pêlo, minimizando a produção de resíduos. Como as fibras a utilizar são um subproduto produzido em quantidades consideráveis é possível obter, à partida, um projeto bastante rentável. Para além da rentabilidade associada, este projeto é importante numa perspetiva do conceito estratégico da economia circular, nomeadamente pela valorização de um resíduo.

O projeto é considerado um estudo exploratório, pois foram os primeiros passos dados no desenvolvimento deste estudo, sendo por isso os resultados obtidos um pouco distantes do pretendido, tornando-se necessário um estudo mais aprofundado.

1.3 Organização da Tese

A presente tese está estruturada em seis capítulos distintos. A introdução, no capítulo 1, enuncia uma breve justificação do interesse do projeto e estabelece os objetivos.

O capítulo 2 visa particularmente um enquadramento teórico, onde se descreve a estrutura química e morfologia do pêlo e da pele, bem como os seus processos de produção. Neste capítulo estão também descriminados vários estudos e trabalhos de investigação relacionados com os temas envolvidos, nomeadamente utilização de fibras de origem natural como carga de compósitos.

A descrição detalhada das técnicas utilizadas para a caracterização das fibras encontra-se descrita no capítulo da *Descrição Técnica*. Neste capítulo indica-se também o procedimento utilizado para a produção de painéis, compósitos termoplásticos, assim como dos compósitos termoendurecíveis. Apresenta-se também a descrição das análises físico-mecânicas realizadas aos compósitos, de modo a avaliar o seu desempenho.

No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos.

O quinto capítulo consiste na enumeração das principais conclusões retiradas e visa uma avaliação de todo o trabalho realizado e o grau de concretização dos objetivos inicialmente previstos bem como as sugestões de investigação futura a ser realizada.

2 Contexto e Estado da Arte

As fibras podem-se dividir em dois grandes grupos: naturais e fabricadas pelo Homem. Por sua vez, as fibras naturais podem classificar-se de acordo com a sua origem em animal, mineral e vegetal (Figura 1).

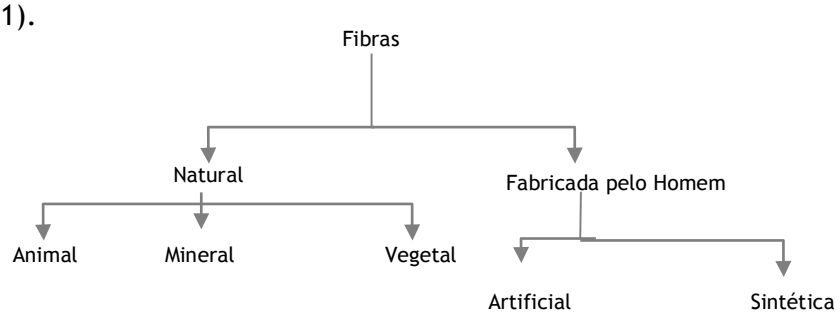


***Figura 1** - Classificação das fibras.* Adaptado de: *[4].*

O interesse pelo uso de fibras naturais, ao invés das fibras sintéticas como reforço de compósitos poliméricos, tem aumentado nos últimos anos em todo o mundo, podendo mesmo afirmar-se que está a atravessar uma revolução de alta tecnologia. No entanto, não é algo assim tão recente, pois há relatos que há cerca de 3000 anos já se utilizavam compósitos "naturais" ou biocompósitos para construção no Antigo Egito [4].

2.1 Fibra animal: pêlo

2.1.1 Estrutura química e morfologia do pêlo

O pêlo é uma fibra natural de origem animal constituída essencialmente por queratina. Esta é uma proteína produzida em certas células epiteliais de vertebrados, formada por cadeias polipeptídicas e que se distingue das outras proteínas pelo seu alto teor em pontes dissulfureto e pontes de hidrogénio. Na estrutura da queratina existem cerca de 21-22 aminoácidos nomeadamente a serina, glutamina, glicina, leucina, prolina, asparagina, treonina, arginina, onde predomina a cistina [5]. A cistina é composta por uma ligação dissulfureto, que confere à queratina um teor de enxofre característico de 3 a 5% [6]. Essas pontes formam uma rede tridimensional com alta densidade de ligações cruzadas, proporcionando ao pêlo resistência mecânica e resistência a ataques químicos [7].

A queratina pode classificar-se em α- e β-queratina cujas diferenças se referem à estrutura molecular e aos filamentos formados [8].

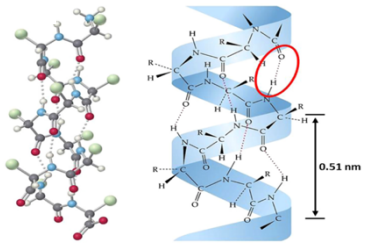


Figura 2 - Estrutura do filamento intermediário da α-queratina [8].

A α-queratina, representada na Figura 2, encontrada em mamíferos, pertence à família de proteínas de filamento intermediário e forma a camada córnea da epiderme e dos apêndices epidérmicos, como cabelo, unhas, chifres e penas. Para diferentes tipos de pêlo, a composição elementar da queratina é aproximadamente a mesma, porém o conteúdo de enxofre vai variando. O objetivo das células queratinizadas é impermeabilizar e proteger o organismo das agressões do meio ambiente como as radiações solares, chuva e vento [8].

Morfologicamente, o pêlo divide-se em três unidades estruturais fundamentais: cutícula, córtex e medula (Figura 3).

As células cuticulares compõem cerca de 10% em massa da fibra formando uma barreira protetora contra processos agressivos. A cutícula é composta por 5 a 10 camadas sobrepostas na direção longitudinal da fibra que apresentam composição e reatividade diferente. As células cuticulares possuem uma fina membrana externa, a epicutícula, e duas camadas internas, a exocutícula e a endocutícula. A epicutícula e a exocutícula apresentam elevado teor de queratina e, consequentemente, maior teor de cistina, e possuem caráter hidrofóbico devido à elevada concentração de aminoácidos hidrofóbicos. A endocutícula é constituída na sua maioria por proteínas não queratinosas provenientes da compressão do núcleo e de organelos citoplasmáticos. Assim, a sua constituição é rica em proteínas, enzimas, vitaminas, açúcares e ácidos nucleicos, o que lhe proporciona um carácter hidrofílico e menor resistência a ataques químicos quando comparadas com as outras estruturas corticais.

O córtex é o constituinte maioritário em massa da fibra do pêlo, correspondendo a cerca de 80% e é responsável pelas propriedades mecânicas da fibra. As células corticais são ricas em cistina e pouco penetráveis por líquidos em geral. São pouco reativas quimicamente, e menos resistentes à ação de agentes oxidantes [7].

A medula constitui uma pequena fração da massa da fibra é a componente menos estudada, porque se acredita que não tenha influência significativa nas propriedades do pêlo. Quimicamente apresenta elevado conteúdo de lípidos, mas é pobre em cistina. As pontes de enxofre são substituídas por ligações peptídicas da citrulina que mantêm a estrutura da medula coesa. Por causa dessa reticulação, a medula é insolúvel em solventes de proteínas [8].

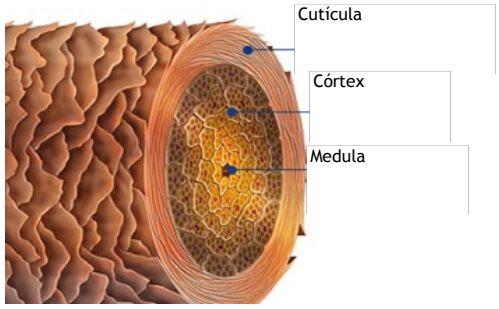


Figura 3 - Subunidades morfológicas da fibra animal. Adaptado de: [8]

2.1.2 Processo produtivo da Cortadoria

No processo de fabrico convencional, representado na Figura 4, o pêlo é sujeito a várias operações de limpeza e tratamento. De forma a manter as propriedades, as peles com pêlo, designadas simplesmente por peles, quando chegam à Cortadoria, são conservadas por secagem. O processo inicia-se com uma **pré-limpeza** das peles em fulões ou tambores rotativos, que, dependendo da sujidade do pêlo é uma etapa opcional. De seguida, são efetuadas várias operações de corte, onde são aparadas as partes não aproveitáveis e mais duras, como orelhas e patas. Depois da aparação, as peles são inseridas em fulões juntamente com água e serrim, sendo as concentrações de água e de serrim determinadas de acordo com o tipo de pele que se trabalha. Quando as peles se encontram preparadas, são submetidas a uma operação de corte designada **escanhoagem**. Este é um processo de separação mecânica, isto é, um processo no qual se removem as pontas do pêlo que são prejudiciais ao processo de feltragem, necessário para a execução de feltros. Estas pontas do pêlo são designadas por canhão. O comprimento de fibra de uma pele escanhoada é menor, mais macia ao toque, mais suave e uniforme. Imediatamente a seguir à escanhoagem, as peles são **secretadas**, isto é, são pulverizadas com uma solução de "secreto", que é uma combinação de produtos químicos que provocam a hidrólise parcial da queratina. Este secreto pode conter água, ácidos inorgânicos, peróxido de hidrogénio, entre outros componentes, em que a sua composição final bem como o caudal de pulverização são determinados pelo tipo de pele que se está a tratar. A secretagem é um tratamento ácido que ajuda a promover a feltragem. De seguida, as peles são transportadas para o túnel de secagem, cujo objetivo é secar as peles, mas sempre com o cuidado de não as secar excessivamente. Depois de secas, as peles passam para o corte mecânico onde, efetivamente, se separa o pêlo do carnaz, ou seja, separa-se o pêlo da pele, originando como resíduo o *vermicelle,* definido como pele finamente dividida com algum pêlo residual. O pêlo obtido no corte mecânico é submetido a uma separação para limpeza. Esta limpeza pode realizar-se na separadora ou na extratora. Nestas duas unidades verifica-se uma limpeza ao

longo da unidade processual onde o resíduo, por ser mais denso, cai por gravidade. Depois disto, o pêlo é desengordurado com o recurso a percloroetileno (PER) em circuito fechado numa operação denominada **desengorduramento**. O tempo de desengorduramento depende do artigo a desengordurar bem como das especificações pretendidas pelo cliente. A última operação a realizar denomina-se de **acabamento:** o pêlo é limpo nas pré-suflosas ou suflosas de acordo com a especificação pretendida (Figura 4). Esta é uma nova etapa de limpeza do pêlo que gera como resíduo o canhão do acabamento ou canhão suflado, que é obtido por diferença de densidade ao longo da unidade processual do acabamento. O processo referido é aplicado às peles de coelho branco e pardo.

Para o fabrico do pêlo de castor, devido às características próprias da sua pele, existem etapas do processo diferentes ou alteração na ordem das etapas descritas no processo de fabrico de pêlo de coelho. Destaca-se a etapa de desengorduramento como primeira operação porque a elevada gordura dificulta o trabalho da pele com pêlo. Atualmente existem duas alternativas que permitem efetuar o desengorduramento da pele de castor. A alternativa mais antiga é a mesma utilizada no processo das peles de coelho, no entanto, neste caso, esta é logo a primeira etapa do processo. Numa tentativa de melhorar o processo a CNP desenvolveu um conjunto de unidades processuais que permitem um desengorduramento mais eficaz da pele de castor, sem recorrer a PER, em meio aquoso. Este novo desengorduramento é faseado começando pelo molho, ao qual se segue a descarna (remoção de tecidos adiposos e matéria sub-cutânea) e o desengorduramento propriamente dito. De seguida as peles de castor são centrifugadas e depois escanhoadas de forma a remover a parte mais longa do canhão. Posteriormente são secretadas, percorrendo todas as etapas posteriores à secretagem do processo convencional de fabrico das peles de coelho.

Em qualquer um dos processos de fabrico mencionados geram-se desperdícios de fibra animal, essencialmente canhão e *vermicelle*. De forma a diminuir as quantidades geradas, surgiu a solução de desenvolver um processo que permita o aproveitamento da pele de coelho, diminuindo assim a quantidade de *vermicelle* produzido diariamente. Assim, com este novo processo existem dois produtos: a pele e o pêlo.

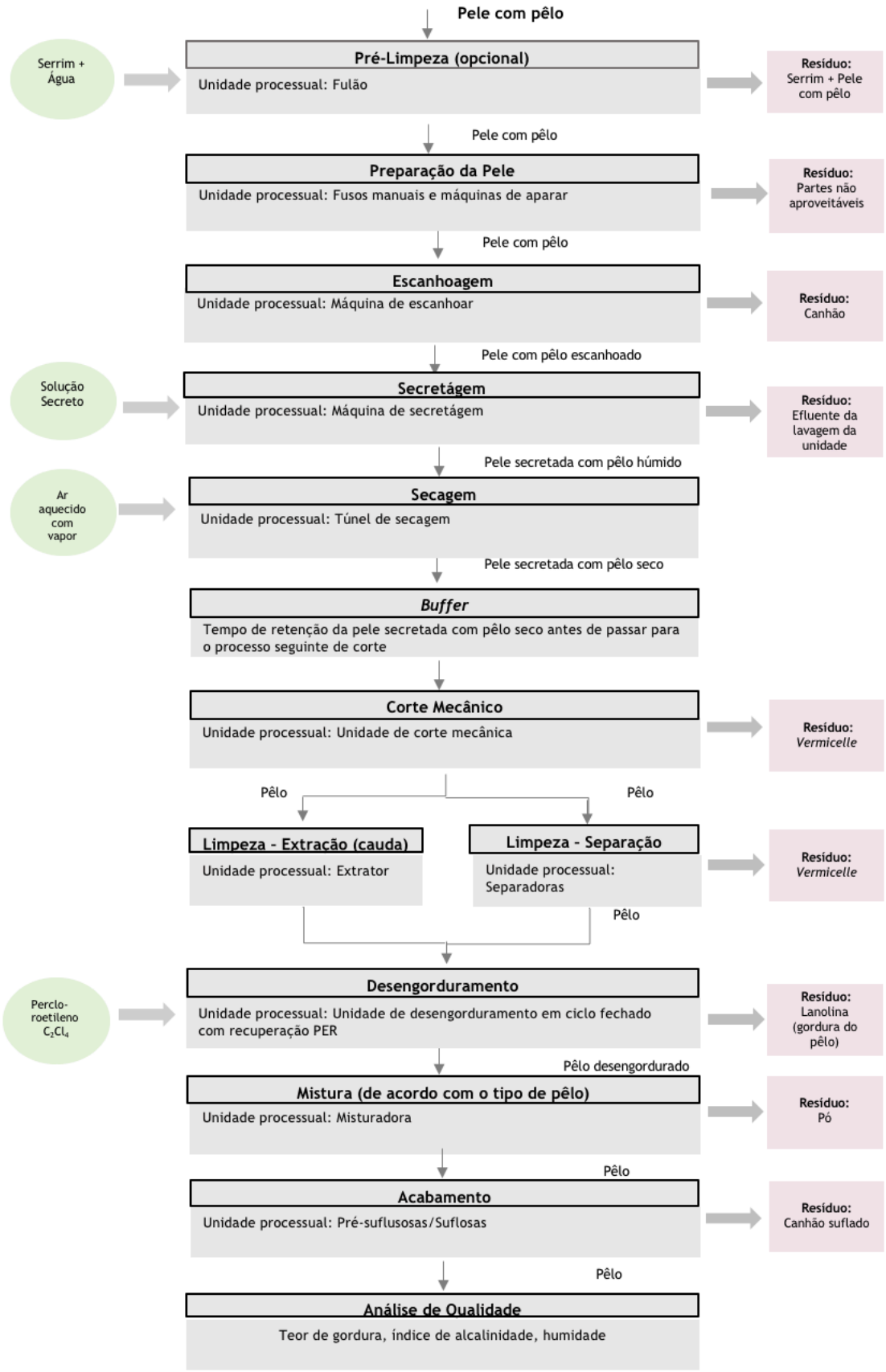


Figura 4 - Processo de fabrico de pêlo de coelho da Cortadoria Nacional.

2.2 Pele

2.2.1 Estrutura química e morfologia da pele

Histologicamente a pele é constituída por três componentes fundamentais: a epiderme, a derme ou córium e a hipoderme. A derme é a camada da pele com maior espessura, correspondente a cerca de 85%, e é a camada da pele suscetível à transformação em couro. A pele é uma fibra natural que apresenta na sua composição cerca de 65% de água, 33% de proteínas, 0,5% de matéria mineral e o restante são substâncias gordas. Relativamente às proteínas destacam-se o colagénio (98%), a elastina (1%) e a queratina (na epiderme e no pêlo) [6].

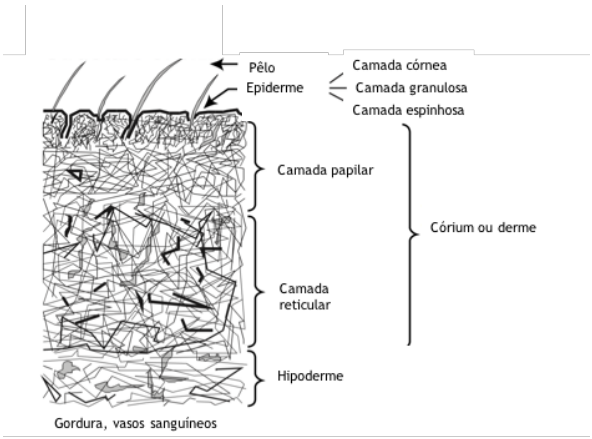


Figura 5- Estrutura da pele. Adaptado de: [6]

As moléculas de colagénio têm cerca de 280 nm de comprimento, cerca de 1,5 nm de diâmetro e têm um peso molecular de cerca de 300 000. São compostas por três cadeias polipeptídicas que são retorcidas em forma de hélice e que consistem em aminoácidos que estão ligados entre si por ligações peptídicas. Na estrutura do colagénio existem 20 tipos diferentes de aminoácidos entre os quais tipicamente se encontram a hidroxiprolina, alanina, prolina e a glicina [6].

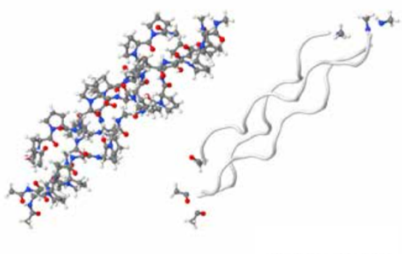


Figura 6 -Estrutura do colagénio em tripla hélice [5].

O colagénio agrega-se em estruturas maiores chamadas microfibrilas que, por sua vez, se agregam em fibrilhas com a ajuda de outras classes de proteínas como glicoproteínas e

proteoglicanos. Estes últimos são ligados em conjunto para constituir fibras colagénicas, tipicamente organizadas numa rede complexa. Este tipo de organização *bottom-up* explica, em grande parte, a notável estabilidade do colagénio. O intumescimento do colagénio é um fenómeno muito importante intimamente envolvido com a curtimenta das peles e é observado quando o pH da matriz circundante difere do ponto isoelétrico (P.I.) da proteína. O P.I. é definido como o pH a que um aminoácido, polipeptídeo ou proteína tem uma carga líquida igual a zero. Tipicamente para o colagénio o P.I. é de cerca de 7,4. A valores de pH superiores ao P.I. os grupos amino de colagénio não estão carregados enquanto o grupo carboxílico está na sua forma aniónica. As forças repulsivas entre a carga negativa dos aniões não são contrabalançadas pelos aminoácidos e produzem uma modificação da estrutura que permite que mais moléculas de água se acomodem no interior. Um comportamento oposto é observado quando o pH é abaixo do P.I.. A diferença substancial entre o intumescimento básico e ácido é o alto risco de desnaturação da proteína que pode ocorrer rapidamente quando o pH ronda os 2,0-2,5. O desempenho é muito maior quando o ponto isoelétrico é inferior ao pH, embora se verifique desnaturação quando o pH é superior a 13 [5] (Figura 7).

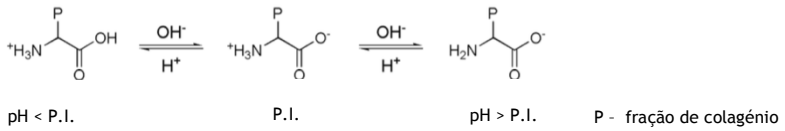


Figura 7 - Efeito do pH nas cargas do colagénio. Adaptado de: [5].

2.2.2 Processo de aproveitamento da pele

Até há pouco tempo, no processo de fabrico de pêlo, a pele constituía um subproduto pouco valorizado. No sentido de melhorar o aproveitamento da matéria-prima, alterando a ordem e mesmo algumas operações efetuadas no processo convencional representado na Figura 4, é possível aproveitar a pele que até então era destruída em finas tiras, usando-a para a produção de couro.

Para tal, as peles com pêlo começam por ser **pré-limpas, preparadas e aparadas**. De seguida, são **limpas e acondicionadas** até se proceder ao **desengorduramento**, sendo uma alternativa o recurso a PER em circuito fechado. Depois disso dá-se a **escanhoagem manua**l, porque a unidade processual convencional danifica a pele. Após escanhoadas, as peles com pêlo são secretadas e secas nas unidades processuais convencionais e depois disso são **impregnadas** com uma solução de gordura sintética para facilitar a operação seguinte de **amaciamento**. Aí as peles estão preparadas para o **corte por divisão,** onde efetivamente se separa o pêlo da pele, não destruindo esta última. O pêlo segue as etapas do processo representadas na Figura 4, a partir da limpeza, mas salienta-se que não é desengordurado, pois essa operação já foi

realizada inicialmente. Por sua vez, a pele sofre um tratamento denominado curtume ou curtimenta.

2.2.3 Curtume ou curtimenta

A pele por ser de origem natural é propensa à putrefação e, por isso, realiza-se a operação de curtume com o objetivo de provocar a estabilização irreversível da pele. Com o curtume ou curtimenta, as peles são transformadas em peles curtidas, dando origem ao couro. Assim, estabiliza-se a pele contra degradação enzimática e aumenta-se a sua resistência a produtos químicos, aumenta a sua temperatura de contração e a sua resistência, diminui a sua densidade isolando as fibras, reduz a sua deformabilidade, reduz a sua contração em volume, área e espessura e melhora a porosidade da sua textura de fibra. Simultaneamente, está-se a transformar um resíduo de pouco valor económico e com aplicações bastante limitadas num material nobre, com inúmeras aplicações e ainda com elevado valor económico. Estes efeitos são conseguidos por reticulação das cadeias de colagénio com vários agentes curtientes [6]. São conhecidos essencialmente três tipos de curtume: mineral, sintético e vegetal. A curtimenta vegetal utiliza extratos vegetais ou taninos vegetais no curtume; a curtimenta mineral utiliza como agentes de curtume o alumínio, crómio e zircónio; na curtimenta sintética os agentes de curtume são conhecidos como taninos sintéticos ou *syntans*, que são complementares na fase de recurtume, ou ainda como auxiliares do crómio no próprio curtume. Pode utilizar-se uma combinação de métodos de curtume, isto é, os métodos de curtume definidos anteriormente são combinados entre si e em diferentes intensidades para produzir propriedades de couro especiais [10].

O couro obtido pela curtimenta a crómio *(wet-blue)* é atualmente o mais utilizado e aquele que confere melhores propriedades à pele, como flexibilidade produtiva e resistência físico-mecânica. Durante a curtimenta a crómio só se utiliza crómio trivalente. No entanto, há a possibilidade de oxidação do crómio (estabilizado na pele) à valência VI, formando o crómio hexavalente que apresenta um elevado índice de toxicidade, sendo prejudicial para a saúde [9]. Por curiosidade, somente cerca de 60% do crómio é absorvido no processo de curtimenta, restando cerca de 40% de crómio em excesso, que é, então, rejeitado juntamente com os resíduos líquidos, acarretando problemas sérios para o seu descarte e deposição no meio ambiente.

De forma a contornar as possíveis consequências negativas do curtume a crómio, tem-se procurado utilizar outros métodos de curtimenta, como é o caso do curtume *wet-white*. Este método, contrariamente ao *wet-blue*, é isento de metais pesados e de crómio. O *wet-white* é produzido por combinações de aldeídos, *syntans* (taninos sintéticos) e agentes curtidores vegetais, polímeros e auxiliares. O curtume a crómio confere resistência a 100 ºC e, por sua vez, a temperatura de contração do curtume *wet-white* situa-se entre 75ºC e 80 ºC, sendo esta a principal desvantagem deste método. Existem várias vantagens que se podem destacar neste

método nomeadamente, para além de ser isento de crómio, os resíduos do processo produtivo são biodegradáveis, permitindo ainda a obtenção de couro biodegradável em condições de compostagem. Por estes motivos, este tipo de curtimenta tem vindo a crescer na indústria automóvel e do calçado [6].

No curtume existe um conjunto de operações sequenciais que visam preparar a pele para o curtume, às quais se segue o curtume propriamente dito, e, por fim, as operações necessárias para conferir as características finais especificadas. Na Figura 8 encontram-se esquematizadas apenas as etapas do processo que envolvem reações químicas relevantes na transformação do colagénio.

As matérias-primas são conservadas exatamente do mesmo modo, ou seja, por secagem. Por esse motivo as peles precisam de atravessar aquela que costuma ser a primeira etapa do curtume, conhecida como remolho, que consiste na reposição do teor de água e limpeza. Depois o processo segue com o **caleiro ou encalagem** onde se verifica a depilação química, isto é, remove-se o pêlo que ainda possa existir na pele bem como a epiderme e separam-se as fibras e fibrilas do colagénio presente no tecido conjuntivo. Para tal, no processo convencional utiliza-se sulfureto de sódio e cal, que vão atuar sobre a queratina do pêlo e da camada epidérmica promovendo a sua degradação química pela destruição das pontes de enxofre presentes na cistina e que estabilizam a proteína. Simultaneamente, ocorre a abertura da estrutura fibrosa da pele para facilitar o acesso dos reagentes de curtume na fase posterior. Depois do caleiro, removem-se as partes não aproveitáveis da pele numa operação que se designa de **descarna**, onde são retirados os tecidos adiposos da pele bem como a matéria subcutânea remanescente. A operação seguinte é a **desencalagem,** onde se verifica a neutralização da cal presente na pele, sendo esta realizada de uma forma gradual e doseada recorrendo a sais de amónio e, por vezes, ácidos orgânicos fracos. Assim, é possível remover parte substancial dos agentes alcalinos retidos na pele sem que a pele perca a estrutura relaxada adquirida na encalagem. Desta forma, a pele encontra-se preparada para a fase do **curtume,** que se pode dividir em três etapas: piquelagem, curtume e escorrimento. A piquelagem tem como objetivo promover as propriedades físico-químicas para uma difusão eficiente do agente curtiente na pele, isto é, utilizam-se banhos salinos acidificados com o intuito de eliminar o carácter alcalino ainda presente na pele, evitando a sua imobilização precoce por precipitação. Quando concluída a piquelagem, atinge-se o curtume, que é a operação central de todo o processo. O reagente curtiente reage com o colagénio da pele, fixando-se na forma de um complexo com os grupos carboxílicos terminais das cadeias de aminoácidos, sendo esta a reação que confere o carácter imputrescível e as propriedades adequadas à sua utilização. Para terminar o curtume, as peles são escorridas. Nesta altura, dá-se uma segunda triagem das peles com o intuito de selecionar as peles que aparentam ser as mais promissoras. De forma a obter peles com as dimensões, uniformidade e propriedades finais especificadas, realiza-se uma série de operações que se

iniciam com a **divisão ou rebaixamento,** onde se faz um ajuste ao requisito da espessura da pele, recorrendo a um sistema de lâminas helicoidais que produzem como resíduo as aparas de pele curtidas. As peles são **lixadas** para conferir um efeito acamurçado sendo o resíduo pó de lixa que não é nada mais nada menos do que pele em *crust* moída. Depois disto, as peles são **recurtidas** (complemento ao curtume), **tingidas** e **engorduradas**, numa única etapa húmida. O agente de recurtume pode ser ou não o mesmo utilizado no curtume [10]. Quanto ao tingimento este é normalmente realizado com corantes sendo que estão a surgir no mercado novos pigmentos à base de água que apresentam uma excelente resistência e não são perigosos, sendo também amigos do ambiente [11]. O engorduramento é feito com óleos animais, minerais ou vegetais. Após esta etapa, as peles secas são **amaciadas ou estiradas** de forma a eliminar as rugas. Os **acabamentos** vão conferir à pele algumas características relevantes para a sua aparência final como é o caso da cor superficial, brilho e textura. Finalmente, realiza-se a **seleção final** das peles, a **classificação** e **aparação**, resultando num resíduo de aparas de pele tingidas e acabadas. A última etapa do processo de produção de peles designa-se de **medição** e é onde se medem as peles acabadas por área [10].



Figura 8 - Esquema simplificado do processo de curtume. Adaptado de: [5].

Mesmo com a aplicação do processo que permite o aproveitamento da pele, surgem novos problemas relacionados com os resíduos gerados, mas neste caso de pele. A geração destes resíduos sólidos orgânicos não resulta de baixos rendimentos dos processos de fabrico, mas sim de uma necessidade irremediável de retirar da pele bruta partes da sua constituição não aproveitáveis para o produto final.

2.3 Fibras naturais utilizadas como carga em compósitos

Os compósitos reforçados com fibras naturais como cargas desenvolveram-se significativamente nos últimos anos devido às suas vantagens relativas ao processamento, biodegradabilidade, baixo custo, baixa densidade relativa, alta resistência e deformabilidade e natureza renovável. Estes compósitos estão predestinados a encontrar cada vez mais aplicação no futuro próximo, especialmente na Europa, onde a pressão da legislação e dos consumidores está a aumentar. Este esforço para desenvolver biocompósitos com desempenho melhorado para aplicações globais é considerado um processo contínuo [12]. As fibras naturais funcionam como cargas que são adicionadas ao polímero como enchimento, diminuindo o custo, ou como reforço mecânico para aumento da dureza, resistência tênsil entre outras propriedades mecânicas. A adição de cargas resulta genericamente num aumento da rigidez e resistência tênsil e diminuição da extensibilidade. Mas, a superfície de contato, a homogeneidade de distribuição e a orientação

das cargas sob a forma de fibra na matriz são fundamentais na definição das propriedades dos compósitos. O desempenho geral de qualquer compósito de matriz polimérica reforçado com fibra depende, em grande medida, da interface fibra-matriz, que por sua vez é governada pela topografia superficial da fibra e pela compatibilidade química da superfície da fibra.

O desenvolvimento começou com fibras vegetais de forma a obter produtos que tornem o ambiente mais limpo e sustentável [13]. As fibras vegetais ou fibras lenhocelulósicas são constituídas principalmente por lenhina, hemicelulose e celulose, sendo que a quantidade, a morfologia e a forma como os constituintes se encontram na fibra dependem de vários fatores. Devido ao alto teor de polissacarídeos (hemicelulose e celulose) apresentam alta higroscopicidade [14]. Na literatura existem estudos relativos a fibras de sisal, jute, bamboo, curauá, coco verde e bagaço proveniente da cana do açúcar. Além destas, cada dia aparecem novas fibras como alternativa para produzir compósitos naturais e muitas outras fibras podem ser extraídas em diferentes regiões do mundo. As matrizes poliméricas termoplásticas mais utilizadas para compósitos naturais vegetais são o polietileno, polipropileno, e policloreto de vinilo (PVC). As resinas termoendurecíveis mais utilizadas na produção dos compósitos naturais são os poliésteres insaturados, resinas epóxis, vinil éster e fenólicas [14].

As fibras naturais são suscetíveis à biodegradação, pelo que os compósitos a elas associados correm um risco de maior degradação quando utilizadas em aplicações exteriores, comparativamente com os compósitos associados a fibras sintéticas. Destacam-se como principais desvantagens a absorção de humidade, a dureza inadequada e a baixa estabilidade a longo prazo para aplicações ao ar livre. A temperatura, humidade e radiação ultra-violeta (UV) são fatores que afetam a vida útil do produto. O teor em fibras que provoca um aumento da porosidade da matriz e o facto das próprias fibras serem hidrofílicas faz com que estas também absorvam uma quantidade significativa de água. A fraca aderência e a incompatibilidade entre as fibras hidrofílicas e a matriz polimérica hidrofóbica geram espaços vazios em torno das partículas de fibras. O principal efeito prejudicial da exposição às intempéries e à radiação UV é a deterioração das propriedades mecânicas, descoloração e deformação. Atualmente, estão em curso várias pesquisas de forma a enfrentar e superar as desvantagens mencionadas [12]. Num estudo realizado, os autores concluíram que quando os compósitos com maior volume de fibra são imersos em água, geralmente têm um maior decréscimo nas propriedades de tração e flexão em comparação com amostras secas. A adsorção de humidade pode ser reduzida através de modificações de fibras, como a alcalinização e adição de agentes compatibilizantes. A água aumenta a taxa de degradação através do intumescimento da fibra o que provoca penetração de luz adicional. Os resultados desse estudo comprovaram que as composições tratadas quimicamente mostram diminuição na resistência à tração, o que leva a que os compósitos tratados sofram uma degradação mais intensa em comparação com os compósitos não tratados [15]. Comparando as propriedades físico-mecânicas dos biocompósitos com os compósitos ditos

convencionais estas são bastante semelhantes, podendo em alguns casos serem superiores [13]. As fibras naturais mais abundantes em Portugal são as da madeira. Foi estudada a incorporação de fibras de madeira como reforço de matrizes de poli(ácido láctico) (PLA) e polipropileno (PP). Ao usar um polímero biodegradável como é o PLA, o compósito será mais amigo do ambiente e menos dispendioso, mantendo as boas propriedades térmicas e mecânicas equivalentes às obtidas com o polipropileno [16].

De forma a encorajar a utilização de fibras naturais de origem animal em aplicações de engenharia, foi realizada uma investigação relativa à influência de tratamentos de peróxido de hidrogénio, hidróxido de sódio e hidróxido de potássio nas propriedades físico-químicas e mecânicas do pêlo de vaca para aplicações em compósitos. Apurou-se que as fibras tratadas quimicamente provocaram um aumento na resistência à tração e tensão de rutura quando comparadas com as fibras não tratadas, concluindo-se que com o tratamento químico adequado as fibras de pêlo de vaca podem ser utilizadas como reforço de compósitos [17].

Colom e colaboradores estudaram o uso de penas de frango como fibra para carregamento de termoplásticos. Concluíram que o seu uso aumentou a rigidez das matrizes. [2].

Choudhry e Pandey carregaram cabelo humano em PP, tendo verificado que existe uma menor resistência à tração dos compósitos reforçados com cabelo humano quando comparados com os compósitos não reforçados. Um compósito com 3 a 5% (m/m) de fibra biológica apresenta maior resistência à flexão, módulo de flexão e resistência ao impacto Izod quando comparado com o compósito não reforçado. As propriedades de tração e flexão diminuíram quando se aumentou a percentagem de fibras de cabelo humano [18].

Ainda com o cabelo humano, foi efetuado um outro estudo onde se utilizou o cabelo como reforço da borracha natural e verificou-se que as propriedades físicas da borracha aumentaram com o aumento da percentagem de cabelo humano. Em particular, a tensão de cedência e a dureza aumentaram e o tempo de cura diminuiu [19].

Em 2012 foi publicado um artigo onde se estudaram as propriedades térmicas e de combustão das ligações cruzadas da borracha de nitrilo na presença de óxido de zinco contendo resíduos de queratina proveniente da indústria dos curtumes. A estabilidade térmica e de combustão é dependente do método de preparação do compósito e da quantidade adicionada de queratina. Com a adição de resíduos de queratina verificaram-se melhorias na reticulação da borracha acrilonitrilo butadieno (NBR) por meio de peróxido de dicumilo. Os compósitos de elastómero-queratina apresentaram propriedades mecânicas apropriadas e verificaram um aumento da absorção de água. O teor de água em amostras aumenta proporcionalmente com o teor de queratina nos compósitos o que sugere um aumento da biodegrabilidade destes materiais após o período de utilização [20].

Está disponível na literatura informação relativa à utilização de couro para melhorar propriedades de materiais já existentes, nomeadamente, compósitos que incorporam fibras de

resíduos de couro curtido ao crómio. As aparas de couro curtido ao crómio podem ser utilizadas para produzir alguns sucedâneos do couro através da técnica tradicional de produção de papel. O processo requer a preparação dos resíduos de couro através de trituração/moagem e a aplicação de agentes ligantes e aditivos (látex de borracha, agentes de engorduramento).

A utilização de raspas de couro no fabrico de painéis à base de madeira é uma área já estudada. Nestes painéis de madeira aglomerados por resinas ureia-formaldeído, a substituição de uma quantidade igual ou inferior a 5% de partículas de madeira por aparas de couro traduziu-se em produtos com boas propriedades mecânicas e menor emissão de formaldeído. A adição de aparas de couro permitiu também obter painéis com um melhor isolamento térmico e acústico e menor combustibilidade comparativamente com os painéis exclusivamente constituídos por partículas de madeira [21].

Foram também preparados compósitos de couro–policloreto de vinilo (até 40% em massa) para a produção de folhas flexíveis de couro para utilização na indústria de calçado e vestuário, avaliando-se a influência do teor de carga sobre a processabilidade e as propriedades finais dos compósitos. Os testes revelaram que estes são flexíveis e apresentam uma absorção de água adequada para várias aplicações nas indústrias de calçado e confeção e que o módulo de elasticidade dos compósitos aumentou com o aumento do teor de couro [22].

A possibilidade de adicionar pó de aparas de couro (2,5% a 15% em massa) a acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) também foi estudada. A incorporação de pó de aparas de couro não afeta drasticamente as resistências à tração, flexão, resistência ao impacto, resistência à abrasão, dureza *Rockwell* e densidade. No entanto, os valores do módulo de tração e alongamento à rotura em tração são reduzidos significativamente [23].

As fibras de pele curtidas ao crómio têm na sua constituição uma elevada quantidade de grupos funcionais e Cr^{3+}, o que leva a pensar que a utilização destas fibras em compostos elastoméricos afeta as características de vulcanização e as propriedades físico-mecânicas dos componentes [24]. As raspas de couro têm sido utilizadas como material de enchimento para reforço de borracha NBR e na borracha de acrilonitrilo butadieno carboxilado (XNBR). A adição de cinco partes (em peso) de raspas de couro na borracha XNBR ou NBR resultou em vulcanizados com boas propriedades mecânicas: aumento da resistência à tração e alongamento à rutura bem como da densidade de reticulação de misturas de borracha XNBR e NBR carboxiladas. [25]. A adição de 5% (em peso) de fibras de couro à borracha de acrilonitrilo butadieno, à borracha de cloropreno (CR) ou à borracha de isopreno clorado isobutileno (CIIR) não afeta o processo de produção, nem a resiliência, densidade e estabilidade térmica dos componentes, no entanto, aumenta consideravelmente a dureza dos produtos obtidos [24].

Os resíduos de couro acabado reduzido a dimensões inferiores ou iguais a 1 mm foram utilizados em borrachas estireno-butadieno (SBR) e em borrachas NBR. Os resíduos de couro provocaram um aumento na resistência ao rasgamento até 25 partes de resíduo por cem de borracha (phr)

(m/m). A tensão e o alongamento à rotura diminuíram dentro do intervalo admissível até 12,5 phr de SBR e 15 phr para NBR. Os materiais compósitos obtidos podem ser considerados resíduos inertes ou não-perigosos no fim do seu ciclo de vida [26]. A partir destes resultados, realizou-se um trabalho onde se incorporaram os resíduos de couro acabado com tamanhos inferiores ou iguais a 1 mm numa gama entre 12,5 e 300 phr (m/m) em compostos de borracha SBR e NBR. Os compósitos resultantes borracha-couro foram vulcanizados por compressão relativamente a possíveis aplicações como componentes funcionais para calçado. Os resultados indicam que com a incorporação de 10 a 20 phr de couro são obtidos compósitos com melhores propriedades de resistência ao rasgamento do que a borracha não aditivada com couro. A resistência dos compósitos à tração e ao alongamento diminui, mas encontra-se dentro da gama aceitável para aplicação em calçado. As restantes propriedades físicas estudadas nestes compósitos não são significativamente influenciadas, pelo que estes são adequados para a aplicação em solas; acima da gama de 20 phr até 100 phr, as propriedades dos compósitos são compatíveis com a aplicação em palmilhas [26].

3 Descrição Técnica

Neste capítulo descrevem-se inicialmente os procedimentos experimentais utilizados para caracterizar as fibras, representados na Figura 9. As fibras a utilizar são o canhão de coelho branco escanhoado (CBE) e suflado (CBS), o canhão de coelho pardo escanhoado (CPE) e suflado (CPS) e, finalmente, o canhão de castor da escanhoagem a húmido (CEH), o canhão de castor suflado proveniente do desengorduramento recorrendo a PER (CA I) e o canhão de castor suflado proveniente do desengorduramento em meio aquoso (CA II).
Descrevem-se também os procedimentos adotados para a produção e caracterização dos compósitos.

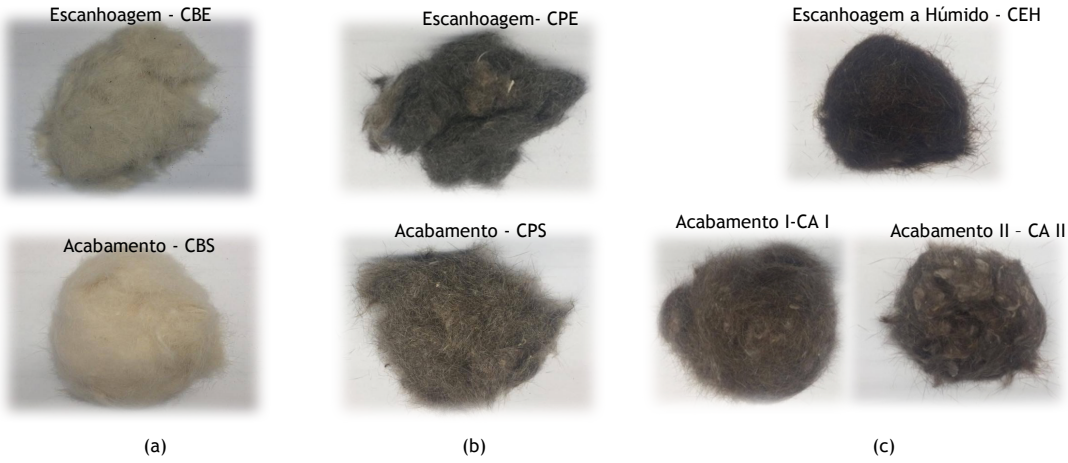


Figura 9 - *Amostras de canhão: (a) coelho branco; (b) coelho pardo; (c) castor natural.*

A quantidade média de canhão produzida nas duas operações unitárias pela empresa, diariamente, encontra-se mensurada na Tabela 1.

Tabela 1 - *Quantificação de resíduos médios do processo de fabrico de pêlo da Cortadoria.*

Resíduo	Operação Unitária	Quantidade (kg/dia)
Canhão	Escanhoagem	75
Canhão suflado	Acabamento	200

3.1 Caracterização física do canhão

As propriedades físicas do canhão não são conhecidas, por isso, tornou-se necessário efetuar a sua determinação, de forma a relacioná-las com as propriedades finais dos compósitos produzidos.

3.1.1 Comprimento, diâmetro das fibras e morfologia superficial

Para estimar o comprimento e o diâmetro das diferentes amostras realizaram-se análises de Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM), em modo ótico, a amostras de canhão. Estas foram fixas através de uma fita adesiva de carbono sobre um suporte de alumínio e alocadas no

microscópio de bancada *Phenom XL* da *PhenomWorld*, a operar a 15 kV, com ampliações de 16x para a determinação de comprimento e ampliação de 320x para a determinação do diâmetro.
A partir das mesmas amostras é possível também avaliar a morfologia superficial. Para isso, basta revestir as amostras com uma fina película de ouro, de forma a tornar a superfície condutora, possibilitando desta forma o estudo por microscopia eletrónica.

3.1.2 Massa volúmica e porosidade

Para a determinação da massa volúmica verdadeira ou do sólido, o método utilizado foi a picnometria de hélio num equipamento desenvolvido pelo laboratório de análises do Departamento de Engenharia Química, DEQ, (Figura 10(a)). A picnometria de hélio permite a determinação do volume ocupado por uma quantidade de material, através da comparação da variação da pressão de hélio na câmara da amostra e a de uma câmara de volume calibrado. O hélio é normalmente utilizado, porque, para além de ser inerte, penetra facilmente nos poros e superfícies irregulares das amostras, permitindo assim determinar o volume do sólido com mais rigor.
Os valores da massa volúmica da partícula (aparente do sólido) foram obtidos pela técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio, utilizando o equipamento *BOYNTON BEACH, FL 33426* (*QuantaChrome Corporation*, USA) do mesmo laboratório DEQ (Figura 10 (b)). Estas determinações procederam-se à temperatura ambiente.

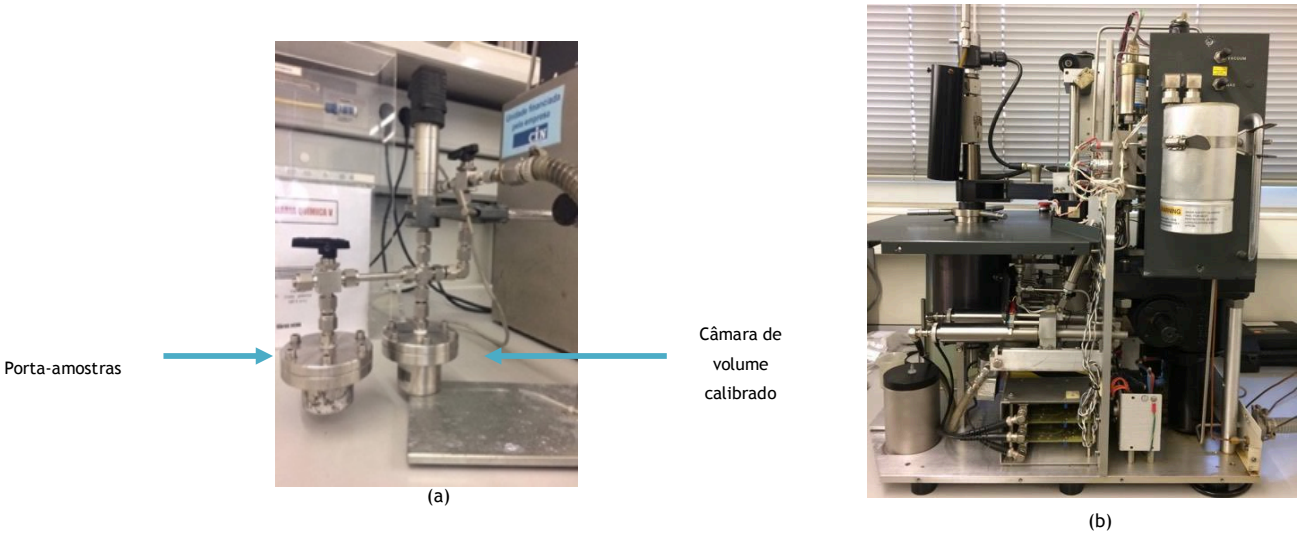


***Figura 10** - Equipamentos usados (a) na picnometria de hélio e (b) porosimetria por intrusão de mercúrio. (DEQ).*

A porosidade do canhão ($\varepsilon_{canhão}$) determina-se a partir das densidades de partícula e do sólido através da Equação (1).

$$\varepsilon_{canhão} = 1 - \frac{\rho_{particula}}{\rho_{sólido}} \quad (1)$$

3.1.3 Teor de gordura

As medições do teor de gordura (TG) do canhão efetuaram-se no laboratório da CNP (Figura 11). O procedimento interno utilizado consiste numa extração com diclorometano (agente desengordurante) de uma amostra do canhão que é aquecida durante três horas num *soxhlet*. O desengordurante, sob ação do calor, provoca a separação da gordura do canhão. Para garantir que todo o solvente é evaporado, coloca-se a mistura numa estufa durante 6 horas a uma temperatura de 105 ºC, obtendo-se o TG de acordo com a Equação (2).

$$TG\ (\%) = \frac{(P_{balão\ final} - P_{balão\ inicial})}{P_{balão\ inicial}} \times 100\% \quad (2)$$

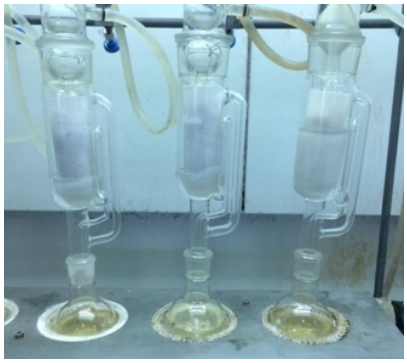


***Figura 11** - Instalação usada para a determinação do teor de gordura do canhão.*

3.1.4 pH

A medição do pH do canhão realizou-se no laboratório de análise de qualidade da CNP. O medidor de pH utilizado é do modelo *Combo HI 98129,* da *HANNA®*. Antes de se iniciarem as medições de pH, o elétrodo foi calibrado com duas soluções tampão: inicialmente, com solução tampão de pH 7,0 (*Buffer Solution pH 7.00; PanReac AppliChem*), e de seguida, com solução tampão pH 4,0 (*Buffer Solution pH 4.00; PanReac AppliChem*). Feita a calibração e após lavagem do medidor com água desionizada, o aparelho estava em condições de efetuar as leituras de pH. O procedimento consiste no aquecimento de uma mistura de canhão e água destilada. Depois da água entrar em ebulição deixa-se ferver durante trinta minutos, efetuando-se a leitura do pH a uma profundidade de pelo menos 10 mm, quando a temperatura da mistura atinge os 50 ºC.

3.1.5 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) revelou ser uma técnica bastante útil, pois permite identificar as alterações estruturais no canhão, quando exposto aos diversos tratamentos do processo de fabrico do pêlo.

Os registos de infra-vermelho foram adquiridos num espetrofotómetro de infra-vermelho da marca *Bruker* e modelo *Vertex* 70. Cada espetro foi obtido com uma média de 64 *scans*, 4 cm^{-1} de resolução e na gama de 4000-650 cm^{-1}. As medições realizaram-se num dos laboratórios do DEQ.

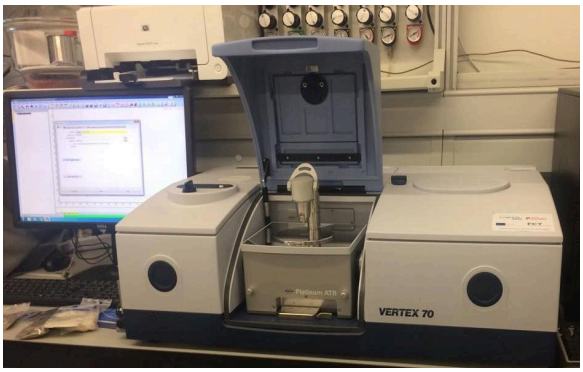


Figura 12 - Equipamento de FTIR.

3.2 Produção de painéis

3.2.1 Produção

A produção dos painéis é essencialmente dividida em três etapas distintas: encolagem, formação e prensagem. Para cada um dos tipos de canhão foram produzidos uma série de 9 painéis avaliando a quantidade de sistema adesivo e o tempo de prensagem.

3.2.1.1 Encolagem do canhão

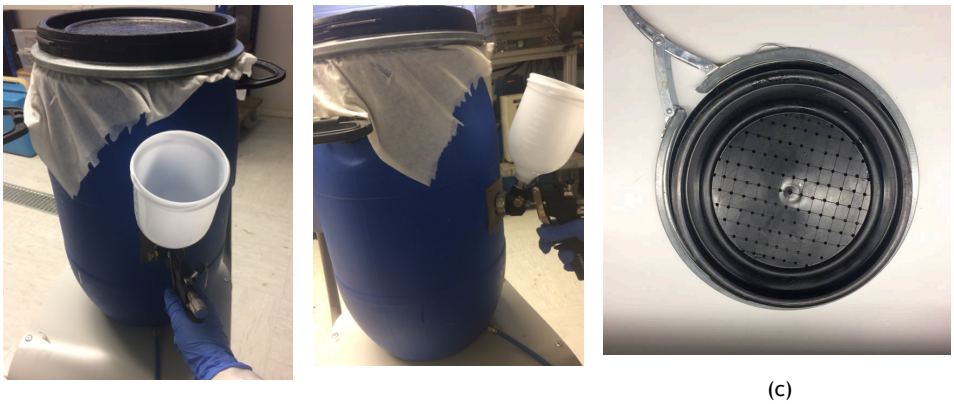
A encolagem consiste na mistura do canhão com um sistema adesivo. Começou-se por realizar a encolagem manualmente, no entanto, devido às características do canhão, não foi possível prosseguir. Assim, desenvolveu-se uma encoladora para permitir a pulverização do sistema adesivo, de forma a obter uma mistura relativamente homogénea do canhão e do sistema adesivo.

A encoladora é constituída por duas entradas e uma saída: uma entrada de ar com pressão de cerca de 8 bar na base e outra a meia altura, onde se dá entrada que permite a pulverização do sistema adesivo através de uma pistola. A saída de ar é no topo do recipiente para evitar a sob-pressão deste, como representado na Figura 13 (c). Nesta figura observa-se um fino tecido colocado no topo do recipiente que é colocada com o intuito de evitar a fuga do canhão nas furações de topo.

O objetivo primordial da encoladora é a pulverização do sistema adesivo sob todas as fibras de canhão. Assim, o princípio de funcionamento baseia-se na 'abertura' do canhão de forma a que todas as fibras consigam absorver o ligante. Desta forma, coloca-se a amostra de canhão no

interior do recipiente fechado no qual é injetado apenas ar comprimido, que solta todas a fibras facilitando a tarefa seguinte que é a encolagem propriamente dita.

O sistema adesivo utilizado foi o ACRODUR®DS3530, cuja ficha técnica disponibilizada pelo fabricante se encontra no Anexo 1. Este caracteriza-se por ser livre de formaldeído e fenóis, e consequentemente, durante a cura não se liberta formaldeído, apresentando uma elevada resistência ao calor.



(a) (b) (c)

Figura 13 - Encoladora desenvolvida: (a) vista frontal; (b) vista lateral; (c) vista de cima.

3.2.1.2 Formação

Nesta etapa coloca-se o canhão encolado numa forma de alumínio que funciona como molde. Para facilitar a desmoldagem coloca-se uma folha de polipropileno entre a forma de alumínio e o canhão encolado. Na superfície coloca-se outra folha de polipropileno para não danificar o canhão encolado quando em contacto com o prato superior da prensa.

3.2.1.3 Prensagem

A prensagem dos painéis é realizada na prensa representada na Figura 14. Esta é uma prensa de pratos quentes e o seu controlo é feito a partir de um programa acoplado. A prensa contém quatro termopares, um sensor de posição (LVDT), uma célula de carga e um transdutor de pressão.

Realizaram-se painéis com 20, 30, e 40% (m/m) de sistema adesivo e prensaram-se painéis durante 10, 14 e 16 minutos. A temperatura de prensagem, após alguma otimização, ficou estabelecida nos 145 ºC.



Figura 14 - Prensa de pratos quentes.

3.2.2 Caracterização físico-mecânica dos painéis

Os ensaios de caracterização das propriedades físico-mecânicas dos painéis foram realizados nas instalações ESTGV-DEMad pertencentes ao Instituto Politécnico

de Viseu (IPV). As análises efetuadas encontram-se descritas de seguida.

3.2.2.1 Massa volúmica

A massa volúmica dos painéis foi determinada pelo método descrito na Norma Portuguesa NP EN 323 2002 [27]. Para tal, são utilizados provetes de forma quadrada 50 × 50 mm^2, obtidos a partir do corte do painel.

O principio fundamental desta norma é a determinação da massa volúmica como sendo a razão da massa pelo volume de cada provete. A partir destes resultados é possível estimar a massa volúmica do painel.

A Equação (3) permite a determinação da massa volúmica (ρ) de cada provete, em $kg \cdot m^{-3}$, onde *m* corresponde à massa do provete, em gramas, b_1, b_2e $t$correspondem às dimensões do provete em mm.

$$\rho = \frac{m}{b_1\, b_2\, t} \times 10^6 \tag{3}$$

3.2.2.2 Resistência à tração perpendicular às faces dos painéis

A resistência à tração perpendicular às faces de um painel, IB, é determinada de acordo com a Norma Portuguesa NP EN 319 2002 [28]. Esta resistência à tração é dada pela relação entre a carga máxima e a área do provete. O provete apresenta dimensões nominais de 50 × 50 mm^2. Este é submetido a uma força de tração aplicada a velocidade constante até se dar a rotura.

Para o cálculo da resistência à tração perpendicular às faces do provete, $f_{t\perp}$, expressa em $N \cdot mm^{-2}$, utilizou-se a Equação (4). Nesta equação, $F_{máx}$, corresponde à carga de rotura, a ao comprimento e b à largura do provete.

$$f_{t\perp} = \frac{F_{máx}}{ab} \tag{4}$$

3.3 Produção de compósitos termoplásticos

Nesta etapa do trabalho, o método experimental utilizado baseou-se na mistura de polímero no estado fundido com os diversos tipos de canhão, através das técnicas de processamento de polímero por extrusão e moldagem por injeção. Para os sete tipos de canhão produziram-se compósitos termoplásticos com 10, 20, 30 e 40% (m/m) de fibra. Utilizou-se polietileno de baixa densidade (LDPE). Repetiu-se com a adição de 3% (m/m) de anidrido maleico (MAH) à matriz. As propriedades físicas destes materiais encontram-se sintetizadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades físicas do LDPE e MAH usados na matriz dos compósitos [29], [30],

Material	Massa volúmica (g/cm^3)	Temperatura de Fusão (ºC)
LDPE	0,91-0,93	115
MAH	1,48	52-55

A mistura no estado fundido foi realizada numa *Micro-Compounder Xplore MC5* (5 mL de capacidade, vertical, co-rotação de dois fusos) e a moldagem por injeção foi realizada utilizando um módulo de injeção *Xplore IM5.5*, que consiste num compartimento de molde com temperatura controlada com uma unidade de bocal de injeção aquecida e removível (Figura 15). Os diferentes tipos de canhão, juntamente com os *pellets* de polímero, foram alimentados direta e gradualmente ao misturador de fusão e sob mistura contínua de alto cisalhamento. A mistura foi introduzida na misturadora à temperatura de 120 ºC (temperatura de fusão do polímero) com uma velocidade de parafuso de 100 rpm, e quando toda a amostra já se encontrava na misturadora a velocidade do parafuso foi aumentada para 300 rpm e deixada a funcionar durante 5 minutos. Em seguida, a mistura foi introduzida na unidade de injeção através de uma saída própria. A massa fundida foi transferida para o micro-injetor, cuja pressão de injeção foi ajustada a aproximadamente 12 bar e a temperatura de injeção de 145 ºC, sendo que a temperatura do molde era de 45 ºC. A geometria do molde originou barras retangulares e em forma de osso de cão. Foi necessário realizar otimização das condições de funcionamento utilizadas, tanto para a extrusora como para o injetor nas condições de trabalho (Tabela 4). Esta baseou-se em características visíveis como bolhas na superfície, defeitos superficiais que apareceram como linhas e marcas.

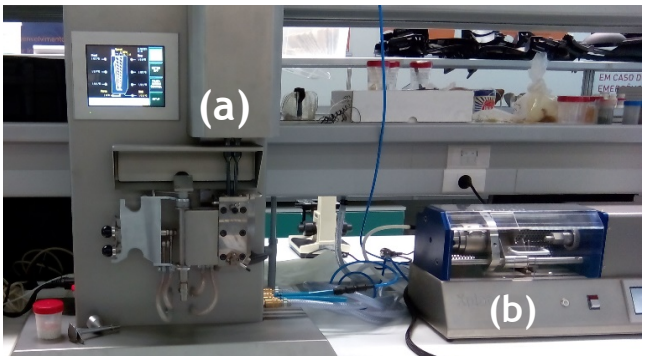


Figura 15 - Misturadora (a) e injetora (b) usada para produzir os compósitos termoplásticos.

Tabela 3 - Diferentes parâmetros testados na otimização da produção de termoplásticos.

T_{molde} (ºC)	$T_{injetor}$ (ºC)	Tempo de mistura (min)
20	120	3
30	130	4
40	140	4,5

3.3.1 Caracterização dos compósitos produzidos

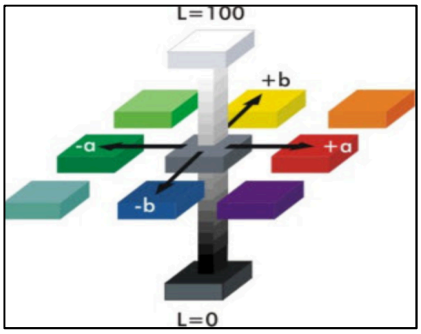


Figura 16 - Representação do sistema de cor CIELab.

3.3.1.1 Cor

A cor é uma propriedade ótica tecnicamente percetível e mensurável, funcionando como índice de qualidade de muitos materiais. A quantificação de cor foi avaliada segundo o modelo colorimétrico L*a*b* (CIELab), através do espectrofotómetro portátil COLOREYE® XTH 1999 da GretagMaxbeth®, previamente calibrado em superfície branca (Figura 17). A medição foi realizada diretamente na superfície dos provetes mantendo-se a integridade dos mesmos. Para cada tipo de provete realizaram-se 5 repetições. Os parâmetros colorimétricos determinados foram a Luminosidade L^*, a coordenada verde-vermelho a^* e a coordenada amarelo-azul, b^*. A luminosidade define a escala cinza entre o branco e o preto. A tonalidade é representada por um plano constituído por duas retas a^* e b^* perpendiculares (Figura 16). A diferença total de cor, ΔE^*, precisa a opacidade e é determinada pela diferença na medição da cor do provete numa carta de contraste em cima do branco e do preto através da Equação (5) [31].

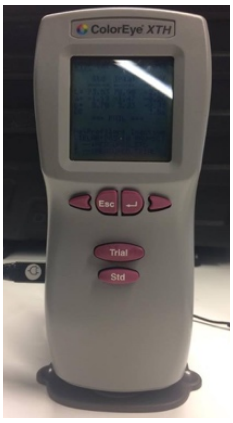


Figura 17 - Espectrofotómetro portátil ColorEye XTH da GretagMacbeth.

$$\Delta E^* = \sqrt{(L_2 - L_1)^2 + (a_2 - a_1)^2 + (b_2 - b_1)^2} \qquad (5)$$

3.3.1.2 Ensaios de tração

Nos ensaios de tração a amostra é deformada, geralmente, até à sua fratura, mediante uma carga de tração gradativamente crescente. Este ensaio tem como objetivo obter as propriedades mecânicas dos materiais quando solicitados axialmente.

Os ensaios de tração foram realizados no equipamento *Tinius Olsen H50KT*, equipado com célula de carga de 10 kN representado na Figura 18, nas instalações da ESTGV-DEMad. Todos os ensaios foram executados ao ar e à temperatura ambiente. O programa computacional acoplado ao equipamento designa-se *Tinius Olsen Horizon*. Neste ensaio utilizaram-se os provetes em forma de osso de cão e o método utilizado é o que se encontra descrito na norma ASTM D638-02 [32]. Os provetes apresentam dimensões nominais de 80 x 11 x 2 mm^3. Os ensaios de tração são efetuados submetendo o provete a uma força de tração aplicada a velocidade constante até à rotura, de forma a determinar o módulo de *Young* ou módulo de elasticidade, as tensões de cedência e rotura, a tenacidade e a ductilidade. Os provetes são colocados na máquina de ensaio, e solicitados por tração simples à velocidade de 2 mm/minuto. As deformações foram obtidas através do deslocamento do travessão da máquina e com base num comprimento de referência de 3,5 cm e a largura nesse comprimento corresponde a 0,5 cm.

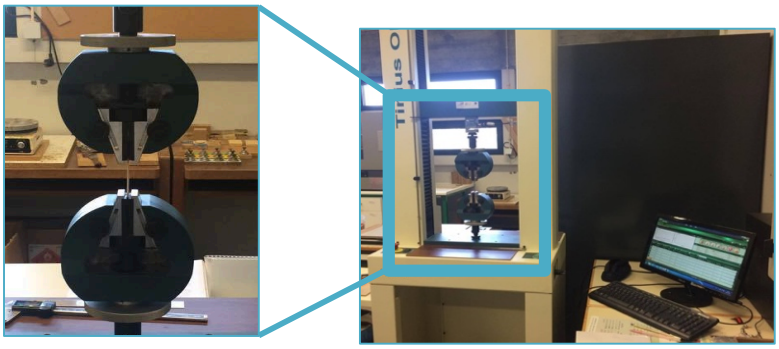


Figura 18 - Equipamento utilizado nos ensaios de tração (IPV).

3.3.1.3 Ensaios de flexão

Neste ensaio os provetes, em formato de barras retangulares, são apoiados nas extremidades e uma força é aplicada no centro. Os ensaios para a determinação do módulo de *Young*, das tensões de cedência e rotura, da tenacidade e da ductilidade foram realizados segundo a norma ASTM D790-10 para plásticos, no mesmo equipamento do ensaio de tração, mas como esquematizado na Figura 19 [33]. A velocidade aplicada durante o ensaio foi de 2 mm/min e a célula de carga utilizada de 10 kN. A distância entre apoios é de 50 mm e o diâmetro dos cilindros de apoio e de aplicação da carga foi de 2,5 mm. Os provetes têm secção retangular com dimensões nominais 80 x 10 x 4 mm^3.



Figura 19 - Equipamento utilizado nos ensaios flexão (IPV).

3.3.1.4 Avaliação da compatibilidade matriz-carga

Para avaliar a compatibilidade da matriz polimérica com os diferentes tipos de canhão recorreu-se à microscopia eletrónica de varrimento. Para tal, efetuou-se a fratura de provetes contendo 10 e 40% (m/m) de canhão em azoto líquido. Depois, revestiram-se as amostras com um filme de ouro, de forma a tornar a superfície condutora e permitindo assim a análise por microscopia eletrónica.

3.4 Produção de compósitos termoendurecíveis

Os objetivos primordiais desta etapa experimental eram avaliar a influência do canhão nas propriedades mecânicas da resina, realizando-se apenas testes preliminares, e avaliar visualmente o compósito produzido. Assim, os critérios de seleção da resina assentaram no baixo custo, aliado à facilidade de utilização e aquisição que esta resina apresenta, bem como o facto da resina ser transparente. A aplicação geral da resina é o fabrico de moldes amadores, não tendo especificações para fins industriais. A escolha de uma resina acrílica para matriz

remete aos produtos que existem no mercado para uso doméstico, nomeadamente lavatórios, que utilizam resinas acrílicas como matriz e pó de pedra como carga. Utilizou-se canhão de castor proveniente da escanhoagem a húmido porque este tipo de canhão originou provetes termoplásticos visualmente atrativos.

A resina acrílica *P-Cast A02*, adquirida à *Divertarte*, ilustrada na Figura 20, e cuja ficha técnica se encontra no Anexo 2, foi utilizada como matriz dos compósitos produzidos.

O material define-se como uma resina acrílica à base de água, de dois componentes (um pó e um líquido), sendo que o sistema endurece à temperatura ambiente e em poucas horas.



***Figura 20** - Resina acrílica utilizada como matriz*

Nesta etapa experimental, o procedimento baseou-se na mistura na proporção de 1 g de pó para 0,5 g de líquido.

Produziram-se compósitos com matriz de resina acrílica com 1, 2, 3 e 4% (m/m) de fibra. O canhão e a resina foram misturados recorrendo a agitação magnética à velocidade máxima permitida pelo equipamento (disco de agitação) durante 30 minutos. Depois da agitação, a mistura repousa durante aproximadamente 2 minutos e, de seguida, foi introduzida nos moldes à temperatura ambiente (Figura 21). Os moldes apresentam dimensões nominais 10 x 10 x 0,4 cm^3. Tentou-se utilizar provetes em forma de osso de cão, no entanto, devido à baixa rigidez da resina, não foi possível desmoldar sem danificar o provete. Para ultrapassar esta limitação, utilizou-se os provetes em forma de barra retangular para os ensaios de tração. Para a caracterização das propriedades mecânicas da resina acrílica à tração e à flexão, bem como dos compósitos produzidos, procedeu-se segundo o descrito nas seções 3.3.1.2 e 3.3.1.3, respetivamente, em que os provetes foram cortados nas dimensões especificadas nas respetivas normas.

Depois dos primeiros compósitos produzidos, verificou-se que a resina acrílica não era transparente, impedindo a realização da avaliação visual do compósito. Por isso, realizaram-se novos ensaios, mas recorrendo a uma resina de poliéster instaurado, comercialmente designada por *HB POLIÉSTER CRISTAL 2*, fornecida pela *HBQuímica*, cuja ficha técnica se encontra no Anexo 2.

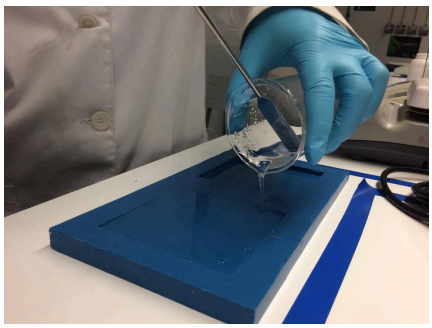


***Figura 21** - Colocação da mistura no molde.*

4 Resultados e Discussão

Neste capítulo apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos nos ensaios de caracterização física das fibras naturais usadas no presente trabalho. São ainda apresentados e discutidos os resultados obtidos nos ensaios físico-mecânicos a que foram submetidos os compósitos carregados com as fibras.

4.1 Caracterização física do canhão

Uma das maiores dificuldades no processo de fabrico de pêlo é a reprodutibilidade, visto que a matéria-prima é de origem natural. Toda a caracterização realizada foi a partir das mesmas amostras, admitindo que se as análises fossem feitas com outras amostras os resultados obtidos não apresentariam variações significativas.

4.1.1 Comprimento e diâmetro das fibras

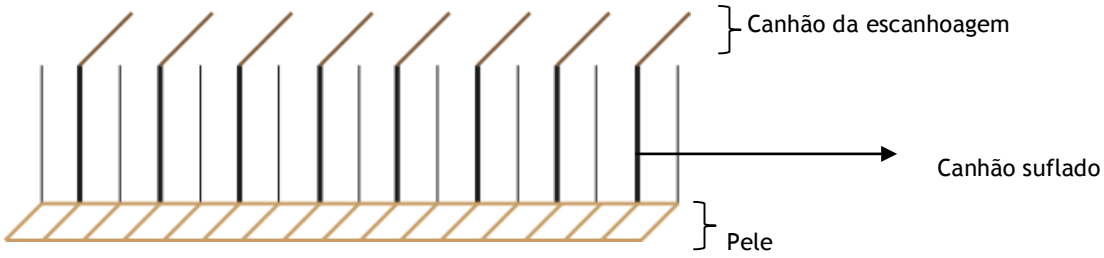


Figura 22 - Esquema ilustrativo de uma pele com pêlo e os dois tipos canhão.

Como já mencionado, existem duas operações unitárias que dão origem ao canhão: escanhoagem e acabamento. Apesar da denominação ser a mesma, estes apresentam diferenças, tal como representado na Figura 22. O canhão da escanhoagem é uma ponta do pêlo prejudicial à feltragem. O canhão do acabamento ou suflado é o obtido por diferença de densidade na unidade processual do acabamento.
Na Figura 23 apresentam-se os valores médios do comprimento dos diferentes tipos de fibra.

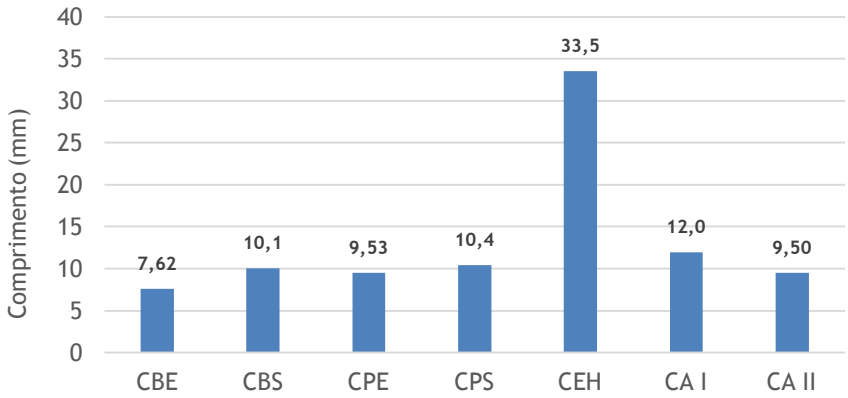


Figura 23 - Comprimento médio para os diferentes tipos de canhão.

No caso do coelho, branco ou pardo, o canhão do acabamento apresenta um maior comprimento de fibra. Por sua vez, no caso do castor, o canhão proveniente da escanhoagem a húmido apresenta um comprimento da fibra superior, sendo que este tipo de canhão não foi analisado por SEM, pois excedia o diâmetro do suporte disponível. Para a medição do comprimento deste tipo de canhão usou-se uma régua graduada de 10 cm, fazendo-se várias repetições.

No caso da medição do diâmetro, este foi analisado em três zonas distintas ao longo da fibra, pois não se mantém constante ao longo do comprimento da fibra.

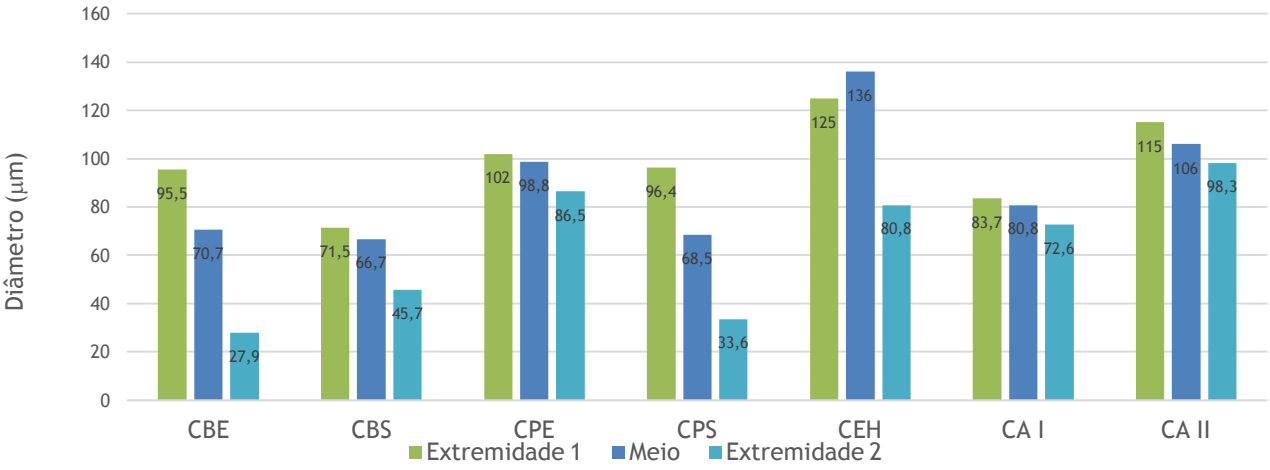


Figura 24 - Diâmetro médio para três pontos ao longo da fibra dos diferentes tipos de canhão.

O diâmetro da fibra vai diminuindo ao longo do comprimento do canhão, sendo que a extremidade 1 corresponde, no caso do canhão da escanhoagem, à interface pêlo-pêlo e à interface pele-pêlo no canhão do acabamento. Exceção para o canhão de castor da escanhoagem a húmido, onde o diâmetro na zona central da fibra é maior.

4.1.2 Morfologia superficial

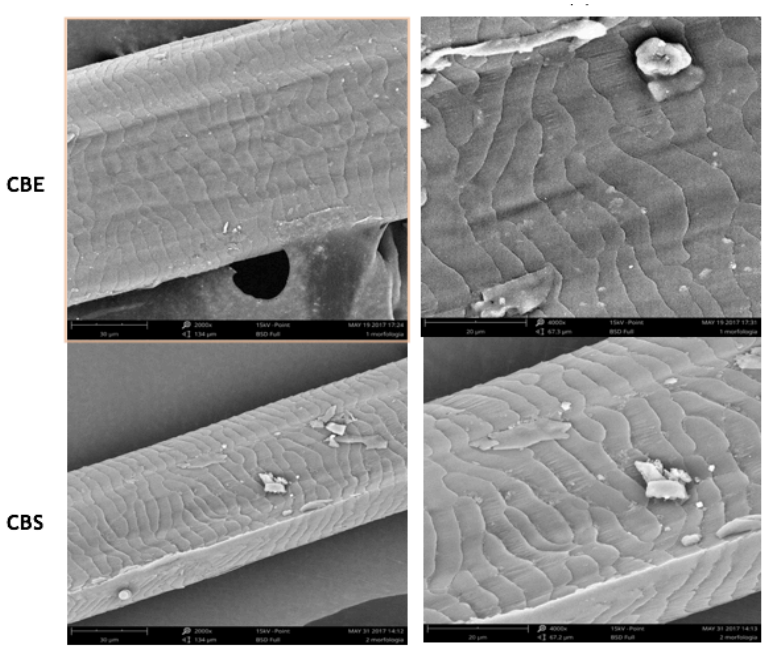


Figura 25 - Micrografias de SEM de amostras de canhão de coelho branco (a) 2000x e (b) 4000x.

A avaliação da morfologia superficial do canhão foi realizada no sentido de encontrar possíveis diferenças entre o canhão gerado nas diferentes operações do processo. Essas diferenças podem afetar tanto a reatividade a agentes químicos, como também as características físicas, como a resistência mecânica e as propriedades de superfície. Isto ocorre, em especial, porque nas regiões de fragilidade pode haver uma maior penetração das substâncias e consequentemente, um maior dano em resposta aos tratamentos químicos.

A Figura 25 ilustra as micrografias de SEM da amostra de canhão de coelho branco. Em (a) a imagem foi obtida com uma ampliação de 2000x e em (b) com ampliação de 4000x. As micrografias dos restantes tipos de canhão encontram-se ilustradas no Anexo 3.

As amostras de canhão analisadas, aparentemente, pareciam ser lisas, mas esta técnica permitiu perceber que existem irregularidades, nomeadamente a presença de escamas estruturais. Esta camada múltipla sobreposta e em escama corresponde às células cuticulares que englobam o córtex. As funções da cutícula para além da proteção do córtex são a impermeabilidade, brilho e maciez.

Analisando as micrografias não se verificam diferenças significativas na morfologia do canhão escanhoado e do canhão suflado. No entanto, verificam-se nos dois tipos de canhão de coelho, branco e pardo, umas partículas adjacentes à superfície da cutícula. Estas aparentam ser impurezas provenientes das próprias operações de limpeza a que o canhão foi sujeito. No canhão de castor, representado na Figura A.3.2 no Anexo 3, não se observam estas partículas.

A principal diferença entre o canhão de coelho e o canhão do castor é que no segundo a fibra apresenta um contorno cuticular mais irregular, porém não aparenta ter perdido material queratinoso.

4.1.3 Massa volúmica e porosidade

Os valores obtidos da massa volúmica verdadeira ou do sólido, da partícula ou aparente do sólido, bem como da porosidade encontram-se sintetizados na Tabela 4.

Tabela 4 - Massa volúmica verdadeira, aparente e porosidade para os diferentes tipos de canhão.

	Coelho Branco		Coelho Pardo		Castor		
	Escanhoagem	Acabamento	Escanhoagem	Acabamento	Escanhoagem	Acabamento I	Acabamento II
Massa volúmica do sólido(g/cm^3)	1,07	0,992	1,07	0,994	0,832	0,993	0,995
Massa volúmica da partícula(g/cm^3)	0,810	0,852	0,395	0,967	0,704	0,888	0,958
Porosidade	0,241	0,141	0,632	0,026	0,154	0,106	0,036

Como se pode verificar por análise da Tabela 4, o canhão da escanhoagem é mais poroso, ou seja, existem mais espaços vazios entre as partículas que constituem a fibra.

4.1.4 Teor de gordura

Os valores do teor de gordura para os diferentes tipos de canhão são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores de teor de gordura para diferentes tipos de canhão.

	Coelho Branco		Coelho Pardo		Castor		
	Escanhoagem	Acabamento	Escanhoagem	Acabamento	Escanhoagem	Acabamento I	Acabamento II
TG (%)	5,71	2,88	5,64	4,22	0,25	0,70	0,75

O canhão da escanhoagem, quer do coelho branco quer do coelho pardo, ostenta um TG superior quando comparado com o canhão de castor. Este facto é justificado pela operação de desengorduramento da pele de castor ser uma das primeiras operações unitárias. No caso do canhão do coelho essa operação, como referido no Capítulo 2, situa-se entre a escanhoagem e o acabamento e, por isso, o canhão do acabamento apresenta menos gordura.

4.1.5 pH

Os valores do pH médio obtidos são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Valores de pH para diferentes tipos de canhão.

	Coelho Branco		Coelho Pardo		Castor		
	Escanhoagem	Acabamento	Escanhoagem	Acabamento	Escanhoagem	Acabamento I	Acabamento II
pH	6,10	2,60	5,98	2,95	4,81	2,29	2,46

A camada hidrolipídica que protege o pêlo tem pH levemente ácido, um valor compreendido entre 4 e 6 na escala de pH [35]. Assim forma-se um "manto" ácido, que tem como função impedir a proliferação de fungos e bactérias na interface pele-pêlo. O canhão da escanhoagem ainda não sofreu nenhum tratamento químico, apresentando um pH no intervalo mencionado que tem o poder de selar as cutículas dos fios, preservando a humidade, as proteínas e nutrientes dentro da fibra capilar, mantendo assim o canhão saudável. Por sua vez, o canhão do acabamento é mais ácido porque passou pela operação da secretágem, onde as peles com pêlo são pulverizadas com uma solução ácida, que faz diminuir o valor do pH para o intervalo entre 2 e 3, gama ideal para a obtenção dos têxteis feltrados.

4.1.6 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Como já mencionado, a queratina é a proteína mais abundante no canhão e, por sua vez, a ligação peptídica formada a partir da reação de condensação entre os grupos de ácido carboxílico e amina de aminoácidos diferentes é também a mais abundante. Estas ligações originam as bandas de amida primária, secundária e terciária no espectro [36]. O canhão apresenta também na sua constituição diversos aminoácidos com radicais diferentes. Estes radicais podem ser ácidos carboxílicos, anéis aromáticos, etilsulfanil, imizadol ou grupos fenólicos, que deverão dar origem a ligações do tipo C-O, C-OH, C=O, CH_2-CH_3, O-H, N-H_2, N=N-O.

Analisando o espectro de canhão de coelho branco representado na Figura 26, observa-se, independentemente do tratamento, praticamente as mesmas bandas de absorção. Na Tabela A.4.1 do Anexo 4 encontra-se descrito as bandas características da queratina e as obtidas para os diferentes tipos de canhão. No mesmo anexo encontram-se também os espetros para os restantes tipos de canhão. Analisando os picos obtidos verifica-se que não existem diferenças muito significativas nos diversos tipos de canhão.

As bandas das amidas A e B foram detetadas entre 3280 e 3061 cm^{-1}. A banda de amida A é resultante do estiramento de N-H e é sensível às ligações de hidrogénio [37]. A amida primária consiste na vibração causada pela combinação do estiramento C=O (80%) acoplado com uma flexão do plano N-H e C-N [36]. A amida secundária consiste na vibração causada pela combinação do estiramento C-N (60%) acoplado com a inclinação no mesmo plano N-H. As

bandas de amida terciária são causadas pela combinação do estiramento C-N (30%) e N-H (30%) no mesmo plano, estiramento C=O e torção O=C=N.

A banda entre 1042-1038 cm^{-1} refere-se à vibração de estiramento assimétrico da ligação S=O, dos grupos $-SO_3^-$ e $-S-SO_2^-$, que são componentes da oxidação da cistina, observados somente no canhão suflado, isto é, no canhão que passou por transformações químicas [38].

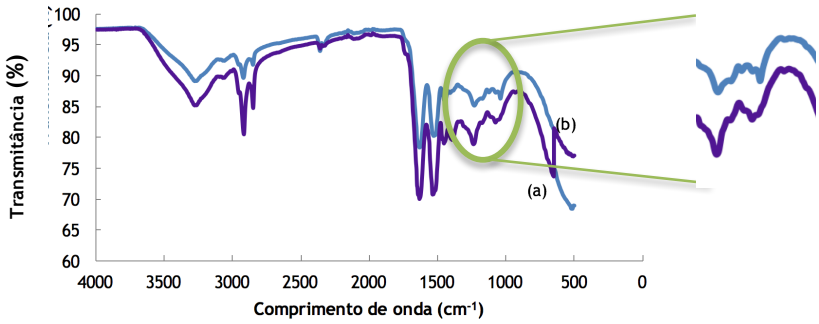


Figura 26 - Espetro de FTIR-ATR de amostras de canhão de coelho branco proveniente (a) da escanhoagem e(b) do acabamento.

4.2 Produção de painéis

Começou-se o desenvolvimento dos painéis com canhão suflado de coelho branco usando 10%(m/m) de poliuretano (PU) como ligante. No entanto, este reagia instantaneamente com o canhão, tornando impossível a encolagem. De seguida, substitui-se o PU por resina de melanina-ureia-formaldeído (MUF) e catalisador – sulfato de amónia a 10% (m/m). Apesar da grande dificuldade em encolar manualmente, mesmo não estando nas perfeitas condições de encolagem, aparentemente, o painel apresentava-se flexível e com alguma resistência. Ao sistema anterior, adicionou-se borracha, no sentido de verificar melhorias na encolagem. A borracha apresenta também boas propriedades mecânicas e elásticas que poderiam conferir um compósito distinto. No entanto, a encolagem não melhorou e depois da prensagem, como se verifica na Figura 27 (a), o canhão não aderiu à borracha. Produziu-se um painel utilizando papel *kraft*, obtido a partir de pasta de celulose de cozimento *kraft*, como superfície. O núcleo era constituído por canhão encolado com resina MUF. O objetivo seria aproveitar a boa resistência mecânica do papel *kraft* aos painéis. No entanto, verificou-se migração da gordura natural do canhão para a superfície do painel produzido, como salientado na Figura 27 (b). O canhão suflado apresenta um TG inferior ao do canhão escanhoado, logo o efeito seria muito mais pronunciado quando se utilizasse canhão da escanhoagem.

Depois de todos estes testes, desenvolveu-se uma encoladora, como descrito no Capítulo 3, que teve de ser ajustada até permitir uma encolagem considerada aceitável.

A avaliação do tempo de prensagem baseou-se no tempo de gelificação do ACRODUR®DS3530 que foi medido e corresponde a oito minutos. Assim, o tempo de prensagem nunca pode ser inferior a esse valor.

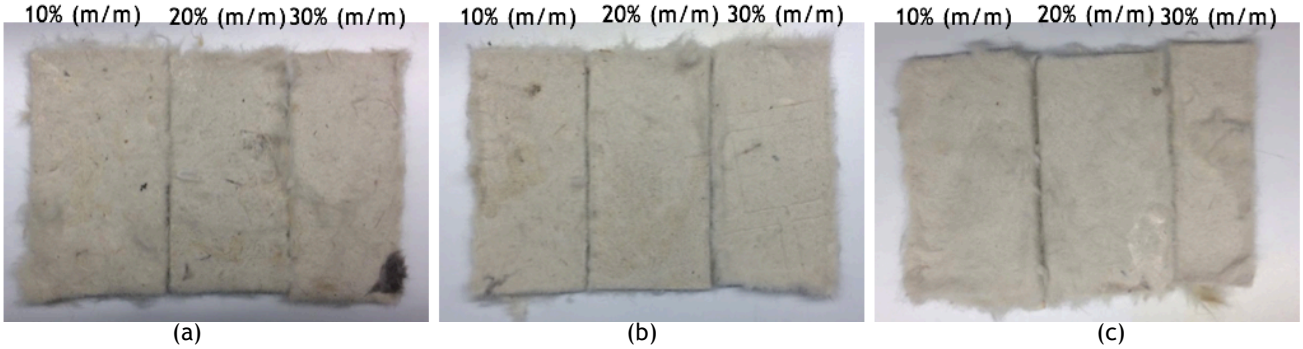


(a) (b)

Figura 27 – Painéis realizados com CBS e resina MUF com (a) borracha; (b) papel kraft.

4.2.1 Caracterização físico-mecânica dos painéis

Na Figura 28 encontram-se ilustrados os painéis realizados com canhão de coelho branco escanhoado para os diferentes tempos de prensagem e quantidades de sistema adesivo. Como se verifica pela imagem existem falhas na encolagem do canhão.



(a) (b) (c)

Figura 28 – Painéis cortados de canhão de coelho branco escanhoado com ACRODUR®DS3530 com diferentes tempos de prensagem: (a) 16 min; (b) 14 min; (c) 10 min.

Na Figura 29, estão representados os resultados obtidos das propriedades físico-mecânicas de três tipos de canhão. Salienta-se o facto de se terem realizado nove painéis para todos os tipos de canhão. No entanto, não foram todos caracterizados, uma vez que, os resultados obtidos para os primeiros painéis analisados indicam problemas na encolagem, tornando os resultados pouco credíveis.

Seria de esperar que a massa volúmica apresentasse uma relação linear com a quantidade de sistema adesivo a utilizar, mas, analisando a Figura 29, tal não se verifica. O painel não apresenta homogeneidade no espalhamento do sistema adesivo provocando aglomerados de ligante em certas zonas e consequentemente outras zonas ficam sem ligante tornando os resultados pouco credíveis. Relativamente à resistência interna, esta apresenta-se demasiado baixa e houve certos painéis em que nem sequer foi possível concluir o teste. Apesar disso, pode-se constatar que há tendência de aumento na resistência interna com o aumento no conteúdo de resina dos painéis, ou seja, com o aumento da massa volúmica verifica-se um aumento na resistência interna. Avaliando o tempo de prensagem observa-se que este não interfere na massa volúmica apenas aumenta o IB consoante o aumento do tempo de prensagem.

Depois de produzidos os painéis com canhão, mesmo ainda sem se obter uma encolagem perfeita, efetuou-se a colagem dum revestimento obtido a partir de um resíduo do processo de aproveitamento de pele em *crust* proveniente da operação da divisão sobre o painel produzido utilizando-se como sistema adesivo PU. Assim, no material obtido o painel funcionaria como substrato e a pele curtida, que também é um resíduo, como revestimento de superfície. A adesão não foi a melhor, muito provavelmente, devido ao sistema adesivo e ao método de aplicação deste, mas não houve tempo disponível para melhorar este procedimento.

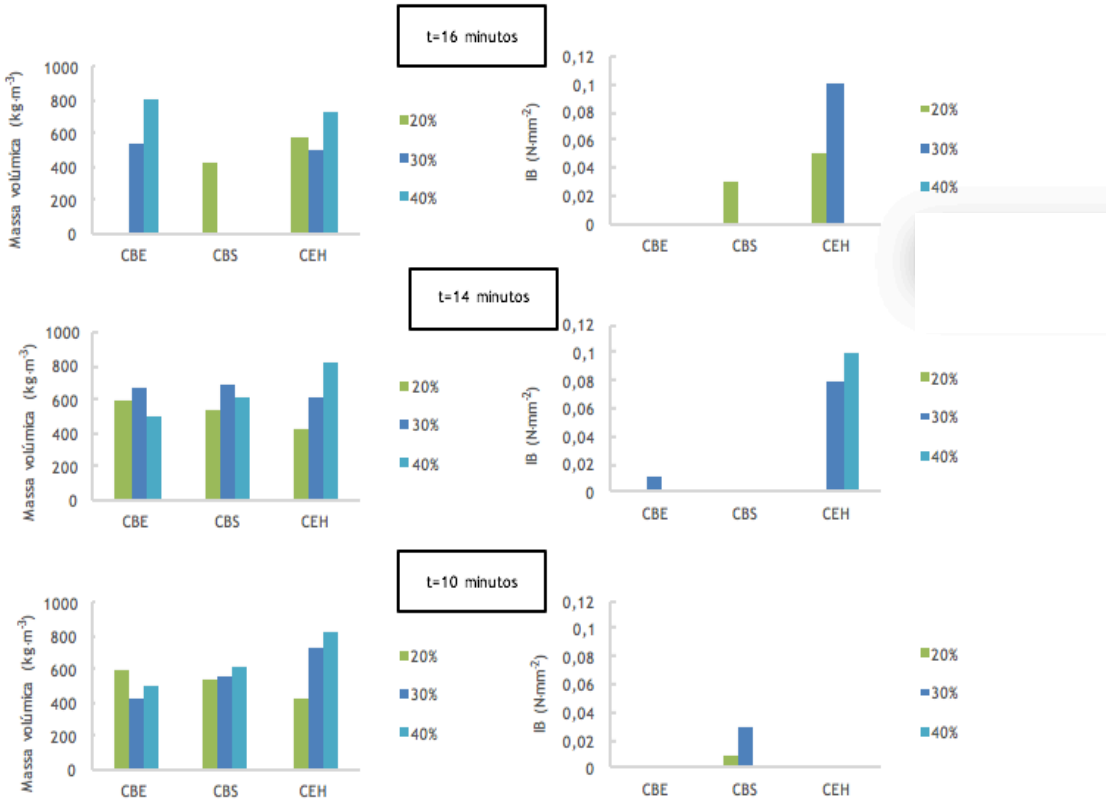


Figura 29 - Propriedades físico-mecânicas dos painéis (a) massa volúmica e (b) resistência interna.

4.3 Compósitos termoplásticos

Produziram-se compósitos com matriz de LDPE carregados com os diferentes tipos de canhão, todavia, especialmente nos compósitos com 30 e 40% (m/m) de fibra natural, verificou-se o aparecimento de defeitos superficiais como manchas brancas (Figura 30(b)). Salientando que estes defeitos são muito mais acentuados para os provetes destinados aos ensaios de flexão. Estas manchas são justificadas pelo facto da matriz polimérica aderir fracamente à superfície da fibra, sendo, portanto necessário modificar a superfície ou adicionar um agente interfacial a fim de que possa ser estabelecida uma interação efetiva, de ordem física ou química, entre a carga e a matriz, que resulte numa maior adesão. Assim avaliou-se a adição de LDPE modificado com anidrido maleico (LDPE-MAH) em compósitos carregados com canhão.



(a) (b)

Figura 30- Fotografias de compósitos LDPE carregados com (a) 10% (m/m) e (b) 40% (m/m) de canhão de coelho branco da escanhoagem.

Quando se utilizou canhão de castor da escanhoagem a húmido, devido às características do canhão e o facto deste apresentar um TG muito pequeno dificultaram a alimentação do canhão à misturadora, produzindo-se apenas compósitos termoplásticos com 10% e 20% (m/m) de canhão.

4.3.1 Caracterização dos compósitos produzidos

4.3.1.1 Cor

Os valores médios obtidos das coordenadas cromáticas $L^*, a^*, b^*,$ apresentam-se no Anexo 5. A Figura 31 apresenta os resultados do estudo da cor para os compósitos de matriz LDPE e matriz LDPE-MAH carregados com os diferentes tipos e quantidades de canhão. Quando o $\Delta E^*,$ determinado através da equação (5), é superior a 1 então é percetível uma diferença de cor indicando a não opacidade dos provetes.

A primeira diferença observada é na coloração dos compósitos isentos de carga. Quando a matriz é LDPE-MAH os provetes são mais luminosos e opacos.

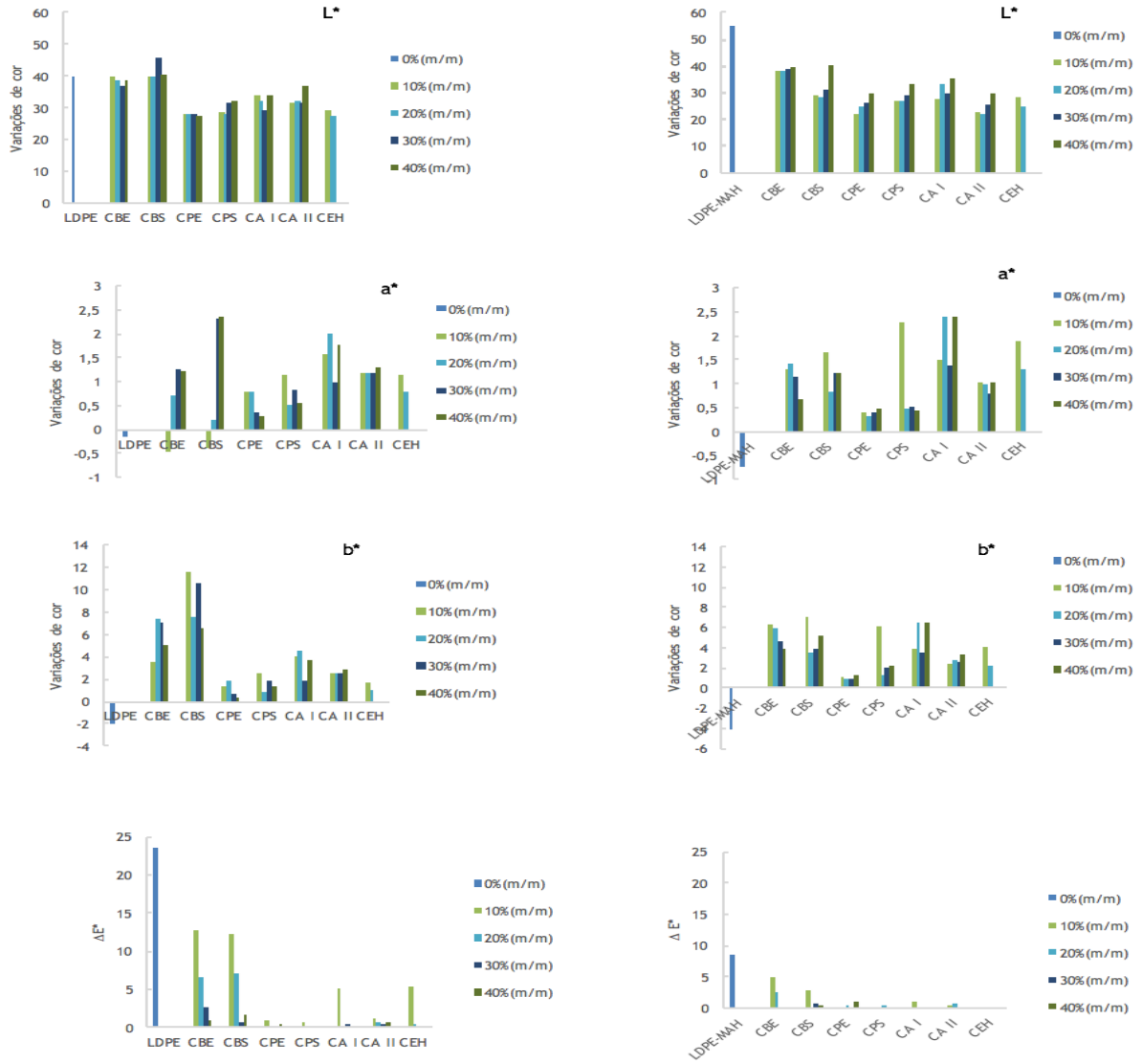
Já era esperado que os compósitos carregados com canhão apresentassem colorações diferentes resultantes da cor do próprio canhão e da quantidade de canhão presente.

Os compósitos incorporando canhão de coelho branco apresentam maior luminosidade, sendo que não existe relação de proporcionalidade entre a luminosidade e a quantidade de fibra. Para

o mesmo tipo de compósitos, mas com MAH na matriz, a luminosidade é pouco inferior, excetuando nos compósitos carregados com 40% (m/m) de coelho branco escanhoado. No caso dos provetes com coelho pardo e castor a luminosidade tendencialmente vai aumentando com a quantidade de fibra, excetuando os provetes contendo canhão de castor da escanhoagem a húmido. A luminosidade é aqui também inferior no caso da matriz LDPE-MAH.

Pode-se verificar que para os compósitos carregados com coelho branco existe tendência para o laranja, isto é mais vermelho e mais amarelo, ou seja a* e b* mais positivos, ao contrário do canhão de coelho pardo e de castor.

O ΔE^* no caso do coelho branco é bastante superior a 1, verificando-se assim transparência nos compósitos. À medida que a quantidade de fibra biológica aumenta o ΔE^* diminui e aumenta a opacidade. No caso do coelho pardo e do castor os compósitos são opacos excetuando os compósitos com 10% (m/m) de canhão de castor.



(a) (b)

Figura 31 - Variações de cor dos compósitos carregados com os diferentes tipos de canhão expressa nos parâmetros do sistema CIELab (a) numa matriz LDPE e (b) numa matriz LDPE-MAH.

4.3.1.2 Ensaios de tensão deformação

Existem um conjunto de fatores que afetam o comportamento mecânico em ensaios de tensão-deformação, como é o caso da presença de cargas. A formulação contendo apenas LDPE não apresenta nenhum tipo de carga, sendo a referência para verificar se houve melhoria nas propriedades mecânicas com a adição do canhão. A partir da Figura 32 é possível perceber como se determinaram as propriedades mecânicas dos compósitos. A rigidez representada pelo módulo de elasticidade ou módulo de *Young* é dada pelo declive da zona linear da curva tensão-deformação. A tensão de cedência é a capacidade de suportar tensão sem sofrer deformação permanente. É a tensão no ponto verde assinalado na Figura 32. O alongamento até à rutura ou ductilidade é a deformação no ponto de rutura. A tenacidade é dada pela área total sob a curva.

As propriedades mecânicas dos compósitos com as diferentes matrizes e cargas foram avaliadas e o estudo comparativo em função da quantidade fibra está representado no Anexo 6.

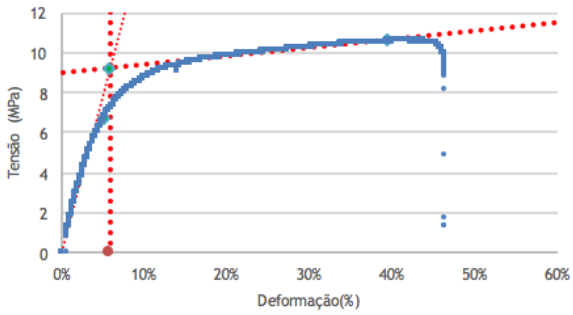


Figura 32 - Curva tensão-deformação do ensaio de tração de um compósito carregado com 10%(m/m) de canhão de coelho branco escanhoado.

Analisando a Figura 33, verifica-se que a presença das fibras biológicas aumenta a rigidez dos compósitos, isto é, o módulo de *Young* aumenta. Assim, o material é mais rígido, tendo maior capacidade para suportar tensão sem que altere a dimensão. Aumentando a quantidade de carga incorporada, a capacidade de suportar deformação sem que ocorra rutura diminui, isto é o alongamento até à rutura diminui. A diminuição da ductilidade pode dever-se à diminuição da mobilidade das cadeias poliméricas provocando a diminuição da capacidade de deformação plástica da matriz. Esta perda de ductilidade não é autenticamente uma desvantagem porque a rigidez do compósito, como já mencionado, aumenta.

A tensão de rutura manteve-se aproximadamente constante com o aumento do teor de fibras biológicas, ou seja, o material mantém a resistência. A tensão de cedência também se mantém constante.

A tenacidade é a capacidade de absorver energia sem rutura, ou seja, é uma medida da quantidade de energia que um material pode absorver antes de fraturar. A incorporação de fibra biológica levou a uma queda acentuada na tenacidade do material, tratando-se de um comportamento esperado para compósitos carregados aleatoriamente com fibras com baixa razão comprimento/diâmetro nas quais pode ocorrer concentração de tensão na vizinhança das partículas.

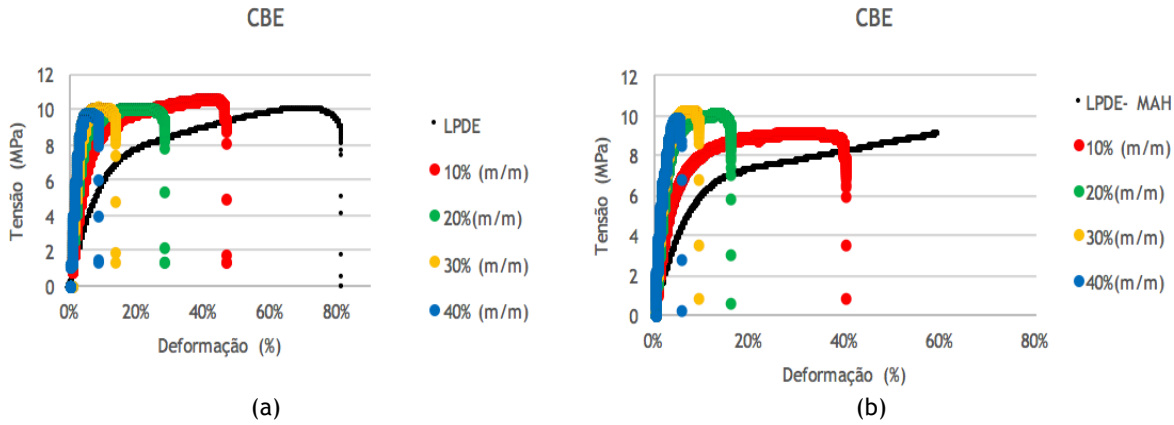


Figura 33 – Curva tensão-deformação do ensaio de tração dos compósitos carregados com canhão de coelho branco escanhoado na matriz (a) LDPE (b) LDPE-MAH.

A presença de MAH não provocou grandes diferenças nas propriedades mecânicas analisadas, excetuando na ductilidade. Como se vê na Figura 33 o alongamento até à rotura nestes compósitos é inferior.

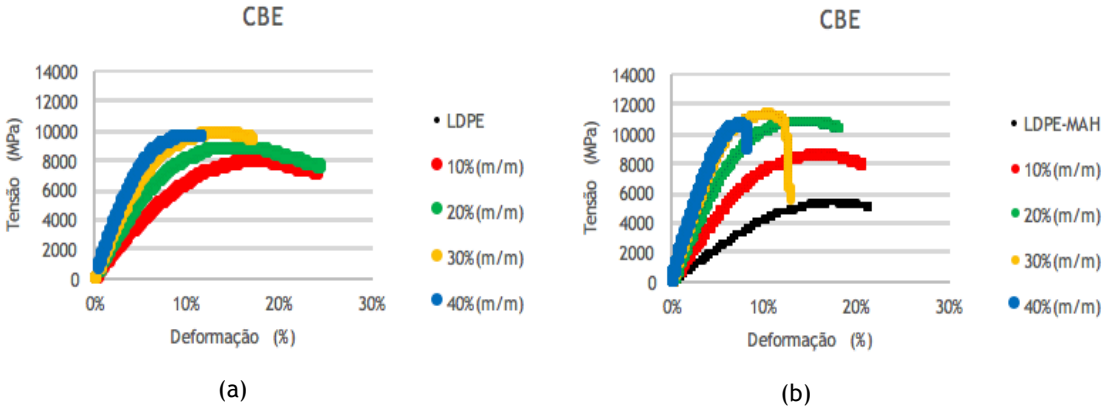


Figura 34- Curva tensão-deformação do ensaio de flexão dos compósitos carregados com canhão de coelho branco escanhoado na matriz (a) LDPE (b) LDPE-MAH.

Nos ensaios de flexão verificou-se um aumento da rigidez, da tensão de cedência, da tensão de rutura e da tenacidade com o aumento do teor de fibra, parecendo haver um ótimo para compósitos que incorporam 30%(m/m) de canhão, o que faz algum sentido, pois compósitos com 40%(m/m) já se encontram bastante carregados com canhão. Os resultados obtidos para as diferentes matrizes não são muito dispares, havendo apenas diminuição da ductilidade nos compósitos de matriz LDPE modificada com MAH, tal como se tinha verificado nos ensaios de tração.

Nos ensaios de flexão, verificou-se rutura apenas para os compósitos termoplásticos carregados com 40%(m/m) de fibra biológica. Para os restantes, após o ensaio, os provetes apresentavam uma deformação semi-permanente no ponto de aplicação da carga (ponto intermédio do ensaio).

O valor da resistência à flexão é maior do que a resistência à tração, pois o cálculo da resistência à flexão é baseado no comportamento linear do material, e a curva tensão-deformação em flexão apresenta não-linearidade.

Os provetes exibiram esbranquiçamento essencialmente na zona onde entraram em rutura nos ensaios de tração e no ponto de aplicação de carga nos ensaios de flexão. Esse esbranquiçamento é provocado pela reorientação das cargas ou cristalites, nomeadamente o canhão, que origina micro-espaços vazios no interior do material que são preenchidos com ar. A diferença entre os índices de refração do compósito e do ar origina dispersão da luz dando origem ao aspeto esbranquiçado.

Analisando as Figuras A6.3 e A6.6 pertencentes ao Anexo 6, verifica-se que independentemente do tipo de canhão a usar como carga os resultados obtidos são bastante idênticos.

4.3.1.3 Avaliação da compatibilidade matriz-carga

Analisaram-se as fraturas através de SEM com o intuito de se observar a interface matriz-carga ou superfície de contato, a homogeneidade de distribuição da fibra e a orientação da carga.

A partir da Figura 35 visualiza-se que nos compósitos carregados com 40% (m/m) de canhão, como era esperado, grande parte da matriz é ocupada pela fibra.

Os compósitos carregados com canhão apresentaram uma baixa interação com a matriz, evidenciada pela exposição aparente da fibra e pela presença de vazios entre a fibra e a matriz de LDPE, como representado para canhão de coelho branco escanhoado. Comparando as micrografias apresentadas na Figura 35 não se consegue verificar se efetivamente existe uma melhor adesão entre a fibra e a matriz nos compósitos com MAH. Assim não é possível afirmar que neste tipo de compósitos existe uma distribuição mais efetiva na matriz.

As micrografias dos restantes tipos de canhão encontram-se no Anexo 7.

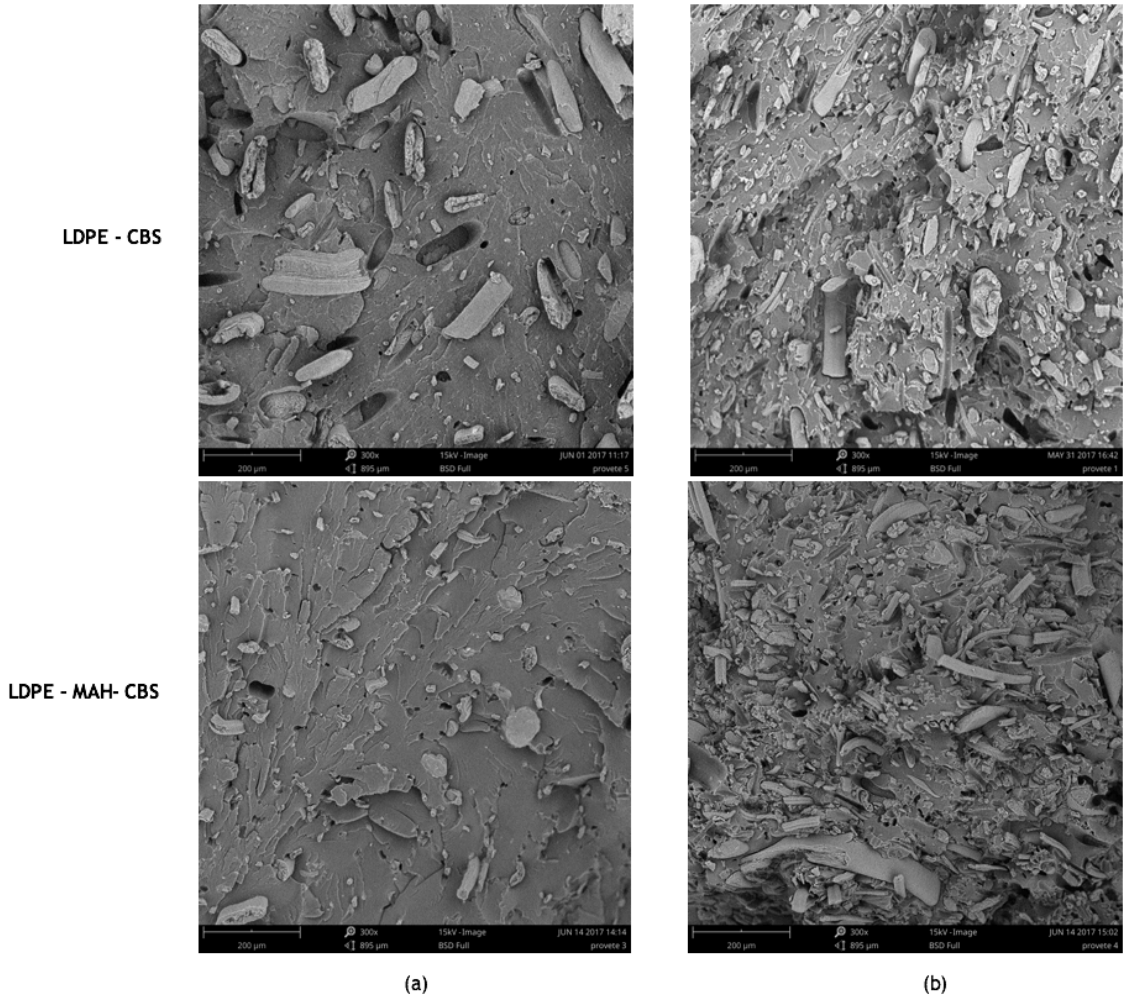


Figura 35 – Micrografias de SEM dos compósitos carregados com canhão de coelho branco suflado nas duas matrizes diferentes com ampliação de 300x (a) 10% (m/m) e (b) 40% (m/m).

4.4 Compósitos termoendurecíveis

O objetivo primordial desta parte experimental era avaliar a influência do canhão nas propriedades mecânicas da resina acrílica.

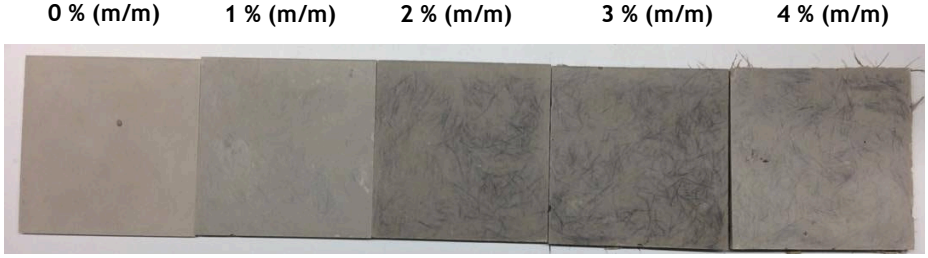


Figura 36 – Compósitos de matriz de resina acrílica com diferentes quantidades de canhão de castor da escanhoagem a húmido.

4.4.1 Ensaios de tração

Dado que os provetes não têm a geometria mais adequada para os ensaios de tração, aconteceu deslizamento nas amarras, pelo que, o cálculo do módulo de elasticidade não foi possível. Os patamares que se verificam na Figura 37 indicam esse deslizamento. Este acontecimento pode introduzir erro na determinação da tensão de rutura, mas esse erro é desprezável tendo em consideração as diferenças de valor observadas. Na Tabela 7 estão sintetizados os valores médios obtidos com o respetivo desvio-padrão.

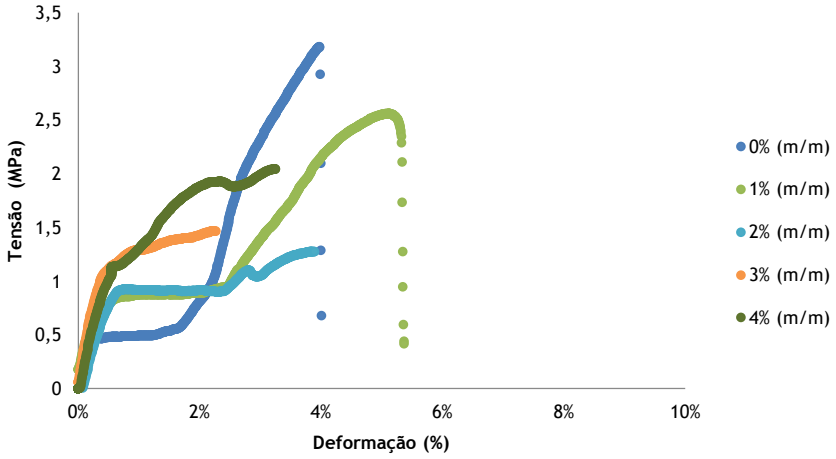


Figura 37 - Gráfico tensão-deformação dos ensaios de tração dos compósitos de matriz de resina acrílica carregados com canhão de castor da escanhoagem húmido.

Tabela 7- Propriedades mecânicas obtidas após ensaios de tração.

	0% (m/m)	1%(m/m)	2%(m/m)	3%(m/m)	4%(m/m)
Tensão de Rutura (MPa)	3,48 ± 0,23	2,33 ± 0,22	1,87 ± 0,60	1,91 ± 0,45	1,99 ± 0,49
Deformação na Rutura (%)	4,60 ± 0,01	5,10 ± 0,02	3,70 ± 0,01	3,10 ± 0,01	4,10 ±0,01
Tenacidade (kJ)	0,10 ± 0,03	0,10 ± 0,02	0,05 ± 0,01	0,04 ± 0,02	0,17 ± 0,13

Os resultados para 4% (m/m) de canhão CEH não são fidedignos porque se considera que a mistura resina acrílica-canhão não é a melhor e, para além disso, é a fibra quem está a atuar, como salientado na Figura 38.

A tensão de rutura apresenta uma tendência de decréscimo com o aumento da quantidade de canhão, ou seja o material vai-se tornando menos resistente. A tenacidade também diminui. Mesmo assim, não é possível afirmar que a incorporação de canhão afeta negativamente as propriedades mecânicas da resina acrílica.

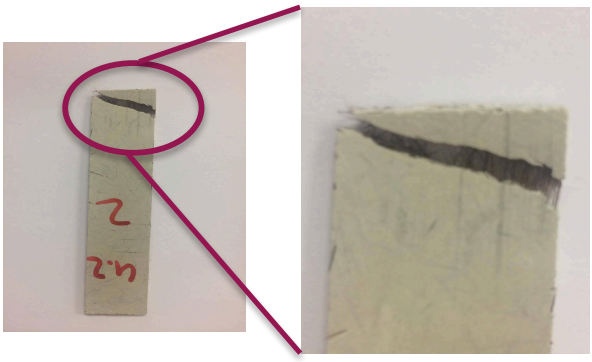


Figura 38- Provete após ensaio de tração.

4.4.2 Ensaios de flexão

Analisando a Figura 39 e a Tabela 8, verifica-se que o compósito mais rígido é o que incorpora 3% (m/m) de canhão de castor da escanhoagem a húmido, sendo que de todos os compósitos usando o canhão como carga, o 1% (m/m) é mais elástico. Tal como se verificou nos ensaios de tração, o compósito carregado com 4% (m/m) de canhão não foi conseguido nas melhores condições, condicionando assim os resultados obtidos.

No caso das propriedades mecânicas sob flexão verifica-se que a incorporação de canhão de castor da escanhoagem a húmido aumenta a rigidez e a tenacidade. A tensão de rutura acaba por se apresentar constante, concluindo-se que a incorporação de canhão não afeta negativamente a resistência do material.

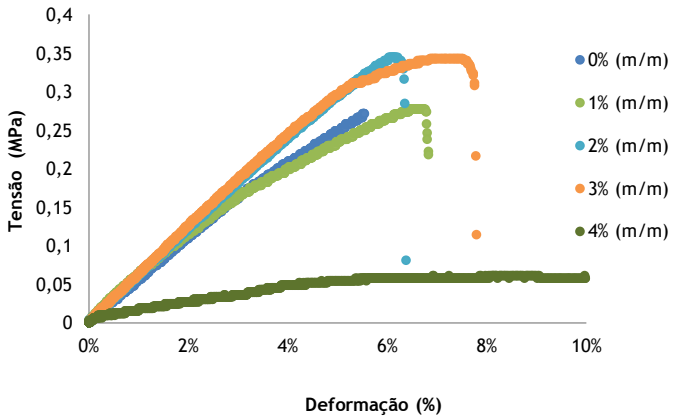


Figura 39 - Gráfico tensão-deformação dos ensaios de flexão dos compósitos de matriz de resina acrílica carregados com canhão de castor da escanhoagem a húmido.

Tabela 8- Propriedades mecânicas obtidas após ensaios de flexão.

	0% (m/m)	1%(m/m)	2%(m/m)	3%(m/m)	4%(m/m)
Módulo de Young (MPa)	5,52 ±1,09	3,55 ± 0,05	5,62 ± 0,04	6,26 ±0,02	2,89 ±1,80
Tensão de Rutura (MPa)	0,34 ± 0,01	0,23 ± 0	0,38 ± 0	0,36 ±0	0,14 ±0,08
Deformação na Rutura (%)	6,60 ± 0,01	6,41 ± 0,02	6,02 ± 0,01	6,8 ± 0,01	5,90 ± 0,02
Tenacidade (kJ)	0,01 ± 0	0,01± 0	0,02 ±0	0,02 ±0	0,01 ± 0

Observando a Figura 36, os provetes apresentam uma tonalidade cinzenta o que não era de todo o pretendido. Assim, recorreu-se a uma resina de poliéster insaturado caracterizada por uma elevada transparência. Como se verifica pela observação da Figura 40 consegue-se afirmar que os compósitos obtidos são bastante mais apelativos visualmente.

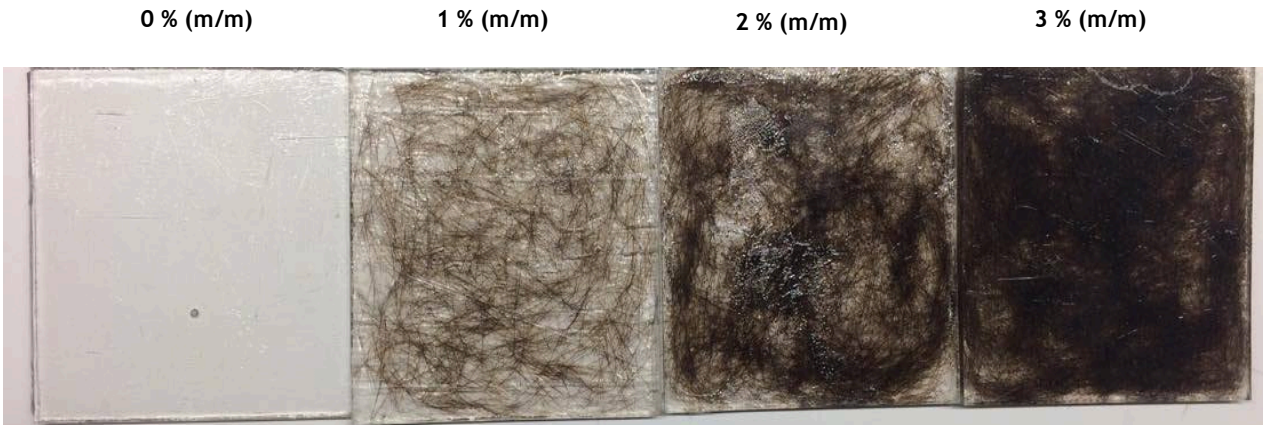


Figura 40 - *Compósitos de matriz de poliéster de cristal com diferentes quantidades de canhão de castor da escanhoagem a húmido.*

Devido à limitação de tempo, os compósitos com matriz de poliéster de cristal não foram caracterizados.

5 Conclusões

O objetivo primordial desta dissertação era o desenvolvimento de materiais inovadores utilizando como matéria-prima resíduos do processo de fabrico do pêlo.

Inicialmente efetuou-se uma caracterização do canhão, onde se demonstrou que o canhão proveniente da escanhoagem e o canhão suflado são diferentes, nomeadamente no comprimento e diâmetro de fibra, bem como nos valores de pH e teor de gordura, devido às operações de acidificação e desengorduramento se situarem entre a escanhoagem e o acabamento. Relativamente aos espetros de transmitância obtidos por FTIR-ATR verificou-se que estes eram bastante idênticos, havendo uma pequena diferença, na presença da banda 1042-1038 cm^{-1} no espetro do canhão suflado, indicativa da oxidação da cistina.

Depois de alguns testes menos bem-sucedidos, conseguiram-se produzir painéis, encolando o canhão com ACRODUR®DS3530. Sendo a encolagem a etapa mais importante e, pelo facto desta não se encontrar completamente otimizada, os resultados acabaram por não serem considerados completamente credíveis. Mesmo assim, e corroborando com a teoria, é passível de se concluir que com o aumento do sistema adesivo a resistência interna aumenta, logo o aumento da massa volúmica provoca um aumento da resistência interna. Quanto ao tempo de prensagem este não interfere na massa volúmica, mas consoante o aumento do tempo de prensagem, a ligação entre as fibras é incrementada resultando num aumento da resistência interna.

No caso dos compósitos termoplásticos analisou-se a cor e verificou-se que nos provetes de LDPE-MAH a luminosidade e opacidade são mais elevados quando comparados com os compósitos contendo apenas LDPE. Os provetes carregados com canhão apresentaram diferenças na coloração que são justificadas pela própria coloração do canhão e da quantidade deste incorporada. A luminosidade dos provetes com canhão de coelho branco é superior, sendo este valor inferior no caso da matriz LDPE-MAH. O mesmo tipo de canhão gera provetes também transparentes, sendo essa transparência mais significativa no caso da matriz de LDPE. Como esperado, no caso dos provetes de coelho pardo e castor estes são opacos, excetuando os provetes que incorporam 10% (m/m) dos três tipos de canhão de castor que apresentam alguma transparência.

No caso das propriedades mecânicas, verificou-se nos ensaios de tração, um aumento de rigidez dos compósitos, mas uma diminuição da ductilidade e da tenacidade com o aumento do teor de fibras biológicas. As tensões de rutura e de cedência mantiveram-se aproximadamente constantes. Por seu turno, nos ensaios de flexão houve um aumento de todas as propriedades avaliadas, onde se considera um ótimo para compósitos carregados com 30% (m/m). A adição de anidrido maleico apenas provoca a diminuição da ductilidade. A partir das micrografias de

SEM não é possível afirmar que o MAH funcionou como agente compatibilizante. As conclusões são as mesmas independentemente do tipo de canhão incorporado.

No caso dos compósitos termoendurecíveis, que utilizam resina acrílica como matriz, verificou-se, nos ensaios de tração, deslizamento das amarras o que não permitiu calcular o módulo de elasticidade. Mesmo assim, permitiu verificar uma diminuição da tensão de rutura e da tenacidade com o aumento da quantidade de canhão de castor da escanhoagem a húmido incorporada. No entanto, não é válido afirmar que a incorporação de canhão afeta negativamente as propriedades mecânicas da resina. Nos ensaios de flexão verificou-se um aumento da rigidez e tenacidade e uma tensão de rutura aproximadamente constante, verificando-se assim que a utilização do canhão como carga acaba por não afetar negativamente a resistência da resina acrílica. A utilização de resina de poliéster insaturado só permitiu tirar ilações quanto à aparência do compósito carregado com canhão de castor da escanhoagem a húmido, verificando-se que visualmente o compósito está aceitável.

5.1 Objetivos Realizados

Este projeto tinha como objetivos a aquisição de conhecimento do processo produtivo de pêlo para feltro, identificando e quantificando os subprodutos e resíduos desse processo. Aliado estava o conhecimento do processo produtivo de couro de coelho isento de crómio, identificando e quantificando também os subprodutos e resíduos do fabrico de couro. Estes objetivos foram concretizados inteiramente.

O objetivo primordial da dissertação era a investigação e desenvolvimento de termoplásticos e outros compósitos com incorporação de fibras naturais. Este objetivo não foi realizado plenamente. No entanto, considera-se que foram dados passos largos, em que várias opções já foram excluídas, identificando outras em que é possível continuar a apostar e melhorar.

5.2 Limitações e Trabalho Futuro

A principal limitação no trabalho desenvolvido ao longo da dissertação prendeu-se com o facto do pêlo, mais concretamente o canhão, não ser uma matéria-prima sobejamente utilizada e por isso foi preciso ultrapassar algumas dificuldades incutidas pela particularidade deste material.

Outra limitação foi a curta duração de tempo estipulada para a realização da dissertação, uma vez que não permitiu o aprofundamento de algumas questões, como a repetibilidade de alguns ensaios e análises para validação dos resultados obtidos, bem como uma melhor perceção da influência de cada uma das alternativas testadas. Desta forma, torna-se essencial, no futuro, replicar alguns ensaios.

Na parte dos painéis, seria importante testar outro sistema adesivo como uma resina ureia-formadeído, fenólica ou com isocianatos, de forma a analisar o comportamento do canhão com

este tipo de sistema adesivo. Seria interessante realizar painéis com misturas de vários tipos de canhão e avaliá-los relativamente às suas propriedades físico-mecânicas. Quanto aos painéis sugere-se também a realização de ensaios de ruído e isolamento térmico. Nesta secção sugere-se a averiguação do melhor sistema adesivo e método de aplicação para a colagem da pele com o substrato painel.

Relativamente aos compósitos termoplásticos, sugere-se a repetição destes ensaios usando polietileno de alta densidade na matriz e realizar a respetiva caracterização.

Na seção dos compósitos termoendurecíveis, um dos aspetos limitantes foi o tempo de entrega da resina acrílica ser demasiado longo, ao contrário do que era previsto, e a coloração cinzenta da resina. A utilização da resina de poliéster foi apenas para avaliar visualmente e, consequentemente, uma proposta para trabalho futuro é a utilização de uma resina acrílica transparente que seja também adequada para aplicações industriais.

Quanto às aparas de couro propõe-se a utilização destas em painéis de madeira aglomerados por resinas UF, caracterizando-os relativamente às propriedades mecânicas e à emissão de formaldeído. Sugere-se também o estudo das propriedades relativas ao isolamento térmico e acústico.

5.3 Apreciação Final

Analisando todo o trabalho realizado considera-se que esta foi uma experiência muito positiva, permitindo um primeiro contacto com o ambiente industrial, permitindo também estabelecer uma ponte entre a parte produtiva de uma unidade industrial e o trabalho de investigação.

O facto de se tratar de um projeto exploratório, cujo tema não se encontra ainda muito estudado, levou à incerteza da tomada de algumas decisões. Contudo, o trabalho de equipa e de parceria entre a Cortadoria e a ARCP levaram à procura das melhores soluções, tornando este estágio numa experiência de enriquecimento profissional e pessoal bastante elevado.

As visitas a unidades industriais como a FEPSA, principal destinatária do pêlo, ajudaram na compreensão da necessidade de cada uma das operações unitárias constituintes do fluxo processual da Cortadoria. A visita às empresas António Nunes de Carvalho e Couro Azul, pertencentes ao grupo Carvalhos, especialistas na curtimenta de peles de bovino ajudaram na compreensão das operações de curtimenta e a visita ao Centro Tecnológico das Indústrias de Curtume (CTIC) permitiu compreender as técnicas utilizadas nas análises químicas e físico-mecânicas realizadas ao couro.

Outro momento de grande aprendizagem e desenvolvimento foi a apresentação do trabalho a um auditor externo pertencente à organização SGS Search, assessores acreditados para a certificação *Cradle to Cradle,* um processo de certificação de produto no âmbito da Economia Circular.

Em suma, a realização deste trabalho representou para mim um desafio aliciante.

6 Bibliografia

[1] Ministério Público, "Legislação," 4 Novembro 2016. [Online]. Available: http://www.pgdlisboa.pt/leis/lei_mostra_articulado.php?nid=981&tabela=leis&so_miolo=. [Acedido em 22 Fevereiro 2017].

[2] X. Colom, A. Rahalli, J. Canavate e F. Carrilo, "Properties and optimal manufacturing conditions of chicken feathers thermoplastic biocomposites," *Journal of Composite Materials,* vol. 49(3), pp. 295-308, 2015.

[3] A. Mateus, H. Rodrigues, F. Lopes, H. Oliveira, R. Ferreira e S. Gouveia, "Estudo sobre a Relevância e o Impacto do Sector dos Resíduos em Portugal na Perspetiva de uma Economia Circular," Portugal, 2017.

[4] B. C. Suddell e J. W. Evans, Natural Fiber Composites in Automotive Applications, 2016.

[5] V. Beghetto, A. Zancanaro, A. Scrivanti, U. Matteoli e G. Pozza , "The Leather Industry: A Chemistry Insight Part 1: an Overwiw of the Industrial Process," pp. 13-23, 30 04 2013.

[6] BASF , Pocket Book for the Leather Technologist, Germany.

[7] K. M. Colombera, "Efeito de condicionadores comerciais nas propriedades mecânicas e nos processos de difusão de fibras capilares," Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

[8] B. Wang, W. Yang, J. McKittrick e M. A. Meyers, "Keratin:Structure, mechanical properties, occurrence in biological organisms, and efforts at bioinspiration," *Progress in Material Science,* pp. 229-318, 13 May 2015.

[9] F. Crispim e M. J. Ferreira, A curtimenta do couro, Portugal.

[10] J. M. Figueiredo, C. A. Nogueira, F. Pedrosa e J. Guimarães, "Sector dos Curtumes," Lisboa, 2000.

[11] A. Zamperlin, G. Fontana e G. Pergoraro, *Dyeing of leather with water-based Inks.*

[12] O. Faruk, A. K. Bledzki, H.-P. Fink e M. Sain, "Biocomposites reinforced with natural fibers:2000-2010," *Progress in Polymer Science,* vol. 37, pp. 1552-1596, 2012.

[13] R. Silva, K. S. Haraguchi, C. E. Muniz e F. A. Rubira, "Aplicações de Fibras Lignocelulósicas na Química de Polímeros e Em Compósitos," *Quim. Nova,* vol. 32, pp. 661-671, 2009.

[14] P. H. F. Pereira, M. d. F. Rosa, M. O. H. Cioffi, K. C. C. d. C. Benini, A. C. Milanese, H. J. C. Voowald e D. R. Mulinari, "Vegetal fibers in polymeric composites: a review," *Polímeros,* pp. 9-22, 2015.

[15] Z. N. Azwa, B. Yousif, A. Manalo e W. Karunasena, "A review on the degradabilitu of polymeric composites based on natural fibers," *Materials and Design,* vol. 47, pp. 424-442, 2013.

[16] M. Huda, L. Drzal, A. Mohanty e M. Misra, "Wood Fiber Reinforced Poly(lactic acid) Composites," *SPE Automotive Composites Conference,* 2005.

[17] I. O. Oladele, J. L. Olajide e S. A. Ogunbadejo, "Effect of Chemical Treatments on the Physicochemical and Tensile Properties of Cow Hair Fibre for Low Load Bearing Composites Development," *International Journal of Materials Science and Applications* , vol. 4, pp. 189-197, 2015.

[18] S. Choudhry e B. Pandey, "Mechanical Behaviour of Polypropylene And Human Hair Fibres And Polypropylene Reinforced Polymeric Composites," *International Journal of Mechanical and Industrial Engineering (IJMIE),* vol. 2, pp. 118-121, 2012.

[19] M. Bagadiya, D. Prof.R.N e P. Padhiyar, "Reinforcement of Natural Rubber by using Human Hair," *IJARIIE-ISSN(O),* vol. 2, pp. 235-239, 2016.

[20] G. Janowska, A. Kucharksa-Jastrzabek, M. Prochon e A. Przepiorkowska, "Thermal properties and combustibility of elastomer-proteins composites," *Therm Anal Calorim,* pp. 933-938, 2012.

[21] M. Sedliack e J. Pivoluska, "Use of leather industry wastes in the manufacture of wood-based panels.," pp. 204-207, 1990.

[22] T. J. Madera-Santana, A. C. Torres e A. M. Lucero, "Extrusion and Mechanicl Characterization of PVC-Leather Fiber Composites," *Polymer Composites,* vol. 4, pp. 431-439, 1998.

[23] B.Ramaraj, "Mechanical and Thermal Properties of ABS and Leather Waste Composites," *Journal of Applied Polymer Science,* vol. 101, pp. 3062-3066, 2006.

[24] I. Shabani, A. J. Arani, H. R. Dakhel e G. Iranmehr, "Using of Leather Fibers as an Additive in Elastomeric Compounds: Its Effect on Curing Behavior and Pysico-Mechanical Properties," *Journal of Applied Polymer Science,* vol. 111, pp. 1670-1675, 2009.

[25] Prezepiórkowska, A.; Chronska, K.; Zaborski, M., "Chrome-tanned leather shavings as a filler of butadiene-acrylonitrile rubber," *Journal of Hazardous Materials,* vol. 141, pp. 252-257, 2007.

[26] M. J.Ferreira, M. F. Almeida e F. Freitas, "Formulation and Characterization of Leather and Rubber Wastes Composites," *Polymer Engineering and science,* pp. 1418-1427, 2011.

[27] "NP EN 323 Placas de derivados de madeira. Determinação da massa volúmica," 2002.

[28] " NP EN 319 Aglomerado de partículas de madeira e aglomerado de fibras de madeira. Determinação da resistência à tracção perpendicular às faces da placa," 2002.

[29] F. M. B. Coutinho, I. L. Mello e L. C. Maria, "Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações," *Polímeros: Ciência e Tecnologia,* vol. 13, pp. 1-13, 2003.

[30] "Fisherscientific by Thermo Fisher Scientific," [Online]. Available: https://www.fishersci.ie/shop/products/maleic-anhydride-pellets-reagent-99-acros-organics/12634937. [Acedido em 31 Março 2017].

[31] L. Oltean, A. Teischinger e C. Hansmann, "Wood surface discolouration due to simulated indoor sunlight exposure," *Springer,* vol. 66, pp. 51-56, 2007.

[32] ASTM D 638-02, " Standard Test Method for Tensile Properties of Plasticas".

[33] ASTM D 790-02, "Standard Test Metlhodes for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials".

[34] K. Ravichandran e N. Natchimuthu, "Vulcanization characteristicas and mechanical properties of natural rubber-scrap rubber compositions filled with leather particles," *Polymer International,* vol. 54, pp. 553-559, 2005.

[35] R. Caleffi, T. Rodrigues Heidemann e D. Kruger Moser, "Cloreto de sódio: Análise da sua função na formulação de champoos para manutenção da cabelos quimicamente tratados," Artigo Científico, Santa Catarina.

[36] P. M. Barton, "A Forensic Investigation of Single Human Hair Fibres using FTIR-ATR Spectroscopu and Chemometrics," 2011.

[37] C. R. R. d. C. Lima, "Caracterização físico-química e analítica de fibras capilares e ingredientes cosméticos para proteção," São Paulo, 2016.

[38] G. Moita, "Propriedades físico-químicas de cabelo: avaliação de interações com corantes e surfactantes," Campinas, 1989.

Anexo 1 Ficha técnica do sistema adesivo

The Acrodur® product portfolio

BASF The Chemical Company

Product	Characteristics of solution / dispersion			Characteristics of cured polymer	Remarks
	Solid content [%]	pH	Viscosity [mPa · s]		
1st generation Acrodur®:Solutions					
Acrodur® 950L	50	3-4	900-2500 ($M_W \approx 80$ t g/mol)	Stiff-duroplastic High heat resistance	
Acrodur® DS 3530	50	2,5-4,5	150-300 ($M_W \approx 12$ t g/mol)		

Figura A.1. 1 - Ficha Técnica das soluções de Acrodur. ®

Properties of Acrodur® solutions

Acrodur® 950 L and Acrodur® DS 3530

BASF The Chemical Company

Reactive acrylic resins

Storage stability	very good (1-K system)
Miscibility with water	unlimited
Solid content [%]	50
pH	ca 3,5
Viscosity [mPas]	
Acrodur® 950 L	ca 1.200
Acrodur® DS 3530	ca 200
Molecular weight [g/mol]	
Acrodur® DS 3530	ca 12.000
Acrodur® 950 L	ca 80.000

Figura A.1. 2 - Propriedades das soluções de Acrodur.

Anexo 2 Propriedades das resinas

PRODUCT INFORMATION pag.2/2 ELANTAS

	Resin	Filler	Mixing ratio by weight
PLASTICRETE	**P-CAST A02**	**P-FILLER ART**	**50 : 100**

SYSTEM SPECIFICATIONS

Vicat (min) at 25°C	IO-10-73 (*)	min	30 34

TYPICAL SYSTEM CHARACTERISTICS

Processing data			
Resin colour			Grey / White / Earthenware
Viscosity resin at 25°C	IO-10-50	mPas	30 50
Density resin at 25°C	IO-10-51 (ASTM D 1475)	g/ml	1,01 1,08
Filler colour			Natural white
Density apparent filler		g/ml	1,30 1,40
Mixing ratio by weight	EACH 100 g OF FILLER	g	45 55
Initial mixing viscosity at 25°C	IO-10-50	mPas	1.000 1.400
Pot life (at 4.000 mPas, 25°C)	IO-10-50	min	22 30
Setting time		min	50 60
Demoulding time (depends on: room temperature, thickness, shape, etc.)		h	4 15
Post-curing	40°C (**)	h	(15)
Maximum recommended thickness		Mm	Each thickness

TYPICAL CURED SYSTEM PROPERTIES

Properties determined on standard specimens cured 7 days at RT				
Colour				Grey / White / Earthenware
Density		IO-10-54 (ASTM D792)	g/ml	1,50 1,55
Machinability				Good
Shore hardness		IO-10-58 (ASTM D 2240)	D/15	82 86
Flammability		IO-10-68 (UL 94 V-0)	mm	1,6
Setting expansion			%	< 0,1
Linear shrinkage after 1 month		IO-10-74 a	%	0,15 0,20
Flexural strength	7 days at RT 1 month at RT after 30 days in water	ASTM C 293	MN/m^2	7 9 9 11 9 11
Strain at break		ASTM C 293	%	1,5 1,8
Weight loss after 1 month at RT or 24 h at 60°C		(specimen size 40x40x160 mm)	%	3,5 5,5
Frost resistance n.10 cycle passed		(specimen size test 40x40x160 mm)	°C	-18 +30
Indicative water absorption, derived from residual porosity, after 1 month of immersion			%	3,5 5,5

(*) for larger quantities pot life is shorter and the exothermic peak increases
(**) the brackets mean optionality
IO-00-00 = Camattini's test method. The correspondent international method is indicated whenever possible.
nd = not determined na = not applicable RT = laboratory room temperature (23±2°C)
Conversion units: 1 mPas = 1 cPs $1MN/m^2 = 10\ kg/cm^2 = 1$ MPa

emission date: June 2003
revision n° 04 October 2013

The information given in this publication is based on the present state of our technical knowledge but buyers and users should make their own assessments of our products under their own application conditions.

Figura A.2. 1.- Propriedades da resina acrílica.

FICHA TÉCNICA
PRODUTO: HB POLIÉSTER
CRISTAL 2

Código Tradução MTX002-T

PÁG 1/2

Resina de poliéster insaturado, com acelerador incorporado, de baixa reatividade, elevada transparência e muito baixa pigmentação. A resina está estabilizada à luz.

CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS:

PROPRIEDADES DA RESINA LÍQUIDA A 25ºC

ASPETO	Líquido limpo
COR, HAZEN	Máx. 50
NÚMERO DE ACIDEZ	Máx. 30
MONÓMERO	Estireno
CONTEÚDO DE MONÓMERO%	35 (aprox.)
VISCOSIDADE – BROOKFIELD, cps	200-400
ESTABILIDADE (lugar escuro)	Mín. 6 meses

GEL SPI

TEMPO DE GEL, MINUTOS	8–12
TEMPO DE GEL A TEMPª. MÁX., MINUTOS	12-18
TEMPERATURA MÁXIMA, ºC	125-145

CARACTERÍSTICAS DE CURA A 20ºC

CATALISADOR PMEK (50%), %	1,5
TEMPO GEL, MINUTOS	15-30
TEMPO GEL A TEMPª. MÁX., MINUTOS	70-100
TEMPERATURA MÁXIMA, ºC	115-135

PROPRIEDADES FÍSICAS DA RESINA CURADA

TEMPERATURA DISTORÇÃO, ºC	ASTM D-648	60-70
ABSORÇÃO ÁGUA, %	ASTM D-570	Máx. 0,2
RESISTÊNCIA À TRAÇÃO, Kg/cm2	ASTM D-638	500-700
RESISTÊNCIA À FLEXÃO, Kg/cm2	ASTM D-790	800-1100
DUREZA BARCOL	ASTM D-2583	Mín. 40
ALONGAMENTO À RUPTURA, % (somente a nível indicativo)	ASTM D-638	2 (aprox.)

CARACTERÍSTICAS GERAIS:

O HB POLIÉSTER CRISTAL 2 é uma resina de poliéster insaturado, de baixa reactividade, com acelerador incorporado. A resina caracteriza-se pela sua elevada transparência e baixa pigmentação, especialmente formulada para peças embutidas. A resina está estabilizada à luz.

Figura A.2. 2- Propriedades da resina HB POLIÉSTER CRISTAL 2.

Anexo 3 Morfologia superficial

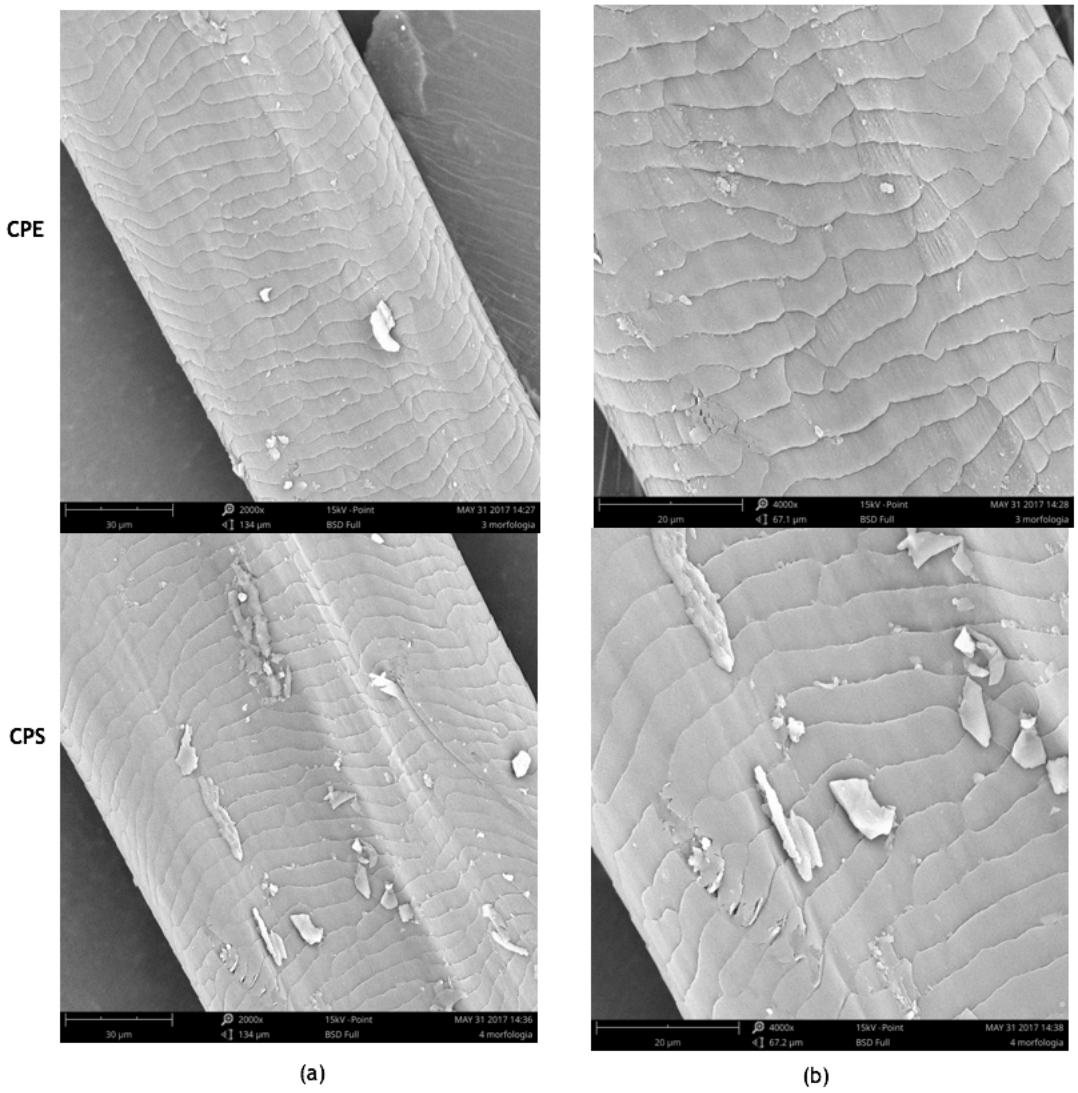


Figura A.3. 1- Imagens SEM de amostras de canhão de coelho pardo (a) 2000x e (b) 4000x.

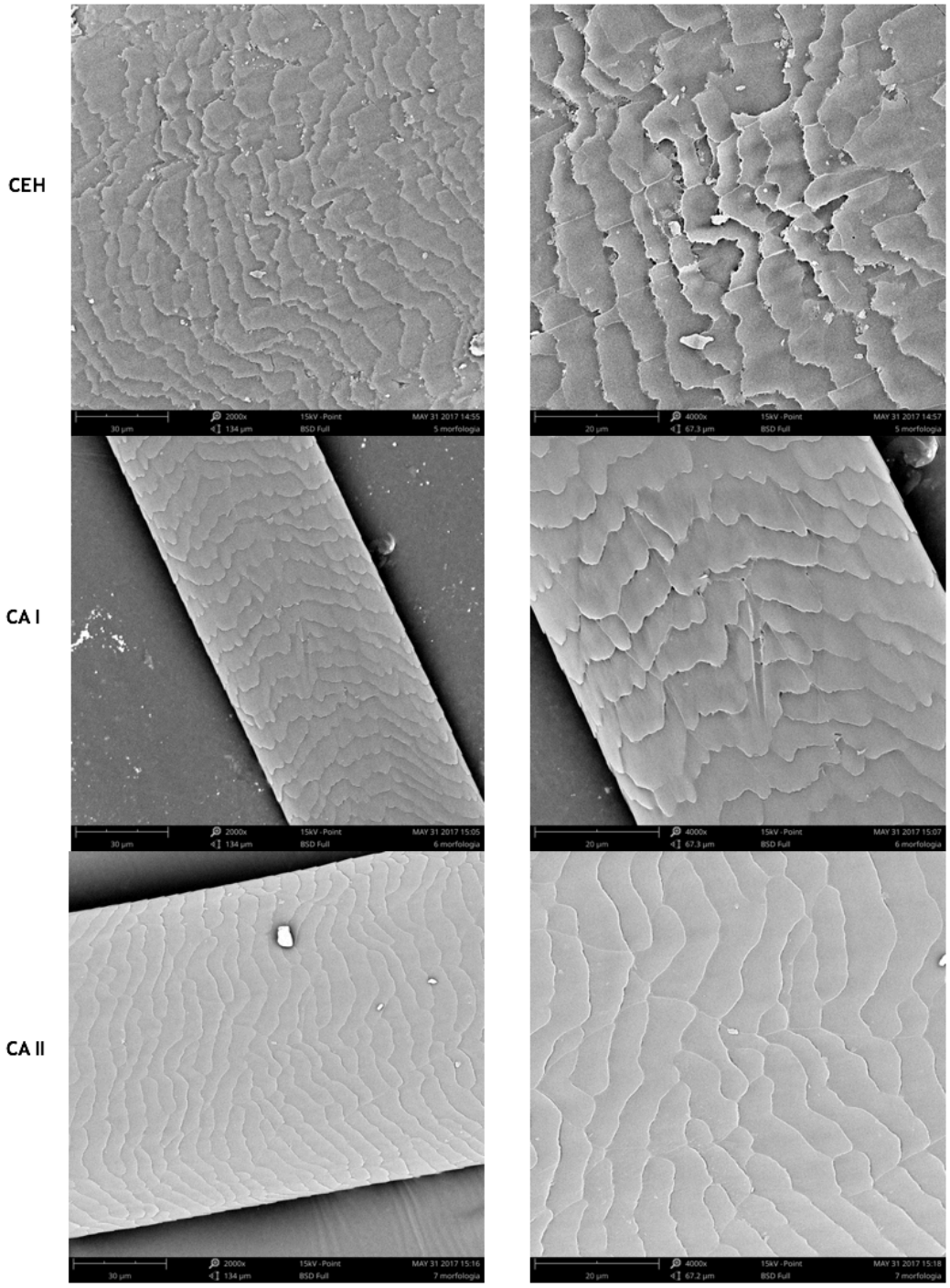


Figura A.3. 2 – Imagens SEM de amostras de canhão de castor (a) 2000x e (b) 4000x.

Anexo 4 FTIR

Tabela A.4. 1 - Atribuição das principais bandas dos espectros IV de amostras de canhão e queratina da literatura.

		Fibra						
Grupo Funcional	**Literatura**(cm^{-1}) [37]	CBE (cm^{-1})	CBS (cm^{-1})	CPE (cm^{-1})	CPS (cm^{-1})	CEH (cm^{-1})	CAI (cm^{-1})	CA II(cm^{-1})
Amida A	3290	3279	3278	3279	3279	3280	3279	3278
Amida B	3072		3061	3061	3072	3072	3072	3072
CH_3 Assimétrico	2990-2850	2955	2956	2954	2955	2959	2955	2955
CH_2 Assimétrico	2920-2919	2919	2922	2919	2922		2924	2926
CH_2 Simétrico	2851-2849	2850	2852	2851	2852		2853	2855
Amida primária	1690-1600	1634	1633	1633	1633	1643	1635	1634
Amida secundária C-H e N-H	1575-1480	1538	1529	1531	1530	1531	1523	1517
CH_2	1475-1450	1455	1449	1453	1450	1452	1455	1447
Amida terciária	1320-1210	1238	1232	1236	1232	1233	1229	1232
Monóxido de cistina	1075-1070	1077	1074	1079	1077	1068	1072	1074
Ácido sulfónico (S=O)	1042-1038		1041		1041		1040	1042

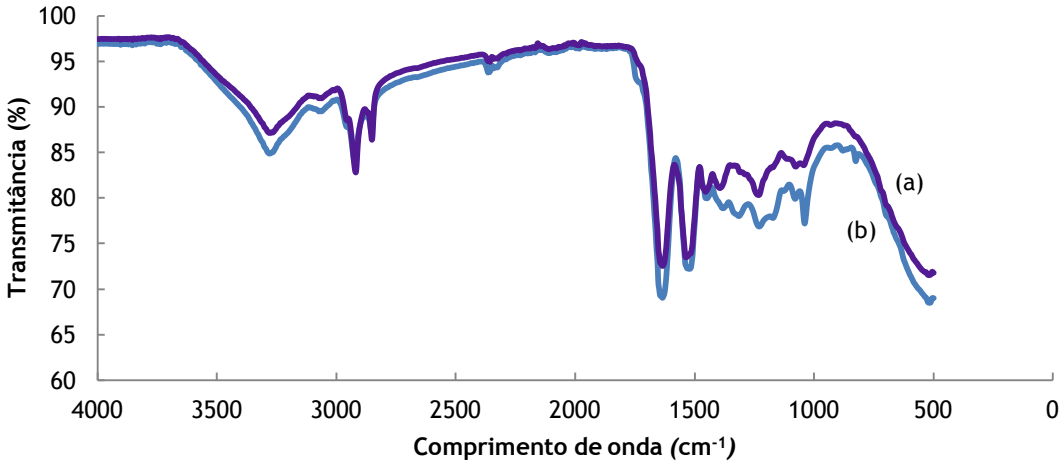


Figura A.4. 1- Espetro de FTIR-ATR de amostras de canhão de coelho pardo proveniente (a) da escanhoagem e (b) do acabamento.

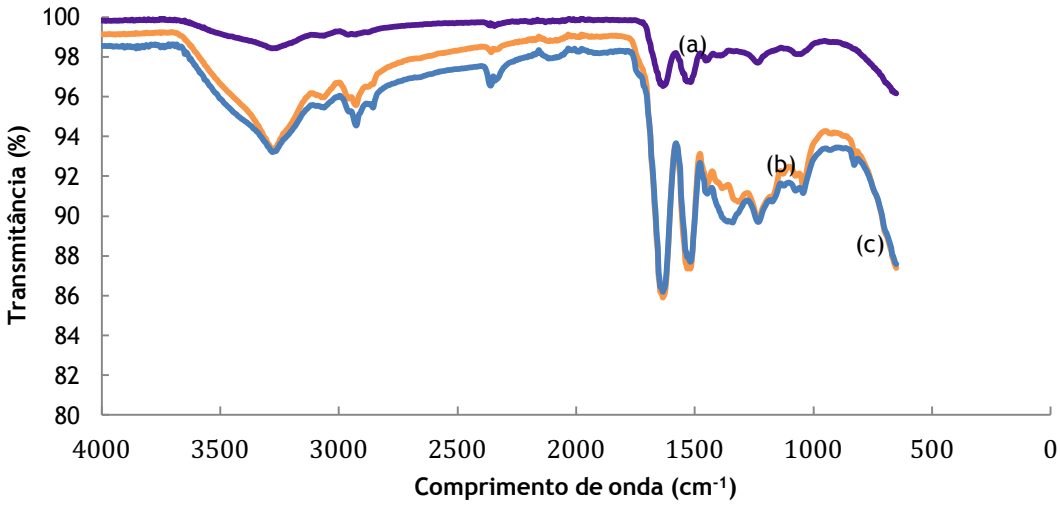


Figura A.4. 2- Espetro de FTIR-ATR de amostras de canhão de castor proveniente (a) da escanhoagem a húmido, (b) do acabamento I e (c) do acabamento II.

Anexo 5 Cor

Tabela A.5. 1- Parâmetros colorimétricos dos compósitos LDPE carregados com os diferentes tipos canhão e com diferentes quantidades de carga.

Tipo de canhão	Parâmetros	10% (m/m)		20% (m/m)		30% (m/m)		40% (m/m)	
		Média	Desvio-Padrão	Média	Desvio-Padrão	Média	Desvio-Padrão	Média	Desvio-Padrão
CBE	L	40,1	0,1	38,6	0,1	36,7	0,1	38,5	0,2
	a*	-0,46	0,01	0,70	0,03	1,27	0,04	1,20	0,02
	b*	3,53	0,02	7,38	0,03	7,10	0,05	4,98	0,03
CBS	L	40,0	0,2	39,8	0,1	45,6	0,2	40,6	0,4
	a*	-0,37	0,03	0,22	0,04	2,33	0,06	2,37	0,02
	b*	4,21	0,09	7,55	0,05	10,5	0,03	6,48	0,05
CPE	L	28,2	0,05	28,3	0,1	28,3	0,2	27,7	0,2
	a*	0,79	O,04	0,80	0,05	0,34	0,04	0,26	0,03
	b*	1,33	0,04	1,81	0,05	0,64	0,02	0,36	0,09
CPS	L	28,9	0,1	28,2	0,1	31,4	0,01	32,3	0,1
	a*	1,16	0,02	0,50	0,03	0,81	0,04	0,55	0,04
	b*	2,45	0,03	0,84	0,03	1,76	0,02	1,35	0,03
CEH	L	29,4	0,1	27,5	0,1	-	-	-	-
	a*	1,14	0,89	0,77	0,06	-	-	-	-
	b*	1,63	1,46	0,99	0,04	-	-	-	-
CA I	L	34,0	0,1	32,0	0,01	29,1	0,1	34,2	0,2
	a*	1,56	0,04	2,00	0,03	1,00	0,03	1,78	0,03
	b*	3,96	0,03	4,49	0,04	1,91	0,10	3,68	0,04
CA II	L	31,7	0,03	29,8	0,2	31,36	0,1	36,61	0,1
	a*	1,17	0,04	1,18	0,05	1,17	0,05	1,28	0,04
	b*	2,55	0,04	2,49	0,02	2,49	0,06	2,81	0,13

Tabela A.5. 2- Parâmetros colorimétricos dos compósitos LDPE-MAH carregados com os diferentes tipos de canhão e com diferentes quantidades de carga.

Tipo de canhão	Parâmetros	10% (m/m)		20%(m/m)		30%(m/m)		40%(m/m)	
		Média	Desvio-Padrão	Média	Desvio-Padrão	Média	Desvio-Padrão	Média	Desvio-Padrão
CBE	L	38,0	0,3	37,8	0,1	38,6	0,3	39,8	0,1
	a*	1,31	0,04	1,42	0,06	1,15	0,06	0,66	0,01
	b*	6,26	2,35	5,89	0,03	4,66	0,14	3,88	0,03
CBS	L	29,0	0,4	28,5	0,2	30,8	0,1	39,9	0,1
	a*	1,67	0,02	0,84	0,04	1,23	0,03	1,22	0,04
	b*	6,95	0,07	3,44	0,06	3,95	0,02	5,21	0,03
CPE	L	22,1	0,1	24,5	0,1	26,2	0,1	29,6	0,1852
	a*	0,42	0,04	0,32	0,04	0,40	0,04	0,46	0,0413
	b*	1,12	0,03	0,82	0,05	0,85	0,03	1,17	0,0949
CPS	L	26,7	0,03	26,6	0,1	29,2	0,1	33,1	0,1
	a*	2,27	0,03	0,46	0,03	0,51	0,03	0,43	0,04
	b*	6,16	0,04	1,28	0,04	1,91	0,02	2,24	0,07
CEH	L	28,2	0,2	24,6	0,1	-	-	-	-
	a*	1,89	0,05	1,32	0,05	-	-	-	-
	b*	4,11	0,03	2,25	0,02	-	-	-	-
CA I	L	27,3	0,1	33,2	0,3	29,5	0,01	35,4	0,1
	a*	1,49	0,05	2,41	0,02	1,37	0,04	2,38	0,05
	b*	3,86	0,05	6,47	0,06	3,44	0,03	6,43	0,05
CA II	L	22,6	0,1	21,8	0,1	25,4	0,1	29,7	0,1
	a*	1,03	0,02	0,99	0,07	0,80	0,06	1,03	0,04
	b*	2,36	0,07	2,76	0,04	2,59	0,03	3,33	0,07

Tabela A.5. 3- Diferença de cor média para compósitos LDPE carregados com os diferentes tipos de canhão.

Tipo de canhão	Diferença de cor, ΔE*							
	10% (m/m)		20% (m/m)		30% (m/m)		40% (m/m)	
	Média	Desvio-Padrão	Média	Desvio-Padrão	Média	Desvio-Padrão	Média	Desvio-Padrão
CBE	12,7	0,1	6,54	0,02	2,74	0,03	0,92	0,09
CBS	12,3	0,1	7,00	0,02	0,71	0,05	1,76	0,05
CPE	0,81	0,02	0,13	0,05	0,15	0,06	0,25	0,08
CPS	0,77	0,04	0,08	0,02	0,12	0,05	0,09	0,01
CEH	5,30	0,88	0,42	0,05	-	-	-	-
CA I	5,13	0,04	0,07	0,03	0,35	0,12	0,22	0,02
CA II	1,28	0,05	0,66	0,23	0,41	0,09	0,77	0,02

Tabela A.5. 4- Diferença de cor média para compósitos LDPE-MAH carregados com os diferentes tipos de canhão.

Tipo de canhão	Diferença de cor, ΔE*							
	10% (m/m)		20% (m/m)		30% (m/m)		40% (m/m)	
	Média	Desvio-Padrão	Média	Desvio-Padrão	Média	Desvio-Padrão	Média	Desvio-Padrão
CBE	5,01	1,99	2,61	0,03	0,29	0,21	0,12	2,11
CBS	2,86	0,05	0,62	0,09	0,85	0,01	0,52	0,03
CPE	0,22	0,06	0,34	0,07	0,15	0,02	0,13	0,13
CPS	0,12	0,04	0,31	0,03	0,25	0,05	0,11	0,03
CEH	0,15	0,03	0,13	0,02	-	-	-	-
CA I	0,97	0,03	0,27	0,24	0,11	0,05	0,12	0,05
CA II	0,43	0,05	0,69	0,03	0,10	0	0,12	0,03

Anexo 6 Ensaios de tensão-deformação

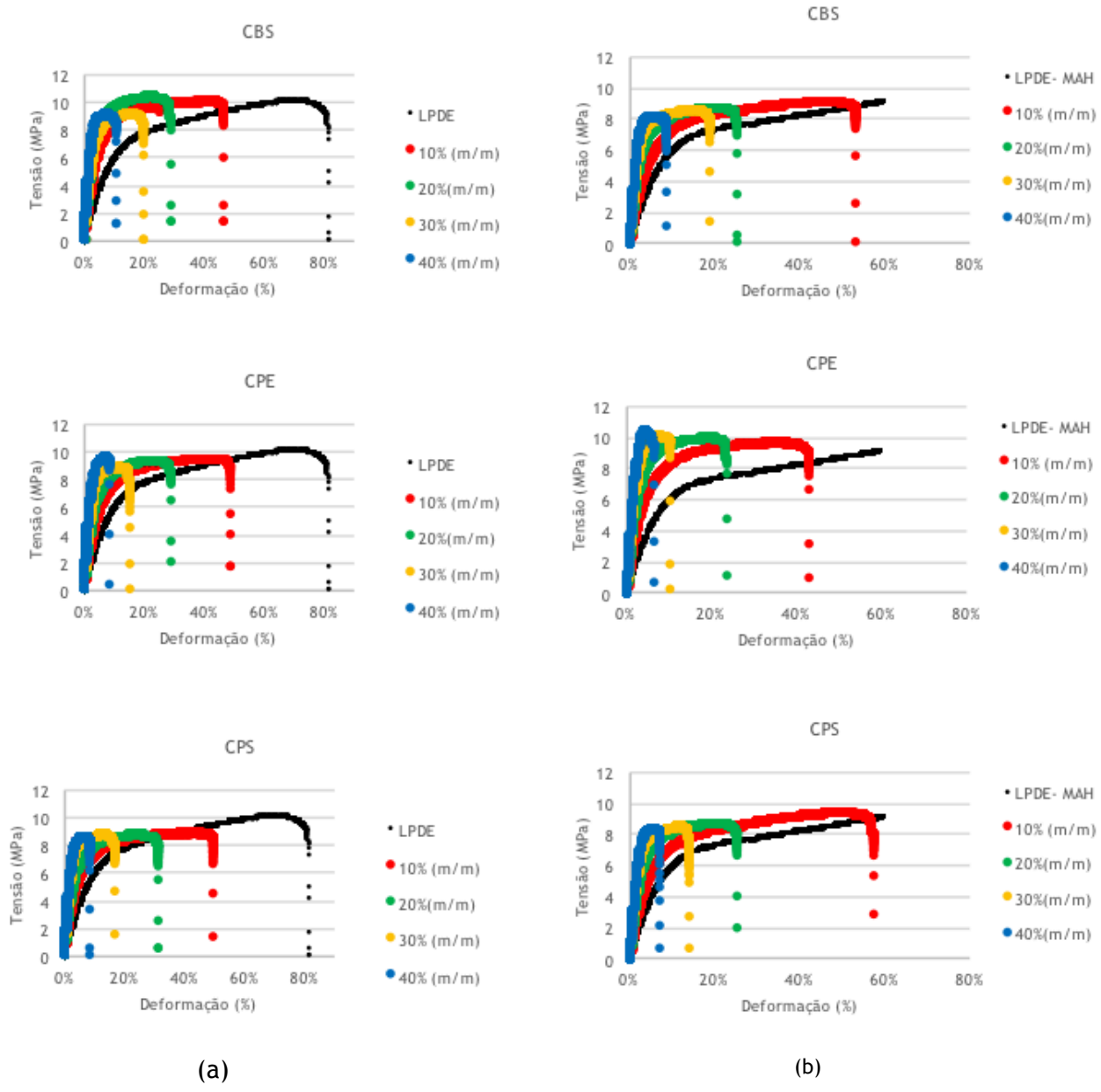


Figura A.6. 1- Curvas tensão-deformação dos ensaios de tração dos compósitos carregados com canhão de coelho na matriz (a) LDPE (b) LDPE-MAH.

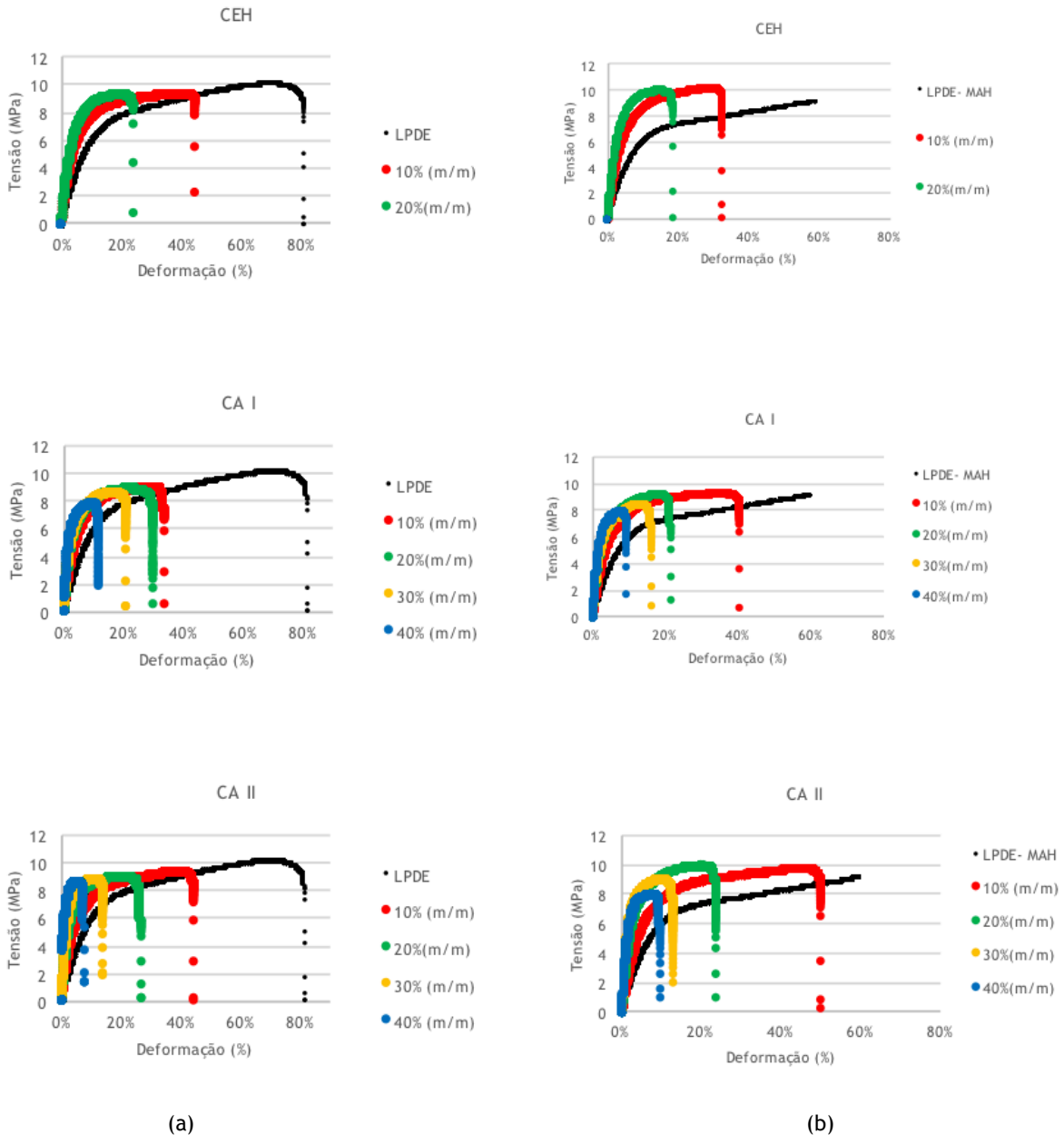


Figura A.6. 2-Curvas tensão-deformação dos ensaios de tração dos compósitos carregados com canhão de castor na matriz (a) LDPE (b) LDPE-MAH.

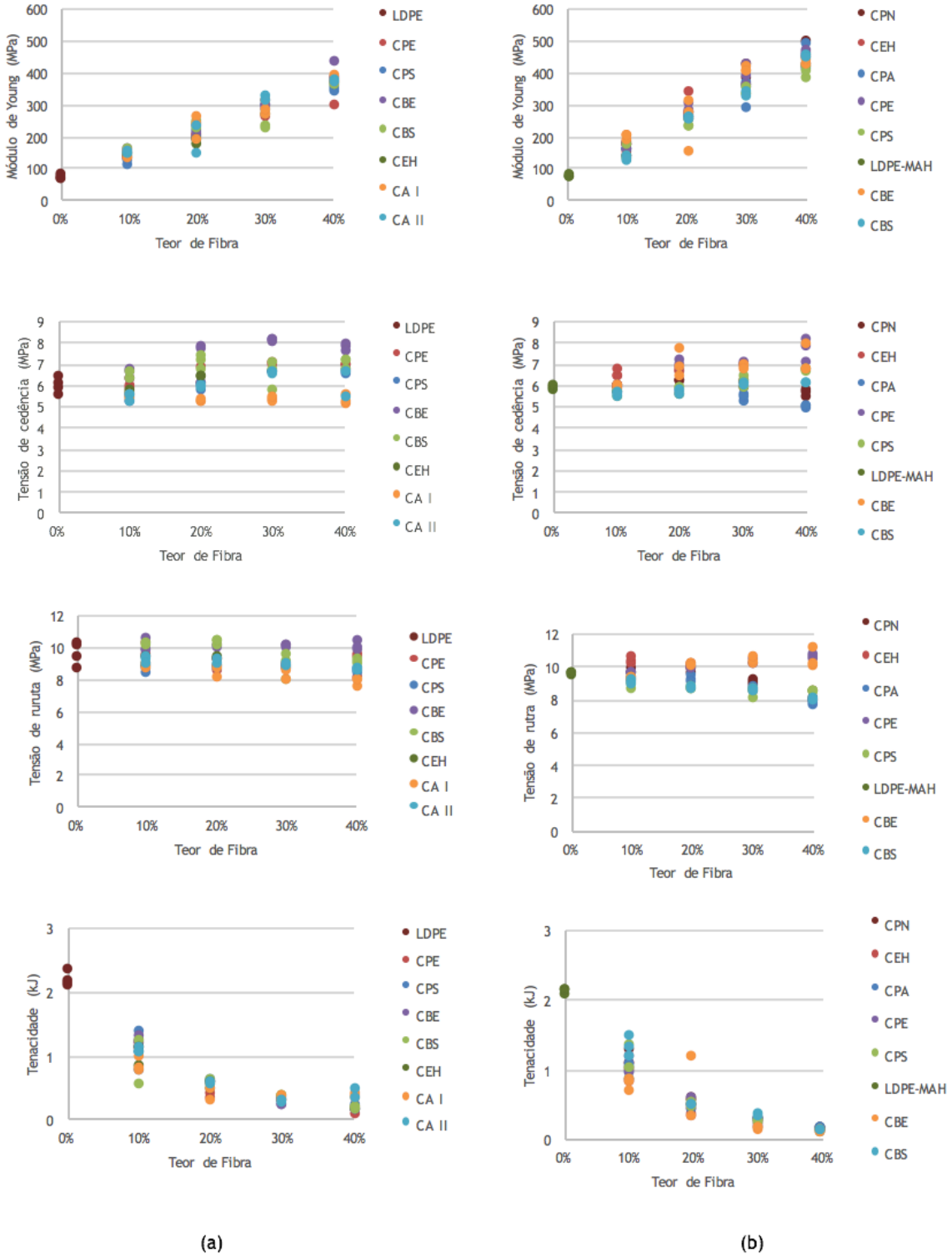


Figura A.6. 3- Estudo comparativo das propriedades mecânicas dos ensaios de tração dos compósitos carregados com os diferentes tipos de canhão na matriz (a) LDPE e (b) LDPE-MAH.

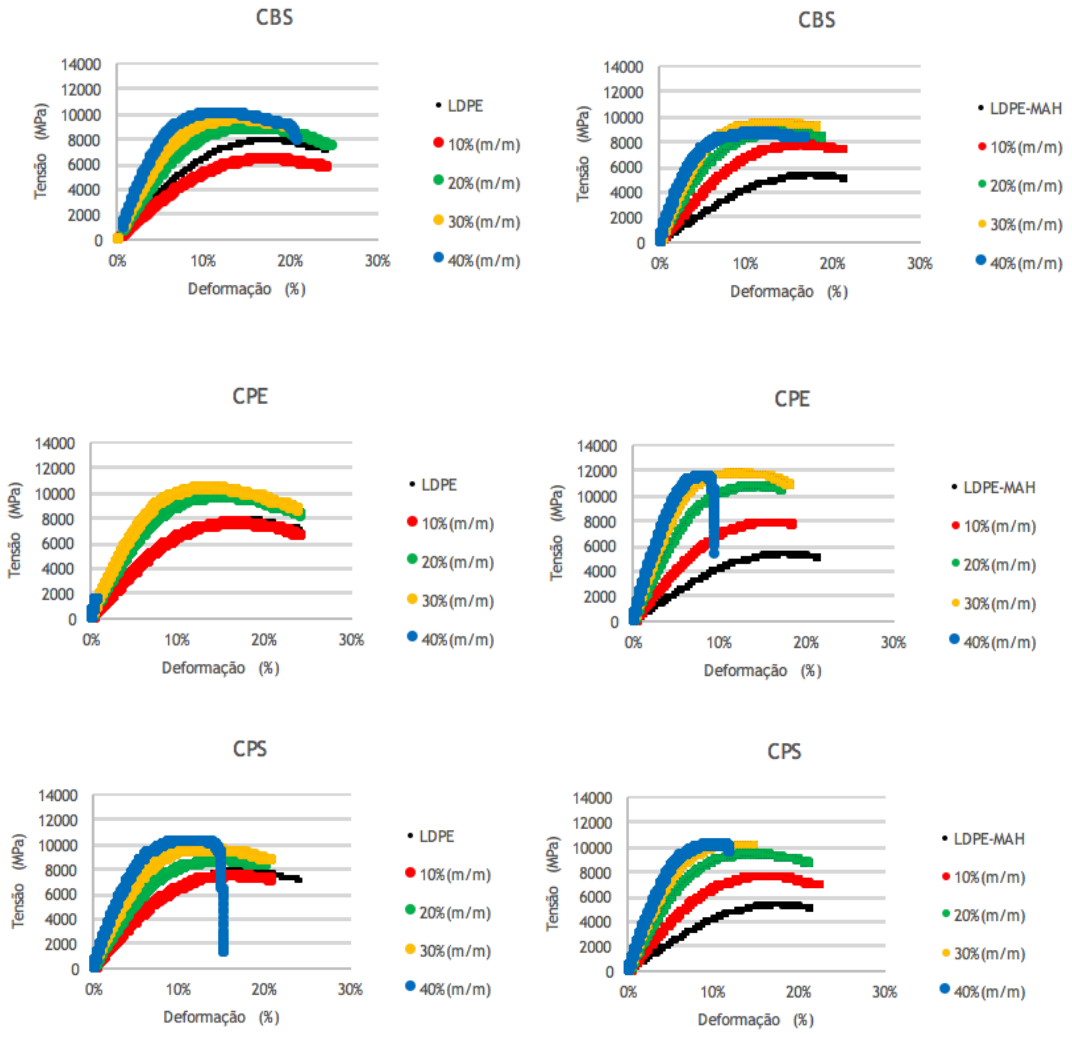
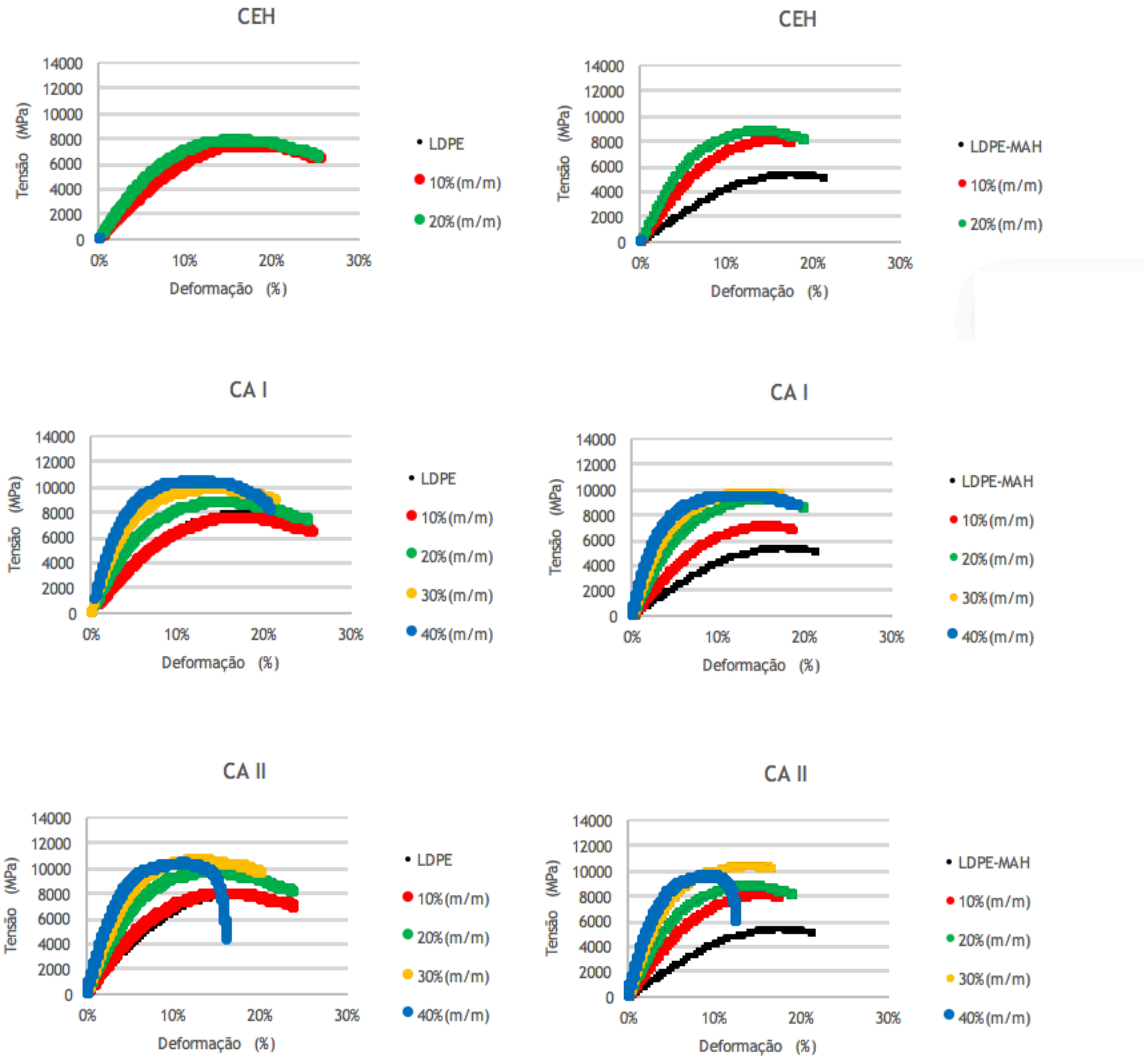


Figura A.6. 4- Curvas tensão-deformação dos ensaios de flexão dos compósitos carregados com canhão de coelho na matriz (a) LDPE (b) LDPE-MAH.



(a) (b)

Figura A.6. 5- Curvas tensão-deformação dos ensaios de flexão dos compósitos carregados com canhão de castor na matriz (a) LDPE (b) LDPE-MAH.

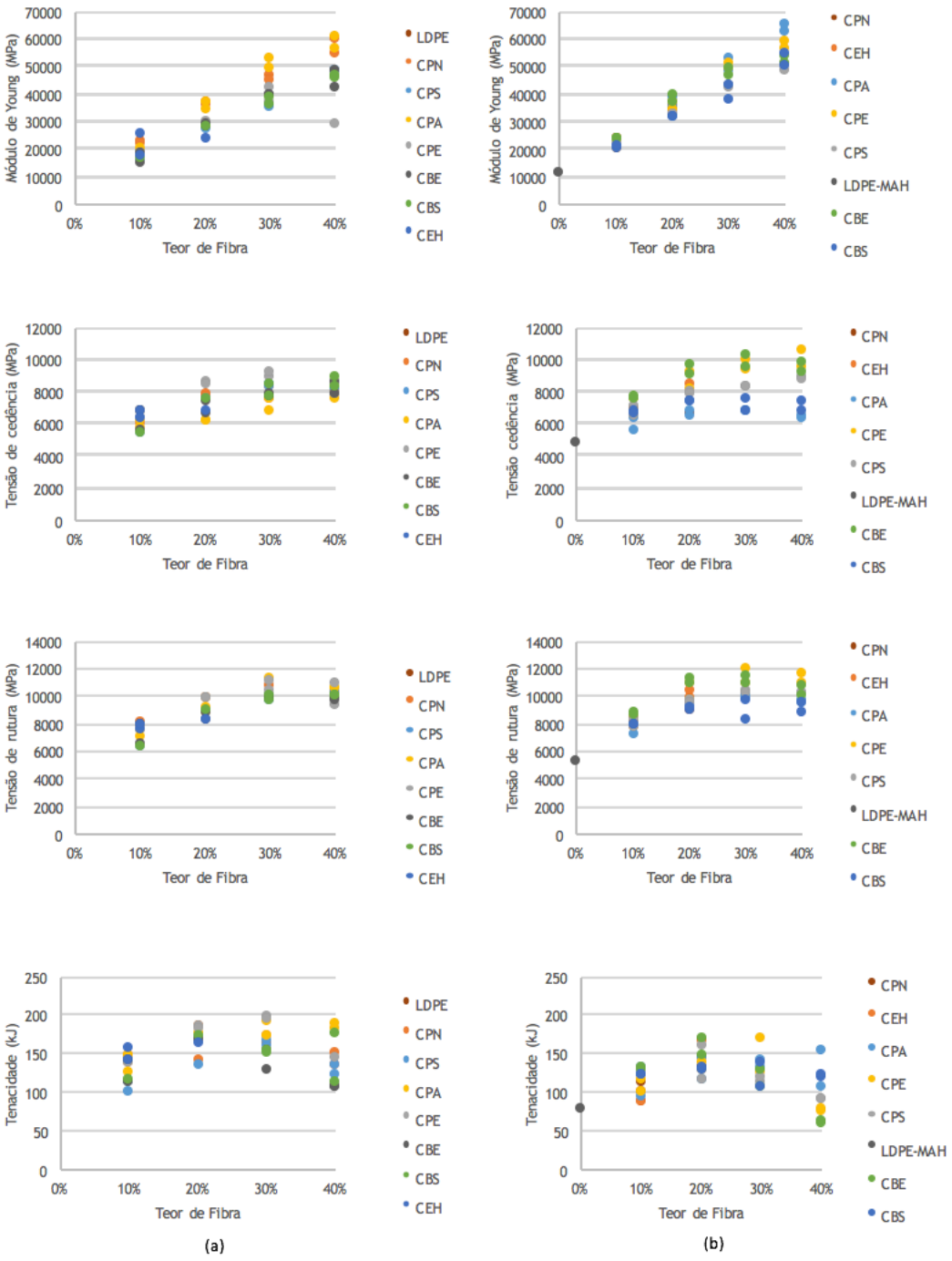


Figura A.6. 6-Estudo comparativo das propriedades mecânicas dos ensaios de flexão dos compósitos carregados com os diferentes tipos de canhão na matriz (a) LDPE e (b) LDPE-MAH.

Anexo 7 Compatibilidade matriz-carga

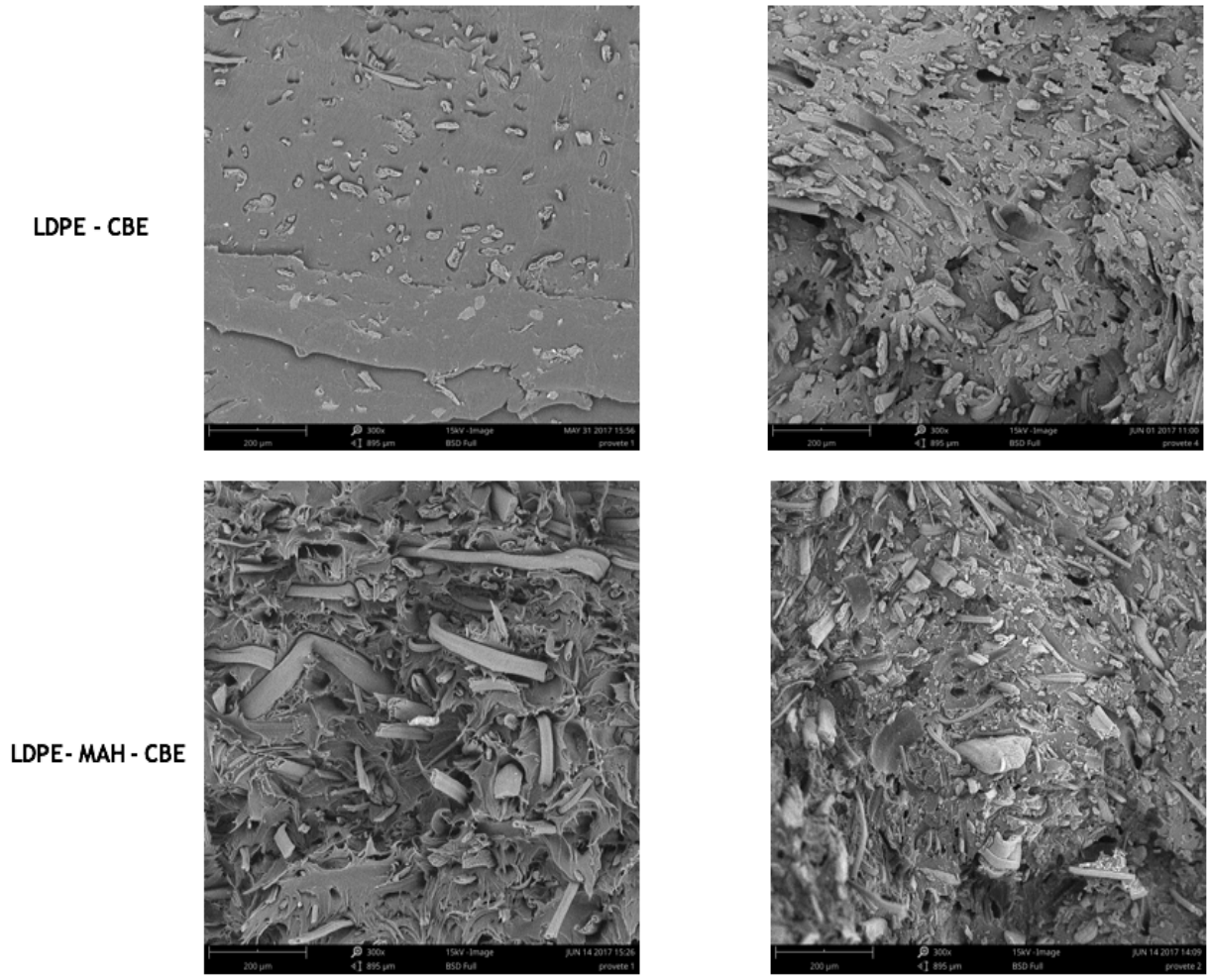


Figura A.7. 1 - Micrografias de SEM dos compósitos carregados com canhão de coelho branco escanhoado nas duas matrizes diferentes com ampliação de 300x (a) 10% (m/m) e (b) 40% (m/m).

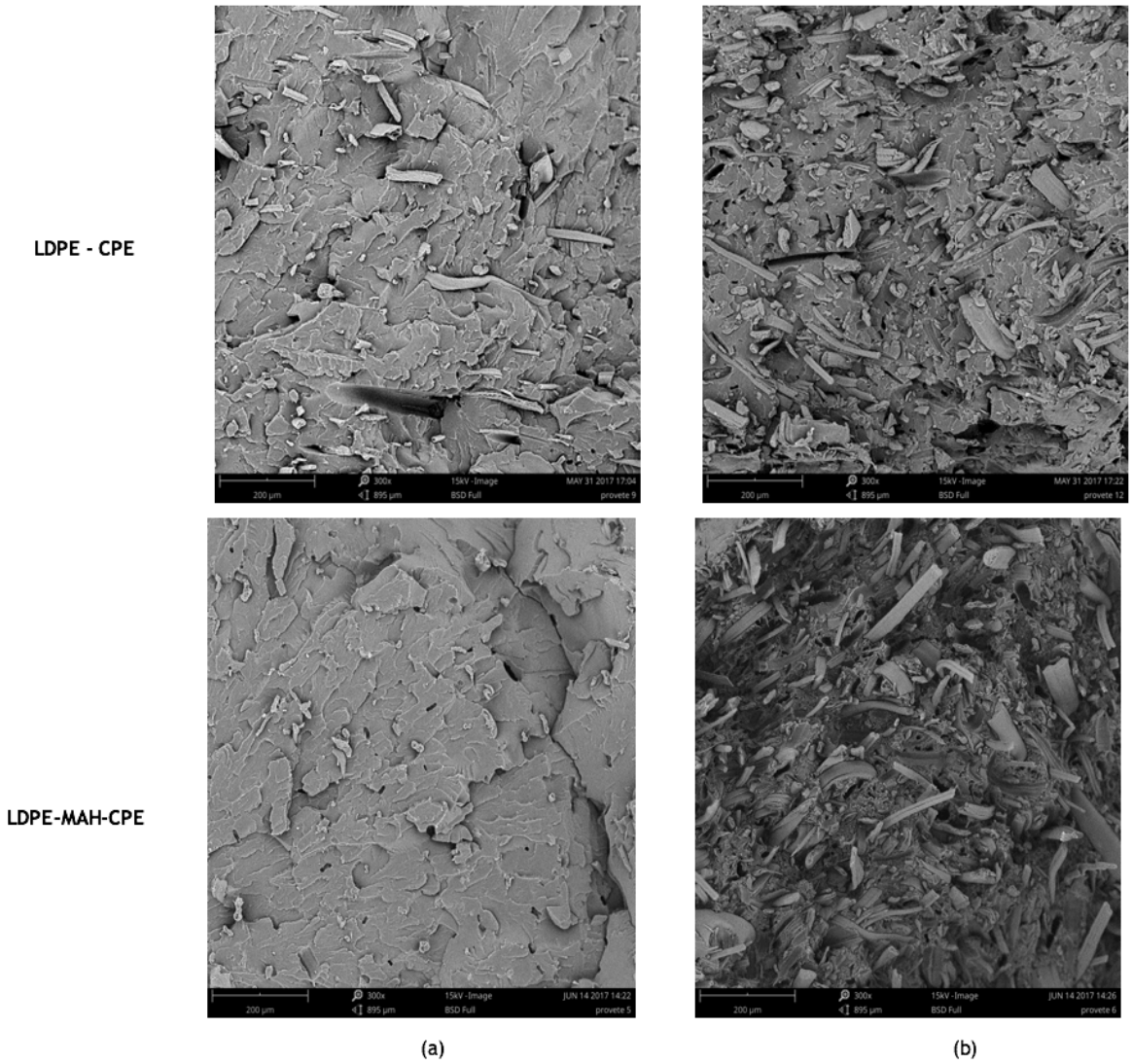


Figura A.7. 2 - Micrografias de SEM dos compósitos carregados com canhão de coelho pardo escanhoado nas duas matrizes diferentes com ampliação de 300x (a) 10% (m/m) e (b) 40% (m/m).

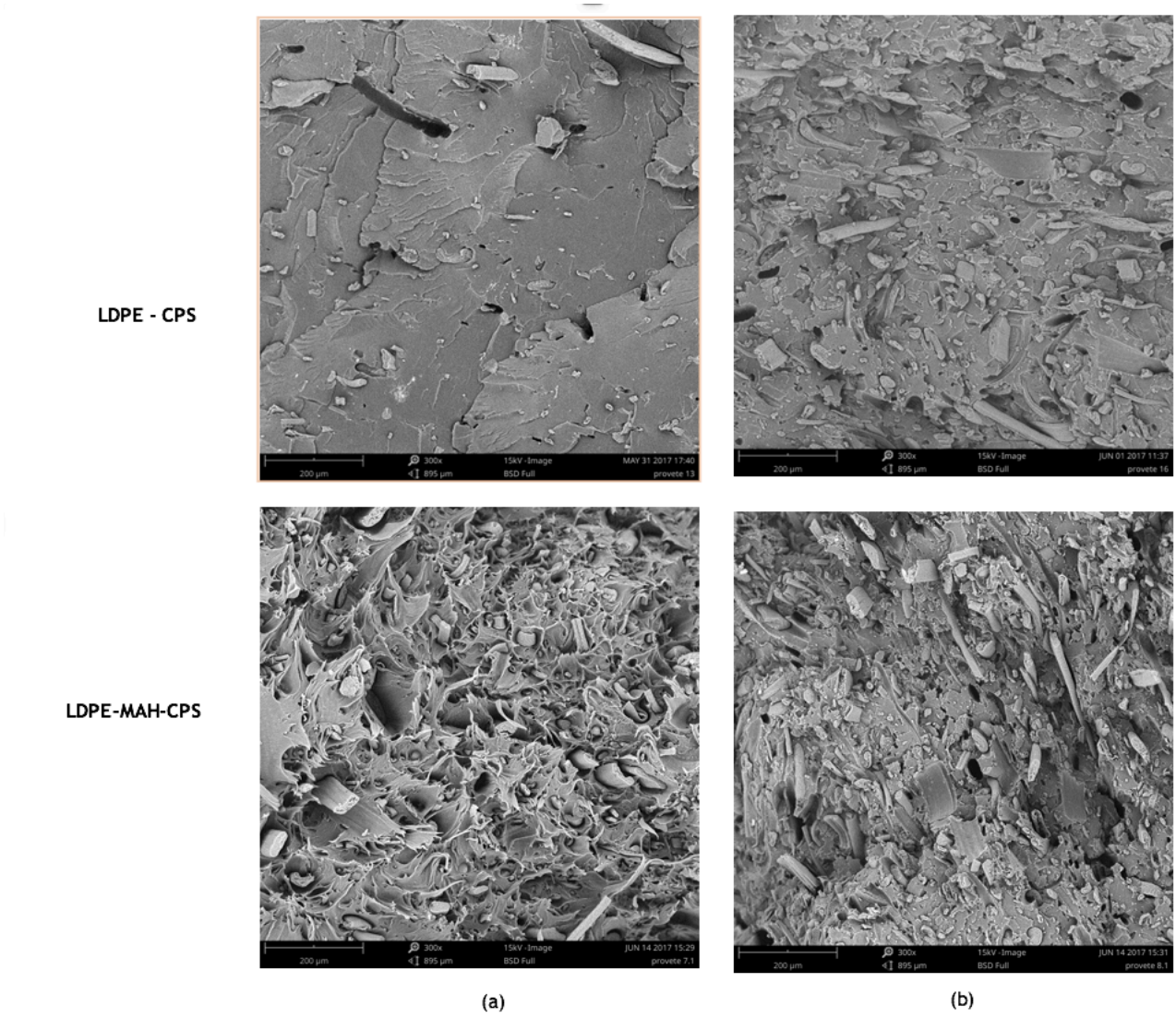


Figura A.7. 3 - Micrografias de SEM dos compósitos carregados com canhão de coelho pardo suflado nas duas matrizes diferentes com ampliação de 300x (a) 10% (m/m) e (b) 40% (m/m).

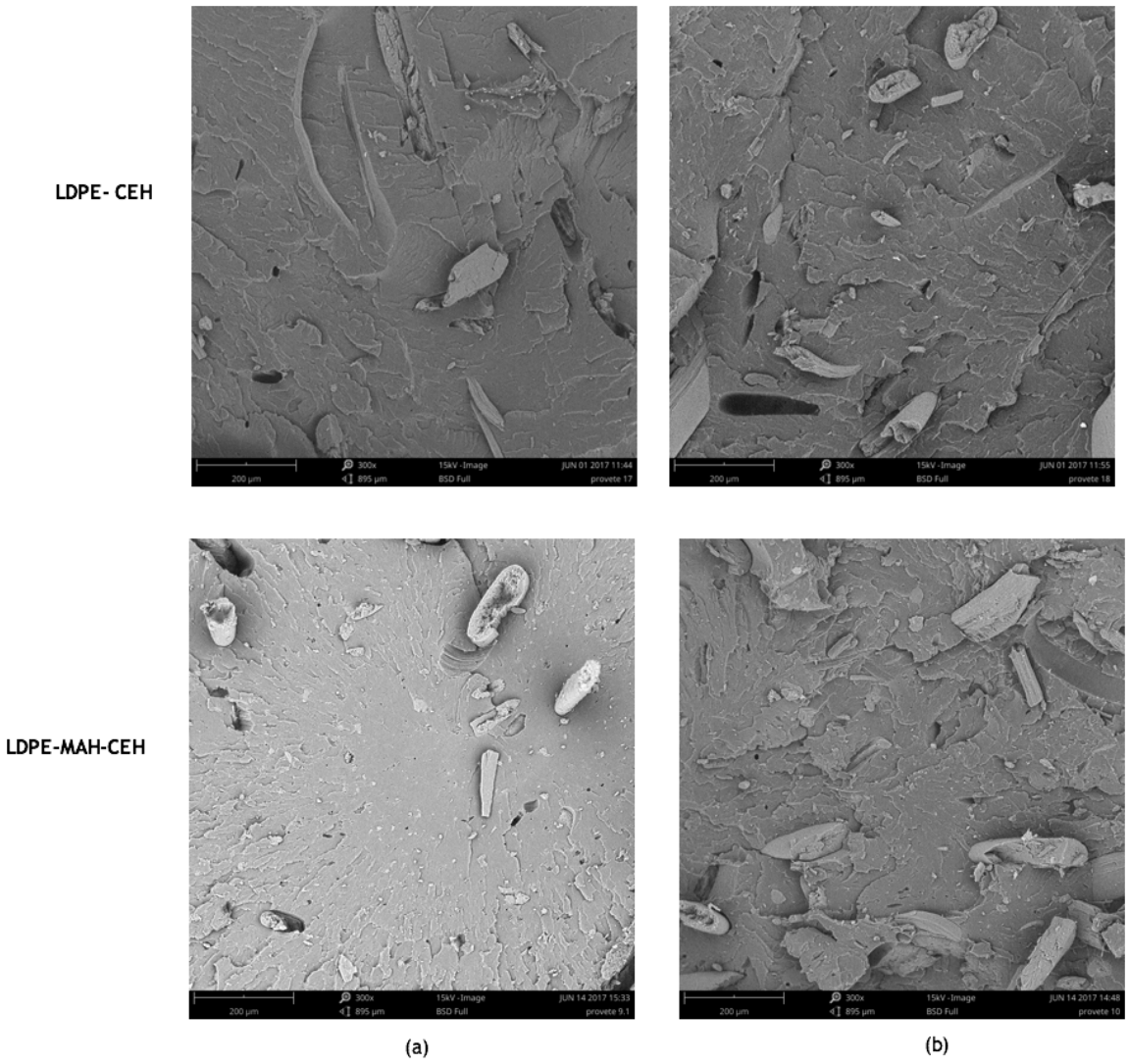


Figura A.7. 4- - Micrografias de SEM dos compósitos carregados com canhão de castor da escanhoagem a húmido nas duas matrizes diferentes com ampliação de 300x (a) 10% (m/m) e (b) 40% (m/m).

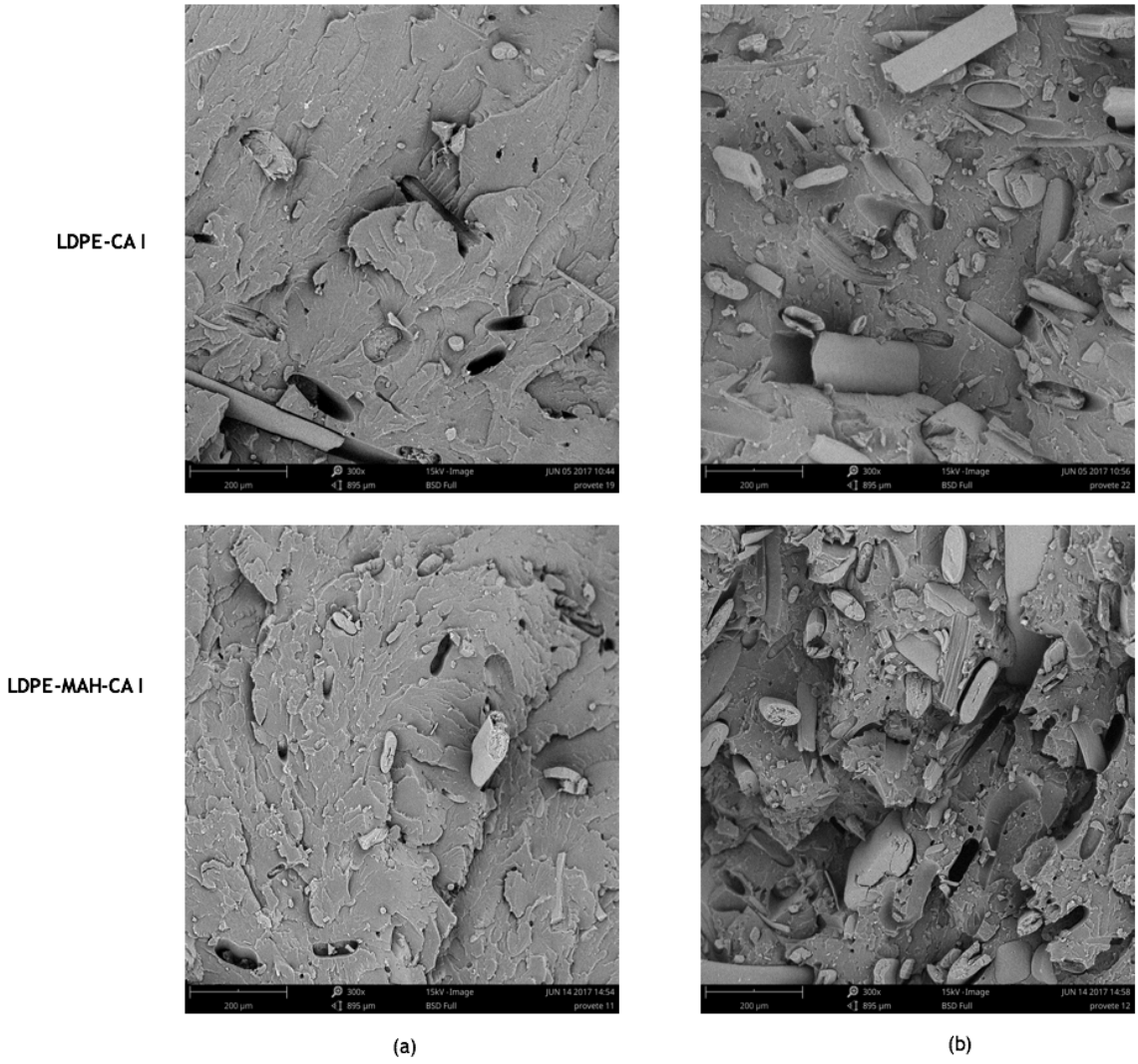


Figura A.7. 5 - Micrografias de SEM dos compósitos carregados com canhão de castor proveniente do acabamento I nas duas matrizes diferentes com ampliação de 300x (a) 10% (m/m) e (b) 40% (m/m).

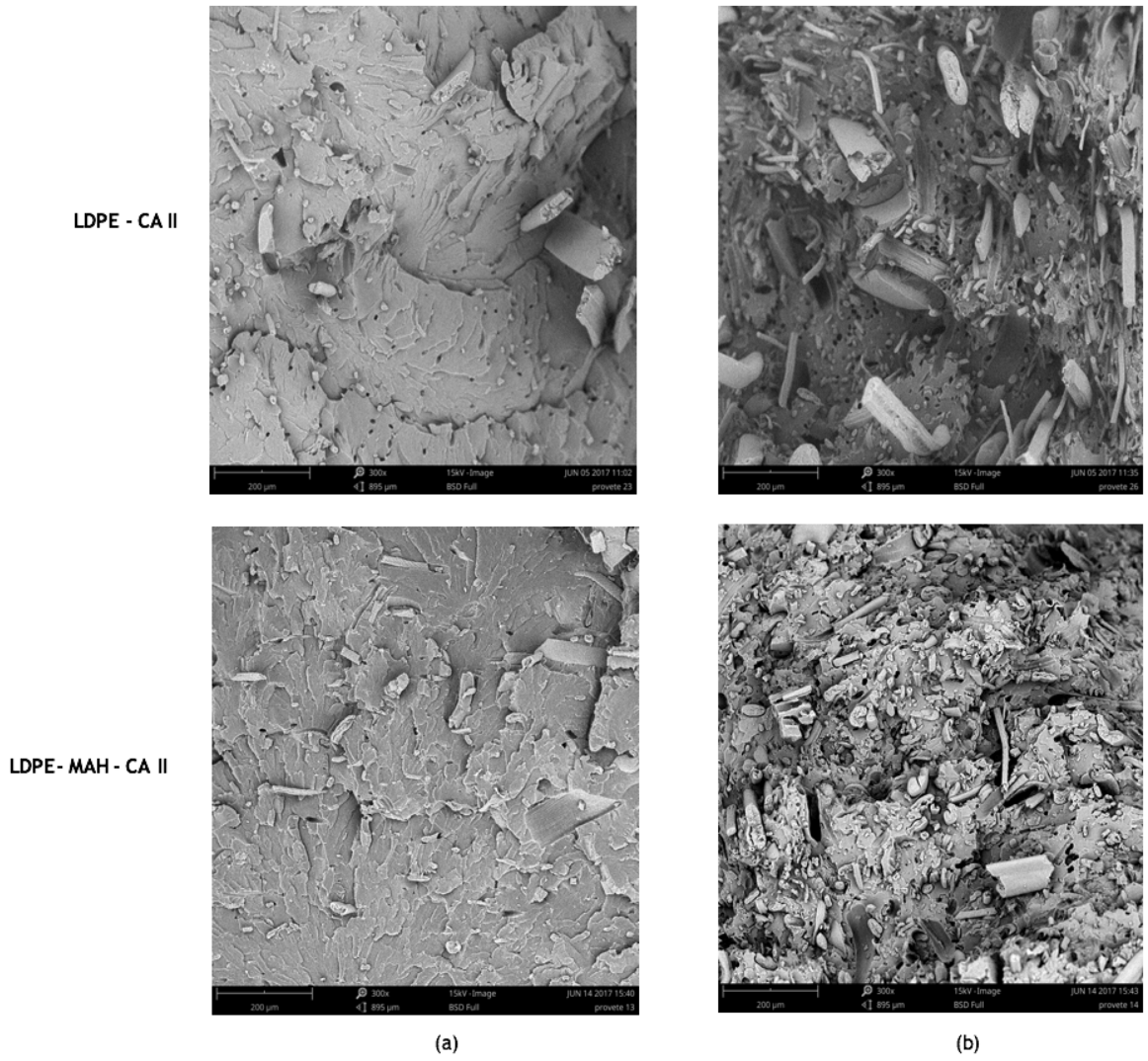


Figura A.7. 6 - *Micrografias de SEM dos compósitos carregados com canhão de castor proveniente do acabamento II nas duas matrizes diferentes com ampliação de 300x (a) 10% (m/m) e (b) 40% (m/m).*