



# Desenvolvimento de Couro Sintético Biodegradável

**CLÁUDIA PATRÍCIA RIBEIRO DA CRUZ**

Outubro de 2020

# Desenvolvimento de Couro Sintético Biodegradável

Dissertação Submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em  
Engenharia Química, ramo Energia e Biorrefinaria.

Cláudia Patrícia Ribeiro da Cruz

Outubro de 2020

Orientação: Engenheira Gisela Ferreira

Doutora Manuela Garrido

Doutora Salomé Teixeira



## Agradecimento

A realização desta dissertação contou com o apoio e contribuição de várias pessoas, que me acompanharam nesta etapa. A todas estou eternamente grata.

À Engenheira Gisela Ferreira pela orientação, por todos os conhecimentos partilhados, e sobretudo pela sua confiança depositada tanto em mim como neste projeto para alcançar os objetivos.

À Monteiro Ribas- Revestimentos S.A pela oportunidade de realizar a tese em ambiente industrial. Aos seus colaboradores, em especial, à Patrícia, à Tatiana, ao Diogo e à Susana pelo apoio técnico e esclarecimento de todas as dúvidas e por me ajudarem a integrar na empresa.

Às minhas queridas orientadoras no ISEP, a Engenheira Manuela Garrido e a Engenheira Salomé Teixeira pela orientação, apoio, dedicação, confiança, disponibilidade, conselhos que sempre manifestaram e por terem sempre a porta aberta a receberem-me.

A toda equipa do ISEP e do CIETI, que apesar de a pandemia não ter permitido a realização dos ensaios, sempre mostraram disponibilidade no apoio à realização dos ensaios de biodegradação e caracterização do solo.

Aos meus amigos pelo apoio e paciência na conclusão nesta fase da minha vida, por todos os bons momentos por todo o companheirismo e por me aturarem quando estou mais “chatinha”.

Ao meu namorado, Luís, por todo o amor, por ser o meu suporte, o meu porto de abrigo, o meu confidente, por toda a motivação que me deu nesta etapa importante da minha vida.

Aos meus primos e tios e restante família de sangue e do coração pelo apoio e carinho, por me fazerem rir e ver o quão bela a vida é.

Por fim, à minha irmã, à minha mãe e ao meu pai por acreditarem sempre em mim e mostrarem que sou capaz de realizar todos os meus sonhos, por serem responsáveis pela pessoa que eu hoje sou e por nunca me deixarem desistir.



## Resumo

O couro sintético é um material com ampla gama de utilização, nomeadamente, na produção de estofos. Neste trabalho, o couro sintético usado, como ponto de partida, foi um revestimento para estofos *contract* (estofos usados no mobiliário e indústria automóvel) da Monteiro, Ribas-Revestimentos S.A., que tem como seu principal constituinte o PVC.

O desenvolvimento de novos produtos com carácter mais biodegradável, tem sido uma crescente preocupação deste grupo de investigação, tendo sido já avaliada a substituição na formulação do produto convencional de alguns constituintes, por forma a substituir por compostos com menor toxicidade e melhorar a biodegradabilidade do produto final.

Procedeu-se à produção de dois produtos, o Convencional e um novo produto, denominado de Alternativo, em que se substituíram as seguintes matérias-primas: o plastificante Convencional (ftalato de diisonilo) por um plastificante biodegradável, e a *masterbatch* de azodicarbonamida pela *masterbatch* de amido e água. Foi, ainda, estudada a aplicação de um suporte têxtil (100 % poliamida biodegradável) ao revestimento polimérico.

Os resultados obtidos estão, globalmente, em concordância com os dos trabalhos anteriores. A substituição do agente expensor não produziu defeitos de bolha na película, contudo, a espessura do produto Alternativo, relativamente ao produto Convencional, foi inferior em 30,8%, no ensaio à escala laboratorial.

O suporte têxtil (100 % poliamida biodegradável) apresentou uma má adesão ao revestimento de PVC. Em alternativa, selecionou-se para o produto em desenvolvimento um suporte 100% algodão biológico.

Os produtos finais apresentaram, na generalidade, valores para os parâmetros físico-mecânicos dentro das especificações. Para a resistência ao rasgamento obtiveram-se valores inferiores às especificações, devido à aplicação do suporte 100% de algodão biológico, que apresenta uma baixa resistência ao rasgamento.

Não foi possível avaliar a biodegradabilidade do produto Alternativo devido à pandemia da Covid-19. Contudo, com as substituições realizadas é expectável um aumento da biodegradabilidade, resultante da incorporação no produto final de um suporte 100% algodão, de uma *masterbatch* de amido e de um plastificante de origem biológica.

**Palavras-chaves:** Couro Sintético, PVC, Plastificantes, Ftalatos, Amido.



## Abstract

Synthetic leather is a material with a wide range of uses, namely in the production of upholstery. In this work, the synthetic leather used as a starting point, was a coating for contract upholstery (upholstery used in furniture and automotive industry) of Monteiro, Ribas-Revestimentos S.A., which has as its main constituent the PVC.

The development of new products with a more biodegradable character, has been a growing concern of this research group, having already been evaluated the substitution in the formulation of the conventional product of some constituents, in order to substitute compounds with less toxicity and improve the biodegradability of the final product.

Two products were produced, a Conventional and a new product, called Alternative, in which the following raw materials were replaced: the Conventional plasticiser (diisonyl phthalate) by a biodegradable plasticiser, and the azodicarbonamide masterbatch by the starch and water masterbatch. It was also studied the application of a textile support (100 % biodegradable polyamide) to the polymeric coating.

The results obtained are, globally, in agreement with those of previous works. The substitution of the expanding agent did not produce bubble defects in the film, however, the thickness of the Alternative product, in relation to the Conventional product, was 30.8% lower in the laboratory scale test.

The textile support (100 % biodegradable polyamide) showed a poor adhesion to the PVC coating. Alternatively, a 100% biological cotton support was selected for the product under development.

The final products presented, in general, values for the physical-mechanical parameters within the specifications. For the tear resistance values were lower than the specifications, due to the application of 100% biological cotton support, which presents a low tear resistance.

It was not possible to estimate the biodegradability of the Alternative product due to the Covid-19 pandemic. However, with the substitutions made it is expected an increase in the biodegradability, resulting from the incorporation in the final product of a 100% cotton support, a starch masterbatch and a plasticizer of biological origin.

**Keywords:** Synthetic Leather, PVC, Plasticizers, Phthalates, Starch.



## Índice

1. Introdução .....	1
1.1. Enquadramento do trabalho .....	1
1.2. Objetivo do trabalho .....	1
1.3. Apresentação do Grupo Monteiro, Ribas- Indústrias S.A. ....	2
1.4. Organização da dissertação .....	3
2. Estado da Arte .....	5
2.1. Couro.....	5
2.2. O Couro Sintético .....	6
2.3. Plastisol- Pastas de PVC .....	6
2.3.1. Agente de Expansão .....	7
2.3.2. Estabilizante térmico .....	9
2.3.3. Retardante de chamas.....	10
2.3.4. Cargas e Espessantes .....	11
2.3.5. Pigmentos .....	11
2.3.6. Plastificantes.....	12
2.4. Processo industrial do couro sintético.....	15
2.5. Comportamento Reológico do plastisol .....	17
2.6. Formulação Convencional <i>versus</i> formulação biodegradável.....	19
2.6.1. Substituição do Agente Expansor .....	19
2.6.2. Substituição do Plastificante .....	24
2.6.3. Suporte Convencional <i>versus</i> Suporte Bio .....	36
2.7. Estudos de Biodegradabilidade .....	40
2.7.1. Biodegradação de Plásticos .....	40
2.7.2. Estudos de biodegradação do PVC.....	41
3. Metodologia Experimental.....	49
3.1. Caracterização físico-mecânica dos produtos .....	50
3.1.1. Viscosidade de <i>Brookfield</i> .....	50
3.1.2. Peso por unidade de superfície e Espessura .....	50

3.1.3.	Resistência à tração e alongamento à rotura.....	51
3.1.4.	Resistência ao rasgamento.....	51
3.1.5.	Resistência à adesão do revestimento .....	51
3.1.6.	Resistência à flexão 23°C.....	52
3.1.7.	Resistência à abrasão.....	52
3.1.8.	Resistência à luz.....	53
3.1.9.	Combustibilidade .....	54
4.	Resultados e Discussão.....	55
4.1.	Caracterização dos suportes têxtis .....	55
4.1.1.	Peso e espessura- Suportes .....	55
4.1.2.	Resistência à tração e alongamento à rotura- Suportes .....	55
4.1.3.	Resistência ao rasgamento - Suportes .....	56
4.1.4.	Escolha do suporte .....	56
4.2.	Ensaio para obtenção de novos produtos.....	57
4.3.	Caracterização do Produto Final.....	58
4.3.1.	Viscosidade de Brookfield.....	58
4.3.2.	Peso e espessura.....	60
4.3.3.	Resistência à tração e alongamento à rotura.....	60
4.3.4.	Resistência ao rasgamento.....	61
4.3.5.	Resistência à adesão do revestimento .....	61
4.3.6.	Resistência à flexão a 23°C .....	62
4.3.7.	Combustibilidade .....	62
4.3.8.	Resistência à abrasão.....	62
4.3.9.	Resistência à luz.....	63
4.4.	Biodegradabilidade .....	63
4.5.	Análise a critérios de biodegradabilidade, toxicidade e sustentabilidade nas alterações realizadas ao Produto Alternativo.....	63
4.6.	Comparação com produtos obtidos em anos anteriores .....	64
4.6.1.	Comparação da resistência à tração.....	64

4.6.2.	Comparação da resistência ao rasgamento .....	64
4.6.3.	Comparação da resistência à adesão do revestimento .....	65
4.6.4.	Comparação da resistência à flexão a 23°C.....	65
4.6.5.	Comparação da combustibilidade .....	66
4.6.6.	Resistência à abrasão.....	66
4.6.7.	Comparação Resistência à Luz.....	66
5.	Conclusões e Sugestões para Trabalho Futuro .....	69
	Bibliografia.....	73
	Anexo A- Formulações semi-industriais .....	79
	Anexo B- Viscosidades das Pastas de PVC produzidas .....	81
	Anexo C- Teste de biodegradabilidade da poliamida realizado pelo laboratório Eden Research Laboratory .....	83



## Índice de figuras

Figura 1.1-Instalações do grupo Monteiro, Ribas- Indústrias S.A. ....	2
Figura 2.1- Indústrias utilizadoras de couro na UE. Adaptado de [5].....	5
Figura 2.2- Esquema da estrutura polimérica de célula aberta (a) e de uma espuma polimérica de célula fechada (b) [11] .....	8
Figura 2.3- Índices de oxigénio em formulações de PVC flexível com diferentes retardantes de chamas. [14].....	10
Figura 2.4- Interações do PVC com o plastificante para a teoria do gel [9] .....	14
Figura 2.5- Estrutura química geral dos ftalatos. [18].....	14
Figura 2.6-Estrutura química do DOP.[8].....	15
Figura 2.7- Representação esquemática de um misturador de alta velocidade.[9] .....	16
Figura 2.8- Representação esquemática de um moinho de 3 rolos. [9] .....	16
Figura 2.9- Representação da máquina de recobrimento. [8] .....	16
Figura 2.10- Cisalhamento de um corpo entre dois planos paralelos. [9] .....	18
Figura 2.11- Comportamento de um pseudoplástico. [9] .....	18
Figura 2.12- Estrutura química da azodicarbonamida. [9].....	19
Figura 2.13-Reação de decomposição da ADCA [10]. .....	20
Figura 2.14- Reação secundárias de decomposição da ADCA.[10] .....	20
Figura 2.15-Estrutura química do amido [18].....	22
Figura 2.16- Estrutura química do DINP. [7].....	24
Figura 2.17- Mecanismo de decomposição do DINP.[27] .....	25
Figura 2.18-Estrutura geral de um triglicerídeo.[30].....	27
Figura 2.19- Estrutura química do óleo de soja epoxidado (ESBO).[31] .....	27
Figura 2.20- Estrutura química do ECA.[34] .....	29
Figura 2.21- Análise reológica de plastisois de PVC. [36] .....	29
Figura 2.22- Representação da estrutura química do CDO.[37] .....	30
Figura 2.23- Morfologia de filmes de PVC puro a), PVC/CDO10 b), PVC/CDO20 c), PVC/DOP10 d) e PVC/DOP20.[37] .....	31
Figura 2.24- Curvas de tensão/deformação para PVC puro e filmes de PVC plastificados.[37].....	32
Figura 2.25-Taxas de migração de filmes de PVC plastificados com CDO e DOP. [37] ..	33
Figura 2.26- Estrutura química da PCL.[39] .....	33
Figura 2.27- Influência do teor de plastificante PCL na Tg (a) e na dureza (b) em filmes de PVC/PCL/plastificante Convencional..[41].....	34
Figura 2.28- Efeito do teor PCL na perda de plastificante em filmes de PVC por extração em: (a) n-hexano (b) etanol.[41] .....	34

Figura 2.29-Estrutura química do ATBC.[18].....	35
Figura 2.30- Variação do Tg para diferentes composições de misturas de PVC/PMMA e diferentes quantidades de ATBC. [42].....	35
Figura 2.31-Reação de polimerização do poliéster. [44].....	36
Figura 2.32- Fibra de algodão. [45].....	37
Figura 2.33- Cultivo de algodão orgânico. [48].....	39
Figura 2.34-Reação de polimerização da poliamida 6.6. [49] .....	39
Figura 2.35- Diferenças no espectro do infravermelho de filmes de PVC não incubados, incubado pela P.citronellois e pela B.flexus, controlo abiótico e pelo pó de PVC, através de FTIR.[55].....	42
Figura 2.36-Perda de massa de filmes de PVC não esterilizados e esterilizados incubados pela P. citronellolis e pelo controlo abiótico durante 30 dias.[55] .....	42
Figura 2.37- Evolução das mudanças morfológicas na superfície do filme de PVC, através de uma análise SEM. [56] .....	43
Figura 2.38- Análise SEM a um filme de PVC a) sem incubação, b) e c) incubação após 28 dias com erosão superficial, d) Chaetomium globosum e) e f) formação de hifas e esporos.[57] .....	44
Figura 2.39- Perda de massa dos filmes de PVC incubados por 16 consórcios e os quatro controlos abióticos ao final de 24 meses.[58].....	45
Figura 2.40-Evolução das alterações morfológicas da superfície do filme de PVC a) antes e b) depois da incubação, através de SEM. [59].....	46
Figura 3.1- Viscosímetro de Brookfield DV-II.[18].....	50
Figura 3.2- Dinamómetro Shimadzu EZ-LX.[18].....	51
Figura 3.3- Flexómetro Bally G140.[18].....	52
Figura 3.4-Abrasímetro "Martindale"[18] .....	53
Figura 3.5- Escala dos Azuis. ....	53
Figura 3.6- a) Provetes no sentido da trama (TM) e no sentido da teia (T) para ensaios de combustibilidade. b) Câmara de combustão. [18] .....	54
Figura 4.1-Defeitos de laminação do Bio 2.....	57
Figura 4.2- Amostra da escola laboratorial do produto Convencional vs. produto Alternativo .....	57
Figura 4.3- Gráfico da viscosidade em função da velocidade de rotação para a pasta do Top, tanto no produto Convencional como no Alternativo. ....	59
Figura 4.4-Gráfico da viscosidade em função da velocidade de rotação para a pasta da Espuma, tanto no produto Convencional como no Alternativo.....	59
Figura 4.5-Gráfico da viscosidade em função da velocidade de rotação para a pasta da Adesiva, tanto no produto Convencional como no Alternativo.....	60

## Índice de Tabelas

Tabela 2.1- Principais aditivos usados e as suas funções. Adaptado de [9] .....	7
Tabela 2.2- Constituintes de cada pasta para produção do revestimento de couro sintético. ....	19
Tabela 2.3- Percentagem de amilose presente no amido das principais culturas vegetais. [23].....	22
Tabela 2.4- Concentração média, na urina, de metabolitos de DINP na população em geral, em trabalhadores não exposto e em trabalhadores expostos. [28] .....	25
Tabela 2.5-Propriedades mecânicas de filmes de PVC que contêm os plastificantes DOP e ESBO. Adaptado de [32].....	28
Tabela 2.6-Propriedades mecânicas de filmes de PVC que contêm os plastificantes DOP e ECA. Adaptado de [32] .....	30
Tabela 2.7- Propriedades térmicas do PVC puro e dos filmes de PVC/CDO e PVC/DOP.[37] .....	31
Tabela 2.8-Resumo das principais propriedades dos plastificantes alternativos .....	36
Tabela 2.9-Resultados da TGA para a resina de PVC, o filme de PVC (não incubado) e para os filmes de PVC incubados nas condições abióticas de controlo e pelos consórcios.[58].....	45
Tabela 4.1-Valores médios obtidos para o peso e espessura dos suportes. ....	55
Tabela 4.2- Valores médios obtidos para o ensaio de resistência à tração e alongamento à rotura para os suportes em estudo, tanto no sentido da teia como da trama.....	55
Tabela 4.3- Valores obtidos para o ensaio do rasgamento, tanto no sentido da teia como da trama, para cada um dos suportes. ....	56
Tabela 4.4- Valores médios obtidos para o peso e espessura do produto Convencional e do produto Alternativo. ....	60
Tabela 4.5- Valores médios obtidos para a resistência à tração e alongamento à rotura para o produto Convencional e o produto Alternativo. ....	61
Tabela 4.6-Valores médios obtidos para a resistência ao rasgamento para o produto Convencional e para o produto Alternativo. ....	61
Tabela 4.7-Resultados obtidos para a adesão do revestimento do produto Convencional e do produto Alternativo .....	61
Tabela 4.8-Valores obtidos para a resistência à flexão a 23°C para o produto Convencional e o produto Alternativo. ....	62
Tabela 4.9- Resultados do ensaio de combustibilidade do produto Convencional e do Alternativo. ....	62

Tabela 4.10 - Resultados do ensaio de combustibilidade do produto Convencional e do Alternativo. ....	62
Tabela 4.11-Valores obtidos para o ensaio da resistência à luz para o produto Convencional e para o produto Alternativo. ....	63
Tabela 4.12- Comparação dos critérios de biodegradabilidade, toxicidade e sustentabilidade entre as alterações realizadas. ....	63
Tabela 4.13- Valores médios obtidos para os ensaios de resistência à tração para o produto Alternativo realizado este ano e para os produtos Alternativos realizados em 2017/2018.....	64
Tabela 4.14-Valores médios obtidos para os ensaios de resistência ao rasgamento para o produto Alternativo realizado este ano e para os produtos Alternativos realizados em 2017/2018.....	64
Tabela 4.15-Valores médios obtidos para os ensaios de resistência à adesão do revestimento para o produto Alternativo realizado este ano e para os produtos alternativos realizados em 2017/2018. ....	65
Tabela 4.16-Valores obtidos para os ensaios de resistência à flexão a 23°C para o produto Alternativo realizado este ano e para os produtos alternativos realizados em 2017/2018. ....	65
Tabela 4.17-Valores obtidos para os ensaios de combustibilidade para o produto Alternativo realizado este ano e para os produtos alternativos realizados em 2017/2018. ....	66
Tabela 4.18- Valores obtidos para os ensaios de resistência à abrasão para o produto Alternativo realizado este ano e para os produtos Alternativos realizados em 2017/2018. ....	66
Tabela 4.19-Valores obtidos para os ensaios de resistência à luz para o produto Alternativo realizado este ano e para os produtos Alternativos realizados em 2017/2018. ....	67
Tabela A.1- Composição do plastisol do produto Convencional. ....	79
Tabela A.2-Composição do plastisol do produto Alternativo. ....	79
Tabela A.3-Composição do filme de PVC.....	80
Tabela B.1-Registo de viscosidade para as pastas de PVC do produto Convencional ...	81
Tabela B.2- Registo de viscosidade para as pastas de PVC do produto Alternativo. ....	82

## Lista de Abreviatura

ADCA- Azodicarbonamida

ATBC- Citrato de acetiltributilo

DEHP- Ftalato de Di(2-etilhexil)

DINCH- Diisononil ciclohexano-1,2-dicarboxilato

DINP- Ftalato de Diisononil

DOP- Ftalato de Dioctil

DSC- Calorimetria Diferencial de Varrimento

DTA- Análise Térmica Diferencial

ECA- Epoxidized cardanol acetate

ECHA- European Chemical Agency

ESBO-- Epoxidized soybean oil

HCl- Ácido clorídrico

IUPAC- International Union of Pure and Applied Chemistry

MCIOP- Ftalato de mono(carboxi-isocitilo)

MHINP- Ftalato de mono(hidroxi-isononilo)

MINP- Ftalato de monoisononilo

MOINP- Ftalato de mono(oxoisononilo)

OGM- Organismo geneticamente modificado

PCL- Poli( $\epsilon$ -caprolatona)

PU-Poliuretano

PVC-Policloreto de Vinilo

REACH- Regulation for Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals

TBC- Citrato de tributilo

T<sub>g</sub>- Temperatura de transição vítrea

T<sub>i</sub>- Temperatura inicial

T<sub>max</sub>- Temperatura máxima

T<sub>10</sub>- Temperatura de perda de 10% de massa

T<sub>50</sub>- Temperatura de perda de 50% de massa

TGA- Thermogravimetric analysis

SVHC- Candidate List of substances of very high concern

# 1. Introdução

## 1.1. Enquadramento do trabalho

Os plásticos são um grupo de materiais muito presentes no quotidiano, devido à sua versatilidade e facilidade de processamento. Estes são encontrados em todo o lado, da roupa às embalagens que envolvem a comida, passando pelos brinquedos e produtos tecnológicos. Os plásticos têm diferentes matérias-primas, que podem derivar de matérias-primas fósseis (petróleo, gás natural, etc.) e de fontes renováveis (cana-de-açúcar, amido, óleos vegetais, etc.).

Em 2018, a Europa foi responsável pela produção de cerca de 62 milhões de toneladas de polímeros. O PVC (policloreto de vinilo) corresponde a 10% da produção europeia de polímeros. Este material é usado na produção de tubagens, brinquedos, isolantes, couro sintético, etc. Nesse ano, na Europa, foram produzidos 29,1 milhões de toneladas de resíduo pós-consumidor, onde 26,3% foram reciclados, 42,6% foram incinerados para a recuperação de energia, 24,9% foram despejados em aterro, e o restante foi abandonado no ambiente. Em Portugal, foi produzido menos de meio milhão de toneladas de plásticos, dos resíduos produzidos cerca de 30% foram reciclados, outros 30% incinerados e cerca de 40% despejados em aterro. [1]

Atualmente, a sustentabilidade e impacto ambiental dos materiais sintéticos de natureza polimérica suscitam crescente interesse e preocupação. As indústrias transformadoras do setor e a União Europeia (UE) procuram desenvolver soluções que diminuam o seu impacto ambiental. Para além da necessidade de consciencializar tanto os produtores, como os consumidores, sobre os tratamentos de resíduos, a sua reutilização e respetiva reciclagem, é necessário desenvolver produtos com menores impactos ambientais durante todo o seu ciclo de vida e promover a inovação tecnológica neste importante sector da economia mundial. Assim, as indústrias tentam criar produtos mais biodegradáveis, dado que estes apresentam um grande potencial tanto na diminuição da pegada ecológica das indústrias, como uma ótima estratégia de marketing.

## 1.2. Objetivo do trabalho

Este trabalho foi realizado no âmbito da unidade curricular Dissertação/Estágio, do 2º ano do Mestrado em Engenharia Química, no ramo de Energia e Biorrefinaria, do Instituto Superior de Engenharia do Porto e teve como objetivo principal o desenvolvimento de couro sintético para a aplicação em revestimentos de estofos *contract*, com carácter mais biodegradável, produzido na Monteiro Ribas-Revestimentos S.A.

O princípio deste estudo teve como base, as dissertações de mestrado “*Desenvolvimento de Couro Artificial Biodegradável para Estofos*” realizada no ano

letivo 2018/2019 e “Desenvolvimento de Revestimentos Biodegradáveis para Estofos Contract” realizada no ano letivo 2017/2018.

Na continuação dos estudos acima citados, substituiu-se o agente expansor azodicarbonamida por amido e o plastificante DINP por um plastificante biológico. Avaliou-se, igualmente, a substituição do suporte Convencional (65% de poliéster e 35% de algodão) por dois suportes alternativos biológicos.

O primeiro passo foi a produção dos revestimentos e os respetivos estudos físico-mecânicos realizados em contexto industrial na unidade de revestimentos da Monteiro, Ribas- Indústrias, S.A.

Não foi possível realizar a avaliação da biodegradabilidade dos revestimentos devido à pandemia da Covid-19.

### 1.3. Apresentação do Grupo Monteiro, Ribas- Indústrias S.A.

O trabalho foi desenvolvido em ambiente industrial, na Monteiro Ribas-Revestimentos S.A, uma das unidades do grupo empresarial Monteiro, Ribas- Indústrias S.A. O grupo localiza-se na Circunvalação nº 9020,4250-140, Porto (figura 1.1). A empresa emprega mais de 400 pessoas.



Figura 1.1-Instalações do grupo Monteiro, Ribas- Indústrias S.A.

O grupo foi fundado pelos sócios Manuel Alves Monteiro e António de Bessa Ribas, no ano de 1937, sendo, atualmente, detida maioritariamente pelos descendentes dos sócios fundadores. Inicialmente, tinha o nome de Fábrica Portuguesa de Curtumes de Monteiro, Bessa Ribas & C<sup>a</sup>, Lda e, como o nome indica, a empresa estava direcionada para a área dos curtumes. A partir da década de 60, a empresa começa a diversificar-se, para responder às exigências do mercado. [2]

Atualmente, a empresa opera em diversos setores da indústria, nomeadamente, embalagens, couro sintético, borracha e energia. Além disso, tem um grande impacto

no mercado global e serve clientes na área alimentar, calçado, marroquinaria, vestuário, estofos, automóvel, ferroviária, eletrodomésticos, construção civil.

A Monteiro Ribas-Revestimentos, S.A. foi criada em 1967, e atualmente emprega 80 colaboradores. Esta unidade do grupo possui uma capacidade instalada de produção de 4 milhões de metros/ano de revestimento e dedica-se à produção e comercialização de couro sintético, de PVC e PU, com uma gama variada de produtos para as indústrias de estofos, calçado, marroquinaria, setor automobilístico, etc. Esta unidade é certificada de acordo as normas ISO 9001 e ISSO 14001, correspondente, respetivamente, aos sistemas de controlo de qualidade e ambiente.

O principal destino da produção é o mercado internacional com uma quota de aproximadamente 90%.

A unidade de revestimentos possui um departamento de desenvolvimento e investigação de novos produtos. Também, possuiu um laboratório devidamente preparado que permite o controlo de qualidade dos produtos e, além disso, serve de apoio ao desenvolvimento de novos produtos. [2]

## 1.4. Organização da dissertação

Esta dissertação está dividida em 5 capítulos.

No capítulo 1, aborda-se, brevemente, a importância do desenvolvimento de materiais biodegradáveis, de modo, a diminuir o impacto ambiental causado pelos mesmos. A temática, os objetivos do trabalho, bem como, uma apresentação da empresa onde decorreu este projeto encontram-se igualmente neste capítulo.

O estado da arte da indústria do couro sintético, com particular destaque para a sua produção industrial e os componentes da sua formulação, foi remetido para o segundo capítulo deste trabalho. Neste capítulo é ainda abordada a biodegradabilidade do PVC.

No capítulo 3, descreve-se a metodologia experimental utilizada para a caracterização físico-mecânica dos produtos em estudo. Os resultados obtidos são apresentados e discutidos no quarto capítulo.

No último capítulo apresentam-se as conclusões resultantes do desenvolvimento deste projeto e algumas propostas para futuros trabalhos.



## 2.Estado da Arte

### 2.1. Couro

O couro é um material durável e flexível, obtido do processo de curtimento (processo físico-químico) da pele de diversos animais. O couro é utilizado desde primórdios da humanidade, para chegar a essa conclusão, basta pensar que o homem pré-histórico já utilizava as peles para se agasalhar, sendo esta a origem da sua utilização.

O couro é, sobretudo, obtido a partir de peles de bovinos, ovino, caprinos e suínos. Estes animais são criados, especificamente, para a produção de carne, lã e/ou laticínio. Sendo um resíduo da indústria pecuária, a indústria do couro apresenta uma alternativa de tratamentos deste resíduo. A produção de couro gera outros produtos, como a raspa tripa, atalhos, etc., que podem ser utilizados para produzir ração animal, cosméticos, fertilizantes, entre outros. [3,4]

O couro é muito utilizado em várias indústrias como matéria-prima. Na UE, a indústria do calçado utiliza 41% da produção de couro, seguida pelos artigos de couro (como marroquinaria) correspondendo a 19% da utilização do couro. A indústria do mobiliário utiliza 17% do couro produzido. Quanto à indústria automóvel, esta utiliza 13%. Por fim, 8% do couro produzido destina-se ao fabrico de roupa. [5]

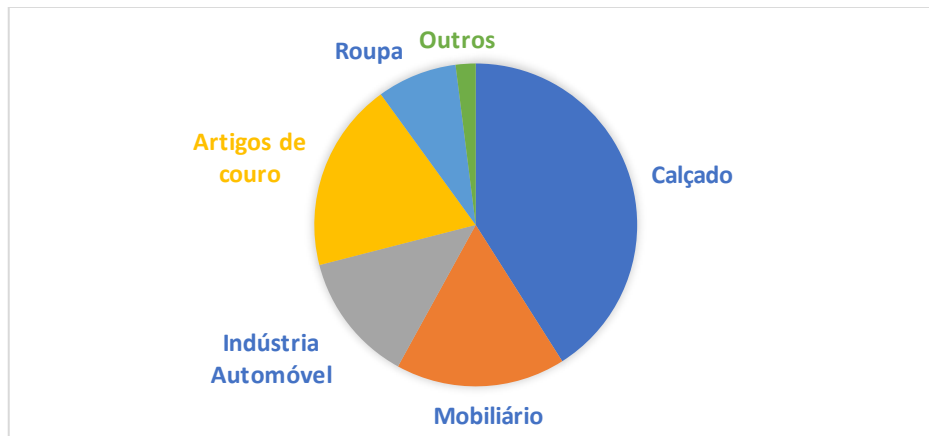


Figura 2.1- Indústrias utilizadoras de couro na UE. Adaptado de [5]

O couro natural tem características muito importantes para os consumidores, tais como a sua textura, o cheiro e um período de vida útil bastante longo. Também, se caracteriza pelas boas resistências à abrasão, rasgamento e chamas, para além disso, é um material com estabilidade dimensional. Este material resiste ao ataque de microrganismos e tem uma limpeza fácil. [5]

Uma das maiores limitações desta indústria, na União Europeia, é o acesso à matéria-prima. Isto deve-se ao facto, de o abate de bovinos ter decrescido nos últimos

anos e a aquisição de matéria-prima tem constituído um enorme problema, pois vários países fora da UE não respeitam as normas associadas. [5]

As limitações ao acesso de matéria-prima, o elevado custo e o enorme impacto ambiental da indústria dos curtumes impulsionaram o desenvolvimento do couro sintético.

## 2.2. O Couro Sintético

O couro sintético é um material têxtil revestido com uma ou mais camadas poliméricas, que possui uma aparência semelhante ao couro. Este material é utilizado praticamente nas mesmas áreas em que o couro é usado.

Os revestimentos de couro sintético são obtidos a partir de resinas de polímeros sintéticos como o PVC (policloreto de vinilo) ou o PU (poliuretano). Estes dois polímeros apresentam uma boa solução para esta aplicação devido ao seu baixo custo, aparência e durabilidade semelhantes ao do couro natural.

A escolha de um destes polímeros depende das suas propriedades físico-químicas e da aplicação desejada, uma vez que são materiais diferentes. O couro de PU tem, de um modo geral, menos camadas que o couro de PVC, o que lhe confere mais flexibilidade. Devido ao maior número de camadas o couro de PVC tem uma maior resistência ao desgaste e às alterações provocadas pelas condições climáticas. O PU é mais suscetível à absorção de manchas e outras substâncias, devido à alta porosidade da sua superfície. Por este motivo, o couro de PU é o material normalmente escolhido para vestuário, enquanto o couro de PVC é o mais usado em estofos. De um modo geral, o couro de PVC apresenta maior tempo de vida útil, dado ao seu maior número de camadas e à reduzida porosidade que o impedem de absorver facilmente manchas ou partículas indesejadas. [6]

## 2.3. Plastisol- Pastas de PVC

O PVC é um termoplástico amorfo. Este pode ter propriedades bastantes diferentes, desde ser um polímero de alta rigidez com baixa estabilidade térmica até um polímero bastante flexível e com uma estabilidade térmica elevada. O PVC tal e qual à temperatura ambiente é um polímero de alta rigidez e instável termicamente. A mudança das propriedades acontece com a adição de outros compostos, como os plastificantes estabilizantes térmicos, etc. [7]

As resinas de PVC podem ser sintetizadas por emulsão (cerca de 80% da produção mundial), micro suspensão (cerca de 10-15% da produção mundial) ou por técnicas como a polimerização em massa e em solução (cerca de 5% da produção mundial). [8]

Para a produção de couro sintético, as resinas de PVC têm de apresentar algumas características para que possam ser utilizadas no processo, tais como: [7]

- Baixa viscosidade e película emulsificante de modo a não permitir a absorção de plastificante à temperatura ambiente;
- Partículas com menor dimensão e forma regular e esférica. Esta geometria leva a uma diminuição da dimensão da área superficial. Assim, a área de contacto com o plastificante é menor e, por consequência, este tem maior dificuldade em penetrar nas partículas de PVC.

Estas características são necessárias para que o plastisol se mantenha líquido à temperatura ambiente e permitem que o processamento (gelificação e fusão) apenas ocorra a temperaturas altas.

Para se produzir couro de PVC é necessário recorrer à plastificação da resina de PVC. Ou seja, obter um plastisol, que consiste numa dispersão de resina de PVC em plastificantes, juntamente com vários aditivos. A adição de outros compostos à resina de PVC tem como objetivo promover e/ou melhorar características técnicas específicas dos produtos finais para cada aplicação como, por exemplo, a flexibilidade, resistências mecânicas, entre outros. Para além, de fornecerem características importantes dos produtos, os aditivos podem facilitar o processamento. [7]

Na tabela 2.1, apresentam-se os principais aditivos utilizados e as suas funções.

*Tabela 2.1- Principais aditivos usados e as suas funções. Adaptado de [9]*

<b>Aditivos</b>	<b>Função</b>
Agente de Expansão	Promover a formação de estrutura celular do produto
Estabilizante	Inibir as reações de degradação pelo calor, luz e agentes oxidantes
Retardantes de chamas	Reduzir a capacidade de propagação da chama e aumentar a tendência para a autoextinção
Cargas	Reduzir custos e alterar as propriedades mecânicas, térmicas e dielétricas
Espessantes	Aumentar da viscosidade do plastisol de modo a evitar problemas de escorrimento no processamento.
Pigmentos	Atribuir a coloração desejada no produto final
Plastificantes	Alterar a dureza e flexibilidade do produto final

### 2.3.1. Agente de Expansão

O agente expansor é um dos aditivos mais utilizados na produção de couro sintético. Este composto tem, como principal finalidade, reduzir a densidade do produto final, ou seja, diminuir o seu peso para o mesmo volume. Este aditivo, também, pode modificar as capacidades acústicas e alterar a textura do produto final. Para ocorrer a expansão, os poros da matriz polimérica são dilatados por gases. Estes são classificados como agentes de expansão físicos ou químicos. [9,10]

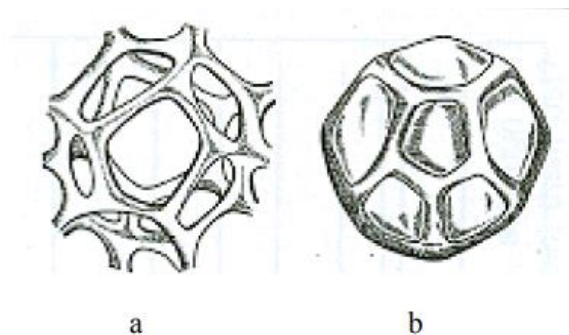
Os agentes expansores físicos, em geral, são gases inertes, diretamente aplicados no polímero fundido, não tendo qualquer influência nas propriedades do produto. Exemplos destes agentes são o dióxido carbono, o azoto, entre outros.

No caso dos agentes expansores químicos, a sua decomposição resulta na libertação de gases, quando submetidos a determinadas temperaturas e pressões, levando à dilatação dos poros do polímero, onde serão acumulados os gases formados.

Os agentes expansores químicos são os utilizados para produção de couro sintético. Permitem um maior controlo da geração de poros que os agentes expansores físicos através da seleção adequada do tempo e da temperatura de decomposição. Podem ser classificados como orgânicos e inorgânicos. [9,10]

A reação de decomposição dos agentes de expansão químicos inorgânicos é endotérmica, tornando a reação de decomposição lenta e com necessidade constante de calor. Quando o calor é removido, a reação para bruscamente. A libertação lenta de gases e a diminuição repentina da curva de reação quando retirada a fonte de calor, normalmente, origina um produto de células abertas (figura 2.2a) que possui poros não uniformes com temperaturas de expansão entre 100 e 130°C. Exemplos destes expansores são carbonato de amónia e hidrogenocarbonato de sódio.

Os agentes orgânicos dão origem a poros mais uniformes e, geralmente, produzem espumas de células fechadas (figura 2.2b) com temperaturas de expansão entre 160 e 200° C. A reação de decomposição é exotérmica, quando atingida a temperatura de expansão a reação inicia, libertando calor. A reação termina quando não existir mais agente de expansão. A azodicarbonamida (ADCA) é o expansor químico mais utilizado na indústria do couro sintético. [9,10]



*Figura 2.2- Esquema da estrutura polimérica de célula aberta (a) e de uma espuma polimérica de célula fechada (b) [11]*

Existem outros agentes de expansão química, como o 5-feniltetrazol, o oxibis(benzenossulfonilhidrazida) que apresentam temperaturas de degradação abaixo da temperatura de processamento do PVC, ocorrendo a expansão em fases não desejadas do processo. O toluenossulfonilsemicarbazida possui uma temperatura de decomposição demasiado elevada (230-250°C), só pode ser utilizado em combinação

com a ACDA, para que a sua decomposição ocorra à temperatura de processamento do PVC. Na produção de revestimentos de PVC, pode ser combinado a ADCA com o hidrogenocarbonato de sódio. [10]

Para um composto ser utilizado como agente de expansão química do PVC, é necessário que respeite alguns requisitos básicos, tais como: [9]

- Estabilidade à temperatura ambiente;
- Afinidade com os restantes aditivos utilizados na formulação do PVC;
- Facilidade de dispersão e homogeneização;
- Grande evolução de gás em intervalos de temperatura dentro da faixa de temperatura de processamento do PVC;
- Evolução de gases inócuos;
- Baixa exotermia (libertação de calor) na decomposição, o que evita o aumento excessivo da temperatura do composto;
- Atoxicidade do agente de expansão, de seus gases e dos subprodutos da decomposição.

#### 2.3.2. Estabilizante térmico

O PVC é um polímero bastante instável termicamente, isto deve-se ao facto de possuir cloro. Quando o PVC é exposto, sem aditivos de estabilização, ao calor e/ou radiação, dependendo da intensidade e do tempo de exposição, pode ocorrer a quebra de ligações que origina radicais livres de cloro que captam o hidrogénio vizinho, originando a formação de ligações duplas ou insaturações e libertação de cloreto de hidrogénio (HCl). A libertação de HCl possui um efeito catalítico na degradação térmica do PVC, sendo este processo denominado por desidrocloração. Aqui ocorre a perda sucessiva de moléculas de cloreto de hidrogénio, que dão origem a sequências de polienos.

Para evitar este processo de degradação térmica, é adicionado ao PVC um ou mais estabilizantes térmicos, com a função de capturar e estabilizar radicais de cloro, impedido a propagação da reação e a autocatálise. Para uma substância química ser um estabilizante térmico é necessário que respeite os seguintes requisitos: [9,12]

- Versatilidade, ou seja, ser igualmente eficiente independentemente da origem da resina de PVC (polimerização em massa, suspensão ou emulsão);
- Capacidade de rápida captura e coordenação dos radicais cloreto instáveis, estabilizando-os por meio ligantes de difícil cisão por calor e cisalhamento;
- Compatibilidade com outros aditivos;
- Não sofrer degradação durante o cisalhamento imposto nos processos de mistura e processamento;
- Rápida e total dispersão no composto de PVC;

- Possuir um custo, odor e toxicidade compatível com a aplicação a que se destina.

### 2.3.3. Retardante de chamas

O PVC puro tem um elevado teor em cloro (aprox. 57%, em massa). Quando o PVC está em contato com a chama, é libertado cloro que reage com o oxigénio diminuindo a concentração do mesmo necessário para a queima, ou seja, é um composto ignífugo. Contudo, a maioria dos plastificantes convencionais usados (ftalatos) para produzir couro sintético em PVC reduzem esta resistência natural às chamas. Então, na formulação de PVC, são adicionados os retardantes de chamas. Este aditivo afeta a inflamabilidade, a taxa de combustão, a libertação de calor e a formação de gases tóxicos, corrosivos ou inflamáveis. [12,13]

Um dos retardantes de chamas mais utilizados é o trióxido de antimónio ( $Sb_2O_3$ ) e é um dos retardantes usados neste trabalho. Só funciona de forma eficiente como retardante de chamas na presença de halogénios. A degradação do PVC devido ao fogo é igual à por ação do calor. O trióxido de antimónio reage com o HCl produzido pela reação de degradação do PVC formando tricloreto de antimónio, que é um composto volátil que apaga a chama. Normalmente,  $Sb_2O_3$  é combinado com borato de zinco, que forma uma barreira com as cargas inorgânicas dificultando a combustão e decompõem-se endotermicamente quando expostos a elevadas temperaturas (absorbendo energia). Esta combinação aumenta o poder como retardante de chamas, como se pode verificar na figura 2.3. Para ocorrer a queima da combinação de borato de zinco com o trióxido de antimónio é necessário a existência de mais oxigénio do que quando cada um atua sozinho. [14]

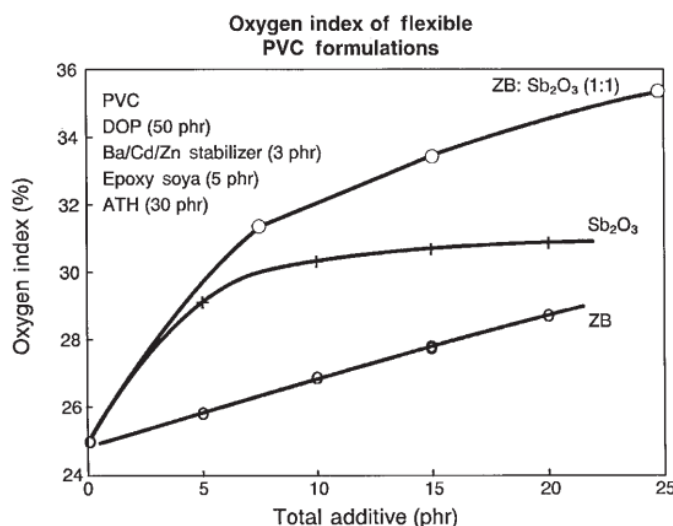


Figura 2.3- Índices de oxigénio em formulações de PVC flexível com diferentes retardantes de chamas. [14]

O trióxido de antimónio causa irritações respiratórias e dermatológicas quando utilizado em pó. Para eliminar esse problema, é produzida uma *masterbatch* deste composto. Na Europa este produto é classificado com a etiqueta de “R40- Limited

*evidence of a carcinogenic effect*”, isto quer dizer, que há algumas evidências de um efeito cancerígeno. Por enquanto, o seu uso não é proibido, contudo, devido ao seu perigo de manuseamento é necessário pensar na sua substituição futura. [14]

O carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) é bastante usado como carga, mas também pode ser utilizado como retardante de chamas para substituir o  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Quando o  $\text{CaCO}_3$  é aquecido a temperatura elevadas (por volta dos  $1150^\circ\text{C}$ ) produz dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), endotermicamente (consumindo calor), retardando assim a queima. Durante a queima, o carbonato de cálcio consegue capturar o HCl produzido, diminuindo, assim, a corrosividade do fumo. [14]

O hidróxido de magnésio ( $\text{Mg(OH)}_2$ ) é um retardante de chama, que também forma uma barreira e decompõe-se endotermicamente. Contudo, se usado em elevadas quantidades (superiores a 40% em massa), diminui as propriedades mecânicas dos polímeros. [9,12]

#### 2.3.4. Cargas e Espessantes

As cargas são utilizadas em produtos de PVC com o intuito de diminuir os custos da formulação, dado que diminuem o teor em partículas de polímero. Estas podem-se dividir em dois grupos: as cargas de enchimento e as cargas funcionais. As cargas de enchimento têm como objetivo, unicamente, reduzir o custo do produto. As cargas funcionais, para além de diminuírem custos de produção, adicionam e/ou alteram propriedades mecânicas, térmicas e dielétricas, tais como, a melhoria da resistência à tração, à abrasão, ao rasgamento, entre outras. As cargas são na sua grande maioria de origem mineral, sendo a mais usada em PVC, o carbonato de cálcio. [9,12]

Os espessantes são polímeros que tem a função de modificar as propriedades reológicas do produto, em particular, aumentar a sua viscosidade em baixas taxas de cisalhamento. Deste modo, pode-se garantir que existe um equilíbrio desejado entre a consistência e durabilidade do plastisol e boas propriedades de aplicação para recobrimento, pois, assim, a pasta não escorre nem altera a sua espessura de camada durante este processo. [9]

#### 2.3.5. Pigmentos

Os pigmentos têm como função conferir uma cor específica ao polímero. Para além disso, têm um importante papel nas vendas, pois as cores dos produtos apelam à sua compra. Também melhoram a estabilidade do produto à radiação ultravioleta (UV).

Para um pigmento ser usado em polímeros é necessário que respeite algumas características, tais como: [12]

- Ser inerte, física e quimicamente;
- Compatível com os outros aditivos;
- Não tóxico;
- Possuir baixo risco ambiental;

- Compatível com o processo industrial (temperatura máxima de exposição durante o processamento; resistência a meios ácido ou básicos, etc.);
- Baixo custo.

Estes apresentam-se, sobretudo, na forma de *masterbatch* (concentrado de pigmentos dispersos num plastificante). A utilização de *masterbatch* garante uma incorporação direta em compostos de PVC granulado, uma vez que o granulado da *masterbatch* é de tamanho compatível ao do PVC, facilitando o processo industrial.

Os pigmentos dividem-se em dois grupos, os pigmentos inorgânicos e os orgânicos. Os pigmentos inorgânicos são insolúveis no PVC. Têm, na sua generalidade, um grande poder de opacidade. O dióxido de titânio é o pigmento inorgânico mais utilizado. Os pigmentos orgânicos são mais brilhantes e possuem um poder corante superior aos inorgânicos. Contudo, estes tendem a ser dissolvidos pelos polímeros. Além disso, normalmente, produzem um produto com uma aparência translúcida ou semitransparente [9,12].

#### 2.3.6. Plastificantes

Segundo a IUPAC, os plastificantes são “substâncias incorporadas a plásticos ou elastómeros com a finalidade de aumentar a sua flexibilidade, processabilidade ou capacidade de alongamento. Um plastificante pode reduzir a viscosidade do fundido, abaixar a sua temperatura de transição de segunda ordem (temperatura de transição vítrea ou  $T_g$ ) ou diminuir seu módulo de elasticidade”.

Os plastificantes são incorporados nos polímeros para alterar a flexibilidade do mesmo. A principal função do plastificante é diminuir a temperatura de transição vítrea do polímero, e aumentar, desta forma, a sua flexibilidade, pois o plastificante interage com a cadeia polimérica e aumenta a sua mobilidade. Estes compostos reduzem as forças de atração das moléculas da cadeia polimérica permitindo que deslizem umas sobre as outras. [8,9]

Os plastificantes podem ser classificados quanto à sua compatibilidade com o PVC. Os plastificantes primários apresentam uma alta compatibilidade com o PVC, promovendo a sua rápida gelificação, não tendo a necessidade de serem misturados com outros plastificantes e podem ser usados em grande quantidade sem problemas de separação da resina. Os plastificantes secundários possuem uma compatibilidade boa com o PVC e exercem menor influência na gelificação. Estes são, geralmente, misturados com os plastificantes primário com o intuito de atribuir certas propriedades e reduzir o custo da formulação. [9]

A escolha do plastificante a utilizar é de elevada importância, dado que, o tipo e a concentração de plastificante influenciam as propriedades físico-mecânicas do produto final e a reologia do plastisol de PVC. Os plastificantes têm de respeitar requisitos bastante rigorosos, tais como: [9]

- Boa razão custo/benefício;
- Boa compatibilidade com o PVC;
- Não atribuir cor nem cheiro ao composto;
- Volatilidade aceitável;
- Bom desempenho em baixa temperatura;
- Fácil adaptação ao processamento do polímero (plastisol, extrusão, calandragem, etc.);
- Elevado prazo de validade;
- Aprovado de acordo com a regulamentação pertinentes, se usado em aplicações específicas (brinquedos, área alimentar, farmacêutica, etc.)

A adição do plastificante altera as propriedades físico-químicas da matriz polimérica, mas não a estrutura. A flexibilidade de materiais rígidos, como a resina de PVC, é obtida com a ação dos plastificantes dentro das cadeias poliméricas. As propriedades dos plastificantes, tais como, a polaridade, o peso, o volume molecular e a sua estrutura química afetam as propriedades do plastisol (tamanho, estrutura, perfil de distribuição e aglomeração das partículas de PVC) e, por consequência, as do produto final. Para o PVC existem diversas teorias que podem explicar esta ação, contudo as duas mais aceites são a teoria do gel e a da lubrificação. [15,16]

A teoria da lubrificação, que foi desenvolvida por *Kirkpatrick*, propõe que o plastificante atua como um lubrificante. Ou seja, existe uma diminuição da resistência do polímero à deformação devido à diminuição do atrito molecular, significando que o plastificante permite a movimentação das cadeias umas sobre as outras quando uma força lhes é aplicada. [9,15]

A teoria do gel, desenvolvida por *Doolittle*, afirma que o plastificante atua nas interações dipolo-dipolo ou nas forças de *van der Waals*, atenuando-as e, assim, reduzindo a rigidez do polímero. A atenuação destas forças ocorre porque as moléculas do plastificante colocam-se entre as cadeias do PVC, diminuindo a distância entre elas. A força de atração eletrostática diminui com o aumento da distância molecular. A figura 2.4 exemplifica o mecanismo da teoria do gel. Os símbolos  $\delta^-$  e  $\delta^+$  representam a diferença das eletronegatividades dos átomos. [9,15]

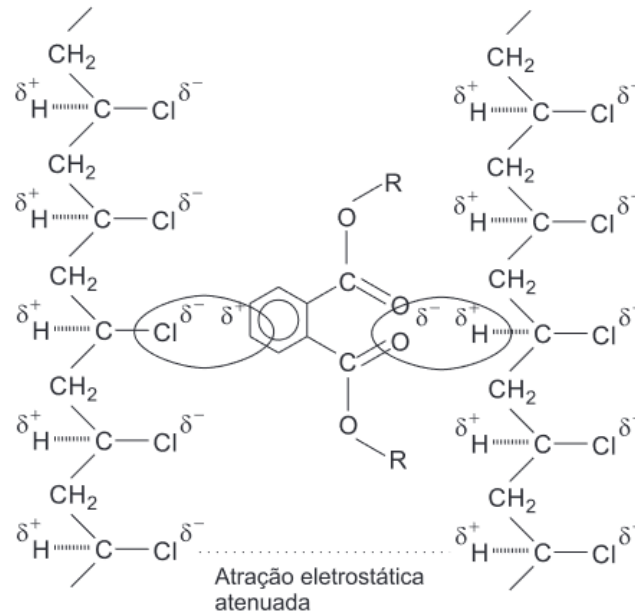


Figura 2.4- Interações do PVC com o plastificante para a teoria do gel [9]

Os ftalatos são os plastificantes mais utilizados na indústria do PVC. São líquidos incolores, inodoros. A sua estrutura química geral está representada na figura 2.5 e consiste num anel aromático ligado a dois grupos éster. [17]

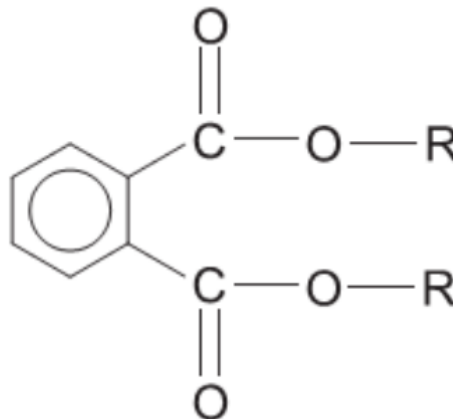


Figura 2.5- Estrutura química geral dos ftalatos. [18]

Não existe uma ligação covalente entre os ftalatos e o PVC, então este tipo de plastificante tende a migrar para a superfície dos artigos. Devido a esta migração, ao longo do tempo, ocorre uma perda das propriedades iniciais graças à libertação dos ftalatos para o meio, causando assim, um risco para o ambiente e para a saúde humana. Os ftalatos afetam o aparelho reprodutivo humano causando problemas de fertilidade, más formações ou doenças. [19]

Para além da inalação dos ftalatos, pode ocorrer a sua digestão através do seu contato com os alimentos. No caso das crianças, a sua digestão, também, ocorre através

dos brinquedos, pois a prática de colocar os objetos na boca é normal. Os ftalatos podem, também, ser absorvidos pelo corpo humano através da pele. [19]

O ftalato de dioctilo (DOP), ou também conhecido como ftalato de di(2-etilhexil) (DEHP), foi durante vários anos o plastificante mais usado na indústria do PVC. Estudos realizados mostram que a exposição a este plastificante causa danos nos tecidos humanos, tais como a hipófise, fígado e/ou testículos. [17] Na figura 2.6 encontra-se a estrutura química do DOP.

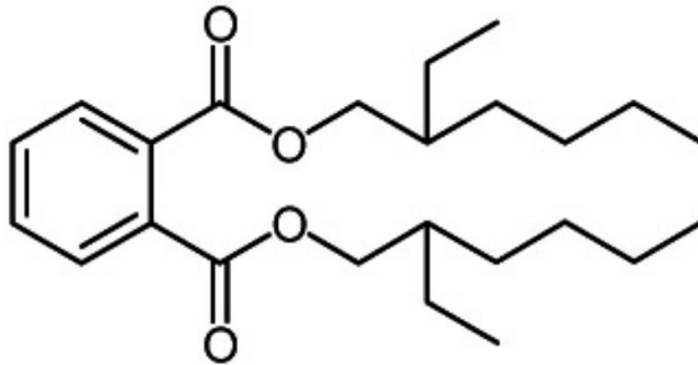


Figura 2.6-Estrutura química do DOP.[8]

## 2.4. Processo industrial do couro sintético

Os couros sintéticos de PVC são constituídos por pelo menos 3 camadas poliméricas. A primeira camada, mais superficial, designada por top ou compacta, é a camada onde podem ser aplicados relevos, padrões ou outro tipo de efeitos requisitados pelo cliente. A segunda camada, designada por espuma, confere um carácter flexível e esponjoso ao produto. A terceira camada, designada por laminação ou adesiva, tem como função permitir a adesão entre a camada espuma e o suporte têxtil que será colocado na parte posterior do produto.

O processo industrial da produção de revestimentos, na Monteiro Ribas-Revestimentos-S. A, compreende, basicamente, cinco etapas: pesagem, mistura, moagem, recobrimento, acabamento.

Na primeira etapa, procede-se à pesagem da matéria-prima, para uma cuba de mistura. Primeiro, pesam-se os compostos líquidos, como os plastificantes e os estabilizantes, em seguida, os compostos em *masterbatch* e, por fim, os compostos em pó como o PVC e as cargas.

Posteriormente, dá-se a homogeneização (mistura) das matérias-primas, num misturador de alta velocidade (figura 2.7). O processo termina quando se obtém uma pasta uniforme.

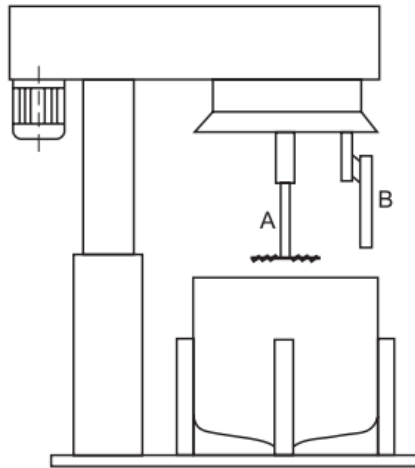


Figura 2.7- Representação esquemática de um misturador de alta velocidade. [9]

Para garantir que não se formam grumos, ocorre a fase de moagem. Este processo consiste na passagem da pasta por um moinho de rolos (figura 2.8). Alguns compostos tendem a formar grumos, como por exemplo, alguns pigmentos orgânicos, sendo desta forma obrigatória a passagem da pasta pelo moinho.

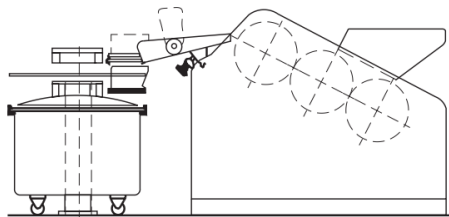


Figura 2.8- Representação esquemática de um moinho de 3 rolos. [9]

Após a passagem pelo moinho, a pasta vai ser sujeita à extração do ar. Este processo de extração do ar é de elevada importância, uma vez que, durante a preparação do plastisol, uma grande quantidade de bolhas de ar fica retida, podendo causar porosidade no produto final, prejudicando assim o seu acabamento e as suas propriedades mecânicas.

Depois destas etapas, a pasta está pronta para formar um filme. A formação de filme exige processos de gelificação e fusão que ocorrem no recobrimento (figura 2.9). O produto estudado neste trabalho possui 3 camadas.

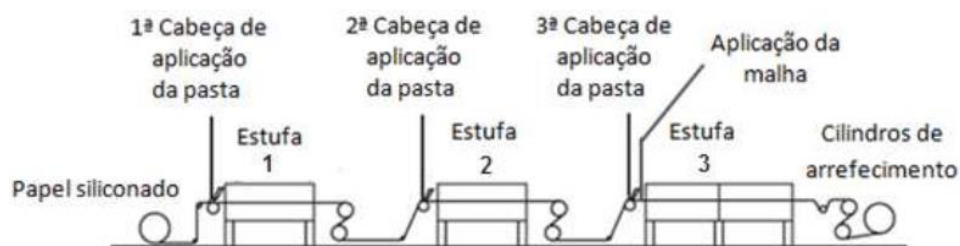


Figura 2.9- Representação da máquina de recobrimento. [8]

A pasta é depositada sobre uma superfície de papel. Este papel pode ser gravado ou liso, dando características visuais e/ou tácteis ao produto final. A camada do top é dispersa no papel através de uma faca contra o cilindro para atribuir um peso e espessura definidos. Esta camada segue para a estufa 1, onde ocorre a pré-gelificação da camada top. Este processo ocorre a 150 °C.

Na estufa 2, repete-se o mesmo processo para a colocação da próxima camada a qual se dá o nome de camada espuma, por cima da primeira camada já solidificada e arrefecida. Este processo ocorre também a 150 °C.

Na estufa 3, é colocada a camada adesiva e o suporte têxtil. Aqui ocorre a secagem, expansão do artigo e adesão do revestimento de PVC ao suporte têxtil. Depois de recoberto, o revestimento é separado do papel. Este processo ocorre a 200 °C para permitir a expansão do artigo (nas camadas espuma e adesiva), de modo a obter a espessura desejada.

Na etapa do recobrimento, ocorrem dois processos importantes, a gelificação e a fusão.

No processo de gelificação, ocorrem alterações morfológica devido à combinação de temperatura, pressão e tensão de corte, ou seja, o aquecimento contínuo do plastisol, leva à penetração do plastificante nos grãos de resina e, por consequência, ao aumento de viscosidade da pasta devido ao inchamento dos grãos. Este processo é irreversível. A obtenção de um meio homogéneo, devido ao desaparecimento das fronteiras entre os grãos da resina dá-se o nome de fusão [7].

A existência de aditivos e as condições de processamento influenciam estas duas etapas. O grau de gelificação influencia as propriedades mecânicas do produto transformado. Produtos com graus de gelificação muito baixos ou muito altos apresentam valores abaixo do desejado para as propriedades mecânicas. Para isso, é necessário realizar estudos para encontrar o grau de gelificação ideal para cada situação. No caso de compostos de PVC, o valor ideal de grau de gelificação encontra-se entre os 60 a 80%. [9]

Depois do recobrimento, na maioria dos produtos, é necessário conferir um acabamento, podendo ser ele gravação, estampagem e/ou lacagem. Esta etapa dá-se na superfície do produto.

## 2.5. Comportamento Reológico do plastisol

A palavra reologia deriva do grego “*rheos*” e significa fluxo ou escoamento. Corresponde ao estudo do comportamento da matéria em função das deformações e das tensões atuantes sobre a mesma. A viscosidade é a propriedade física que permite observar este comportamento.

Para além disso, a reologia tem como parâmetro importante o cisalhamento. Para entender o que é o cisalhamento consideram-se dois, planos como se encontram na figura 2.10. Ao manter o plano inferior fixo e mover-se o plano superior, um corpo que se encontre entre eles, sofrerá uma deformação devido à tensão provocada pelas forças, que podem atuar em sentidos contrários ou iguais, mas sempre na mesma direção. À deformação descrita dá-se o nome de cisalhamento.[9]

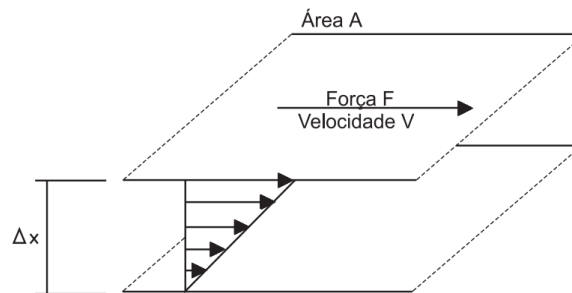


Figura 2.10- Cisalhamento de um corpo entre dois planos paralelos. [9]

A reologia do plastisol é complexa e a sua viscosidade ideal será função da aplicação a que se destina. Mas, de forma geral, o plastisol apresenta um comportamento pseudoplástico para baixas taxas de cisalhamento, isto é, a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento. Para além disso, as propriedades reológicas devem ser estáveis durante o processo de armazenamento e durante o processamento até ao momento que as alterações sejam requeridas. Na figura 2.11 pode-se observar um gráfico que representa o comportamento de um pseudoplástico. [9]



Figura 2.11- Comportamento de um pseudoplástico. [9]

Para além disto, existe um envelhecimento da pasta, ou seja, a sua viscosidade aumenta em função do tempo. Este fenómeno ocorre devido a vários mecanismos. Um deles é o inchamento das partículas devido à dissolução, porém, isto não acontece à temperatura ambiente, exceto para baixas massas moleculares. Outro mecanismo é a porosidade dos aglomerados, ou seja, estes podem ser preenchidos com plastificante ao longo do tempo, reduzindo a sua concentração efetiva. O último mecanismo é a desaglomeração das partículas secundárias. [9,20]

## 2.6. Formulação Convencional *versus* formulação biodegradável

Como mencionado anteriormente, a formação da pasta de PVC (o plastisol) do artigo em estudo consiste na dispersão da resina de PVC num plastificante, juntamente com vários aditivos. Na tabela 2.2 estão indicados os constituintes de cada pasta para a produção de couro sintético.

Tabela 2.2- Constituintes de cada pasta para produção do revestimento de couro sintético.

Componentes	Top	Espuma	Adesiva
PVC 1	✓	✓	✓
PVC 2	✓	✓	✓
Plastificante	✓	✓	✓
Óleo de soja	✓	✗	✗
Estabilizante térmico	✓	✗	✓
Carga	✓	✓	✗
Kicker	✗	✓	✓
Retardante de chama 1	✗	✓	✓
Retardante de chama 2	✗	✓	✓
Agente expensor	✗	✓	✓

Para aumentar a biodegradabilidade e a sustentabilidade do produto procedeu-se, fundamentalmente, a duas alterações na formulação do produto Convencional. Tendo por base estudos realizados em anos anteriores, substituiu-se o agente expensor que é a azodicarbonamida por amido e o plastificante DINP por um plastificante biológico. Avaliou-se, também, a substituição do suporte Convencional (65% de poliéster e 35% de algodão) por um suporte biológico que pode ser um suporte 100% algodão biológico (Bio 1) ou um suporte de poliamida 100% biodegradável (Bio2).

### 2.6.1. Substituição do Agente Expensor

#### Azodicarbonamida

Na figura 2.12 está representada a estrutura química da ADCA.

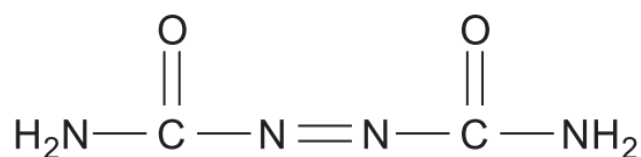


Figura 2.12- Estrutura química da azodicarbonamida. [9]

A ADCA é, normalmente, adicionada na forma de pré-dispersada ou *masterbatch*, de maneira a melhor a dispersão e a homogeneização, evitando desta forma a formação de bolhas. Sofre decomposição numa gama de temperaturas de 150 a 230°C. Na produção de plastisol, é adicionado um ativador de expansão (catalisador) para diminuir a temperatura necessária para acontecer a decomposição da ADCA, conhecido por *kicker*, e acelerar o processo. [10]

A reação de decomposição (figura 2.13) deste agente expansor é em cascata, isto é, a azodicarbonamida, por ação da temperatura, decompõe-se e liberta azoto (62%), monóxido de carbono (35%) e na presença de água liberta amoníaco e dióxido de carbono (3%). A fase gasosa representa 33% da decomposição da ADCA e é responsável pela expansão.

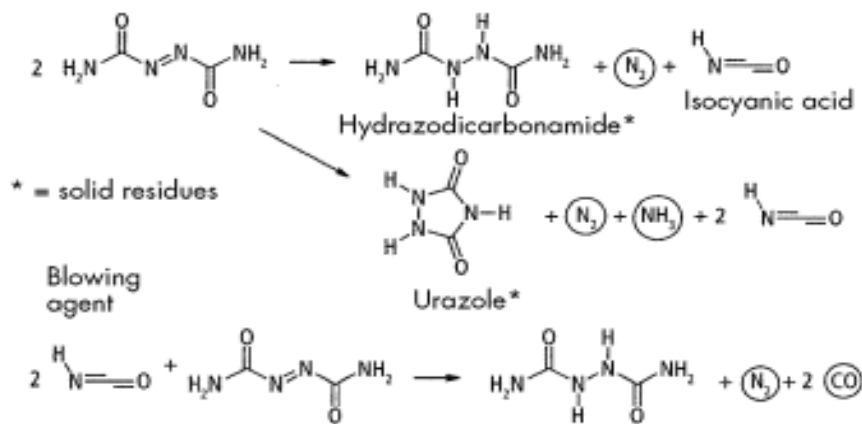


Figura 2.13-Reação de decomposição da ADCA [10].

Também, é produzido ácido isocianúrico que pode reagir com os resíduos sólidos como a hidrazodicarbonamida (biureia) ou, na ausência de água, formar tautómeros como o ácido isocianúrico e ciamelida. [10] A figura 2.14 representa as reações secundárias da azodicarbonamida.

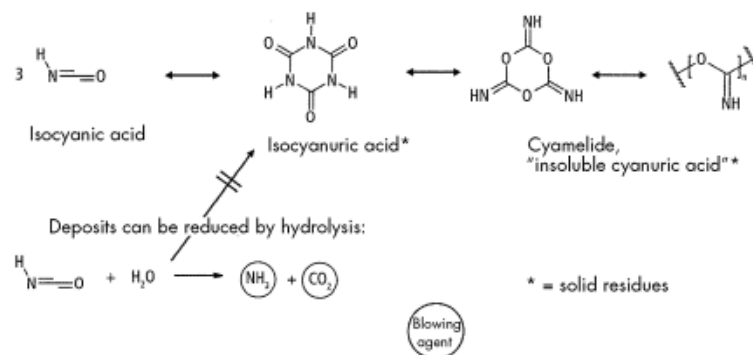


Figura 2.14- Reação secundárias de decomposição da ADCA.[10]

Em 1994, a azodicarbonamida foi classificada como uma substância alergénica e perigosa a nível respiratório, em consequência do registo de um aumento de casos de

asma em trabalhadores expostos a esta substância. Em 2006, foi proibido o seu uso em compostos poliméricos que estejam em contacto com alimentos, dado que os seus subprodutos de decomposição reagem com os alimentos formando compostos altamente tóxicos. [10]

Esta substância entrou no Regulamento de Registo, Avaliação e Autorização de Substâncias Químicas (REACH), que é um regulamento que permite às entidades competentes registar, avaliar, autorizar e restringir o uso de substâncias químicas. A *European Chemical Agency* (ECHA), em 2012, decidiu incluir a ADCA na Lista de Candidatos de Substâncias de Elevada Preocupação (SVHC). Nessa lista, encontram-se substâncias consideradas cancerígenas, tóxicas e/ou bioacumuláveis que podem provocar efeitos graves na saúde humana e/ou ambiente. Devido ao seu elevado perigo para a saúde humana, a ECHA colocou-a no Anexo XIV- Lista de Autorização. Ao entrar neste anexo, tanto os utilizadores, bem como os fornecedores tem de ter uma autorização para utilizarem este composto, aumentando o seu preço. [10,21]

Dado o perigo que representa para a saúde humana, bem como o risco iminente de ser proibido o seu uso, é necessário encontrar alternativas para o seu uso. Sendo o objetivo deste trabalho tornar o produto mais biológico e com base em trabalhos realizados anteriormente, a azodicarbonamida foi substituída por amido. [18]

### **Amido**

O amido é um polissacarídeo de reserva de energia das plantas superiores, constituindo cerca de 60 a 75% do peso da planta. É obtido a partir de diversas fontes vegetais como pinhão, mandioca, batata, milho, arroz, etc. Está armazenado sob a forma de grânulos que apresentam um determinado grau de organização molecular, dependendo da espécie. Os grânulos de amido são considerados semicristalinos, com graus de cristalinidade que variam entre os 15 até aos 45%. Tem uma coloração branca, é insípido, inodoro e em contacto com a água fria forma uma suspensão.

Na figura 2.15 está representada a estrutura química do amido.

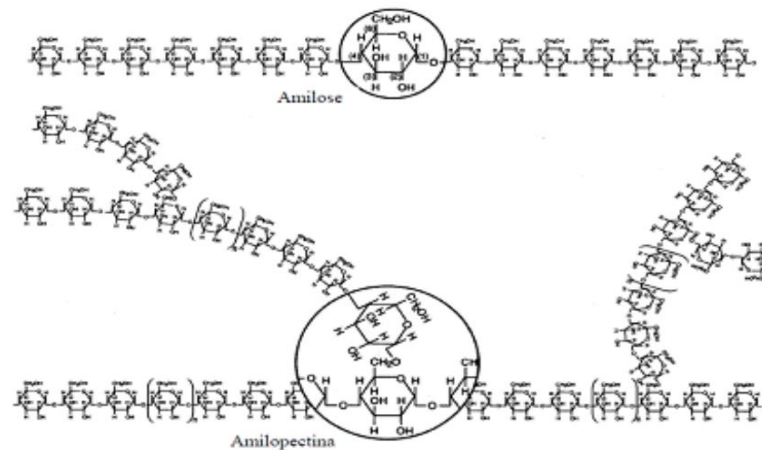


Figura 2.15-Estrutura química do amido [18].

O amido é um polímero formado por dois polissacarídeos: a amilose e a amilopectina. A amilose é um polímero linear composto por unidades de D-glicose (anidroglicose) unidas por ligações  $\alpha$ -(1-4), correspondendo de 20 a 30% do peso da molécula de amido, tem uma elevada solubilidade em água. A amilopectina representa cerca de 70 a 80% da molécula de amido e é um polímero altamente ramificado composto também por unidades de anidroglicose unidas por ligações  $\alpha$ -(1-4). A diferença entre estes dois polissacarídeos reside no facto de 4 a 5 % das unidades de D-glicose da amilopectina estarem unidas entre si por ligações  $\alpha$ -(1-6), dando assim origem às ramificações, sendo insolúvel em água. [22,23]

Apresenta-se, na tabela 2.3, a percentagem de amilose presente no amido das principais culturas vegetais.

Tabela 2.3- Percentagem de amilose presente no amido das principais culturas vegetais. [23]

Fonte Vegetal	Amilose (%)
Milho	25
Batata	23
Arroz	15 a 25
Trigo	20
Mandioca	16 a 20
Inhame	30
Aveia	16 a 33

O amido pode ser utilizado como agente expensor devido à sua capacidade de formar espumas. Com o aquecimento, os grânulos de amido gelatinizam numa pasta espessa, enquanto a água que foi aprisionada evapora-se rapidamente, levando à expansão da pasta formando uma espuma. Todo este fenómeno é conhecido como gelatinização. De uma forma geral, este processo tem temperatura e tempo de gelatinização na faixa do 180 a 250 °C e 125 a 300 segundos. A estrutura celular da

espuma obtida é afetada pelas condições do processo (temperatura, tempo), do tipo de amido, da quantidade de água e do agente de nucleação. [24]

O amido pode-se dividir em dois grupos: o amido nativo e o amido modificado. O amido nativo (milho, trigo, batata, arroz, etc.) depende da sua fonte botânica e, por consequência, esta vai afetar intrinsecamente a expansão e densidade das espumas devido às diferenças de proporções de amilose e amilopectina. A escolha correta do amido deste tipo a utilizar visa melhorar a expansão e densidade das espumas, a estrutura celular e as propriedades mecânicas. O amido modificado possui uma redução dos grupos hidroxilo nas moléculas de amido diminuindo a capacidade do mesmo em formar ligações com o hidrogénio com a humidade envolvente, portanto são menos higroscópios. Este tipo de amido possui uma resistência à água, estabilidade dimensional em meios húmidos e boas propriedades mecânicas, tais como a resistência à tração e a flexibilidade. Independentemente da origem do amido, deve-se ter cuidado com a proporção entre a amilopectina e a amilose, dado que as proporções destas unidades influenciam as propriedades físico-químicas e funcionais do amido, condicionando as suas aplicações industriais. [22,23,24]

A utilização de agentes de nucleação (pó de talco, carbonato de cálcio, etc.) promove a uniformização da estrutura celular, uma vez que a sua adição provoca a formação de células de pequeno tamanho e que a distribuição dos tamanhos de células seja num intervalo de tamanhos restrito. Durante a formação da espuma, o agente de nucleação fornece locais de nucleação para a vaporização da água, levando a espumas com uma estrutura celular mais uniforme em menos tempo. A adição de agentes de nucleação promove a diminuição do tempo de processamento, a uniformização da estrutura celular e a melhoria das propriedades mecânicas das espumas. [24]

Para além disso, podem ser adicionadas, também, fibras naturais (bagaço de malte, cânhamo, farelo de trigo, etc.) que possuem excelentes propriedades mecânicas e uma interação forte com o amido, levando a uma boa capacidade de resistir melhor as tensões que lhe são exercidas. Estas fibras têm maior cristalinidade e, por consequência, são menos higroscópicas, diminuindo a sensibilidade das espumas à humidade. Também, podem atuar com agentes de nucleação. A adição de fibras naturais promove a uniformização da estrutura celular, a melhoria das propriedades mecânicas e a resistência à humidade das espumas de amido. [24]

A água funciona como agente de expansão nas espumas de amido, pois a sua evaporação resulta na formação de bolhas na pasta de amido. A quantidade de água é bastante importante no processo de formação de espumas de amido. O excesso de água permite manter baixa a viscosidade da pasta de amido, uma vez que, o aumento da viscosidade faz diminuir a expansão da espuma. [24]

Para obter espumas com estrutura de célula fechada, baixa densidade, boa resiliência e compressibilidade é necessário que a pasta de amido contenha amido com

um teor de amilose superior a 45%, excesso de água e presença do agente de nucleação. Estes três fatores devem ser estudados, uma vez que para cada aplicação a sua proporção nas pastas varia. Devem ser estudados, também, vários tipos de amido, bem como agentes de nucleação. Para além disso, é necessário encontrar a proporção correta de amido, água e agente de nucleação para se obter a expansão necessária à aplicação em causa. [24]

#### 2.6.2. Substituição do Plastificante

Um plastificante é um dos principais componentes na fabricação de filmes de PVC. É utilizado para diminuir a Tg e tornar o material mais flexível.

#### Plastificante de ftalatos-DINP

O plastificante ftálico utilizado neste produto é o ftalato de diisononilo (DINP). Este plastificante é utilizado como alternativa ao DOP. Na figura 2.16 apresenta-se a estrutura química do DINP.

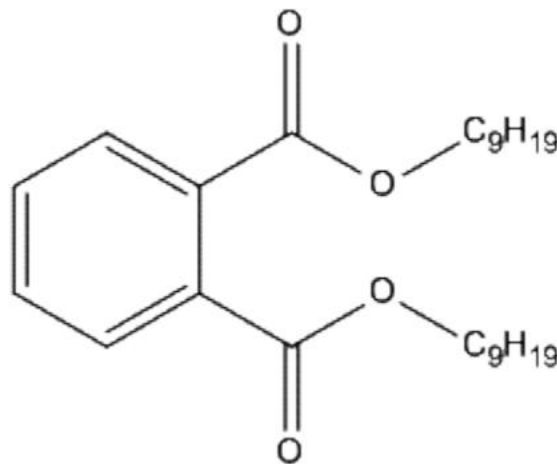


Figura 2.16- Estrutura química do DINP. [7]

É um plastificante de alto peso molecular e é considerado menos tóxico que o DOP. Além disso, este produto apresenta várias propriedades como: [25,26]

- Excelente compatibilidade com o PVC;
- Elevada capacidade de formação de filme;
- Baixa volatilidade;
- Resistência à água;
- Baixa migração;
- Baixo custo.

O DINP pode ser absorvido através de ingestão, inalação e/ou contacto com a pele. Este plastificante, quando é absorvido, é hidrolisado pelos humanos e restantes animais, primeiramente, em ftalato de monoisononil (MINP). O MINP, posteriormente, é oxidado em diversos metabolitos, tais como, ftalato de mono(carboxi-isoctilo) (MCIOP), ftalato de mono(hidroxi-isononilo) (MHINP), ftalato de mono(oxoisononilo) (MOINP). [27]

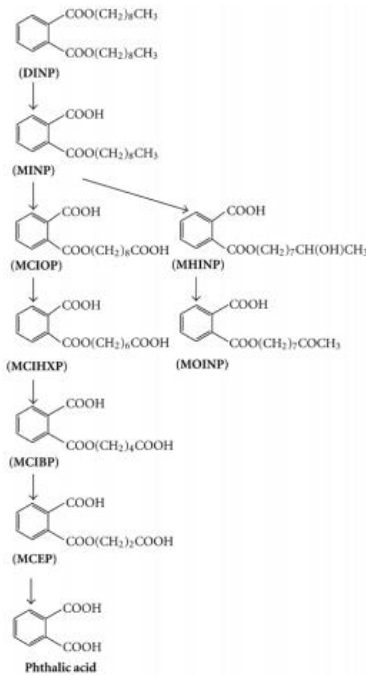


Figura 2.17- Mecanismo de decomposição do DINP. [27]

Estes metabolitos são excretados sobre a forma de conjugado glicuronídeo ou metabolitos livres através da urina. O ácido glicurónico é ligado (via ligação glicosídica) à substância que se pretende eliminar, formando o conjugado glicuronídeo que possui uma solubilidade mais elevada na água, que a substância original, como é o caso do MOINP. Os metabolitos livres não necessitam de se conjugar a outras substâncias para serem eliminados, como o MCIOP. Já o MHINP é excretado em proporções semelhantes de metabolito livre ou conjugado glicuronídeo. [27]

Num estudo, avaliou-se os níveis de metabolitos no DINP na urina de trabalhadores da indústria do plastisol não exposto diretamente ao DINP (trabalhadores não expostos) e de trabalhadores expostos e comparou-se com valores já referenciados para a população alemã. [28] Os resultados estão visíveis na tabela 2.4.

Tabela 2.4- Concentração média, na urina, de metabolitos de DINP na população em geral, em trabalhadores não exposto e em trabalhadores expostos. [28]

Metabolitos	População alemã	Trabalhadores não expostos		Trabalhadores expostos	
		Antes do turno	Depois do turno	Antes do turno	Depois do turno
MHINP (µg/L)	4,7 (0,40-31,1) <sup>1</sup>	5,7 (1,10-52,9)	6,2 (0,60-33,3)	26,0 (13,9-164)	117 (59,3-443)
MOINP (µg/L)	1,7 (0,30-8,7)	3,0 (0,40-11,5)	2,8 (0,00-16,3)	12,9 (6,00-68,6)	44,3 (10,7-175)
MCIOP (µg/L)	5,3 (0,70-16,7)	6,1 (1,20-69,0)	6,5 (0,30-31,1)	32,3 (9,70-103)	57,8 (24,7-286)

<sup>1</sup>- Gama de valores indicada entre parênteses.

O grupo que esteve exposto diretamente ao DINP apresentou, como era de esperar, maiores concentrações de metabolitos na urina, seguido pelo grupo de trabalhadores não exposto diretamente e por fim a população alemã. Com estes valores, afirma-se que existiu uma absorção significativa do DINP através da pele. [29]

Com estes resultados, pode-se supor que o DINP viaja pelo ar na fábrica de plastisol, uma vez que os trabalhadores não expostos apresentam um nível de metabolitos na urina muito mais elevados que a população alemã. Também, é de notar, que os dois grupos de trabalhadores antes do turno apresentam valores superiores ao da população alemã dos metabolitos na urina, levando a supor que a sua eliminação após a absorção do DINP é lenta.

Alguns estudos mostram que o DINP tem um potencial cancerígeno em roedores. Estes animais quando expostos, em longos períodos, a este plastificante desenvolveram tumores dos rins, do fígado e leucemia. Contudo, ainda não existem evidências suficientes que o mesmo possa acontecer aos humanos. [27,28]

Em ambientes lipídicos, a migração do DINP aumenta. Segundo normas europeias, o seu uso é proibido em plásticos para alimentos gordurosos e para alimentação infantil. Além disso, estudos sobre material médico revelam que há migração deste plastificante quando em contacto com o sangue humano. Em brinquedos ou artigos de puericultura, o DINP apresenta restrições, não podendo apresentar concentrações maiores que 0,1% do peso do material plastificado. [17]

Apesar do seu uso só estar restrito para as situações acima indicadas, é necessário pensar em alternativas não tóxicas e mais amigas do ambiente.

### **Plastificante BIO**

Neste trabalho o plastificante DINP, como já referido, foi substituído por um plastificante biodegradável, contudo a informação química sobre o mesmo não foi disponibilizada pelo fornecedor, uma vez que, o produto aguarda a patenteação. Apresenta-se nesta seção uma pequena revisão bibliográfica sobre alguns plastificantes alternativos aos ftalatos.

### **Plastificantes Alternativos aos Ftalatos**

Como alternativa aos plastificantes mais convencionais, os fabricantes começaram a desenvolver vários plastificantes biodegradáveis e com base em recursos renováveis.

Um dos plastificantes usados nesta vertente são os óleos vegetais. São extraídos de plantas e encontram-se em diferentes partes como nas flores, folhas, ramos, frutos, etc. As plantas mais usadas para extrair os óleos são a soja, palma e a colza. Os óleos

pertencem à família dos lípidos e são constituídos por triglicerídeos. Na figura 2.18 encontra-se a estrutura geral dum triglicerídeo.

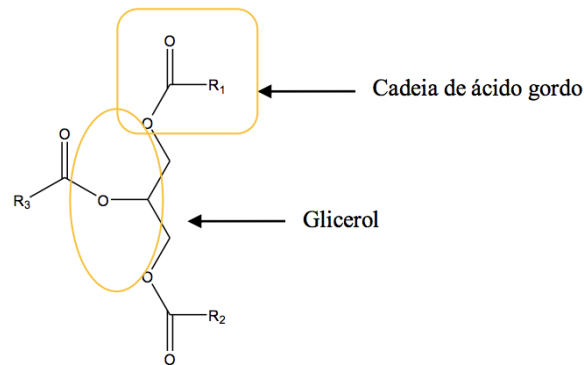


Figura 2.18-Estrutura geral de um triglicerídeo.[30]

Os ácidos gordos são, normalmente, compostos de cadeia linear com número para de átomos de carbono que possuem ligações duplas carbono-carbono na sua maioria da configuração *cis*. Para além disso, alguns ácidos gordos podem apresentar grupos epóxido e hidroxilo. As propriedades físicas e químicas dos óleos variam conforme o tipo de cadeia de ácidos gordos que possuem, ou seja, o número de ligações e a posição que estas ocupam na cadeia.

Nas ligações duplas, os grupos éster e as posições alílica e  $\alpha$ -carbonílicas são zonas reativas e onde podem acontecer reações químicas e alteração de propriedades para obter um composto diferente com propriedades mais adaptadas a certas aplicações. Uma das reações mais usadas à escala industrial é a epoxidação. Esta reação acontece *in situ*, com ácido perfórmico na presença de ácido sulfúrico como catalisador. O grupo epóxido absorve e estabiliza o cloreto de hidrogénio libertado pelo PVC, durante as reações de degradação [30].

Um exemplo de um óleo vegetal epoxidado muito utilizado na indústria do couro sintético é o óleo de soja epoxidado (ESBO). Na figura 2.19 está representada a estrutura química do ESBO.

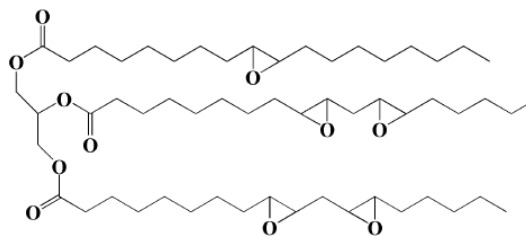


Figura 2.19- Estrutura química do óleo de soja epoxidado (ESBO).[31]

É usado, normalmente, como plastificante secundário devido ao facto de ser parcialmente compatível com o PVC e apresentar baixa eficiência de plastificação. O seu uso com plastificante secundário permite reduzir os custos de produção, pois apresenta

baixo custo e substitui parcialmente o plastificante primário usado. Este também pode ser utilizado como estabilizante térmico e contribuiu para aumentar a resistência à luz, visto que o grupo epóxido é capaz de capturar o HCl libertado na degradação do PVC. O ESBO quando submetido a degradação térmica (ensaios termogravimétricos em atmosfera de azoto) apresentou uma perda de 5% de massa, a uma temperatura de 348°C, enquanto o DOP apresentou essa perda de massa molecular a 192°C. A maior estabilidade térmica deste plastificante pode permitir maiores temperaturas de processamento. [31,32]

Na tabela 2.5 são apresentados valores para as propriedades mecânicas dos filmes de PVC que contêm os plastificantes DOP e ESBO.

*Tabela 2.5-Propriedades mecânicas de filmes de PVC que contêm os plastificantes DOP e ESBO.  
Adaptado de [32]*

Amostras	Resistência à Tração (MPa)	Alongamento à rotura (%)	Módulo de Young (MPa)
PVC/DOP(50 phr)	17,9±0,5	699±20	15,7±0,2
PVC/DOP(50 phr)+ ESBO (5 phr)	19,8±0,1	634±19	23,3±1,9

Existe uma ligeira diminuição na flexibilidade como se pode observar pelo aumento do módulo de Young.

O ESBO apresenta, também, melhores resultados para o parâmetro migração em comparação com o plastificante Convencional DOP. Filmes de PVC plastificados com ESBO (ensaios de migração em água desionizada por um período de 24 h) apresentaram uma perda de massa inferior a 0,1%. Este valor de perda de massa é muito reduzido e quando comparado com os 12,9% de perda de massa do filme PVC plastificado com DOP, para as mesmas condições de ensaio, percebe-se que migração deste composto é extremamente baixa. A existência de grupos epóxido nas cadeias laterais e o alto peso molecular do ESBO justificam as baixas taxas de migração observadas para este plastificante. [32]

Quanto à biodegradabilidade, este produto é considerado bastante biodegradável. [33]

Os derivados do cardanol têm também sido considerados como potenciais substituintes dos ftalatos. O cardanol é extraído da casca do caju, como um subproduto, é um recurso natural, biodegradável, sustentável, de baixo custo e alta disponibilidade.

O acetato de cardanol (CA) e o acetato de cardanol epoxidado (ECA) são dois derivados do cardanol que têm sido avaliados. [34,35]



Figura 2.20- Estrutura química do ECA. [34]

A obtenção do acetato de cardanol epoxidado acontece em duas fases; na primeira, o cardanol sofre um processo de esterificação do grupo hidroxilo obtendo-se o acetato de cardanol; na segunda fase, o acetato de cardanol sofre epoxidação das cadeias insaturadas laterais. A sua produção convencional utiliza solventes que não o tornam um produto verde. Contudo, estão a ser feitos diversos estudos para diminuir o impacto ambiental da sua produção usando sistemas sem solventes e/ou com apoio enzimático. [34,35]

Os estudos realizados indicam que o acetato de cardanol é parcialmente miscível em PVC, enquanto o acetato de cardanol epoxidado é completamente miscível em PVC. Na figura 2.21 pode-se observar que o plastisol de ECA apresenta um aumento de viscosidade a baixas temperaturas, indicando que a gelificação começa a temperaturas mais baixas que no caso do DOP (ou DEHP) e do CA. Isto indica que o acetato de cardanol epoxidado apresenta uma excelente miscibilidade no PVC, podendo ser usado como plastificante primário. [36]

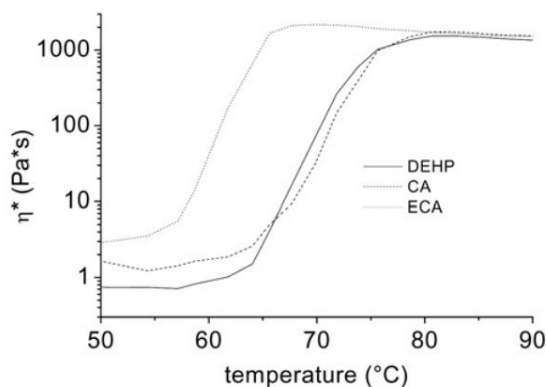


Figura 2.21- Análise reológica de plastisols de PVC. [36]

Este plastificante oferece uma maior estabilidade térmica e à radiação UV que o DOP. Nos estudos de avaliação de estabilidade térmica (ensaios termogravimétricos em atmosfera de azoto), o plastificante ECA apresentou uma perda de massa de 5% a uma temperatura de 236°C, enquanto o DOP registou uma perda de massa semelhante a 192°C. [32]

No que concerne às propriedades mecânicas, o ECA melhora ligeiramente a flexibilidade do PVC quando comparado com o DOP, como se observa no módulo de Young. Os restantes parâmetros registam valores próximos, concluindo-se que o comportamento mecânico dos dois plastificantes é semelhante.

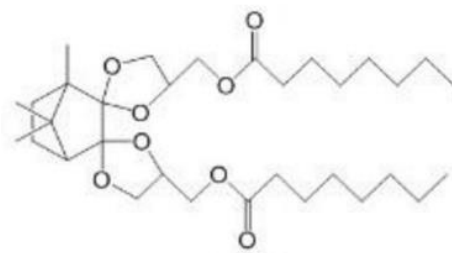
*Tabela 2.6-Propriedades mecânicas de filmes de PVC que contêm os plastificantes DOP e ECA.  
Adaptado de [32]*

Amostras	Resistência à Tração (MPa)	Alongamento à rotura (%)	Módulo de Young (MPa)
PVC/DOP(50 phr)	17,9±0,5	699±20	15,7±0,2
PVC/ECA (50 phr)	17,4±0,3	705±9	9,5±0,3

O ECA apresenta menor migração do que o DOP. Nos ensaios de migração, em água desionizada, realizados com filmes de PVC plastificados com ECA observou-se uma perda de massa inferior (2,3%) à registada para filmes de PVC plastificados com DOP (12,9%). [32]

Este plastificante é biológico, não apresenta problemas de toxicidade e poderá ser usado para embalagens de comida e brinquedos devido à sua baixa toxicidade. [31]

O CDO é um plastificante obtido por síntese a partir da canforquinona e foi desenvolvido com intenção de vir a constituir uma alternativa aos ftalatos.



*Figura 2.22- Representação da estrutura química do CDO.[37]*

Quando um plastificante é miscível com a matriz do polímero, a separação das fases não ocorre, portanto, a secção transversal do polímero aparece lisa sem defeitos (como por exemplo bolhas). Na figura 2.23, pode-se observar a morfologia de diversos filmes de PVC por SEM (microscopia eletrónica de varrimento). A figura 2.23 a) representa o PVC puro, sem adição de plastificantes, enquanto a b) e c) representam filmes de PVC misturados com 10% e 20% (m/m) de plastificante CDO, respetivamente. Nas figura d) e e) estão os filmes de PVC com 10% e 20% de plastificante DOP. Os filmes com o plastificante CDO possuem um aspeto suave sem defeitos, semelhante ao PVC puro, o que indica que este plastificante possui uma boa compatibilidade com o PVC. Já no caso

do DOP, a amostra que possui 20% de plastificante apresenta bolhas indicando uma menor compatibilidade com o PVC.

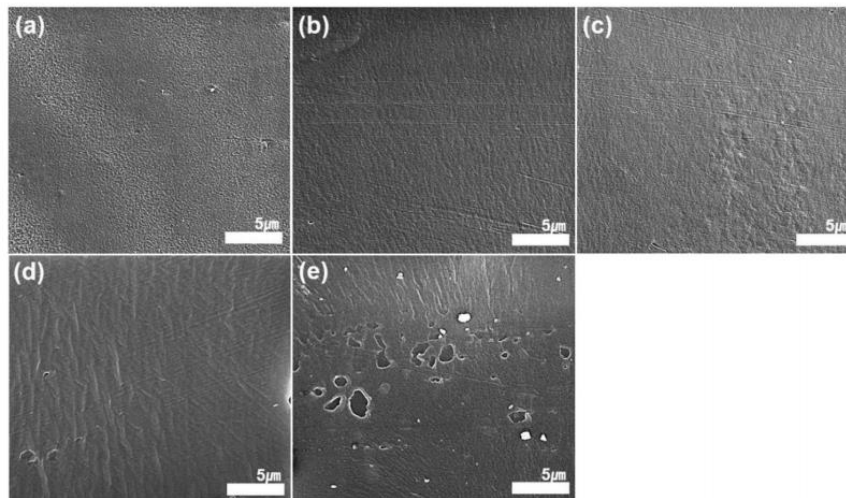


Figura 2.23- Morfologia de filmes de PVC puro a), PVC/CDO10 b), PVC/CDO20 c), PVC/DOP10 d) e PVC/DOP20. [37]

O comportamento térmico dos filmes de PVC foi avaliado por calorimetria diferencial de varrimento (DSC) e termogravimetria (TG), estando reunidos na tabela 2.7 os parâmetros de maior relevância para este estudo.

Todos os filmes plastificados apresentam um  $T_g$  (temperatura de transição vítrea) menor que o PVC puro, tal como era de esperar, visto que a diminuição da  $T_g$  é um indicador de uma maior flexibilidade do filme. Contudo, os filmes CDO apresentam valores de  $T_g$  mais elevados quando comparados com os do DOP, para formulações a 10% (m/m). O aumento no teor de plastificante CDO (20%) permite que a  $T_g$  diminua cerca de 23°C, enquanto no DOP essa diminuição é de cerca 12°C.

O PVC puro começa a degradar-se a uma temperatura inicial ( $T_i$ ) de cerca de 279 °C. Os filmes de PVC plastificados possuem valores de  $T_i$  inferiores ao do PVC puro. O mesmo acontece para as temperaturas de perda de 10% de massa ( $T_{10}$ ) e de 50% de massa ( $T_{50}$ ). Os filmes de PVC/ CDO apresentam temperaturas de degradação superiores aos filmes de PVC/DOP, indicador de uma melhor compatibilidade com o PVC. O CDO garante uma resistência térmica superior ao DOP.

Tabela 2.7- Propriedades térmicas do PVC puro e dos filmes de PVC/CDO e PVC/DOP. [37]

Amostra	$T_g$ (°C)	$T_i$ (°C)	$T_{10}$ (°C)	$T_{50}$ (°C)
PVC puro	85,3	279,1	289,4	334,1
PVC/CDO 10%	80,2	264,4	279,5	324,1
PVC/CDO 20%	57,5	251,9	261,6	317,8
PVC/DOP 10%	57,2	240,9	275,6	335,1
PVC/DOP 20%	45,4	221,7	250,8	312,5

O plastificante CDO permitiu também melhorar as propriedades mecânicas do PVC plastificado, uma vez que os valores obtidos para a flexibilidade e a resistência à tracção são superiores aos observados para os filmes plastificados com DOP.

Na figura 2.24 está representado o gráfico tensão/deformação dos filmes de PVC puro e PVC plastificado com CDO e DOP. O PVC puro exibiu uma elevada resistência à tracção de 19,9 MPa e um alongamento à ruptura de 109%. O filme com 10% de CDO teve uma resistência à tracção ligeiramente superior (24,3 MPa) e um maior alongamento à ruptura (144%). Já no caso do filme com 20% de CDO, a resistência à tracção diminuiu (18,3 MPa), mas o seu alongamento à ruptura aumentou para 312%, um aumento significativo da flexibilidade. Para os filmes plastificados com DOP, a resistência diminuiu para 15,6 MPa e 8,54 MPa para o PVC/DOP 10% e PVC/DOP 20% respetivamente. O filme de com 20% de DOP apresentou um alongamento de 204% significativamente inferior ao registado para o filme com 20% de CDO.[37]

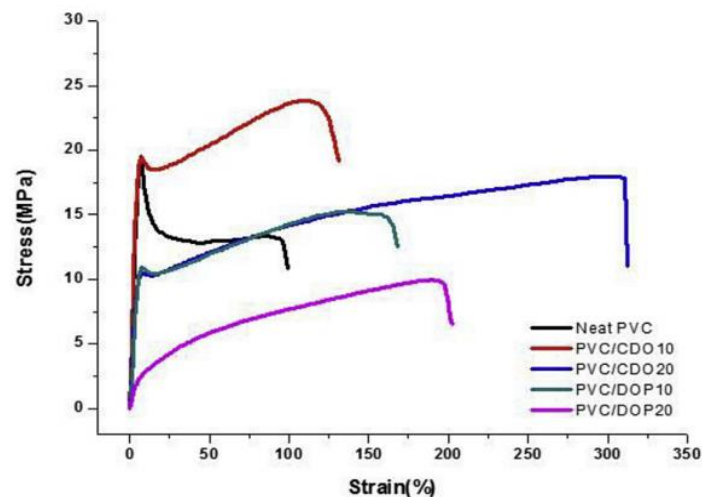


Figura 2.24- Curvas de tensão/deformação para PVC puro e filmes de PVC plastificados.[37]

Outro aspeto importante a analisar nos plastificantes é a migração. Como se pode analisar, através da figura 2.25, o filme plastificado com 20% CDO apresentou taxas de migração muito inferiores às do filme plastificado com 20% de DOP, para os solventes testados (água, éster de petróleo e solução aquosa com 10% de etanol, e 30% de ácido acético).

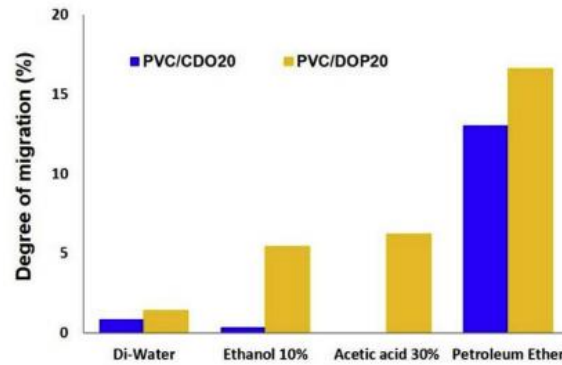


Figura 2.25-Taxas de migração de filmes de PVC plastificados com CDO e DOP. [37]

O bioplástico poli(ε-caprolatona) (PCL) poderá constituir uma interessante alternativa aos ftalatos. É um material biocompatível e utilizado na área biomédica, sendo, portanto, uma substância segura do ponto de vista da toxicidade. Apresenta boa miscibilidade com o PVC, boa eficiência de plastificação e comportamento mecânico semelhante à do DOP. Devido ao seu baixo valor de Tg (-71°C) garante boa flexibilidade a baixas temperaturas [38,39]. Na figura 2.26 encontra-se representada a estrutura química da PCL.

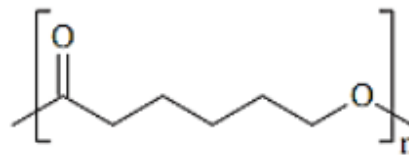


Figura 2.26- Estrutura química da PCL.[39]

É um recurso derivado do petróleo, por isso não pode ser considerado como renovável. O PCL é um poliéster biodegradável que pode ser facilmente degradado tanto por microrganismos aeróbicos como anaeróbicos. Por exemplo, a estirpe do fungo *Aspergillus sp. ST-01* (bastante comum no solo) degrada eficientemente o PCL. Em 6 dias, este fungo degrada completamente o PCL. [39,40]

Num estudo recente, a Tg e a dureza de filmes de PVC, com diferentes misturas de PCL com o plastificante DINP ou com o plastificante DINCH (ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisononilo), foram estudadas para avaliação da eficiência de plastificação. Como se pode observar na figura 2.27, com o aumento da fração mássica de PCL, tanto a dureza como a Tg não variaram significativamente, tendo-se concluído que a eficiência de plastificação do PCL é semelhante à dos plastificantes DINP e DINCH. [41]

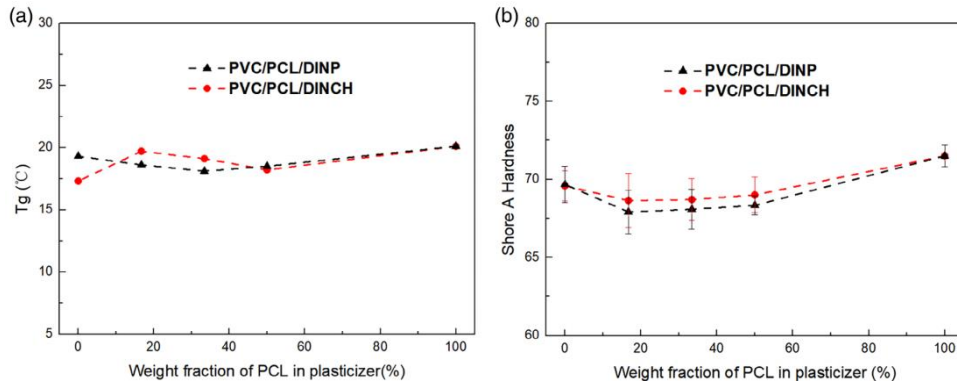


Figura 2.27- Influência do teor de plastificante PCL na Tg (a) e na dureza (b) em filmes de PVC/PCL/plastificante Convencional..[41]

A substituição parcial dos plastificantes convencionais revelou-se também vantajosa no que concerne à taxa de migração de plastificante (perda de plastificante). Na figura 2.28 apresentam-se os resultados do estudo da migração por extração com solventes orgânicos (n-hexano e etanol).[41]

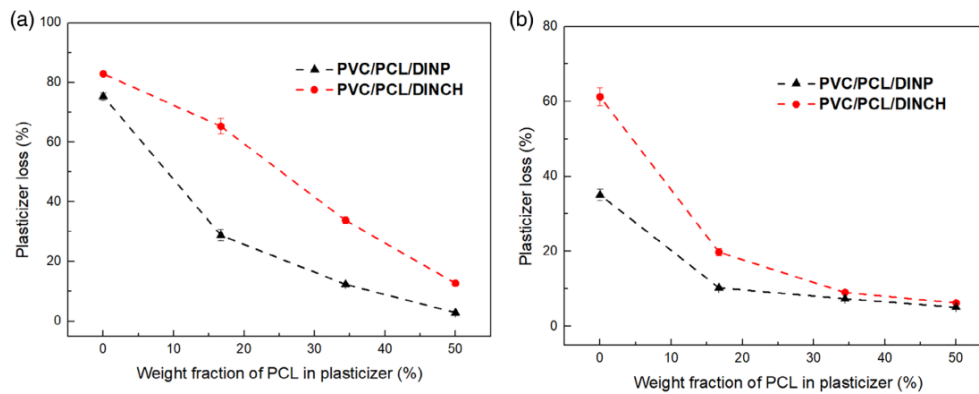


Figura 2.28- Efeito do teor PCL na perda de plastificante em filmes de PVC por extração em: (a) n-hexano (b) etanol.[41]

O aumento da fração mássica de PCL, no filme plastificado, traduziu-se numa diminuição significativa de migração de plastificante. Os autores concluíram que o PCL poderá ser utilizado como plastificante primário. Porém, devido ao seu elevado custo, o seu uso como plastificante secundário é, atualmente, mais vantajoso. Tendo os estudos realizados revelado que o teor total de plastificante (Convencional e PCL) no filme, não deverá exceder 40 %, por forma a evitar a ocorrência de cristalização do PCL.

Os derivados do ácido cítrico, como por exemplo o citrato de acetiltributílo (ATBC) e o citrato de tributílo (TBC), são plastificantes amigos do ambiente (são biodegradáveis e de origem biológica) e não tóxicos e são considerados seguros para produção de equipamento médico, embalagens alimentares e até brinquedos. [25,31]

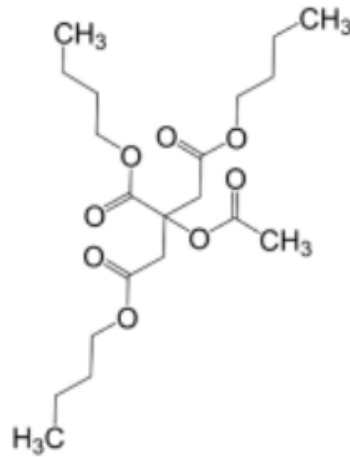


Figura 2.29-Estrutura química do ATBC.[18]

O ATBC apresenta boa resistência à água, ao fogo e à radiação UV e boa estabilidade térmica. [31] Para além disso, possui boa compatibilidade com o PVC, verificando-se que à medida que a fração mássica do plastificante aumenta a Tg da mistura de PVC com plastificante baixa. Como se pode analisar na figura 2.30, para o PVC plastificado observa-se, por exemplo, uma Tg de -23,9 °C para um teor de ATBC de 50%. Para além da boa compatibilidade, a utilização de ATBC apresenta boa flexibilidade, mesmo a baixas temperaturas. [42]

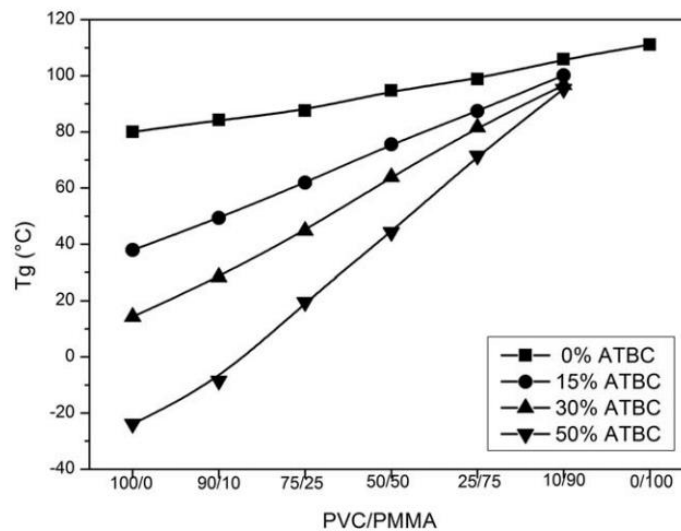


Figura 2.30- Variação do Tg para diferentes composições de misturas de PVC/PMMA e diferentes quantidades de ATBC. [42]

Um estudo recente que avaliou a biodegradação do ATBC usando bactérias presentes no mar, indicou a capacidade de duas estirpes em biodegradar o ATBC, sendo elas a *Mycobacterium houstonense* e a *Halomonas campanienis*. [43]

Na tabela 2.8 encontra-se um resumo das principais propriedades dos plastificantes Alternativos selecionados.

Tabela 2.8-Resumo das principais propriedades dos plastificantes alternativos

Produto	ESBO	ECA	CDO	PCL	ATBC
<b>Compatibilidade com o PVC</b>	Secundário	Primário	Primário	Primário, mas com elevado custo, deve ser usado como secundário	Primário
<b>Migração<sup>1</sup></b>	Muito baixa	Baixa	Baixa	Baixa	—
<b>Propriedades mecânicas<sup>2</sup></b>	Ligeiramente inferior	Semelhante	Melhor	Semelhante	—
<b>Resistência térmica e à radiação UV<sup>2</sup></b>	Melhor	Melhor	Melhor	—	Melhor
<b>Biodegradabilidade</b>	Sim	—	—	Sim	Sim

<sup>1</sup> Taxas de migração, de plastificante por comparação com o plastificante DOP, para o solvente água.

<sup>2</sup> Comparado com o DOP

### 2.6.3. Suporte Convencional versus Suporte Bio

O suporte é um tecido de um material polimérico adicionado ao filme de PVC acabado para reforçar as propriedades físicas e mecânicas do produto. Como alternativas ao suporte Convencional (65% poliéster e 35% algodão) foram testados dois suportes, o suporte Bio 1 constituído por 100% algodão biológico e o suporte Bio 2 constituído por 100% poliamida biodegradável.

#### Suporte Convencional

O suporte Convencional utilizado originalmente no produto em estudo é um tecido de 65% poliéster e 35% algodão.

O poliéster é um polímero de condensação formado pela reação de ácidos dicarboxílicos alifáticos e de diálcoois. Na figura 2.31 está esquematizada a reação de polimerização do poliéster.

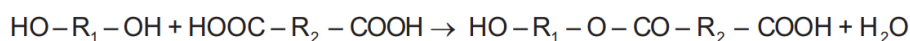


Figura 2.31-Reação de polimerização do poliéster. [44]

É o polímero de condensação mais usado na indústria têxtil. Algumas das características das fibras de poliéster: [44]

- Resistência mecânica elevada;
- Resistência a altas temperaturas e ao fogo;

- Resistência química;
- Resistência ao ataque de inseto e microrganismos
- Boas propriedades eletrostáticas;
- Absorção de água baixa;
- Boa estabilidade dimensional;
- Agradável ao toque.

O algodão é proveniente de sementes da planta do género *Gossypium*, da família *Malvaceae*. Ao microscópio as fibras apresentam-se como um tubo translúcido, achatado. Na figura 2.32 pode-se observar a fibra de algodão.

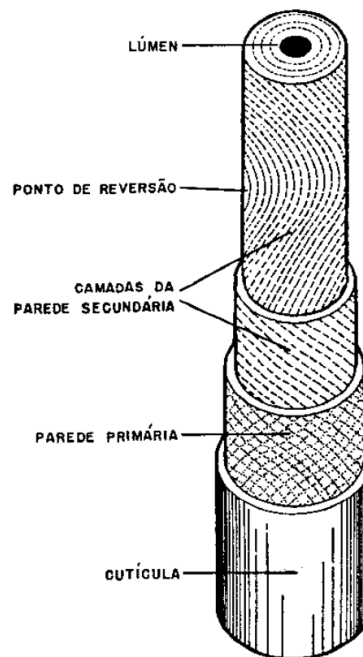


Figura 2.32- Fibra de algodão. [45]

A fibra é constituída pela cutícula, parede primária, parede secundária e lúmen. A fibra de algodão é, maioritariamente, composta por celulose (aprox. 94%), contém também proteína, vitaminas, açúcares.

Pelo facto, das fibras serem produzidas, por ações biológicas, as suas propriedades físico-mecânicas são bastante variadas, dependo da espécie. O algodão apresenta uma cor que varia entre o branco e o cinza. As fibras de algodão são hidrofílicas, secam devagar e mantêm-se estáveis na presença de água. São resistentes ao ataque por produtos alcalinos, mas degradam-se na presença de ácidos. O algodão apresenta baixa resistência ao ataque de insetos e microrganismos e ao fogo, mas pode ser esterilizado e lavado a altas temperaturas. Não causa irritação na pele ou outras alergias. [45,46]

Este suporte Convencional é parcialmente biodegradável devido à presença das fibras de algodão.

### **Suporte Bio 1- 100% algodão biológico**

A diferença entre o algodão Convencional (mencionado anteriormente) e o algodão biológico reside, sobretudo, na forma de cultivo.

O algodão é designado biológico quando é obtido em sistemas sustentáveis. No seu cultivo, apenas quando necessário, são utilizados produtos naturais e amigos do ambiente para funcionarem como pesticidas, ou adubos e outros produtos em quantidades mínimas. Para além disso, é necessário garantir a fertilidade dos solos e a diversidade de seres vivos. Devido à não utilização de produtos químicos agressivos, este tipo de algodão é mais macio e menos suscetível a causar reações cutâneas alérgicas em pessoas sensíveis.

O algodão Convencional utiliza sementes transgênicas ou OGM (organismo geneticamente modificado), normalmente, tratadas com fungicidas e inseticidas. No solo são aplicados fertilizantes sintéticos, ocorrendo a perda de fertilidade dos mesmo devido à predominância da monocultura e exige irrigação intensiva. Para além dos fertilizantes sintéticos, utiliza-se excessivamente herbicidas para inibir e/ou matar as ervas daninhas e inseticidas e pesticidas para controlar as pragas. Na colheita, são utilizados desfolhantes químicos. Estes produtos químicos são tóxicos e alguns são prováveis agentes cancerígenos; a sua utilização afeta os trabalhadores rurais, as comunidades vizinhas e a vida selvagem. Para além de que, a sua utilização polui solos, ar e a água. [47,48]

Por outro lado, o algodão biológico utiliza sementes não modificadas geneticamente e estas não recebem qualquer tratamento. No solo, são aplicados adubos biológicos (material proveniente de compostagem). Desta maneira, há conservação da fertilidade do solo devido há rotação de culturas e, assim, há uma melhor conservação da água, graças ao aumento de matéria orgânica no solo, diminuindo o seu consumo. Para controlar as pragas, mantêm-se o equilíbrio entre os parasitas e os seus predadores naturais por meio do solo saudável: utiliza-se um controlo biológico com insetos benéficos e “armadilhas”, que consistem no cultivo de plantas que atraem os insetos, mantendo-os longe do algodão. Para as ervas de daninhas é utilizado o meio físico de remoção, ou seja, são retiradas do solo através da mão humana. A colheita é feita através de métodos naturais. Este meio de cultivo apresenta um baixo impacto ambiental. [47,48]

Em 2015, as colheitas de algodão orgânico permitiram reduzir o consumo de 218 bilhões de litros de água potável, 288,7 milhões de kW de energia e emitiram menos 92,5 milhões de kg de CO<sub>2</sub>. [48]

Na figura 2.33 está apresentado um resumo do cultivo de algodão biológico.



Figura 2.33- Cultivo de algodão orgânico. [48]

### Suporte Bio 2- 100% poliamida biodegradável

As fibras de poliamida, também conhecidas por *Nylon*, são constituídas por macromoléculas lineares constituídas por segmentos de polietileno (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, separados por unidades de peptídeos (NH-CO).

Existem vários tipos de poliamidas, uma das mais utilizadas na indústria têxtil e a utilizada no suporte é a poliamida 6.6. É obtida por policondensação da hexametilenodiamina e do ácido adípico. A reação dá-se em duas etapas- na primeira, a reação ácido-base entre o ácido adípico e hexametilenodiamina que gera o sal de carboxilato de amónia (sal de *nylon*); na segunda, este sal é aquecido e perde água formando a poliamida. [49]

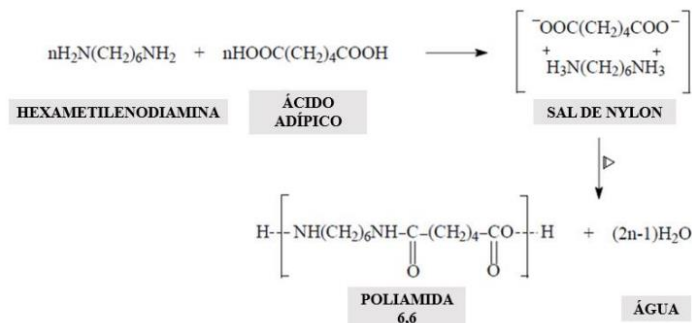


Figura 2.34-Reação de polimerização da poliamida 6.6. [49]

As poliamidas são hidrofóbicas e apresentam boa estabilidade dimensional, boa resiliência, boa resistência à abrasão, à flexão, ao ataque químico e ao fogo. São

impermeáveis aos gases ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) e possuem grande resistência a microrganismos e insetos. [49,50]

Contudo, a poliamida empregue no suporte Bio 2 (Amni Soul Eco® da empresa Rhodia) possui na sua formulação um aditivo orgânico que acelera a sua biodegradação quando colocada em condições de compostagem. A empresa fornecedora do suporte de poliamida disponibilizou os resultados dos ensaios de biodegradabilidade do mesmo, realizados pelo laboratório Eden Research Laboratory segundo a norma americana ASTM D5511 (*Standard Test Method for Determining Anaerobic Biodegradation of Plastic Materials Under High-Solids Anaerobic-Digestion Conditions*). A percentagem de biodegradabilidade deste suporte têxtil foi de 86,6% ao fim de 3 anos. O relatório encontra-se no Anexo C.

## 2.7. Estudos de Biodegradabilidade

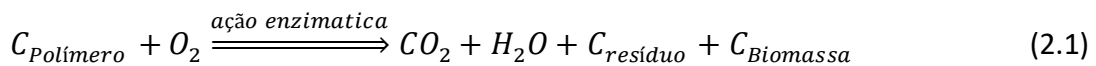
Um dos objetivos desta tese é o estudo da biodegradabilidade do couro de PVC *Contract* da Monteiro Ribas- Revestimentos S.A. Mas, devido à pandemia da Covid-19, não foi possível realizar ensaios para este estudo. Por isso, procedeu-se a uma revisão bibliográfica sobre estudo de biodegradação de PVC.

### 2.7.1. Biodegradação de Plásticos

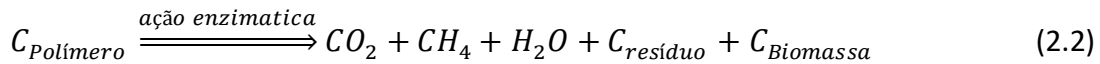
Os plásticos, são utilizados nas mais diversas formas. Um dos maiores problemas da utilização de plásticos é o seu tratamento no fim de vida. A maioria do plástico acaba em aterros ou é lançado diretamente para o ambiente. Apenas uma pequena parte é reciclado. É necessário arranjar novas formas de reduzir o impacto dos resíduos de polímeros no ambiente. Uma estratégia para enfrentar este problema é a utilização de plásticos biodegradáveis, que quando libertados em aterros ou no ambiente podem ser rapidamente degradados por microrganismos. [51]

As bactérias e fungos são os principais microrganismos responsáveis pela biodegradação. Estes produzem diferentes enzimas capazes de degradar diferentes polímeros. Para que a biodegradação aconteça, primeiramente, tem de existir uma adesão e, posteriormente, uma colonização nos microrganismos na superfície do polímero. Depois, por processos físicos (variação de temperatura, de estado físico, de humidade ou ainda por danos mecânicos) e/ou por hidrólise enzimática (por enzimas extracelulares) ocorre a despolimerização do polímero em oligómeros, dímeros e/ou monómeros de baixo peso molecular. Este processo facilita a entrada das pequenas moléculas no interior dos microrganismos onde ocorre a mineralização (por enzimas intracelulares), isto é, os produtos da despolimerização serão convertidos em dióxido de carbono e água ( $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ). Nas equações 2.1 e 2.2 estão representadas as equações de biodegradação com ou sem presença de  $\text{O}_2$  [52,53].

Biodegradação Aeróbica:



Biodegradação Anaeróbica:



Para que ocorra a biodegradação, são necessárias condições favoráveis a cada microrganismo de temperatura, humidade, pH e disponibilidade de oxigénio ( $O_2$ ), sendo esta última descartada quando se trata de microrganismos anaeróbicos.

### 2.7.2. Estudos de biodegradação do PVC

Os termoplásticos, como o PVC, são materiais bastante resistentes à biodegradação, uma vez que, possuem uma longa estrutura tridimensional, elevada massa molecular, natureza hidrofóbica e ausência de grupos funcionais reconhecíveis por enzimas microbianas. Contudo, existem certos microrganismos capazes de biodegradar o PVC.

O PVC é considerado um material estável no solo, contudo, em resultado da exposição aos elementos, sofre fragilização e fragmenta-se, libertando micropartículas. Outro problema, para além da produção de microplásticos, é a libertação dos plastificantes, em particular dos ftalatos, e a sua potencial acumulação no solo. [51,54]

Tem existido um interesse crescente em estudar e avaliar a biodegradação deste plástico, de forma a seleccionar os potenciais microrganismos capazes de aumentar a velocidade de degradação, como por exemplo, num processo de compostagem e serem assim usados como estratégia de gestão de resíduos.

Num estudo, foi avaliada a capacidade de 5 bactérias, a *Pseudomonas citronellolis*, *Pseudomonas chlororaphis*, *Bacillus subtilis*, *Bacillus flexus* e *Chelatococcus daeguensis* em biodegradar filmes de PVC plastificados com 30% de aditivo, durante 90 dias. A triagem preliminar resultou na seleção de *P. citronellolis* e *B. flexus* como potenciais degradadoras de películas de PVC, dado que, apenas para estas duas estirpes ocorreu a formação de biofilme na superfície do filme de PVC. Estes microrganismos causaram algumas modificações no espectro infravermelho das películas de PVC, como se observa na figura 2.35, obtida através de espectroscopia de infravermelho transformada de Fourier (FTIR). Os filmes incubados (vermelho e azul) apresentam modificações no espectro nos picos compreendidos entre os comprimentos de onda  $1500\text{ cm}^{-1}$  a  $800\text{ cm}^{-1}$  comparativamente com o filme não incubado (a preto).[55]

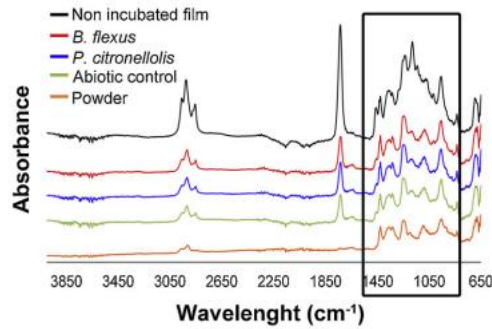


Figura 2.35- Diferenças no espectro do infravermelho de filmes de PVC não incubados, incubado pela *P.citronellois* e pela *B.flexus*, controlo abiótico e pelo pó de PVC, através de FTIR. [55]

Ao fim de 45 dias de incubação, os autores detetaram a fragmentação dos filmes de PVC incubados por estas duas bactérias. O filme incubado pela bactéria *P.citronellois* apresentou, a nível visual, um filme de PVC mais frágil e uma espessura de biofilme mais densa, sugerindo que a atividade de biodegradação por esta bactéria é maior. Então, os investigadores selecionaram esta bactéria para outro estudo.

Foram exposto, por incubação, pela bactéria *P.citronellois* resíduos de filmes de PVC usados em embalagens de legumes e frutas e filmes de PVC virgem durante 30 dias. Para além disso, a influência da esterilização dos filmes, com etanol, foi avaliada como objetivo de perceber se os microrganismos existentes à superfície dos filmes competiam com a bactéria em estudo. Na figura 2.36 observa-se os valores de perda de massa de filmes de PVC esterilizados e não esterilizados incubados pela *P. citronellois* e pelo controlo abiótico durante 30 dias. [55]

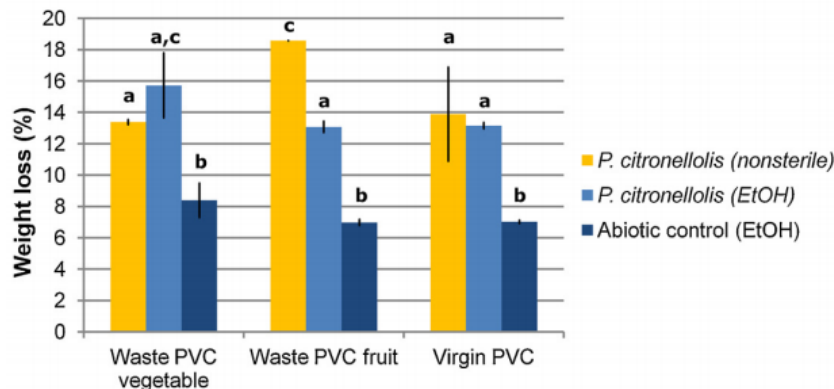


Figura 2.36-Perda de massa de filmes de PVC não esterilizados e esterilizados incubados pela *P. citronellois* e pelo controlo abiótico durante 30 dias.[55]

De notar que, os filmes em estudo registaram valores de perda de massa superiores ao correspondente controlo abiótico, indicando a degradação dos resíduos de PVC. No caso dos resíduos de PVC para embalagens de legumes, a esterilização promove ligeiramente a perda de massa. Já o mesmo não acontece para os resíduos de embalagens de fruta e para o PVC virgem. Por isso, a etapa de esterilização não mostra relevância para a perda de massa dos filmes. Os estudos realizados não permitiram,

contudo, afirmar inequivocamente que o PVC foi degradado pelas bactérias, visto que tanto os filmes como os resíduos possuem aditivos que podem ter sido atacados pelos microrganismos. [55]

Num outro estudo recente, um filme de PVC não plastificado foi incubado, durante 28 dias, pelo fungo *Phanerochaete Chrysosporium*, para estudar a sua biodegradabilidade na presença deste microrganismo. Este fungo tem a capacidade de libertar uma enzima extracelular, a peroxidase de lignina. Este microrganismo já é usado para a conversão de carvão de baixo peso molecular, a biopolpação, o branqueamento biológico, a deslignificação de materiais lignocelulósicos e a eliminação de poluentes orgânicos persistentes, ou seja, materiais de difícil biodegradação, como o plástico. [61]

Após 28 dias de incubação, observou-se uma perda de massa do filme de PVC de 31%. Depois, utilizou-se a técnica FTIR para analisar alterações nos espetros dos filmes. Notou-se uma alteração no pico com comprimento de onda de  $2943\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao estiramento das ligações carbono-hidrogénio (C-H). Para consolidar os resultados, foi realizada uma análise de SEM para detetar as alterações na morfologia do filme de PVC correspondentes ao ataque biológico. Na figura 2.37 está representada a evolução das mudanças morfológicas na superfície do filme de PVC, observadas neste estudo. Como se pode analisar, existiu uma alteração significativa, resultando no aparecimento de cavidades e na alteração da estrutura da superfície do filme, sugerindo atividade por parte das enzimas. Com este estudo, existe a possibilidade do PVC poder ser biodegradado pelo fungo *P. Chrysosporium*. [56]

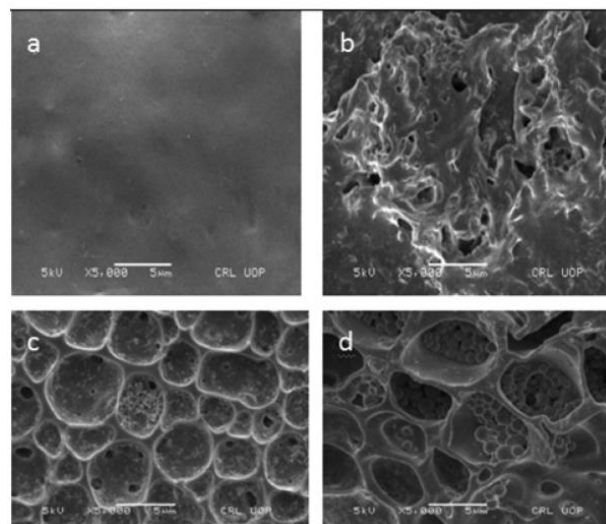


Figura 2.37- Evolução das mudanças morfológicas na superfície do filme de PVC, através de uma análise SEM. [56]

Em outro estudo, foi avaliado, durante 28 dias, a biodegradação do PVC através do fungo *Chaetomium globosum*.

Através de análise por SEM, foi possível observar a degradação do filme de PVC por parte dos microrganismos. Na figura 2.38 observa-se a evolução da degradação do PVC.

No final dos 28 dias, já existia no filme de PVC sinais de erosão microbiana como formação de cavidades e rugas. Também se observou a formação de colónias e esporos, indicando o aumento de microrganismos na superfície do filme de PVC. [57]

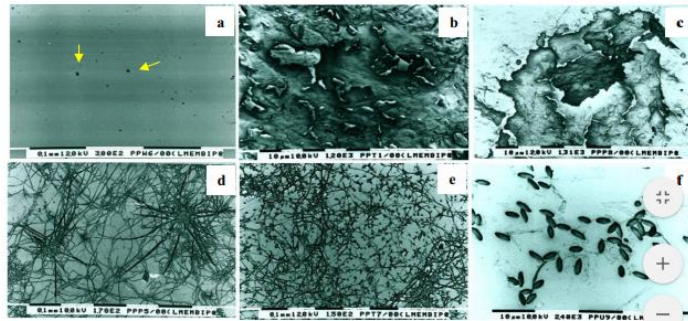


Figura 2.38- Análise SEM a um filme de PVC a) sem incubação, b) e c) incubação após 28 dias com erosão superficial, d) *Chaetomium globosum* e) e f) formação de hifas e esporos. [57]

Contudo, não se detetou perda de massa no filme de PVC. Os autores deste estudo consideram este fungo um potencial degradador de PVC, uma vez que ocorreu a adesão microbiana ao filme, sendo este o primeiro passo para o processo de biodegradação. [57]

A poluição dos oceanos por plásticos é hoje uma realidade incontornável. Paralelamente, a disponibilidade de O<sub>2</sub> no meio marítimo tem diminuído devido às alterações climáticas. Deste modo, a necessidade de analisar a capacidade dos microrganismos anaeróbicos para degradar os plásticos encontrados no mar tem vindo a registar interesse crescente. [58]

Neste âmbito, foi realizado um estudo, para avaliar a biodegradação de filmes de PVC não plastificado, com um teor de aditivos de 30% (m/m), expostos a 4 amostras de água do mar, retirada em Elfesis Bay na Grécia (S1 a S4) enriquecidas com grupos de bactérias anaeróbia (M1 a M4) por um período de 24 meses. Foram formados 16 consórcios alterando o grupo de bactérias e as amostras de água do mar (de S1-M1 a S4-M4) e foi criado o controlo abiótico (ab-M1 a ab-M4). Na figura 2.39 está representada a perda de massa dos filmes de PVC para cada um dos 16 consórcios e os quatro controlos abióticos ao final de 24 meses. [58]

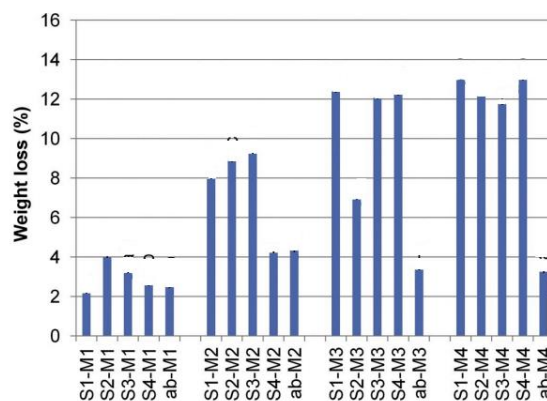


Figura 2.39- Perda de massa dos filmes de PVC incubados por 16 consórcios e os quatro controlos abióticos ao final de 24 meses.[58]

O uso da amostra de água M1 não promoveu a perda de massa dos filmes de PVC existindo pouca diferença de massa entre o controlo abióticos (ab-M1) e os grupos S2-M1 e S3-M1 estão ligeiramente acima do controlo, o grupo S4-M1 obteve a mesma perda de massa que o controlo e o S1-M1 encontra-se ligeiramente abaixo.

Os restantes consórcios apresentam valores significativamente superiores de perda de massa dos filmes de PVC do que os controlos correspondentes. Contudo, os autores ressaltam que a perda de massa observada poderá não corresponder à biodegradação do PVC, mas sim, dos aditivos utilizados (citratos, ESBO, etc.). [58]

Os filmes de PVC incubados foram analisados por termogravimetria (TG) e os resultados obtidos foram comparados com os registados para os filmes de PVC não incubado e para a resina de PVC.

Tabela 2.9-Resultados da TGA para a resina de PVC, o filme de PVC (não incubado) e para os filmes de PVC incubados nas condições abióticas de controlo e pelos consórcios.[58]

Amostra	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)
Resina de PVC	277	302
Filme de PVC (não incubado)	255	294
ab-M2	261	290
S2-M2	260	284
S3-M2	259	283
ab-M3	260	289
S4-M3	263	285
ab-M4	260	289
S1-M4	263	283
S2-M4	262	285
S4-M4	261	284

Entre o filme de PVC (não incubado) e os restantes filmes (ab-M2 a S4-M4), nota-se que o PVC não incubado apresenta menor valor para a temperatura de início da degradação ( $T_i$ ) e maior valor para a temperatura máxima de degradação ( $T_{max}$ ). De acordo com os autores, estes resultados sugerem que os aditivos poderão ter sido biodegradados pelas bactérias, uma vez que os filmes de PVC incubados apresentam um deslocamento da curva de TG para valores próximos da resina de PVC.

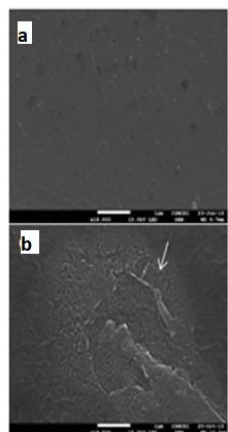
Os investigadores deste estudo afirmam, também, que houve biodegradação das cadeias do polímero, pois existem fragmentos mais pequenos do filme.[58]

Noutro estudo sobre biodegradação por parte de bactérias marítimas, um filme não plastificado de PVC foi incubado durante 90 dias pela bactéria *Bacillus* sp. AIIW2. A escolha de bactérias marítimas deve-se ao facto deste tipo de bactérias ser bastante resistente, dada à sua adaptação ao meio marítimo. Este tipo de microrganismos é uma fonte de enzimas com elevada aplicação biotecnológica.[59]

Ao final dos 90 dias de incubação, obteve-se apenas uma perda de massa de 0,26% do filme de PVC. Observou-se a existência de adesão e colonização das bactérias na superfície do filme.

Foi, também, analisado o espectro de infravermelho, através de FTIR, do filme antes e depois da incubação. Notou-se uma alteração no pico correspondente ao estiramento do grupo hidroxilo (-OH) do filme de PVC.

Para perceber se ocorreu ataque à superfície do polímero, os investigadores realizaram uma análise por SEM ao filme de PVC antes e depois da incubação (figura 2.40). Como se pode constatar, ocorreram alterações na morfologia da superfície do filme do PVC, suportando a degradação do filme de PVC por esta estirpe bacteriana. [59]



*Figura 2.40-Evolução das alterações morfológicas da superfície do filme de PVC a) antes e b) depois da incubação, através de SEM. [59]*

Os autores concluíram que esta estirpe bacteriana em estudo é considerada uma promissora candidata na redução segura de resíduos plásticos. [59]

Os estudos sobre a biodegradação de PVC necessitam de mais avanços, pois é, ainda, inconclusivo o ataque dos microrganismos ao PVC. Porém, a utilização de aditivos de origem biológica e biodegradáveis promove a biodegradação dos filmes, baixando, assim, o seu impacto ambiental.



### 3. Metodologia Experimental

Para iniciar este trabalho, realizou-se uma visita à Monteiro, Ribas- Revestimentos S.A, para compreender como são desenvolvidas as pastas de PVC e o processo industrial para a produção dos revestimentos.

Este trabalho prende-se com o desenvolvimento de um couro sintético em PVC, com substituição das matérias-primas usadas no couro sintético Convencional, por outras de origem renovável ou sustentável, de forma a minimizar o impacto ambiental na produção destes produtos, bem como potenciar a sua biodegradação.

Na continuidade de dissertações dos anos anteriores, procedeu-se à produção de dois produtos, o Convencional e um novo produto (Alternativo) em que se substitui as seguintes matérias-primas: o plastificante Convencional (ftalato de diisonilo- DINP) por um plastificante biodegradável, produto este que ainda se encontra em estudos pelo fornecedor e que aguarda a sua patenteação, e o *masterbatch* de azodicarbonamida pelo *masterbatch* de amido e água.

Como um dos objetivos era comparar os filmes poliméricos do produto Convencional com o do novo produto, utilizou-se em ambos um suporte de 100% algodão biológico, ou seja, substituiu-se o suporte têxtil Convencional, composto por 65% de poliéster e 35% de algodão, por um suporte 100% algodão biológico.

Também, foi produzido um filme polimérico constituído apenas por PVC, plastificante biodegradável e estabilizante térmico. O intuito da produção deste filme polimérico é reduzir o número de constituintes da formulação de modo a verificar se a diferença de comportamento durante os estudos de biodegradação é devida ao plastificante usado.

Foram realizados estudos físico-mecânicos dos suportes têxteis, o Convencional (65% poliéster e 35% algodão) e dois suportes biológicos (bio 1- 100% algodão biológico e bio 2- 100% poliamida biodegradável) ainda com o objetivo de aumentar a percentagem de constituintes biodegradáveis.

Para confirmar os estudos dos anos anteriores, foram produzidas as pastas dos dois produtos (Convencional e Alternativo), em escala laboratorial, para conferir que não existiam defeitos de expansão na superfície do filme (“bolhas”), devido à utilização de amido. Para tal, foi utilizado o equipamento disponível no laboratório, designado por W. Mathis AG. Este equipamento simula o processo produtivo que ocorre à escala industrial, pelo que foram utilizadas as mesmas temperaturas e tempo de permanência que no processo industrial utilizados do produto Convencional e permite obter amostras de dimensão A4 para avaliar/realizar alguns testes se necessário.

Depois de verificada a não existência de “bolhas” na superfície do filme, procedeu-se à produção à escala semi-industrial, ou escala piloto, dos dois produtos e procedeu-se à sua caracterização. Também foram medidas as viscosidades das pastas.

### 3.1. Caracterização físico-mecânica dos produtos

A caracterização dos produtos é fundamental para verificar o desempenho físico-mecânico dos mesmos, e se cumprem com as especificações exigidas para a aplicação em revestimentos para estofos. Os procedimentos destes ensaios têm como base normas internacionais referenciadas ao longo do texto.

#### 3.1.1. Viscosidade de Brookfield

A viscosidade de *Brookfield* é medida segunda a norma ISO 2555:1989, usando um viscosímetro de *Brookfield DV-II* (figura 3.1). Para este ensaio, recolheu-se uma amostra da pasta em estudo e colocou-se na plataforma do viscosímetro, o qual tem um mecanismo que aciona uma haste, provocando uma força de cisalhamento na pasta. Esta propriedade é muito importante, uma vez que, define o comportamento reológico das pastas obtidas e, conseqüentemente, permite determinar a possibilidade de aplicação das mesmas nos equipamentos disponíveis.



Figura 3.1- Viscosímetro de Brookfield DV-II.[18]

#### 3.1.2. Peso por unidade de superfície e Espessura

As determinações destas duas características seguem, respetivamente, as normas ISO 2286-2 e ISO 2286-3. O peso é o quociente entre a massa da amostra e a superfície da mesma e a espessura é a distância entre a face e o verso da amostra.

Para determinar o peso, toma-se uma tira a toda a largura do rolo com pelo menos 15 cm de comprimento. Com apoio de um cortante circular, cortam-se 3 amostras, sendo que uma amostra é retirada no centro da tira e as outras duas amostras nas extremidades a 5 cm das bordas. Depois pesa-se cada uma das amostras e regista-se multiplicando por 100 o valor obtido, para se obter o resultado em  $\text{g/m}^2$  e calcula-se a média aritmética do peso das amostras.

Para determinar a espessura, utilizam-se as 3 amostras obtidas e utiliza-se um medidor de espessura para se obter o valor das mesmas.

O cortante circular deve fornecer amostras circulares com área de 100 cm<sup>2</sup> e uma precisão de  $\pm 0,5$  cm<sup>2</sup>.

### 3.1.3. Resistência à tração e alongamento à rotura

A resistência à tração é definida como a força necessária para provocar a rotura de uma amostra quando sujeita a uma carga ou força de tração. O alongamento à rotura é a deformação máxima que o material aguenta até partir. Para determinar estes valores recorreu-se a um dinamómetro, *Shimadzu EZ-LX*, como o apresentado na figura 3.2. A norma utilizada é a ISO 1421.



Figura 3.2- Dinamómetro Shimadzu EZ-LX.[18]

Para realizar este teste, é necessário cortar-se 6 provetes com dimensões de 25cm por 5cm, 3 no sentido da teia e 3 no sentido da trama, ou seja, no sentido vertical e horizontal da malha do suporte, respetivamente.

### 3.1.4. Resistência ao rasgamento

A resistência ao rasgamento é definida como a força média necessária para realizar um rasgamento na amostra. Este ensaio, foi realizado recorrendo-se a norma ISO 4674-1 com utilização do dinamómetro *Shimadzu EZ-LX*.

Para realizar este teste, é necessário cortar 6 provetes com dimensões de 20cm por 5cm, com um corte de 10 cm no meio no sentido da largura do provete, 3 no sentido da teia e 3 no sentido da trama, ou seja, no sentido vertical e horizontal da malha do suporte.

### 3.1.5. Resistência à adesão do revestimento

O ensaio de adesão tem como objetivo testar a força que é necessária exercer, pelo dinamómetro, para separar a camada polimérica do suporte têxtil usado no produto. Estes ensaios consistem na aplicação da norma ISO 2411 onde se mede a resistência à

adesão do revestimento em estudo com o auxílio de um dinamómetro da *Shimadzu EZ-LX*.

Para realizar este teste, são preparados 6 provetes correspondentes a cada uma das versões ensaiadas com dimensões de 5 cm por 20 cm, sendo os provetes cortados tanto no sentido da trama como no sentido da teia. Posteriormente, os provetes foram mergulhados até cerca de metade do seu comprimento num recipiente contendo acetato de etilo. Após este processo, a metade que continha acetato de etilo foi separada manualmente do suporte têxtil e deixaram-se os provetes secar à temperatura ambiente. De seguida, os provetes foram colocados no dinamómetro *Shimadzu EZ-LX* onde foram medidas as resistências à adesão.

#### 3.1.6. Resistência à flexão 23°C

A resistência à flexão é a capacidade de o revestimento não fissurar após um determinado número de ciclos a uma dada temperatura. Estes ensaios consistem na aplicação da norma ISO 5402 onde se mede a resistência à flexão do material em estudo com o auxílio do flexómetro *Bally G140* (figura 3.3).

Para tal, foram preparados 3 provetes com dimensões de 4,5 cm por 7 cm, sendo os provetes cortados tanto no sentido da trama como no sentido da teia que, posteriormente, foram apertados com dobra formada e colocados em movimento basculante provocado pelo movimento axial de um dos grampos. O número de ciclos para cada ensaio correspondeu a 150 000 e a temperatura utilizada para todos os ensaios foi de 23 °C.



Figura 3.3- Flexómetro Bally G140. [18]

#### 3.1.7. Resistência à abrasão

O ensaio de resistência à abrasão tem como objetivo avaliar o desgaste provocado numa amostra de produto quando sujeito a um movimento rotativo provocado por pesos. Este ensaio consiste na aplicação da norma ISO 5470-2 onde se mede a resistência à abrasão do material em estudo com o auxílio do abrasímetro “Martindale” (James H. Heal & Co.Ltd).



Figura 3.4-Abrasímetro "Martindale"[18]

Para este ensaio foram preparadas amostras com formato circular que, posteriormente, foram colocadas no equipamento abrasímetro e sujeitas a 150 000 ciclos de abrasão, a seco. No final dos ciclos, o provete foi avaliado segundo uma escala de 0 a 5, ou seja, sem modificações ou modificações muito graves no aspeto da superfície do revestimento.

#### 3.1.8. Resistência à luz

O ensaio de resistência à luz tem como objetivo avaliar o comportamento de um produto quando sujeito à radiação UV durante um determinado período. Este ensaio consiste na aplicação da norma ISO 105-B02 onde se utiliza uma câmara de radiação UV *Ara-Lux*

Para este ensaio, foi preparado 1 provete, com dimensão de 3 cm por 12 cm. Esta amostra foi colocada na câmara de radiação UV, com recurso a um suporte metálico, por 168 horas consecutivas.

No final deste tempo, os provetes foram retirados do equipamento e avaliados a partir de uma escala, denominada por escala dos azuis (figura 3.5), que estabelece a diferença de cor entre um provete antes e depois de ter estado sujeito à luz. Esta escala vai de 1 a 8. Sendo o 1 atribuído a pouca resistência e o 8 a muita resistência.

Escala de Lã Azul	A	Comentários
	8	Excepcional
	7	Excelente
	6	Muito Bom
	5	Bom
	4	Moderado
	3	Regular
	2	Mal
	1	Muito Mal

Figura 3.5- Escala dos Azuis.

### 3.1.9. Combustibilidade

O ensaio de combustibilidade tem como objetivo avaliar se o produto resiste à chama, isto é, permite avaliar a velocidade de combustão de um produto podendo o mesmo ser considerado auto extingüível ou não. A realização deste ensaio tem por base a norma FMVSS 302 com utilização de uma câmara de combustão.

Para tal, foram preparados 2 provetes com dimensões de 10 cm por 35 cm, sendo os provetes cortados tanto no sentido da trama como no sentido da teia. De seguida, estes foram marcados com um traço a 3,8 cm a partir de uma das bordas, perpendicular ao comprimento da amostra, sendo este o 1º traço de referência. Traçou-se um novo risco a 25 cm do 1º, o qual é chamado de 2º traço de referência. Depois, os provetes foram colocados na câmara de combustão. A partir do momento em que a chama entrou em contacto com o provete foram cronometrados 15 segundos. Ao fim desse tempo retira-se a chama. Se nestes 15 segundos, o provete não ardeu ou queimou até à marca estabelecida então o produto foi considerado auto extingüível. Se após este traço, a amostra continuar a arder conta-se o tempo até que a chama se apague e no final calcula-se a velocidade de combustão: se for inferior a 100 mm/min é denominado de auto-extingüível, caso contrário é considerada combustível.



*Figura 3.6- a) Provetes no sentido da trama (TM) e no sentido da teia (T) para ensaios de combustibilidade. b) Câmara de combustão. [18]*

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Caracterização dos suportes têxtis

Tendo em vista que, os produtos estudados neste trabalho são formados pela parte superior do filme polimérica e pelo suporte é importante estudar as características e o comportamento individual destes constituintes. Para isso foram, primeiramente, realizados ensaios físicos a 3 suportes: o Convencional (65% poliéster, 35% algodão), o Bio 1 (100% algodão biológico) e o Bio 2 (100% poliamida biodegradável).

#### 4.1.1. Peso e espessura- Suportes

Com base na aparência e tato dos suportes, notou-se que estes apresentavam diferenças no peso e espessura. Os resultados obtidos, média e coeficiente de variação, estão reunidos na tabela 4.1.

*Tabela 4.1- Valores médios obtidos para o peso e espessura dos suportes.*

	<b>Convencional</b>	<b>Bio 1</b>	<b>Bio 2</b>
<b>Peso (g/m<sup>2</sup>)</b>	93,0 (1,1%)	137,3 (1,5%)	276,0 (1,4%)
<b>Espessura (mm)</b>	0,41 (0,1%)	0,44 (0,0%)	1,07 (1,4%)

O suporte Bio 1 apresenta um peso superior ao suporte Convencional, mas a sua espessura é muito próxima ao do suporte Convencional. Já o suporte Bio 2 apresenta um peso muito superior ao suporte Convencional. A espessura do Bio 2 também é bastante superior à do Convencional.

Para além, da composição química do suporte têxtil, a espessura e peso são uns dos fatores em causa nos ensaios mecânicos. É suposto que o Bio 2, possua um melhor desempenho mecânico que os outros dois suportes.

#### 4.1.2. Resistência à tração e alongamento à rotura- Suportes

Para caracterizar os suportes é necessário realizar os ensaios de resistência à tração e alongamento à rotura. Na tabela 4.2 encontram-se os valores médios para cada suporte e para a orientação das fibras.

*Tabela 4.2- Valores médios obtidos para o ensaio de resistência à tração e alongamento à rotura para os suportes em estudo, tanto no sentido da teia como da trama.*

	<b>Orientação</b>	<b>Convencional</b>	<b>Bio 1</b>	<b>Bio 2</b>
<b>Resistência à tração (N)</b>	Teia	287,3 (5,0%)	266,9 (9,5%)	591,2 (3,0%)
	Trama	149,9 (1,8%)	128,8 (1,3%)	381,3 (0,8%)
<b>Alongamento à rotura (%)</b>	Teia	85,0 (2,9%)	103,0 (1,8%)	159,1 (7,5%)
	Trama	211,5 (4,4%)	230,7 (9,1%)	193,3 (2,2%)

Quanto à resistência à tração, o suporte Bio 2 apresenta os melhores resultados, uma vez que apresenta espessura e peso muito superiores aos outros dois suportes. O suporte Convencional e o Bio 1 apresentam espessuras semelhantes e resistências à tração semelhantes no sentido da teia e no sentido da trama. Quanto ao alongamento à rotura, no sentido da teia, o Bio 2 apresenta melhores resultados, enquanto no sentido da trama é o Bio 1.

#### 4.1.3. Resistência ao rasgamento - Suportes

Continuando o estudo de caracterização dos suportes realizou-se o ensaio de resistência ao rasgamento. Na tabela 4.3 encontram-se os valores médios (e respetivos coeficientes de variação) e os coeficientes de variação, tanto na teia como na trama, para cada um dos suportes.

*Tabela 4.3- Valores obtidos para o ensaio do rasgamento, tanto no sentido da teia como da trama, para cada um dos suportes.*

	Orientação	Convencional	Bio 1	Bio 2
<b>Resistência ao Rasgamento (N)</b>	Teia	33,2 (4,4%)	22,8 (3,8%)	53,7 (1,6%)
	Trama	30,2 (3,8%)	20,1 (7,0%)	56,3 (0,1%)

Como se pode observar, o suporte Bio 1 apresenta o menor valor de resistência ao rasgamento. Já eram esperados estes resultados, uma vez que, este suporte também é o que apresenta menores resistências à tração. O suporte Bio 1 é apenas constituído por algodão, enquanto o Convencional é um material compósito de poliéster com algodão, reforçando as suas propriedades mecânicas, dado que o poliéster é um material com excelentes propriedades mecânicas. O Bio 2, tal como esperado, também apresenta maior resistência ao rasgamento devido à sua elevada espessura.

#### 4.1.4. Escolha do suporte

Inicialmente, optou-se pela escolha do suporte Bio 2 como suporte Alternativo devido ao ótimo desempenho mecânico apresentado este suporte também é certificado como biodegradável (Anexo C). Então, decidiu-se aplicar um pouco do suporte num revestimento de PVC, para verificar se este não apresentava defeitos de adesão/laminação ao PVC e notou-se que para além de apresentar má adesão, o suporte encolheu ficando todo enrugado, devido às temperaturas a que foi exposto. Concluindo-se, portanto, que este suporte não pode ser aplicado à temperatura de processamento dos revestimentos de PVC. Na figura 4.1 encontram-se os defeitos de laminação do suporte Bio 2.

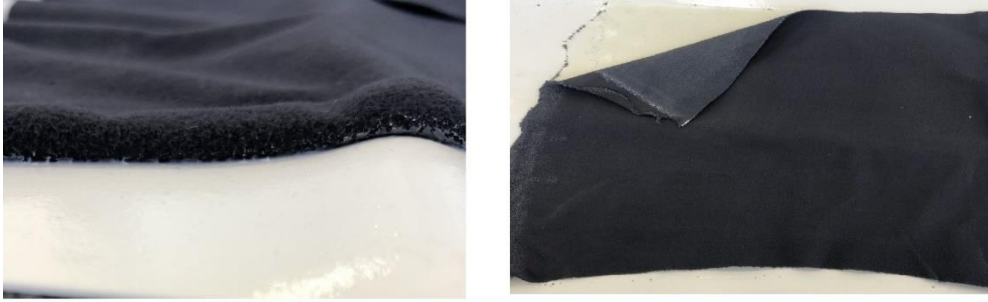


Figura 4.1-Defeitos de laminação do Bio 2.

Devido a este entrave, o suporte Bio 1 é o suporte Alternativo selecionado, uma vez que apresenta boa laminação ao PVC e é constituído por 100% de algodão biológico, aumentando assim a biodegradabilidade e sustentabilidade do produto final.

## 4.2. Ensaios para obtenção de novos produtos

Como referido anteriormente, a primeira etapa consistiu na produção à escala laboratorial dos produtos apenas com as duas primeiras camadas (top e espuma), visto que a última, é, essencialmente, usada para garantir a adesão do suporte ao PVC. No laboratório, foram desenvolvidos o produto Convencional com o plastificante de ftalatos e como agente expensor a *masterbatch* de azodicarbonamida e o produto Alternativo com o plastificante biológico e como agente expensor a *masterbatch* de amido, constituída na proporção 70:25:55 amido, plastificante biológico, água respetivamente (produto desenvolvido no trabalho de dissertação do ano 2017/2018 por Sofia Sousa). [18]

Após a obtenção das amostras laboratoriais, comparou-se visualmente as amostras. Como se observa na figura 4.2, tanto a amostra do produto Convencional como a do produto Alternativo não apresentaram defeitos de “bolha”.

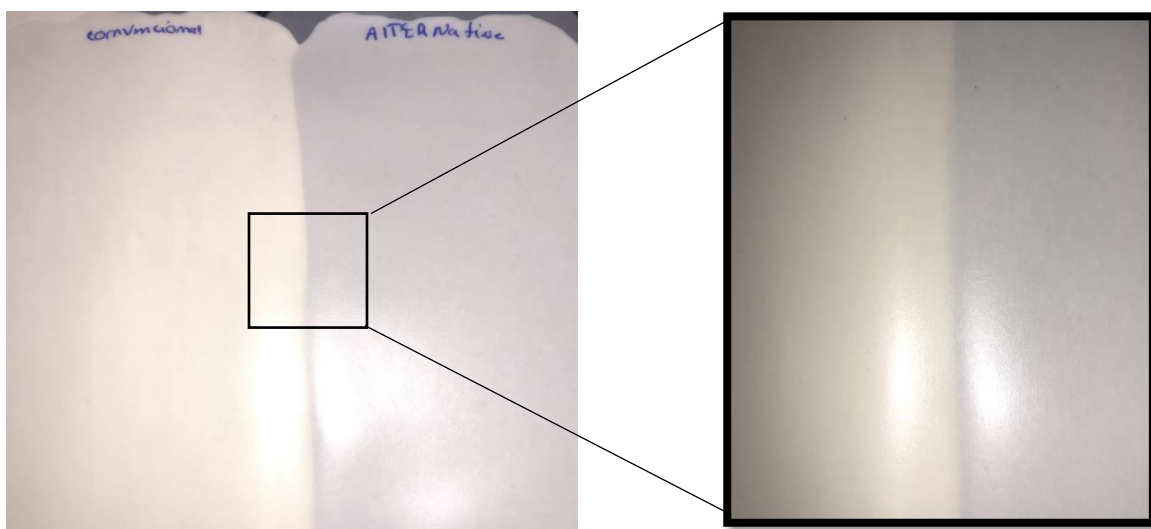


Figura 4.2- Amostra da escola laboratorial do produto Convencional vs. produto Alternativo

Apesar de não apresentar defeito de película, o produto Alternativo não atinge a expansão pretendida. A espessura do produto Alternativo foi de 0,45 mm enquanto a do produto Convencional foi de 0,65 mm, registando-se, portanto, uma diferença de 30,8%. Com este ensaio, conclui-se que o amido utilizado apresenta baixo poder de expansão, para as condições ensaiadas, comparativamente à azodicarbonamida.

Contudo, decidiu-se continuar com a utilização do amido como agente expensor Alternativo no fabrico industrial, devido ao facto de ser um recurso natural, não tóxico e biodegradável. Como já foi referido, a capacidade de expansão poderá ser aumentada com a escolha de um amido com percentagem de amilose superior a 45%, com utilização de excesso de água para promover a expansão e através da adição de um agente de nucleação à *masterbatch* para promover a nucleação.

### 4.3. Caracterização do Produto Final

Depois do pequeno estudo à escala laboratorial, procedeu-se à produção dos artigos em escala semi-industrial ou escala piloto. Foram produzidos o produto Convencional e o produto Alternativo, ambos com o suporte Bio 1. Durante a produção das pastas de PVC, notou-se uma ligeira dificuldade em realizar a mistura dos compostos em forma de pó com o plastificante biológico, para o plastisol do produto Alternativo, isto mostra alguma dificuldade na dissolução dos constituintes sólidos no plastificante, possivelmente, devido à película que os protege. No produto final, o produto Alternativo apresentou um tato mais suave e um cheiro menos intenso que o produto Convencional, o que pode ser justificado pela ausência de produtos de decomposição da ADCA e/ou pelas propriedades do plastificante Alternativo comparativamente ao Convencional.

#### 4.3.1. Viscosidade de Brookfield

Os resultados da medição da viscosidade (cP) em função da taxa de cisalhamento (rpm) para as pastas dos produtos ensaiados. Os resultados encontram-se nos seguintes gráficos.

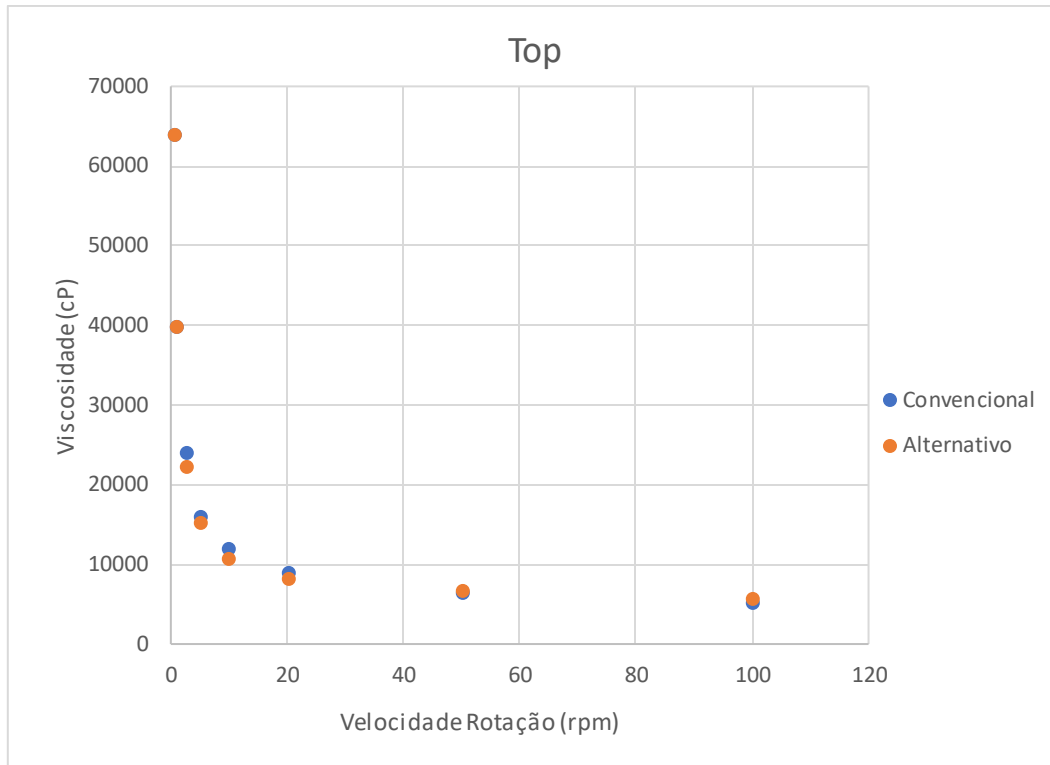


Figura 4.3- Gráfico da viscosidade em função da velocidade de rotação para a pasta do Top, tanto no produto Convencional como no Alternativo.

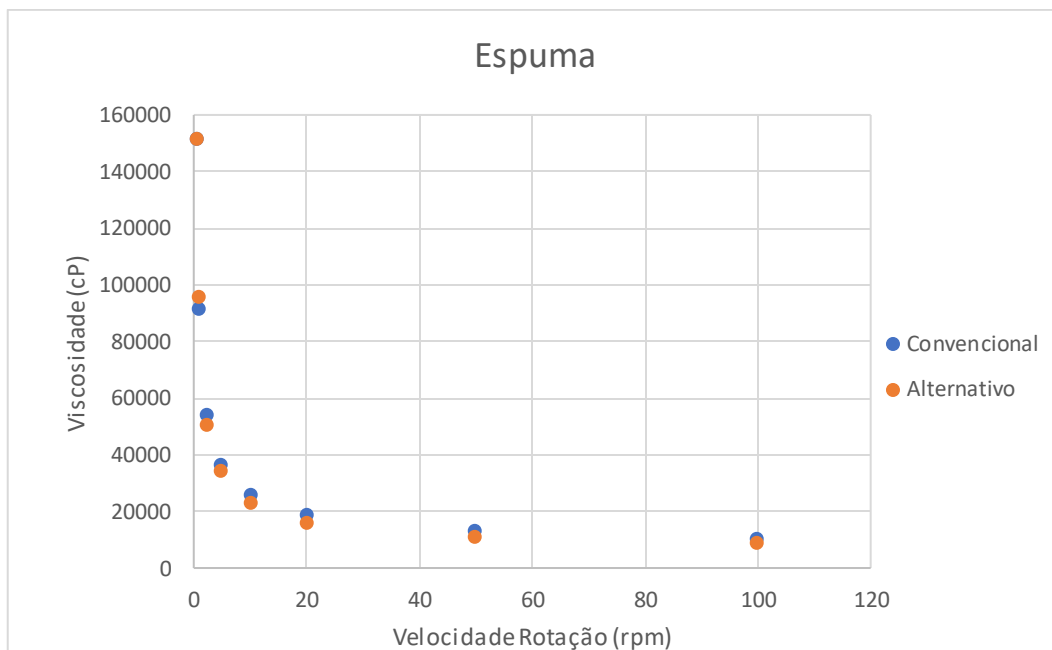


Figura 4.4-Gráfico da viscosidade em função da velocidade de rotação para a pasta da Espuma, tanto no produto Convencional como no Alternativo.

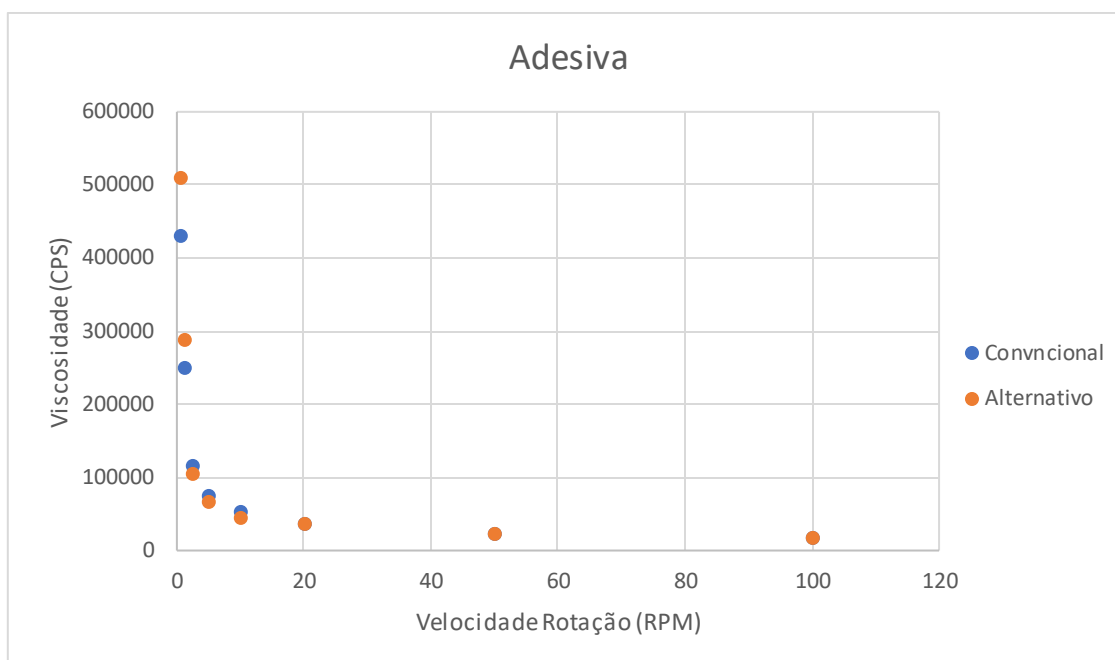


Figura 4.5- Gráfico da viscosidade em função da velocidade de rotação para a pasta da Adesiva, tanto no produto Convencional como no Alternativo.

Como se verifica nos gráficos apresentados, o comportamento das pastas para o produto Convencional, bem como as pastas para o produto Alternativo são semelhantes. Tal como era esperado, as pastas apresentam um comportamento reológico de pseudoplástico.

#### 4.3.2. Peso e espessura

O peso e espessura são parâmetros estudados para caracterizar um produto de PVC para estofos. Os resultados médios obtidos e respetivo coeficiente de variação, para o peso e espessura dos produtos encontram-se na tabela 4.4.

Tabela 4.4- Valores médios obtidos para o peso e espessura do produto Convencional e do produto Alternativo.

	Convencional	Alternativo	Especificação
<b>Peso (g/m<sup>2</sup>)</b>	725,7 (1,4%)	703 (1,4%)	660,3-729,8
<b>Espessura (mm)</b>	1,15 (0,5%)	0,86 (2,0%)	0,95-1,15

Como se pode observar, o peso dos produtos Convencional e Alternativo estão dentro da especificação. Contudo, a espessura do produto Alternativo está abaixo do desejado e, tal como explicado, anteriormente, deve-se ao poder de expansão do amido, para as condições ensaiadas, ser inferior ao da azodicarbonamida.

#### 4.3.3. Resistência à tração e alongamento à rotura

Os resultados dos ensaios de resistência à tração e alongamento à rotura (média e coeficiente de variação) encontram-se na tabela 4.5.

Tabela 4.5- Valores médios obtidos para a resistência à tração e alongamento à rotura para o produto Convencional e o produto Alternativo.

	Orientação	Convencional	Alternativo	Especificação
<b>Resistência à tração (N)</b>	Teia	414,9 (1,3%)	381,4 (0,8%)	>=300
	Trama	256,7 (0,4%)	272,6 (12,0%)	>=200
<b>Alongamento à rotura (%)</b>	Teia	47,1 (2,9%)	54,3 (2,8%)	>=30
	Trama	215,6 (1,0%)	210,7 (7,1%)	>=130

Observa-se que em todos os casos, os valores obtidos são superiores ao limite mínimo desejado. Como os valores são, pode-se afirmar que a composição do produto Alternativo não afeta significativamente a resistência à tração e o alongamento à rotura.

#### 4.3.4. Resistência ao rasgamento

Os valores obtidos para os ensaios de resistência ao rasgamento (média e coeficiente de variação) encontram-se na tabela 4.6.

Tabela 4.6-Valores médios obtidos para a resistência ao rasgamento para o produto Convencional e para o produto Alternativo.

	Orientação	Convencional	Alternativo	Especificação
<b>Resistência ao Rasgamento (N)</b>	Teia	17,46 (5,0%)	20,60 (11,8%)	>=30
	Trama	21,51 (1,8%)	26,40 (8,2%)	>=30

Verifica-se que ambos os produtos apresentam uma resistência ao rasgamento inferior à especificação. Isto deve-se ao facto de se utilizar o suporte Bio 1, que apresenta um baixo rasgamento (ver tabela 4.3). O produto Convencional apresenta uma resistência ao rasgamento menor que o produto Alternativo. A formulação do produto Alternativo parece melhorar ligeiramente esta propriedade, contudo a diferença observada poderá não ser significativa.

#### 4.3.5. Resistência à adesão do revestimento

Os valores obtidos para os ensaios de resistência à adesão do revestimento (média e coeficiente de variação) encontram-se na tabela 4.7.

Tabela 4.7-Resultados obtidos para a adesão do revestimento do produto Convencional e do produto Alternativo

	Orientação	Convencional	Alternativo	Especificação
<b>Resistência à adesão (N/5cm)</b>	Teia	65,40 (13,9%)	69,80 (7,3%)	>=40
	Trama	38,17 (3,6%)	35,90 (3,1%)	>=30

Com base nos resultados obtidos, verifica-se que os produtos apresentam resistência à adesão superior ao limite mínimo necessário. Isto indica que a formulação do produto Alternativo não prejudica a resistência à adesão.

#### 4.3.6. Resistência à flexão a 23°C

Os resultados para o ensaio de resistência à flexão a 23°C encontram-se na tabela 4.8.

*Tabela 4.8-Valores obtidos para a resistência à flexão a 23°C para o produto Convencional e o produto Alternativo.*

	Orientação	Convencional	Alternativo	Especificação
<b>Resistência à flexão a 23°C (ciclos)</b>	Teia	150 000	150 000	100 000
	Trama	150 000	150 000	100 000

Ao observar os resultados obtidos, verifica-se que ambos os produtos têm um desempenho superior à especificação. As alterações realizadas no produto Alternativo não afetaram o desempenho da resistência à flexão.

#### 4.3.7. Combustibilidade

Na tabela 4.9 encontram-se os resultados dos ensaios de combustibilidade.

*Tabela 4.9- Resultados do ensaio de combustibilidade do produto Convencional e do Alternativo.*

Orientação	Convencional	Alternativo	Especificação
Teia	Auto extingüível	Auto extingüível	Auto extingüível
Trama	Auto extingüível	Auto extingüível	Auto extingüível

Os resultados obtidos estão dentro do esperado, visto que se utilizaram retardantes de chamas nos dois produtos. Mais uma vez, as novas matérias-primas novas utilizadas no produto Alternativo (plastificante bio e amido) não afetam esta propriedade.

#### 4.3.8. Resistência à abrasão

Na tabela 4.10 encontram-se os resultados dos ensaios de resistência à abrasão.

*Tabela 4.10 - Resultados do ensaio de combustibilidade do produto Convencional e do Alternativo.*

	Orientação	Convencional	Alternativo	Especificação
<b>Resistência à abrasão (ciclos)</b>	Teia	150 000	150 000	150 000
		Grau 2	Grau 2	Grau 1
	Trama	150 000	150 000	150 000
		Grau 2	Grau 2	Grau 1

Relativamente a este ensaio, verificou-se que todos os produtos realizados não cumpriam a especificação, ou seja, apresentam uma ligeira modificação física na superfície na camada *top* a 150 000 ciclos de abrasão e há uma ligeira modificação do brilho do produto. Isto pode dever-se ao facto de os revestimentos não terem sofrido nenhuma operação de acabamento, o que não lhes conferiu alguma proteção ao

desgaste causado pela abrasão. Esta classificação também é muito subjetiva, por ser uma classificação visual e que, por isso, depende do analista.

#### 4.3.9. Resistência à luz

Os valores obtidos para o ensaio da resistência à luz encontram-se na tabela 4.11.

*Tabela 4.11-Valores obtidos para o ensaio da resistência à luz para o produto Convencional e para o produto Alternativo.*

	<b>Convencional</b>	<b>Alternativo</b>	<b>Especificação</b>
<b>Escalas de azuis</b>	5	6	$\geq 6$

Como se observa na tabela acima, o produto Convencional está abaixo da especificação, enquanto o produto Alternativo está dentro da especificação. O produto Convencional contém ADCA, que possui uma cor amarela/laranja, o que torna o produto Convencional menos resistência à radiação UV. Assim, conclui-se que a nova formulação promove uma melhoria em relação à resistência à luz.

## 4.4. Biodegradabilidade

Devido à pandemia da covid-19, não foi possível realizar os estudos de biodegradabilidade pretendidos.

## 4.5. Análise a critérios de biodegradabilidade, toxicidade e sustentabilidade nas alterações realizadas ao Produto Alternativo.

Quanto a outros critérios, como a biodegradabilidade, toxicidade e sustentabilidade, com base na informação disponível na literatura, as alterações realizadas no produto Alternativo poderão promover a melhoria destes parâmetros, comparativamente com o produto Convencional como se pode observar na tabela 4.12.

*Tabela 4.12- Comparação dos critérios de biodegradabilidade, toxicidade e sustentabilidade entre as alterações realizadas.*

<b>Substitutos</b>	<b>Biodegradabilidade</b>	<b>Toxicidade</b>	<b>Sustentabilidade</b>
<i>Masterbatch amido</i> <sup>1</sup>	Melhorada	Mais Baixa	Melhorada
Plastificante Biológico <sup>2</sup>	<sup>3</sup>	Mais Baixa	—
Suporte Bio <sup>4</sup>	Melhorada	—	Melhorada

<sup>1</sup>- Quando comparado com a *masterbatch* de ADCA;

<sup>2</sup>- Quando comparado com o plastificante DINP;

<sup>3</sup> – Informação não disponível (produto em fase de patenteação);

<sup>4</sup>- Quando comparado com o suporte Convencional.

## 4.6. Comparação com produtos obtidos em anos anteriores

Decidiu-se comparar valores obtidos para o produto Alternativo desenvolvido neste trabalho com os dois produtos produzidos de acordo com o trabalho realizado no ano letivo 2017/2018 intitulado “Desenvolvimento de Revestimento Biodegradável para Estofos Contract”. Nestes dois produtos foram modificados a *masterbatch* de azodicarbonamida pela *masterbatch* de amido e o plastificante de ftalatos por um plastificante de citrato de acetiltributilo. Num dos produtos usou-se o suporte Convencional (65% poliéster e 35% algodão), o qual será designado por produto SS1 e o outro usou-se o suporte de Bio 1 (100% algodão biológico) o qual será designado por produto SS2.

### 4.6.1. Comparação da resistência à tração

Na tabela 4.13 encontram-se os valores médios obtidos para os ensaios de resistência à tração para o produto Alternativo realizado este ano e para os produtos Alternativos desenvolvidos em 2017/2018.

*Tabela 4.13- Valores médios obtidos para os ensaios de resistência à tração para o produto Alternativo realizado este ano e para os produtos Alternativos realizados em 2017/2018.*

	Orientação	Alternativo	SS1	SS2	Especificação
<b>Resistência à tração (N)</b>	Teia	381,4	497,5	422,3	>=300
	Trama	272,6	314,3	332,9	>=200

Entre o produto Alternativo e o SS2, a única diferença reside no plastificante utilizado. O produto SS2 apresenta valores superiores para a resistência à tração comparando com o produto Alternativo, o que indica que o plastificante ATBC promove uma ligeira melhoria da resistência à tração comparativamente com o plastificante Alternativo.

### 4.6.2. Comparação da resistência ao rasgamento

Na tabela 4.14 estão os valores médios obtidos para os ensaios de resistência ao rasgamento para o produto Alternativo realizado este ano e para os produtos alternativos desenvolvidos em 2017/2018.

*Tabela 4.14-Valores médios obtidos para os ensaios de resistência ao rasgamento para o produto Alternativo realizado este ano e para os produtos Alternativos realizados em 2017/2018.*

	Orientação	Alternativo	SS1	SS2	Especificação
<b>Resistência ao rasgamento (N)</b>	Teia	20,6	57,9	23,3	>=30
	Trama	26,4	34,8	26,4	>=30

Como se pode observar tanto o produto Alternativo como o SS2 apresentam valores para a resistência ao rasgamento inferiores à especificação. Isto deve-se ao uso do

suporte Bio 1. Esta ideia é reforçada se analisarmos os valores do produto SS1, que se encontram acima da especificação, com SS2, sendo que a única diferença entre estes produtos é o suporte usado.

#### 4.6.3. Comparação da resistência à adesão do revestimento

Na tabela 4.15 encontram-se os valores médios obtidos para os ensaios de resistência à adesão do revestimento para o produto Alternativo realizado este ano e para os produtos Alternativos desenvolvidos em 2017/2018.

*Tabela 4.15-Valores médios obtidos para os ensaios de resistência à adesão do revestimento para o produto Alternativo realizado este ano e para os produtos alternativos realizados em 2017/2018.*

	Orientação	Alternativo	SS1	SS2	Especificação
<b>Resistência à adesão do revestimento (N/5cm)</b>	Teia	69,8	45,6	72,3	>=40
	Trama	35,9	24,0	33,2	>=30

Pode-se afirmar que o plastificante Alternativo promove, favoravelmente, a adesão do revestimento comparativamente com o plastificante ATBC, se analisar os valores obtidos para o produto Alternativo e para o SS1. O produto SS1, no sentido da trama, não consegue respeitar o valor da especificação, para além de no sentido da teia possuir o valor mais baixo. Também se pode concluir, que o suporte de algodão não afeta a adesão, uma vez que, o produto Alternativo e o SS2 (que possui o suporte Convencional) possuem valores de resistência à adesão semelhantes.

#### 4.6.4. Comparação da resistência à flexão a 23°C

Na tabela 4.16 encontram-se os valores obtidos para os ensaios de resistência à flexão a 23 °C para o produto Alternativo realizado este ano e para os produtos alternativos desenvolvidos em 2017/2018.

*Tabela 4.16-Valores obtidos para os ensaios de resistência à flexão a 23°C para o produto Alternativo realizado este ano e para os produtos alternativos realizados em 2017/2018.*

	Orientação	Alternativo	SS1	SS2	Especificação
<b>Resistência à flexão a 23°C (ciclos)</b>	Teia	150 000	150 000	150 000	100 000
	Trama	150 000	150 000	150 000	100 000

Pela observação dos resultados obtidos, nenhum dos fatores modificados nos produtos prejudica a resistência à flexão a 23°C dos produtos.

#### 4.6.5. Comparação da combustibilidade

Na tabela 4.17 encontram-se os valores obtidos para os ensaios de combustibilidade para o produto Alternativo realizado este ano e para os produtos alternativos desenvolvidos em 2017/2018.

*Tabela 4.17-Valores obtidos para os ensaios de combustibilidade para o produto Alternativo realizado este ano e para os produtos alternativos realizados em 2017/2018.*

Orientação	Alternativo	SS1	SS2	Especificação
<b>Teia</b>	Auto	Auto	Auto	Auto
	extinguível	extinguível	extinguível	extinguível
<b>Trama</b>	Auto	Auto	Auto	Auto
	extinguível	extinguível	extinguível	extinguível

Tal como no caso anterior, nenhum dos fatores modificados nos produtos prejudica a combustibilidade dos produtos. Neste caso, este resultado pode ser explicado pela presença dos retardantes de chamas presentes nas formulações.

#### 4.6.6. Resistência à abrasão

Na tabela 4.18 encontram-se os valores obtidos para os ensaios de resistência à abrasão para o produto Alternativo realizado este ano e para os produtos Alternativos desenvolvidos em 2017/2018.

*Tabela 4.18- Valores obtidos para os ensaios de resistência à abrasão para o produto Alternativo realizado este ano e para os produtos Alternativos realizados em 2017/2018.*

	Orientação	Alternativo	SS1	SS2	Especificação
<b>Resistência abrasão (ciclos)</b>	Teia	150 000	150 000	150 000	150 000
		Grau 2	Grau 1	Grau 1	Grau 1
	Trama	150 000	150 000-	150 000	150 000
		Grau 2	Grau 1	Grau 1	Grau 1

Relativamente à resistência à abrasão, os produtos SS1 e SS2 encontram-se dentro da especificação, ou seja, não ocorreram alterações na camada *top*, enquanto o produto Alternativo apresenta ligeiras modificações nesta camada. O uso do plastificante ATBC apresenta ligeira melhoria desta propriedade comparativamente com o uso do plastificante bio selecionado este ano.

#### 4.6.7. Comparação Resistência à Luz

Na tabela 4.19 encontram-se os valores obtidos para os ensaios de resistência à luz para o produto Alternativo realizado este ano e para os produtos Alternativos realizados em 2017/2018.

*Tabela 4.19-Valores obtidos para os ensaios de resistência à luz para o produto Alternativo realizado este ano e para os produtos Alternativos realizados em 2017/2018.*

	<b>Alternativo</b>	<b>SS1</b>	<b>SS2</b>	<b>Especificação</b>
<b>Resistência à Luz (escala de azuis)</b>	<b>&gt;=6</b>	<b>&gt;=6</b>	<b>&gt;=6</b>	<b>&gt;=6</b>

Pela análise da tabela anterior, consta-se que nenhum dos fatores modificados prejudicou a resistência à luz.



## 5. Conclusões e Sugestões para Trabalho Futuro

Esta dissertação de mestrado tem como objeto o desenvolvimento de um couro sintético, em PVC, mais biodegradável para uso nas áreas dos automóveis e do mobiliário.

Este estudo teve como base, as dissertações de mestrado “*Desenvolvimento de Couro Artificial Biodegradável para Estofos*” realizada no ano letivo 2018/2019 e “*Desenvolvimento de Revestimentos Biodegradável para Estofos Contract*” realizada no ano letivo 2017/2018. Procedeu-se à produção de dois produtos, o Convencional e um novo produto (Alternativo) em que se substituíram as seguintes matérias-primas: o plastificante Convencional (ftalato de diisonilo- DINP) por um plastificante biodegradável (que aguarda patenteação), e a *masterbatch* de azodicarbonamida pela *masterbatch* de amido e água.

Para além disso, foi estudada a adição de um suporte têxtil biodegradável ao revestimento polimérico, para melhorar as propriedades mecânicas e aumentar a percentagem de constituintes biodegradáveis, sendo que a mesma não foi realizada no ano anterior.

Quanto à seleção de um suporte alternativo ao utilizado no produto Convencional (suporte de 35% algodão e 75% poliéster) consideraram-se duas possibilidades biodegradáveis: o suporte Bio 1 (100% algodão biológico) e o suporte Bio 2 (100 % poliamida biodegradável). Devido à maior espessura e peso, o suporte Bio 2 apresentou propriedades mecânicas bastante superiores ao suporte Convencional e ao suporte Bio 1. Contudo, este suporte (Bio 2) demonstrou uma má adesão ao revestimento de PVC e, para além disso, não suporta as temperaturas de processamento do revestimento de PVC, uma vez que ficou todo enrugado. Por estas razões, o suporte Bio 1 foi o suporte selecionado para substituir o Convencional, uma vez que apresenta boa laminação ao PVC e, para além disso, é um material mais biodegradável e sustentável que o suporte Convencional.

Verificou-se, também, que a substituição do agente expensor teve valores coerentes com os obtidos nos anos anteriores e que a formulação da *masterbatch* de amido, implementada em trabalhos anteriores, não produz defeitos de bolha. À escala laboratorial, a espessura do produto Alternativo foi de 0,45 mm enquanto a do produto Convencional foi de 0,65 mm, registando-se uma diferença de 30,8%.

Além disso, durante a produção das pastas de PVC, notou-se uma ligeira dificuldade em realizar a mistura dos compostos em forma de pó com o plastificante biológico, para o plastisol do produto Alternativo, indicando alguma resistência na dissolução dos constituintes sólidos no plastificante, devido à película que os protege.

O produto Alternativo apresentou um tato mais suave e um cheiro menos intenso que o produto Convencional, o que poderá ser justificado pela ausência de produtos de decomposição da ADCA e/ou pelas propriedades do plastificante Alternativo comparativamente ao Convencional (DINP).

Quanto aos ensaios físico-mecânicos dos produtos finais, estes encontram-se na generalidade dos parâmetros dentro das especificações. A resistência ao rasgamento encontra-se abaixo da especificação, tanto no produto Convencional como no produto Alternativo, dado que, o suporte Bio 1 também apresenta uma resistência ao rasgamento muito baixa. O produto Convencional apresentou uma resistência ao rasgamento menor que o produto Alternativo, contudo esta diferença poderá não ser significativa.

Para acrescentar, relativamente à resistência à luz, o produto Convencional está abaixo da especificação, enquanto o produto Alternativo cumpre a especificação. O produto Convencional contém ADCA, que possui uma cor amarela/laranja, o que torna o produto Convencional menos resistente à radiação UV. A nova formulação promove uma melhoria em relação à resistência à luz.

Nos restantes parâmetros avaliados, não há diferenças assinaláveis entre o produto Convencional e o produto Alternativo, o que indica que as alterações efetuadas ao produto não influenciam nesses parâmetros.

O produto Alternativo, como era de esperar, possui uma espessura inferior à desejada. A espessura do produto Convencional é de 1,15 mm, enquanto o produto Alternativo desenvolvido apresentou uma espessura de 0,86 mm. Esta menor espessura está relacionada com o uso de amido como agente expensor. Isto porque, de acordo com literatura consultada, as condições ensaiadas não otimizam o poder expensor do amido. Para obter espumas com estrutura de célula fechada, baixa densidade, boa resiliência e compressibilidade é necessário que o amido contenha um teor de amilose superior a 45%. A quantidade de água é também bastante importante no processo de formação de espumas de amido. O excesso de água permite manter baixa a viscosidade da pasta de amido, uma vez que, o aumento da viscosidade faz diminuir a expansão da espuma. O pó de talco é bastante utilizado como agente de nucleação, pois promove a uniformização da estrutura celular, uma vez que, a sua adição provoca a formação de células de pequeno tamanho e que a distribuição dos tamanhos de células seja num intervalo de tamanhos restrito. O amido utilizado é de batata, que contém uma percentagem de amilose por volta de 23%, bastante longe dos 45% recomendados, não sendo por isso a melhor opção para esta aplicação.

Realizou-se, ainda, uma análise comparativa entre o produto Alternativo, desenvolvido neste trabalho, e os produtos alternativos, SS1 e SS2, realizados num trabalho anterior (*Desenvolvimento de Revestimento Biodegradável para Estofos Contract*”, realizado no ano letivo 2017/2018).

Estes produtos apresentam na generalidade dos parâmetros valores próximos e dentro das especificações.

Fora desta generalidade, comparando o produto Alternativo com o produto SS2 pode-se observar que o segundo produto apresentou valores superiores para a resistência à tração (teia- 442,3 N; trama- 332,9 N) aos valores do produto Alternativo (teia- 381,4 N; trama-272,6 N), o que indica que o plastificante ATBC promoveu a ligeira melhoria da resistência à tração comparativamente com o plastificante Alternativo.

Na resistência ao rasgamento, tanto o produto Alternativo como o SS2 apresentaram valores para a resistência ao rasgamento inferiores à especificação. Este problema deveu-se ao uso do suporte Bio 1 (100% algodão biológico). O mesmo problema não acontece no produto SS1 em que a única diferença é o suporte têxtil utilizado (suporte Convencional), comparativamente com o SS2.

Para futuro trabalho, aconselha-se o estudo de espumas de diferentes amidos, de forma seleccionar a melhor opção para esta aplicação. Para além disso, deverá ser ainda avaliada a variação da percentagem de humidade e a utilização de agente de nucleação, de forma a promover a otimização da expansão das espumas de amido. Outra sugestão passa pela seleção de um plastificante de formulação conhecida, considerando as propostas apresentadas no estado da arte deste trabalho. Para além disso, terá de ser equacionada, no futuro, a substituição do retardante de chama (trióxido de antimónio), por uma alternativa mais segura do ponto de vista da toxicidade.

Deverá ser, também, seleccionado um suporte têxtil de origem vegetal ou biodegradável, que melhore a resistência ao rasgamento, o que não acontece no caso do suporte de 100% algodão utilizado. Será igualmente interessante avaliar a biodegradabilidade do PVC não só no solo, mas, também, por exemplo, na água do mar, que é um destino frequente dos materiais poliméricos em fim de vida.



## Bibliografia

- [1] Plastics Europe, Plastics- the Facts 2019. An analysis of European plastics production, demand and waste data. 2019. Disponível em: [https://www.plasticseurope.org/application/files/9715/7129/9584/FINAL\\_web\\_version\\_Plastics\\_the\\_facts2019\\_14102019.pdf](https://www.plasticseurope.org/application/files/9715/7129/9584/FINAL_web_version_Plastics_the_facts2019_14102019.pdf) (acedido: 20/02/2020).
- [2] Grupo Monteiro, Ribas S.A. Guia de acolhimento. Fevereiro 2020.
- [3] International Council of Tanners. O que é couro | ICT Leather. Disponível em: <https://leathercouncil.org/introduction-to-leather/what-is-leather/> (acedido: 20/02/2020).
- [4] CTIC, AUSTRÁ (Julho 2015). Boas Práticas Para o Setor de *Curtumes*.
- [5] Comissão Europeia. *The leather industry in the EU», Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs - European Commission*, 05-Jul-2016. Disponível em: [https://ec.europa.eu/growth/sectors/fashion/leather/eu-industry\\_en](https://ec.europa.eu/growth/sectors/fashion/leather/eu-industry_en) (acedido: 27/12/2019).
- [6] Bintang Karunia Abadi. *PU Leather vs PVC Leather - What's The Difference?*, Bintang Karunia Abadi. Disponível em: <https://bintangkaruniabadi.com/?p=2543> (acedido: 27/02/2020)
- [7] Martinho, L (2013). *Revestimentos de PVC para estofos- Causas da formação de fissuras e identificação do mecanismo de falha*. Dissertação de mestrado em Engenharia dos Polímeros. Universidade do Minho. (8)
- [8] Banegas, R (2011). *Estudos em filmes formados por PVC e agentes plastificantes: estabilidade, morfologia, propriedades térmicas e mecânicas*. Dissertação de mestrado em Química. Universidade Federal de Santa Catarina. (7)
- [9] Rodolfo, A, Nunes, L e Ormanji, W. (2006) *Tecnologia do PVC*. São Paulo. Braskem e ProEditores Associados Ltda.
- [10] Stehr, J. (2016). *Chemical blowing agents in the rubber industry. Past – present – and future?*. International Polymer Science and Technology, 43, Nº 1, p.812-819
- [11] Almeida, M.G. (2006). *Incorporação de polietileno pós-consumo em espumas de polietileno de baixa densidade*. Dissertação de mestrado em Materiais. Universidade de Caxias do Sul.
- [12] Zweifel, H, Maier, R e Schiller, M. (2012). *Plastics Additives Handbook*, Hanser.
- [13] Labuschagné J., Molefe D., Focke W., Ofosu O. (2019). *Layered Double Hydroxide Derivatives as Flames Retardants for Flexible PVC*. Macromolecular Symposia, 384.

- [14] Weil E., Levchik S., Moy P. (2006). *Fire and Smoke Retardants in Vinyl Chloride Polymers- Commercial Usage and Current Developments*. Journal of Fire Science, 24, p. 211-235.
- [15] Mekonnen T., Mussone P., Khalil H., Bresseler D. (2013). *Progress in bio-based plastics and plasticizing modifications*. Journal of Materials Chemistry A,1, p. 13379-13398.
- [16] Marceneiro S., Alves R., Lobo I., entre outros. (2018). *Effects of Poly(vinyl chloride) Morphological Properties on the Rheology/Aging of Plastics and on the Thermal/Leaching Properties of Films Formulated Using Nonconventional Plasticizers*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 57, 1454-1467.
- [17] Silano V., Baviera J., Chesson A., entre outros (2019). *Update of the risk assessment of di-butylphthalate (DBP), butyl-benzyl-phthalate (BBP), bis(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP), di-isononylphthalate (DINP) and di-isodecylphthalate (DIDP) for use in food contact materials*. EFSA Journal, 17.
- [18] Sousa, S (2018). *Desenvolvimento de Revestimento Biodegradável para Estofos Contract*. Dissertação de mestrado em Engenharia Química. Instituto Politécnico do Porto.
- [19] (2011) *Phthalates and Their Alternatives: Health and Environmental Concerns*
- [20] Bettio, P. (2011). *Obtenção e caracterização de nanocompósitos de poli (clorato de vinila) - Plastisol com nanoargila*. Dissertação de mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos.
- [21] European Chemicals Agency. Disponível em: <https://echa.europa.eu/pt/substance-information/-/substanceinfo/100.004.229> (acedido a 06/07/2020).
- [22] Carr, L. (2007). *Desenvolvimento de embalagem biodegradável tipo espuma a partir de fécula de mandioca*. Dissertação de doutoramento em Engenharia Química. Universidade de São Paulo.
- [23] Mali, S. Grossmann, M. V. E. Yamashita, F. (2010). *Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização*. Semina: Ciências Agrárias, Londrina, 31, nº 1, p. 137-156.
- [24] Soykeabkaew N., Thanomsilp C., Suwantong O. (2015). *A review: Strach-based composite foams*. Composites: Part A, 78, p. 246-263
- [25] Bocqué, M., Voirin C., Lapinte V., Caillol S., Robin JJ. (2015). *Petro-Based and Bio-Based Plasticizers: Chemical Structures to Plasticizing Properties*. Polymer Chemistry
- [26] Vieira, M., Silva, M., Santos, L., Beppu, M. (2011). *Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review*. European Polymer Journal, 47, p. 254-263.

- [27] Hines C., Hopf N., Deddens J., entre outros. (2011). *Occupational exposure to diisononyl phthalate (DINP) in polyvinyl chloride processing operations*. Int Arch Occup Environ Health, 85, p. 317-325.
- [28] Tomar R., Budroe J., Cendak R. (2013). *Evidence on the carcinogenicity of diisononyl phthalate (DINP)*. Office of Environmental Health Hazard Assessment's
- [29] Kock H., Haller A., Weiß T., entre outros. (2011). *Phthalate exposure during cold plastisol application- a human biomonitoring study*. Toxicology Letters, 213, p. 100-106
- [30] Caetano P. (2011). *Estudos de plastificação do PVC com componentes de suberina*. Dissertação para obtenção do grau mestre em Química dos Recursos Renováveis e Bio-Refinarias. Universidade de Aveiro.
- [31] Jia P., Xia H., Tang K., Zhou Y. (2018). *Plasticizers Derived from Biomassa Resources: A Short Review*. Polymers, 10.
- [32] Lee S., Park M., Shin J., Kim Y. (2018). *Effect of the individual and combined use of cardanol-based plasticizer and epoxidized soybean oil on the properties of PVC*. Polymer Degradation and Stability 147, p. 1-11.
- [33] European Chemicals Agency. Disponível em: <https://www.echa.europa.eu/et/web/guest/registration-dossier/-/registered-dossier/16075/5/3/1> (acedido a: 23/06/2020)
- [34] Greco A., Ferrari F., Sole R., Maffezzoli A. (2018). *Use of Cardanol Derivate as Plasticizers for PVC*. Journal of Vinyl & Additive Technology, p.62-70
- [35] Greco A., Ferrari F., Sole R., Maffezzoli A. (2016). *Effect of the epoxidation yield of a cardanol derivative on the plasticization and durability of soft PVC*. Polymer Degradation and Stability, 134, p. 220-226.
- [36] Greco A., Brunetti D., Renna G., Mele G., Maffezzoli A. (2010). *Plasticizer for poly(vinyl chloride) from cardanol as a renewable resource material*. Polymer Degradation and Stability, 95, p.2169-2174.
- [37] Pyeon H., Park J., Suh D. (2017). *Non-phthalate plasticizer from camphor for flexible PVC with a wide range of available temperature*. Polymer Testing, 63, p. 375-381.
- [38] Shi G., Cooper D., Maric M. (2011). *Poly( $\epsilon$ -caprolatone)-based "green" plasticizers for poly(vinyl choride)*. Polymer Degradation and Stability
- [39] Souza D. (2016). *Desenvolvimento de blendas de poliestireno/ Poli( $\epsilon$ -caprolatona)*. Dissertação para a obtenção do Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Campina Grande.
- [40] Sanchez J., Tsuchii A., Tokiwa Y. (2000). *Degradation of polycaprolactone at 50°C by a thermotolerant Aspergillus sp.* Biotechnology Letters, 22, p. 849-853.

- [41] Xu Y., Xiong Y., Guo S. (2019). *Effect of liquid plasticizers on crystallization of PCL in soft PVC/PCL/plasticizer blends*. Journal of Applied Polymer Science, 137, p. 1-11
- [42] Aouachria K., Massardier V., Benaniba M., Bensemra N. (2019). *Evaluation of the Effects of Acetyl Tributyl Citrate as Bio-Based Plasticizer on the Physical, Thermal and Dynamical Mechanical Properties of Poly(vinyl chloride)/Polymethyl Methacrylate Blends*. Journal of Vinyl & Additive Technology, 25, p. 73-82.
- [43] Wright R., Bosch R., Gibson M, Oleza J., (2020). *Plasticizer Degradation by Marine Bacterial Isolates: A Proteogenomic and Metabolic Characterization*. Environmental Science & Technology, 54, p. 2244-2256.
- [44] Horrocks, A., Anand, S. (2018). *Handbook of Technical of Textiles and Technical Fibres*, The Textile Institute.
- [45] Gondim, R. (1989) *Relacionamento entre Microestrutura e Propriedades de Variedades de Fibras de Algodão Cultivadas no Brasil*, Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas
- [46] Mohanty, A.K., Misra M., Drzal L.T. *Natural Fibers, Biopolymers and Biocomposites*, Taylor Francis Group, 2005.
- [47] Melo, T. (2009). *Têxteis Orgânicos- Nova Moda*. Dissertação de mestrado em Engenharia Têxtil. Universidade do Minho.
- [48] "Aboutorganiccotton.org". Disponível em: <http://aboutorganiccotton.org/> (acedido a 24/03/2020)
- [49] Colombi, B. (2016). *Polimerização da Poliamida 6,6: Uma Breve Revisão*. Revista Eletrónica de Materiais e Processos. ISSN 1809-8797.
- [50] Sacchi, M. (2016). *Estudo comparativo das propriedades físicas, químicas e de degradação de um fio de poliamida 6.6 biodegradável e Convencional*. Dissertação de mestrado em Têxtil e Moda. Universidade de São Paulo.
- [51] Wierchx N., Tanja N. e outros (2018). *Plastic Biodgradation: Challenges and Opportunities*. Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology.
- [52] Shah A., Hasan F., Hameed A., Ahmed S. (2008). *Biological degradation of plastics: A comprehensive review*. Biotechnology Advances, 26, p. 246-265.
- [53] Brito, G., Agrawal P., Araújo E., Mélo T. (2011). *Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes*. Revista Eletrónica de Materiais e Processo, 6.2, p. 127- 139.
- [54] Ali M., Ahmed S., Robson G., entre outros (2012). *Isolation and molecular characterization of polyvinyl chloride (PVC) plastic degrading fungal isolates*. Journal of Basic Microbiology, 54, p. 18-27.

[55] Giacomucci L., Raddadi N., Soccio M., Lotti N., Fava F. (2019) *Polyvinyl chloride biodegradation by Pseudomonas citronellolies and Bacillus flexus*. New BIOTECHNOLOGY, 52, p. 35-41.

[56] Khatoon N., Jamal A., Ali M. (2019) *Lignin peroxidase isoenzyme: a novel approach to biodegrade the toxic synthetic polymer waste*. Environmental Technology, 40, p. 1366-1375.

[57] Vivi V., Franchetti S., Angelis D., (2019) *Biodegradation of PCl and PVC: Chaetomiun globosum (ATCC16021) activity*. Folia Microbiol, 64, p. 1-7.

[58] Giacomucci L., Raddadi N., Soccio M., Lotii N., Fava F. (2020) *Biodegradation of polyvinyl chloride plastic films by a enriched anaerobic marine consortia*. Marine Environmental Research, 158, p. 1-10.

[59] Kumari A., Chaudhary D., Jha B. (2019) *Destabilization of polyethylene and polyvinylchloride structure by marine bacterial strain*. Environmental Science and Pollution Research, 26, p. 1507-1516.



## Anexo A- Formulações semi-industriais

Neste anexo encontram-se as formulações na escala semi-industrial ou escala piloto dos produtos ensaiados. Na tabela A.1 encontra-se a composição do plastisol do produto Convencional.

*Tabela A.1- Composição do plastisol do produto Convencional.*

<b>Componentes</b>	<b>Top</b>	<b>Espuma</b>	<b>Adesiva</b>
PVC 1 (Kg)	0,642	0,758	1,393
PVC 2(Kg)	0,963	1,137	0,246
Plastificante Convencional (Kg)	1,074	0,948	0,902
Óleo de soja (Kg)	0,048	0	0
Estabilizante térmico (Kg)	0,032	0	0
Carga (Kg)	0,241	0,569	0
Kicker (Kg)	0	0,038	0,016
Agente retardante chama 1 (Kg)	0	0,189	0,164
Agente retardante de chama 2 (Kg)	0	0,284	0,246
Agente expansor Convencional (Kg)	0	0,076	0,033
<b>Total de pasta (Kg)</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>3</b>

Na tabela A.2 encontra-se a composição do plastisol do produto Alternativo.

*Tabela A.2-Composição do plastisol do produto Alternativo.*

<b>Componentes</b>	<b>Top</b>	<b>Espuma</b>	<b>Adesiva</b>
PVC 1 (Kg)	0,642	0,758	1,393
PVC 2(Kg)	0,963	1,137	0,246
Plastificante Alternativo (Kg)	1,074	0,948	0,902
Óleo de soja (Kg)	0,048	0	0
Estabilizante térmico (Kg)	0,032	0	0
Carga (Kg)	0,241	0,569	0
Agente retardante chama 1 (Kg)	0	0,189	0,164
Agente retardante de chama 2 (Kg)	0	0,284	0,246
Agente expansor Alternativo (Kg)	0	0,076	0,033
<b>Total de pasta (Kg)</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>3</b>

Por fim encontra-se a formulação do filme de PVC.

*Tabela A.3-Composição do filme de PVC.*

<b>Componentes</b>	<b>Quantidades (Kg)</b>
PVC1	0,235
PVC2	0,353
Plastificante Alternativo	0,394
Estabilizante	0,018
Total de filme	1

## Anexo B- Viscosidades das Pastas de PVC produzidas

Neste anexo encontram-se a viscosidades das pastas de PVC produzidas em função da velocidade da haste. Foi utilizado um viscosímetro de *Brookfield* Na tabela B.1 encontra-se o registo das viscosidades para as pastas de PVC do produto Convencional.

*Tabela B.1-Registo de viscosidade para as pastas de PVC do produto Convencional*

Pasta	Haste	Velocidade (rpm)	Viscosidade (cP)
<b>Top</b>	7	0,5	64000
		1	40000
		2,5	24000
		5	16000
		10	12000
		20	9000
		50	6640
		100	5400
<b>Espuma</b>	7	0,5	152000
		1	92000
		2,5	54400
		5	36800
		10	26400
		20	19000
		50	13400
		100	10600
<b>Adesiva</b>	7	0,5	432000
		1	252000
		2,5	117000
		5	76800
		10	52800
		20	37600
		50	24600
		100	18300

Na tabela B.2 encontra-se o registo das viscosidades para as pastas de PVC do produto Alternativo.

Tabela B.2- Registo de viscosidade para as pastas de PVC do produto Alternativo.

Pasta	Haste	Velocidade (rpm)	Viscosidade (cP)
<b>Top</b>	7	0,5	64000
		1	40000
		2,5	22400
		5	15200
		10	10800
		20	8400
		50	6880
		100	5800
		<b>Espuma</b>	7
1	96000		
2,5	51200		
5	34400		
10	23200		
20	16600		
50	11400		
100	9080		
<b>Adesiva</b>	7		
		1	288000
		2,5	107000
		5	68800
		10	45600
		20	36600
		50	25200
		100	19400

# Anexo C- Teste de biodegradabilidade da poliamida realizado pelo laboratório Eden Research Laboratory



Eden Research Laboratory

Update

2111 Menaul NE, Suite A  
Albuquerque, NM 87107  
T 505.508.3004  
M 505.550.0316  
thomas.poth@edenresearchlab.com

Date: October 19, 2015

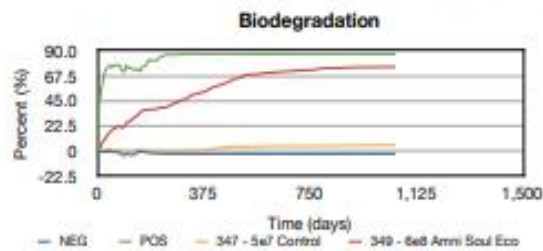
From: Thomas Poth

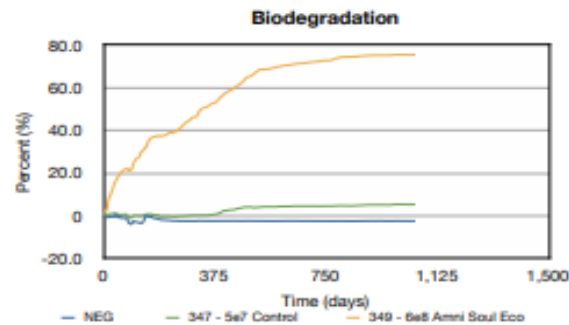
Number of pages including cover: 2

Regarding: Testing under ASTM D5511 of Rhodia PA6.6 ECO Samples (347,348)  
(1050 Days)

	Inculum	Negative	Positive	347 - 5e7 Control	349 - 6e8 Amni Soul Eco
Cumulative Gas Volume (mL)	3487.8	3015.2	11790.1	5397.0	24483.1
Percent CH <sub>4</sub> (%)	43.0	43.6	43.3	45.1	59.7
Volume CH <sub>4</sub> (mL)	1498.6	1313.9	5099.4	2432.4	14612.0
Mass CH <sub>4</sub> (g)	1.07	0.94	3.64	1.74	10.44
Percent CO <sub>2</sub> (%)	43.0	43.6	43.3	45.0	51.4
Volume CO <sub>2</sub> (mL)	1498.6	1313.9	5099.4	2427.0	12581.2
Mass CO <sub>2</sub> (g)	2.94	2.58	10.02	4.77	24.71
Sample Mass (g)	1,000	10	10	20.0	20
Theoretical Sample Mass (g)	0.0	8.6	4.4	17.1	17.1
Biodegraded Mass (g)	1.61	1.41	5.46	2.60	14.57
Percent Biodegraded (%)		-2.3	87.3	5.8	75.6
* Adjusted Percent Biodegraded (%)		-2.6	100.0	6.7	86.6

\* Outside of the ASTM D5511 method and on the assumption that the positive control (Cellulose) will fully biodegrade, all values have been proportionally adjusted.





**Explanatory notes on ASTM D5511 – Standard Method for Determining Anaerobic Biodegradation of Plastic Materials Under High Solids Anaerobic-Digestion Conditions**

**Short description of the test method:**

This test method is the most widely used for the assessment of anaerobic biodegradability of plastic materials. Basically, the method consists of a lab digester set-up. The sample is exposed to inoculum derived from anaerobic digesters, containing a high concentration of anaerobic methane-producing microorganisms. The volume of methane (CH<sub>4</sub>) and carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) produced by the biodegradation process are accurately measured, and comparing them with the theoretical volume, based on the carbon content of the material, the percentage of biodegradation over time can then be assessed. This method resembles some conditions in biologically active landfills.

Notes on the data presented in the report:

- Column Inoculum: The results of the inoculum without any sample. Inoculum is the substrate used for the test, containing anaerobic methane-producing microorganisms. This data is used as reference for the calculations.
- Column "Negative": The results for a sample of a non-biodegradable plastic – Polyethylene
- Column "Positive": The results for a sample of a biodegradable material – Analytical-Grade Cellulose
- Column "Control": The results for a sample of dyed fabric made with standard Polyamide 6.6 yarn
- Column "Amni Soul Eco": The results for a sample of dyed fabric made with Amni Soul Eco® yarn

**Interpretation of the results**

In the testing report hereby, done by an independent laboratory according to ASTM D-5511 method, a sample of Amni Soul Eco® shows nearly complete biodegradation in approximately 3 years, whereas standard polyamide used as control showed less than 7%. It should be noted that the time for biodegradation in ASTM D5511 tests can vary greatly from one test to another, due to the fact that it undergoes a biological process, which can be influenced by several factors. Therefore, the time span of approximately 3 years for nearly complete biodegradation shown in this report should not be interpreted as a precise time span, but rather as an order of magnitude of "a few years". Likewise, the standard polyamide sample showing less than 7% biodegradation in 3 years should be interpreted as indication that standard polyamide typically would take a time span of some decades to reach complete biodegradation. As a whole, the results demonstrate significantly enhanced biodegradability of Amni Soul Eco® when compared to standard polyamide.