

Mestrado Integrado em Engenharia Química

**Estudo das propriedades mecânicas de
compósitos de goma-laca termoformados**

Tese de Mestrado

de

Paula Bibiana dos Santos Alegria Couto

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

Factory RMDE, Lda.



Orientador na FEUP: Prof. Fernão Magalhães

Orientador na Factory RMDE, Lda.: Eng. Ricardo Valente



Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia
FEUP

Departamento de Engenharia Química

Julho de 2015

Agradecimentos

Ao Professor Fernão Magalhães, meu orientador, pelo acompanhamento e disponibilidade ao longo da dissertação, assim como pelas críticas, correções e sugestões relevantes feitas durante a orientação.

Ao meu orientador na empresa, Eng. Ricardo Valente, e ao Eng. Micael Morais pela oportunidade que me deram de iniciar esta investigação e pelo apoio financeiro durante este tempo.

A todos os técnicos e investigadores do Departamento de Engenharia Química com quem tive o prazer de trabalhar. Em particular, ao técnico Luís Matos pela amizade, por toda a ajuda disponibilizada e paciência que demonstrou nestes meses.

A todo o pessoal do laboratório -146, em especial ao Carlos e à Patrícia, pela boa energia, amizade e por todas as conversas destes cinco meses.

À Continental Mabor por me ter cedido alguns dos produtos usados na minha tese, em especial ao Eng. Simão Dias.

Ao CINFU (Centro de Formação Profissional da Indústria de Fundição) pela disponibilidade e acessibilidade que demonstraram.

À minha família por todo o apoio incondicional, carinho e conselhos que me deram nesta fase da minha vida. Vocês são os melhores.

Ao meu namorado pela amizade, conselhos e (muita) paciência que teve em todos os momentos que precisei.

À Alice, por me fazer acreditar que eu consigo e que sou capaz.

"As pessoas que vencem neste mundo são as que procuram as circunstâncias de que precisam e, quando não as encontram, as criam."

Bernard Shaw

Resumo

Atualmente, a necessidade de se procurarem produtos que substituam os derivados do petróleo, os chamados produtos “environmental friendly” está a aumentar cada vez mais.

Assim, esta tese teve como objetivo a criação de um produto de origem natural, termoplástico e, por isso reciclável, que possa substituir com satisfação os produtos que derivam do petróleo e, que são prejudiciais para o ambiente. Para isso, a matéria-prima escolhida como base de estudo foi a goma-laca, um polímero bio natural, composta por uma resina de inseto que compartilha algumas propriedades com os polímeros sintéticos, podendo ser comparada ao plástico natural.

Foram então realizadas diferentes análises à goma-laca de modo a conhecer e compreender as propriedades físico-químicas do material.

Após este estudo, foram testadas diferentes proporções de cargas: serrim, fibras de madeira, cortiça, lenhina, caulino, negro de fumo e borracha natural e realizados vários testes com o objetivo de estudar a resistência. Foi ainda testada a adição de plastificantes em diferentes percentagens, nomeadamente, o polietileno glicol e os óleos de soja e de linhaça com o objetivo de se tentar aumentar a resistência ao impacto do material.

Relativamente aos testes realizados, concluiu-se que a melhor formulação de carga é o uso de fibras de madeira, produto este que aparenta ser bastante promissor. No entanto verificou-se que a adição de plastificante não influenciou as propriedades do produto.

Palavras-chave (Tema): Goma-laca, fibras de madeira, plastificantes, biopolímeros

Abstract

Currently, the need to seek products to replace petroleum derivatives, so-called "environmental friendly" products is increasing more and more.

Thus, this thesis was aimed to creating a product of natural origin, thermoplastic and therefore recyclable, that can replace with satisfaction the products derived from oil and which are harmful to the environment. For this, the raw material chosen as the baseline study was shellac, a natural biopolymer, comprising an insect resin that shares some properties with synthetic polymers, which may be compared to natural plastic.

Different analyzes were then performed to shellac in order to know and understand the physical and chemical properties of the material.

After this study, different proportions of fillers were tested: flour, wood fibers, cork, lignin, kaolin, carbon black and natural rubber and a various tests were performed in order to study resistance. Also tested was the addition of plasticizers in different percentages in particular polyethylene glycol and soybean oil and linseed oil with the objective of attempting to increase the impact resistance of the material.

For the tests, it was concluded that the best load formulation is the use of wood fibers, which product appears to be very promising. However it was found that the addition of plasticizer did not influence product properties.

Keywords (Theme): Shellac, wood fibers, plasticizers, biopolymers

Declaração

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

Assinar e datar

Índice

1	Introdução	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa	2
1.3	Contributos do Trabalho	2
1.4	Organização da Tese	2
2	Contexto e Estado da Arte	4
2.1	Goma-Laca	4
2.1.1	Origem	4
2.1.2	Métodos de produção.....	4
2.1.3	Propriedades.....	6
2.1.4	Composição	7
2.1.5	Condições de armazenamento	7
2.1.6	Aplicações.....	8
2.1.7	Estudos Desenvolvidos.....	8
2.2	Madeira.....	10
2.2.1	Composição da Madeira	11
3	Descrição Técnica	14
3.1	Preparação da goma-laca	14
3.1.1	Solvente	14
3.1.2	Mistura	14
3.2	Cargas Reforçantes	16
3.2.1	Serrim	16
3.2.2	Fibras de madeira.....	16
3.2.3	Lenhina	16
3.2.4	Cortiça.....	17
3.2.5	Caulino	17
3.2.6	Borracha Natural.....	17
3.2.7	Negro de fumo	17
3.3	Plastificantes.....	18
3.3.1	Polietileno glicol (PEG)	18
3.3.2	Ácidos gordos.....	19
3.3.2.1	Óleo de soja	19
3.3.2.2	Óleo de linhaça.....	19
3.4	Procedimento experimental	20

3.5 Técnicas de caracterização.....	20
3.5.1 Caracterização físico-química.....	20
3.5.1.1 Termogravimetria (TGA)	21
3.5.1.2 Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)	21
3.5.2 Caracterização mecânica	22
3.5.2.1 Ensaio de tensão-deformação	22
3.5.2.2 Ensaio de impacto	22
4 Discussão de Resultados.....	23
4.1 Caracterização das propriedades físico-químicas	23
4.1.1 Termogravimetria (TGA)	23
4.1.2 Calorimetria de varrimento (DSC)	23
4.2 Incorporação das cargas	24
4.3 Caracterização das propriedades mecânicas.....	29
4.3.1 Ensaio de tensão-deformação.....	29
4.3.2 Adição de um plastificante	33
4.3.3 Ensaio de Impacto	36
5 Conclusões.....	39
5.1 Limitações e Trabalho Futuro.....	39
Referências	41
Anexo 1 Ficha técnica: HB FLEX CR 971 + CL 971 15H RED	44
Anexo 2 Ficha técnica: Negros de fumo: N660, N550, N326	45
Anexo 3 Ficha técnica: Acrílico	48

Índice de Figuras

Figura 1. (a) <i>sticklac</i> (b) <i>seedlac</i> (c) goma-laca	4
Figura 2. Processos de tratamento da goma-laca.....	5
Figura 3. Principais componentes da goma-laca	7
Figura 4. Estrutura química da goma-laca	7
Figura 5. Composição química da madeira	11
Figura 6. Estrutura molecular de um segmento de uma cadeia de celulose	12
Figura 7: Estrutura química da hemicelulose	12
Figura 8: Estrutura química dos precursores da lenhina: (a) álcool sinapílico (b) álcool coniferílico (c) álcool p-cumarílico	13
Figura 9. Molde de latão.....	14
Figura 10. Molde de silicone	14
Figura 11. Placa de goma-laca. (a) Com etanol após período de 6 horas na estufa a 90°C (b) Com etanol tapada com placa (c) Com etanol destapada (d) Sem etanol.....	15
Figura 12. Goma-Laca após fusão completa	16
Figura 13. Estrutura molecular do caulino	17
Figura 14. Cargas utilizadas: (a) Serrim (b) Fibra (c) Lenhina (d) Cortiça (e) Caulino (f) Borracha Natural (g) Negro de fumo	18
Figura 15. Estrutura molecular do PEG	19
Figura 16. Instalação experimental	20
Figura 17. Dinamómetro.....	22
Figura 18. Máquina do ensaio ao impacto de Charpy.....	22
Figura 19. Resultado da análise do TGA.....	23
Figura 20. Resultado obtido da análise de DSC para a goma-laca.....	24
Figura 21. Mistura de borracha natural com goma-laca após ultrapassado limite de temperatura	25
Figura 22. Amostras obtidas. (a) Sem adição de carga (b) 5% Serrim (c) 10% Serrim (d) 15% Serrim (e) 5% Fibra (f) 10% Fibra (g) 15% Cortiça (h) 5% Lenhina (i) 10% Lenhina (j) 15% Lenhina (l) 15% Borracha Natural (m) 20% Caulino (n) 15% N660 (o) 15% N550 (p) 15% N326.....	26
Figura 23. Amostras com 2 mm de espessura. (a) Placa prensada de goma-laca com 15% de lenhina (b) Provette de goma-laca com 15% de serrim	27
Figura 24. Cortante dos provetes.....	27
Figura 25. Amostras das diferentes misturas após prensagem. (a) Goma-Laca sem cargas e goma-laca com: (b) 10% Serrim (c) 15% Serrim (d) 5% Borracha Natural (e) 10% Borracha Natural (f)	

15% Borracha Natural (g) 10% Caulino (h) 15% Caulino (i) 20% Caulino (j) 5% Fibra (l) 10% Fibra	28
Figura 26. Provetes obtidos após corte. (a) 15% Serrim (b) 10% Fibra (c) 20% Caulino (d) 15% Borracha Natural (e) 15% Negro de fumo N660.....	28
Figura 27. Provete com fita adesiva	29
Figura 28. (a) Provete de fibra no dinamómetro (b) Provete de fibra após o ensaio	29
Figura 29. Provetes de fibra com: (a) 2.5% fibra e 2.5% caulino (b) 6% fibra e 4% caulino (c) 8% fibra e 2% caulino (d) 8% fibra e 2% N326 (e) 8% fibra e 2% N550 (f) 8% fibra e 2% N660 (G) 10% de fibra.....	31
Figura 30. Cortante dos provetes de lâmina rotativa	31
Figura 31. Gráfico tensão vs deformação das diferentes misturas	33
Figura 32 Amostras de plastificantes obtidos. (a) 1% PEG (b) 2% PEG (c) 1% Óleo de Soja (d) 2% Óleo de Soja (e) 1% Óleo de Linhaça (f) 2% Óleo de Linhaça.....	34
Figura 33. Amostra da mistura de fibra com 1% de PEG: (a) Após prensagem (b) Após corte..	34
Figura 34. Gráfico da tensão de rotura vs. deformação de rotura de uma amostra de fibra com e sem plastificante	35
Figura 35. Corte da placa para o ensaio de impacto. (a) Placa durante o corte (b) Provete após o corte.....	36
Figura 36. Provetes na máquina de impacto. (a) Amostra de 10 % fibra (b) Amostra padrão de acrílico	37
Figura 37. Provetes após o ensaio de impacto. (a) Acrílico (b) 10% de fibra (c) 10% de fibra com PEG	37

Índice de tabelas

Tabela 1. Componentes físicos da <i>Lac</i>	6
Tabela 2. Percentagens de cada mistura.....	24
Tabela 3. Percentagens das misturas de negro de fumo e caulino com fibra.....	30
Tabela 4. Propriedades do negro de fumo e do caulino com fibras	31
Tabela 5. Percentagens dos plastificantes	33
Tabela 6. Propriedades da amostra de fibra com os diferentes plastificantes	35
Tabela 7. Quadro resumo das propriedades de uma amostra de fibra com e sem plastificante	36
Tabela 8. Valores da resistência ao impacto	38

Notação e Glossário

Massa	g
Temperatura	°C
Força	MPa
Tempo	min
Tensão	MPa
Deformação	%
Velocidade	mm/min
Tenacidade	MPa
Energia absorvida	J

Letras gregas

σ Tensão de rutura

γ Deformação

Lista de siglas

MP Madeira-plástico

Tg Temperatura de transição vítrea

PVC Policloroetano

TGA Termogravimetria

DSC Calorimetria diferencial de varrimento

WPC Wood-Plastic Composite

PEG Polietilenoglicol

N660 Negro de fumo 660

N550 Negro de fumo 550

N326 Negro de fumo 326

PS Poliestireno

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

O estudo de novas alternativas ao uso de matérias-primas provenientes de fontes não renováveis contribui para o desenvolvimento de uma economia global sustentável. Para tal, é fundamental a pesquisa de soluções que visem a diminuição do uso dos derivados do petróleo.

O plástico deriva de reservas de petróleo, pode ser tóxico e, nos casos em que não é reciclável, representa uma ameaça para o meio ambiente. Apesar de ter sido uma das grandes invenções do século XX, são unânimes as opiniões acerca dos malefícios provenientes da sua produção. Desta forma, a utilização de matérias-primas provenientes de fontes renováveis, conquistam cada vez mais espaço no compromisso com o desenvolvimento sustentável da indústria, uma vez que são um recurso natural e abundante.

Os produtos termoplásticos reforçados com cargas de origem natural estão a ganhar um grande crescimento devido às suas vantagens, tais como baixo peso, resistência mecânica razoável e rigidez. Além disso, o seu processamento é flexível, económico e ecológico e são, por isso uma boa alternativa para substituir os produtos plásticos de engenharia.

Desta forma, as resinas naturais ou sintéticas quando misturadas com cargas ou adicionadas ao plástico formam compósitos poliméricos, chamados de madeira-plástico (MP) que melhoram as suas propriedades mecânicas e reduzem a geração de resíduos poluentes. Porém, a preparação destas misturas apresenta por vezes como desvantagem a inerente incompatibilidade entre as fibras hidrofílicas e os polímeros hidrofóbicos, o que resulta numa pobre adesão da matriz, e o fato de as resinas necessitarem geralmente de solventes orgânicos para a sua dissolução.

Assim, surge a goma-laca, um polímero bio adesivo natural composto por uma resina de inseto que vive nas florestas do sudeste da Ásia e que compartilha algumas propriedades com os polímeros sintéticos, podendo ser comparada ao plástico natural.

O objetivo da presente tese é então criar um produto, a partir de um recurso renovável, que tenha propriedades termoplásticas, desenvolvendo-o para que seja moldável através do aquecimento e que se possa transformar num objeto do quotidiano e que, posteriormente, possa ser reprocessado, ou seja, reciclado.

1.2 Apresentação da Empresa

A Factory RMDE, LDA, situada em Campanhã-Porto, é uma empresa de prototipagem do ramo do mobiliário que vive os projetos dos criativos tornando-os realidade através da mistura do conhecimento de artesãos com as inovações tecnológicas.

A empresa conta também com um laboratório, o Factory Lab, usado para investigação e experimentação de novos acabamentos para aplicação em metais.

A empresa tem como finalidade a prestação de serviços direcionados para as marcas que procuram soluções inovadoras, associando-se à vasta experiência de artesãos e técnicos *handmade*, de forma a conferir valor ao produto final, aliado às novas tendências.

1.3 Contributos do Trabalho

A empresa Factory RMDE, LDA decidiu apostar na criação de um novo produto que apresente um aspeto similar ao do plástico e que após misturado com outros componentes, seja moldável e possível de ser transformado num objeto do quotidiano.

Esta ideia surgiu na Factory como uma possível alternativa para a produção de peças de mobiliário cujo complexo *design* aplicado à madeira comum seria trabalhoso ou até mesmo impossível.

Este produto consiste num material com base na goma-laca que após adição de uma carga é possível ser moldado e transformado num objeto do dia-a-dia, podendo assim substituir o plástico, uma vez que este não é biodegradável e é um derivado do petróleo, ou seja, provém de uma fonte energética em escassez, que pode conter substâncias tóxicas que causam problemas ambientais.

1.4 Organização da Tese

A tese é organizada em cinco capítulos.

✓ Capítulo 1 - Introdução

Apresentação dos objetivos pretendidos e dos aspetos importantes e inovadores da presente tese.

É feita uma descrição da empresa e da sua área de intervenção, bem como os contributos da tese para o setor empresarial.

✓ Capítulo 2 - Contexto e Estado da Arte

Análise dos vários estudos disponíveis na literatura relacionados com a goma-laca e descrição dos aspetos mais importantes relacionados com o tema, desde o conhecimento da composição

da goma-laca e da madeira, assim como, o conhecimento das propriedades, aplicações, condições e mecanismos das mesmas.

✓ Capítulo 3 - Descrição técnica

Descrição dos procedimentos experimentais, materiais e técnicas de caracterização realizadas.

✓ Capítulo 4 - Resultados e Discussão

Análise das características físico-mecânicas e aplicabilidade do produto obtido.

✓ Capítulo 5 - Conclusões

Apresentação das principais conclusões obtidas ao longo da tese, bem como as limitações e trabalho futuro para a melhoria dos resultados.

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 Goma-Laca

2.1.1 - Origem

Pouco se sabe da história da goma-laca, no entanto os principais exportadores são a Índia e a Tailândia, países estes que iniciaram a comercialização de um produto que viria a ser usado por muito tempo e, por quase toda a Europa no século XVIII, sobretudo devido à Era Industrial.

A goma-laca, termo geral para a forma refinada de *lac*, vem de um inseto, *Laccifera Lacca*, que pousa em certas árvores nativas da Índia e da Tailândia, e que durante o seu ciclo reprodutivo se alimenta da seiva das árvores hospedeiras^[1]. É, portanto um subproduto dos insetos, uma vez que a seiva é transformada numa resina de poliéster natural que é depois secretada pelo inseto através da superfície do seu corpo.

Essa substância resinosa secretada, denominada de *lac*, matéria-prima da goma-laca de cor âmbar, forma um casulo em torno do inseto que serve para incubar os ovos, sendo nesta fase denominada de *sticklac* (figura 1a)^[2], uma vez que contém resina, partes do galho e do inseto. O *sticklac* é posteriormente moído, processado e lavado com água para remover o ácido lacáico, que é solúvel em água, nesta etapa chamado de *seedlac* (figura 1b)^[3], o qual é refinado por três métodos diferentes para se tornar em goma-laca^[4] (figura 1c)^[5].

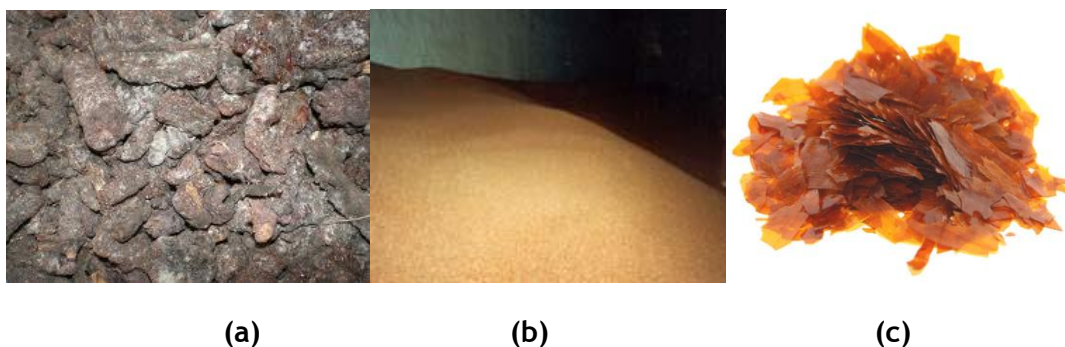


Figura 1. (a) *sticklac* (b) *seedlac* (c) goma-laca.

2.1.2 - Métodos de produção

Existem três processos diferentes de refinação da goma-laca, resultando produtos com diferentes composições químicas, propriedades e cores características.

- Processo de fusão

No processo de fusão, o *seedlac* fundido, que é altamente viscoso, é pressionado através de um filtro e arrastado num fino filme sobre um rolo que, após o arrefecimento, se quebra em pequenos flocos. Neste processo, a cera da goma-laca não pode ser removida e a cor da resina depende do *seedlac* usado [6].

- Processo de branqueamento

A goma-laca branqueada é obtida dissolvendo o *lac* numa solução aquosa alcalina a qual é filtrada e branqueada com hipoclorito de sódio para destruir e remover os materiais corantes. Posteriormente, é precipitada pela adição de ácido sulfúrico. As soluções de goma-laca branqueada são quase incolores, sendo uma vantagem para muitas aplicações técnicas. No entanto, alterações na estrutura molecular e a adição de substituintes de cloro podem conduzir à auto-reticulação e polimerização e, assim, reduzir a sua estabilidade e tempo de vida útil [6].

- Processo de extração de solvente

Neste processo, o *seedlac* é dissolvido em etanol e a cera e as impurezas são removidas por filtração. Para a produção de um produto de cor clara, é usado carvão ativado seguido por outro passo de filtração para o remover. Depois disso, o solvente é removido por evaporação num evaporador de película fina e recuperado.

A resina é então transformada numa película fina que, após arrefecimento, quebra em flocos. As propriedades do produto final dependem do tipo de sementes de *lac* utilizadas e são influenciadas por parâmetros de processamento e pelo carvão ativado usado [6].

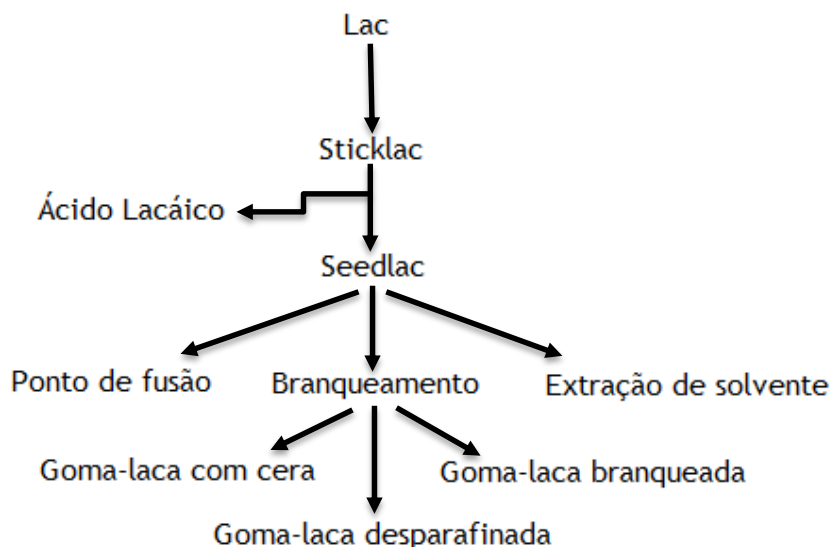


Figura 2. Processos de tratamento da goma-laca. Adaptado de [4].

O *Lac* é composto por resina, cera, corante, voláteis, bem como insectos e impurezas da madeira. Em baixo, está uma visão simplificada dos componentes físicos da *Lac* durante as várias fases de refinamento. As restantes percentagens dizem respeito a outras impurezas, enquanto que os produtos voláteis são de humidade [7].

Tabela 1. Componentes físicos da *Lac* [7].

	<i>Sticklac</i>	<i>Seedlac</i>	Goma-laca
Resina	68 %	88.5%	90.5%
Corante	10%	2.5%	0.5%
Cera	6%	4.5%	4.0%
Voláteis	4.0%	2.5%	1.8%

2.1.3 - Propriedades

A goma-laca é um material muito versátil que possui excelentes propriedades de formação de película.

Apesar de duro, é um material frágil, resinoso e, embora sendo um material inodoro à temperatura ambiente, quando aquecido e derretido possui um cheiro característico, devido ao ácido aleurítico, seu principal componente, conhecido por ser um material utilizado para a produção de fragâncias. Dependendo do processo de refinação e do tipo de *seedlac*, a cor da goma-laca pode variar de amarelo a vermelho escuro.

Apresenta baixa permeabilidade ao vapor de água e gases e bom comportamento dielétrico, sendo considerado como não-tóxico e fisiologicamente inofensivo. É insolúvel em água, no entanto é solúvel em etanol e metanol, o que produz um revestimento de boa durabilidade e dureza. É ainda parcialmente solúvel em éter, acetato de etilo e clorofórmio [8].

As farmacopeias (livros de valor legal que acompanham a evolução científica e tecnológica dos conhecimentos ligados aos medicamentos) caracterizam a goma-laca apenas pelo seu valor ácido. Assim, o valor ácido da maior parte dos tipos de goma-laca desparafinada é cerca de 70 mg de hidróxido de potássio por g de goma-laca [8], podendo o valor ácido da goma-laca contendo cera ou goma-laca branqueada ser consideravelmente mais elevado. Dependendo do tipo de goma-laca, a sua temperatura de transição vítrea (T_g) varia entre 35 e 52 °C [8], durante o seu estado de ácido, enquanto para a forma de sais de amónio a temperatura pode ser significativamente mais elevada.

2.1.4 - Composição

A composição química, as propriedades e a cor da goma-laca dependem da espécie de inseto, da árvore hospedeira e do processo utilizado para a refinação.

A goma-laca é um material natural constituído por uma mistura complexa de poliésteres e uma pequena quantidade de ácidos alifáticos livres. Os componentes principais são os ácidos aleurítico, *jalaric* e *shellolic*, bem como *butolic* e os ácidos *kerrollic* [8] (figura 3) [9].

A densidade desta resina varia entre os 1,1 e 1,2 g/cm³ [8] e o ponto de fusão varia entre os 77 e 90 °C [6], variações que dependem do tipo de goma utilizada.

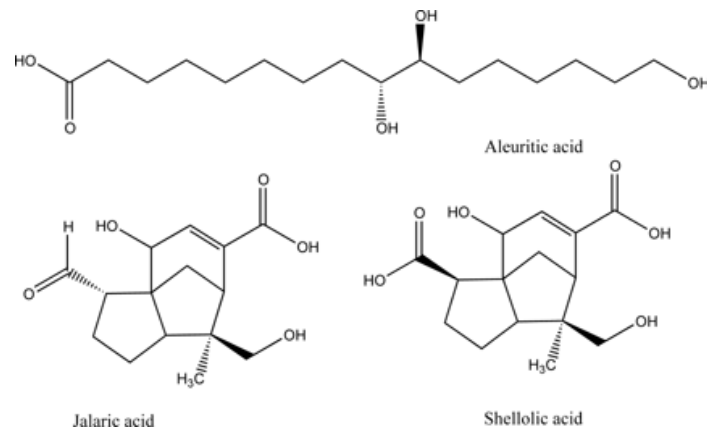


Figura 3. Principais componentes da goma-laca.

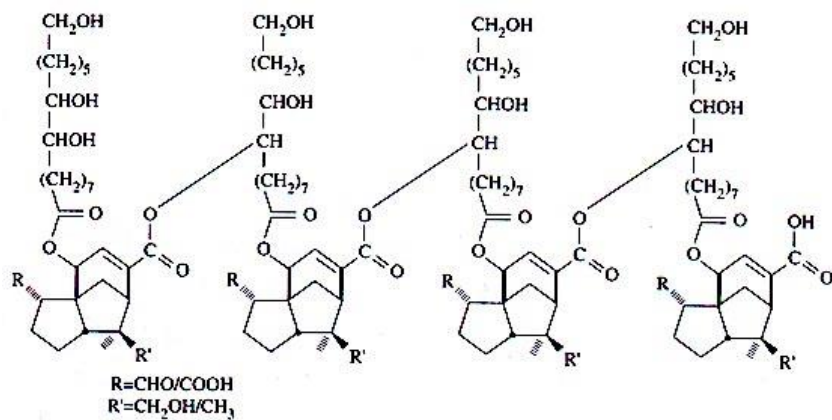


Figura 4. Estrutura química da goma-laca [10].

2.1.5 - Condições de armazenamento

Relativamente às condições de armazenamento, após um longo período a sua dissolução em álcool torna-se mais difícil, e a goma fica menos fluida no aquecimento e de cor mais escura. Isto acontece devido ao envelhecimento da goma-laca, uma vez que a maior parte dos ácidos podem conter mais do que um grupo hidroxilo e um grupo carboxilo, cujo envelhecimento é o resultado da auto-esterificação do material. Esta esterificação é acompanhada por uma perda de solubilidade e de um aumento na temperatura de transição vítrea ^[8].

Assim, deverá ser armazenada num compartimento bem fechado a temperaturas inferiores a 15 °C, o que permitirá um tempo de prateleira de 1 a 2 anos, e para a goma-laca branqueada, aproximadamente 6 meses.

2.1.6 - Aplicações

O uso mais comum da goma-laca é o revestimento de madeira, que consiste em produzir uma película muito fina de resina, a partir da sua dissolução em álcool, que após duas ou três aplicações, o resultado é um acabamento brilhante e durável ^[11]. Embora não seja muito resistente à abrasão ou a solventes convencionais, fornece uma excelente barreira contra a humidade e impede o aparecimento de manchas.

Em aplicações industriais é usada para impermeabilizar materiais porosos e absorventes, bloquear odores e como proteção para pinturas com baixa resistência à abrasão, numa forma bastante diluída. Na indústria farmacêutica, em produtos alimentares e orais, dado que é considerada como não tóxica e fisiologicamente inofensiva, é empregada como excipiente. Outra aplicação de goma-laca é a microencapsulação. Tem sido usada, na sua forma natural, como material de encapsulação em microesferas de gelatina ou modificada por esterificação com glicerol para melhorar as propriedades de encapsulamento. A microencapsulação também tem sido realizada por precipitação de goma-laca com iões de cálcio para a obtenção de microesferas insolúveis em água ^[8].

Atualmente, é usada como matriz, nos chamados biocompósitos, para a produção de materiais biodegradáveis, assim como na aplicação em embalagens à base de papel para melhorar a resistência à água ^[8].

2.1.7 - Estudos desenvolvidos

Desde os primeiros estudos sobre a goma-laca realizados em 1849 por William Zinsser, vários trabalhos têm vindo a ser realizados.

Em 1930 foi patenteado um processo para se obter goma-laca por oxidação controlada que consiste na oxidação, em fase líquida, de hidrocarbonetos ou misturas sob condições tais que se promove a formação de saponificáveis, insolúveis em água e o isolamento dos referidos ácidos a partir da massa parcialmente oxidada. Embora a invenção não esteja restringida ao uso em particular de qualquer hidrocarboneto ou mistura de hidrocarbonetos, é preferível usar como material de partida o destilado de petróleo com menor custo (Arthur W. Bubwell, Patente N ° 1.770.876) ^[12].

Os anos seguintes testemunharam uma verdadeira explosão nas aplicações comerciais da goma-laca devido à sua propriedade termoplástica. Foi então que, em 1939, foi desenvolvido um estudo sobre o processo de tratamento da goma-laca, de modo a que tenha propriedades melhoradas, tais como melhores características de moldagem, resistência ao calor e à ação de solventes. Assim, a goma-laca foi tratada com óxido de zinco e um óxido de um grupo de metais, nomeadamente cálcio, chumbo e magnésio, que foram misturados separadamente ou como mistura, dependendo do óxido a ser utilizado e do método de operação. Depois de completamente misturados, a mistura foi reduzida a pó e, em seguida, moldada sob calor e pressão. O resultado foi um material mais resistente à ação de vários solventes, tais como álcoois e solventes semelhantes, um produto menos frágil e com uma gravidade específica menor. Além disso, o aspeto dos artigos moldados foi melhorado (Robert V. Townend, Arlington, N. J. and Weaver R. Clayton, Patente N ° 2.175.232) ^[13].

Dado o interesse na obtenção de peças termoplásticas, estudos foram realizados na tentativa de formulação das mesmas a partir de outros tipos de resina que pudessem substituir a goma-laca. Apesar dos grandes progressos realizados em resinas sintéticas ao longo das últimas duas décadas, a goma-laca, manteve-se inigualável para determinadas aplicações específicas na moldagem e artes de revestimento de proteção.

Assim, foi patenteado, a 10 de Outubro de 1944, um processo referente a composições termoplásticas cujas propriedades químicas e físicas são semelhantes aos da goma-laca. Em conformidade com o presente invento verificou-se que estas composições combinadas com agentes de enchimento, lubrificantes, pigmentos e um agente plastificante, têm propriedades tão próximas às da goma-laca que estão adaptadas a substituí-la em várias aplicações, como por exemplo, na fabricação de registros de reprodução de som. (John M. De Bell, Long Meadow, Patente N ° 2.359.972) ^[14].

Mais tarde, em 1970, um grupo de investigadores descobriu que, devido às suas propriedades termoplásticas, a goma-laca quando misturada com o pó de madeira e moldada por métodos de combinação de calor e pressão, permitia a obtenção de peças termoplásticas. Foi então patenteado (Patente N ° 3.493.527) ^[15] um processo que consiste na impregnação de partículas

de enchimento fibrosas (serradura ou pó de madeira) com uma solução alcalina de goma-laca sobre as partículas do material de enchimento. Isto torna possível a produção de moldes de alta ou baixa densidade, boa estabilidade dimensional e acabamento liso, a partir de materiais fibrosos, que facilita o controlo das propriedades físicas e químicas dos tais moldes.

Todavia, há algumas desvantagens no uso de goma-laca, tais como a insolubilidade em sistema aquoso e a pobre propriedade mecânica, resultando na diminuição do uso de goma-laca. No entanto, o problema de solubilidade foi melhorada pela modificação de goma-laca em formas derivadas e hidrolisadas (Limmatvapirat et al., 2004, 2005), enquanto a propriedade mecânica aumentada pela preparação de películas compósitas e a adição de alguns plastificantes (Soradech et al., 2011, 2012; Luangtana-anan et al, 2007, 2010). Posto isto, o problema da estabilidade é o principal problema, levando ao estudo atual.

A instabilidade, devido à polimerização entre os grupos hidroxilo e carboxilo de goma-laca, resulta em alterações nas propriedades físico-químicas da resina, assim como na formação de sólidos insolúveis, afetando o coeficiente de permeabilidade ao vapor de água e as propriedades mecânicas e de estrutura química. Assim, foi publicado um estudo que teve como objetivo o de reduzir a polimerização da goma-laca pela formação de películas compósitas com gelatina a concentrações elevadas (30%, 40% e 50%) protegendo os sítios ativos da goma-laca, uma vez que as baixas concentrações de gelatina não foram suficientes para impedir o processo de esterificação (2013 Elsevier Ltd.) [16]. O desenvolvimento de compostos de resinas sintéticas no início do século XX, juntamente com os avanços na formulação de verniz anunciava o fim do domínio industrial e arquitetónico da goma-laca.

Além disso, muitas resinas, recentemente desenvolvidas, tais como a baquelite e compostos à base de fenólicos, foram criadas por investigadores na tentativa de sintetizar a goma-laca. No entanto, nenhuma das resinas sintéticas, comercialmente disponíveis, foi capaz de substituir a goma-laca quer no fabrico de vernizes quer como composições isolantes.

2.2 Madeira

Pela sua disponibilidade e características, a madeira foi um dos primeiros materiais a ser utilizado pelo Homem.

Além de uma importante fonte de energia, a madeira era utilizada pelos nossos antepassados, por exemplo, para cozinhar, fabricar armas, construir habitações e barcos e, atualmente, devido à sua versatilidade, nos mais variados projetos de arquitetura e decoração.

Apesar de ser um recurso natural abundante e renovável, possuir uma imensidade de usos diretos e servir de matéria-prima para múltiplos produtos, com o aparecimento dos materiais sintéticos, uma vez que têm um preço competitivo e são mais simples de formular, o seu uso tem vindo a diminuir.

2.2.1 Composição da madeira

A madeira é um recurso natural renovável produzido a partir do tecido formado pelas plantas lenhosas.

É um material orgânico, sólido, de composição complexa, onde predominam as fibras de celulose e hemicelulose unidas por lenhina e pequenas quantidades de extrativos e compostos inorgânicos, responsáveis pela maioria das suas propriedades, até mesmo as indesejadas, tais como a sua natureza hidrofílica e polaridade inerente.

Caracteriza-se por absorver facilmente a água, que consoante a sua orientação espacial (radial, tangencial, longitudinal), apresenta propriedades físicas diferentes ^[17].

Os componentes químicos da madeira podem agrupar-se em dois grupos: os componentes estruturais e os não-estruturais, também denominados extrativos. Os componentes estruturais englobam as substâncias macromoleculares, nomeadamente a celulose, as hemiceluloses e a lenhina, que constituem a parede celular de todas as madeiras. Por outro lado, dos componentes não estruturais fazem parte as substâncias de massa molecular pequena, tais como os extrativos e substâncias minerais, vulgarmente designadas por cinzas, que se encontram em espaços vazios existentes na estrutura da madeira ^[18].

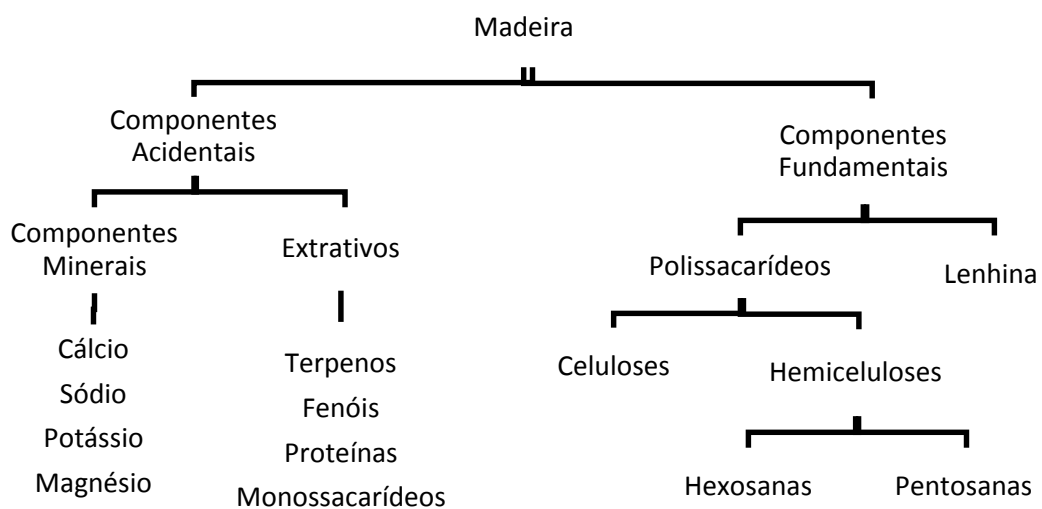


Figura 5. Composição química da madeira. Adaptado de ^[18].

- A celulose

A celulose é um polissacarídeo de fórmula química $C_6H_{10}O_5$, sendo o principal componente da parede celular dos vegetais. É um polímero linear, de massa molecular elevada, constituído por unidades de β -D-glucose ligadas entre si através de uma ligação glicosídica entre os carbonos 1 e 4 ^[18].

A molécula de celulose possui elevada rigidez e resistência à tração devido ao tipo de ligações entre as unidades de glucose e à sua estrutura linear, uma vez que por cada unidade de glucose existem três grupos hidroxilo (OH-) que, através de pontes de hidrogénio, servem de ligação entre as moléculas de glucose dentro de cada cadeia de celulose (ligações intramoleculares) e entre cadeias de glucose (ligações intermoleculares) ^[18].

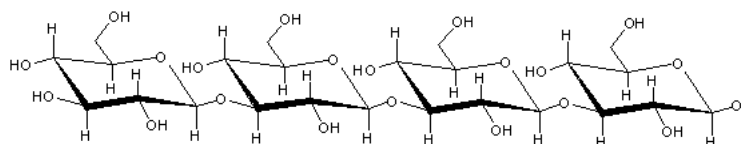


Figura 6: Estrutura molecular de um segmento de uma cadeia de celulose ^[19].

- As hemiceluloses

As hemiceluloses são um grupo de polissacarídeos que estão em estreita associação com a celulose na parede celular. São constituídas por cinco açúcares neutros: três hexoses, tais como a glucose, manose e galactose e duas pentoses, a xilose e a arabinose. Ao contrário da celulose, as hemiceluloses têm um arranjo em geral amorfo dispostas em cadeias com algumas ramificações ^[18].

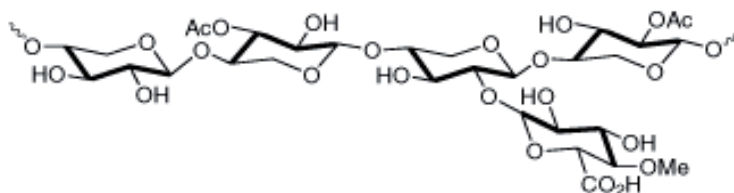


Figura 7: Estrutura química da hemicelulose ^[20].

- A lenhina

A lenhina é uma macromolécula tridimensional amorfa, sendo o componente macromolecular mais abundante e importante das células vegetais, correspondendo a 20-30% ^[19] da parede celular da madeira cuja função é a de conferir rigidez e coesão à parede celular e resistência à compressão à madeira, como resultado da sua estrutura química, devido às fortes ligações covalentes.

Tem um arranjo estrutural complexo e totalmente distinto, que consiste num sistema aromático composto por unidades de fenilpropano ligados a grupos metoxílicos ou hidroxílicos ^[20]. Os precursores que a constituem são o álcool p-cumarílico, o álcool coniferílico e o álcool sinapílico (figura 8). O anel aromático destes álcoois é denominado, respetivamente por p-hidroxifenilo (H), guaiacílico (G), e siringílico (S) estando cada um deles na base dos diferentes tipos de lenhina, cuja proporção depende do tipo de madeira ^[21].

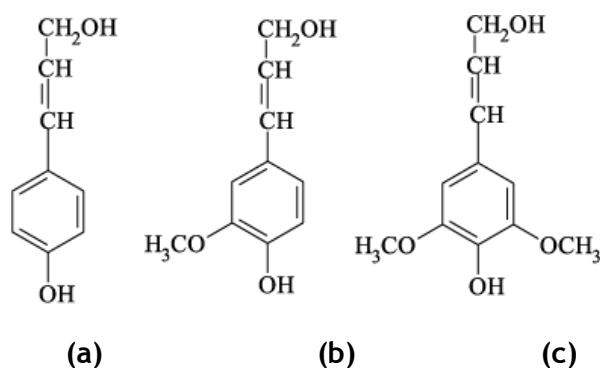


Figura 8: Estrutura química dos precursores da lenhina ^[22]: (a) álcool sinapílico (b) álcool coniferílico (c) álcool p-cumarílico

As árvores que fornecem a madeira dividem-se em dois grandes grupos, que diferem não só no tipo de árvores a partir do qual derivam, mas também no tipo de células que as compõem: as resinosas e as folhosas.

As espécies resinosas, também conhecidas como coníferas, caracterizam-se, principalmente, por possuir folhas em forma de agulhas e frutos em forma de cones com sementes expostas, tal como o pinheiro (*Pinus L.*) e a Espruce (*Picea*). Já as folhosas, também denominadas de folha caduca, caracterizam-se, pelas folhas largas e frutos com sementes envolvidas por uma casca, como é o exemplo da bétula (*Beula L.*) ^[23].

Existem diferenças estruturais entre a lenhina de resinosas e folhosas, sendo que as resinosas possuem lenhina formada com base no álcool coniferílico (G-lenhina), enquanto nas folhosas a lenhina tem por base os álcoois coniferílico e sinapílico (GS-lenhina) ^[18]. Além disso, a quantidade de lenhina presente nos dois tipos de madeira é diferente: as espécies resinosas contêm 40 a 45 % de celulose, 26 a 34 % de lenhina e menor percentagem de pentosanas, 7 a 14 %, enquanto que as espécies folhosas contêm 38 a 49% de celulose, 23 a 30 % lenhina e 19 a 26 % de pentosanas ^[17].

3 Descrição Técnica

Para este trabalho foi feito um molde de latão ($245 \times 25 \times 172 \text{ mm}^3$), figura 9, que permitiu a obtenção dos moldes de silicone (figura 10) de modo a produzir provetes de ($82 \times 25 \times 10 \text{ mm}^3$). Para isso, foi utilizado um silicone, HB Flex Cr 971, ao qual se adicionou 5 % em peso de catalisador, CL 971 15H RED, isto é, por cada 100 g de silicone foram utilizadas 5 g de catalisador (Ficha técnica - anexo 1). Após a mistura, foi necessário esperar 15 h, à temperatura ambiente, de modo a obter-se o molde flexível de silicone.



Figura 9. Molde de latão



Figura 10. Molde de silicone

3.1 Preparação da goma-laca

Dado que a goma-laca é a matéria-prima deste trabalho, o ponto de partida dos ensaios experimentais foi a sua preparação.

A goma-laca usada no âmbito desta tese é denominada goma-laca limão e foi adquirida na Sociedade Portuense de Drogas (SPD).

3.1.1 Solvente

Para a dissolução da goma-laca, o solvente utilizado foi o etanol, denominado na linguagem corrente de álcool etílico. É uma substância orgânica de fórmula molecular $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, obtida a partir da fermentação de açúcares, hidratação do etileno ou redução a acetaldeído, sendo o mais comum dos álcoois. Tem densidade 0.789 g/cm^3 [24] (a 20°C) e ponto de ebulição 78.4°C [24].

3.1.2 Mistura

Num gobelé, foram dissolvidas 37.5 g de goma-laca com 60 ml de etanol, com agitação constante, até homogeneização completa.

De seguida, verteu-se a mistura num molde de silicone e colocou-se numa estufa a 90 °C para evaporação do etanol, durante 6 horas. No entanto, passado esse tempo, a placa de goma-laca apresentava bolhas na superfície, figura 11a.

Alterou-se então o tempo de permanência da placa na estufa, assim como a temperatura. Inicialmente a estufa estava a 50 °C e de uma em uma hora aumentou-se 10 °C até à temperatura final de 90 °C, para retirar eventuais vestígios de etanol. Contudo, continuavam a ser visíveis bolhas na superfície da placa.

Numa outra tentativa de evaporar completamente o etanol sem que se formassem bolhas à superfície, colocaram-se num gobelé 30 mL da mesma mistura goma-laca/etanol e agitou-se durante 15 minutos. De seguida, colocou-se a mistura no molde e posteriormente na estufa a 70 °C, um dos moldes tapado com uma folha de alumínio, numa tentativa de tornar a evaporar mais lenta, (figura 11b) e o outro destapado (figura 11c) de forma a comprovar a influência deste procedimento. Contudo, este teste não se mostrou eficaz uma vez que ambas as placas mantinham bolhas na superfície.

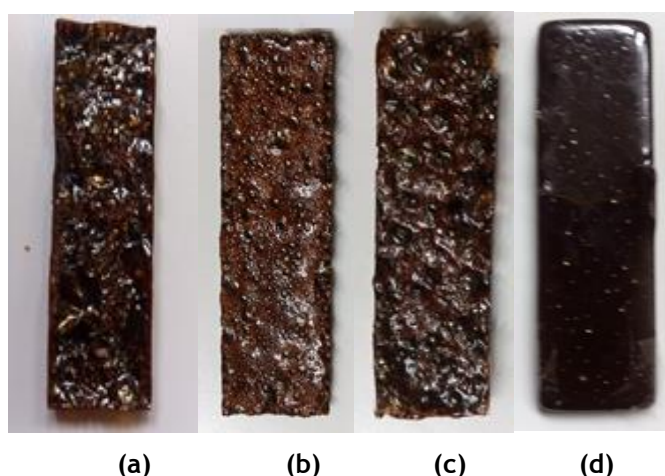


Figura 11. Placa de goma-laca. (a) Com etanol após período de 6 horas na estufa a 90°C (b) Com etanol tapada com placa (c) Com etanol destapada (d) Sem etanol

Uma vez que a eliminação do solvente não foi conseguida de forma adequada, optou-se por trabalhar com a resina na sua forma sólida. Para isso, colocaram-se num gobelé 30 g de goma-laca e aqueceu-se até à fusão completa da goma (figura 12). O resultado foi uma placa dura, mas quebradiça, que solidificou em poucos segundos após vertida no molde, figura 11d.



Figura 12. Goma-Laca após fusão completa.

3.2 Cargas reforçantes

O produto obtido apresentava um aspeto brilhante e resistente ao risco, no entanto era muito frágil, ou seja, quebrava facilmente ao aplicar-se uma pequena força, sendo este comportamento desfavorável.

Assim, de forma a aumentar a resistência da resina, adicionaram-se diferentes cargas em diferentes percentagens.

3.2.1 Serrim

Procedeu-se à peneiração, numa gama entre 0,25 e 0,60 mm, de uma amostra de serrim de pinheiro bravo (*Pinus pinaster* Ait.).

3.2.2 Fibras de madeira

Para a adição de fibras como carga reforçante, foi usada uma amostra proveniente de uma indústria de excedentes de madeira.

3.2.3 Lenhina

A lenhina usada no presente estudo é da Aldrich Chemical Company Inc. e foi peneirada num peneiro de 0.25 mm.

3.2.4 Cortiça

A cortiça é um tecido vegetal 100% natural que vem da casca do sobreiro (*Quercus Suber L.*). O tamanho do granulado de cortiça usado para o ensaio experimental está numa gama de 0.5 a 1 mm.

3.2.5 Caulino

O caulino deriva da caulinite, um mineral presente na crosta terrestre. É um silicato de alumínio representado como $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [25]. A sua adição em polímeros termoendurecíveis e termoplásticos permite superfícies mais lisas, boa estabilidade dimensional e elevada resistência ao ataque químico [26].

O caulino usado nesta tese foi cedido pela empresa Continental Mabor, que o utiliza na formulação da mistura para fabrico de pneus.

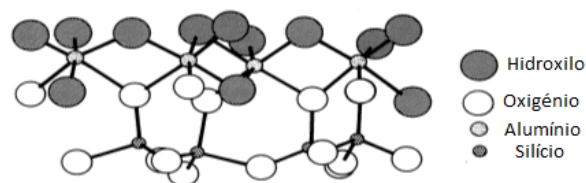


Figura 13. Estrutura molecular do caulino. Adaptado de [25].

3.2.6 Borracha Natural

O material conhecido como borracha natural (cauchu), derivado da palavra índia “caa-o-chu”, é o poliisopreno recolhido da seiva da árvore *Hevea Brasiliensis* (serigueira), sendo conhecido como borracha natural (NR). A borracha natural tem uma pequena quantidade de outros constituintes (4 a 9%), nomeadamente antioxidantes naturais e ativadores de vulcanização, representados pelas proteínas e ácidos gordos [27].

A borracha natural usada foi também cedida pela Continental Mabor.

3.2.7 Negro de fumo

O negro de fumo é um material essencialmente constituído por carbono elementar na forma de partículas aproximadamente esféricas, muito usado na indústria dos pneus.

Mais uma vez, a Continental Mabor cedeu três tipos de negros de fumo (Ficha técnica - anexo 2).

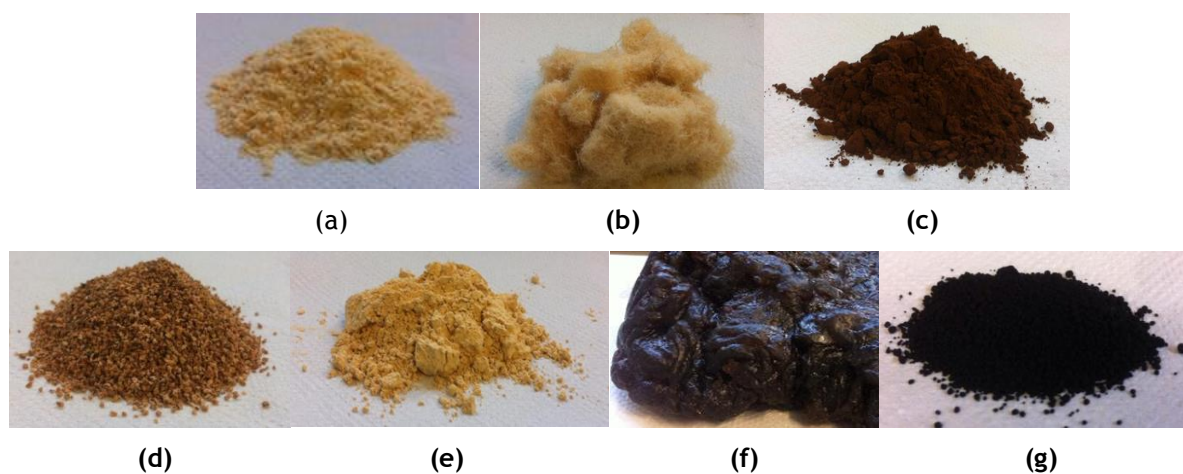


Figura 14. Cargas utilizadas: (a) Serrim (b) Fibra (c) Lenhina (d) Cortiça (e) Caulino (f) Borracha Natural (g) Negro de fumo

3.3 Plastificantes

Os plastificantes são moléculas de baixa massa molecular que, quando adicionados em materiais poliméricos, possibilitam o aumento da mobilidade de macromoléculas, melhorando a sua flexibilidade. Interagindo com as cadeias poliméricas diminuem a rigidez do material e reduzem a viscosidade do sistema.

Assim, de maneira a estudar o efeito dos plastificantes, foram usados o polietileno glicol (PEG) e os óleos de linhaça e soja.

3.3.1 Polietileno glicol

O polietileno glicol (PEG) é polímero de fórmula molecular $C_{2n+2}H_{4n+6}O_{n+2}$ obtido a partir da reação de polimerização do óxido de etileno na presença de um iniciador (etileno glicol, álcool ou água) e um catalisador [28].

Devido à sua baixa toxicidade, o polietileno glicol é encontrado em vários produtos domésticos, como por exemplo em pasta de dentes. Uma vez que é um polímero de condensação, é estável e, por isso, menos suscetível de se ramificar nas unidades monoméricas, ao contrário dos polímeros de adição. Além disso, apresenta boa estabilidade térmica, baixa volatilidade e densidade relativamente elevada, entre 1.1 e 1.2 g/cm³ [29]. O PEG usado para o trabalho experimental foi adquirido à Acros Organics (peso molecular médio 4000, CAS 25322-68-3).

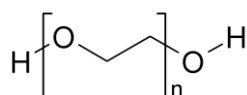


Figura 15. Estrutura molecular do PEG [30].

3.3.2 Ácidos gordos

Os óleos e as gorduras apresentam grandes quantidades de ácidos gordos, como é o caso do óleo de soja e do óleo de linhaça.

Os ácidos gordos são compostos orgânicos simples constituídos por um grupo carboxilo (-COOH) de cadeia alifática produzidos quando as gorduras são quebradas, sendo pouco solúveis em água [31]. No entanto, não se podem escrever fórmulas simples para representar gorduras e óleos de origem natural, uma vez que são misturas altamente complexas contendo um grande número de ácidos gordos diferentes.

3.3.2.1 Óleo de soja

O óleo de soja é um plastificante de origem renovável extraído da semente de soja, constituído por 61,2 % de ácidos gordos polinsaturados, 22.6 % de ácidos gordos monoinsaturados e 16.2 % de ácidos gordos saturados [32]. É o plastificante secundário mais utilizado com densidade 0.93 g/cm³ [13] e com ponto de ebulição 355 °C [33] e que devido às suas características de sinergia, atua como auxiliar na estabilização térmica do PVC, em conjunto com estabilizantes à base de sais de bário, cádmio e zinco, podendo ser usado também como biocombustível. Apresenta muitas vantagens, tais como: alto conteúdo de ácidos gordos essenciais, formação de cristais grandes que são facilmente filtráveis quando o óleo é hidrogenado e fracionado, alto índice de iodo, o que permite a sua hidrogenação, produzindo grande variedade de gorduras plásticas. O óleo de soja utilizado é da Clearspring adquirido numa loja Celeiro.

3.3.2.2 Óleo de Linhaça

A linhaça é a semente do linho onde se extrai o óleo de linhaça.

Tem na maior parte da sua composição 9% de gorduras saturadas, 18% de gorduras monoinsaturadas e 73% de gorduras polinsaturadas, alta taxa de fibras solúveis, vitaminas B1, B2, C, E, caroteno, ferro, zinco e alguma quantidade de potássio, magnésio, fósforo e cálcio [34].

Apesar de ser conhecida pelas suas aplicações medicinais, tem várias aplicações na indústria cosmética e, o principal destino da semente do linho é como componente secante de tintas, vernizes e corantes [35].

O óleo de linhaça utilizado é da Vitaquell também adquirido numa loja Celeiro.

3.4 Procedimento experimental

Para os ensaios realizados foi utilizado um reator cilíndrico de vidro com uma capacidade de 350 ml, que dispunha de uma camisa de termostatização, na qual circulava óleo de silicone com o objetivo de manter a temperatura interna do reator, aproximadamente a 140 °C, figura 16. Os componentes foram agitados manualmente com o auxílio de uma espátula, durante 10 minutos, de modo a obter-se uma mistura mais homogênea.



Figura 16. Instalação experimental

3.5 Técnicas de caracterização

3.5.1 Caracterização físico-química

A maioria dos polímeros são geralmente sujeitos a alterações das propriedades físico-mecânicas sob o aumento de temperatura. Recorrendo à análise de termogravimetria (TGA) e calorimetria diferencial de varrimento (DSC) é possível obter-se informação importante em relação a transições e estabilidade térmica dos materiais compósitos.

Assim, uma vez que a temperatura do banho do óleo estava a 140 °C, e de forma a comprovar que esta temperatura não provoca a degradação da resina durante o processo de fusão, foi

realizada a técnica de caracterização TGA a uma amostra de goma-laca e DSC para confirmar qual o ponto de fusão da resina.

3.5.1.1 Termogravimetria (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica analítica utilizada para determinar a estabilidade térmica de um material e a sua fração de componentes voláteis, através da monitorização da alteração de peso que ocorre quando uma amostra é aquecida ^[36].

A medição é normalmente levada a cabo em ar ou numa atmosfera inerte, neste caso azoto, e o peso é registado como uma função do aumento da temperatura. A amostra é colocada num cadinho integrado numa balança interna que mede a perda de massa enquanto o sistema vai aquecendo até uma temperatura pré-definida.

Esta análise foi realizada num analisador termogravimétrico (TG 449 F3, NETZSCH STA) para, aproximadamente, 20 mg de uma amostra de goma-laca. A taxa de aquecimento utilizada foi de 30 °C/min até os 800 °C.

3.5.1.2 Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

A calorimetria diferencial de varrimento, DSC, é uma técnica de análise térmica que regista o fluxo de energia calorífica associado a transições dos materiais em função da temperatura que pode ser utilizada para caracterizar polímeros, materiais orgânicos e inorgânicos, entre outros ^[37].

É um método de variação entálpica, que fornece dados quantitativos e qualitativos permitindo obter informações relativas às alterações de propriedades físico e/ou químicas do material, nomeadamente a temperaturas de fusão, cristalização, transição vítrea ou o grau de cristalinidade de um polímero.

Neste processo o cadinho com a amostra e o cadinho de referência são aquecidos por meio de resistências separadas. Quando se desenvolve uma diferença de temperatura entre a amostra de referência devido a reações exotérmicas (libertação de energia calorífica) ou endotérmicas (absorção de energia calorífica) da amostra, a taxa de aquecimento é ajustada para eliminar esta diferença. Assim, a temperatura do suporte da amostra é mantida sempre idêntica à da referência ^[17]. Esta análise foi realizada num equipamento DSC 131 (Setaram) utilizando um cadinho de alumínio (100 µL). Foi analisada uma amostra de goma-laca de 20,4 mg numa atmosfera de azoto.

3.5.2 Caracterização Mecânica

3.5.2.1 Ensaios de tensão-deformação

Posteriormente, para testar a resistência do material, realizaram-se então os testes de tração, usando um dinamómetro digital Mecmesin BSG 1000 N montado numa bancada de ensaios Multitest1-d que permitia a sua deslocação à velocidade de 5mm/min, figura 17.

Depois de feitos todas misturas com cargas e plastificantes, foram realizados testes de tensão-deformação e, com isso, calculadas as propriedades do material, tais como a tensão de rotura (σ_{max}), o alongamento na rotura (γ_{max}), o módulo de elasticidade (E) e a tenacidade. A forma de preparação dos provetes será discutida na próxima secção.



Figura 17. Dinamómetro montado na bancada de ensaios

3.5.2.2 Ensaios de impacto

Numa fase mais avançada, foram realizados também ensaios de impacto à melhor formulação de carga, com e sem plastificante, de forma a avaliar a fragilidade do material e, assim, comprovar se há ou não influência da adição do plastificante nas propriedades do material.

Os ensaios foram realizados no CINFU (Centro de Formação Profissional da Indústria de Fundição), no impactómetro pendular representado na figura 18.

O sistema de ensaio consiste basicamente num pêndulo que é solto em queda livre de uma altura fixada, um local de apoio do corpo de prova e um sistema de medição que permite determinar a energia absorvida para romper o corpo de prova.

A avaliação do ensaio é feita através do valor de energia absorvida nos corpos de prova ensaiados, que é lida no mostrador da máquina. O ensaio foi executado de acordo com o método de ensaio Charpy. A forma de preparação dos provetes será discutida na próxima secção.



Figura 18. Máquina do ensaio de impacto de Charpy.

4 Discussão de resultados

4.1 Caracterização das propriedades físico-químicas

4.1.1 Termogravimetria (TGA)

Através da técnica de termogravimetria é possível determinar a perda de massa da goma-laca em função da temperatura. Na figura 19 é apresentada a curva de TGA da resina.

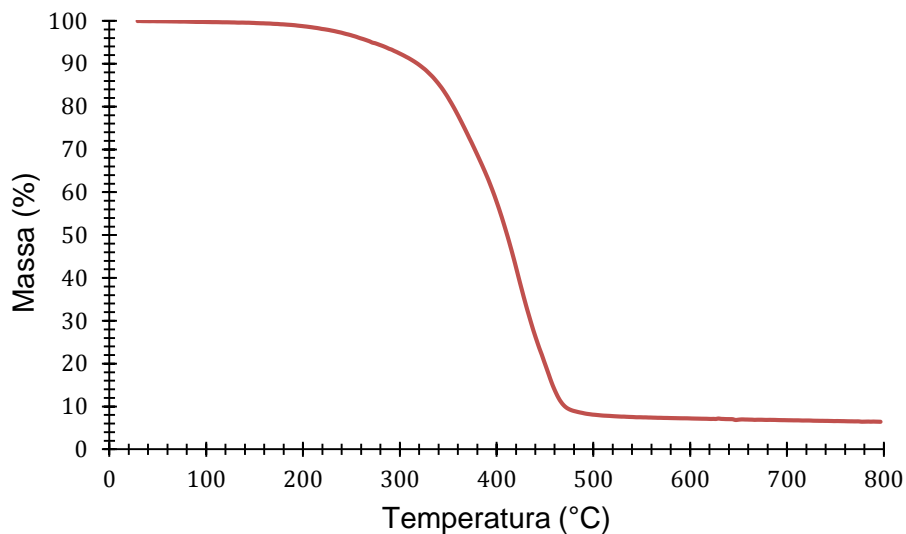


Figura 19. Resultado da análise TGA da goma-laca.

Analisando a figura 19, é possível concluir que a temperatura de início de degradação (para uma perda de massa de 10 % relativamente à inicial) é de 315 °C. A massa final de 10 % será de resíduos inorgânicos ou orgânicos termicamente estáveis. As temperaturas usadas para processar a goma-laca neste trabalho foram sempre inferiores a 200 °C, não existindo perda de massa apreciável nessas condições.

4.1.2 Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

Através desta técnica foi possível verificar qual o ponto de fusão exato da goma-laca.

Assim, da figura 20 pode observar-se que a fusão da resina ocorre por volta dos 61°C, devido ao pico abrupto negativo da curva.

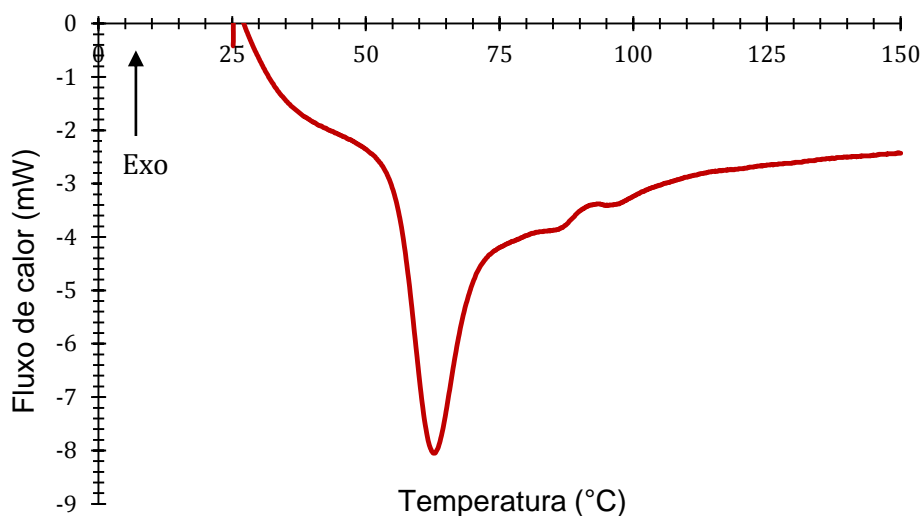


Figura 20. Resultado obtido da análise de DSC para a goma-laca.

4.2 Incorporação das cargas

Para o estudo da influência da adição de cargas à goma-laca, foram produzidas 10 amostras: uma só com a goma-laca e as restantes diferiam no tipo e percentagem de carga incorporada. A composição das várias misturas foi feita de acordo com a tabela 2.

Tabela 2. Composição de cada mistura.

Tipo de carga	Teor de carga (%)	$m_{\text{goma-laca}}$ (g)	m_{carga} (g)
Goma-laca	-	36.1	-
	5		1.9
Serrim	10	36.1	4.0
	15		6.4
	5		1.9
Lenhina	10	36.9	4.1
	15		6.5
	5		1.9
Fibra	10	35.6	4.0
	15		5.7
Cortiça	5		1.4
	10	26.3	2.9

Tipo de carga	Teor de carga (%)	$m_{\text{goma-laca}}$ (g)	m_{carga} (g)
Borracha Natural	15	26.3	4.6
Caulino	5	29.2	1.5
	10		3.2
	15		5.2
N660	15	29.2	5.2
N550			
N326			

Após os ensaios realizados no reator, com a ajuda de uma espátula, retirou-se o produto obtido do reator, colocou-se nos moldes e deixou-se arrefecer.

O produto obtido é um material bastante duro que apresenta um comportamento termoplástico, uma vez que se for colocado novamente a altas temperaturas, torna-se bastante viscoso, podendo voltar a ser transformado por moldação, qualquer que seja a carga, exceto a mistura de goma-laca com borracha natural. Esta, por sua vez, ultrapassando um certo limite de temperatura, que é difícil de quantificar, desagrega-se por completo e, mesmo voltando a aquecer, a resina com a borracha não voltam a unir-se numa mistura homogênea, tal como se pode comprovar pela figura 21.



Figura 21. Mistura de borracha natural com goma-laca após ultrapassado limite de temperatura.

Não foram realizados ensaios para a percentagem de 15% de fibra de madeira, uma vez que para os 10% já era quase impossível trabalhar a mistura, uma vez que a goma-laca ficou totalmente impregnada na fibra.

Para a percentagem de 5 e 10% de cortiça também não foi feito qualquer ensaio, dado que o produto final para os 15% era bastante quebradiço, embora mais leve.

Na figura 22, é possível comparar as várias amostras obtidas com uma amostra sem adição de carga.

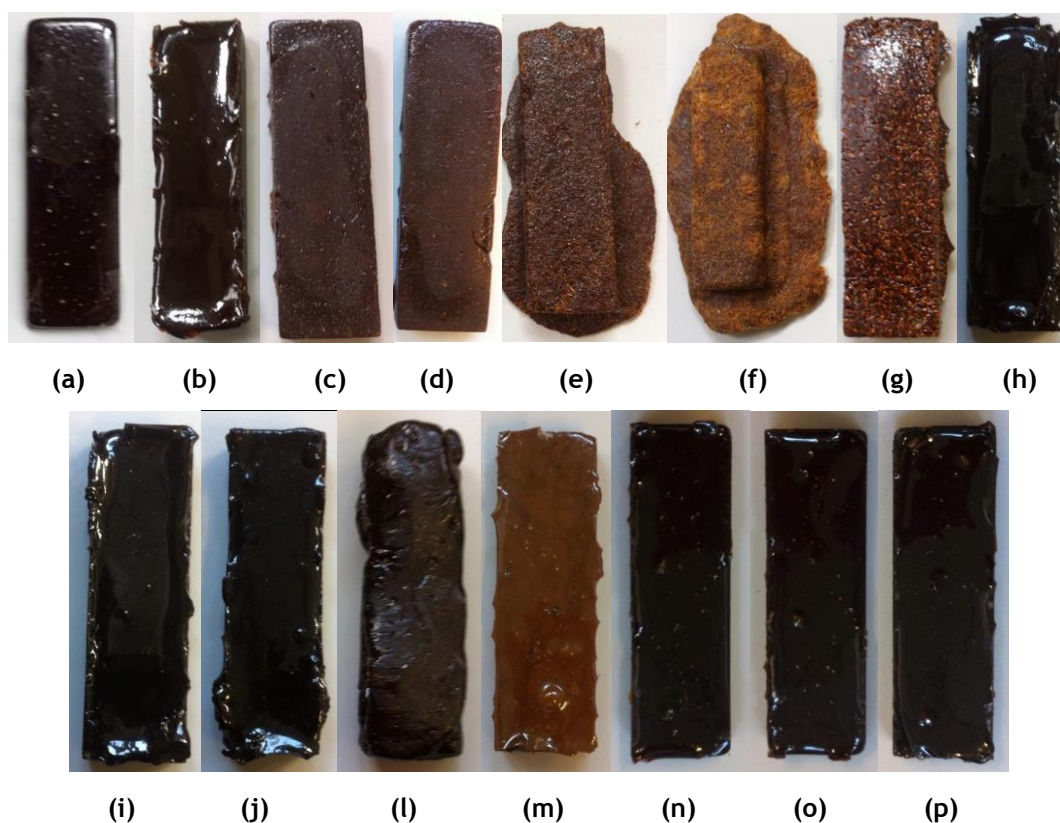


Figura 22. Amostras obtidas. (a) Sem adição de carga (b) 5% Serrim (c) 10% Serrim (d) 15% Serrim (e) 5% Fibra (f) 10% Fibra (g) 15% Cortiça (h) 5% Lenhina (i) 10% Lenhina (j) 15% Lenhina (l) 15% Borracha Natural (m) 20% Caulino (n) 15% N660 (o) 15% N550 (p) 15% N326

Foram produzidos inicialmente provetes de $80 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$ para uso nos testes de tração. Para isso, as amostras obtidas foram prensadas (figura 23) até uma espessura de 2 mm e posteriormente cortadas (figura 24) tendo-se aquecido brevemente as amostras de maneira a facilitar o corte. Desta forma, na prensa, as amostras foram colocadas na parte central da moldura e, posteriormente, aplicou-se uma folha de teflon na frente e no verso do molde de modo a amostra não aderir nem ao molde e nem à prensa. De seguida, este conjunto foi colocado na prensa, a $115 \text{ }^\circ\text{C}$ e, primeiramente baixou-se o prato superior durante 5 minutos, de maneira a ficar um espaçamento entre o prato inferior e superior de 4 a 5 cm, com o objetivo de amolecer a amostra para não a quebrar. Após os 5 minutos a prensa fechou totalmente, durante mais 5 minutos, criando o filme pretendido. No final do ensaio retirou-se o conjunto da prensa, deixou-se arrefecer durante uns segundos e de seguida retiraram-se os filmes de cada amostra.

No entanto, as amostras revelaram ser bastante frágeis e, por isso, difíceis de cortar, uma vez que se partiam facilmente quando aplicada uma pequena força, figura 23b.



(a)

(b)

Figura 23. Amostras com 2 mm de espessura. (a) Placa prensada de goma-laca com 15% de lenhina (b) Provete de goma-laca com 15% de serrim.

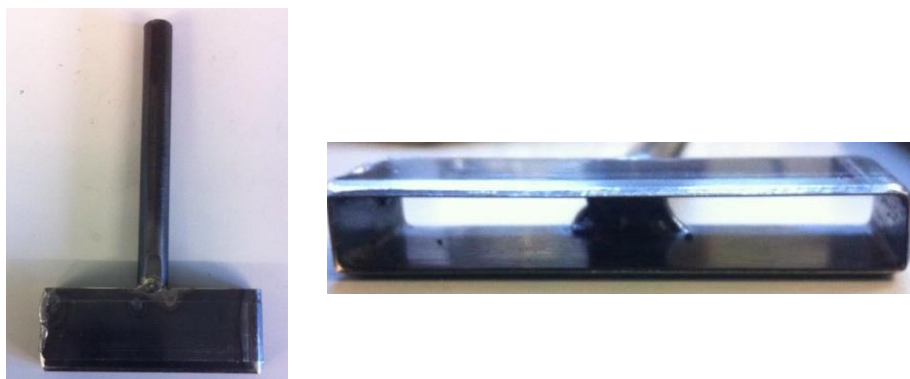


Figura 24. Cortante dos provetes.

Desta forma, optou-se por aumentar a espessura dos provetes para 5mm $80 \times 10 \times 5 \text{ mm}^3$, figura 25, e excluir todas as misturas com apenas 5% de carga, assim como todas as de lenhina, dado que estas se revelaram demasiado frágeis.

Na figura 26, pode observar-se os provetes, de 5mm de espessura, obtidos após corte.

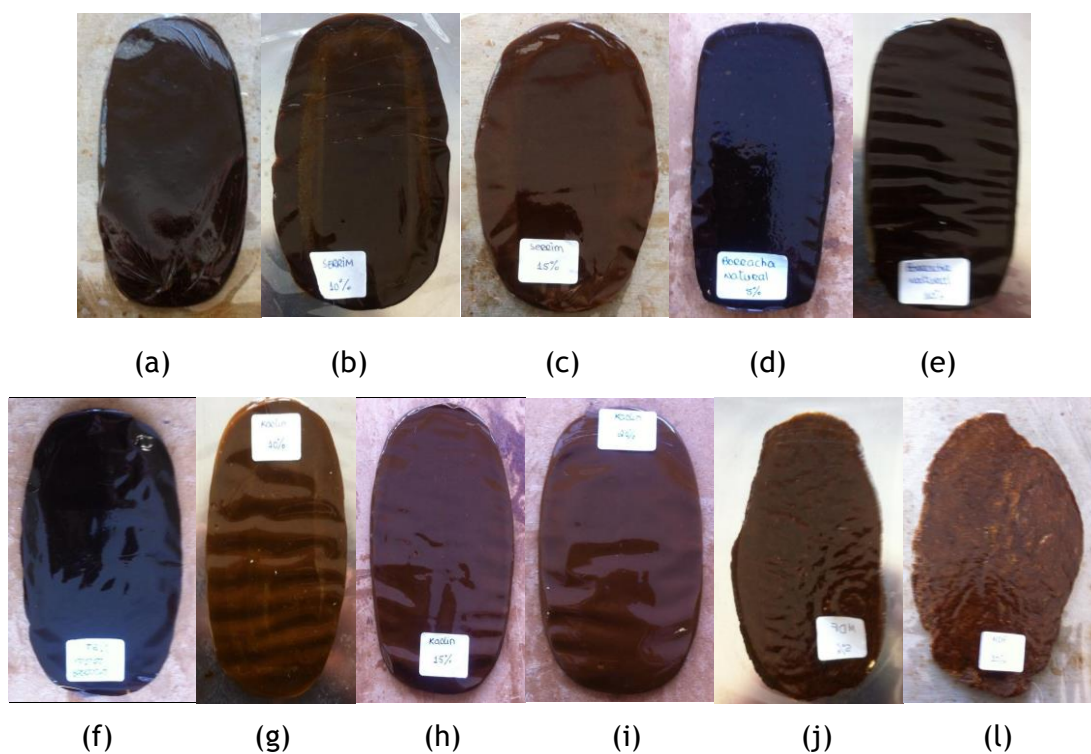


Figura 25. Amostras das diferentes misturas após prensagem. (a) Goma-Laca sem cargas e goma-laca com: (b) 10% Serrim (c) 15% Serrim (d) 5% Borracha Natural (e) 10% Borracha Natural (f) 15% Borracha Natural (g) 10% Caulino (h) 15% Caulino (i) 20% Caulino (j) 5% Fibra (l) 10% Fibra.

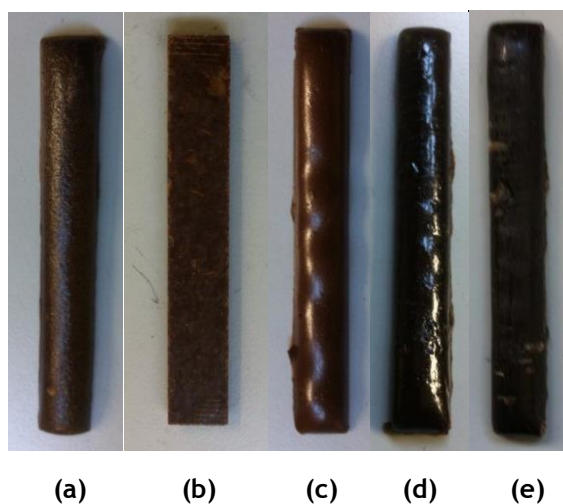


Figura 26. Provetes obtidos após corte. (a) 15% Serrim (b) 10% Fibra (c) 20% Caulino (d) 15% Borracha Natural (e) 15% Negro de fumo N660

4.3 Caracterização das propriedades mecânicas

4.3.1 Ensaio de tensão-deformação

Devido à natureza demasiado frágil do material, e para que não partisse nas garras do aparelho, foi colocado na extremidade de cada provete fita adesiva, de acordo com a figura 27.

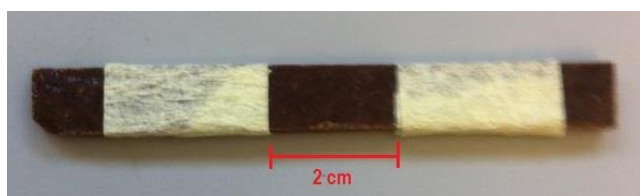


Figura 27. Provete com fita adesiva.

De seguida foram então realizados os ensaios de tração às amostras, na qual os provetes foram posicionados no dinamómetro, tal como ilustra a figura 28a. Para cada amostra foram feitas três medições, para posteriormente ser calculada uma média e o respetivo desvio padrão, todavia, os testes não foram bem-sucedidos, visto que os provetes se partiam nas zonas de amarração do equipamento ou então escorregavam, dando origem a resultados inconclusivos. Apesar disso, de todas as cargas, a fibra pareceu ser uma boa opção, visto ser a única a não partir quando sujeita à força das garras do dinamómetro. Na figura 28b está representado o provete de fibra após o ensaio, na qual é possível visualizar a zona de rotura.



(a)



(b)

Figura 28. (a) Provete de fibra no dinamómetro (b) Provete de fibra após o ensaio.

É de salientar que as outras cargas foram excluídas, uma vez que o seu comportamento não era interessante, para o âmbito da tese, pois as misturas quebravam facilmente ao tracionar

manualmente ou ao deixar cair ao chão, o que não aconteceu com a fibra. A mistura com borracha natural foi também posta de lado devido ao aspeto final do provete, que levou a crer que a mistura não era homogénea. Após impacto (cair ao chão, por exemplo), apesar de estes provetes não partirem imediatamente, mostravam estar fissurados e, após tração, notava-se o alongamento extenso das regiões de borracha natural.

Assim, optou-se por misturar apenas a fibra com os diferentes negros de fumo, material muito usado como reforço, e com o caulino, de acordo com a tabela 3.

Tabela 3. Percentagens das misturas de negro de fumo e caulino com fibra.

Mistura		$m_{\text{goma-laca}}$ (g)	Carga (%)		m_{carga} (g)		
Fibra			10		3.2		
Fibra	N660	29.2	8	2	2.6	0.65	
	N550						
	N326						
	Caulino						
	N660			6	4	1.95	1.3
	Caulino			6	4	1.95	1.3
	N660			2.5	2.5	0.8	0.8

Para isso, no reator a 140 °C, colocou-se a goma-laca e quando esta fundiu completamente, adicionou-se primeiro o negro de fumo e, após homogeneização completa da mistura, a fibra de madeira. Isto porque, como a fibra absorve completamente a goma-laca, ao adicionar primeiro a fibra e só depois o negro de fumo, não se consegue obter uma mistura homogénea, devido à dificuldade de se misturar o negro na fibra impregnada de goma-laca.

Como estes provetes são muitos mais duros em relação aos anteriores, o corte com o cortante anterior era bastante difícil e demorado, por isso foi usado um cortante com lâmina rotativa, como se mostra na figura 30. Este processo demonstrou ser o mais adequado, sendo possível obter provetes de dimensões homogéneas e faces planas. Na figura 29, pode observar-se os provetes obtidos após mistura, prensagem e corte com várias composições de carga.

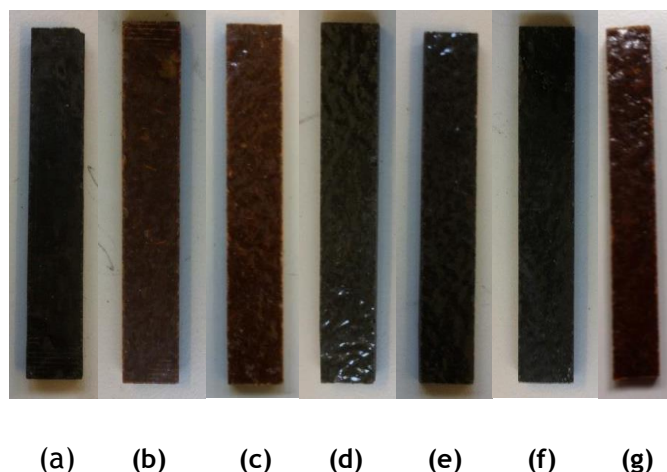


Figura 29. Provetes de fibra com: (a) 2.5% fibra e 2.5% caulino (b) 6% fibra e 4% caulino (c) 8% fibra e 2% caulino (d) 8% fibra e 2% N326 (e) 8% fibra e 2% N550 (f) 8% fibra e 2% N660 (G) 10% de fibra.



Figura 30. Cortante dos provetes de lâmina rotativa.

Na tabela 4 podem observar-se os valores de tensão e deformação máximas, módulo de elasticidade e tenacidade para as diferentes percentagens de negro de fumo e caulino.

Tabela 4. Propriedades do negro de fumo e do caulino com fibras *.

Mistura	σ_{\max} (MPa)		γ_{\max} (%)		E (MPa)		Tenacidade (MPa)		
	Média (MPa)	Desvio padrão (MPa)	Média (%)	Desvio padrão (%)	Média (MPa)	Desvio padrão (MPa)	Média (MPa)	Desvio padrão (MPa)	
10 % Fibra	6.00	0.169	2.30	0.0651	2.78	0.0872	0.0671	0.000552	
8% Fibra	2% N660	5.31	0.616	1.84	0.433	2.77	0.323	0.0451	0.0135
	2% N550	3.75	0.241	1.31	0.424	2.83	0.762	0.0304	0.0132
	2% N326	2.65	0.590	0.737	0.0830	3.27	0.00480	0.0108	0.0137

Mistura	σ_{\max} (MPa)		γ_{\max} (%)		E (MPa)		Tenacidade (MPa)	
	Média (MPa)	Desvio padrão (MPa)	Média (%)	Desvio padrão (%)	Média (MPa)	Desvio padrão (MPa)	Média (MPa)	Desvio padrão (MPa)
2% Caulino	5.85	0.894	1.81	0.0492	3.29	0.116	0.056	0.0159
4% N660	5.26	0.813	2.07	0.425	2.88	0.127	0.0547	0.0194
6% Fibra 4% Caulino	3.59	1.17	1.02	0.259	3.43	0.00883	0.0218	0.0131
2.5% Fibra 2.5% N660	2.33	0.0224	0.72	0.214	2.90	0.191	0.00906	0.000215

*Referentes a valores médios de três medições.

Desta forma, pode concluir-se que apesar do negro de fumo e do caulino terem boas propriedades como reforço, a fibra sozinha apresenta o melhor desempenho, nomeadamente em termos de tenacidade e tensão à rotura, comparativamente às misturas de caulino e de negro de fumo, figura 31. Assim, optou-se por excluir todas as outras misturas, fazendo do 10% de fibra a melhor opção.

É possível comparar o compósito de goma com fibra com o poliestireno (PS), um polímero sintético, rígido e quebradiço, de uso corrente. O PS apresenta uma resistência à tração entre 46-60 MPa ^[38], o que significa que o compósito de fibra com goma tem uma resistência à rotura de cerca de dez vezes inferior à do PS.

O passo seguinte foi a adição de um plastificante.

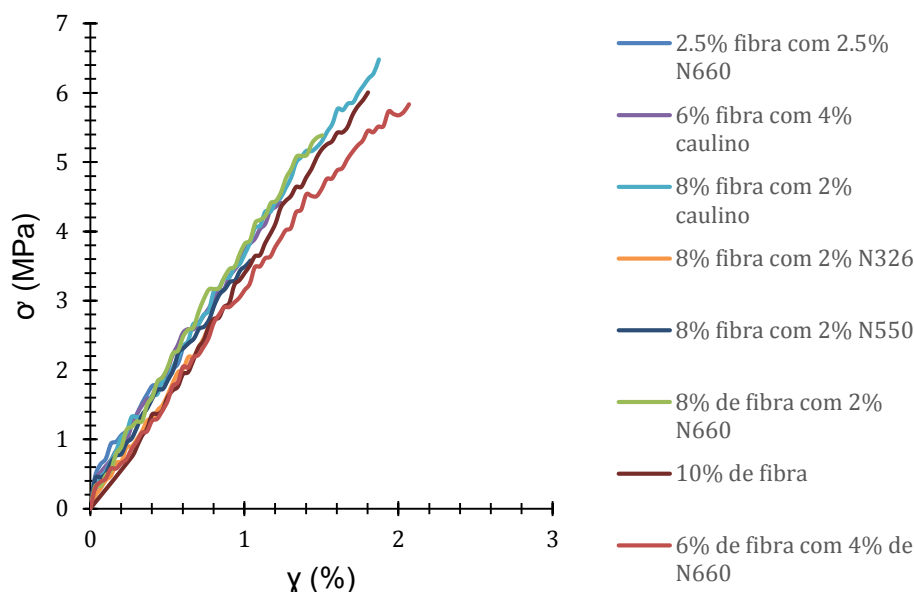


Figura 31. Gráfico tensão vs deformação das diferentes misturas.

4.3.2 Adição de um plastificante

Nesta fase foram produzidas três amostras que diferiam no tipo e percentagem de plastificantes a usar, de acordo com a tabela 5. As percentagens de plastificante utilizado (1 e 2 %) foram baseadas em relação à massa da mistura, ou seja, goma-laca com fibra.

Tabela 5. Percentagens dos plastificantes.

Plastificante	$m_{\text{mistura}}(\text{g})$	Plastificante (%)	$m_{\text{plastificante}}(\text{g})$
PEG		1	0.35
		2	0.71
Óleo de Soja	34.9	1	0.35
		2	0.71
Óleo de Linhaça		1	0.35
		2	0.71

O procedimento usado foi semelhante ao realizado para a adição das cargas: cada mistura foi colocada no reator a 140 °C e agitada manualmente de modo a se obter uma mistura homogênea. Aqui, após fusão completa da goma-laca adicionou-se primeiro o plastificante e, por fim, as fibras de madeira.

Após a mistura de todos os componentes, com a ajuda de uma espátula, retirou-se o produto obtido do reator, colocou-se nos moldes e deixou-se arrefecer.

Na figura 32 é possível comparar as várias amostras obtidas.

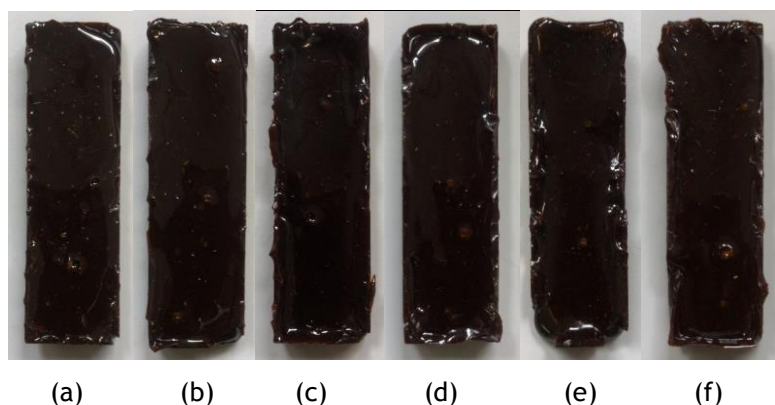


Figura 32. Amostras de plastificantes obtidos. (a) 1% PEG (b) 2% PEG (c) 1% Óleo de Soja (d) 2% Óleo de Soja (e) 1% Óleo de Linhaça (f) 2% Óleo de Linhaça

O óleo de linhaça, contrariamente ao PEG e óleo de soja, não pareceu dissolver-se bem na goma-laca, uma vez que estando a resina fundida, ao adicionar o plastificante, a mistura ficava com ligeiros grumos. Este facto levou à exclusão do óleo de linhaça como plastificante a usar neste trabalho.

Posteriormente, cada mistura foi prensada e cortada, usando o mesmo procedimento das cargas, obtendo para cada amostra três provetes. Na figura 33a e 33b estão representadas as amostras após prensagem e corte, respetivamente, de uma amostra de fibra com 1% de plastificante.

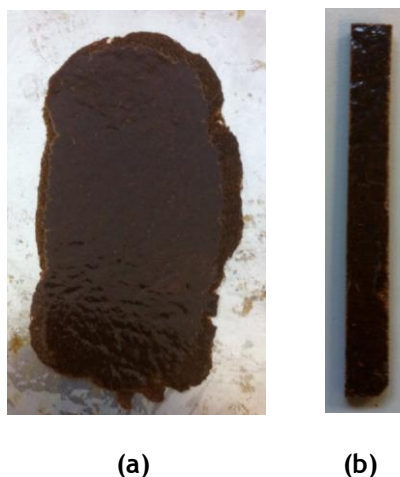


Figura 33. Amostra da mistura de fibra com 1% de PEG: (a) Após prensagem (b) Após corte.

De seguida, realizaram-se os testes de tração aos novos provetes, cujos resultados estão na tabela 6.

Tabela 6. Propriedades da amostra de fibra com os diferentes plastificantes.**

Plastificante	$\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)		$\gamma_{\text{máx}}$ (%)		E (MPa)		Tenacidade (MPa)	
	Média (MPa)	Desvio padrão (MPa)	Média (%)	Desvio padrão (MPa)	Média (MPa)	Desvio padrão (MPa)	Média (MPa)	Desvio padrão (MPa)
PEG 1%	5.20	0.710	2.26	0.234	2.35	0.0976	0.0679	0.0123
PEG 2%	3.95	0.739	3.64	0.736	1.17	0.102	0.0588	0.0133
Óleo de Soja 1%	4.95	0.456	2.01	0.293	2.62	0.00141	0.0441	0.00859
Óleo de Soja 2%	6.90	1.09	4.34	0.378	2.90	0.842	0.0926	0.0136
Óleo de Linhaça 1%	5.58	0.813	3.79	0.0238	2.29	0.421	0.0785	0.00315
Óleo de Linhaça 2%	6.23	2.60	3.51	0.681	2.73	1.09	0.0769	0.0398

**Valores referentes a três medições.

Comparando os resultados obtidos é possível concluir que a melhor formulação é o uso de fibras com 1% de polietileno glicol. Na figura 34 através da curva de tensão versus deformação é possível comparar a mistura de fibra, com e sem plastificante.

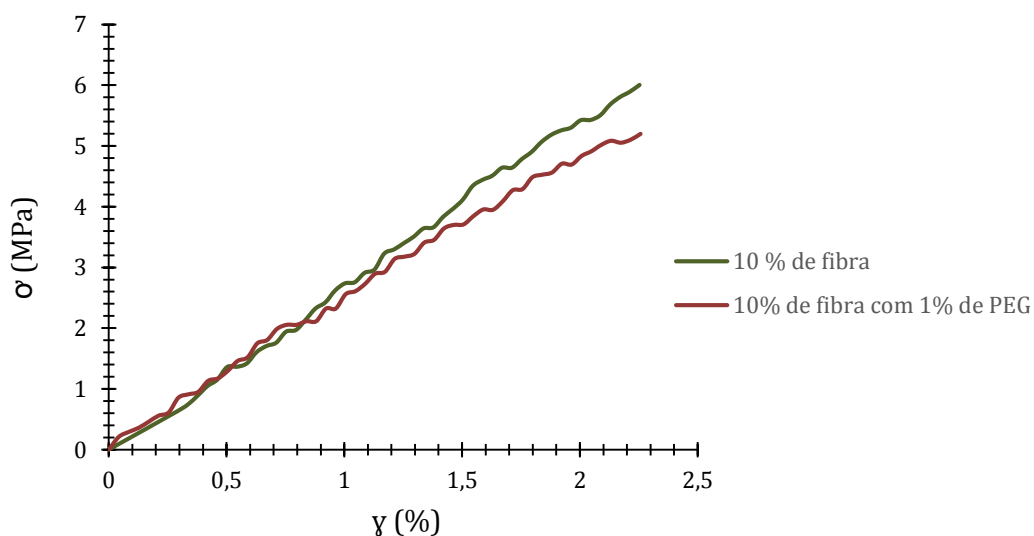


Figura 34. Gráfico da tensão de rotura vs. deformação de rotura de uma amostra de fibra com e sem plastificante.

Na tabela 7 estão resumidas as propriedades obtidas para ambas as amostras, assim como o respectivo desvio padrão. Desta forma, é possível concluir que a tenacidade aumentou ligeiramente e o módulo baixou, o que está de acordo com o esperado para um plastificante. No entanto, neste caso, o plastificante pouco ou nada influencia na mistura de goma-laca com as fibras, uma vez que a diferença de valores entre tenacidades é pouco significativa.

Tabela 7. Quadro resumo das propriedades de uma amostra de compósito com fibra com e sem plastificante***.

Mistura	σ_{max} (MPa)		γ_{max} (%)		E (MPa)		Tenacidade (MPa)	
	Média (MPa)	Desvio padrão (MPa)	Média (%)	Desvio padrão (%)	Média (MPa)	Desvio padrão (MPa)	Média (MPa)	Desvio padrão (MPa)
10 % de fibras	6.00	0.169	2.30	0.0651	2.78	0.0872	0.0671	0.000552
10% de fibra com 1% de PEG	5.2	0.710	2.26	0.234	2.35	0.0976	0.0679	0.0123

***Referente a valores médios de três medições.

4.3.3 Ensaios de Impacto

Para a realização dos ensaios de impacto, foi necessário alterar as dimensões das placas de fibra que saem do molde de silicone, dado que o corpo de prova utilizado para a realização do ensaio de impacto foi o corpo de prova Charpy, especificado pela norma ASTM E23.

Para isso, cada placa foi cortada de forma a ter como dimensões $10 \times 10 \times 55 \text{ mm}^3$, figura 35b, com o cortante de lâmina rotativa, uma vez que os corpos de prova Charpy têm secção quadrada de 10 mm, comprimento de 55 mm e entalhes no centro do corpo de prova.

No entanto, neste caso não foram feitos entalhes nos provetes.



(a)

(b)

Figura 35. Corte da placa para o ensaio de impacto. (a) Placa durante o corte (b) Provette após o corte.

É importante referir que os ensaios não foram realizados de acordo com as normas e sim, adaptados para este tipo de material, uma vez que o CINFU apenas trabalha com metais.

Apesar disso, foi feito o ensaio de Charpy, visto que mesmo não estando de acordo com as normas, sempre fornece uma noção da resistência ao impacto do material.

Os corpos de prova Charpy são simplesmente apoiados, de maneira centralizada, figura 36a, com uma distância entre apoios de 40 mm, na qual para cada amostra foram realizados 2 ensaios.



Figura 36. Provetes na máquina de impacto. (a) Amostra de 10 % fibra (b) Amostra padrão de acrílico.

Apesar de o ensaio de impacto ser largamente utilizado na avaliação do comportamento dos materiais, a sua interpretação por vezes é limitada e, por essa razão, o ensaio deve-se restringir à comparação de materiais ensaiados nas mesmas condições.

Assim, foi usada como amostra padrão para comparação, um provete de acrílico, figura 35b, uma vez que, tal como a goma-laca, é um material termoplástico, podendo ser considerado um dos polímeros plásticos mais modernos e com maior qualidade do mercado, pela sua facilidade de adquirir formas, leveza e alta resistência, sendo por isso de uso recorrente.

Na figura 37 é possível observar os provetes de acrílico, de 10% de fibra e de 10% de fibra com PEG após o ensaio de impacto, respetivamente.

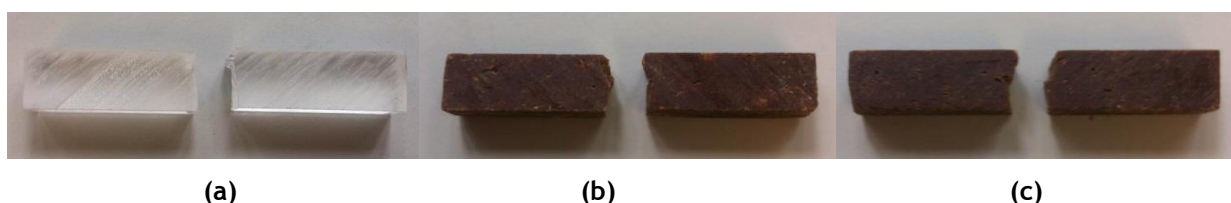


Figura 37. Provetes após o ensaio de impacto. (a) Acrílico (b) 10% de fibra (c) 10% de fibra com PEG.

Do ensaio é possível constatar que a resistência ao impacto de uma amostra de fibra ou de uma amostra de fibra com plastificante é exatamente a mesma, o que corrobora as conclusões tiradas dos ensaios de tração, ou seja, que o plastificante pouco ou nada influencia as propriedades deste material.

Quando comparado o valor obtido para o acrílico ($2.4 \times 10^4 \text{ J/m}^2$) com o valor da resistência ao impacto tabelado na literatura, para ensaio de Charpy sem entalhe, (cerca de $20\,000 \text{ J/m}^2$ - Ficha Técnica - Anexo 3) pode dizer-se que o obtido está dentro da gama de valores aceitáveis.

Assim, o valor para a amostra de fibra com e sem plastificante é bastante satisfatório, visto o acrílico ser mais resistente que o produto de fibra.

Na tabela 8 são apresentados os valores da resistência ao impacto para uma amostra de 10% de fibra, com e sem plastificante, e de uma amostra de acrílico.

Tabela 8. Valores da resistência ao impacto, para os dois provetes testados de cada material.

Amostra	Energia (J/m²)	
Fibra	1.1x10 ⁴	1.1x10 ⁴
Fibra com PEG	1.1x10 ⁴	1.1x10 ⁴
Acrílico	2.4x10 ⁴	2.3x10 ⁴

5 Conclusão

A matéria-prima selecionada pela empresa como base de investigação neste trabalho foi a goma-laca, um material facilmente moldável por aquecimento, mas bastante frágil. Neste projeto foram estudadas diferentes cargas reforçantes e efetuaram-se diferentes testes para caracterizar e conhecer o produto resultante. Ao produto resultante adicionou-se um plastificante cujo objetivo era o de melhorar as propriedades do produto final, nomeadamente em termos de resistência ao impacto.

Das cargas utilizadas, nomeadamente as fibras de madeira, o serrim, a lenhina, a cortiça, o caulino e a borracha natural, as fibras revelaram ser promissoras para o âmbito da tese, o que não aconteceu com as restantes, uma vez que as amostras ao serem tracionadas manualmente, quebravam, dificultando a realização dos testes de tensão-deformação e com isso a avaliação das propriedades do material.

Assim, às fibras de madeira adicionou-se um plastificante cujo melhor resultado, ainda que pouco significativo, foi o polietileno glicol. Obteve-se então, como produto final um provete com 89% de goma-laca, 10% de fibras de madeira e 1% de PEG.

Além disso, como curiosidade, a goma-laca compartilhando algumas propriedades com os polímeros sintéticos, pode ser comparada ao poliestireno (PS) e tal como foi possível verificar, apresenta baixa resistência ao impacto, acontecendo o mesmo com o PS, uma vez que apresenta baixa absorção de energia sob impacto. Todavia, quando reforçada com fibras de madeira, esse valor tornou-se bastante satisfatório para o tipo de material que é. Com isto, foi possível concluir que a goma-laca só tem algum interesse comercial no fabrico de materiais termomoldáveis quando misturada com diferentes cargas, uma vez que é um material muito quebradiço e que o uso de fibras de madeira em compósitos de goma-laca é algo que poderá ter futuro na indústria, por exemplo, do mobiliário, no fabrico de peças de decoração.

5.1 Limitações e Trabalho Futuro

Ao longo deste trabalho verificaram-se algumas limitações que poderão ter influenciado os resultados obtidos.

É possível apontar a agitação manual como o fator limitante na homogeneização da mistura. Como trabalho futuro, além de ser importante ultrapassar esta limitação, por exemplo usando uma misturadora mecânica, poder-se-ia ainda produzir os provetes por injeção, e não apenas por termoformagem. Seria ainda interessante estudar outros fatores para verificar como é que estes afetam o produto final, nomeadamente o uso de um reticulante que permitisse a formação de ligações covalentes e, com isso, melhorar a resistência ao impacto. O único

inconveniente do uso de um reticulante, é o fato de o material deixar de ser termoplástico, ou seja, deixaria de ser reciclável por aquecimento.

Além disso, o uso de outro tipo de plastificante poderia eventualmente melhorar a flexibilidade do produto final.

Outra coisa a experimentar seria testar como reage o produto obtido à exposição ambiental, nomeadamente a radiação ultra-violeta, chuva e amplitudes térmicas.

Seria igualmente interessante ver como é que o produto reage ao envelhecimento, e assim, realizar testes de envelhecimento acelerado.

Referências


- [1] <http://antiquerestorers.com/Articles/jeff/shellac.htm> acessado em 19.02.2015
- [2] http://sticklac_skn.en.ecplaza.net/1.jpg acessado em 20.03.2015
- [3] <http://www.sitaram.com/images/seedlac.jpg> acessado em 20.03.2015
- [4] Zuheir O., Investigation of Different Shellac Grades and Improvement of Release from Air suspension Coated Pellets, Dissertation, Mainz, 2012
- [5] <http://3.imimg.com/data3/ME/AM/ETO-196508/1-294285-full-images-machine-made-shellac-1071289-500x500.jpg> acessado em 23.02.2015
- [6] Jasti BR., Leopold CS., X Li, Penning M., Shellac: Drugs and nutrition, 2009
http://drugs-nutrition.com/download/Handbook_of_Excipients_6/Shellac.pdf
- [7] Derry J., Investigating Shellac: Documenting the Process, Defining the Product: A study on the processing methods of Shellac, Project-Based Masters Thesis, University of Oslo, 2012
- [8] Farag, Y., Characterization of Different Shellac Types and Development of Shellac-Coated Dosage Forms, Dissertation, Hamburg, 2010
- [9] https://www.medicinescomplete.com/mc/excipients/2012/ExcshellacC001_default.png acessado em 05.03.2015
- [10] Conservation Journal, The ageing and stabilisation of shellac varnish resin - An undergraduate research project at Imperial College, Issue 11, April
- [11] http://www.shellac.in/shellac_uses.html acessado a 05.03.2015
- [12] Burwell A. W., Artificial shellac and process of making the same, July 15, 1930, Patent 1 770 876
- [13] Townend R.V., Arlington, N.J., Weaver R. C., Thermoplastic molding composition and process of making the same, New York, Oct. 10, 1939, Patent 2 175 232
- [14] Bell J.M, Meadow L., Shellac substitute, Oct. 10, 1944, Patent 2 359 972
- [15] Squelcer
G.B.E, Moldable composition formed of waste wood or the, Original Filed, May 31, 1963, Feb. 3, 1970, Patent 3 493 527
- [16] Elsevier Ltd., Journal of Food Engineering, Stability Enhancement of Shellac by formation of composite film: Effect of gelatin and plasticizers, 2013
- [17] Rowell, R.M. Handbook of wood chemistry and wood composites. 2ª Edição. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2005. ISBN 9780849315886
- [18] Silva M. E. C., Apontamentos de tecnologia dos produtos florestais - Composição química da madeira, UTAD 2010
- [19] <http://homepage.ufp.pt/pedros/bq/bq59.gif> acessado em 07.03.2015
- [20] <http://www.scielo.br/img/revistas/qn/v32n3/a07esq04.gif> acessado em 07.03.2015

- [21] Fengel D., Wegener G., Wood Chemistry Ultrastructure Reactions. Berlin: Walter de Gruyter (1984), ISBN 3-11-012059-3.
http://books.google.pt/books?id=x1B4uITKnt0C&printsec=frontcover&hl=pt-PT&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false
- [22] <http://www.scielo.br/img/revistas/qn/v31n8/23f1.gif> acessado em 10.04.2015
- [23] Klock U., Bolzon G.I., Hernandez J.A., Andrade A.S., Química da Madeira, 3º edição, Curitiba 2005
- [24] Prof. Shakhashir, General Chemistry, Ethanol, revised 5, Feb 2009
<http://www.scifun.org/chemweek/pdf/ethanol.pdf>
- [25] <http://kaolin.basf.com/kaolin> acessado em 19.05.2015
- [26] Murray H.H., Industrial Applications of Kaolin, Georgia Kaolin Company, New Jersey
- [27] <http://tipografos.net/design/borracha.html> acessado em 19.05.2015
- [28] http://cdn.fagron.com.br/doc_prod/docs_6/doc_573.pdf
- [29] <http://www.thechemicalblog.co.uk/polyethylene-glycol/> acessado em 12.04.2015
- [30] http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/4/42/Polyethylene_glycol.png acessado em 12.04.2015
- [31] Fonseca H., Gutierrez L.E., Composição em Ácidos Graxos de Óleos Vegetais e Gorduras Animais, Volume XXXI
<http://www.scielo.br/pdf/aesalq/v31/38.pdf>
- [32] Silva R. C., Gioielli L. A., Propriedades físicas de lipídios estruturados obtidos a partir de banha e óleo de soja, Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences vol. 42, n. 2, abr. /jun., 2006
- [33] Buda-Ortins K., B.S. Student ENFP 429, Auto-Ignition of Cooking Oils, University of Maryland, Department of Fire Protection Engineering, 2010
http://drum.lib.umd.edu/bitstream/1903/11333/2/Buda_Ortins_ResearchPaper.pdf
- [34] Cupersmid L., Fraga A. P. R., Abreu E.S., Pereira I. R.O., Linhaça: Composição química e efeitos biológicos, Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, SP, Brasil. ISSN: 1984-7688
<http://revistas.unibh.br/index.php/dcbas/article/viewFile/825/540>
- [35] Macedo A. L., Fazani Â. L., Visconde R., Gonçalves M.Á.B., Caracterização física e química do óleo de linhaça exposto a diferentes condições de armazenamento, Brasil, 2010/2011
http://www.sbpcnet.org.br/livro/63ra/conpeex/pivic/trabalhos/ANA_LUIZ.PDF
- [36] http://www.uzaktanegitimplatformu.com/UEP/uep_ylisans/ey2/ey2_download/Practice%20Guide_Section%202_TGA.pdf acessado em 20.05.2015
- [37] Faculdade de Ciências e tecnologia. Calorimetria Diferencial de Varrimento. Lisboa: departamento de Química

<http://www.dq.fct.unl.pt/servicos-externos/calorimetria-diferencial-de-varrimento>

[38] Oliveira P. X. V., Propriedades do poliestireno modificado por nanomateriais, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente na Especialidade de Tecnologia e Gestão do Ambiente, Universidade de Coimbra, Agosto de 2011

Anexo 1 Ficha técnica: HB FLEX CR 971 + CL 971 15H RED

 H.B. QUÍMICA - REPRESENTAÇÕES COMERCIAIS E SERVIÇOS, LDA.		FICHA TÉCNICA				
Endereço / Escritório: Trav. De Gatões, Armazém A 4460-888 CUSTÓIAS MTS Email: hb@hbcq.com.pt Capital Social: 6.000,00 € N.º. CRC: 503104666 N.º. 127942 DE: 93.9697781 / 22.9533344 Fax: 22.9531156						
N.C. 505 435 730		HB FLEX CR 971 + CL 971 15H RED				
GENERALIDADES: <p>O HB FLEX CR 971 é uma Borracha de Silicone de Reticulação, à temperatura ambiente, após a adição do CATALISADOR CL 971 15H RED (2% em peso).</p> <p>O Elastómero assim obtido, permite obter moldes para vazamento de resinas poliéster, poliuretano, gesso, ceras fundidas, cimento e outros materiais, proporcionando elevada fidelidade na reprodução de pormenores, grande facilidade e segurança na utilização.</p> <p>A fluidez da mistura do HB FLEX CR 971 com o CATALISADOR CL 971 15H RED permite obter, por vazamento, moldes elásticos perfeitos, com elevada resistência mecânica e química.</p> <p>A não necessidade de desmoldantes, quer no fabrico dos moldes quer na produção das peças moldadas, permite, para além de uma maior rapidez de produção, uma maior fidelidade nas reproduções.</p>						
CARACTERÍSTICAS DA MISTURA HB FLEX CR 971+CAT CL 971 15H RED		Proporção da mistura	Viscosidade em (cP)a	Tempo de vida útil da mistura, a 25°C	Tempo em contacto com o original	Cor
HB FLEX CR 971 + CATALISADOR CL 971 15H RED		100 gr 5 gr	14.000-14000	120 MINUTOS	15 HORAS	BRANCA TRANSLÚCIDA TRANSLÚCIDA
CARACTERÍSTICAS DO ELASTOMERO HB FLEX CR 971+CAT CL 971 15H RED APÓS UMA SEMANA A 25° C			UNIDADES		VALOR	
DUREZA			Shore A		17	
PESO ESPECÍFICO			gr / cc		1,1	
CONTRACÇÃO LINEAR			%		0,2 a 0,3	
ALONGAMENTO À RUPTURA			%		400%	
RESISTENCIA À RASGAGEM			kN /m		23 +/- 1	

Anexo 2 Ficha Técnica: Negros de fumo

Negro de fumo N326

Primary Analytical Test Properties:	Target Value	Recommended Specification	ASTM STM*
Iodine Absorption Number, g/kg	82	76/88	D1510
Oil Absorption No. [OAN] cm ³ /100g	72	66/78	D2414
Tint Strength, %	111	105/117	D3265

Secondary Physical Test Properties:	Typical Value		
Pour Density, lb/ft ³	29.0	27.0/30.0	D1513
Fines Content, %			
Bulk shipments	4.0	/7.0	D1508
Bag shipments	6.0	/10.0	
Sieve Residue, ppm			
No. 325 mesh	300	/200	D1514
No. 35 mesh	0	/5	
Heating Loss, %			
Bulk shipments	1.0	/1.5	D1509
Bag shipments	1.0	/2.0	

*Annual Book of ASTM Standards, Vol. 09.01

Negro de fumo N550

Primary Analytical Test Properties:	Target Value	Recommended Specification	ASTM STM*
Iodine Absorption Number, g/kg	43	37/49	D1510
Oil Absorption No. [OAN] cm ³ / 100g	121	115/127	D2414
Tint Strength, %	59	52/66	D3265

Secondary Physical Test Properties:	Typical Value		
Pour Density, lb/ft ³	22.0	20.0/24.0	D1513
Fines Content, % Bulk shipments	3.0	/6.0	D1508
Bag shipments	5.0	/9.0	
Sieve Residue, ppm No. 325 mesh	300	/200	D1514
No. 35 mesh	0	/5	
Heating Loss, % Bulk shipments	1.0	/1.5	D1509
Bag shipments	1.0	/2.0	

*Annual Book of ASTM Standards, Vol. 09.01

Negro de fumo N660

Primary Analytical Test Properties:	Target Value	Recommended Specification	ASTM STM*
Iodine Absorption Number, g/kg	36	30/42	D1510
Oil Absorption No. [OAN] cm ³ /100g	90	84/96	D2414
Tint Strength, %	59	52/66	D3265

Secondary Physical Test Properties:	Typical Value		
Pour Density, lb/ft ³	26.5	24.5/28.5	D1513
Fines Content, %			
Bulk shipments	3.0	/6.0	D1508
Bag shipments	5.0	/9.0	
Sieve Residue, ppm			
No. 325 mesh	300	/200	D1514
No. 35 mesh	0	/5	
Heating Loss, %			
Bulk shipments	1.0	/1.5	D1509
Bag shipments	1.0	/2.0	

*Annual Book of ASTM Standards, Vol. 09.01

Anexo 3 Ficha Técnica: Acrílico

Polymethyl Methacrylate Acrylic

Mechanical	Nominal Value Unit	Test Method
Tensile Strain (Break)	3.0 %	ISO 527-2
Flexural Stress	90.0 MPa	ISO 178
Films	Nominal Value Unit	Test Method
Water Vapor Permeability	1.0 g/m ² /24 hr	DIN 53122
Impact	Nominal Value Unit	Test Method
Charpy Notched Impact Strength (23°C)	2.0 kJ/m ²	ISO 179/1e
Charpy Unnotched Impact Strength (23°C)	20 kJ/m ²	ISO 179/1eU
Hardness	Nominal Value Unit	Test Method
Ball Indentation Hardness (H 961/30)	170 MPa	ISO 2039-1