

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP
“JÚLIO MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais
POSMAT

Elton Aparecido Prado dos Reis

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS OBTIDOS A PARTIR
DE BORRACHA NATURAL COM RASPA DE COURO VISANDO APLICAÇÕES
INDUSTRIAIS**

PRESIDENTE PRUDENTE
2010

Elton Aparecido Prado dos Reis

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS OBTIDOS A PARTIR
DE BORRACHA NATURAL E RASPA DE COURO VISANDO APLICAÇÕES
INDÚSTRIAS**

Dissertação apresentada como requisito para a
defesa do título de Mestre à Universidade
Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" -
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Tecnologia de Materiais, área de concentração
Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a
Orientação do Prof. Dr. Aldo Eloizo Job.

**PRESIDENTE PRUDENTE
2010**

Reis, E.A.P.

Preparação e caracterização de compósitos obtidos a partir de borracha natural com raspa de couro visando aplicações industriais/ Elton Aparecido Prado dos Reis, 2010.

112 folhas.

Orientador: Aldo Eloizo Job

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2010.

1. Borracha Natural 2. Raspa de Couro. 3. Compósito. 4. Vulcanização.
Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências e Tecnologia. Presidente Prudente-SP.

Dedico este trabalho a meus pais, José e Maria, pelo amor, companheirismo, incentivo e confiança, sem os quais não teria tido forças para vencer esta batalha.

AGRADECIMENTOS

- Aos meus pais, Maria e José, minhas irmãs, Lidiane e Leticia, minha namorada, Luciani e toda minha família, que sempre me auxiliaram e torceram por mim para a realização deste sonho.

- Ao Prof. Dr. Aldo Eloizo Job, pela orientação, amizade e confiança que sempre teve em mim.

- Ao engenheiro químico, Eduardo Roque Budenberg, pelo grande apoio prestado para a etapa de confecção dos compósitos, especialmente para a obtenção da formulação vulcanizante a ser utilizada na vulcanização de borracha natural.

- Ao Professor Dr. Francisco Javier Cuba Teran, pela colaboração prestada na etapa de qualificação deste trabalho.

- A Professora Dr^a Célia Regina Granhem Tavares, pela colaboração prestada na etapa de defesa deste trabalho.

- Ao Professor Dr. Silvio Rainho Teixeira, pela colaboração prestada na etapa de qualificação e defesa deste trabalho.

- Ao Dr. Rogério Manoel Biagi Moreno e seu estagiário André, pela liberação de utilização dos equipamentos do laboratório de processamento de borrachas - EMBRAPA/CNPDIÁ e também pelo grande apoio prestado na fabricação dos compósitos.

- Ao Prof. Dr. Carlos José Leopoldo Constantino e seu aluno, Pedro Aoki, pela colaboração nas medidas de Espectroscopia Raman.

- A Prof. Dra. Ana Maria Osório Araya Balan, ao Prof. Dr. Carlos Tello e ao aluno Airton, pela colaboração nas medidas de microscopia óptica.

- Ao físico Dr.Nelson José Heraldo Gallo, do laboratório de microscopia eletrônica-IFSC/USP, pela realização das análises de microscopia eletrônica de varredura e energia dispersiva de raio-X.

- Ao engenheiro Marcelo de Assumpção Pereira da Silva, do laboratório de microscopia eletrônica-IFSC/USP, pela realização da técnica de microscopia de força atômica.

- Aos profs. Pedro e Marcos, da Escola de curtimento de couro e artefatos pela liberação de uso dos equipamentos e pelo auxílio prestado na realização das técnicas de ensaios físicos.

- A todos os professores do programa POSMAT pela colaboração, durante o desenvolvimento deste trabalho.

- Aos professores, técnicos e colegas do Departamento de Física, Química e Biologia do campus de Presidente Prudente da UNESP.

- Aos meus “irmãos” de trabalho, Pirapó, Deuber, Rafael Furlan e Flavinho, pela amizade, companheirismo e auxílio na realização deste trabalho.

- Aos demais companheiros do laboratório pelo grande apoio.

- Ao colega Flávio Makoto Shimizu, pelas vezes que me auxiliou nas dúvidas referentes a alguns programas computacionais.

- A fazenda Indiana pelo fornecimento do látex utilizado, e em especial ao Sr. Antonio, pela coleta do mesmo.

- Ao Curtume Touro LTDA de Presidente Prudente, pelo fornecimento da raspa de couro.

- A FAPESP pela bolsa de mestrado concedida.

*“Feliz é o homem que sonha e trilha seu caminho, pois
sua fé será o mapa que o guiará até o fim de sua estrada,
onde sonhos se tornarão realidade”.*

Elton AP. P. Reis

RESUMO

Neste trabalho é apresentado o método de preparação dos compósitos obtidos a partir da mistura de borracha natural (BN) com raspa de couro, gerada em uma das etapas do tratamento do couro nos curtumes. Os compósitos foram obtidos utilizando o método de prensagem a quente, em diferentes proporções em massa ($m\%$).

Também será apresentada a proporção calculada a partir da quantidade de BN utilizada (phr) e a técnica usada para a incorporação dos agentes de vulcanização, realizadas para vulcanizar a BN presente na mistura. Os compósitos, que no presente trabalho serão denominados BN/Couro, foram caracterizados utilizando as técnicas de análises de propriedades mecânicas, análises morfológicas, análises estruturais e análises térmicas.

Os resultados obtidos foram comparados em função das propriedades físicas dos compósitos com as do couro utilizado comercialmente, com objetivo de se efetuar um direcionamento para uma possível aplicação industrial e comercial dos compósitos. De acordo com os resultados constatou-se que o material apresenta baixa capacidade de deformação, causada pela vulcanização realizada na BN e também pelas partículas de couro.

Notou-se também que os compósitos apresentam bom grau de impermeabilidade e desgaste, quando comparado ao couro sola utilizado comercialmente, sendo averiguado que estas propriedades são relacionadas à proporção de BN presente na mistura, que por sua vez atua como agente encapsulador do couro, tornando-se predominante no material produzido.

O que instigou o desenvolvimento deste trabalho foi a pretensão de obter um material de baixo custo, pois será produzido a partir de um resíduo gerado às toneladas.

Palavras-chave: compósito, borracha natural, resíduo de couro, vulcanização.

ABSTRACT

This work presents the method of preparation of composites from a mixture of natural rubber (NR) with leather waste, generated in one step in the treatment of leather in tanneries. The composites were obtained using the method of hot pressing, in different proportions by mass (wt%). Also presented the ratio calculated from the amount of NR used (phr) and the technique used for incorporation of curing agents, taken to vulcanize the NR in the mixture. The composites, which in this work will be called NR / Leather, were characterized using the techniques of analysis of mechanical properties, morphological analysis, structural analysis and thermal analysis. The results were compared on the basis of the physical properties of the composites with the leather used commercially, with the objective to make a direction for a possible industrial application and commercial composites. According to the results found that the material has a low capacity for deformation caused by vulcanization performed in NR and also by the particles of leather. It was also noted that the composites exhibit a good degree of impermeability and wear when compared to leather soles used commercially, and ascertained that these properties are related to the proportion of BN in the mixture, which in turn acts as an agent wrapper of leather making is predominant in the material produced. What prompted the development of this work was the intention of obtaining a low cost material, which will be produced from a waste generated by the ton.

Keywords: composite, natural rubber, leather waste, vulcanization.

Lista de Figuras

Figura 1: Coleta do Látex.	8
Figura 2: Estrutura química do Poli(cis-1,4-isopreno) ^[1]	9
Figura 3: Imagem do couro disperso em água destilada.	18
Figura 4: Mistura entre solução de couro e látex antes da adição da solução de ácido acético (a) e após a adição da solução de ácido acético (b).....	19
Figura 5: Mistura de borracha natural com raspa de couro após tratamento térmico.	20
Figura 6: Mantas de BN/Couro produzidas na proporção de 40/60(a); 50/50(b); 60/40(c), obtidas após adição de ativadores e aceleradores de vulcanização via processo de cilindragem.....	22
Figura 7: Prensa termoeletrica utilizada para obtenção dos compósitos BN/Couro com controle de temperatura.....	23
Figura 8: Foto dos compósitos BN/Couro prensados na temperatura de 150°C sob a carga de 7,5 toneladas.	24
Figura 9: Foto dos compósitos BN/Couro prensados sob a carga de 5 toneladas na temperaturas de 180°C.....	24
Figura 10: Corpos de prova utilizados para realização da técnica de ensaio mecânico.....	26
Figura 11: Dobrômetro utilizado para realização da técnica de resistência de quebra da flor.....	27
Figura 12: Corpos de prova utilizados para realização da técnica de resistência à quebra da flor.....	27
Figura 13: Abrasímetro utilizado para realização da técnica de resistência abrasão.....	28
Figura 14: Corpos de prova utilizados para realização da técnica de resistência à abrasão.....	29
Figura 15: Permeabilímetro utilizado para realização da técnica de absorção de vapor de água.....	30
Figura 16: Ensaio mecânico tensão vs deformação do couro bovino utilizado comercialmente.	37
Figura 17: Ensaio mecânico tensão vs deformação da borracha natural.....	38
Figura 18: Ensaio mecânico tensão vs deformação dos compósitos 40/60, 50/50 e 60/40 produzidos a 150°C sob a carga de 5 Toneladas.	39
Figura 19: Ensaio mecânico tensão vs deformação da BN, couro e compósito 50/50 produzido a 150°C sob a carga de 5 Toneladas.....	40
Figura 20: Ensaio mecânico tensão vs deformação dos compósitos 50/50 produzidos a 150°C em cargas de 2,5; 5,0 e 7,5 Toneladas.	41
Figura 21: Valores do índice de rachadura do couro sola utilizado comercialmente e dos compósitos BN/Couro produzidos em diferentes proporções.....	43

Figura 22: Resistência à abrasão (%) do couro sola utilizado comercialmente e dos compósitos BN/Couro produzidos em diferentes proporções.....	46
Figura 23: Valores de massa de água x tempo de imersão do couro sola utilizado comercialmente e dos compósitos BN/Couro produzidos em diferentes proporções, obtidos via técnica de imersão.....	50
Figura 24: Valores de massa de água x tempo de imersão dos compósitos BN/Couro produzidos em diferentes proporções, obtidos via técnica de imersão.....	51
Figura 25: Microscopia óptica do couro wet-blue com amplificação de 50X(a) e 100(b).....	53
Figura 26: Microscopia óptica com ampliação de 50X dos compósitos BN/Couro produzidos nas proporções 40/60 (a), 50/50(b), 60/40 (c).....	55
Figura 27: Microscopia óptica com ampliação de 50X (a), 100X (b), 200X (c) e 500X (d) do compósito produzido na proporção 40/60.	57
Figura 28: Microscopia óptica com ampliação de 50X (a), 100X (b), 200X (c) e 500X (d) do compósito produzido na proporção 50/50.	59
Figura 29: Microscopia óptica com ampliação de 50X (a), 100X (b), 200X (c) e 500X (d) do compósito produzido na proporção 60/40.	61
Figura 30: Microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 2000X (a), 5000X (b), 10000X (c) da borracha natural.....	64
Figura 31: Microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 2000X (a) e 5000X (b) do couro wet-blue.....	66
Figura 32: Microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 500X (a), 2000X (b), 5000X (c) e 10000X (d) do compósito produzido na proporção 40/60.....	68
Figura 33: Microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 500X (a), 2000X (b), 5000X (c) e 10000X (d) do compósito produzido na proporção 50/50.....	70
Figura 34: Microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 500X (a), 2000X (b), 5000X (c) e 10000X (d) do compósito produzido na proporção 60/40.....	72
Figura 35: Espectro de EDX correspondentes a borracha natural.	74
Figura 36: Espectro de EDX correspondentes ao couro wet-blue.....	75
Figura 37: Espectros de EDX correspondentes aos compósitos (a)40/60, (b)50/50 e (c)60/40.	76
Figura 38: Imagens topográficas de área 100,0 μm^2 obtidas pela técnica de AFM dos compósitos produzidos nas proporções 50/50(a) e 60/40(b).	78
Figura 39: Imagens topográficas de área 4,0 μm^2 obtidas pela técnica de AFM dos compósitos produzidos nas proporções 50/50(a) e 60/40(b).	79
Figura 40: Imagens tridimensionais de área 100,0 μm^2 obtidas pela técnica de AFM dos compósitos produzidos nas proporções 50/50(a) e 60/40(b).	79
Figura 41: Imagens tridimensionais de área 4,0 μm^2 obtidas pela técnica de AFM dos compósitos produzidos nas proporções 50/50(a) e 60/40(b).	80

Figura 42: Espectros de FT-IR do couro wet-blue e da borracha natural.....	81
Figura 43: Espectros de FT-IR do couro wet-blue e da borracha natural e do compósito produzido na proporção 50/50.....	82
Figura 44: Espectros de FT-IR de diferentes regiões do compósito de proporção 40/60.....	83
Figura 45: Espectros de FT-IR dos compósitos produzidos nas proporções 40/60, 50/50 e 60/40.....	84
Figura 46: Espectros de espalhamento Raman do couro wet-blue e da borracha natural	85
Figura 47: Espectros de espalhamento Raman do couro wet-blue, da borracha natural e do compósito 50/50.....	86
Figura 48: Espectros de espalhamento Raman do compósito 50/50, extraídos de diferentes regiões denominadas de região clara e região escura.	87
Figura 49: Espectros de espalhamento Raman dos compósitos BN/Couro produzidos nas proporções de 40/60, 50/50 e 60/40.	88
Figura 50: Curvas de DSC da BN e do couro wet-blue.	89
Figura 51: Curvas de DSC da BN, do couro wet-blue e do compósito 50/50	90
Figura 52: Curvas de DSC dos compósitos BN/Couro produzidos nas proporções de 40/60, 50/50 e 60/40.	91
Figura 53: Curvas de E' (linha cheia) e $\tan \delta$ (linha pontilhada) da BN obtidas via DMA.....	92
Figura 54: Curvas de E' (linha cheia) e $\tan \delta$ (linha pontilhada) do couro wet-blue obtidas via DMA.....	93
Figura 55: Curvas de E' (linha cheia) e $\tan \delta$ (linha pontilhada) dos compósitos produzidos nas proporções 40/60, 50/50 e 60/40 obtidos via DMA.....	94
Figura 56: Curvas de TG (linha cheia) e DTG (linha pontilhada) da BN.....	96
Figura 57: Curvas de TG (linha cheia) e DTG (linha pontilhada) do couro wet-blue.....	96
Figura 58: Curvas de TG (linha cheia) e DTG (linha pontilhada) dos compósitos produzidos nas proporções 40/60, 50/50 e 60/40.....	97
Figura 59: Imagem 3D obtida através da técnica de TG/FT-IR dos gases liberados pela borracha natural na técnica de análise termogravimétrica.....	99
Figura 60: Espectro extraído correspondente à temperatura de 400°C da imagem 3D da borracha natural.....	100
Figura 61: Imagem 3D obtida através da técnica de TG/FT-IR dos gases liberados pelo couro wet-blue na técnica de análise termogravimétrica	100
Figura 62: Espectro extraído correspondente à temperatura de 300°C da imagem 3D do couro wet-blue	101
Figura 63: Imagem 3D obtida através da técnica de TG/FT-IR dos gases liberados pelo compósito 40/60 na técnica de análise termogravimétrica.....	102
Figura 64: Imagem 3D obtida através da técnica de TG/FT-IR dos gases liberados pelo compósito 50/50 na técnica de análise termogravimétrica.....	102

Figura 65: Imagem 3D obtida através da técnica de TG/FT-IR dos gases liberados pelo compósito 60/40 na técnica de análise termogravimétrica.....	103
Figura 66: Espectro extraído correspondente às temperaturas de 400 e 528°C da imagem 3D do compósito 40/60.....	104
Figura 67: Espectro extraído correspondente às temperaturas de 370 e 535°C da imagem 3D do compósito 50/50.....	104
Figura 68: Espectro extraído correspondente às temperaturas de 370 e 535°C da imagem 3D do compósito 60/40.....	105

Lista de Tabelas

Tabela 1: <i>Proporção em massa de compósitos obtidos pelo método de prensagem a quente</i>	16
Tabela 2: <i>Proporção, em phr, dos ativadores de vulcanização utilizados na mistura de BN/Couro</i>	21
Tabela 3: <i>Proporção, em phr, dos aceleradores de vulcanização utilizados na mistura de BN/Couro</i>	21
Tabela 4: <i>Tempo de ótimo de vulcanização (T_{90}) para as diferentes proporções dos compósitos BN/Couro</i>	23
Tabela 5: <i>Valores de tensão e deformação no ponto de ruptura dos compósitos BN/Couro produzidos na proporção 40/60, 50/50 e 60/40</i>	39
Tabela 6: <i>Valores de espessura, mandril suportado e índice de rachadura do couro sola utilizado comercialmente e dos compósitos BN/Couro.</i>	43
Tabela 7: <i>Resultados da técnica de resistência à abrasão do couro sola utilizado comercialmente</i>	44
Tabela 8: <i>Resultados da técnica de resistência à abrasão do compósito 40/60</i>	45
Tabela 9: <i>Resultados da técnica de resistência à abrasão do compósito 50/50</i>	45
Tabela 10: <i>Resultados da técnica de resistência à abrasão do compósito 60/40</i>	45
Tabela 11: <i>valores de permeabilidade ao vapor de água do couro utilizado comercialmente e dos compósitos BN/Couro.</i>	47
Tabela 12: <i>Resultado da técnica de absorção de água via imersão do couro utilizado comercialmente</i>	48
Tabela 13: <i>Resultado da técnica de absorção de água via imersão do compósito 40/60</i>	49
Tabela 14: <i>Resultado da técnica de absorção de água via imersão do compósito 50/50</i>	49
Tabela 15: <i>Resultado da técnica de absorção de água via imersão do compósito 60/40</i>	49

Lista de Abreviaturas e Siglas

BN – borracha natural

phr - *parts of hundred of rubber*

MBTS – ditiobisbenzotiazol

TMTD – tetramethylthiuram

ZMB2 – metil benzil imidazolato de zinco

MO – microscopia óptica

MEV – microscopia eletrônica de varredura

AFM – microscopia de força atômica

EDX – energia dispersiva de raio-X

FT-IR – espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

TG/FT-IR – análise termogravimétrica acoplada com espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

DSC – calorimetria exploratória diferencial

DMA – análise dinamo-mecânica

TG – análise termogravimétrica

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO	1
1 INTRODUÇÃO	2
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	5
2.1 POLÍMEROS.....	5
2.2 BORRACHA NATURAL	7
2.4 CARGAS.....	11
2.5 COURO BOVINO.....	12
3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	14
3.1 COLETA DO LÁTEX.....	14
3.2 PREPARAÇÃO DO RESÍDUO DE COURO	15
3.3 MÉTODO DE PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE BN/COURO	15
3.4 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	25
3.4.1 Análises de propriedades mecânicas.....	25
3.4.1.1 Ensaio mecânico (tensão x deformação).....	25
3.4.1.2 Resistência à quebra da flor	26
3.4.1.3 Resistência à Abrasão	28
3.4.1.4 Absorção ao vapor de água	29
3.4.1.5 Absorção de água via imersão.....	31
3.4.2 Análises morfológicas.....	31
3.4.2.1 Microscopia Óptica (MO).....	31
3.4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	32
3.4.2.3 Energia Dispersiva de Raio - X (EDX).....	32
3.4.2.4 Microscopia de força atômica (AFM).....	33
3.4.3 Análises estruturais.....	33
3.4.3.1 Espectroscopia por FT-IR modo ATR.....	33
3.4.3.2 Espectroscopia Raman.....	34
3.4.4 Análises Térmicas.....	34

3.4.4.1	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	34
3.4.4.2	Análise dinâmico-mecânica (DMA).....	34
3.4.4.3	Análise Termogravimétrica (TG).....	35
3.4.4.4	TG/FT-IR Acoplados.....	35
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1	ANÁLISES DE PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	36
4.1.1	Ensaio mecânico (tensão x deformação).....	36
4.1.2	Resistência à quebra da flor	42
4.1.3	Resistência à abrasão	44
4.1.4	Absorção ao vapor de água	47
4.1.5	Absorção de água via imersão.....	48
4.2	ANÁLISES MORFOLÓGICAS.....	52
4.2.1	Microscopia Óptica (MO).....	52
4.2.2	Microscopia de Eletrônica de Varredura (MEV).....	63
4.2.3	Energia Dispersiva de Raio-X (EDX).....	74
4.2.4	Microscopia de Força Atômica (AFM).....	77
4.3	ANÁLISES ESTRUTURAIS.....	80
4.3.1	Espectroscopia por FT-IR modo ATR.....	80
4.3.2	Espectroscopia Raman.....	84
4.4	ANÁLISES TÉRMICAS.....	88
4.4.1	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	88
4.4.2	Análise Dinâmico-mecânica (DMA)	91
4.4.3	Análise Termogravimétrica (TG)	95
4.4.4	TG/FT-IR Acoplados.....	99
5	CONCLUSÃO	105
6	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	106
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	107

APRESENTAÇÃO

Este trabalho tem por objetivo o desenvolvimento de um compósito, em diferentes proporções em massa, por meio da mistura de borracha natural com agentes de vulcanização e resíduo de couro bovino. Com a obtenção desse novo material pretende-se direcionar uma aplicação ao resíduo, denominado pó de rebaixadeira, que é gerado em grandes quantidades pelos curtumes de processamentos de pele, dessa forma minimizar um sério problema econômico e ambiental, pois sabe-se que o material em questão pode trazer sérios riscos ao meio ambiente devido os processos químicos ao qual foi submetido.

Acredita-se que o compósito poderá ser utilizado em aplicações tais como na fabricação de repartições de ambientes, pisos, salto de calçados, párachoque de veículos, dentre outros. É importante salientar que a comprovação do emprego do material nestas aplicações só poderá ser feita após análise de suas propriedades físicas e químicas, que serão apresentadas no presente trabalho.

Independente das aplicações tecnológicas dos compósitos, é válido destacar que por meio da obtenção desse novo material se minimizará um sério problema do setor de beneficiamento de couro, pois se direcionará uma aplicação ao resíduo gerado.

1 INTRODUÇÃO

O couro é um material natural com propriedades únicas, o que o torna uma escolha preferencial para fabricação de diversos produtos, como por exemplo, sapatos, bolsas, casacos, luvas, estofados de automóveis, entre outros.

O Brasil, devido sua grande produção pecuária, possui uma grande produção de couro e exporta este material para diversos países, sendo Itália e China os principais importadores. Por influência da crise mundial dos últimos anos, houve uma grande queda nas exportações desse material, sendo que em dezembro de 2009 o Brasil lucrou cerca de US\$ 132 milhões, valor 38,35% menor quando comparado ao mesmo mês de 2008, contudo as exportações de couro ainda representam 0,8% dos produtos exportados pelo país. [1-3].

Considerando a produção no âmbito nacional, São Paulo é o principal Estado exportador de couro, com uma lucratividade de US\$ 563 milhões (30% da exportação), seguido pelo Rio Grande do Sul, com US\$ 509 milhões (27% da exportação) e em terceiro lugar está o Estado do Ceará, com US\$ 187 milhões (10% da exportação) [4].

No interior do Estado de São Paulo, a região de Presidente Prudente tem a economia basicamente voltada à produção pecuária, sendo uma das principais regiões exportadoras de couro do país, com uma produção diária de 15 mil mantas de couros, o que leva à geração de 2.800 empregos diretos e 6 mil indiretos [5].

Entretanto para que possa ser utilizado em aplicações tecnológicas, o couro necessita passar por tratamentos químicos, pois caso contrário deterioraria rapidamente, apodrecendo e expelindo odor repulsivo. Pesquisas são realizadas visando obter meios de deter o processo de deterioração e também aumentar a resistência do material [6-11].

Por meio desses estudos desenvolveu-se o processo de curtimento, em que os agentes curtentes fixam-se nas fibras de colágeno, presentes no couro, estabilizando-as por meio de ligações cruzadas (união química entre fibras). Verifica-se, então, uma diminuição da capacidade de inchamento do colágeno frente à água. Tal comportamento deve-se à transformação dos grupos líofílos em grupos hidrófobos, devido a ligação dos pontos reativos do mesmo com o curtente. Entretanto, o aumento da estabilidade hidrotérmica pode também ser atribuído à rigidez mecânica dessa proteína, como consequência da reticulação de suas cadeias polipeptídicas [12].

O primeiro método de curtimento do couro foi o curtimento ao Sol, no qual o couro era exposto a raios solares durante vários dias, e assim perdia o cheiro repulsivo, porém tornava-se rígido e duro. Após um importante desenvolvimento pré-histórico foi adotado o método de curtimento por fumo, método utilizado pelos índios americanos, em que o fumo era queimado em fogueiras e o couro, por sua vez, era colocado próximo à fumaça que a fogueira liberava, desse modo aumentava-se a resistência do couro aos elementos.

Outro processo bem sucedido foi o curtimento vegetal. Processo em que o couro era colocado numa poça de água juntamente com casca e folhas de árvores, pois assim os “agentes” naturais ou químicos contidos na casca e nas folhas curtiavam o couro. Esse método predominou nas indústrias de curtumes até o início do século XX, quando se desenvolveu o método de curtimento do couro com sulfato básico de cromo [11, 13].

O cromo é um metal de transição que não é encontrado na natureza no estado livre, sendo extraído dos minerais cromita e crocoíta, permanecendo principalmente nas formas trivalente (Cr^{3+}) e hexavalente (Cr^{6+}) [14]. O minério cromita $\{\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\}$ é o mais abundante composto de cromo encontrado na natureza [15, 16].

Para realizar o beneficiamento do couro são necessárias várias etapas de operação, sendo que na última o couro é curtido em solução de sulfato básico de Cr^{3+} produzindo uma manta de couro que recebe o nome de *wet-blue*, devido o tom azulado que apresenta.

Esta manta de couro *wet-blue* não apresenta forma bem definida, em relação à espessura e formato, tornando-se necessário a realização do processo denominado *Crust*, por meio do qual o material é desbastado em uma máquina chamada rebaixadeira, para que se possa obter as formas desejadas. Entretanto, durante o processo de desbaste é gerada uma espécie de serragem de couro, a qual recebe o nome de pó de rebaixadeira.

O pó de rebaixadeira é um sério problema ambiental, pois a cada manta de couro são gerados cerca de 2,5 kg de pó, o que acarreta 80.000 toneladas desse resíduo por mês, aproximadamente 500 m³ [17]. Até o momento não há nenhuma aplicação em que esse produto possa ser utilizado, sendo descartado em aterros sanitários industriais, acarretando custos ao setor responsável.

Se este resíduo for descartado de forma errônea pode contaminar o solo, e assim tornar-se um sério agravante ambiental, pois estima-se que cerca de 60% do cromo utilizado no processo de curtimento é perdido junto com o resíduo sólido gerado [18].

Ao ser liberado no ambiente, o cromo presente na estrutura do pó de rebaixadeira converte-se, devido ao processo de oxidação, em Cr^{6+} , um elemento instável, extremamente nocivo, que ao ser absorvido pelo ser humano pode gerar diversas doenças, incluindo o câncer [19]. Devido seu grau de periculosidade, o pó de rebaixadeira é classifica, segundo a ABNT/ NBR 10.004, como resíduo classe I, por apresentar características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade.

Devido a gravidade do problema, várias instituições de pesquisa realizam experimentos a fim de obter meios para usar esse resíduo em aplicações industriais [20-35].

Esses centros de pesquisas têm por objetivo conseguir alternativas para direcionar aplicações utilizando o pó de rebaixadeira, como sua incorporação na produção de tijolos e argamassas [28, 29]. Estuda-se a possibilidade de utilização do pó de rebaixadeira como combustível por meio de sua incineração [25]. Também há o intuito de retirar o cromo presente no material e dessa forma torná-lo inerte e assim não ser mais nocivo aos seres vivos [27].

Tendo como base as pesquisas desenvolvidas em âmbito mundial, iniciou-se no Departamento de Física e Biologia da Faculdade de Ciências e Tecnologia-UNESP de Presidente Prudente o projeto denominado BN/Couro, que visa confeccionar compósitos por meio da mistura de pó de rebaixadeira com borracha natural, que por sua vez é um material com diversas propriedades, o que a torna uma boa matriz polimérica a ser utilizada.

O que se vislumbra neste trabalho é poder inserir no setor couro calçadista o desenvolvimento de um material que permita a diminuição de impactos ambientais, pois será produzido a base de borracha natural, obtida do látex de seringueira que é obtido por agricultores de todo Brasil, misturado com o pó de rebaixadeira, um produto descartado em toneladas pelos curtumes, podendo trazer benefícios econômicos para a economia nacional e também uma possível solução para um sério problema ambiental.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Polímeros

Denominam-se polímeros as moléculas muito grandes formadas por unidades moleculares que se repetem, chamadas monômeros. A reação pelas quais os monômeros se

unem para formar o polímero recebe o nome de polimerização. A palavra polímeros foi criada por Berzelius, no ano de 1832, é originária do grego, *Polys* = muitos; *Meros* = unidades de repetição, portanto significa muitas unidades de repetição [36,37].

Existe um grande número de polímeros naturais, que apresentam propriedades físicas e químicas muito distintas, em comparação aos demais materiais formados por moléculas simples. Sendo assim, entre várias qualidades, são muito resistentes às rupturas e ao desgaste, muito elásticos e resistentes à ação dos agentes atmosféricos. Tais propriedades, juntamente com a fácil obtenção, despertaram grande interesse industrial e atualmente os polímeros naturais são usados na fabricação de diversos tipos de materiais.

Os polímeros são classificados em termoplásticos, elastômeros e termorrígidos. O nome termoplástico é dado aos polímeros de estrutura unidimensional que apresentam elevados pesos moleculares e, geralmente, são rígidos à temperatura ambiente, embora se tornem moles e flexíveis à temperatura elevada.

Os elastômeros são polímeros formados por um emaranhado de cadeias lineares que pode mudar a sua forma sob baixa tensão. Porém, recuperam a forma primitiva ao se retirar a tensão, ou seja, apresentam propriedades elásticas e podem ser estirados, sem se romper, até um comprimento muito superior ao inicial.

Por fim, resinas ou termorrígidos é o nome dado aos polímeros de estrutura tridimensional que formam moléculas rígidas de peso molecular não muito alto e produzem substâncias duras de comportamento frágil que suportam altas temperaturas.

É importante salientar que polímeros podem ser divididos em dois grupos distintos, os polímeros de condensação e os polímeros de adição. Os polímeros de condensação quando formados liberam pequenas moléculas, como a água. Os polímeros de adição são formados por sucessivas adições de unidades moleculares que se encontram repetidas. São

obtidos a partir de monômeros que contêm uma ou várias duplas ligações, dentre as quais está a borracha natural. O resultado da polimerização de uma só classe de monômeros é chamado de homopolímero, contudo se a polimerização ocorrer por dois monômeros distintos obtêm-se um copolímero [37].

2.2 Borracha Natural

As propriedades da borracha natural foram descobertas no início do século XVI, quando Espanhóis que sucederam Colombo observaram os índios americanos brincando com uma bola branca que saltava, pois até então não havia conhecimento de nenhum material que reunisse as propriedades de flexibilidade e impermeabilidade, fato que despertou grande interesse industrial.

O extrativismo da borracha se desenvolveu na Amazônia. Muitas pessoas vieram para o Brasil usufruir deste material, o que ocasionou o surgimento de Manaus e Belém. A primeira fábrica de produtos de borracha surgiu em Paris, em 1803, que produzia ligas elásticas e suspensórios, mas estes produtos apresentavam uma grande desvantagem, pois a goma era pegajosa à temperatura ambiente, e à medida que a temperatura aumentava ela se tornava mais mole e pegajosa, e no rigor do frio ficava dura e rígida [38].

O Brasil, nas últimas décadas do século XIX até a primeira metade do século XX, foi o maior exportador de borracha natural do mundo, mas atualmente importa cerca de dois terços do montante que consome da Malásia, Tailândia e Indonésia, que são os países de maior produção de borracha natural da atualidade, com cerca de 90% da produção mundial. O interesse pela produção de borracha natural encontra-se em fase de recuperação pelo Brasil, sendo que a produção nacional está concentrada nos Estados de São Paulo (34%), Mato Grosso (29%) e Bahia (15%) [39].

Numerosas espécies botânicas produzem borracha natural. Entretanto, a única espécie que gera borracha de alta qualidade e em condições econômicas é a *Hevea brasiliensis*. A seringueira é uma planta da família das Euforbiáceas que abrange uma gama de espécies com grande interesse comercial como, por exemplo, a mamona (*Ricinus communis* L.), o tungue (*Aleurites*) e a mandioca (*Manihot*). A seringueira *Hevea brasiliensis* é a maior fonte de borracha natural [40].

O látex está contido no sistema de vasos lactíferos situados no córtex da árvore, formando um feixo helicoidal ascendente, que leva o alimento para as partes superiores da árvore. Este sistema encontra-se logo abaixo da casca da árvore, e os vasos apresentam uma inclinação para o lado direito, no sentido vertical ascendente [41]. A Figura 1 mostra a fotografia da sangria em meio espiral para a coleta do látex.



Figura 1: Coleta do Látex.

A borracha natural é obtida após o processo de evaporação dos demais constituintes do látex, que é um líquido branco de aspecto leitoso, obtido por meio do processo de

sangria. É constituído por borracha, lipídios, aminoácidos, proteínas, carboidratos, ácidos nucléicos, dentre outras substâncias orgânicas [42], sendo que os principais componentes ao redor da membrana do látex são os lipídios, que apresentam importante papel no tempo de estabilidade mecânica do látex estabilizado em amônia [43].

Entre outros produtos naturais, a borracha natural tem características próprias, exibe elasticidade [44], plasticidade, resistência ao desgaste, propriedades isolantes de eletricidade e impermeabilidade para gases e líquidos [45, 46]. A borracha natural é também matéria prima essencial para a fabricação de vários artefatos em transportes, indústrias e materiais bélicos [47].

A borracha natural é essencialmente composta do monômero cis-1,4-isopreno, na qual as unidades monoméricas da molécula são arranjadas na combinação cabeça-cauda, como é mostrada na estrutura química a seguir.

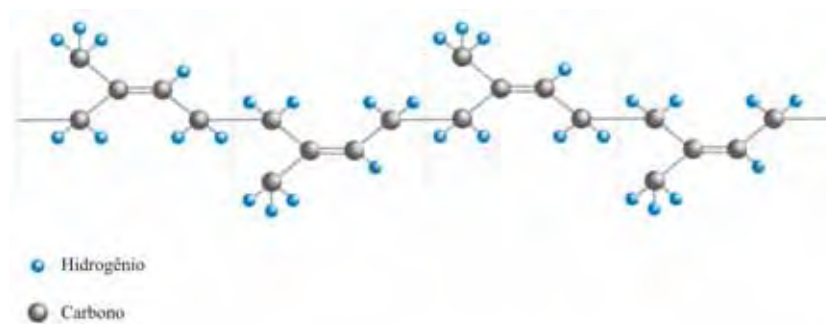


Figura 2: Estrutura química do Poli(cis-1,4-isopreno)^[48].

2.3 Vulcanização

Mesmo apresentando ótimas propriedades mecânicas, quando exposta a altas temperaturas, a borracha perde suas propriedades e torna-se um material pegajoso. Tal problema foi solucionado após o processo denominado vulcanização [39, 49].

A vulcanização, palavra derivada da mitologia romana (Vulcano, Deus romano do fogo) é o termo usado para descrever o processo por meio do qual a borracha reage com enxofre, para produzir uma rede de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas. Se um número suficiente de ligações cruzadas é formada, o artefato adquire uma forma fixa, não mais moldável, porém ainda flexível e elástica. Se muitas ligações cruzadas são formadas, o elastômero é convertido em um sólido rígido [50].

A descoberta da vulcanização é atribuída a Charles Goodyear, nos Estados Unidos, e a Thomas Hancock, na Inglaterra. Ambos desenvolveram patentes em 1840. A vulcanização da borracha provocava uma melhora pronunciada nas propriedades químicas e físicas, em relação ao material não vulcanizado. Não havia mais o amolecimento do material em temperaturas elevadas ou o congelamento em contato com o frio, além de torná-lo mais resistente quimicamente.

Embora os artefatos de borracha desenvolvidos a partir das formulações de Goodyear e Hancock fossem superiores em muitos aspectos, quando comparados com a borracha não vulcanizada, ainda estavam longe do ideal. Grandes quantidades de enxofre e tempos de cura relativamente longos eram necessários. Além disso, a reversão, processo pelo qual se produz uma marcante deterioração das propriedades físicas, era um problema sério na época.

Os vulcanizados apresentavam coloração intensa, indesejada migração do enxofre para a superfície (afloramento) e exibiam muito pouca resistência ao envelhecimento. Atualmente é sabido que a rede de ligações cruzadas formada pela vulcanização sem aceleradores ou em presença de aceleradores inorgânicos (em geral óxidos metálicos tais como os de zinco, cálcio, magnésio ou chumbo) é muito complexa.

Além dos diferentes tipos de ligações cruzadas com enxofre, os vulcanizados contêm uma grande proporção de modificações na cadeia principal tais como: ciclizações sulfídicas, insaturações conjugadas, e isomerização cis/trans da dupla ligação. A vulcanização com enxofre em ausência de aceleradores é, portanto, um processo ineficaz.

O passo mais importante com relação à química da vulcanização ocorreu com a descoberta dos aceleradores orgânicos, em 1900. Além de aumentar a velocidade de vulcanização, esses aditivos trouxeram muitas outras vantagens. O uso de aceleradores permitiu o emprego de temperaturas mais baixas e tempos de cura menores.

Com a utilização de aceleradores também não houve mais a necessidade de submeter a borracha a condições drásticas e, desse modo, a possibilidade de degradação térmica e oxidativa foram minimizadas. Além disso, o nível de enxofre pôde ser reduzido e, ainda assim, sem prejuízo para as propriedades físicas do vulcanizado. O resultado foi a redução do afloramento de enxofre e a maior resistência ao envelhecimento. A possibilidade de reversão também foi reduzida.

Vulcanizados transparentes ou coloridos puderam ser preparados. Negro de fumo e outras cargas foram incorporados na mistura para melhorar as propriedades físicas do produto final, sem afetar drasticamente a velocidade da reação de cura. Por fim, a rede de ligações cruzadas, derivada da vulcanização em presença de aceleradores orgânicos, mostrou ser mais simples e com menos modificações do que a rede produzida somente com o enxofre, daí o processo ser chamado de eficiente [50].

2.4 Cargas

As borrachas no estado goma-pura apresentam baixas propriedades mecânicas, assim sendo, é necessário a adição de cargas reforçantes às composições. O reforço pode

ser definido como a habilidade das cargas de alterar a viscosidade do composto e do vulcanizado. As cargas podem ser classificadas em:

Cargas *não-reforçantes* ou *inertes*: utilizadas por razões puramente econômicas, promovendo apenas um pequeno aumento na viscosidade. Usada como enchimento para a redução de custo, por exemplo, talco e caulim;

Cargas *reforçantes* ou *ativas*: utilizadas por razões preferencialmente técnicas, pois aumentam a viscosidade consideravelmente, aumentando a tensão de ruptura, resistência ao rasgo e abrasão, e em alguns casos, a resistência à tração. As cargas reforçantes proporcionam considerável melhoria aos elastômeros incrementando as propriedades mecânicas e permitindo significativa melhora nos processamentos de conformação do artefato, como por exemplo a fibra de vidro, cargas cerâmicas tratadas.

2.5 Couro Bovino

O Brasil possui uma grande produção pecuária, com um rebanho estima em 190 milhões de cabeças, ocupando uma área de aproximadamente 150 milhões de hectares, o que corresponde a 25% de sua área total [51]. Tamanha produção pecuária é uma das principais fontes de renda do país, devido a exportação de carne e de couro.

O couro ou pele bovina, como é titulado por especialistas, antes de iniciado o processo de curtimento, é composta por três partes: a epiderme, a hipoderme e a derme. A epiderme é constituída pelas camadas superpostas formadas por células próximas a derme, que possuem grande vitalidade e por células mais velhas, continuamente empurradas para cima, formando as células externas ricas em queratina.

A hipoderme é constituída por tecidos adiposos, conectivo amarelo, vasos sanguíneos, nervos e músculos; entre os curtidores a hipoderme é chamada de carne. A

derme é constituída por duas partes, a superior e a inferior. A superior é penetrada por glândulas sebáceas e sudoríparas e por folículos pilosos, esta camada é também conhecida como flor.

A parte inferior da derme é denominada camada reticular por apresentar um entrelaçamento de fibras colágenas, além de ser rica em colágeno (proteína de tecido conectivo branco) também possui elastina (proteína do tecido conectivo amarelo). A derme é a parte visada no processo de curtimento, pois ela é utilizada na fabricação dos materiais [52].

Segundo Gutterres [53], a estrutura dérmica da pele é formada por uma complexa rede de fibras. Os feixes de fibras visíveis são formados por elementos menores e microscópicos cujas unidades primárias são os aminoácidos.

As funções do tecido conjuntivo da pele são fortemente dependentes das propriedades biomecânicas das fibras naturais de colágeno que são estabilizadas mediante a formação dos *cross-links* intermoleculares. A reatividade do colágeno ao estabelecer as ligações químicas com curtentes é proporcionada pelos grupos radicais presentes nos aminoácidos.

A fixação dos agentes de curtimento para estabilizar o colágeno acontece por associações químicas com as cadeias polipeptídicas em nível intrafibrilar. O colágeno tem caráter hidrofílico e capacidade de absorção e transporte de vapor de água devido a presença de grupos hidrofílicos (COOH, -NH₂, OH-, -CO-NH) e aos poros e capilares existentes na estrutura.

3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.1 Coleta do Látex

O látex usado neste trabalho foi coletado de árvores da seringueira *Hevea brasiliensis*, clone RRIM 600. Este é um clone secundário desenvolvido pelo Rubber Research Institute of Malaysia – RRIM, o mais plantado na região do planalto do Estado de São Paulo, por apresentar bom desempenho e vigor na produção. As árvores são altas, com caule vertical e de rápido crescimento quando jovens. A alta produção desse clone é seu ponto de destaque, sendo um dos que apresenta maior produtividade de borracha seca [42].

Todas as árvores de um mesmo clone, sob as mesmas condições ambientais, têm baixa variabilidade. Outro ponto importante a ser considerado no clone é a uniformidade das propriedades do látex. Para propósitos industriais específicos, ele é mais bem apreciado, considerando essa uniformidade essencial [42].

O látex foi extraído de diferentes árvores de seringueira, clone RRIM 600, na Fazenda Indiana, localizada na região de Presidente Prudente-SP. A sangria da árvore é comumente realizada com uma faca em forma de U, com a qual se provoca um corte, em dias alternados, com o comprimento igual a metade da circunferência do tronco, iniciam-se cortes sucessivos a partir de uma altura de 1,20 m do solo, de maneira a atingir convenientemente os vasos lactíferos; o ângulo é de 30° para baixo, em relação à horizontal e, a cada corte, remove-se cerca de 1,5 mm de córtex.

O látex, de aspecto leitoso, após coletado foi então armazenado em vidros escuros previamente limpos, contendo aproximadamente um litro. Imediatamente após o armazenamento foi estabilizado em amônia com conteúdo de 2% sobre o volume do látex líquido. O objetivo dessa estabilização foi de inibir o processo de coagulação instantânea,

evitando a perda de suas propriedades. Por fim foi acondicionado em um refrigerador até ser utilizado, evitando assim a evaporação do agente estabilizador.

3.2 Preparação do Resíduo de Couro

O resíduo de couro foi fornecido pela indústria CURTUME TOURO LTDA, localizado na cidade de Presidente Prudente-SP. Para ser utilizado, o resíduo de couro foi triturado e simultaneamente peneirado em uma peneira de 30 *mesh*, ou seja, uma peneira que possui 30 furos em uma área de uma polegada, para que se obtivesse a granulometria desejada.

Para a trituração e peneiração, utilizou-se um moinho de facas MARCONI modelo MA880, propriedade da *Escola de curtimento de couro e artefatos*, uma base das do SENAI situada na cidade de Presidente Prudente-SP. Em seguida, este material foi armazenado em sacos plásticos devidamente lacrados com o intuito de manter a umidade relativamente baixa, para ser usado na mistura com o látex.

3.3 Método de Preparação dos compósitos de BN/Couro

Para a preparação dos compósitos BN/Couro foi adotado o método de prensagem a quente. Os compósitos foram obtidos utilizando cálculo de proporção em massa de cada material.

A mistura entre o resíduo de couro e a borracha natural foi realizada em meio líquido, sendo utilizado o látex, contudo antes de se efetuar a mistura, calculou-se a quantidade de borracha natural presente neste material.

Por meio de pesquisas bibliográficas, soube-se que a densidade do látex é de 0,92 g/mL e também, por realização de análises termogravimétricas, obteve-se que o látex utilizado possui cerca de 40% em massa correspondente à borracha natural. De acordo com

estes valores, calculou-se o volume necessário de látex para obter a massa de BN desejada para ser misturada ao couro.

O cálculo proporcional foi feito de forma aleatória, até que se obtivesse compósitos de características satisfatórias. Após vários testes, foram alcançadas as proporções em massa em que os compósitos apresentaram as características almejadas. Estas proporções estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1: Proporção em massa de compósitos obtidos pelo método de prensagem a quente

BN/Couro (m%)	Látex (mL)	BN (g)	Pó de Couro (g)
100/0	33,00	12,14	0,0
90/10	30,00	11,04	1,50
80/20	26,64	9,80	3,00
70/30	23,34	8,59	4,50
60/40	20,00	7,36	6,00
50/50	16,64	6,12	7,50
40/60	13,20	4,86	9,00
30/70	9,90	3,64	10,50
20/80	6,60	2,43	12,00
10/90	3,30	1,21	13,50
0/100	0,00	0,00	15,00

Ao efetuar a confecção das amostras notou-se que os compósitos com proporção superior a 60% de couro não apresentaram boa interação entre os constituintes. Este fato ocorreu porque o couro é um material com baixa densidade, o que acarreta um grande volume para se obter a massa desejada. Observou-se também que é um material com uma grande capacidade de absorção. Dessa forma, verificou-se que as quantidades de látex adicionadas, para se obter os compósitos, foram insuficientes para obter um material homogêneo e com propriedades consideradas convenientes.

Para os compósitos produzidos com proporção superior a 60% de BN notou-se a predominância das propriedades da borracha natural. Como o presente trabalho tem por objetivo direcionar uma aplicabilidade ao resíduo de couro, optou-se em não considerar essas amostras, sendo realizados os estudos nos compósitos produzidos nas proporções de 40/60; 50/50; 60/40.

A obtenção dos compósitos BN/Couro foi realizada em três etapas distintas de produção. A primeira etapa consistiu na preparação da mistura entre a BN e o pó de couro, a segunda na incorporação dos agentes de vulcanização e a terceira na prensagem do material. As três etapas serão apresentadas detalhadamente a seguir.

Primeira Etapa: Obtenção da mistura de borracha natural com resíduo de couro.

Para a obtenção da mistura entre a BN e o pó de couro primeiramente pesou-se em uma balança digital, METTLER TOLEDO modelo AB204-SRS, a massa de couro correspondente à proporção a ser produzida, e posteriormente foi colocada em um Béquer de 2000 mL devidamente limpo. Em seguida foi adicionada sobre o pó de couro uma massa de água destilada cinco vezes maior do que sua própria massa, no intuito de dispersá-lo em meio líquido para que assim fosse possível uma boa interação entre os materiais. Na Figura 3 é apresentada a imagem do couro disperso em meio líquido.



Figura 3: Imagem do couro disperso em água destilada.

Obtida a dispersão do couro em meio líquido, efetuou-se a medição de seu pH utilizando um phmetro Waterproof modelo HI 98 127, constatando-se que a mesma apresentava pH 4,5. Sabe-se que o látex é um material básico, com pH aproximadamente 10, dessa forma a sua mistura direta com o couro geraria uma coagulação instantânea, impossibilitando a plena homogeneização, o que acarretaria na perda de propriedades físicas do compósito. Objetivando elevar o pH do couro, adicionou-se hidróxido de amônio p.a. (NH_4OH) até que esta apresentasse o mesmo pH do látex, sendo que para todas as proporções a elevação se deu devido a adição de 10 mL de NH_4OH .

Feita a estabilização do pH da solução, adicionou-se a quantidade de látex correspondente à proporção do compósito a ser produzido e com o auxílio de uma espátula agitou-se manualmente a mistura até que se obtivesse uma plena homogeneização entre os constituintes.

Posteriormente, preparou-se uma solução de ácido acético 10% em relação à massa de água utilizada e em seguida adicionou-se sobre a mistura uma quantia correspondente a

20% em massa dessa solução, visando obter a coagulação do látex e, dessa forma, gerar a separação da BN de seus demais constituintes.

Na Figura 4 são apresentadas as imagens da mistura antes e após a adição da solução de ácido acético.



Figura 4: Mistura entre solução de couro e látex antes da adição da solução de ácido acético (a) e após a adição da solução de ácido acético (b).

Depois de gerada a coagulação do látex, comprimiu-se à mistura utilizando um pano para assim eliminar a água presente na solução de couro e os constituintes não borracha presentes no látex. Posteriormente, a mistura foi lavada e comprimida por mais três vezes para que se garantisse a plena liberação dos constituintes não borracha.

Por fim, o material foi levado a uma estufa da marca FANEM – modelo 520, e aquecido a uma temperatura de 60°C, durante 5 horas, para que dessa forma se evaporassem os líquidos que restaram após o processo de compressão, obtendo-se *fragmentos* de BN com resíduo de couro, como pode ser visto na Figura 5.



Figura 5: Mistura de borracha natural com raspa de couro após tratamento térmico.

Segunda Etapa: Incorporação dos agentes de vulcanização.

Esta etapa consiste na incorporação dos ativadores e aceleradores de vulcanização na mistura de borracha natural com pó de couro, obtida de acordo com a primeira etapa.

Para a realização dessa incorporação utilizou-se um cilindro misturador aberto da marca Makintec - modelo 379 m, do laboratório de processamento de borrachas - EMBRAPA/CNPDIA, situada na cidade de São Carlos/SP. Este equipamento é constituído por rolos girantes de diferentes diâmetros. Devido seus diferentes diâmetros, suas velocidades periféricas são diferentes, o que causa o cisalhamento da amostra passado por eles (rolos), podendo assim gerar a incorporação de cargas na matriz.

Primeiramente foi realizada a cilindragem dos fragmentos da mistura BN/Couro, de modo que se unissem formando uma manta. Posteriormente esta manta foi cilindrada para que durante esse processo se pudesse fazer a incorporação dos ativadores de vulcanização.

Os ativadores de vulcanização utilizados e suas respectivas proporções estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Proporção, em phr, dos ativadores de vulcanização utilizados na mistura de BN/Couro

Material	Proporção (phr)
BN	100
Ácido Esteárico	2
Óxido de Zinco	5
ZMB2*	1

*metil benzil imidazolato de zinco

Realizada a incorporação dos ativadores de vulcanização, a mistura ficou por 15 horas em um processo de descanso, para permitir a absorção das cargas na borracha, no intuito de obter uma boa interação química entre os materiais, além de eliminar gases retidos no processo de incorporação [54].

Passado o período de descanso, a mistura BN/Couro foi novamente cilindrada para que se realizasse a incorporação dos aceleradores de vulcanização. Esses aceleradores de vulcanização e suas respectivas proporções estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Proporção, em phr, dos aceleradores de vulcanização utilizados na mistura de BN/Couro

Material	Proporção (phr)
Enxofre	2,5
MBTS*	1,2
TMTD**	0,4

*2,2'-Ditiobisbenzotiazol; **Tetramethylthiuram

Em seguida o material passou novamente por um processo de descanso de duas horas, obtendo-se as mantas de BN/Couro para cada proporção fabricada, como pode ser visualizado na Figura 6.

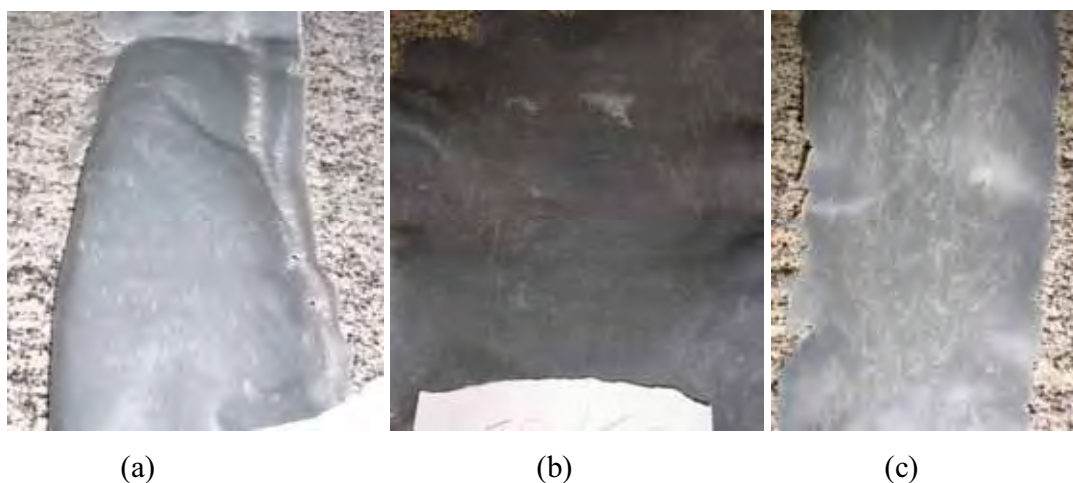


Figura 6: Mantas de BN/Couro produzidas na proporção de 40/60(a); 50/50(b); 60/40(c), obtidas após adição de ativadores e aceleradores de vulcanização via processo de cilindragem.

Terceira Etapa: Prensagem do material.

Nesta etapa realizou-se o processo de prensagem em alta temperatura da manta de BN/Couro obtida na segunda etapa, objetivando gerar a vulcanização do material. Antes de se efetuar a prensagem, realizou-se a análise reológica do material, a fim de obter o tempo ótimo de vulcanização (T_{90}) de cada proporção.

A análise reológica foi feita em um reômetro da marca RHEOHMETER modelo 100-S, pertencente à empresa INTERLATEX^R. De acordo com a literatura a temperatura ideal para se gerar a vulcanização de um elastômero é 150°C (± 30) [55]. Seguindo este parâmetro, realizou-se a reologia do material em uma isoterma nessa temperatura.

Por meio da equação, apresentada a seguir, calculou-se a T_{90} de cada proporção, obtendo-se os valores apresentados na Tabela 4.

$$T_{90} = (M_H - M_L) \times 0,9 + M_L \quad [55]$$

Em que:

M_H - Máximo torque

M_L - Mínimo torque

Tabela 4: Tempo de ótimo de vulcanização (T_{90}) para as diferentes proporções dos compósitos BN/Couro

Proporção dos Compósitos BN/Couro (%m)	Tempo
40/60	5' 45"
50/50	5' 48"
60/40	7' 42"

Por fim, o material foi prensado durante o tempo apresentado na Tabela 4 e sob as temperaturas de 120, 150 e 180°C e nas cargas de 2,5; 5,0 e 7,5 toneladas, para verificar a influência da pressão no comportamento das amostras e também sob uma carga de 5 toneladas, nas mesmas temperaturas, no intuito de se analisar a influência da temperatura no comportamento das amostras. Para a prensagem foi utilizada uma prensa da marca CHARLOTT, modelo de PH 15 Ton, apresentada na Figura 7.

**Figura 7:** Prensa termoeletrica utilizada para obtenção dos compósitos BN/Couro com controle de temperatura.

Ao concluir o processo de prensagem obteve-se os compósitos denominados BN/Couro, sendo observado que os compósitos prensados sob a temperatura de 120 e 150°C apresentaram as mesmas características visuais, uma coloração escura de boa

homogeneidade, como pode ser visto na Figura 8, onde são apresentadas as imagens dos compósitos prensados a 150°C sob a carga de 7,5 toneladas.

Entretanto, notou-se que os compósitos prensados a 180°C apresentaram um processo de expansão após a prensagem, fato que possivelmente está relacionado à alta temperatura utilizada, o que pode ser observado na Figura 9, onde são apresentadas as imagens dos compósitos prensados a 180°C sob a carga de 5 toneladas.

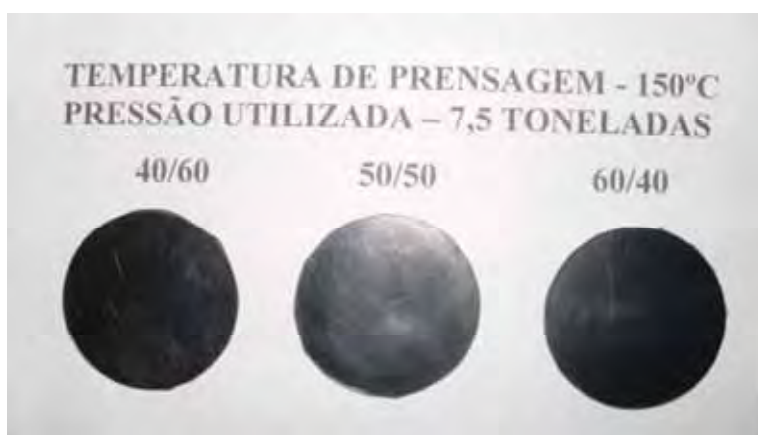


Figura 8: Foto dos compósitos BN/Couro prensados na temperatura de 150°C sob a carga de 7,5 toneladas.



Figura 9: Foto dos compósitos BN/Couro prensados sob a carga de 5 toneladas na temperaturas de 180°C

Como não foi possível a obtenção de um filme de borracha natural vulcanizada pelo método de prensagem a quente, optou-se em confeccionar um filme deste material via método *casting*. Para isso depositou-se 10 mL de látex em uma placa de petri devidamente

limpa e, posteriormente, levou-se a uma estufa da marca FANEM - modelo 520, durante o tempo de 6 horas, a temperatura de 60°C, obtendo-se ao término deste processo o filme de BN utilizado para realização das análises apresentadas a seguir.

3.4 Métodos de Caracterização

Neste item serão apresentados os métodos utilizados na caracterização dos compósitos BN/Couro.

3.4.1 Análises de propriedades mecânicas

Neste item serão descritas as técnicas utilizadas para análise das propriedades mecânicas dos compósitos BN/Couro. É necessário ressaltar que todas as técnicas foram feitas em triplicatas, sendo calculada posteriormente a média aritmética entre os valores obtidos. Também faz-se necessário mencionar que as técnicas de caracterização foram feitas no couro utilizado comercialmente na fabricação de solados de calçados para que assim tivesse um fator de comparação para os compósitos.

3.4.1.1 Ensaio mecânico (tensão x deformação)

A técnica de ensaio mecânico é utilizada para avaliar diversas propriedades mecânicas dos materiais. A máquina de ensaios de tração é projetada para alongar o corpo de prova a uma taxa constante, além de medir contínua e simultaneamente a carga instantânea aplicada e os alongamentos [56]. Os resultados obtidos são expostos por meio de gráficos, onde a tensão, em valores de MPa, é apresentada no eixo das ordenadas e a porcentagem de deformação no eixo das abscissas.

Para realizar esta medida foi utilizado um equipamento da marca EMIC modelo DL 2000. Os corpos de prova foram cortados em formato gravata, como apresentado na Figura

10, de acordo com a norma NBR 11032, e os ensaios realizados de acordo com a norma NBR 1141.



Figura 10: Corpos de prova utilizados para realização da técnica de ensaio mecânico

3.4.1.2 Resistência à quebra da flor

A técnica de resistência de quebra da flor é utilizada no âmbito industrial para determinação do grau de flexibilidade de couros na produção de solados de calçados, sendo que para o presente trabalho a técnica foi usada para determinar o grau de flexibilidade do compósito, assim como efetuar a comparação dos resultados obtidos com os do couro utilizado comercialmente.

Nessa técnica a amostra é dobrada em torno de diâmetros padronizados. O corpo de prova é fixado numa garra, tangenciado em relação ao mandril de teste forçado a dobrar num ângulo de 180° em torno do mandril. O teste começa com a dobra em torno do mandril de maior para o de menor diâmetro, sequencialmente o teste termina no mandril onde se verifica o trincamento. Após a realização dos testes, pode-se calcular o índice de rachadura de acordo com a seguinte equação:

$$I = nt$$

Em que:

I- Índice de rachadura

n- número do mandril suportado pelo corpo de prova

t- espessura do corpo de prova

Para a realização da técnica utilizou-se um equipamento denominado dobrômetro de marca MAQTEST pertencente ao *laboratório de ensaios físicos* da *Escola de Curtimento de Couro e Artefatos*. O equipamento utilizado possui diâmetro dos mandris de dobra de $(61,67 \pm 0,03)$ a $(6,76 \pm 0,03)$ mm e diâmetro do mandril auxiliar do encosto de 25 mm. Na Figura 11 é apresentado o equipamento utilizado.



Figura 11: Dobrômetro utilizado para realização da técnica de resistência de quebra da flor.

Os corpos de prova utilizados foram cortados como apresentado na Figura 12 de acordo com a norma NBR 11032, e os ensaios realizados de acordo com a norma NBR 11129.



Figura 12: Corpos de prova utilizados para realização da técnica de resistência à quebra da flor

3.4.1.3 Resistência à Abrasão

A técnica de resistência à abrasão é realizada para avaliar a resistência do material em um solo extremamente abrasivo e assim estimar a durabilidade do material quando utilizado diariamente.

Para a realização destas análises foi utilizado um abrasímetro de elastômeros e polímeros de marca MAQTEST - frequência: (40 ± 1) ciclo por minuto; diâmetro do cilindro: $(150 \pm 0,2)$ mm; curso de abrasão: $(40 \pm 0,2)$ m; deslocamento lateral do corpo de prova por voltas do cilindro: $(4,2 \pm 0,04)$ mm; força do corpo de prova sobre o cilindro $(5 \pm 0,1)$ N ou $(10 \pm 0,2)$ N; inclinação em relação à vertical do centro do eixo do suporte do corpo de prova: 3° ; distância na horizontal entre o centro do cilindro e o centro da pinça: < 1 mm.

O equipamento pertence ao *laboratório de ensaios físicos* da *Escola de Curtimento de Couro e Artefatos*, sendo apresentado na Figura 13.



Figura 13: Abrasímetro utilizado para realização da técnica de resistência abrasão.

Nesta técnica o corpo de prova é fixado na pinça de diâmetro variável e sujeito a um movimento combinado de rotação do cilindro, translação sobre o cilindro e compressão sobre a lixa. A abrasão é feita na face do corpo de prova que sofre desgaste. A lixa é fixada

no cilindro por fita de dupla face. O corpo de prova é fixado na pinça de diâmetro variável e posteriormente é colocado a rotacionar até que seu desgaste total seja detectado.

Após a conclusão da análise, mede-se o comprimento da lixa suportado pelo corpo de prova e realiza-se comparações entre as diferentes proporções e também em relação à resistência apresentada pelo couro utilizado no âmbito comercial, sendo que, de acordo com especialista da área, matérias que venham a suportar valores superiores a 70% do comprimento da lixa possuem aplicabilidade de mercado.

Os corpos de prova foram cortados como apresentado na Figura 14, de acordo com a norma NBR 11032, e os ensaios realizados de acordo com a norma DIN 5316.



Figura 14: Corpos de prova utilizados para realização da técnica de resistência à abrasão.

3.4.1.4 Absorção ao vapor de água

A técnica de absorção ao vapor de água é realizada com o intuito de averiguar a permeabilidade de materiais ao vapor de água que se encontra em contato direto com gases atmosféricos. Entre estes materiais pode-se usar como exemplo o couro cabedal utilizado em calçados.

A realização destas análises foram feitas em um permeabilímetro de marca MAQTEST - número de copos: 6; diâmetro interno do copo: (30 ± 3) mm; diâmetro da hélice: (224 ± 1) mm; dimensões das pás das hélices: $(90 \pm 1) \times (75 \pm 1)$ mm; número de

pás da hélice: $3a$ (120 ± 1)°; raio entre os centros dos copos: (67 ± 2)mm; velocidade do suporte dos copos: (75 ± 5) ciclos/min.; velocidade do ventilador: (1400 ± 100) ciclos/min.; distância entre as pás do ventilador e as tampas dos copos: (10 ± 5) mm, com tampa de proteção articulada.

O equipamento utilizado pertence ao *laboratório de ensaios físicos* da *Escola de Curtimento de Couro e Artefatos*, sendo apresentado na Figura 15.

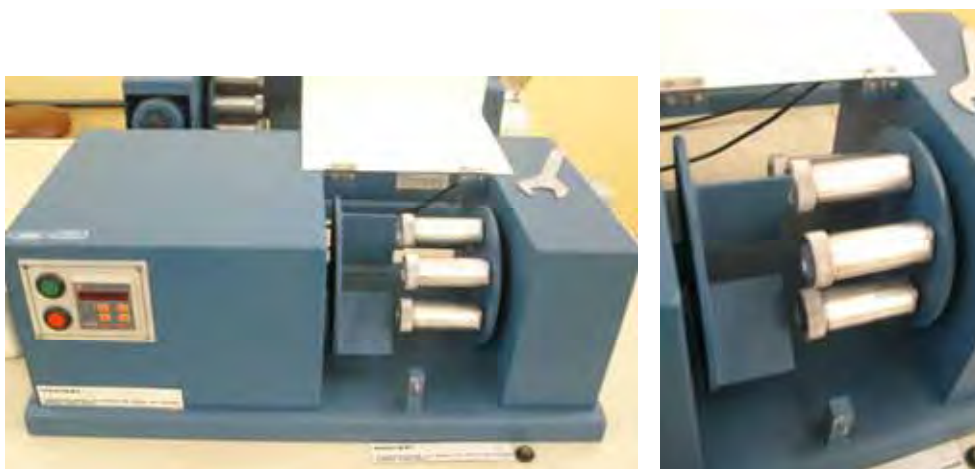


Figura 15: Permeabilímetro utilizado para realização da técnica de absorção de vapor de água.

Nesta técnica os corpos de prova são colocados nas bocas dos copos e contém no interior dessecante sólido (sílica-gel). Em seguida são montados no suporte dos copos. Por fim são expostos a uma forte corrente de ar, numa atmosfera padrão de temperatura e de umidade.

O ar e o dessecante dentro do copo estão em movimento constante. A umidade que atravessa o corpo de prova é absorvida pelo dessecante e determinada pela diferença de peso do copo entre o final e o início do teste. Ao fim dos testes é calculada a *permeabilidade ao vapor de água*, por meio da seguinte equação:

$$P = (7640 \text{ m}) / (d^2 t)$$

Em que:

P – Permeabilidade ao vapor de água

m – diferença de massa dos corpos de prova entre a primeira e a segunda etapa da análise

d – diâmetro do gargalo

t – tempo entre a primeira e a segunda medida

7640 – constante prevista pela norma técnica

Os corpos de prova utilizados foram cortados seguindo a norma NBR 11032 e os ensaios realizados de acordo com a norma NBR: 12834.

3.4.1.5 Absorção de água via imersão

O estudo de absorção de água via imersão foi realizado a fim de substituir a técnica de determinação de água em couro sola, técnica proposta inicialmente que não foi possível a realização devido ao alto grau de rigidez do material, motivo pelo qual não foi possível efetuar a moldagem dos corpos de prova no equipamento.

Para a realização dos estudos utilizou-se um processo sistemático de imersão manual em diferentes tempos efetuando-se a pesagem do material ao término de cada etapa. Por fim é realizada a análise comparativa entre os resultados das diferentes proporções de produção dos compósitos e também destes com a do couro sola utilizado comercialmente.

3.4.2 Análises morfológicas

3.4.2.1 Microscopia Óptica (MO)

A técnica de microscopia óptica foi realizada com o intuito de se efetuar a análise superficial dos compósitos com diferentes aumentos e assim poder averiguar visualmente o comportamento interativo entre os constituintes.

Para a realização da técnica, os compósitos foram colocados sobre lâminas de vidro devidamente limpas e observados com o auxílio do sistema de digitalização de imagens, SDI, que constitui de um microscópio Leica DMRX com aumento de 50X, 100X, 200X, 500X, 1000X e 1500X e um computador Pentium III acoplado a uma câmera digitalizadora (ExwaveHAD, Sony, modelo SSC-DC54A). O sistema utiliza o software *Image-Pro Plus* 4.0.

3.4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para avaliar mais detalhadamente a interação entre os constituintes realizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura. Para isto utiliza-se um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000 x) e resolução. As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz a qual se é habituado.

As análises de MEV foram realizadas pelo Doutor em física Nelson José Heraldo Gallo, do laboratório de microscopia eletrônica-IFSC/USP, com a utilização do equipamento *Digital Scanning Microscope*, modelo DSM 960-ZEISS.

3.4.2.3 Energia Dispersiva de Raio - X (EDX)

A técnica de energia dispersiva de raio-X (EDX) foi realizada com o objetivo de se identificar os elementos químicos que não reagiram no processo de vulcanização do compósito, podendo-se assim avaliar se a formulação é a mais indicada para o processo de produção do material.

Sabe-se que ao realizar a técnica de microscopia eletrônica de varredura, quando o feixe de elétrons incide sobre o compósito, os elétrons mais externos dos átomos e os íons

constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida, a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-X. Esta energia é captada por um detector que por sua vez mede a energia do mesmo. Como os elétrons de um átomo possuem energias distintas, pode-se determinar os elementos químicos presentes na região de análise e o elemento observado [57].

3.4.2.4 Microscopia de força atômica (AFM)

O princípio de funcionamento do AFM baseia-se na varredura da superfície da amostra por uma ponta piramidal (ponteira) de alguns micrômetros de comprimento (100 a 200 μm) e geralmente com menos de vinte nanômetros de diâmetro, integrada em um *cantilever* flexível. A força mais comumente associada com AFM na deflexão do *cantilever* é a força de van der Waals [58].

As análises AFM foram realizadas em um microscópio de força atômica modelo MultiMode Nanoscope 3a fabricado pela empresa Digital Instruments/Veeco, usando contato intermitente (*tapping mode*) com um tip de silício oscilando a 330.000 Hz e velocidade de varredura 10 $\mu\text{m/s}$, coletando imagens no sentido do retraço da varredura para todas as imagens.

3.4.3 Análises estruturais

3.4.3.1 Espectroscopia por FT-IR modo ATR

A técnica de Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) foi realizada no couro *wet-blue*, na borracha natural e nos compósitos de BN/Couro. Para essas análises utilizou-se um equipamento da marca Bruker modelo Vector 22, na região entre 4000 e 400 cm^{-1} ; a energia do feixe é toda usada sem que seja dividida em fatias através de fendas.

3.4.3.2 Espectroscopia Raman

A técnica de Espectroscopia Raman foi realizada no couro *wet-blue*, na borracha natural e nos compósitos de BN/Couro. Os materiais foram caracterizados no Laboratório de Filmes Finos e Espectroscopia do Departamento de Física, Química e Biologia da FCT – UNESP de Presidente Prudente, através do espectrógrafo micro-Raman, marca Renishaw modelo In-Via.

3.4.4 Análises Térmicas

3.4.4.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A técnica de DSC foi realizada principalmente para estudar a miscibilidade do couro *wet-blue*, dos filmes de borracha pura e os compósitos de BN/Couro. As análises foram feitas em um equipamento da marca NETZCH modelo 209, todas as medidas foram realizadas com razão de aquecimento de 10°C/min na faixa de –100 a 500°C, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 25 mL/min. A quantidade de massa utilizada para a realização das medidas foi de aproximadamente 5 mg.

3.4.4.2 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

A técnica de DMA foi realizada para analisar as propriedades mecânicas dos materiais em diferentes temperaturas. As análises foram feitas em um equipamento da marca *NETZSCH* modelo 242C. As medidas foram realizadas em um intervalo de temperatura de -100°C a 150°C, utilizando força dinâmica de 5 N, força estática de 1,5 N, razão de aquecimento de 5°C/min, frequência de 5 Hz. Os corpos de prova foram cortados com dimensões de aproximadamente 2,0x2,0x10 mm.

3.4.4.3 Análise Termogravimétrica (TG)

Realizou-se a técnica de análise termogravimétrica a fim de analisar a decomposição térmica do material. As análises foram realizadas em um equipamento da marca NETZSCH modelo 242C, com faixa de temperatura de ambiente até 900°C, com razão de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio e fluxo de 20 ml/min. A quantidade de massa usada para a realização das medidas foi de aproximadamente 5 mg.

3.4.4.4 TG/FT-IR Acoplados

Nesta técnica os gases evaporados nos estudos termogravimétricos são canalizados para uma câmara que faz medidas de infravermelho simultâneo, e no final da medida, o software junta todas as medidas de infravermelho e forma uma imagem tridimensional, podendo assim relacionar em determinada temperatura ou tempo de análise o que evaporou do material analisado.

Para a realização desta técnica utilizou-se um equipamento de análise termogravimétrica (TG) da marca NETZSCH modelo 209, acoplado ao espectrômetro de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), da marca Bruker modelo Vector 22.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As caracterizações foram realizadas nos compósitos prensados na temperatura de 150°C, pois segundo a literatura, essa é a temperatura mais indicada para se obter a vulcanização da BN. Os compósitos produzidos na temperatura de 120°C apresentaram grande afloramento de vulcanizantes para a superfície da material. Segundo BUDENBERG [54], isto ocorre porque a utilização de uma temperatura inferior à indicada implica no retardo da plena vulcanização do material, ou seja, é necessário aumentar o tempo de vulcanização quando se diminui a temperatura, logo não é viável utilizar temperaturas inferiores a 150°C.

Os compósitos produzidos na temperatura de 180°C, como pode ser visto na Figura 09 do item 3.2, apresentaram total anomalia em seu formato e visivelmente não apresentam boa propriedade mecânica. Esse comportamento se deu devido a elevada temperatura de prensagem, iniciou-se a degradação dos agentes de vulcanização, o que interferiu diretamente nas propriedades do material, levado a concluir que não é aconselhável a prensagem dos compósitos a temperaturas superiores a 150°C.

4.1 Análises de propriedades mecânicas

4.1.1 Ensaio mecânico (tensão x deformação)

A técnica de ensaio mecânico foi realizada com o objetivo de avaliar as propriedades mecânicas do couro, da BN e dos compósitos BN/Couro e dessa forma poder relacioná-las entre si. Na Figura 16 é apresentado o resultado obtido para o couro bovino de uso comercial na produção de solados de sapato. A amostra utilizada apresentava 2,00 mm de espessura e foi cortada de acordo com a descrição apresentada no item 3.4.1.1.

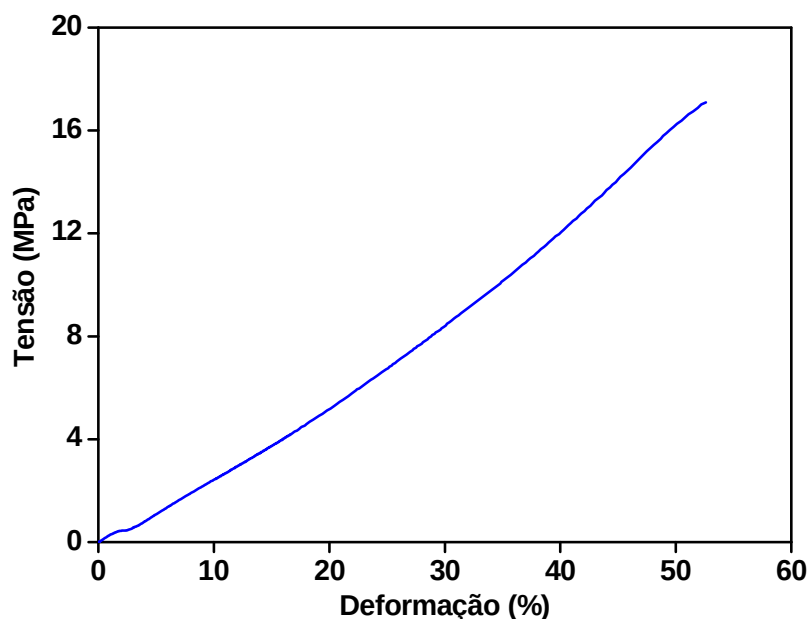


Figura 16: Ensaio mecânico tensão vs deformação do couro bovino utilizado comercialmente.

Na Figura 16 verifica-se que o couro é um material com boa flexibilidade, com baixa deformação linear quando comparado com materiais que possuem propriedade elastomérica. Esse comportamento se dá devido sua formação estrutural, pois este é composto de um entrelaçamento de fibras formadas por cadeias de aminoácidos interligadas entre si via formação de *cross-links* por meio do cromo [59]. Observando-se qualitativamente a curva de ensaio mecânico do couro, conclui-se que em ausência de tensão as fibras mesmo entrelaçadas possuem certa “folga”, fato que propicia ao material um bom grau de flexibilidade.

Contudo, ao se exercer tensão sobre o material ocorre a plena acomodação entre as fibras até seu total alinhamento, onde ocorre a ruptura do material. Também é visto para couro em 2,33% de deformação um desnível da curva, fato que define a mudança da região elástica para plástica do material, e esta mudança mostra que mesmo apresentando baixo valor de deformação o material possui região elástica bem definida.

Na Figura 17 é apresentado o resultado de ensaio mecânico obtido para a borracha natural adquirida pelo método *casting*.

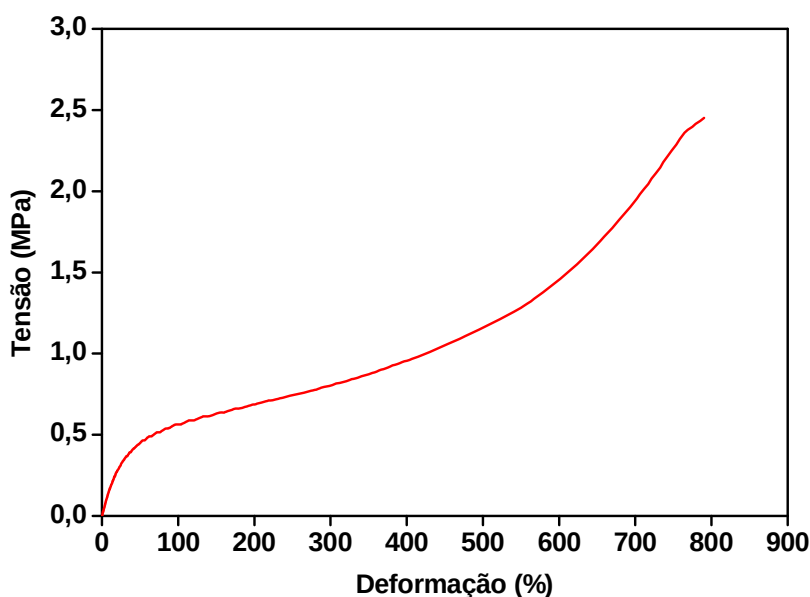


Figura 17: Ensaio mecânico tensão vs deformação da borracha natural.

Analisando a Figura 17 verifica-se que a BN é um material que possui grande capacidade de deformação, de $\approx 790\%$ sob baixa tensão de $\approx 2,45$ MPa, característicos de materiais com propriedades elastoméricas. Observa-se também uma região elástica e plástica bem definida (região elástica de 0 à 45% de deformação e região plástica de 45 à 790% de deformação), sendo a região plástica predominante no material, o que lhe fornece grande ductilidade [56].

Por meio da análise qualitativa da curva, pode-se afirmar que o comportamento das cadeias poliméricas da BN é análogo ao comportamento das fibras do couro, pois de acordo com a literatura, sabe-se que a BN possui cadeias poliméricas lineares enoveladas, assim a ação de tensão sobre as mesmas implica no estiramento e ruptura macroscópica do material. Com o conhecimento dessa propriedade, pode-se vulcanizar a mesma e assim controlar seu

grau de deformação e também sua resistência à tensão, propriedade muito utilizada por indústrias de elastômeros.

Na Figura 18 são apresentados os resultados obtidos pela técnica de ensaio mecânico para os compósitos produzidos em diferentes proporções.

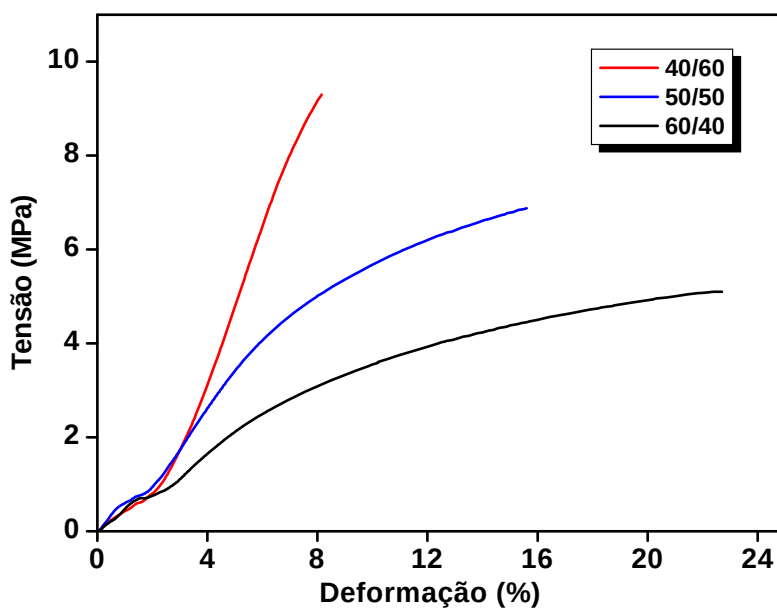


Figura 18: Ensaio mecânico tensão vs deformação dos compósitos 40/60, 50/50 e 60/40 produzidos a 150°C sob a carga de 5 Toneladas.

Na Tabela 5 são apresentados os valores de tensão e de deformação no ponto de ruptura dos compósitos para que possa avaliar quantitativamente os resultados obtidos.

Tabela 5: Valores de tensão e deformação no ponto de ruptura dos compósitos BN/Couro produzidos na proporção 40/60, 50/50 e 60/40

Proporção (%m)	Tensão (MPa)	Deformação (ε %)
40/60	9,3	8,1
50/50	6,9	15,6
60/40	5,1	22,6

Observando os resultados apresentados na Figura 18 e na Tabela 5 verifica-se o aumento da deformação e a diminuição da tensão de ruptura dos compósitos de acordo com

a proporção produzida, sendo que a relação citada é diretamente relacionada com o aumento de BN nos compósitos.

De acordo com o resultado, nota-se que a predominância de BN acarreta uma maior propriedade elastomérica do compósito. Também é notado na Figura 18 que independente da proporção dos compósitos as regiões elástica e plástica se matêm bem definidas na amostra, fato que confirma a predominância da BN no material.

A Figura 19 apresenta uma análise comparativa das curvas de ensaio mecânico do couro, da borracha natural e do compósito BN/Couro na proporção 50/50 (%m).

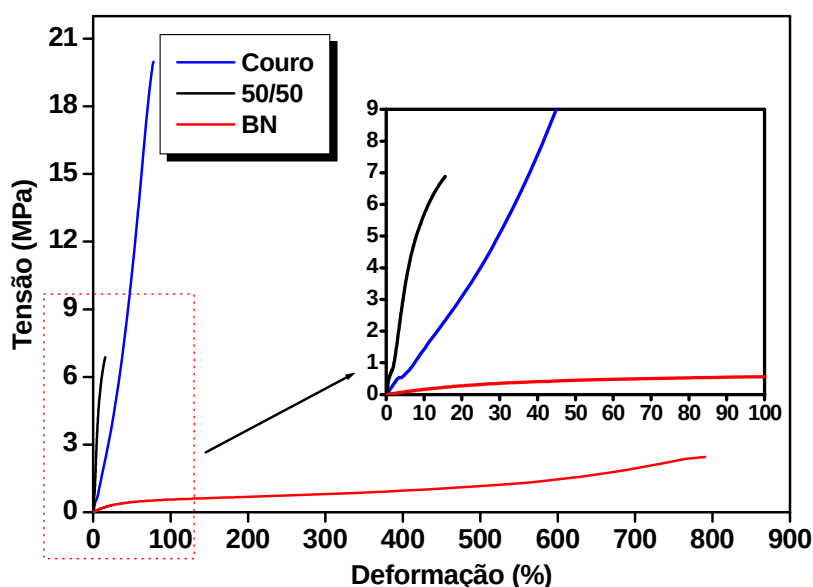


Figura 19: Ensaio mecânico tensão vs deformação da BN, couro e compósito 50/50 produzido a 150°C sob a carga de 5 Toneladas.

Como pode ser observado na Figura 19, o compósito 50/50 (%m) apresentou, em relação à tensão, comportamento intermediário quando comparado aos resultados obtidos para seus materiais constituintes, contudo nota-se que este possui deformação inferior ao couro.

Acredita-se que a pouca deformação e a tensão de ruptura apresentada pelo compósito ocorra devido a dois motivos: o primeiro está relacionado com a formulação

utilizada para a vulcanização da BN presente no compósito. Possivelmente a quantidade de vulcanizantes esteja em excesso, o que ocasiona a formação de grande quantidade de ligações cruzadas, fazendo com que o material apresente alta resistência ao estiramento e pouca deformação.

O segundo motivo que causa a baixa deformação apresentada pelo compósito possivelmente esteja relacionado à inserção das partículas de couro na BN, pois nota-se que, devido a predominância de borracha no compósito, esta se comporta como a matriz polimérica e o couro como carga *não-reforçante*, interferindo nas propriedades elastoméricas da BN, causando a baixa deformação do material, fato que corrobora os valores observados na Figura 18 e na Tabela 5.

Como mencionado no item 3.3, os compósitos foram prensados em cargas de 2,5; 5,0 e 7,5 toneladas, a fim de averiguar a influência da pressão sobre as propriedades mecânicas do material. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 20 para os compósitos produzidos na proporção 50/50 (%m).

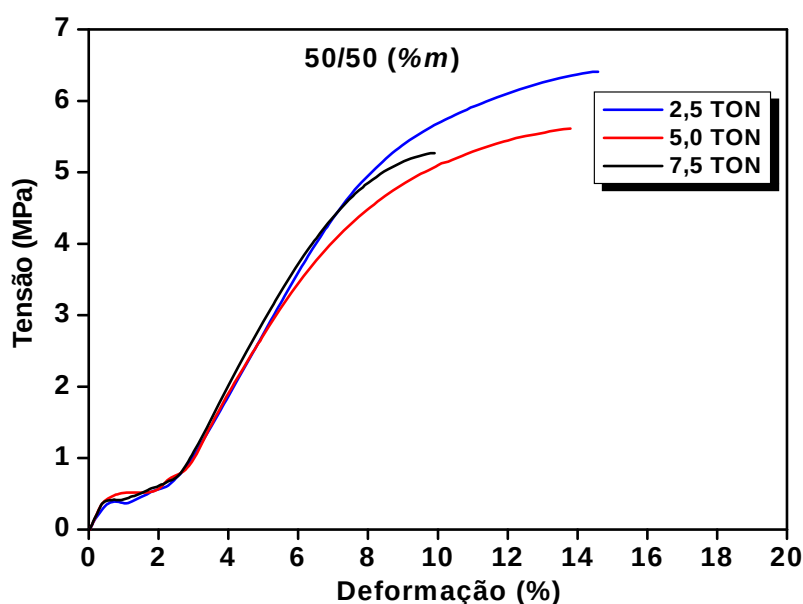


Figura 20: Ensaio mecânico tensão vs deformação dos compósitos 50/50 produzidos a 150°C em cargas de 2,5; 5,0 e 7,5 Toneladas.

Na Figura 20 verifica-se que as três proporções apresentaram comportamento qualitativo semelhantes, sendo que os compósitos produzidos em carga de 2,5 e 5,0 toneladas apresentaram valores muito próximos de tensão de deformação no ponto de ruptura, enquanto que o compósito produzido em carga de 7,5 toneladas apresentou valor inferior aos demais, o que leva a concluir que esta carga não é a mais indicada para a confecção do material, embora ainda não se saiba se este efeito pode vir a afetar a qualidade do produto final.

Em relação aos demais valores utilizados, nota-se que a amostra prensada sob 2,5 toneladas apresentou maiores valores de tensão e deformação, contudo sem grande discrepância em relação à amostra prensada a 5,0 toneladas. Todavia, as amostras prensadas a 5,0 toneladas apresentaram maior uniformidade, com uma superfície mais plana em comparação com a amostra prensada a 2,5 toneladas.

Diante dos resultados obtidos e levando em conta o fato de que o presente projeto visa o direcionamento para o compósito produzido com boas propriedades físicas, assim como bom aspecto visual. A seguir serão feitas somente análises dos compósitos prensados sob a carga de 5,0 toneladas à temperatura de 150°C.

4.1.2 Resistência à quebra da flor

A técnica de resistência à quebra da flor foi realizada com o objetivo de avaliar o grau de flexibilidade dos compósitos, e compará-lo com o resultado obtido com o couro sola utilizado com fim comercial, para que dessa forma se possa verificar possíveis aplicações para o novo material.

Os ensaios foram realizados de acordo com as etapas citadas no item 3.4.1.2, sendo calculado o índice de rachadura ao final dos ensaios. Os valores de **I**, **n** e **t** dos compósitos estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Valores de espessura, mandril suportado e índice de rachadura do couro sola utilizado comercialmente e dos compósitos BN/Couro.

Amostra	t	n	I
Couro Sola	2,00	8	16,00
40/60 (%m)	2,55	2	5,95
50/50 (%m)	2,87	4	11,48
60/40 (%m)	2,86	5	14,30

Para uma melhor visualização, os valores dos índices de rachadura estão apresentados em formato de gráfico de barras na Figura 21.

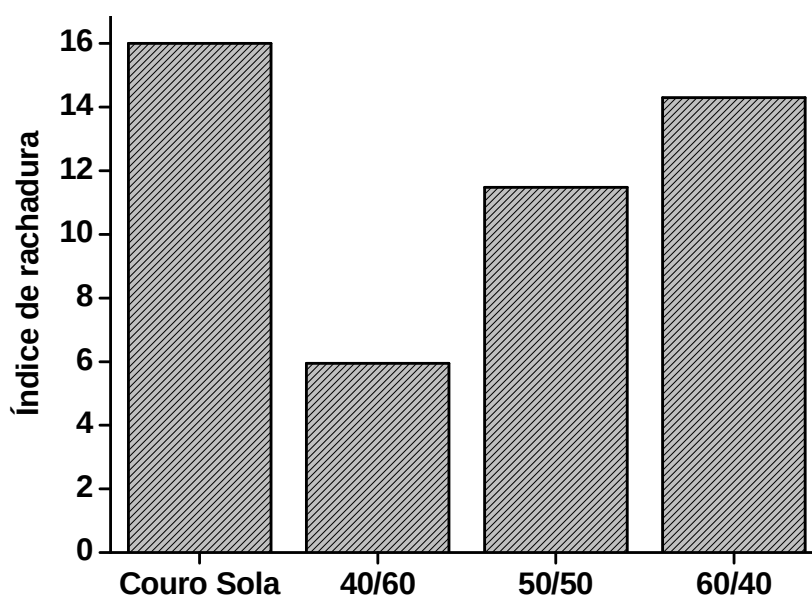


Figura 21: Valores do índice de rachadura do couro sola utilizado comercialmente e dos compósitos BN/Couro produzidos em diferentes proporções.

Como pode ser observado na Tabela 6 e na Figura 21, todos os compósitos apresentaram índice de rachadura inferior ao do couro sola utilizado comercialmente, provando que o material possui alto grau de rigidez com baixa capacidade de dobra, sendo

que de acordo com este resultado verifica-se que o compósito não é indicado para a utilização em substituição ao couro cabedal, ou seja, o couro usado para revestimento de interior de automóveis e na camada superior de calçados, pois sabe-se que para essas aplicações é necessário um material com alto grau de flexibilidade.

Em relação às proporções produzidas, nota-se que ocorreu o aumento no índice de rachadura para as amostras que apresentavam maior proporção de BN, o que vem a corroborar a análise feita via ensaio mecânico, no qual foi verificado que a presença do couro na BN gerou a diminuição das propriedades elastoméricas, acarretando uma baixa deformação linear e também baixa capacidade de dobra.

4.1.3 Resistência à abrasão

A técnica de resistência à abrasão foi realizada a fim de averiguar o comportamento dos compósitos quando em contato com uma superfície extremamente abrasiva, para que dessa maneira se pudesse compará-lo ao couro utilizado comercialmente, e assim estimar seu tempo de vida útil.

Na Tabela 7 é apresentado para o couro e nas Tabelas 8, 9 e 10 para os compósitos BN/Couro 40/60, 50/50 e 60/40, os valores obtidos para a técnica de abrasão, o valor médio e a relação percentual do couro sola, respectivamente.

Tabela 7: Resultados da técnica de resistência à abrasão do couro sola utilizado comercialmente

Couro Sola (material de referência)	
Corpo de prova	Comprimento da lixa percorrido (cm)
1	28,5
2	33,0
3	49,0
Média: 36,8 cm	
Relação percentual: 99,46%	

Tabela 8: Resultados da técnica de resistência à abrasão do compósito 40/60

Compósito 40/60	
Corpo de prova	Comprimento da lixa percorrido (cm)
1	25,0
2	30,0
3	27,0
Média: 27,3 cm	
Resistência percentual: 73,8%	

Tabela 9: Resultados da técnica de resistência à abrasão do compósito 50/50

Compósito 50/50	
Corpo de prova	Comprimento da lixa percorrido (cm)
1	42,0
2	32,0
3	29,0
Média: 34,3 cm	
Resistência percentual: 92,7%	

Tabela 10: Resultados da técnica de resistência à abrasão do compósito 60/40

Compósito 60/40	
Corpo de prova	Comprimento da lixa percorrido (cm)
1	32,0
2	30,0
3	31,0
Média: 31,0 cm	
Resistência percentual: 83,8%	

A fim de avaliar qualitativamente, os resultados foram dispostos em gráficos de barras apresentado na Figura 22.

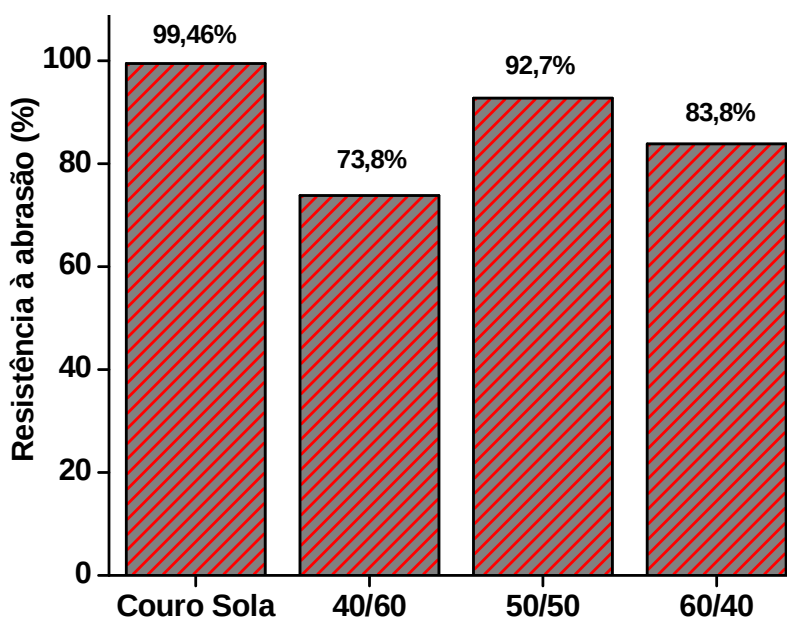


Figura 22: Resistência à abrasão (%) do couro sola utilizado comercialmente e dos compósitos BN/Couro produzidos em diferentes proporções.

Os resultados apresentados nas Tabelas 7, 8, 9, 10 e da Figura 22 mostram que os compósitos têm altos valores de resistência ao desgaste, com valores acima de 70% em relação ao comprimento da lixa utilizada para simular um solo de grande rugosidade.

Em relação à proporção dos compósitos, notou-se que o compósito 40/60 apresentou menor grau de resistência ao desgaste. Este fato mostra que o aumento de BN na amostra implica no aumento de resistência ao desgaste do material.

Esse último fato ocorre porque a BN é um material de alta resistência ao desgaste, sendo que para os compósitos este material recobre as partículas de couro, fazendo que estas não fiquem expostas ao contato direto com o solo. Ao se desgastar a BN, as partículas de couro são expostas liberando-se do material, acelerando o processo desgaste. Todavia, nota-se que o compósito 60/40 apresentou resistência inferior quando comparado ao compósito 50/50, fato que possivelmente esteja relacionado ao processo de produção do material, cujo processo de incorporação não permite uma plena distribuição das partículas de couro na BN, o que acarreta diferença das características do material.

4.1.4 Absorção ao vapor de água

A técnica de absorção ao vapor de água foi realizada com o objetivo de avaliar o ganho de massa dos materiais diante sua exposição a vapores atmosféricos. Os valores obtidos para a permeabilidade ao vapor de água dos compósitos e do couro utilizado comercialmente estão expostos na Tabela 11.

Tabela 11: valores de permeabilidade ao vapor de água do couro utilizado comercialmente e dos compósitos BN/Couro.

Corpo de Prova	Permeabilidade ao vapor de água
Couro	3,6 mg/cm ² h
40/60	1,74 mg/cm ² h
50/50	0,24 mg/cm ² h
60/40	0,24 mg/cm ² h

Como pode ser observado na Tabela 11, há uma grande discrepância entre os valores de permeabilidade ao vapor de água do couro em relação aos compósitos. Este comportamento já era esperado, pois, como já mencionado no item 3.3, o couro é um material de baixa densidade e grande capacidade de absorção, contudo a BN é um material de alto grau de impermeabilidade fornecendo aos compósitos baixa capacidade de absorção.

Ao analisar o comportamento entre as diferentes proporções de produção dos compósitos, nota-se uma maior absorção para o compósito 40/60 quando comparado aos compósitos 50/50 e 60/40, isso ocorre devido a grande proporção de partículas de couro na amostra, o que impossibilita o pleno recobrimento das mesmas pela BN, fazendo com que estas fiquem em contato com gases atmosféricos, acarretando na maior absorção pelo compósito.

Em relação aos compósitos 50/50 e 60/40, nota-se que ambos apresentaram o mesmo valor de permeabilidade ao vapor de água, indicando que a quantidade de BN acima de 50% dos conteúdos é suficiente para impermeabilizar os compósitos.

4.1.5 Absorção de água via imersão

A técnica de absorção de água via imersão foi realizada no couro comercial e nos compósitos BN/Couro produzidos nas proporções 40/60, 50/50 e 60/40. Para a execução da técnica adotou-se os seguintes tempos de imersão: 30, 60, 90, 120, 180, 300, 600 e 900 segundos, sendo que no término de cada tempo, se efetuou o processo sistemático de secagem do excesso de água presente na superfície das amostras utilizando papel toalha para em seguida realizar a pesagem das amostras.

Para uma melhor análise quantitativa, os resultados são apresentados nas Tabelas 12, 13, 14 e 15, as quais apresentam os valores obtidos para o couro e para os compósitos 40/60, 50/50 e 60/40, respectivamente.

Tabela 12: Resultado da técnica de absorção de água via imersão do couro utilizado comercialmente

Couro	
Tempo (segundos)	Massa de água absorvida (g)
30	1,6909
60	2,1205
90	2,4116
120	2,4518
180	2,5189
300	2,5671
600	2,5961
900	2,6354

Tabela 13: Resultado da técnica de absorção de água via imersão do compósito 40/60

40/60	
Tempo (segundos)	Massa de água absorvida (g)
30	0,0214
60	0,0390
90	0,0593
120	0,0800
180	0,1192
300	0,2038
600	0,4015
900	0,4550

Tabela 14: Resultado da técnica de absorção de água via imersão do compósito 50/50

50/50	
Tempo (segundos)	Massa de água absorvida (g)
30	0,0055
60	0,0124
90	0,0206
120	0,0274
180	0,0472
300	0,0622
600	0,0852
900	0,1140

Tabela 15: Resultado da técnica de absorção de água via imersão do compósito 60/40

60/40	
Tempo (segundos)	Massa de água absorvida (g)
30	0,0063
60	0,0113
90	0,0177
120	0,0204
180	0,0327
300	0,0425
600	0,0536
900	0,0684

Com os resultados obtidos, plotou-se o gráfico *massa x tempo* para que se possa analisar qualitativamente o comportamento apresentado pelos materiais, este gráfico está apresentado na Figura 23.

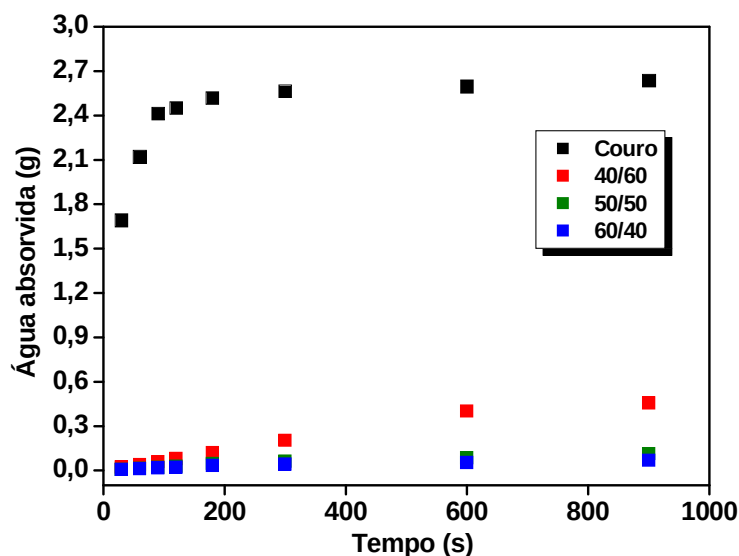


Figura 23: Valores de massa de água x tempo de imersão do couro sola utilizado comercialmente e dos compósitos BN/Couro produzidos em diferentes proporções, obtidos via técnica de imersão.

Analisando os resultados apresentados nas Tabelas 12 a 15 e na Figura 23, observa-se que o couro, quando comparado aos compósitos, apresentou grande capacidade de absorção, fato que confirma a análise feita pela técnica de absorção de vapor de água, pois como se trata de uma estrutura fibrosa hidrofílica de baixa densidade, tem capacidade de absorver grandes quantidades de líquidos, por esse motivo esse material não é utilizado na fabricação de utensílios industriais que contêm contato prolongado com líquidos.

Para os compósitos produzidos em diferentes proporções, nota-se que todas as proporções apresentaram baixo valor de absorção. Esses resultados podem ser melhor observados na Figura 24, que é uma ampliação da Figura 23.

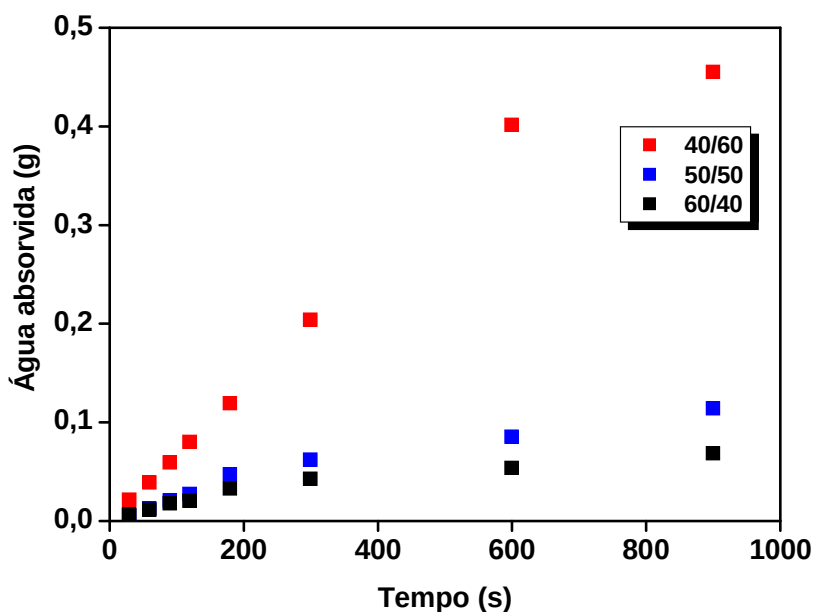


Figura 24: Valores de massa de água x tempo de imersão dos compósitos BN/Couro produzidos em diferentes proporções, obtidos via técnica de imersão.

Analisando a Figura 24, constata-se que assim como observado na técnica de absorção ao vapor de água, a absorção de água na fase líquida está diretamente relacionada à proporção de BN na amostra, verifica-se que o compósito 40/60 apresentou um maior valor de absorção, com crescimento linear com o tempo até aproximadamente 600 segundos, quando ocorre a saturação, seguido pelos compósitos 50/50 e 60/40 que praticamente apresentaram o mesmo comportamento de absorção.

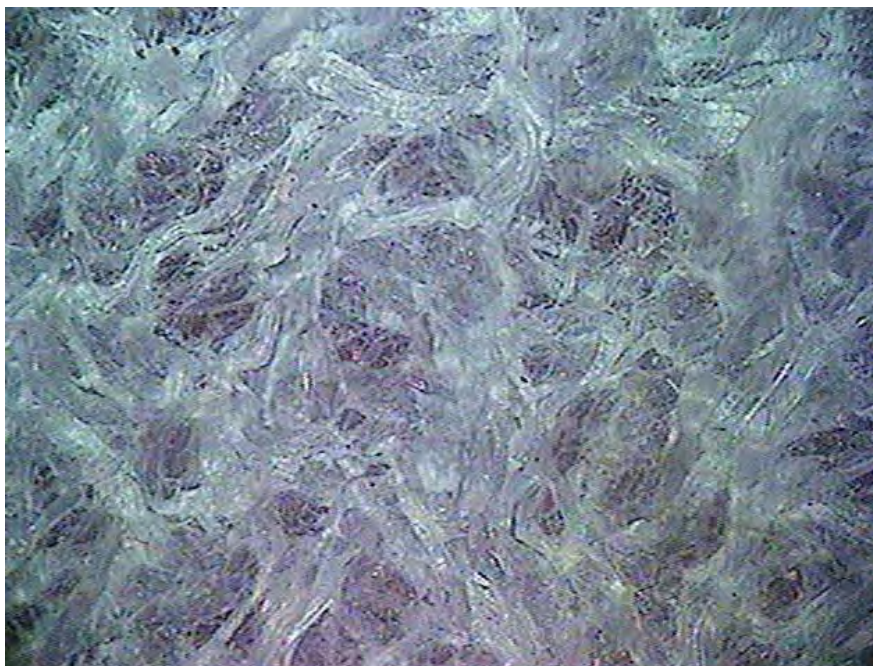
Esse último resultado confirma que a quantidade de BN na proporção de 50% dos constituintes foi suficiente para evitar o processo de absorção tanto de vapor como de água no compósito. De acordo com esses valores, juntamente com sua alta rigidez, pode-se afirmar que, de acordo com a proporção do compósito podem-se obter diferentes aplicações em diversos setores para o mesmo material, ou seja, as indústrias podem utilizar este material em diversos produtos com baixa ou alta capacidade de absorção de líquidos e gases.

4.2 Análises morfológicas

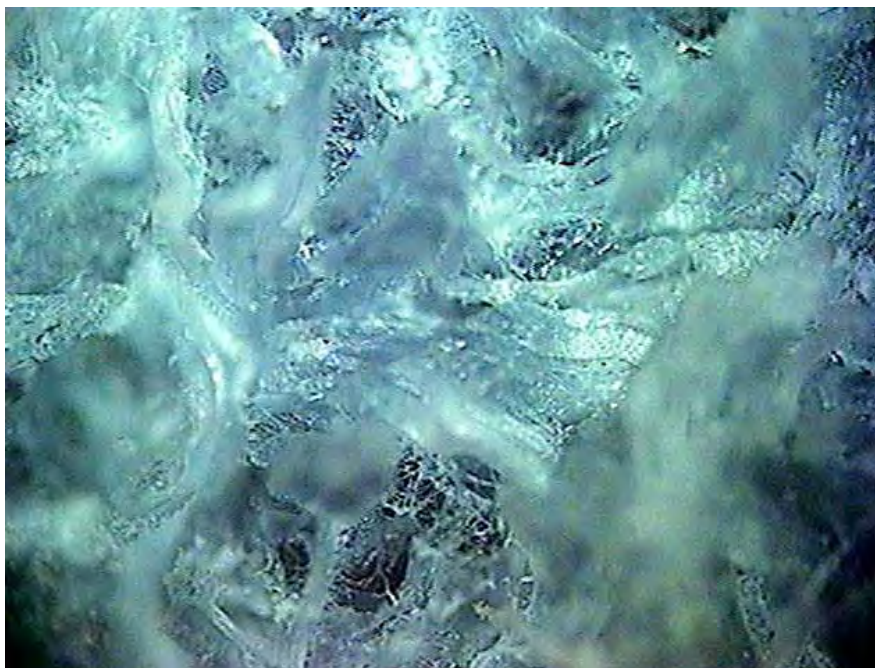
4.2.1 Microscopia Óptica (MO)

Este item apresenta as imagens obtidas pela técnica de microscopia óptica com amplificação nominal de 50X, 100X, 200X e 500X. Esta técnica foi realizada com o intuito de se analisar a morfologia da superfície dos compósitos e dessa forma avaliar como se dá a interação física entre os materiais constituintes. Não será apresentada a microscopia óptica da BN, pois como este material é homogêneo de alto grau de transparência, as ampliações geradas não demonstraram região de interesse de estudo.

Na Figura 25 é exposta a microscopia óptica do couro *wet-blue* com aumento de 50X e 100X. Não foi possível obter maiores ampliações, pois devido a irregularidade da superfície do material não se conseguiu focar a superfície a ser analisada.



(a)

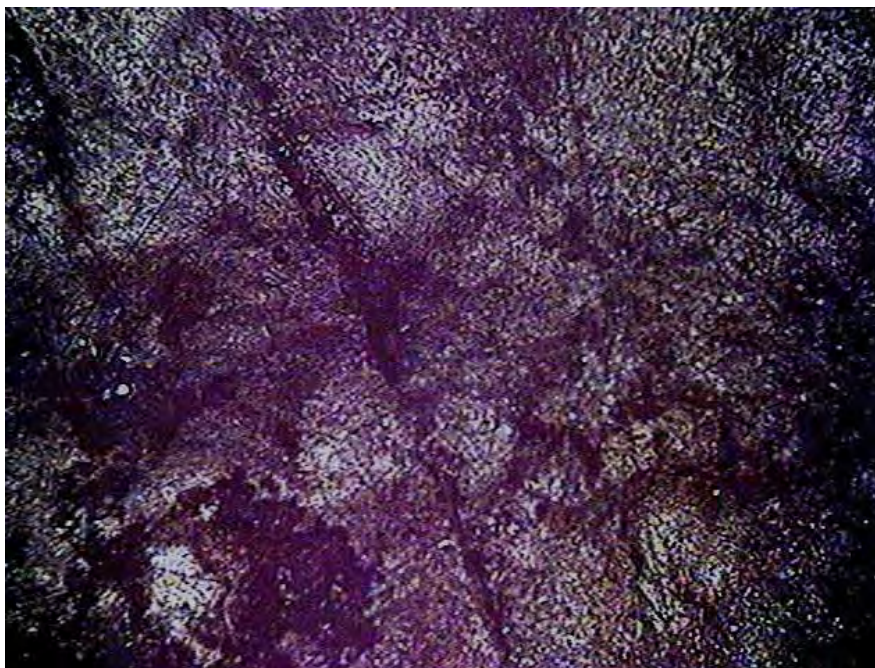


(b)

Figura 25: Microscopia óptica do couro *wet-blue* com amplificação de 50X(a) e 100(b)

Observa-se na Figura 25 que o couro *wet-blue* apresenta uma estrutura fibrilar distribuída aleatoriamente. Nota-se a existência de fibras de pequeno diâmetro que entrelaçam-se gerando fibras de maior diâmetro e estas por sua vez se entrelaçam gerando o material de alta resistência.

Na Figura 26 é apresentada a microscopia óptica dos compósitos BN/Couro produzidos nas proporções de 40/60, 50/50 e 60/40 com aumento de 50X.

**(a)****(b)**



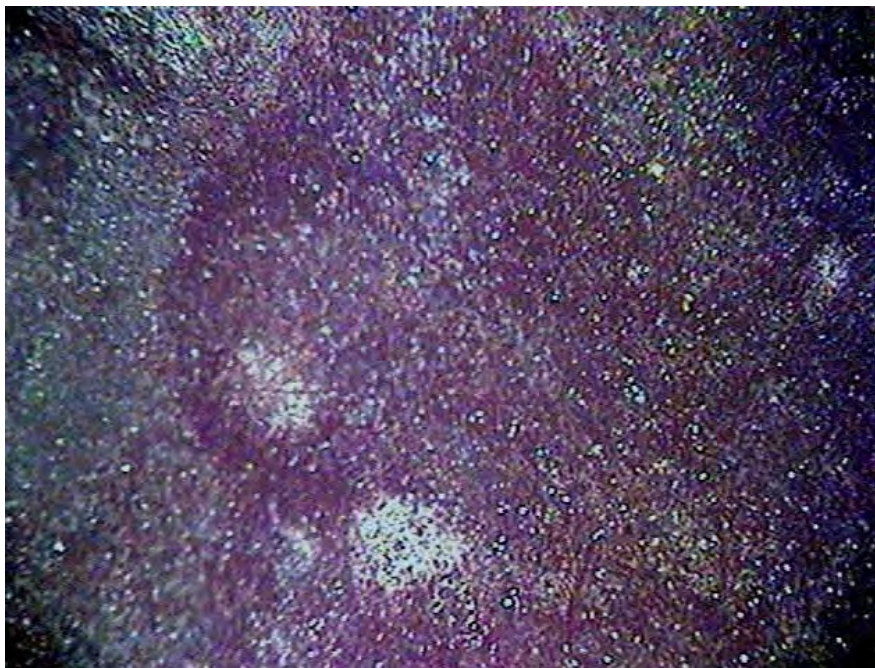
(c)

Figura 26: Microscopia óptica com ampliação de 50X dos compósitos BN/Couro produzidos nas proporções 40/60 (a), 50/50(b), 60/40 (c).

Observando a Figura 26, verifica-se que todos os compósitos, independente da proporção, apresentaram coloração escura. Este comportamento está relacionado ao processo de aquecimento ao qual o material foi submetido, juntamente com a carga exercida durante a prensagem, que gera o escurecimento da BN presente na amostra, assim como a plastificação da superfície, tornando-a lisa, sem grandes rugosidades em nível microscópico.

Analisando-se a rugosidade do material, nota-se que esta pode ser diretamente relacionada à proporção de BN no compósito, sendo possível observar na Figura 26 que o compósito 40/60 apresentou alto grau de rugosidade, seguido pelo compósito 50/50 e por fim 60/40, contudo não foi observada grande variação entre os compósitos 50/50 e 60/40, o que leva a conclusão que para proporções superiores a 50/50 a quantidade de BN é suficiente para gerar uma boa regularidade de superfície.

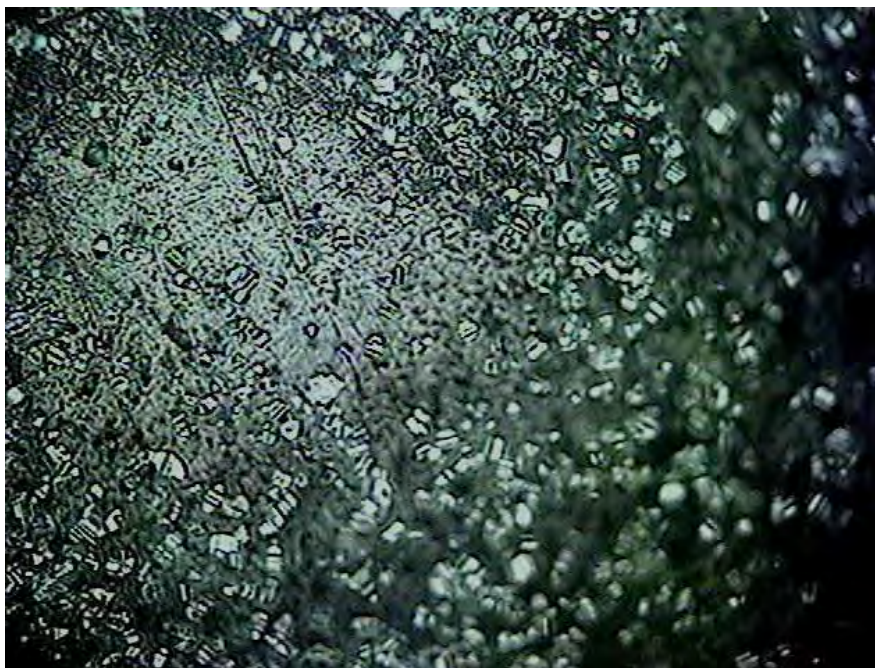
Nas Figuras 27, 28 e 29 são apresentadas a microscopia óptica com aumento de 50, 100, 200 e 500X dos compósitos produzidos na proporção de 40/60, 50/50 e 60/40, respectivamente.



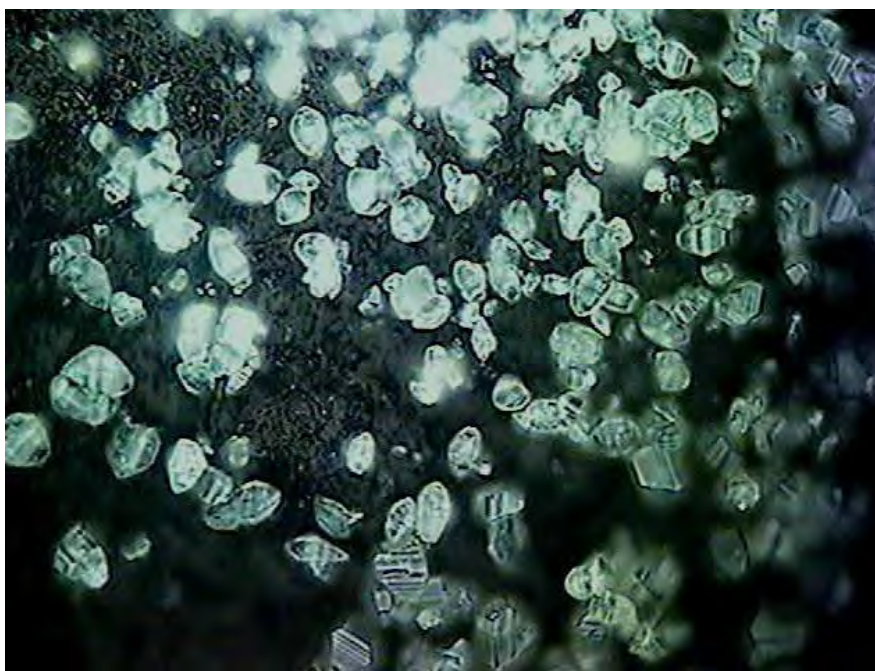
(a)



(b)



(c)



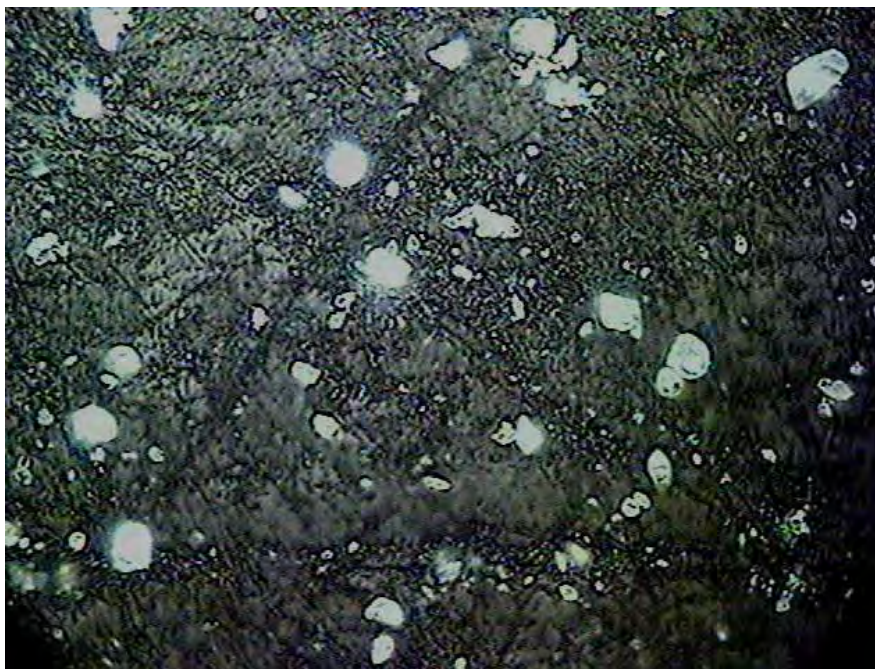
(d)

Figura 27: Microscopia óptica com ampliação de 50X (a), 100X (b), 200X (c) e 500X (d) do compósito produzido na proporção 40/60.

**(a)****(b)**



(c)



(d)

Figura 28: Microscopia óptica com ampliação de 50X (a), 100X (b), 200X (c) e 500X (d) do compósito produzido na proporção 50/50.

**(a)****(b)**



(c)



(d)

Figura 29: Microscopia óptica com ampliação de 50X (a), 100X (b), 200X (c) e 500X (d) do compósito produzido na proporção 60/40.

Analisando as Figuras 27, 28 e 29 observa-se que, para as três proporções, a irregularidade de superfície observada no compósito 40/60 se tornou mais visível para todos as ampliações, confirmando a análise realizada na Figura 26.

Contudo, nota-se que para ampliações acima de 100X foram observados irregularidades nas proporções 50/50 e 60/40, o que leva a concluir que a maior quantidade de BN apenas reduziu o nível de rugosidade de material, não gerando a plena uniformidade de superfície, sendo que as ampliações acima de 200X permitiram observar maiores valores de rugosidade no compósito 50/50, do que no compósito 60/40, fato que vem a corroborar que a borracha natural é o material que gera a uniformidade da superfície dos compósitos.

Nas Figuras 27, 28 e 29 também pode-se notar a presença de “cristais” na superfície de todos os compósitos, sendo que a quantidade destes diminui com o aumento da BN. Estes cristais também foram observados no material denominado BN/Couro/NF desenvolvido pelo Prof. Dr. Aguinaldo Lenine Alves em seu doutoramento, sendo que neste trabalho estes cristais foram identificados como enxofre através da técnica de EDX.

Este enxofre foi utilizado na vulcanização da BN que não reagiu no processo, o que ocasionou em seu afloramento para a superfície do material. Acredita-se que o afloramento do elemento vulcanizante tenha ocorrido devido dois motivos:

Primeiro motivo: Segundo COSTA, H.M. e colaboradores [55], o aumento nas concentrações de enxofre e acelerador gera altas densidades de ligações cruzadas e, portanto, alto módulo de elasticidade, rigidez, dureza, etc. Contudo a saturação de concentrações de enxofre e aceleradores gera o afloramento de enxofre no material.

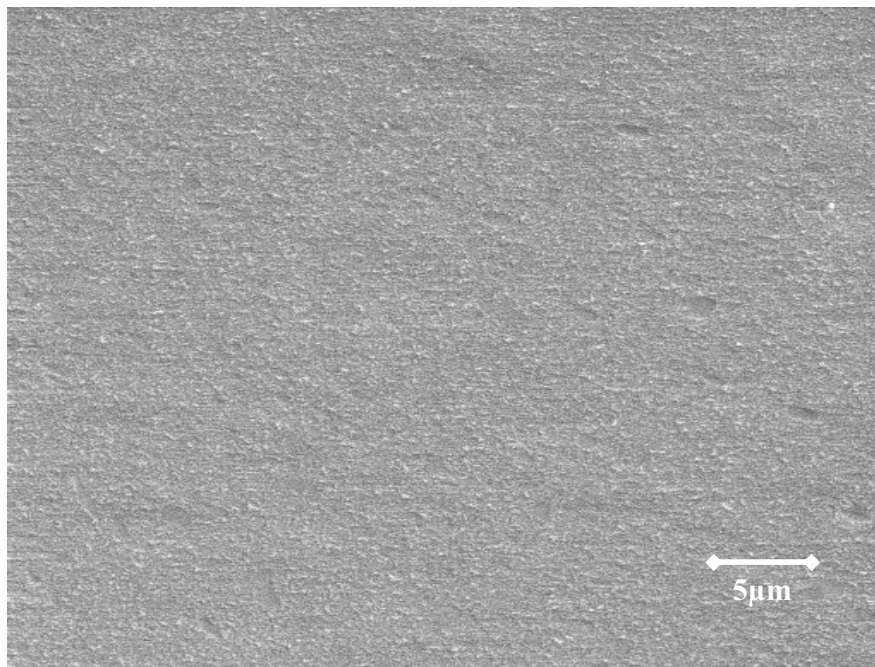
Segundo motivo: Segundo RAVICHANDRAN [23], a presença do couro na mistura inibe a ação dos agentes de vulcanização impedindo a plena vulcanização da BN,

ocasionando a migração do mesmo para a superfície do material, fato que se mostra coerente com o observado nas Figuras 27, 28 e 29, pois nota-se que o afloramento se dá com maior intensidade no composto 40/60, seguido pelo compósito 50/50 e por fim o compósito 60/40.

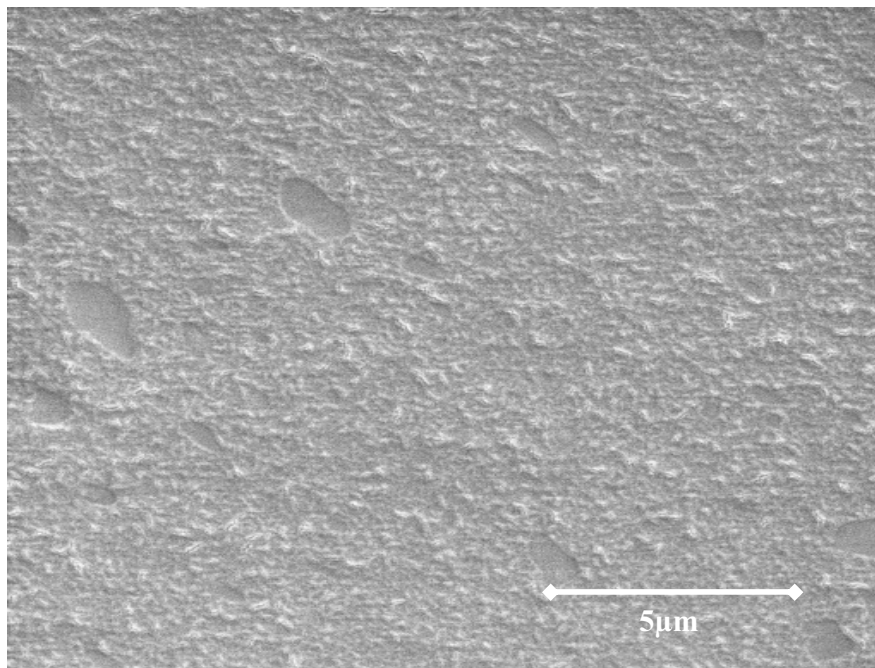
4.2.2 Microscopia de Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi realizada com o objetivo de efetuar uma análise morfológica mais detalhada, pois permite a obtenção de maiores ampliações dos compósitos quando comparados à técnica de microscopia óptica.

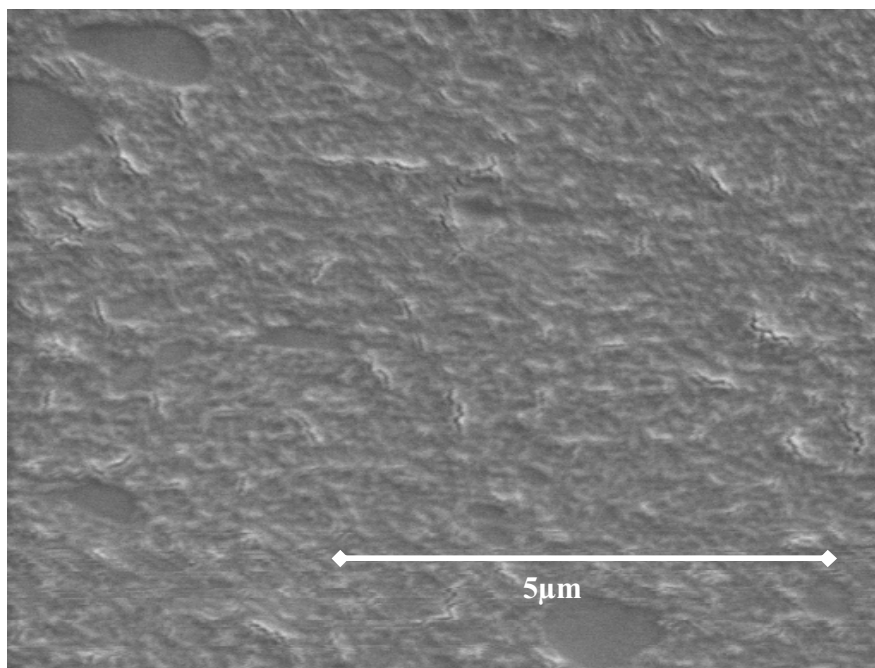
Na Figura 30 são expostas as imagens com aumento de 2000, 5000 e 10000X de amplificação da borracha natural obtida via método *casting*.



(a)



(b)



(c)

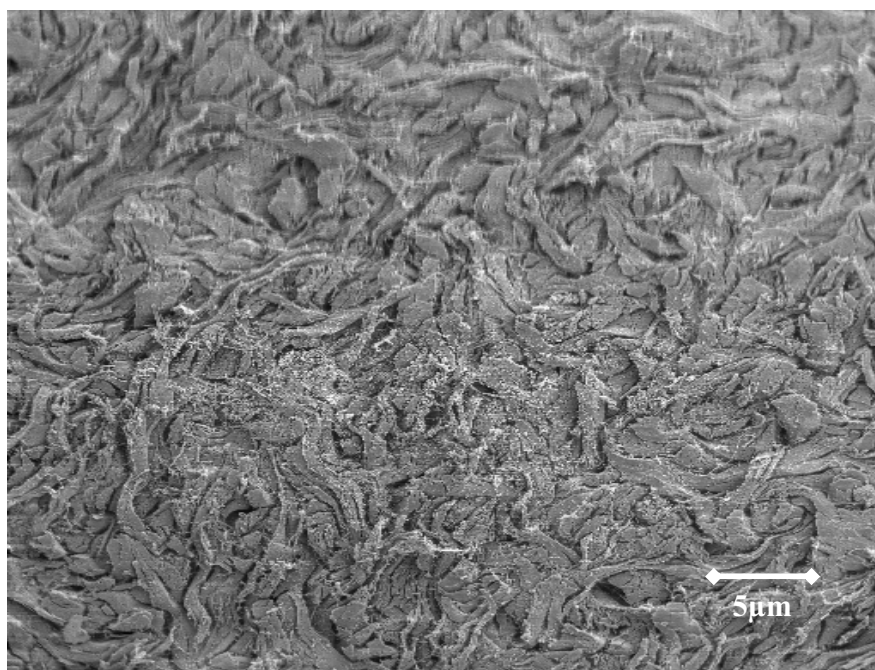
Figura 30: Microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 2000X (a), 5000X (b), 10000X (c) da borracha natural.

Como pode ser visto na Figura 30, com amplificação de 2000X, a borracha natural apresenta superfície uniforme, contudo ao analisar maiores ampliações, 5000X e

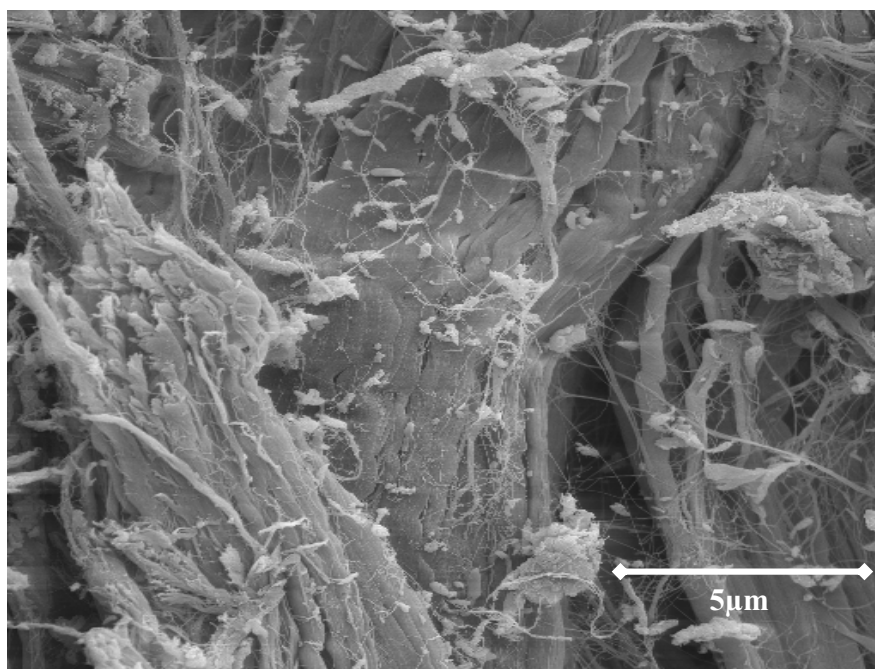
10000X, verifica-se que há presença de pequenas depressões em sua superfície assim como presença de trincas.

Acredita-se que as depressões observadas estejam relacionadas com processo de obtenção da membrana, pois como a deposição do látex é feita de forma manual, impossibilita a plena uniformidade do material em nível microscópico. A presença de trincas superficiais possivelmente seja causada pelo tratamento térmico a que a BN é submetida, onde a temperatura utilizada gera a evaporação de todos os constituintes não borracha do látex, desta forma a quantidade de líquidos remanescente na amostra é desprezível acarretando a formação de trincas.

Na Figura 31 são apresentadas as imagens com aumento de 2000 e 5000X do couro *wet-blue*. Devido alto grau de rugosidade superficial não foi possível obter imagens com aumento de 10000X.



(a)

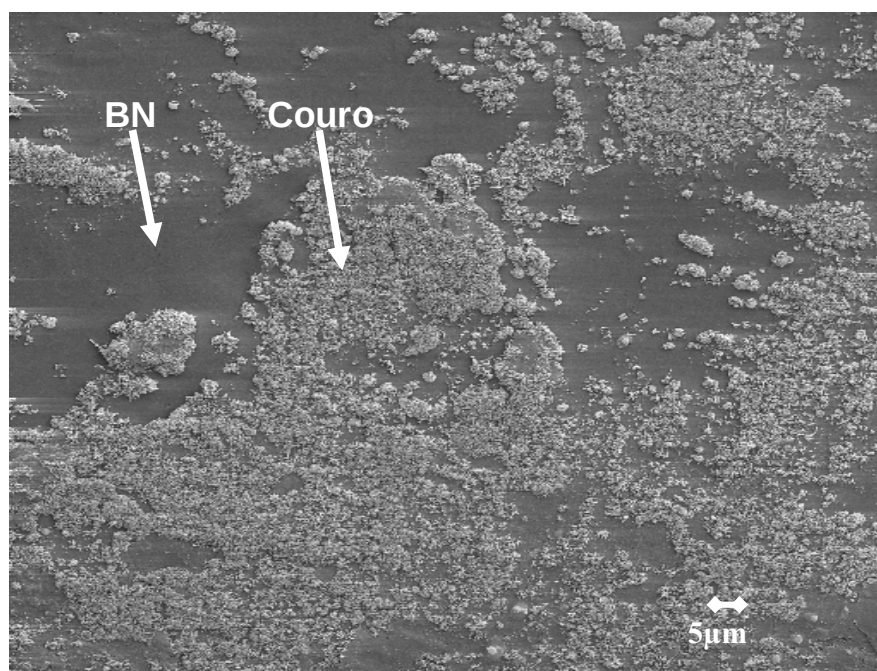


(b)

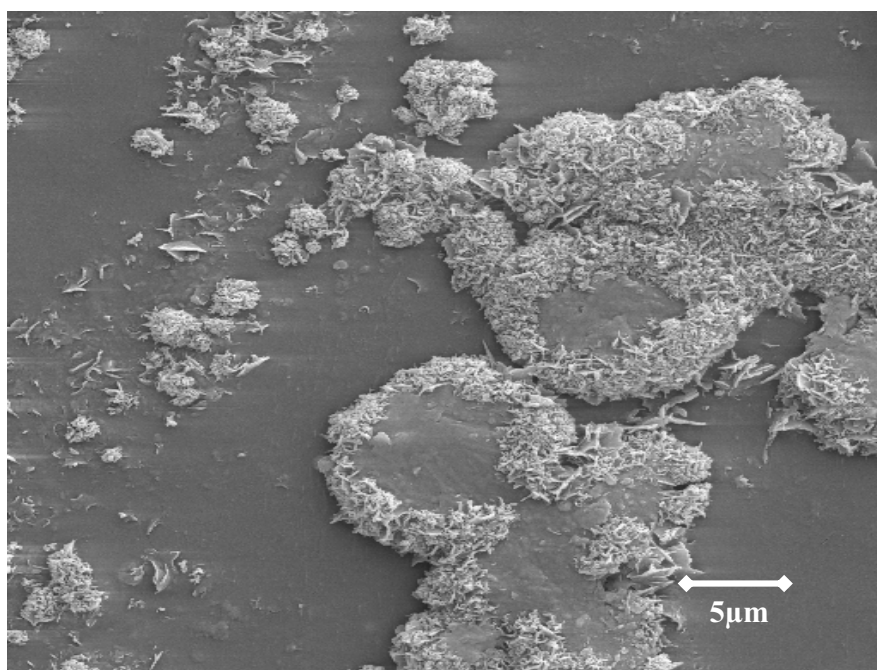
Figura 31: Microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 2000X (a) e 5000X (b) do couro *wet-blue*.

Analisando a Figura 31, verifica-se que se tornam mais explícitas as análises feitas via microscopia óptica, pois nota-se pela imagem de aumento de 2000X que o couro é constituído de diversas fibras entrelaçadas entre si. Contudo ao se analisar a imagem com aumento de 5000X percebe-se que estas fibras, por sua vez, são constituídas por fibras de menor diâmetro entrelaçadas que são estabilizadas via processo de curtimento com cromo formando *cross-links*, gerando assim o material de alta resistência mecânica.

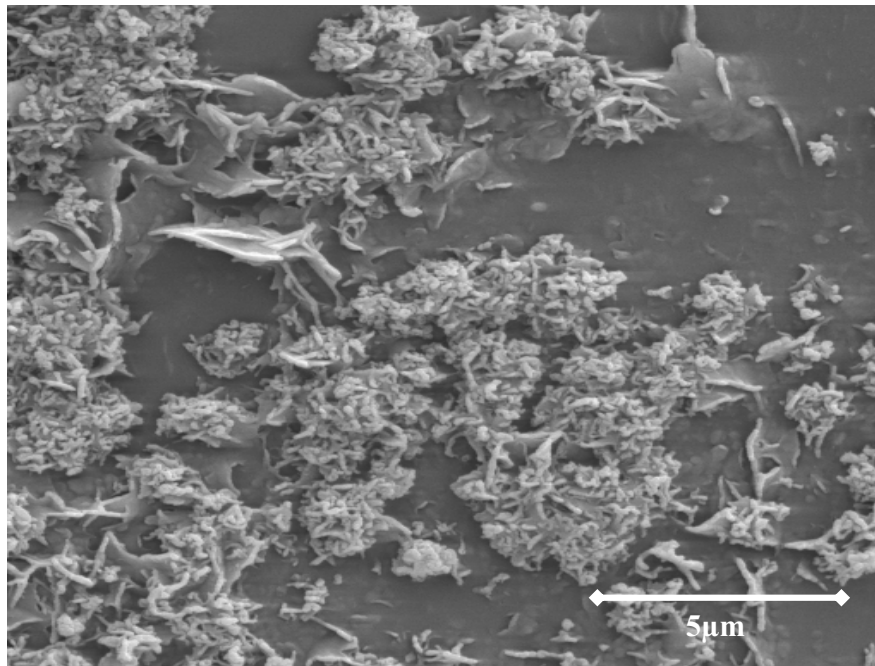
Nas Figuras 32, 33 e 34 são apresentadas as imagens de MEV com aumento de 500, 2000, 5000 e 10000X dos compósitos produzidos na proporção de 40/60, 50/50 e 60/40, respectivamente.



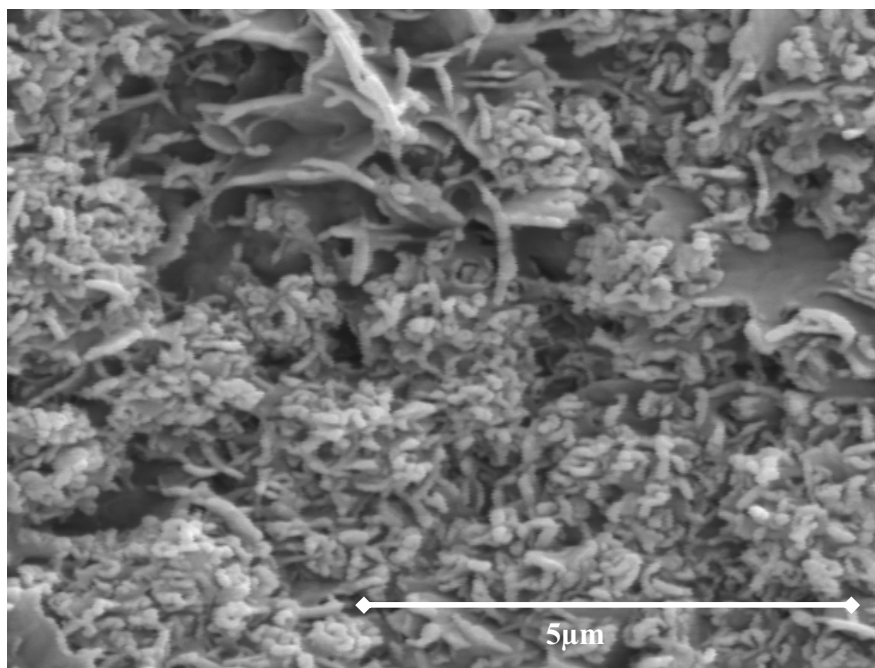
(a)



(b)

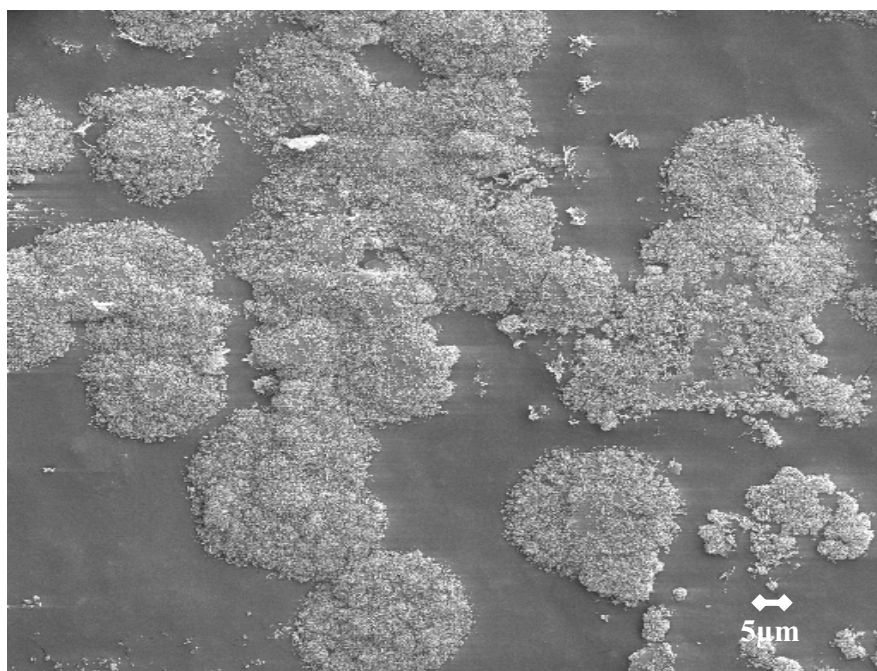
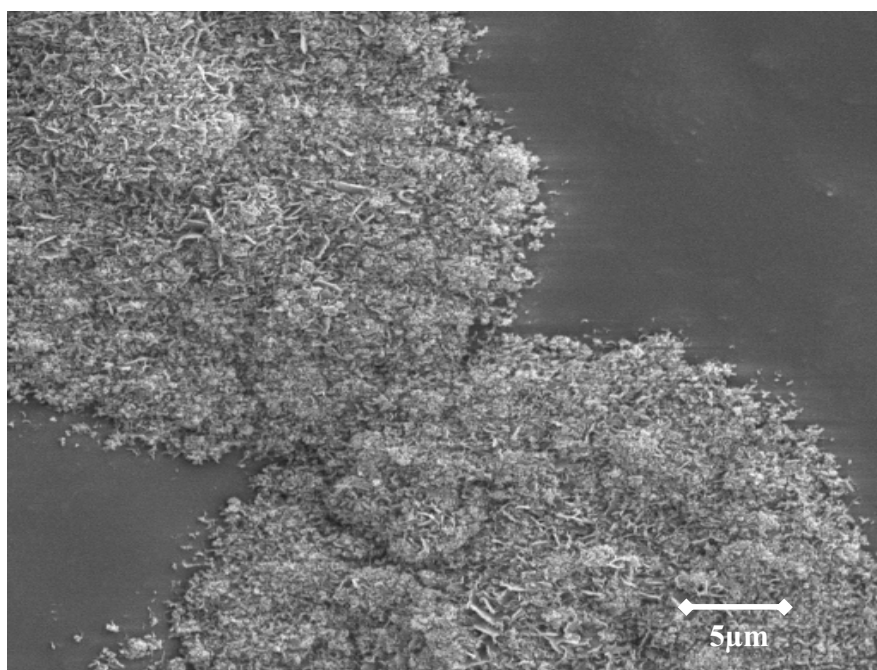


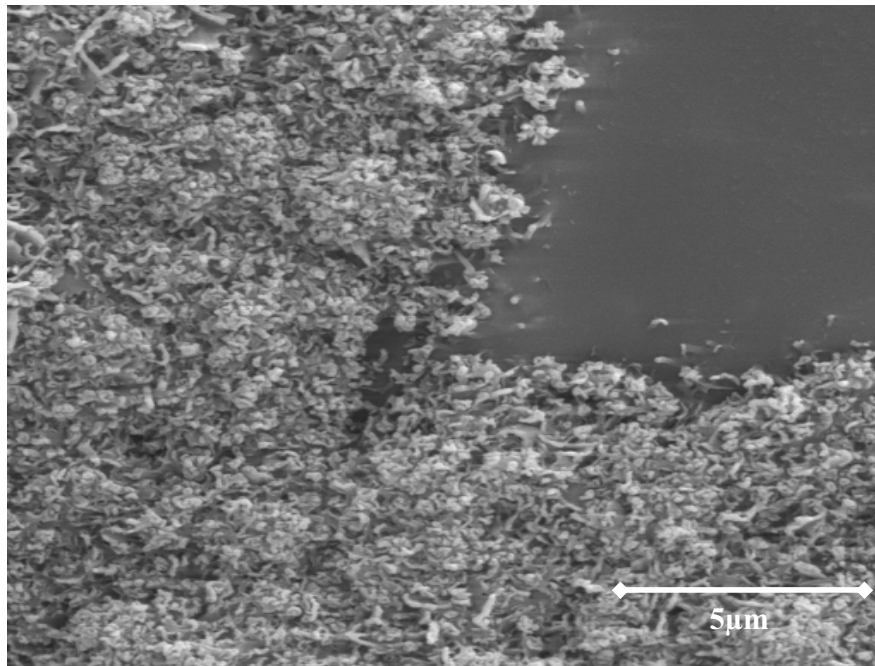
(c)



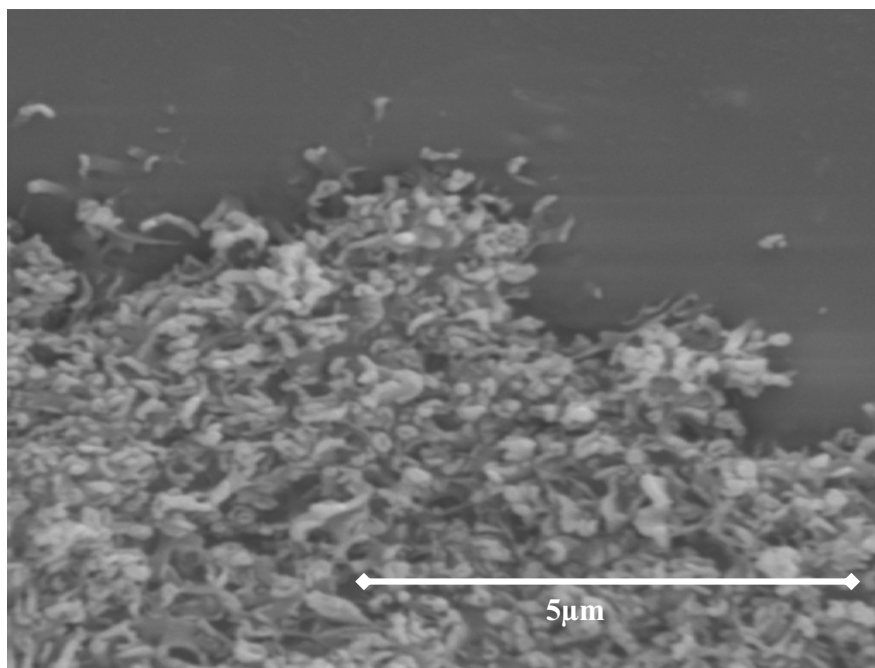
(d)

Figura 32: Microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 500X (a), 2000X (b), 5000X (c) e 10000X (d) do compósito produzido na proporção 40/60.

**(a)****(b)**

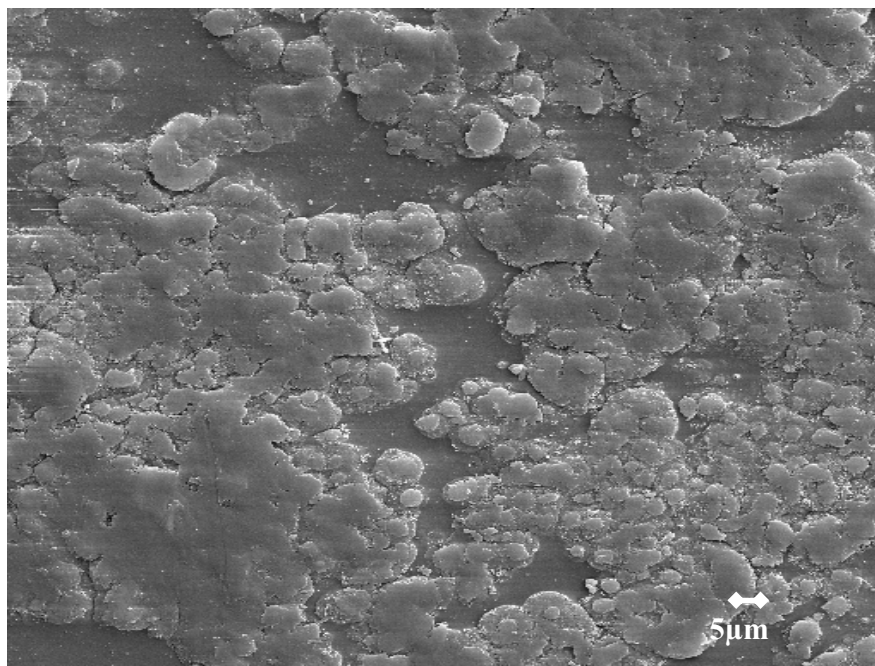


(c)

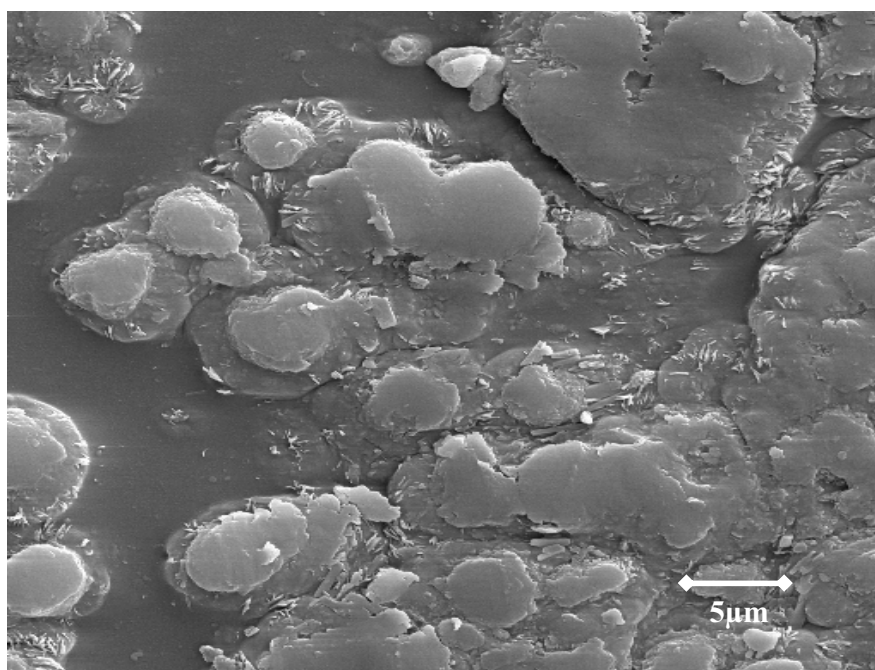


(d)

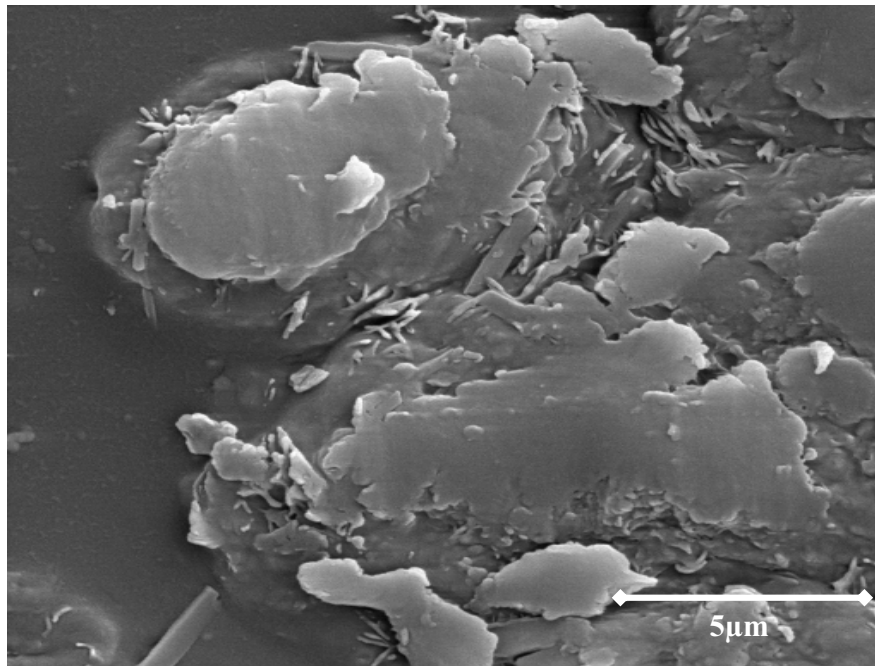
Figura 33: Microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 500X (a), 2000X (b), 5000X (c) e 10000X (d) do compósito produzido na proporção 50/50.



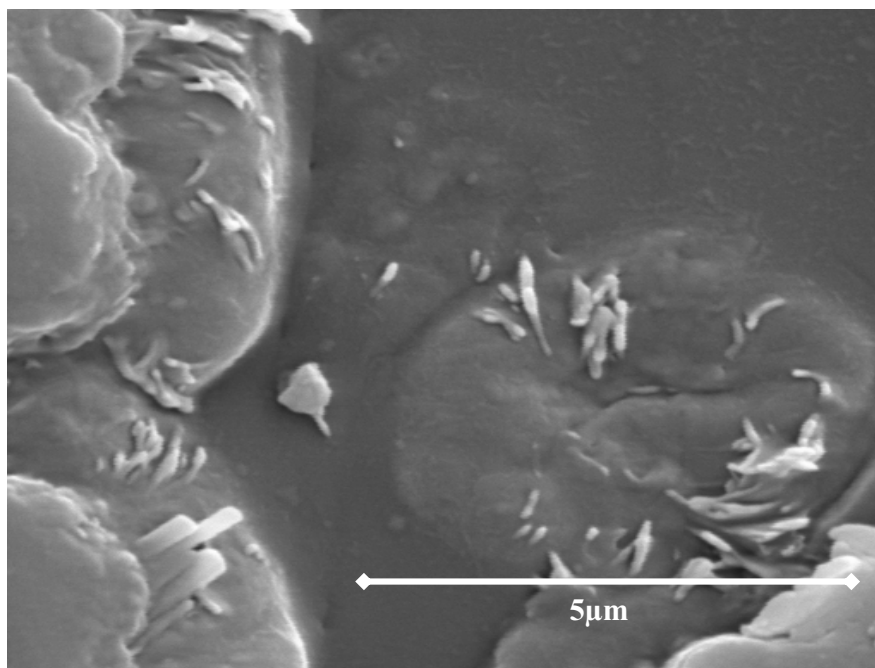
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 34: Microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 500X (a), 2000X (b), 5000X (c) e 10000X (d) do compósito produzido na proporção 60/40.

Observando as Figuras 32, 33 e 34, nota-se a dependência da quantidade de BN para a boa uniformidade e consequentemente a boa resistência dos compósitos, pois é visto, em todas as figuras, um recobrimento da BN sobre as partículas de couro, acarretando sua predominância na amostra, fato que vem corroborar a análise feita via MO.

Contudo, nota-se que a predominância da BN é diretamente dependente da proporção em que o compósito foi produzido, pois na Figura 32 verifica-se que para o compósito produzido na proporção 40/60 não há um total recobrimento das partículas de couro pela BN, ocasionando a exposição das partículas, o que acarreta maior índice de absorção de líquidos e menor resistência à abrasão analisados anteriormente.

Na Figura 33 verifica-se que o compósito produzido na proporção de 50/50 também apresenta regiões em que não ocorre o total recobrimento de BN, no entanto estas são de menor tamanho quando comparadas às regiões observadas na proporção 40/60.

Em relação ao compósito produzido na proporção 60/40, apresentado na Figura 34, é observado o pleno recobrimento de sua superfície pela borracha natural, o que caracteriza seu baixo índice de absorção assim como seu maior grau de estiramento e flexibilidade quando comparado às demais proporções.

Entretanto, para o compósito 60/40 é explícita a existência de rugosidades superficiais, fato possivelmente causado pela presença de elementos utilizados na vulcanização da BN que afloraram para superfície, confirmando as análises feitas por meio da técnica de MO. De acordo com esta última análise, torna-se necessário a realização de aprimoramentos na vulcanização da BN para a produção em massa do material visando aplicações industriais.

4.2.3 Energia Dispersiva de Raio-X (EDX)

Como mencionado, por meio da técnica de microscopia óptica, notou-se a presença de “cristais” nas superfícies dos compósitos produzidos, sendo estes possivelmente relacionados a algum dos agentes de vulcanização utilizados para vulcanizar a BN que não reagiu durante o processo, vindo a aflorar para a superfície do material.

A fim de identificar o elemento aflorado, realizou-se a técnica de energia dispersiva de raio-X (EDX) nos principais materiais constituintes, couro e BN, e nos compósitos BN/Couro produzidos nas proporções 40/60, 50/50 e 60/40. Na Figura 35 é apresentado o espectro de EDX obtido para a borracha natural.

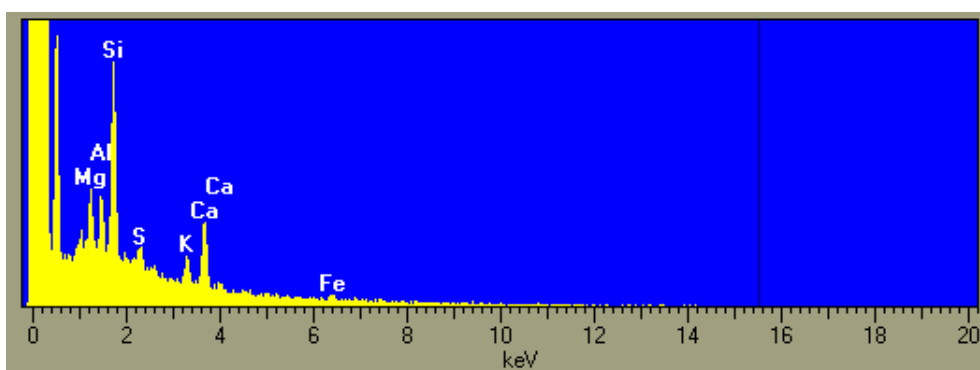


Figura 35: Espectro de EDX correspondentes a borracha natural.

Analizando a Figura 35, nota-se a presença de picos referentes ao Mg, Al, Si, S, K, Ca e Fe. Acredita-se que estes elementos sejam característicos dos constituintes não borracha presentes no látex, sendo que mesmo após tratamento térmico ao qual o material foi submetido não se obteve a plena eliminação dos mesmos.

Na Figura 36 é apresentado o espectro de EDX do couro *wet-blue*.

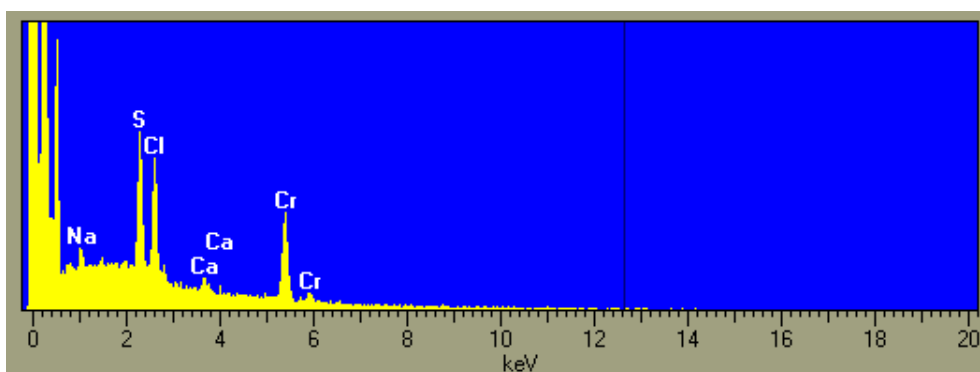
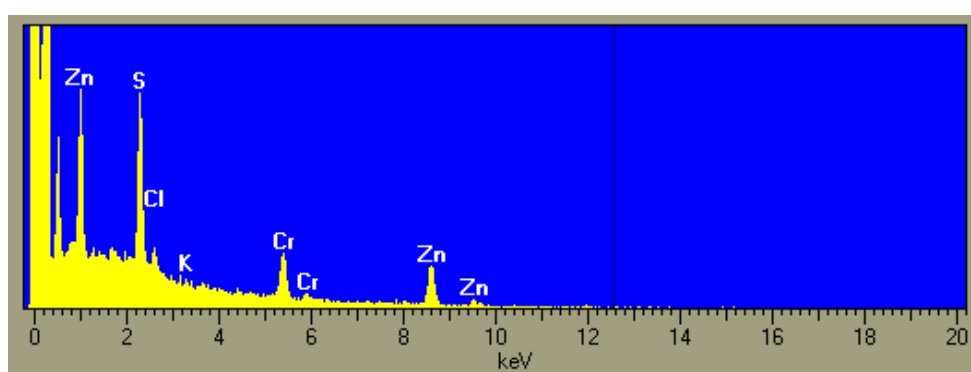


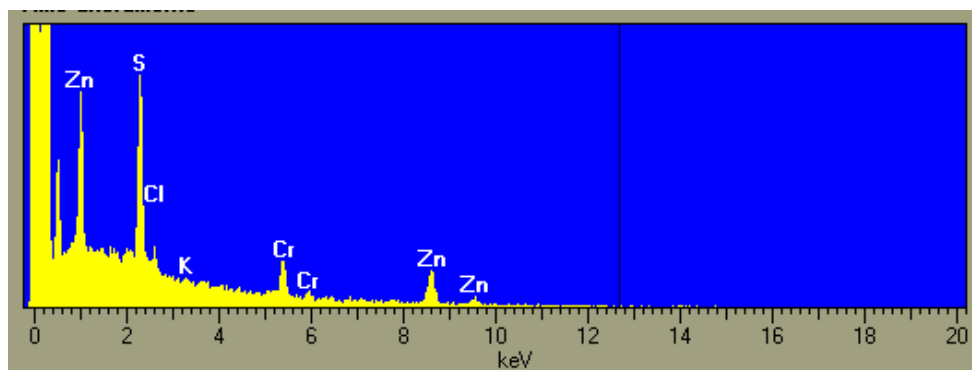
Figura 36: Espectro de EDX correspondentes ao couro *wet-blue*.

Por meio da Figura 36, pode-se observar no espectro de EDX do couro a existência de picos referentes a Na, S, Cl, Ca e Cr. A presença de Na, S, Cl e Ca no material está atribuído aos processos pelos quais o material é submetido, sendo que mesmo após lavado não é obtida a plena eliminação destes componentes. A presença do cromo (Cr) está relacionado ao processo de curtimento, onde é feita a adição de Cr para aumento das propriedades mecânicas do couro, sendo que a adição deste material pode chegar a valores de 3% em massa.

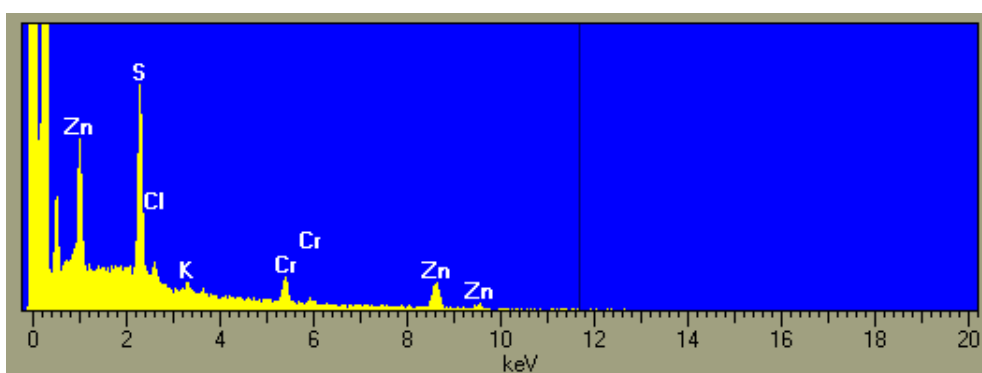
Na Figura 37 é apresentado os espectros de EDX dos compósitos BN/Couro produzidos nas proporções de 40/60, 50/50 e 60/40.



(a)



(b)



(c)

Figura 37: Espectros de EDX correspondentes aos compósitos (a)40/60, (b)50/50 e (c)60/40.

Como pode ser visualizado na Figura 37, para os espectros referentes aos compósitos BN/Couro nota-se a presença de picos de Cl, K, Cr e Zn, elementos observados nos espectros dos materiais constituintes, couro e BN.

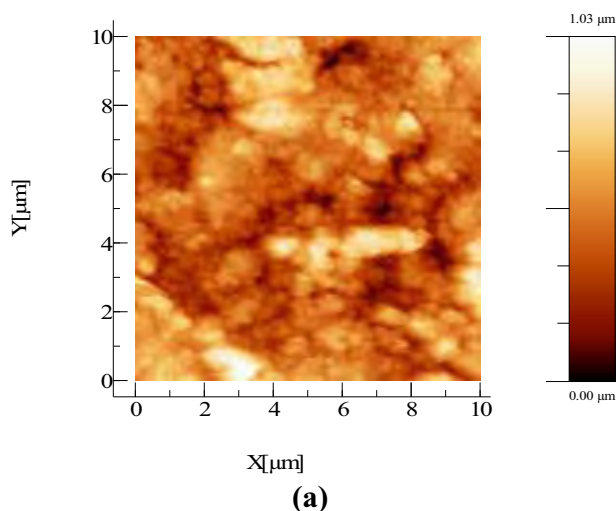
O que desperta interesse é a existência dos picos intensos de Zn e S, pois a presença de enxofre foi vista no espectro da BN, contudo com menor intensidade e zinco não foi observado em nenhum dos materiais constituintes. A presença destes dois últimos elementos leva a concluir que os cristais brancos observados nas superfícies dos compósitos sejam enxofre e óxido de zinco utilizados na vulcanização da BN que não reagiram no processo, fato este que confirma a análise feita via MO.

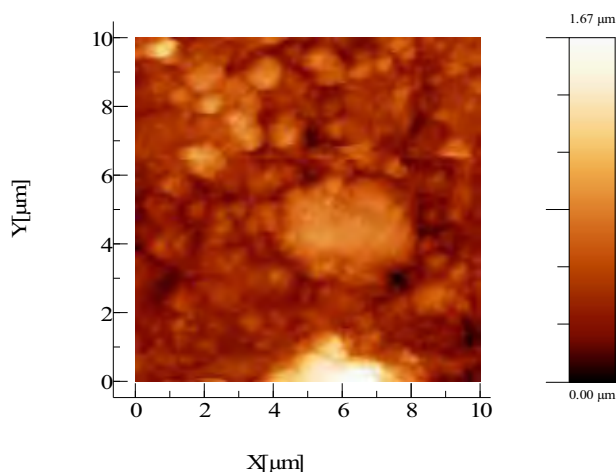
4.2.4 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A técnica de microscopia de força atômica foi realizada com o objetivo de contribuir para análise morfológica da BN, do couro e dos compósitos. Pretendia-se realizar esta técnica na borracha natural, no couro e nos compósitos produzidos nas proporções 40/60, 50/50 e 60/40, contudo não foi possível sua realização da BN devida sua alta viscosidade superficial.

Também não foi possível sua realização no couro, pois devido sua estrutura fibrosa, que gera uma superfície extremamente irregular, impede o deslocamento do *cantilever*, impossibilitando a realização da análise. Este último fato também foi observado para o compósito 40/60, não sendo possível realizar sua caracterização, esta ocorrência confirma a grande exposição de partículas de couro na superfície da amostra como já observado via microscopia óptica.

A Figura 38 mostra as imagens topográficas dos compósitos 50/50 (%m) e 60/40 (%m). Essas imagens foram obtidas numa área de $100,0 \mu\text{m}^2$ e altura da ponta a superfície da amostra de $1,03 \mu\text{m}$ para o compósito 50/50 (%m) e de $1,67 \mu\text{m}$ para o compósito 60/40 (%m).



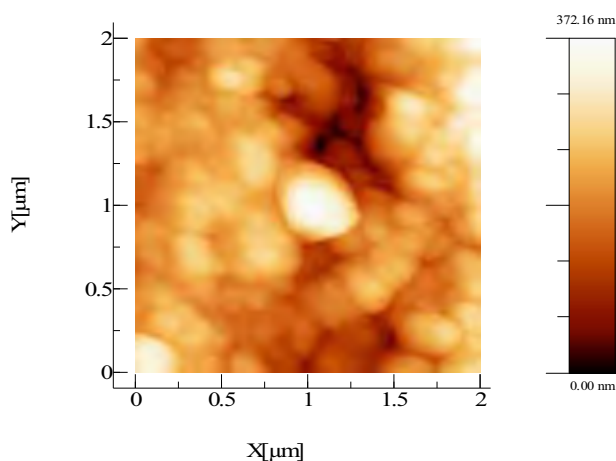


(b)

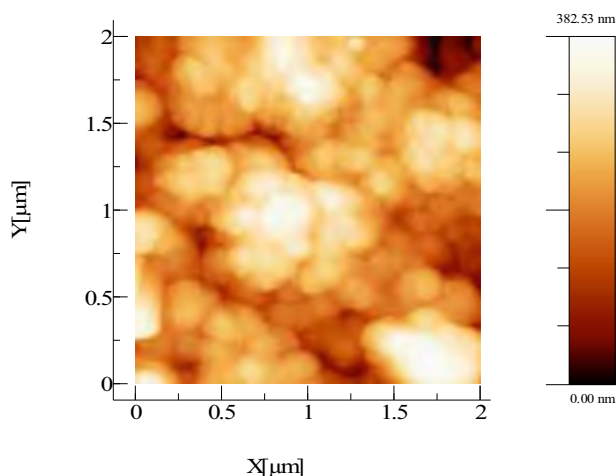
Figura 38: Imagens topográficas de área $100,0 \mu\text{m}^2$ obtidas pela técnica de AFM dos compósitos produzidos nas proporções 50/50(a) e 60/40(b).

Observando a Figura 38, nota-se que topograficamente ambos os compósitos apresentam superfícies extremamente irregulares em nível micrométrico, sendo observada a formação de agregados que possivelmente sejam partículas de couro não recobertas pela BN ou agentes de vulcanização que afloraram a superfície do material.

Analisando mais detalhadamente estes agregados, foi realizado, para as mesmas amostras apresentadas na Figura 38, imagens topográficas de área $4,0 \mu\text{m}^2$, as quais são apresentadas na Figura 39.



(a)

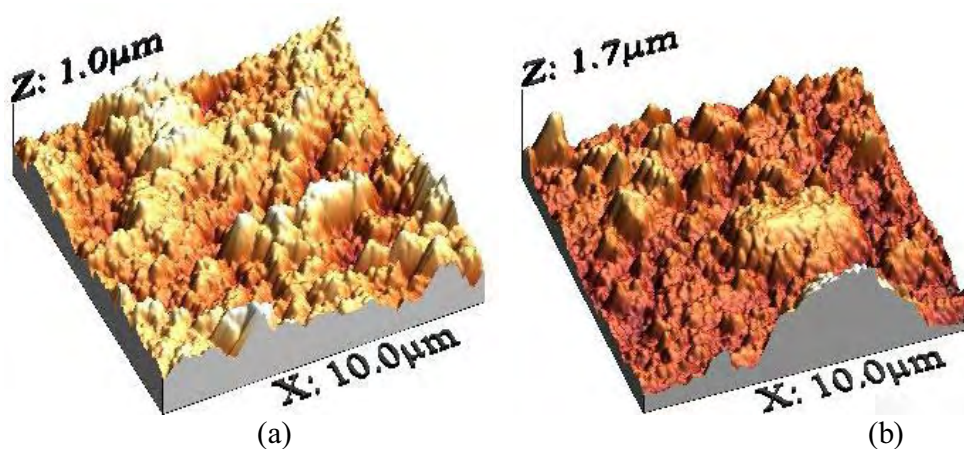


(b)

Figura 39: Imagens topográficas de área $4,0 \mu\text{m}^2$ obtidas pela técnica de AFM dos compósitos produzidos nas proporções 50/50(a) e 60/40(b).

Analisando detalhadamente a Figura 39, constata-se que, para ambas as proporções em estudo, os agregados mencionados são óxido de zinco e enxofre utilizados na vulcanização que afloraram a superfície, fato confirmado pela técnica de EDX. Esses agregados são constituídos de glóbulos de diâmetro inferior a $0,5 \mu\text{m}$ que uniram-se formando aglomerados de diâmetro superior a $1,0 \mu\text{m}$, sendo estes vistos por meio das técnicas de microscopia óptica.

Para uma melhor visualização, são expostos nas Figuras 40 e 41 as imagens tridimensionais das regiões apresentadas nas Figuras 38 e 39.



(a)

(b)

Figura 40: Imagens tridimensionais de área $100,0 \mu\text{m}^2$ obtidas pela técnica de AFM dos compósitos produzidos nas proporções 50/50(a) e 60/40(b).

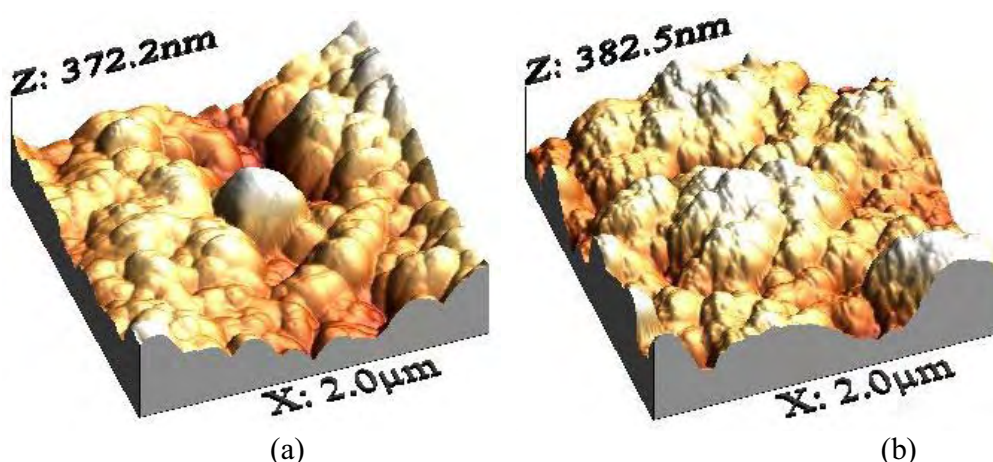


Figura 41: Imagens tridimensionais de área $4,0 \mu\text{m}^2$ obtidas pela técnica de AFM dos compósitos produzidos nas proporções 50/50(a) e 60/40(b).

Como pode ser visto nas imagens tridimensionais das Figuras 40 e 41, é visível o alto grau de irregularidade superficial apresentada pelos compósitos, fato já esperado, pois devido a alta granulometria dos materiais constituintes juntamente com a técnica utilizada para a preparação dos compósitos, torna-se impossível a obtenção de superfícies mais uniformes em nível micrométrico. Contudo acredita-se que para as aplicações visadas para este material esta característica não será um empecilho a ser considerado.

4.3 Análises estruturais

4.3.1 Espectroscopia por FT-IR modo ATR

A técnica de espectroscopia no infravermelho (FT IR) foi realizada no couro *wet-blue*, nos compósitos produzidos em diferentes proporções e na borracha natural. Para efeitos comparativos e análise dos compósitos, estão expostos na Figura 42, espectros do couro e da BN para conhecer suas estruturas separadamente.

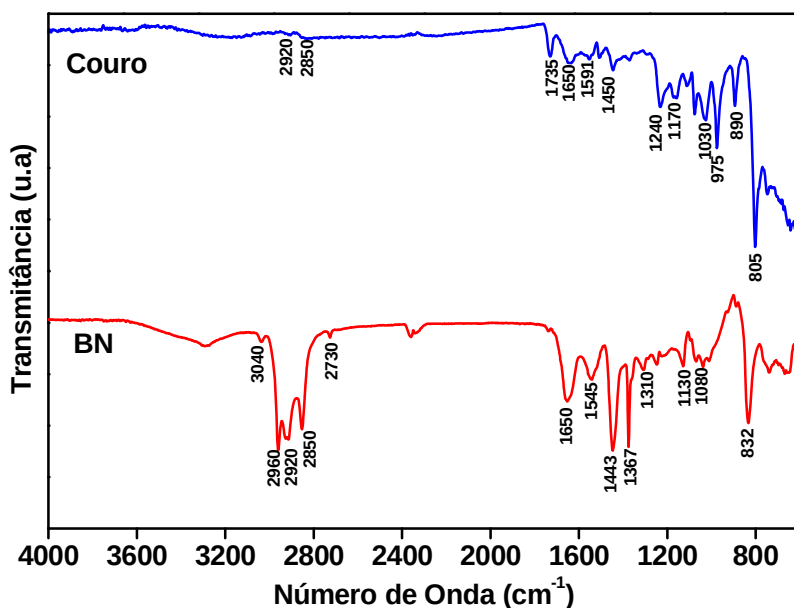


Figura 42: Espectros de FT-IR do couro *wet-blue* e da borracha natural.

Para a borracha natural verifica-se a primeira banda em aproximadamente 832 cm^{-1} que é atribuída a vibrações de dobramento grupo CH. As bandas entre $1080 - 1367\text{ cm}^{-1}$ são características dos grupos funcionais presentes no *cis*-1,4-poli-isopreno, sendo que na região entre $950 - 1150\text{ cm}^{-1}$ ocorrem vibrações de balanço do grupo CH_3 e os modos vibracionais de torção e abano ocorrem entre $1150 - 1350\text{ cm}^{-1}$. A banda em 1443 cm^{-1} refere-se aos modos de deformação axial do CH_3 .

Outra banda de forte intensidade ocorre em aproximadamente 1650 cm^{-1} e pode ser atribuído ao grupo das amidas primárias, formadas fundamentalmente por vibrações do tipo estiramento axial da ligação $\text{C}=\text{C}$. As bandas presentes entre $2730 - 3040\text{ cm}^{-1}$ são características dos grupos funcionais da borracha natural, sendo que as bandas centradas em $2730, 2850, 2923, 2960$ e 3040 cm^{-1} referem-se respectivamente às vibrações simétricas $\text{C}-\text{H}$ no CH_2 , vibrações assimétricas $\text{C}-\text{H}$ no CH_2 , vibrações assimétricas $\text{C}-\text{H}$ no CH_3 e estiramento $=\text{CH}$ [48].

Para a raspa de couro, as bandas FTIR localizadas entre 975 – 1170 cm^{-1} , é atribuída ao modo vibracional de estiramento C=O presente nos lipídios da queratina, uma proteína fibrosa que fornece proteção à camada externa da pele bovina. A banda centrada em aproximadamente 1450 cm^{-1} refere-se às vibrações do tipo abano do grupo de metileno (CH_2). A banda centrada em aproximadamente 1650 cm^{-1} refere-se à amida I. A banda referente à amida I está relacionada ao estiramento C=O, todas dos grupos peptídicos. As bandas referentes às vibrações simétricas e assimétricas do metileno presente nas proteínas estão centradas respectivamente em aproximadamente 2850 e 2920 cm^{-1} .

Na Figura 43 estão apresentados os espectros da BN, do couro *wet-blue* e do compósito 50/50 (%m).

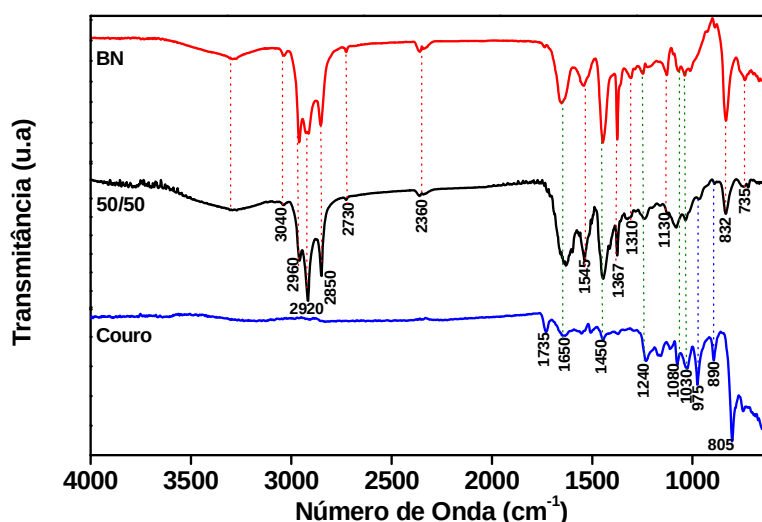


Figura 43: Espectros de FT-IR do couro *wet-blue* e da borracha natural e do compósito produzido na proporção 50/50.

Como pode ser observado na Figura 43, ocorre a predominância das bandas da BN no espectro do compósito. Este fato pode estar vinculado à distribuição dos materiais no compósito, onde a BN efetua o encapsulamento das partículas de couro se mantendo predominante na superfície da amostra. Desta forma a incidência do laser se dá em sua grande maioria na BN. Não foi observado nenhum pico referente aos agentes de

vulcanização utilizados, o que leva a conclusão de que os elementos utilizados não são detectáveis via FT-IR.

A fim de comprovar a não observação de picos característicos nos compósitos, efetuou-se a retirada de espectros em regiões distintas do compósito 40/60, por se tratar do compósito de maior concentração de “cristais”. Os espectros obtidos encontram-se expostos na Figura 44.

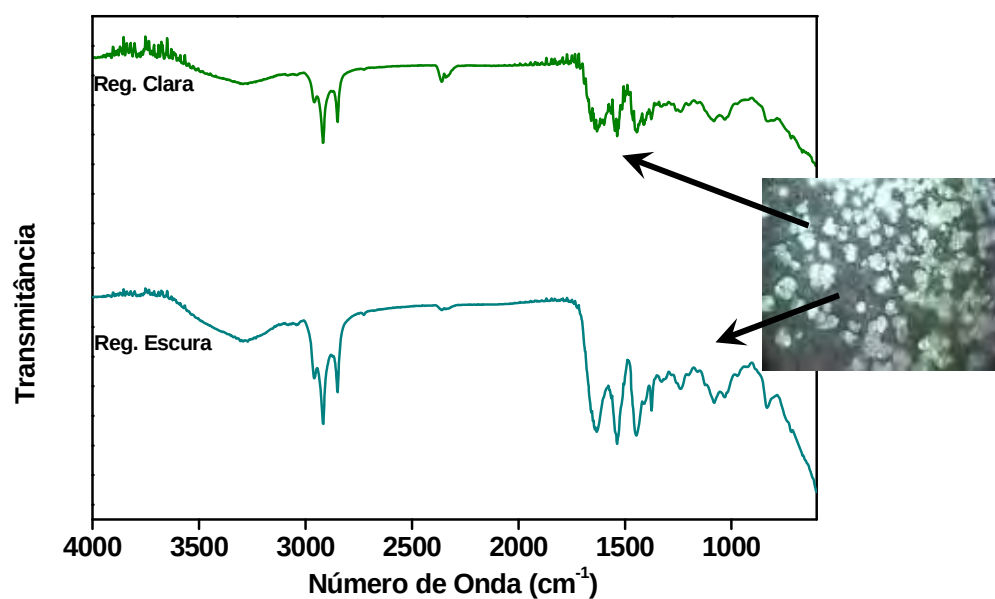


Figura 44: Espectros de FT-IR de diferentes regiões do compósito de proporção 40/60.

Como pode ser visto na Figura 44, não se observa variações nos espectros obtidos na região clara e região escura, o que leva a concluir que através da técnica de FT-IR não é possível identificar qual material encontra-se sobre a superfície dos compósitos.

Na Figura 45 são apresentados os espectros de FT-IR dos compósitos produzidos nas três diferentes proporções.

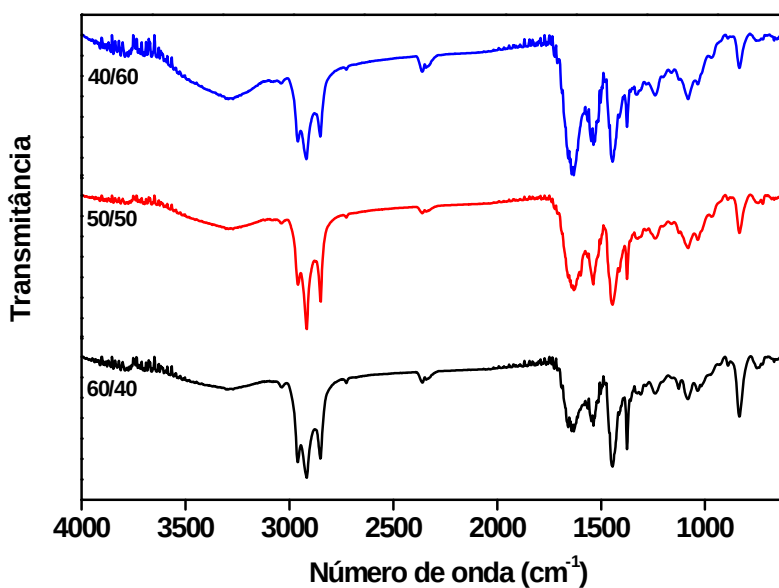


Figura 45: Espectros de FT-IR dos compósitos produzidos nas proporções 40/60, 50/50 e 60/40.

Observa-se na Figura 45, que independente da proporção de confecção dos compósitos, todos apresentam espectros semelhantes, sendo que a semelhança com o espectro da BN se mantém, o que leva a conclusão de que não há interação química entre os constituintes, somente interação física, onde a BN se comporta como matriz polimérica e o couro como carga *não-reforçante*, corroborando a análise feita via ensaio mecânico.

4.3.2 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman foi feita com o intuito de analisar a estrutura do couro *wet-blue*, da borracha natural e dos compósitos. As medidas foram realizadas utilizando o laser de comprimento de onda de 633 nm.

Na Figura 46 são apresentados os espectros do couro e da borracha na região de 900 a 3100 cm^{-1} .

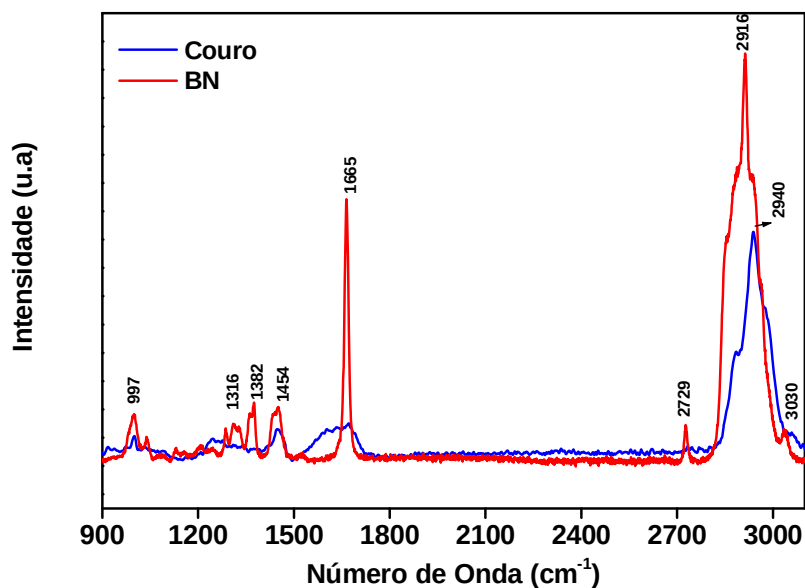


Figura 46: Espectros de espalhamento Raman do couro *wet-blue* e da borracha natural

Observa-se no espectro da borracha as bandas em 997, 1316, 1382, 1454, 1665, 2729, 2916 e 3030 cm^{-1} , todas características do látex. É válido salientar que a borracha natural está compreendida em repetir unidades do isopreno na configuração *cis*.

A vibração do C=C está particularmente desobstruída e é sensível a seu ambiente em uma maneira similar à vibração do C=O no infravermelho. As vibrações da cadeia tipo *cis*, do C=C, podem ser vistas em 1665 cm^{-1} . As vibrações entre 2729 e 3030 cm^{-1} correspondem ao estiramento CH, sendo pertencente ao grupo CH_2 e CH_3 . Para o couro destaca-se a banda centrada em 2940 cm^{-1} , atribuída aos modos de vibração C – H [60].

Com o intuito de avaliar o espectro do compósito BN/Couro em relação ao espectro dos materiais constituintes, estão apresentados na Figura 47 os espectros de espalhamento Raman da BN, do couro *wet-blue* e do compósito produzido na proporção 50/50.

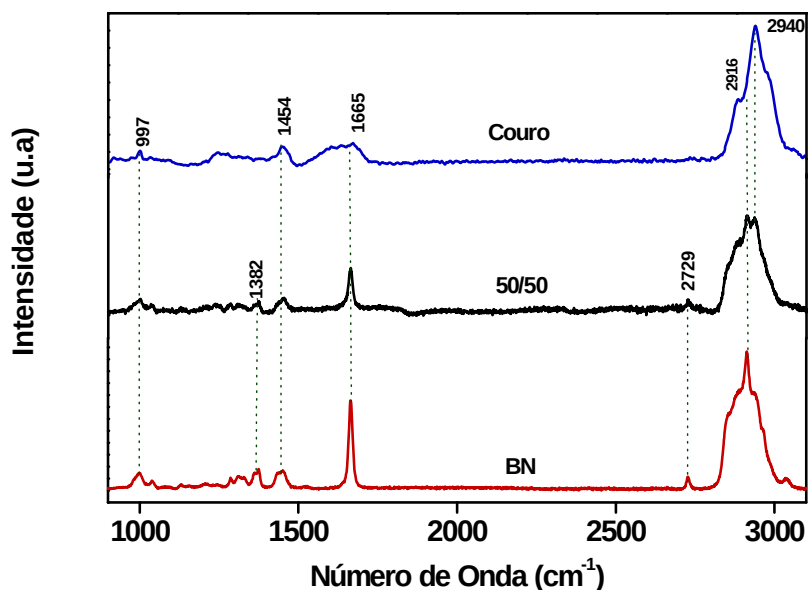


Figura 47: Espectros de espalhamento Raman do couro *wet-blue*, da borracha natural e do compósito 50/50.

Como pode ser observado na Figura 47, o compósito 50/50 não apresenta nenhuma banda característica, quando comparada aos espectros dos materiais puros, comprovando que o material desenvolvido realmente trata-se de um compósito. Além disso, observa-se no compósito a predominância dos picos pertencentes a BN, o que confirma a análise morfológica realizada, onde se verificou o recobrimento superficial das partículas de couro pela BN.

Outro fato que desperta grande interesse é a não observação de picos referentes aos materiais vulcanizantes utilizados para a vulcanização da borracha presente na mistura, fato também já observado na técnica de FT-IR.

Acredita-se que a não observação destes picos ocorreu devido ao laser utilizado, com comprimento de onda de 633 nm, possivelmente a existência destes picos ocorreria para um laser de maior energia e consequentemente menor comprimento de onda. Talvez o fato do vulcanizante não apresentar sinal esteja relacionado com a baixa seção de choque ou com a ressonância das moléculas com a linha de laser utilizada.

Estão apresentados na Figura 48 os espectros Raman obtidos do compósito 50/50 das duas diferentes regiões de análises, denominadas de região clara e região escura, juntamente com a imagem ampliada em 50X do ponto onde foi obtido o espectro. Isto só é permitido devido o laser apresentar um diâmetro de $1,0 \mu\text{m}^2$ e o sistema de medidas ter acoplado um microscópio óptico.

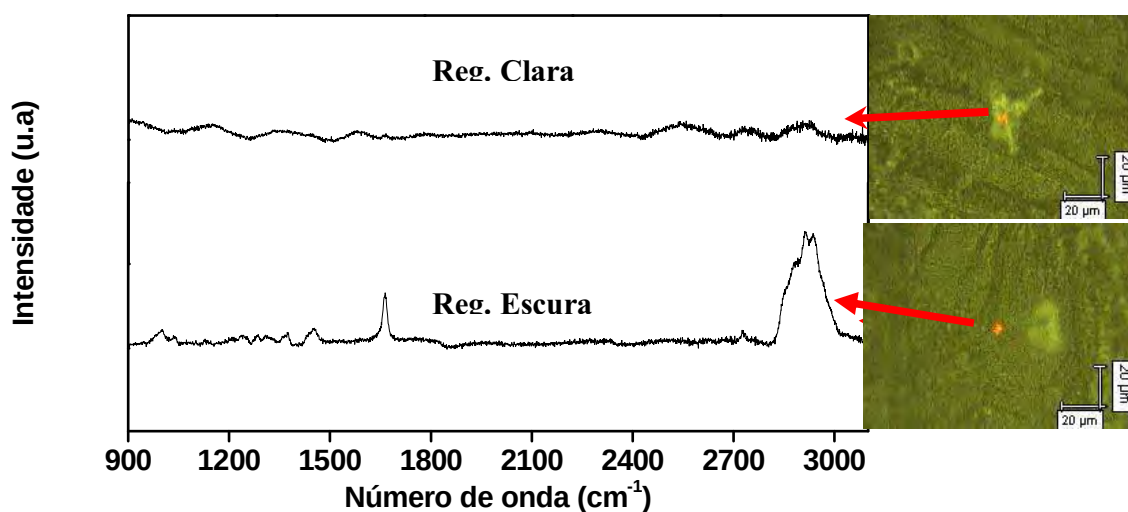


Figura 48: Espectros de espalhamento Raman do compósito 50/50, extraídos de diferentes regiões denominadas de região clara e região escura.

Nota-se na Figura 48, que o espectro obtido na região escura assemelha-se ao espectro da BN, o que vem corroborar que esta região trata-se da superfície do compósito onde a borracha engloba as partículas de couro. Para o espectro da região clara não se observa a presença de nenhum pico característico, o que comprova que não se trata de nenhum dos elementos constituintes principais, couro e BN, logo, possivelmente, trata-se de um dos agentes de vulcanização utilizados que não participou do processo de vulcanização, aflorando para a superfície da amostra.

Com o objetivo de verificar o comportamento para as diferentes proporções de produção, são apresentados na Figura 49 os espectros dos compósitos BN/Couro produzidos nas proporções de 40/60, 50/50 e 60/40.

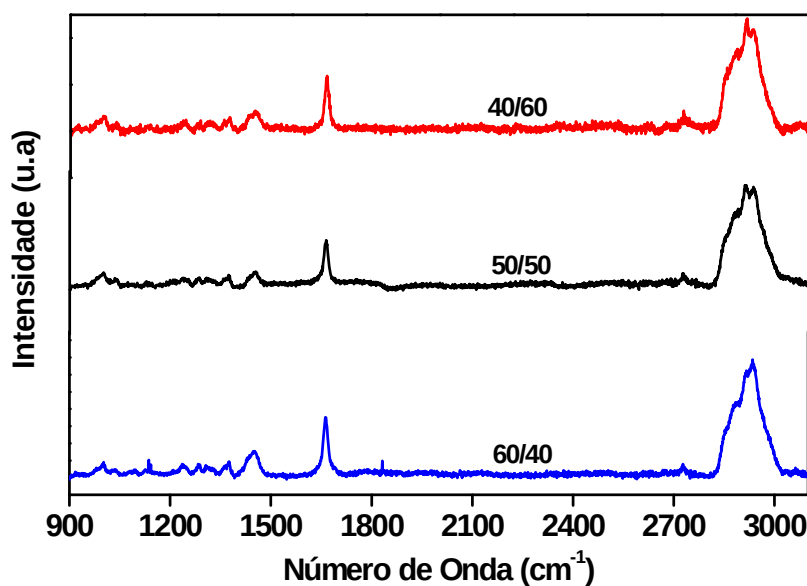


Figura 49: Espectros de espalhamento Raman dos compósitos BN/Couro produzidos nas proporções de 40/60, 50/50 e 60/40.

Como pode ser visualizado na Figura 49, independente da proporção de produção dos compósitos, todos apresentam espectros semelhantes ao da BN, que confirma que para as proporções utilizadas a BN se faz predominante na superfície do material, característica de suma importância para as boas propriedades apresentadas pelas técnicas anteriores.

4.4 Análises Térmicas

4.4.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise de DSC foi realizada na BN, no couro e nos compósitos BN/Couro 40/60, 50/50 e 60/40 na faixa de temperatura de -100 a 500°C . Para efeito comparativo, na Figura 50 são apresentadas as curvas de DSC da BN e do couro *wet blue*.

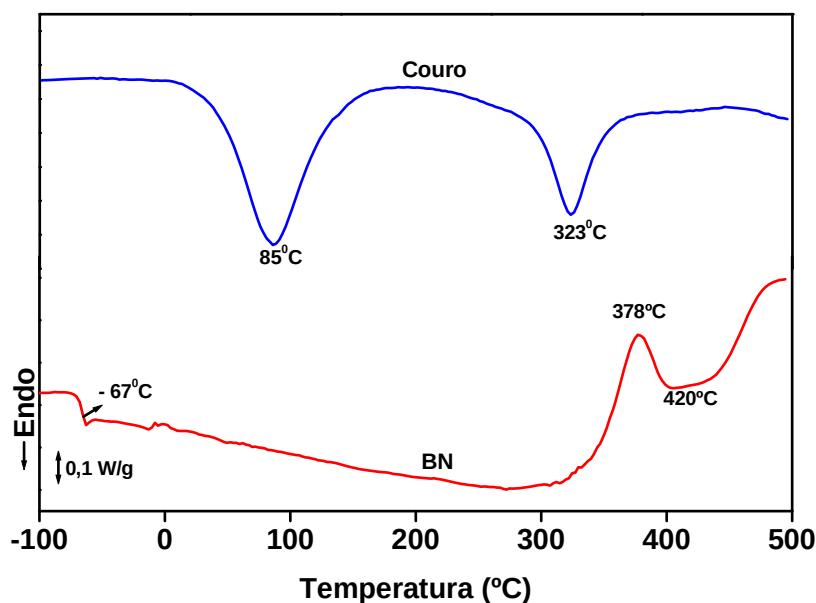


Figura 50: Curvas de DSC da BN e do couro *wet-blue*.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 50, verifica-se que a curva de DSC obtida para a borracha natural possui um desnível da linha de base por volta de -67°C , característico de sua transição vítrea (T_g), sendo a transição vítrea o ponto, a uma temperatura específica, onde ocorre a passagem do estado vítreo para um estado “maleável”, sem ocorrência de uma mudança estrutural, o que ocasiona no material a perda de sua alta rigidez causada pelo congelamento e o ganho de suas propriedades elastoméricas. Nota-se também um pico exotérmico por volta de 378°C , característico da degradação das cadeias poliméricas e outro pico endotérmico em 420°C , característico da degradação mais lenta das cadeias poliméricas de maior peso molecular.

Para a amostra de couro é observado um pico endotérmico na temperatura de 85°C , relacionado à desidratação do colágeno que por sua vez gera a retração da estrutura do couro, onde ocorre a quebra de ligações secundárias gerando uma nova conformação estrutural formando moléculas de menor extensão. Este fato é diretamente depende da quantidade de *cross-links* gerados no processo de curtimento e também da quantidade de

moléculas de água ligadas a estrutura do colágeno [61]. Também é possível observar em cerca de 323°C outro pico endotérmico característico da degradação das moléculas de colágeno, principal constituinte do couro [61].

Na Figura 51 está apresentada a curva de DSC do compósito 50/50, juntamente com as curvas do couro e da BN, para que se possa efetuar a comparação do compósito com seus constituintes.

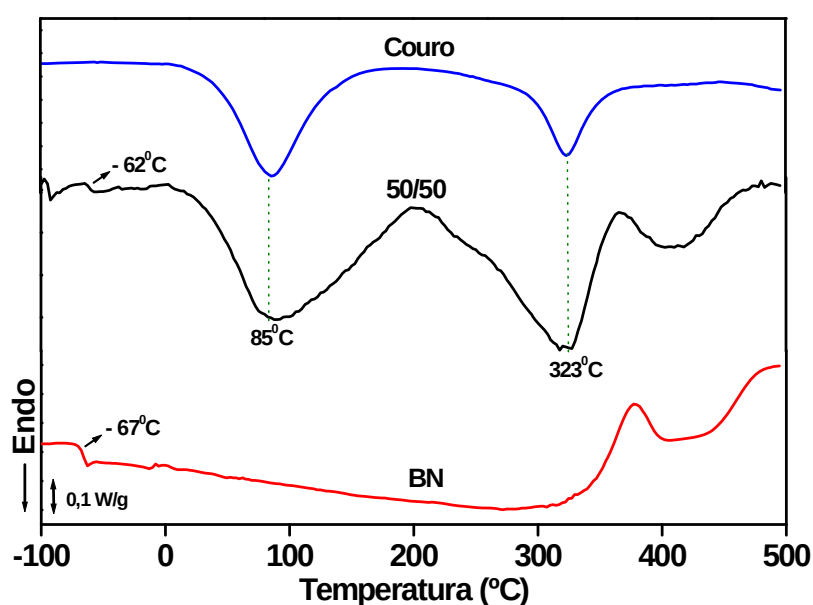


Figura 51: Curvas de DSC da BN, do couro *wet-blue* e do compósito 50/50

Nota-se na Figura 51 que as transições apresentadas pelo compósito 50/50 são características do couro e da BN, o que leva a concluir que o material não possui transições térmicas características, confirmando que o mesmo trata-se de um compósito.

Analisando a Figura 51, observa-se também que a temperatura de transição vítrea do compósito 50/50 aumentou ($\approx -62^{\circ}\text{C}$) quando comparado a BN ($\approx -67^{\circ}\text{C}$). Acredita-se que este último fato tenha ocorrido devido a presença do couro na mistura e também ao processo de vulcanização pelo qual a borracha foi submetida.

São apresentadas na Figura 52 as curvas de DSC dos compósitos BN/Couro produzidos nas proporções de 40/60, 50/50 e 60/40.

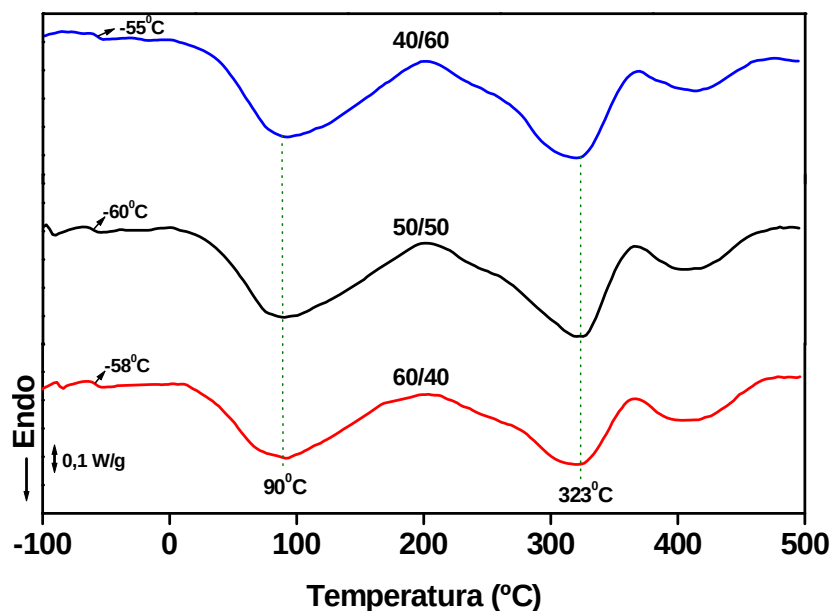


Figura 52: Curvas de DSC dos compósitos BN/Couro produzidos nas proporções de 40/60, 50/50 e 60/40.

Como pode ser visualizado na Figura 52, as transições da BN e do couro estão presentes em todos os compósitos, independente de sua proporção. Também é visto que a variação na transição vítrea verificada no compósito 50/50 também ocorre nas proporções 40/60 e 60/40, contudo não é observada uma variação proporcional com a quantidade de BN ou couro na amostra, o que leva a concluir que possivelmente este comportamento esteja relacionado somente com a vulcanização sofrida pela borracha natural.

4.4.2 Análise Dinâmico-mecânica (DMA)

Na Figura 53 estão expostos os resultados de DMA da BN realizado de acordo com as condições citadas no item 3.4.4.2

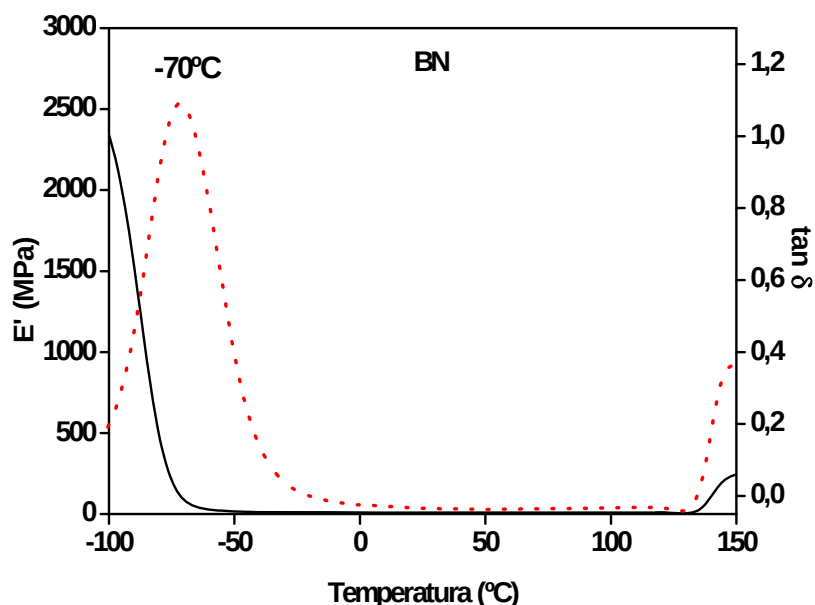


Figura 53: Curvas de E' (linha cheia) e $\tan \delta$ (linha pontilhada) da BN obtidas via DMA.

Nota-se que o módulo de armazenamento de energia (E') da BN tem seu valor máximo na temperatura de -100°C com valor de 2315 MPa, ocorrendo a diminuição do E' com o aumento da temperatura até -50°C . Este valor permanece em torno de 10 MPa até a temperatura de 135°C , voltando a subir até 233 MPa na temperatura de 150°C .

Este último fato se dá em decorrência do aumento das ligações cruzadas da BN que ocorrem devido ao tratamento térmico por volta de 150°C [62]. De acordo com este último fato, é comprovado que a temperatura de 150°C é a mais indicada para se confeccionar os compósitos BN/Couro, onde é possível obter uma melhor propriedade mecânica do material em razão das ligações cruzadas geradas pelo processo de vulcanização com enxofre e por oxigênio presentes na BN, fato que vem corroborar os estudos obtidos via ensaio mecânico.

Na Figura 53 pode-se observar também os resultados do $\tan \delta$ da BN, que mostra a transição vítrea da BN, por volta de -70°C , o que é consistente com os estudos feitos via DSC. Nota-se também em relação ao $\tan \delta$ a pequena largura do pico, fato que está diretamente relacionado à homogeneidade do material.

Na Figura 54 é apresentado o resultado de DMA do couro *wet-blue*.

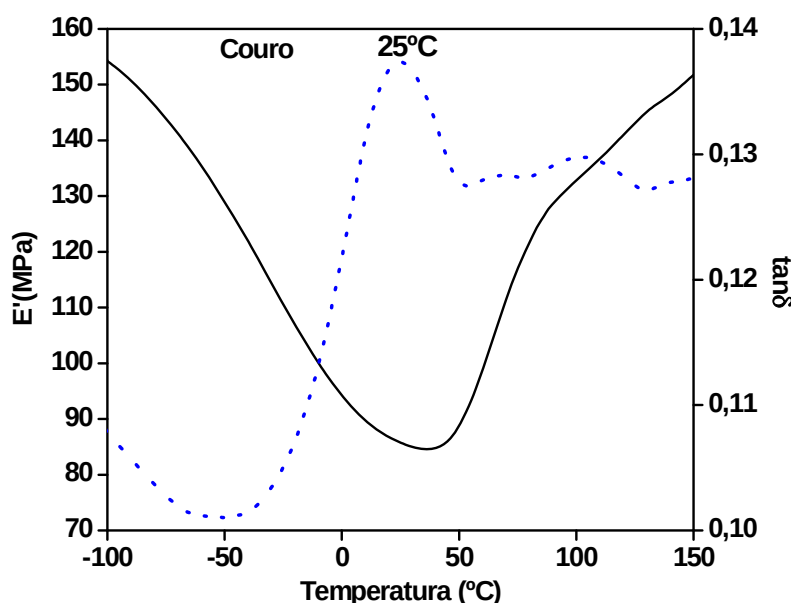


Figura 54: Curvas de E' (linha cheia) e $\tan \delta$ (linha pontilhada) do couro *wet-blue* obtidas via DMA.

Nota-se que para o couro, na temperatura de -100°C , o valor do E' é de cerca de 154,13 MPa. Este valor é extremamente inferior ao apresentado pela BN. Contudo, com o aumento da temperatura a BN volta a apresentar propriedades elastoméricas, acarretando uma grande diminuição do E' para cerca de 15,8 MPa na temperatura de -50°C , nesta mesma temperatura o valor do E' do couro permaneceu em 129 MPa.

Percebe-se por volta de 25°C um alto valor do $\tan \delta$, relacionado à desidratação do colágeno. Este último valor é consistente com o obtido via DSC, pois, como já mencionado, este comportamento depende diretamente da quantidade de *cross-links* geradas no couro pelo processo de curtimento e também da quantidade de moléculas de água presentes nas amostras. Desta forma pode ocorrer em uma ampla faixa de temperatura, sendo mais comum por volta de 70°C [61].

Também observa-se que acima de 45°C ocorre o aumento de E' , o que leva a concluir que a desidratação do colágeno implica no aumento da resistência do couro, logo

quanto menor o percentual de água presente na amostra, maior será a resistência do produto final.

A Figura 55 mostra os resultados de DMA dos compósitos BN/Couro produzidos nas proporções 40/60, 50/50 e 60/40.

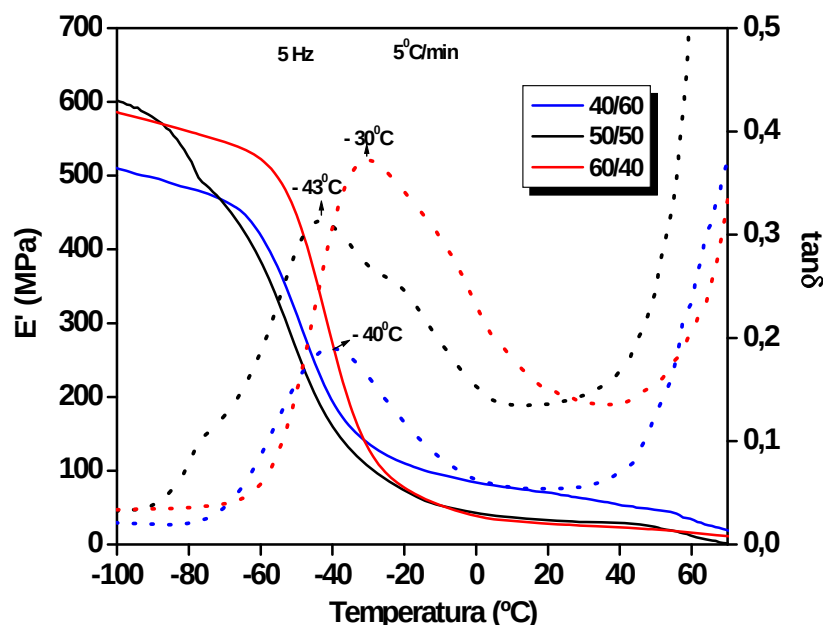


Figura 55: Curvas de E' (linha cheia) e $\tan \delta$ (linha pontilhada) dos compósitos produzidos nas proporções 40/60, 50/50 e 60/40 obtidos via DMA.

Como observado na Figura 55, para baixas temperaturas (-100°C), todos os compósitos apresentam E' inferior ao apresentado pela BN, mas estes valores são maiores quando comparados ao apresentado pelo couro. Acredita-se que este último fato esteja relacionado à interação física entre os constituintes, onde a presença do couro como carga *não-reforçante* na borracha gera a diminuição das propriedades elastoméricas a temperatura ambiente, como visto pela técnica de ensaio mecânico, e também interfere no processo de congelamento da BN, fazendo com que, mesmo a baixas temperaturas, o material possua baixos valores de E' .

Esta última análise pode ser verificada ao comparar o E' dos compósitos produzidos em diferentes proporções, pois o compósito 40/60 possui na temperatura de -100°C E' no valor de 509 MPa, enquanto que para os compósitos 50/50 e 60/40 esses valores são de 600 e 586 MPa, respectivamente. Verifica-se que o valor de E' para o compósito 50/50 é mais elevado quando comparado ao compósito 60/40, este fato leva a concluir que não só a presença do couro no compósito interfere nas propriedades termomecânicas do material, mas também demais fatores, tais como a vulcanização a que a BN é submetida.

Para a curva de $\tan \delta$ dos compósitos são observados picos em aproximadamente -40 , -43 e -30°C , para os compósitos 40/60, 50/50 e 60/40, respectivamente, referente à T_g da BN presente na mistura. Como visto na Figura 53, para a borracha natural não vulcanizada a T_g ocorre em -67°C , contudo para os compósitos esta transição ocorre em temperaturas mais elevadas, fato que vem demonstrar a interferência da vulcanização e das partículas de couro no material. Por fim nota-se que para todas as proporções produzidas, os compósitos apresentam uma grande largura dos picos de $\tan \delta$, o que vem caracterizar o alto grau de heterogeneidade, fato já esperado por se tratar de um material obtido através da mistura física de outros materiais.

4.4.3 Análise Termogravimétrica (TG)

Na Figura 56 são apresentadas as curvas de TG e DTG da BN.

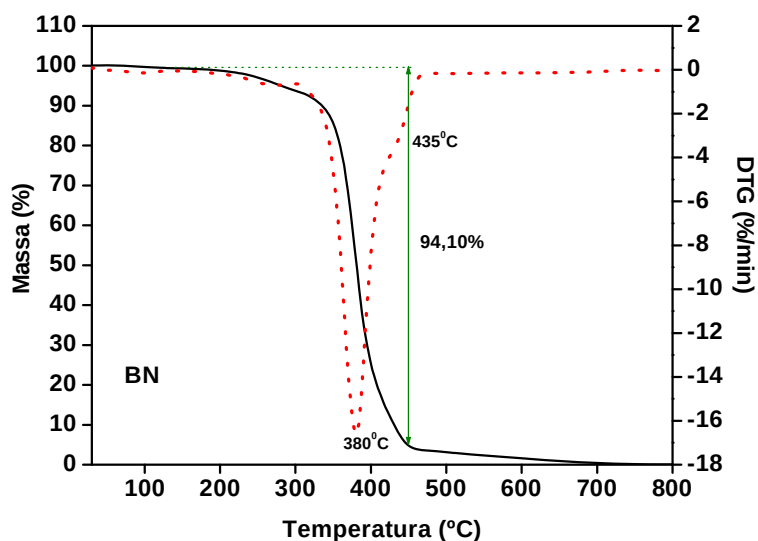


Figura 56: Curvas de TG (linha cheia) e DTG (linha pontilhada) da BN.

Como pode ser visualizado na Figura 56, a perda de massa para a borracha natural ocorre em um único estágio, entre 270 e 455°C, sendo esta perda atribuída à degradação de suas cadeias poliméricas. Entretanto, ao analisar a curva de DTG, observa-se a presença de um segundo estágio de perda de massa com máximo em 435°C, característico da degradação mais lenta das cadeias poliméricas de maior peso molecular, fato que confirma a análise feita pela técnica de DSC.

Na Figura 57 são apresentadas as curvas de TG e DTG do couro *wet-blue*.

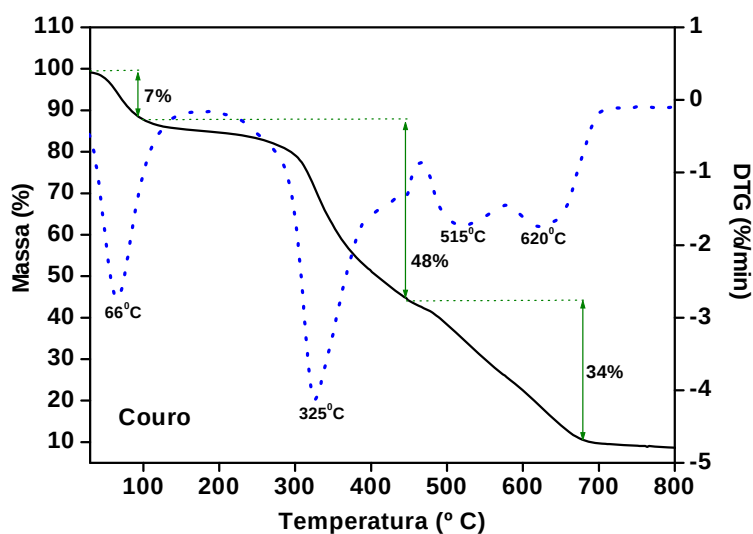


Figura 57: Curvas de TG (linha cheia) e DTG (linha pontilhada) do couro *wet-blue*.

Analisando as curvas de TG e DTG apresentadas na Figura 57 percebe-se que o couro é material constituído por diferentes elementos, apresentando três diferentes patamares de perda de massa. Observando a curva de DTG verifica-se que o primeiro estágio ocorre por volta de 66°C, apresentando uma perda de 7%, atribuída a liberação de moléculas de água ligadas ao material.

Verifica-se o segundo estágio em 325°C, apresentando perda de 48% de massa, característico das cadeias protéicas que formam o colágeno, principal constituinte do couro *wet-blue*. Também são notados dois estágios de perda em 515 e 620°C, que correspondem a 34%, que são relacionadas à degradação de resíduos de óleos e graxas utilizados no processo de curtimento que não foram eliminados após o processo de lavagem.

Os resultados de TG e DTG obtidos para os compósitos BN/Couro produzidos nas proporções 40/60, 50/50 e 60/40 são apresentados na Figura 58.

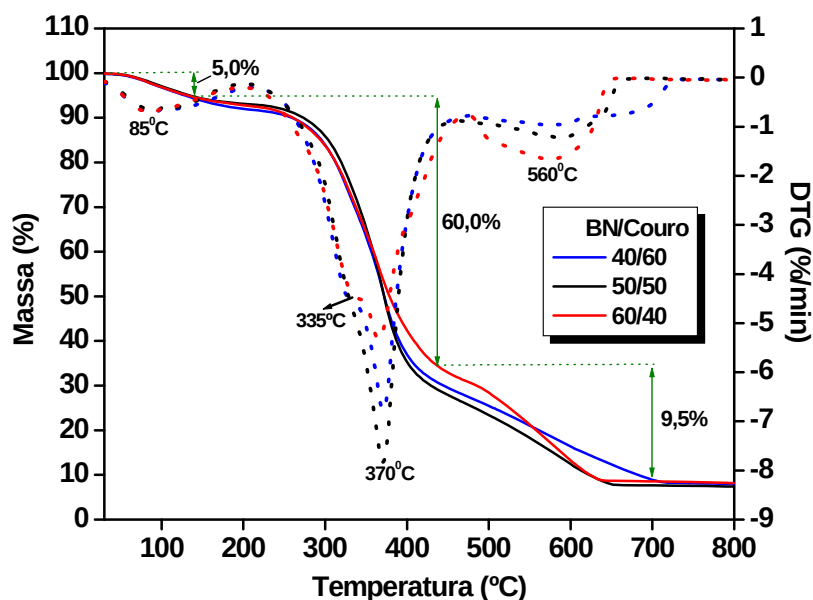


Figura 58: Curvas de TG (linha cheia) e DTG (linha pontilhada) dos compósitos produzidos nas proporções 40/60, 50/50 e 60/40.

Como pode ser observado na Figura 58, os estágios de perda de massa apresentada pelos compósitos, independente da sua proporção, são semelhantes ao do couro e da BN.

Nota-se uma perda de 5% por volta 85°C, característico das moléculas de água presentes no couro *wet-blue*. A presença deste estágio leva a concluir que mesmo após o processo de aquecimento a que o material é submetido durante a etapa de prensagem não há a plena liberação da água presente na mistura.

Também é visto o deslocamento do pico de DTG de 66°C, obtido para o couro, para 85°C, obtido para os compósitos. Desta forma acredita-se que o processo de tratamento térmico utilizado na confecção do material implica na evaporação de moléculas de água fracamente ligadas, restando moléculas mais fortemente ligadas à cadeia protéica.

Verifica-se também na Figura 58 a perda de 60% de massa por volta de 335 e 370°C, característico da degradação das cadeias protéicas presentes no couro e das cadeias poliméricas constituintes da borracha natural, respectivamente. Nota-se também a perda de 9,5 % de massa característica do couro *wet-blue*, possivelmente relacionada aos elementos utilizados no processo de curtimento deste material.

Por fim, é observada a massa residual de 8%, atribuída aos materiais utilizados na vulcanização da BN, aos sais presentes na estrutura da BN que foram eliminados após o processo de aquecimento e também ao cromo usado no processo de couro *wet-blue*.

Comparando-se qualitativamente as curvas de TG e DTG dos compósitos produzidos nas três diferentes proporções, observa-se que não houve uma perda diretamente proporcional à quantidade de BN e de couro presente na mistura, o que leva a concluir que esta variação possivelmente ocorreu devido a técnica de fabricação utilizada na obtenção dos compósitos.

4.4.4 TG/FT-IR Acoplados

Medidas de espectroscopia de infravermelho foram feitas simultaneamente com a medida de TG. Todo gás liberado pela amostra com o aumento da temperatura no TG é canalizado para uma câmara que faz os espectros de FT-IR a cada segundo. Os resultados são unidos formando uma imagem em 3 dimensões, sendo número de ondas, temperatura e absorbância.

A Figura 59 apresenta a imagem 3D da borracha natural.

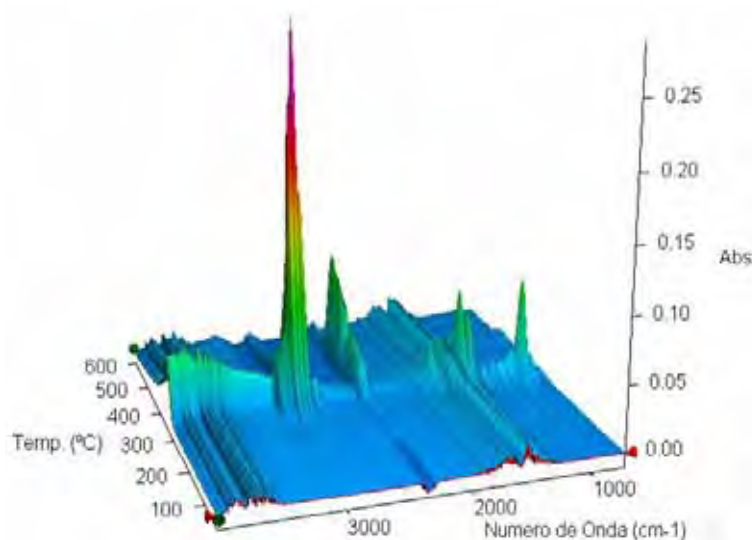


Figura 59: Imagem 3D obtida através da técnica de TG/FT-IR dos gases liberados pela borracha natural na técnica de análise termogravimétrica

A imagem 3D apresenta bandas de absorção consideráveis no intervalo de temperatura entre 300° e 500°C, apresentando também outras bandas de baixa absorção em outras faixas de temperatura.

A Figura 60 apresenta o espectro em aproximadamente 400°C extraído da imagem 3D da borracha natural.

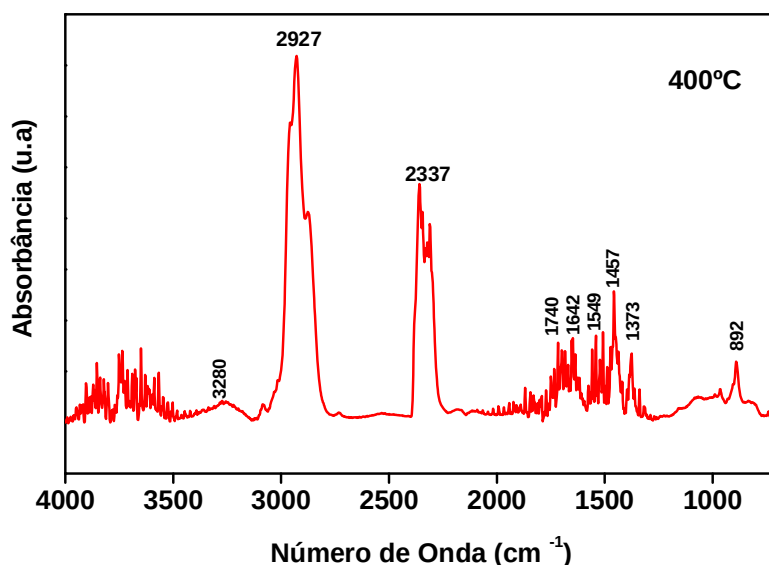


Figura 60: Espectro extraído correspondente à temperatura de 400°C da imagem 3D da borracha natural

Analisando a Figura 60, observa-se uma banda 3280 cm^{-1} , ligada ao estiramento NH_2 , em 2337 cm^{-1} , também se observa um pico referente à ligação $\text{C}=\text{O}$ de CO_2 . Nota-se também vários picos de absorção na região de 800 a 1800 cm^{-1} relacionados ao isopreno.

Na Figura 61 é apresentada a imagem 3D do couro *wet-blue*.

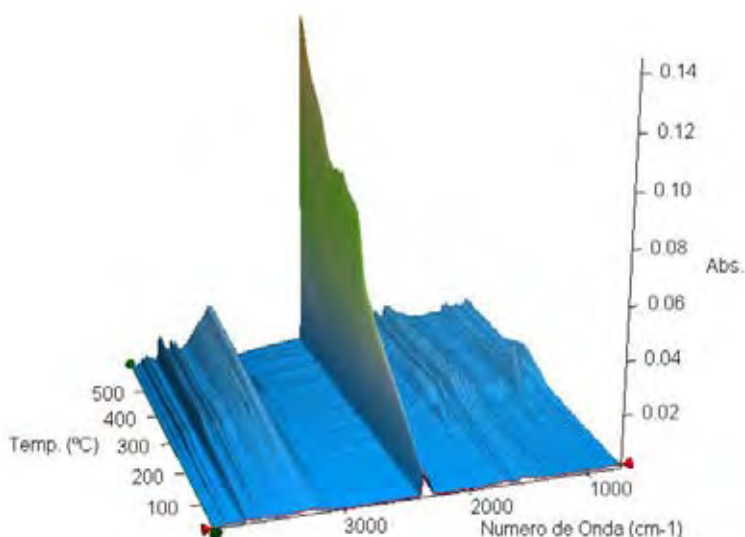


Figura 61: Imagem 3D obtida através da técnica de TG/FT-IR dos gases liberados pelo couro *wet-blue* na técnica de análise termogravimétrica

Analisando a Figura 61, nota-se a presença de bandas de interesse de estudo na temperatura de 300 a 500°C, e devido a este fato extraiu-se o espectro para esta temperatura, que esta apresentado na Figura 62.

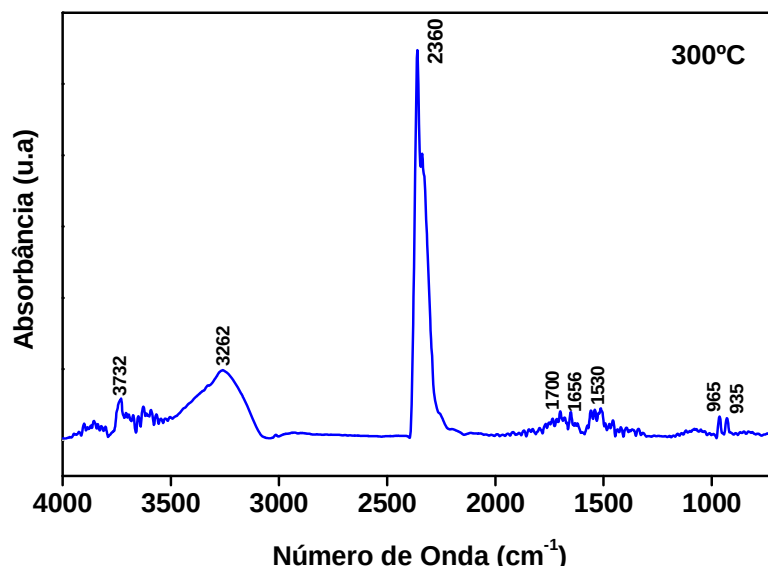


Figura 62: Espectro extraído correspondente à temperatura de 300°C da imagem 3D do couro *wet-blue*

De acordo com a Figura 62, nota-se picos em 3732 e 3262 cm^{-1} que estão relacionados ao estiramento --OH das moléculas de H_2O , em 2360 cm^{-1} . É observado uma absorção referente à ligação C=O de CO_2 . Nota-se uma absorção 1700 cm^{-1} que pode estar ligada ao estiramento de C=O de --COOH ou a Amida I estiramento livre, em ambiente hidrofóbico ou polar. Em 1656 ocorre o estiramento C=C , em 1530 cm^{-1} nota-se um pico ligado ao estiramento da Amida II, em 965 cm^{-1} ocorre o estiramento --C--CH_3 e em 935 cm^{-1} ocorre a ligação --CH , vibração fora do plano.

As imagens 3D dos compósitos 40/60, 50/50 e 60/40 foram apresentadas nas Figuras 63, 64 e 65, respectivamente.

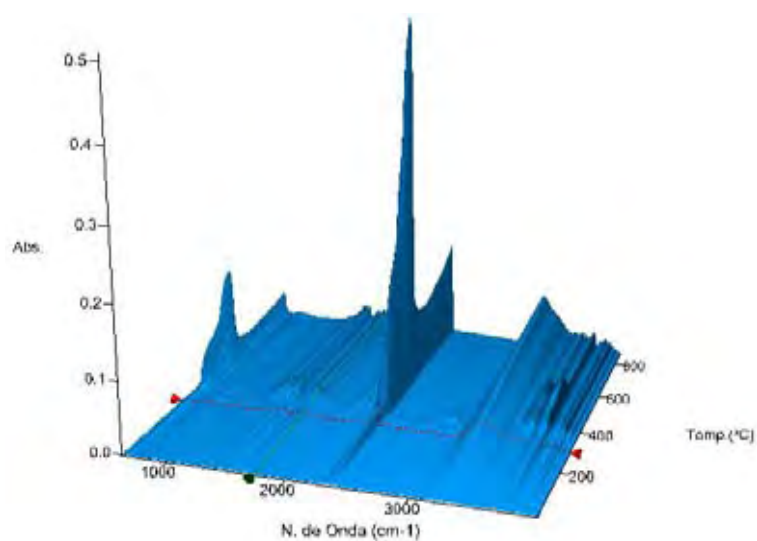


Figura 63: Imagem 3D obtida através da técnica de TG/FT-IR dos gases liberados pelo compósito 40/60 na técnica de análise termogravimétrica

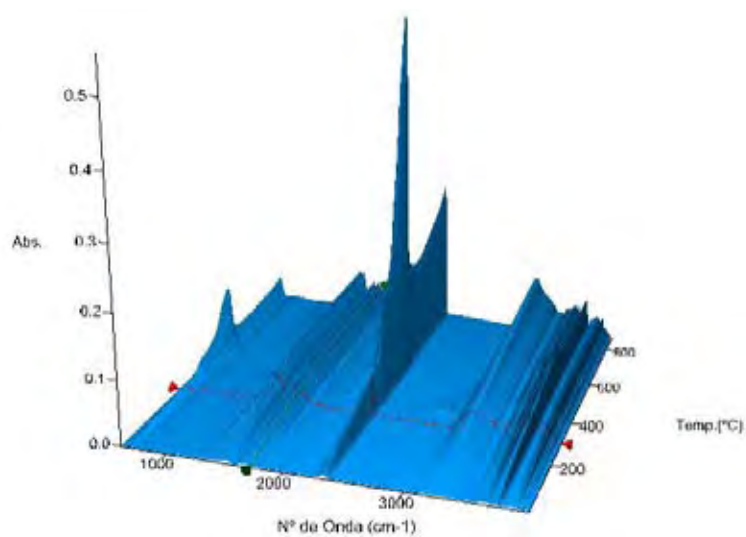


Figura 64: Imagem 3D obtida através da técnica de TG/FT-IR dos gases liberados pelo compósito 50/50 na técnica de análise termogravimétrica

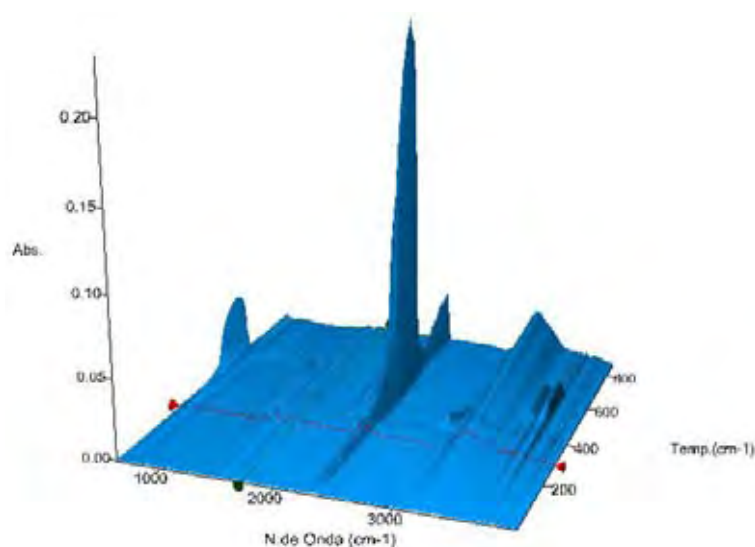


Figura 65: Imagem 3D obtida através da técnica de TG/FT-IR dos gases liberados pelo compósito 60/40 na técnica de análise termogravimétrica

Analisando as Figuras 63, 64 e 65 observa-se que a formação de bandas, independente da proporção de produção do compósito, ocorre em uma ampla faixa de temperatura, iniciando-se em torno de 300°C, estendendo-se até a temperatura de conclusão da análise. A fim de analisar as principais bandas formadas, extraiu-se os espectros correspondentes às temperaturas de 400 e 528°C para o compósito 40/60; 370 e 535°C para o compósito 50/50; 414 e 574°C para o compósito 60/40, que estão apresentados nas Figuras 66, 67 e 68, respectivamente.

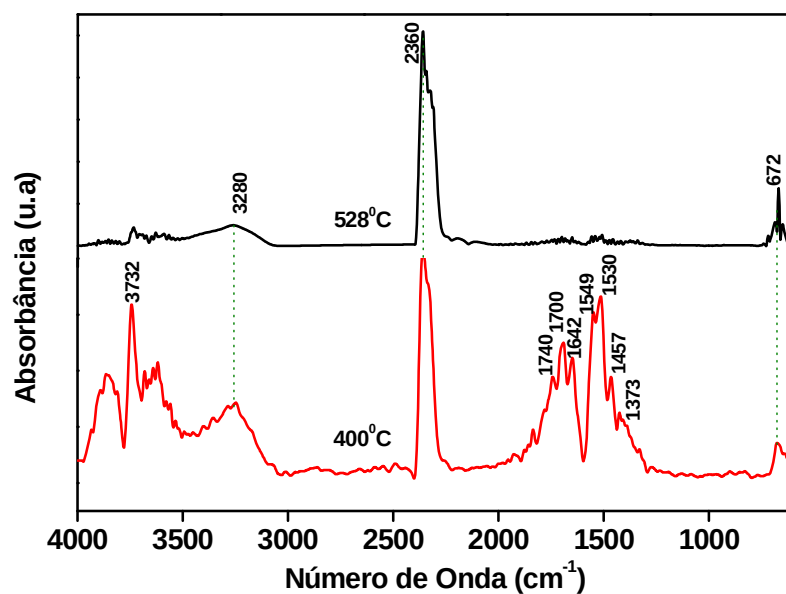


Figura 66: Espectro extraído correspondente às temperaturas de 400 e 528°C da imagem 3D do compósito 40/60

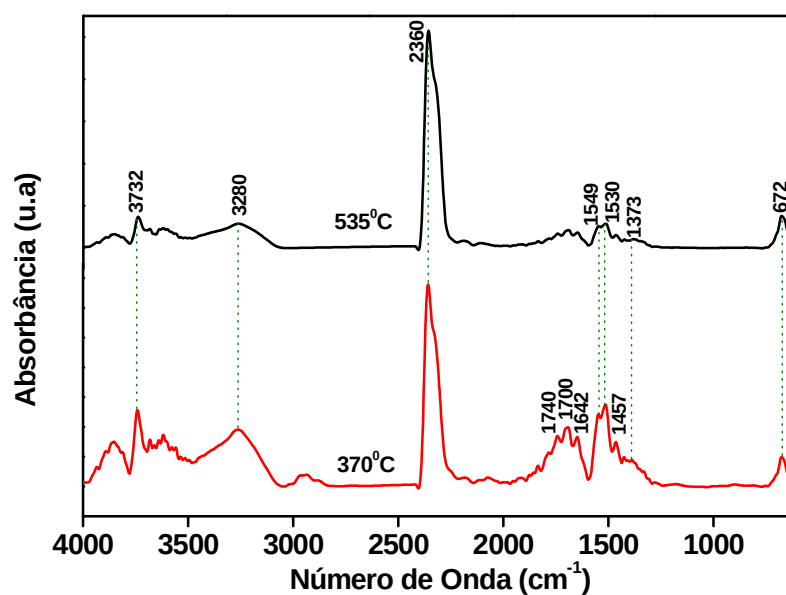


Figura 67: Espectro extraído correspondente às temperaturas de 370 e 535°C da imagem 3D do compósito 50/50

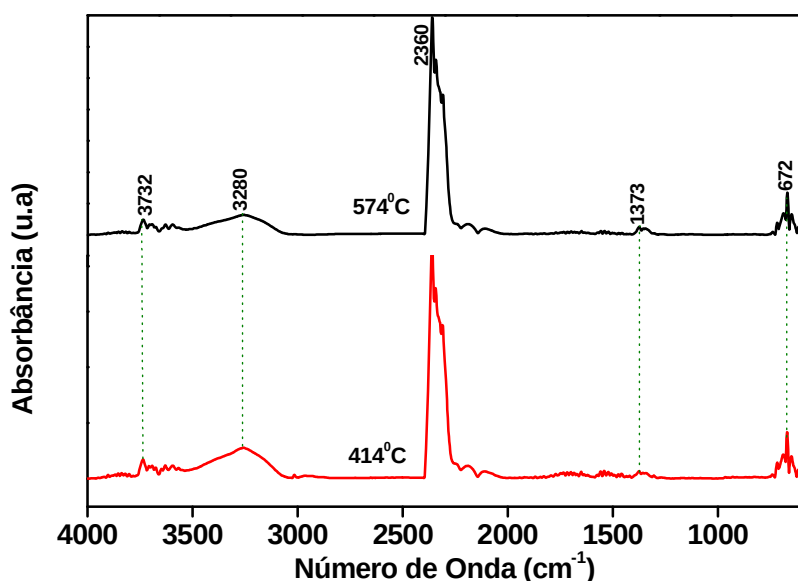


Figura 68: Espectro extraído correspondente às temperaturas de 370 e 535°C da imagem 3D do compósito 60/40

Verifica-se, ao analisar as Figuras 66, 67 e 68, a presença de picos em 3732, 2360, 1700 e 1530 cm^{-1} , característicos dos gases liberados pela queima do couro *wet-blue* e picos em 3280, 1740, 1642, 1549, 1457 e 1373 cm^{-1} característicos dos gases liberados na queima da borracha natural, confirmando que os materiais constituintes interagem somente fisicamente na mistura.

5 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos pelas diferentes técnicas de caracterização, notou-se que os compósitos possuem alta rigidez, boa resistência ao desgaste, alto grau de impermeabilidade e boa estabilidade térmica, o que leva a concluir que o material possui potencial de mercado, podendo substituir os materiais já utilizados.

Ressaltando-se as propriedades de dureza e baixa absorção de líquido que o faz um possível substituto da ebonite, fato que desperta grande interesse de mercado, pois sabe-se

que a ebonite é um material de alto valor agregado, sendo assim ao efetuar sua substituição pelo compósito BN/Couro poderá ser barateado o custo de diversos apetrechos.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Diante dos bons resultados obtidos para o compósito BN/Couro apresentados no presente trabalho, os mesmos serão submetidos para a análise do órgão responsável para a obtenção de patente do material, a fim de conseguir os direitos autorais.

Encontra-se concluído o primeiro artigo referente ao presente trabalho, denominado “*Employing leather industrial residue as filler in the natural rubber*”, que será enviado à revista indexada para análise, entretanto almeja-se, após a submissão de patente, desenvolver e submeter demais artigos abordando os resultados obtidos.

Encontra-se em desenvolvimento, em parceria com o Prof. Dr. Gabriel Pinto de Souza, a realização de cálculos matemáticos e simulações teóricas dos resultados obtidos pelas técnicas de ensaio mecânico e DMA, em que visa estimar a proporção de ligações cruzadas geradas nos compósitos e dessa forma obter, dentre outras propriedades, a viscosidade dos compósitos.

Durante a preparação dos compósitos, verificou-se a possibilidade de se gerar a expansão do compósito BN/Couro, obtendo-se assim um expandido com alto grau de flexibilidade. Diante desta propriedade objetiva-se atingir formas de aprimorar este compósito expandido, para que se possa obter um produto final com propriedades que interessem aos setores empresariais, podendo assim vir a ser utilizados na fabricação de palmilhas, revestimentos de caixas de transportes, entre outros. Este projeto encontra-se em fase de preparação e será desenvolvido pela aluna de iniciação científica Nelissa Gonçalves Garcia, sob a supervisão deste autor e orientação do prof. Dr. Aldo Eloizo Job.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- [1] GLOBAL 21. COURO - Valor das exportações de couro é 38,35% menor em 2009. Disponível em: <<http://www.global21.com.br/materias/materia.asp?cod=27791&tipo=noticia> >
- [2] NELORE MS. Exportações brasileiras de couro já somam US\$ 1 bilhão. Disponível em: <<http://www.nelorems.org/noticias/ver/644/exportacoes-brasileiras-de-couro-ja-somam-us-1-bilhao.html> >.
- [3] MUNDO DO COURO. Exportações de couro é 38,35% menor em 2009. Disponível em <<http://www.mundodocouro.com.br/exportacoes-de-couro-e-3835-menor-em-2009>>.
- [4] ARTIGOS EM COURO. Maiores exportadores em artigos em couro. Disponível em <<http://artigos.emcouro.com.br/post/29-maiores-produtores-de-artigos-de-couro/>>
- [5] Empresa Vitapelli. Maio 2006. Disponível em: <www.vitapelli.com.br>
- [6] LIU, K; LATONA, N.P; Application of tocopherol to improve the durability of leather. Journal of the American Leather Chemists Association. v 98. p 400-406. Outubro 2003.
- [7] MECVOY, J.M; DOHERTY, A.M; SHERIDAN, J.J; BAILEY, D.G; BLAIR, I.S; MCDOWELL, D.A; The effects of treating bovine hide with steam at subatmospheric pressure on bacterial numbers and leather quality. Latters in Applied Microbiology. v 37.p 344-348. 2003.
- [8] ALEXY, P; BAKOS, D; HANZELOVA, S; KUKOLIKOVA, L; CHARVATOVA, K; CHIELLINI, E; CINELLI, P; Poly(vinyl alcohol)-collagen hydrolysate thermoplastic blends: I. Experimental design optimisation and biodegradation behaviour. Polymer Testing. v 22. p 801-809. Oct 2003.
- [9] ALEXY, P; BAKOS, D; CRKONOVA, G; KRAMAROVA, Z; HOFFMANN, J; JULINOVA, M; CHIELLINI, E; CINELLI, P; Poly(vinyl alcohol)-collagen hydrolysate thermoplastic blends:II. Water penetration and biodegradability of melt extruded films. Polymer Testing. v 22. p 811-818. Oct 2003.
- [10] MASOUD, R.A; An optimization study of the graft polymerization of HEMA onto leather. Journal of the Society of leather Technologists and Chemists. v 87. p 159-161. Jul-Aug 2003.
- [11] PERETTI, W; Revista euroleather. Maio 2003. Disponível em: <www.eurolaeather.com/portuguese_brochure.htm-28k >
- [12] PRIEBE, G.P.S; Análise da composição da pele/couro em função das etapas do seu processamento em curtumes. Trabalho de conclusão de curso em engenharia química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. p 35. Julho de 2005.

-
- [13] COLOMBO, W.P; Informativo CRQ-IV Curtumes: onde a química é uma questão de pele! Edição Março/Abril de 2005. Disponível em:
<http://www.crq4.org.br/informativo/abril_2005/pagina02.php >
- [14] GALLON, E.M; GIACOMOLLI, G; Centro Tecnológico do Couro SENAI-RS. Resposta Técnica Couro e calçados Abril 2006.
- [15] SILVA, C.P; MENEZES, M.F; Ecotoxilogia do cromo e seus compostos. Séries Cadernos de Referência Ambiental, v.5 p 22.
- [16] MARCELO, R; Wikipédia, a enciclopédia livre. Setembro 2004. Disponível em:
<www.eswikipedia.org/wiki/cromo>
- [17] Processo de Recuperação do Cromo e do Pó de Rebaixadeira. Bioaditivos & CIA. Dezembro 2004.
- [18] GODINHO, M; VIEIRA, M.S; VÊGA, D.R; MASOTTI, L; MARTINS, C.B; MARCÍLIO, N.R; Alternativas de utilização do calor gerado pelo tratamento térmico de resíduos sólidos da indústria coureiro-calçadista. Departamento de Engenharia de Química-UFRS. p- 01.
- [19] GIANNETTI, B.F; ALMEIDA, C.M.V.B; BONILLA, S.H; VENDRAMETO, O; Laboratório de Físico-Química Teórica e aplicada, Instituto de Ciências Exatas e tecnologia da Universidade Paulista). Disponível em:
<www.hottopos.com.br/regep8/biaggio.htm >
- [20] PRZEPIORKOWSKA, A; CHRONSKA, K; ZABORSKI, M; Chrome-tanned leather shavings as a filler of butadiene-acrylonitrile rubber. Journal of Hazardous Materials 141: p-252-257. Mar 6 2007
- [21] ROMERO-SANCHEZ, M.D; WALZAK, M.J; TORREGROSA-MACIA, R; MARTIN-MARTINEZ, J.M; Surface modifications and adhesion of SBS rubber containing calcium carbonate filler by treatment with UV radiation. International Journal of Adhesion and Adhesives 27. p-434-445. Sep 2007
- [22] PRZEPIORKOWSKA, A; PROCHON, M; ZABORSKI, M; ZAKOWSKA, Z; PIOTROWSKA, M; Biodegradable protein-containing elastomeric vulcanizates. Rubber Chemistry and Technology 78: p- 868-878 nov-dec 2005
- [23] RAVICHANDRAN, K; NATCHIMUTHU, N; Vulcanization characteristics and mechanical properties of natural rubber-scrap rubber compositions filled with leather particles. Polymer International. p-553-559. Mar 2005
- [24] MADERA-SANTANA, T.J; AGUILAR-VEJA, M.J; MARQUEZ, A; MORENO, F.V; RICHARDSON, M; MACHIN, J.L.C; Production of leather-like composites using short leather fibers. II. Mechanical characterization. Polymer Composites: p-991-1002. Dec 2002

-
- [25] YILMAZ; O; KANTARLI; I.C; YUKSEL, M; SAGLAM, M; YANIK, J; Conversion of leather wastes to useful products. Resources conservation and recycling 49 (4): 436-448 Feb 2007
- [26] BARRENA, R; PAGANS, E; ARTOLA, A; VAZQUEZ, F; SANCHEZ, A; Co-composting of hair waste from the tanning industry with de-inking and municipal wastewater sludges. Springer, 233 Spring street, New York, ny 10013 USA
- [27] QUEIROZ, M.P; Tecnologia Inteligente-Resíduos de couro são reaproveitados na indústria têxtil. Universidade Federal de Lavras (Ufla). Disponível em: <<http://revista.fapemig.br/materia.php?id=234>>
- [28] VALDUGA, L; Estudo do efeito de adições de raspa de couro ao concreto. Área de ciências exatas da terra. Disponível em: <www.adjorisc.com.br/jornais/otempo/noticias/index.phtml?id_contendo=19759&id_secao=15-28k-resultado_adicional>
- [29] BASTTITELLE, R; RENÓFIO, A; SILVA, J M; Utilização de resíduos sólidos como materiais de construção. Disponível em: <www.proex.unesp.br/edicao46jan2004/materiais/residuos_solidos.htm>
- [30] BAHILLO, A; ARMESTO, L; CABANILLAS, A; OTERO, J; Termal valorization of footwear leather wastes in bubbling fluidized bed combustion. Waste Management, v.24, p.935-944,2004.
- [31] SARAVANABHAVAN, S; SREERAM, K.J; RAO, J.R; NAIR, B.U; The three pot solution for chromium, tannins and solid wastes: Recovery and reuse technique for spent semi-chrome liquor and chrome shavings. Journal of the society of leather technologists and chemists, v.88, p.202-207, sep-oct 2004.
- [32] VISAN, S; CIOBOTARU, V; COARA, G; FLORESCU, M; Considerations regarding the compatibility of some rubber structures with leather wastes. Materiale Plastice. v.40. p 136-140. 2003.
- [33] MU, C; LIN, W; ZHANG, M.R; ZHU, Q.S; Towards zero discharge of chromium-containing leather wastes through improved alkali hydrolysis. Waste Management. v.23. p835-843. 2003.
- [34] CARNEIRO, S; ALMEIDA, M.F; FERREIRA, M.J; Factors influencing chromium recovery from chromium sulphate tanned leather scrap ashes. Journal of the society of leather technologists and Chemists. v.87. p 1-10. Jan-Feb 2003.
- [35] Reaproveitamento de Resíduos de couro moído. Centro Tecnológico de Polímeros do SENAI. Outubro de 2004. Disponível em: <www.cetepo.rs.senai.br/pesquisa_aplicada.htm>

-
- [36] LUNARDI, G; BRETAS, R. E. S., Polímeros Intrinsecamente Condutores Elétricos. Revista não identificada. Vol. 10, nº 3, p. 34-40, 1987.
- [37] Grande Enciclopédia das Ciências - QUÍMICA, Ediclube. DICIOPÉDIA, Porto Editora. Disponível em <<http://www.escolavesper.com.br/polimeros.htm>>
- [38] ALFREY, Turner & GURNEE, Edward F. Polímeros Orgânicos. São Paulo, Edgard Blücher, 1971.
- [39] LAREDO, G. A retomada da borracha natural. Revista Globo Rural, volume não identificado. Disponível em <<http://revistagloborural.globo.com/GloboRural/0,6993,EEC449097-1641,00.html>>
- [40] JOB, A. E. Avaliação da Qualidade do Látex e da Borracha Seca de Seringueira e Preparação de Blenda Condutora com Polianilina. Relatório de Pós-Doutorado. FAPESP – Proc. 97/14460-9, 2000.
- [41] BRASIL, Ministério da Indústria e do Comércio. Superintendência da Borracha. Curso básico em tecnologia de elastômeros, v. 1-6, 1993.
- [42] FERREIRA, M., Estudo da Qualidade e Produtividade do Látex de Seringais da Região de Presidente Prudente. Relatório de Atividades. FAPESP - Proc. 97/09688-8, 1998.
- [43] HASMA, H., Lipids Associated with Rubber Particles and Their Possible Role in Mechanical stability of latex Concentrates. Journal of Natural Rubber Research. V.62, p. 105-114, 1991.
- [44] MANO, E. B; MENDES, L.C., Introdução a Polímeros, Edgard Blücher, 2^a. edição, 1999.
- [45] GONÇALVES, P. de S; CARDOSO, M.; ORTOLANI, A., Origem, Variabilidade e Domesticação de *Hevea*; Uma Revisão. Pesq. Agropec. Bras., Brasília, 25(2): 135-156, 1990.
- [46] AGOSTINI, D.L.S.; CONSTANTINO, C.J.L.; JOB, A.E . Thermal degradation of both latex and latex cast films forming membranes: combined TG/FT-IR investigation. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 91, p. 703-707, Mar. 2008.
- [47] SEMEGEN, 5. T. & FAH, C. 5, Natural Rubber. In: BABBIT, R. O. The Vanderbilt Rubber Handbook, Vanderbilt Co. Iric. Publi., p. 18-41, 1978.
- [48] ALVES, A.L. Utilização de resíduo industrial de couro e borracha natural no desenvolvimento de compósitos poliméricos com propriedades de engenharia. Tese de Doutorado. Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais - POSMAT/UNESP. 2009.

-
- [49] FURTADO, A. M; PERES, A. C. C.; NUNES, R. C. R.; VISCONTE, L. L. Y., Avaliação do Processo de Cura da Borracha Nitrílica (NBR) pela Resina Fenólica através do Cálculo da Constante de Cura. *Polímeros*, São Carlos. v.1, n.1, 2001.
- [50] COSTA, H. M; VISCONTE, L. L.Y; NUNES, R. C. R. Aspectos Históricos da Vulcanização. *Polímeros, ciência e tecnologia*, vol. 13, nº2, p. 125-129, 2003.
- [51] Arrozpec-Arroz e Pecuária. Disponível em <www.arrozpec.com.br>
- [52] BARROS, M. A. S. D; ARROYO, P. A; AGUIAR, E. F. S; SEGARRA, V., O Processamento de Peles. Departamento de Engenharia Química/UEM, Maringá-PR-Brasil- Escola de Química/UFRJ, CENPES/PETROBRAS, Rio de Janeiro-RJ-Brasil- INESCOP, Valência – Espanha. Disponível em <<http://64.233.161.104/search?q=cache:JimJ0El8W2QJ:www.icp.csic.es/cyted/Monografias/MonografiasTeneria/capituloiv.pdf+Constituintes+da+pele+bovina&hl=pt-BR>>.
- [53] GUTTERREZ, M. OSÓRIO,T.S. Métodos analíticos especiais aplicados ao couro.
- [54] BUDENBERG, E.R. Processos de mistura de composto de borracha. Apostila para consulta de curso. Budenberg Tecnologia de elastômeros. pg 45.
- [55] Costa, H.M. et al. Aspectos históricos da vulcanização. *Polímeros, ciência e tecnologia*. vol 13,nº2. p 125-129. 2003
- [56] CALLISTER, W. D. Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução. editora LTC. 5º ed. p 79-80. Janeiro 1999.
- [57] ZUGNO, L. A.; HURLOW, E. Métodos de monitoramento para controle efetivo de microrganismos. **Buckman Laboratories International**. Memphis, TN – EUA, 2005.
- [58] FERREIRA, AAP. YAMANAKA, H. Microscopia de força atômica aplicada em imunoensaios. *Quím. Nova*. vol.29. nº1. São Paulo Jan./Feb.2006.
- [59] FUCK, W. F. Influência no teor de cromo e do tipo de óleo na formação de cromo hexavalente no couro. Dissertação de mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção de mestre em engenharia. Pós graduação em engenharia química-UFRGS. 2008.
- [60] JASTRZEBSKA, M. Hydration of glutaraldehyde-fixed pericardium tissue: Raman spectroscopic study. **Journal of Raman Spectroscopy**, v.34, p.424-431, June 2003.
- [61] GONÇALVES, E; Efeito de diferentes curtentes sobre as propriedades de couros isentos de cromo. Dissertação (Mestrado em Qualidade Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Gestão Tecnológica: Mestrado em Qualidade Ambiental, Centro Universitário Feevale, Novo Hamburgo, 2007.

[62] TORRES. J. S. Resposta técnica-serviço brasileiro de respostas técnicas. SENAI-RS.
11/04/2006.