



# Desenvolvimento de Couro Artificial Biodegradável

**ANDREA SOARES DAS NEVES**

outubro de 2021



## Desenvolvimento de Couro Artificial Biodegradável

ANDREA SOARES DAS NEVES

Setembro de 2021



# **Desenvolvimento de Couro Artificial Biodegradável**

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

## **Autor**

Andrea Soares das Neves

## **Orientadores**

Gisela Ferreira – Monteiro, Ribas – Revestimentos

Manuela Garrido – ISEP

Salomé Teixeira – ISEP

## **Instituto Superior de Engenharia do Porto**

Mestrado em Engenharia Química

setembro de 2021



## Agradecimentos

Durante estes seis meses de estágio curricular participaram, ativamente, algumas pessoas, que contribuíram de forma que este fosse concluído com sucesso. Graças ao seu contributo foi possível realizar esta etapa final do curso com um ótimo aproveitamento. Com isto, apresento os meus agradecimentos:

Em primeiro lugar, à Monteiro, Ribas – Revestimentos S.A. pela oportunidade de desenvolver a dissertação de mestrado em ambiente industrial. A todos os seus colaboradores, que de uma forma ou de outra, contribuíram para esta conquista, sendo incansáveis no apoio e prestáveis no esclarecimento de qualquer dúvida que tivesse ou ajuda que precisasse.

À Engenheira Gisela Ferreira pela orientação, pelas ideias e pelos conhecimentos partilhados.

Às minhas orientadoras no ISEP, a Engenheira Manuela Garrido e a Engenheira Salomé Teixeira, pelo tempo disponibilizado para clarificar alguns tópicos, pelas correções e ideias para a elaboração desta dissertação e, claramente, pela sua orientação, apoio e dedicação.

À Patrícia Caetano, em virtude de todo o conhecimento que me transmitiu, pelo seu apoio incansável no desenvolvimento deste projeto, desde o início até ao fim do mesmo, pelo esclarecimento de todas as minhas dúvidas e pela sua empatia desde o tempo das aulas de laboratório no ISEP.

À Catarina e ao Jorge, pelo apoio técnico e ensinamento, pelo esclarecimento de dúvidas, por me terem ajudado a integrar na empresa e pela sua simpatia.

Por último, e não menos importante, à minha mãe e ao meu namorado pela sua preocupação diária com o meu bem-estar na empresa, pela sua curiosidade sobre a mesma e pelo seu apoio incondicional, não só durante esta última etapa, mas durante estes cinco anos de estudo no ISEP.



## Resumo

Esta dissertação descreve as atividades desenvolvidas entre abril e setembro de 2021 na empresa Monteiro, Ribas – Revestimentos S.A., no âmbito da unidade curricular Dissertação/Estágio para a conclusão do Mestrado em Engenharia Química, ramo opcional de Energia e Biorrefinaria.

O Policloreto de Vinilo é um dos plásticos mais utilizados pelo Homem, justamente, devido à sua versatilidade, o que o torna aplicável em vários setores industriais. Um desses setores é a indústria dos revestimentos, onde é produzida uma enorme variedade de revestimentos vinílicos, em todo o tipo de cores e para diversas aplicações finais. Porém, a sua lenta degradação contribui para o aumento do impacto ambiental. Em consequência, tornou-se imprescindível o desenvolvimento de materiais poliméricos mais biodegradáveis e sustentáveis, procurando-se novas formulações com substituição de alguns componentes por alternativas mais *eco-friendly*.

Nesta perspetiva, a presente dissertação deu continuidade à investigação realizada em anos anteriores e teve como principal objetivo desenvolver um couro artificial mais biodegradável em que, pelo menos, 50% das matérias-primas sejam naturais.

Foram desenvolvidos, à escala piloto, sete produtos em PVC. O produto, cuja formulação não sofreu alterações, foi designado por Convencional e os restantes por Alternativos. Os novos produtos possuem uma formulação com substituição de alguns constituintes, relativamente, à formulação convencional. Como alterações, destaca-se a substituição do plastificante de ftalato de diisonilo pelo plastificante biológico (citrato de acetiltributilo) e por uma mistura deste último com óleo de soja epoxidado. A substituição da *masterbatch* de azodicarbonamida pela *masterbatch* de amido e água foi igualmente explorada. Por último, foi avaliada a substituição da carga convencional – carbonato de cálcio – por duas cargas alternativas, nomeadamente, um *filler* de base amido obtido de resíduos da indústria da castanha e a casca de arroz. Estes estudos foram realizados de forma univariante com a finalidade de entender a influência de cada um dos componentes alternativos que foram adicionados nas pastas de PVC.

Posteriormente, procedeu-se à caracterização físico-mecânica dos produtos com o objetivo de avaliar a sua *performance* e a percentagem de componentes naturais, comparativamente, ao produto desenvolvido no ano de 2018.

Por último, ainda foi estudada a eficiência do carbonato de cálcio e do *filler* de amido como agentes de nucleação na *masterbatch* de amido e água. Este estudo foi realizado com o objetivo de melhorar a expansão e uniformizar a estrutura celular da espuma de amido. Contudo, nas condições testadas, não se observou um aumento da espessura dos produtos à escala laboratorial.

Com base nas propriedades físico-mecânicas, na percentagem de constituintes naturais e no custo de fabrico, concluiu-se que o produto que possui mais vantagens, relativamente ao produto Bio 16.1, é o produto designado de alternativo 1.1.3. Este produto inclui na sua formulação, como alternativas mais sustentáveis, o plastificante citrato de acetiltributilo, uma *masterbatch* de amido, um *filler* de amido e um suporte 100% de algodão biológico. O mesmo incorpora 56% de constituintes naturais. Este produto, em relação ao produto desenvolvido em anos anteriores – com o plastificante de citrato acetiltributilo, uma *masterbatch* de amido e um suporte de 65% poliéster e 35% algodão – apresenta uma maior percentagem de matérias-primas naturais e resistência à adesão do revestimento.

Não foi possível avaliar a biodegradabilidade dos produtos desenvolvidos neste trabalho devido à pandemia da Covid-19. Contudo, com as substituições realizadas é expectável um aumento da biodegradabilidade, resultante da incorporação de um suporte de algodão biológico, de uma *masterbatch* de amido, de um plastificante de origem biológica e de uma carga natural.

**Palavras-chaves:** Biodegradável, Couro Artificial, Plastificantes, Masterbatch, Cargas.

## Abstract

This dissertation describes the activities developed between April and September of 2021 in the company Monteiro, Ribas – Revestimentos, S.A. as part of the subject Dissertation/Internship for conclusion of the Masters in Chemical Engineering, Energy and Biorefinery as optional area.

Polyvinyl Chloride is one of the plastics most used by man, precisely due to its versatility, which makes it applicable in several industrial sectors. One of these sectors is the coatings industry, where a huge variety of vinyl coatings are produced, in all types of colors and for various final applications. However, its slow degradation contributes to an increase in the environmental impact. As a result, the development of more biodegradable and sustainable polymeric materials became essential, seeking new formulations with the replacement of some components by more eco-friendly alternatives.

In this perspective, this dissertation continued the research carried out in previous years and its main objective was to develop a more biodegradable artificial leather in which at least 50% of the raw materials are natural.

Seven PVC products were developed on a pilot scale. The product, whose formulation did not change, was designated as Conventional and the others as Alternatives. The new products have a formulation with substitution of some constituents, compared to the conventional formulation. The main substitutions were the substitution of the diisonyl phthalate plasticizer by the biological plasticizer (acetyltributyl citrate) and by a mixture of the acetyltributyl citrate with epoxidized soybean oil. The substitution of the azodicarbonamide masterbatch by the starch and water masterbatch was also explored. Finally, the substitution of the conventional filler – calcium carbonate – by two alternative fillers, specifically, a starch-based filler obtained from residues of the nut industry and rice husk, was evaluated. These studies were carried out univariately in order to understand the influence of each of the alternative components that were added to the PVC plastisol.

Subsequently, the physical-mechanical characterization of the products was carried out in order to assess their performance and the percentage of natural components, compared to the product developed in 2018.

Finally, the efficiency of calcium carbonate and starch-based filler as nucleating agents, in the starch masterbatch, was also studied. This study was carried out with the objective of improving the expansion and uniforming the cellular structure of the starch foam. However, under the conditions tested, there was no increase in the thickness of the products elaborated on a laboratory scale.

Based on the physical-mechanical properties, the percentage of natural constituents and the manufacturing cost, it was concluded that the product with the most advantages, compared to the Bio 16.1 product, is the product designated as alternative 1.1.3. This product includes in its formulation, as more sustainable alternatives, the plasticizer acetyltributyl citrate, a starch masterbatch, a starch filler and a 100% organic cotton support. It incorporates 56% of natural constituents and has a manufacturing cost of 5,53 €/m. This product, compared to the product developed in previous years – with acetyltributyl citrate plasticizer, a starch masterbatch and a support of 65% polyester and 35% cotton – has a higher percentage of natural raw materials and resistance to coating adhesion.

It was not possible to estimate the biodegradability of the products developed in this work due to the Covid-19 pandemic. However, with the substitutions made is expected an increase in the biodegradability, resulting from the incorporation of a biological cotton support, a starch masterbatch, a plasticizer of biological origin and a natural filler.

**Keywords:** Biodegradable, Artificial Leather, Plasticizers, Masterbatch, Fillers.

# Índice

<b>1. Introdução</b> .....	1
1.1. Enquadramento .....	1
1.2. Tema e objetivos do Estágio .....	2
1.3. Apresentação do Grupo Monteiro, Ribas - Indústrias S.A. ....	3
1.4. Organização da Dissertação .....	5
<b>2. Estado da Arte</b> .....	7
2.1. O Couro .....	7
2.2. O Couro Artificial .....	9
2.3. Sobre o Policloreto de Vinilo.....	10
2.4. Pastas de PVC .....	12
2.4.1 Plastificantes .....	17
2.4.2 Estabilizantes Térmicos.....	21
2.4.3 Cargas .....	23
2.4.4 Retardantes de Chamas.....	25
2.4.5 Pigmentos .....	27
2.4.6 Agentes de Expansão.....	28
2.4.7 Agentes de Nucleação .....	33
2.5. Processamento dos couros artificiais de PVC.....	34
2.5.1 Preparação das pastas de PVC .....	35
2.5.2 Recobrimento .....	37
2.5.3 Acabamento .....	39
2.6. Constituintes substituídos na Formulação Original .....	42
2.6.1 Substituição do Plastificante.....	43
2.6.2 Substituição do Agente Expansor .....	49
2.6.3 Substituição da Carga .....	54
<b>3. Metodologia Experimental</b> .....	57

3.1	Ensaio à Escala Laboratorial .....	58
3.2	Ensaio à Escala Piloto .....	61
3.3	Caracterização físico-mecânica.....	63
3.3.1	Viscosidade de <i>Brookfield</i> .....	63
3.3.2	Peso por unidade de superfície e Espessura .....	64
3.3.3	Resistência à Tração e Alongamento à Rotura .....	65
3.3.4	Resistência ao Rasgamento.....	66
3.3.5	Resistência à Adesão do Revestimento .....	67
3.3.6	Resistência à Flexão (23 °C).....	68
3.3.7	Resistência à Abrasão.....	70
3.3.8	Solidez da cor à Luz .....	71
3.3.9	Solidez da cor à Fricção.....	73
3.3.10	Combustibilidade Horizontal.....	75
3.3.11	Microscopia Ótica Invertida .....	76
<b>4.</b>	<b>Resultados e Discussão .....</b>	<b>79</b>
4.1	Formulações dos Novos Produtos .....	79
4.2	Estudo dos Agentes de Nucleação .....	82
4.3	Caracterização dos Produtos Finais.....	82
4.4	Análise por Microscopia Ótica Invertida.....	90
4.5	Avaliação Económica.....	92
<b>5.</b>	<b>Conclusões e Sugestões para Trabalho Futuro .....</b>	<b>93</b>
	<b>Bibliografia .....</b>	<b>97</b>
	<b>Anexo A – Formulações semi-industriais .....</b>	<b>105</b>
	<b>Anexo B – Viscosidades das pastas de PVC produzidas .....</b>	<b>111</b>
	<b>Anexo C – Cálculo da percentagem de constituintes naturais do produto 1.1.3 .....</b>	<b>119</b>
	<b>Anexo D – Resultados da caracterização físico-mecânica .....</b>	<b>123</b>
	<b>Anexo E – Resultados individuais obtidos para os ensaios de resistência física .....</b>	<b>127</b>





## Índice de Figuras

<b>Figura 2.1</b> - Indústrias utilizadoras de couro na UE. Adaptado de [10].	8
<b>Figura 2.2</b> - Estrutura química do PVC [15].	10
<b>Figura 2.3</b> - Estrutura das partículas primárias de PVC [17].	13
<b>Figura 2.4</b> - Ilustração da teoria da lubrificação (à esquerda) e da teoria do gel (à direita). Adaptado de [24].	18
<b>Figura 2.5</b> - Estrutura química dos ftalatos [17].	19
<b>Figura 2.6</b> - Estrutura química do DINP [15].	20
<b>Figura 2.7</b> - Degradação térmica do PVC [32].	22
<b>Figura 2.8</b> - Índices de oxigénio em formulações de PVC flexível com diferentes retardantes de chamas [17].	27
<b>Figura 2.9</b> - Representação da estrutura de uma espuma de célula aberta (à esquerda), e de uma espuma de célula fechada (à direita) [41].	30
<b>Figura 2.10</b> - Estrutura química da azodicarbonamida [17].	31
<b>Figura 2.11</b> - a) Reações de decomposição da azodicarbonamida; b) Subprodutos ou resíduos sólidos de reações secundárias da azodicarbonamida [40].	32
<b>Figura 2.12</b> - Etapas do processamento de um couro artificial de PVC [3].	35
<b>Figura 2.13</b> - Representação esquemática de um misturador de alta velocidade [17].	36
<b>Figura 2.14</b> - Representação esquemática de um moinho de 3 rolos [17].	36
<b>Figura 2.15</b> - Evolução da pasta de PVC durante o seu processamento [17].	37
<b>Figura 2.16</b> - Representação esquemática de uma máquina de recobrimento com três estufas [17].	38
<b>Figura 2.17</b> - Processo de estampagem/lacagem por rotogravura da Monteiro, Ribas - Revestimentos [3].	39
<b>Figura 2.18</b> - Cilindro de gravar da MRR [3].	41
<b>Figura 2.19</b> - Exemplos de couros artificiais com diferentes gravados aplicados na MRR [49].	42
<b>Figura 2.20</b> - Estrutura química do ATBC [56].	44
<b>Figura 2.21</b> - Estrutura química do óleo de soja epoxidado [57].	46
<b>Figura 2.22</b> - Valores médios de resistência à tração (lado esquerdo) e alongamento à rotura (lado direito) para as diferentes formulações. Adaptado de [59].	47
<b>Figura 2.23</b> - Estrutura química da amilose [61].	50
<b>Figura 2.24</b> - Estrutura química da amilopectina [61].	51

<b>Figura 3.1</b> - Substituições realizadas na formulação convencional das pastas de PVC.....	58
<b>Figura 3.2</b> - Equipamento W. Mathis A.G. utilizado para recobrimento das pastas a nível laboratorial. ....	60
<b>Figura 3.3</b> - Viscosímetro de Brookfield utilizado para medir as viscosidades das pastas. ....	64
<b>Figura 3.4</b> - Medidor de espessura utilizado para determinar a espessura dos produtos [5]. ..	65
<b>Figura 3.5</b> - Ensaio de resistência à tração com o Dinamómetro Shimadzu EZ-LX. ....	66
<b>Figura 3.6</b> - Ensaio de resistência à tração com o Dinamómetro Shimadzu EZ-LX. ....	67
<b>Figura 3.7</b> - Ensaio de resistência à adesão do revestimento com o Dinamómetro Shimadzu EZ-LX.....	68
<b>Figura 3.8</b> - Exemplo esquemático do modo de colocação das amostras no flexómetro (lado esquerdo) [72] e representação de uma amostra de um couro artificial de PVC no suporte de amostras do flexómetro (lado direito). ....	69
<b>Figura 3.9</b> - Amostras de couro artificial de PVC posicionadas no suporte de amostras do flexómetro Bally G140. ....	70
<b>Figura 3.10</b> - Representação esquemática de uma figura de Lissajous [73].....	70
<b>Figura 3.11</b> – Abrasímetro Martindale usado para a realização do ensaio de resistência à abrasão. ....	71
<b>Figura 3.12</b> - Amostras no porta-amostras antes de serem colocadas na câmara de luz (lado esquerdo) e amostras após ensaio de solidez da cor à luz (lado direito). ....	72
<b>Figura 3.13</b> - Escala dos azuis [5]. ....	72
<b>Figura 3.14</b> - Aparelho utilizado para a realização do ensaio de solidez da cor à fricção.....	74
<b>Figura 3.15</b> – Escala dos cinzentos para a alteração de cor [5]. ....	74
<b>Figura 3.16</b> - Provetes no sentido da teia (T) e no sentido da trama (TR) (lado esquerdo) e amostras após ensaio de combustibilidade horizontal (lado direito).....	76
<b>Figura 3.17</b> - Microscópio ótico invertido utilizado.....	77
<b>Figura 4.1</b> - Representação esquemática das formulações estudadas para o desenvolvimento dos novos produtos.....	79
<b>Figura 4.2</b> – Fotografia dos três protótipos em estudo; (a) Produto convencional; (b) Produto alternativo 1.1.2 (casca de arroz); (c) Produto alternativo 1.1.3 (filler de amido).....	90
<b>Figura 4.3</b> - Imagens obtidas por microscopia dos três protótipos em estudo; (a) Produto convencional; (b) Produto alternativo 1.1.2 (casca de arroz); (c) Produto alternativo 1.1.3 (filler de amido). ....	91

## Índice de Tabelas

<b>Tabela 2.1</b> – Principais aditivos adicionados nas pastas de PVC e respetivas funções [17, 21]. .....	16
<b>Tabela 2.2</b> - Constituintes de uma pasta de PVC convencional para a produção de couro artificial.....	42
<b>Tabela 2.3</b> – Constituição das formulações estudadas (phr) [59].....	47
<b>Tabela 2.4</b> - Propriedades mecânicas de filmes de PVC que contêm os plastificantes DOP e ESBO. Adaptado de [26]. ....	48
<b>Tabela 2.5</b> - Composição de diferentes amidos e o diâmetro do seu grânulo. Adaptado de [61]. .....	51
<b>Tabela 4.1</b> - Alterações realizadas em cada uma das formulações estudadas.....	80
<b>Tabela 4.2</b> - Valores médios obtidos para o peso e espessura. ....	84
<b>Tabela 4.3</b> - Valores médios obtidos para a resistência à tração e alongamento na rotura.....	85
<b>Tabela 4.4</b> - Valores médios obtidos para a resistência ao rasgamento e resistência à adesão.	86
<b>Tabela 4.5</b> - Resultados da resistência à flexão, combustibilidade horizontal e resistência à abrasão. ....	87
<b>Tabela 4.6</b> - Resultados dos ensaios de solidez da cor à luz e solidez da cor à fricção.....	88
<b>Tabela A.1</b> - Composição das camadas de plastisol preparadas no produto Convencional e respetiva quantidade em quilogramas (kg).....	105
<b>Tabela A.2</b> - Composição das camadas de plastisol preparadas no produto Alternativo 1 e respetiva quantidade em quilogramas (kg). ....	106
<b>Tabela A.3</b> - Composição das camadas de plastisol preparadas no produto Alternativo 1.1 e respetiva quantidade em quilogramas (kg). ....	106
<b>Tabela A.4</b> - Composição das camadas de plastisol preparadas no produto Alternativo 1.1.1 e respetiva quantidade em quilogramas (kg). ....	107
<b>Tabela A.5</b> - Composição das camadas de plastisol preparadas no produto Alternativo 1.1.2 e respetiva quantidade em quilogramas (kg). ....	108
<b>Tabela A.6</b> - Composição das camadas de plastisol preparadas no produto Alternativo 1.1.2 e respetiva quantidade em quilogramas (kg). ....	108
<b>Tabela A.7</b> - Composição das camadas de plastisol preparadas no produto Alternativo 2 e respetiva quantidade em quilogramas (kg). ....	109
<b>Tabela A.8</b> - Composição das camadas de plastisol preparadas no produto Alternativo 2.1 e respetiva quantidade em quilogramas (kg). ....	110

<b>Tabela B.1</b> - Registo da viscosidade (cps) em função da taxa de cisalhamento (rpm) para as pastas de PVC do produto Convencional. ....	111
<b>Tabela B.2</b> - Registo da viscosidade (cps) em função da taxa de cisalhamento (rpm) para as pastas de PVC do produto Alternativo 1. ....	112
<b>Tabela B.3</b> - Registo da viscosidade (cps) em função da taxa de cisalhamento (rpm) para as pastas de PVC do produto Alternativo 1.1. ....	113
<b>Tabela B.4</b> - Registo da viscosidade (cps) em função da taxa de cisalhamento (rpm) para as pastas de PVC dos produto Alternativos 1.1.1 e 1.1.2. ....	114
<b>Tabela B.5</b> - Registo da viscosidade (cps) em função da taxa de cisalhamento (rpm) para as pastas de PVC do produto Alternativo 1.1.3.....	115
<b>Tabela B.6</b> - Registo da viscosidade (cps) em função da taxa de cisalhamento (rpm) para as pastas de PVC do produto Alternativo 2. ....	116
<b>Tabela B.7</b> - Registo da viscosidade (cps) em função da taxa de cisalhamento (rpm) para as pastas de PVC do produto Alternativo 2.1. ....	117
<b>Tabela C.1</b> - Quantidade usada (kg) e percentagem mássica (%) de plastificante ATBC, amido e <i>filler</i> de amido nas três camadas.....	120
<b>Tabela C.2</b> - Percentagem de componentes naturais presentes em cada uma das pastas, composição do artigo (%) e percentagem de componentes naturais em cada camada. ....	121
<b>Tabela D.1</b> - Resultados da caracterização físico-mecânica dos produtos desenvolvidos à escala piloto e do produto Bio 16.1.....	124
<b>Tabela E.1</b> - Valores individuais obtidos para os ensaios de resistência física do produto Convencional.....	127
<b>Tabela E.2</b> - Valores individuais obtidos para os ensaios de resistência física do produto Alternativo 1. ....	128
<b>Tabela E.3</b> - Valores individuais obtidos para os ensaios de resistência física do produto Alternativo 1.1.....	129
<b>Tabela E.4</b> - Valores individuais obtidos para os ensaios de resistência física do produto Alternativo 1.1.1.....	130
<b>Tabela E.5</b> - Valores individuais obtidos para os ensaios de resistência física do produto Alternativo 1.1.2.....	131
<b>Tabela E.6</b> - Valores individuais obtidos para os ensaios de resistência física do produto Alternativo 1.1.3.....	132
<b>Tabela E.7</b> - Valores individuais obtidos para os ensaios de resistência física do produto Alternativo 2. ....	133

**Tabela E.8** - Valores individuais obtidos para os ensaios de resistência física do produto  
Alternativo 2.1.....134



## Lista de Símbolos, Siglas e Acrónimos

<b>Sigla</b>	<b>Descrição</b>
cps	<i>Centipoises</i>
<i>phr</i>	<i>Parts per hundred resin</i>
ADCA	Azodicarbonamida
ATBC	Citrato de Acetiltributilo
ATO	Trióxido de Antimónio
BZ	Borato de Zinco
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
DEHP	Ftalato de Di(2-etilhexil)
DIDP	Ftalato de Diisodecilo
DINP	Ftalato de Diisononilo
DOA	Dioctilo Adipato
DOP	Ftalato de Dioctilo
ECA	Acetato de Cardanol Epoxidado
ECHA	Agência Europeia dos Produtos Químicos
ESBO	Óleo de Soja Epoxidado
MRR	Monteiro, Ribas – Revestimentos S.A.
OOV	Óleo de Origem Vegetal
PVC	Policloreto de Vinilo
PU	Poliuretano
SVHC	Substância de Elevada Preocupação
Tg	Temperatura de Transição Vítrea
UE	União Europeia
UV	Ultravioleta
WPC	<i>Wood Plastic Composites</i>



# 1. Introdução

## 1.1. Enquadramento

No dia a dia fala-se sobre plástico como se fosse um único material, o que não é o caso. Da mesma forma que sabemos que existem diversos tipos de metais com diferentes propriedades, o mesmo se verifica com os plásticos. Os plásticos também são uma extensa família de diferentes materiais, em que cada um deles é projetado com características únicas e específicas, de modo a torná-lo útil para a aplicação para a qual foi intencionalmente desenvolvido [1].

A família dos plásticos é um grupo de materiais muito presente no quotidiano por causa da sua versatilidade e facilidade de processamento. Estes podem ser produzidos a partir de fontes distintas, isto é, as suas matérias-primas podem ter origem, por exemplo, fóssil (petróleo bruto, gás), renovável (cana-de-açúcar, amido, óleos vegetais) ou mineral (sal) [1].

Os plásticos são empregues nas mais diversas formas. Contudo, um dos maiores problemas que surge da sua utilização é o seu tratamento no fim de vida. A maioria do plástico acaba em aterros ou é lançado, diretamente, para o meio ambiente; apenas uma pequena parte é reciclada. Por esse mesmo motivo, é crucial encontrar 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 degradados por microrganismos, tais como bactérias e fungos. Para que ocorra a biodegradação são necessárias condições favoráveis a cada microrganismo, em termos de temperatura, humidade, pH e disponibilidade de oxigénio, sendo esta última descartada quando se trata de microrganismos anaeróbios [1].

Atualmente, a sustentabilidade e o impacto ambiental dos materiais sintéticos de natureza polimérica desencadeiam um crescente interesse, bem como uma preocupação inerente à sua degradação. Em consequência, as indústrias transformadoras do setor e a União Europeia (UE) procuram desenvolver soluções, que diminuam o impacto ambiental inerente à falta de tratamento dos plásticos [2].

Em dezembro de 2015, a Comissão Europeia adotou um plano de ação da UE para a economia circular. Este plano identificou os plásticos como uma grande prioridade e comprometeu-se a «preparar uma estratégia que aborde os desafios colocados pelos plásticos ao longo da cadeia de valor e que tenha em conta todo o seu ciclo de vida». Esta estratégia europeia estabelece as bases para uma nova economia do plástico, em que a conceção e produção de plásticos e de produtos de plástico respeitem as necessidades de reutilização e reciclagem e que desenvolva e promova materiais mais sustentáveis. Desta forma, aumentar-se-á o valor acrescentado e a prosperidade na Europa, estimulando a inovação e reduzir-se-á a poluição pelo plástico e o impacto negativo dessa poluição na vida quotidiana e no ambiente [2].

O conceito de sustentabilidade e conceção ecológica ou *ecodesign* assenta, acima de tudo, em desenvolver produtos recicláveis, assim como a redução/substituição de recursos fósseis (não renováveis) por recursos renováveis. Por estas razões, de forma a minimizar o impacto que os materiais poliméricos têm durante o seu ciclo de vida tem-se vindo, cada vez mais, a apostar na integração de compostos biodegradáveis nas suas formulações.

É sobre este tema que se fundamenta esta dissertação. Pretende-se aumentar o número de componentes que possam conferir ao couro um maior carácter biodegradável, tornando viável a redução do impacto ambiental, que é provocado pela degradação do mesmo, mas sem comprometer as suas características e típicas funcionalidades.

## 1.2. Tema e objetivos do Estágio

O trabalho a que o presente relatório se refere foi realizado no âmbito da unidade curricular Dissertação / Estágio do segundo ano de Mestrado em Engenharia Química do Instituto Superior de Engenharia do Porto. Este trabalho foi desenvolvido entre abril e setembro de 2021 no Departamento de I & D da empresa Monteiro, Ribas – Revestimentos S.A. (MRR), que se dedica ao fabrico de couros artificiais em poliuretano (PU) e policloreto de vinilo (PVC) para a indústria do calçado, marroquinaria e estofos.

Este estudo deu continuação à investigação realizada por Sofia Sousa na sua dissertação “*Desenvolvimento de Revestimento Biodegradável para Estofos Contract*”, concluída em 2018 [3]. Nesse estudo, a autora obteve um produto final, em que se substituiu o plastificante tradicional – ftalato de diisononilo (DINP) – por um plastificante de carácter mais biológico,

nomeadamente, o citrato de acetiltributílo (ATBC) e o agente expensor tradicional – *masterbatch* de azodicarbonamida – por uma *masterbatch* de amido e água na proporção 70:55:25, em peso, de amido/plastificante biológico/água. O artigo possui um suporte têxtil de algodão biológico.

A presente dissertação tem como objetivo continuar o desenvolvimento de um couro artificial em PVC com o maior número possível de substituições das matérias-primas tradicionais, de modo a alcançar um couro artificial mais biodegradável, cuja percentagem de constituintes naturais seja superior a 50%. Para além disso, pretende-se verificar se houve uma melhoria da *performance* dos produtos desenvolvidos neste estudo, relativamente, ao artigo desenvolvido em 2018, em termos de características físico-mecânicas e de percentagem de componentes naturais.

Pretende-se, assim, aumentar o número de componentes naturais, que possam conferir ao couro um maior carácter biodegradável, tornando viável a redução do impacto ambiental que é provocado pela degradação do mesmo, mas sem comprometer as suas características físicas e típicas funcionalidades.

Para além dos estudos que dizem respeito à substituição do plastificante e do agente expensor, efetuados em 2018, pretende-se fazer, também, o estudo da substituição da carga convencional – carbonato de cálcio – por duas cargas alternativas, especificamente, um *filler* de base amido, proveniente de resíduos da indústria da castanha, e casca de arroz. Outro objetivo é avaliar a eficiência do carbonato de cálcio e do *filler* de base amido como agentes de nucleação na *masterbatch* de amido e água, de modo a promover a uniformização da estrutura celular da espuma de amido e o aumento da espessura com a incorporação de um agente de nucleação no produto.

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

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

O trabalho foi desenvolvido em ambiente industrial na MRR, que é uma das unidades do grupo empresarial Monteiro, Ribas – Indústrias S.A. O grupo localiza-se na Circunvalação nº 9020, 4250-140, Porto.

O grupo Monteiro, Ribas é uma empresa familiar, sediada no Porto, detida maioritariamente por descendentes dos sócios fundadores e que emprega cerca de 500 pessoas. A origem da empresa remonta a 1937, tendo sido fundada por Manuel Alves Monteiro e António Bessa Ribas [4].

A sua atividade inicial foi a dos curtumes, tendo a partir da década de 60 diversificado atividades, iniciando novas áreas de negócio. Nos dias que correm opera em setores variados da indústria – embalagens, couro artificial, borracha e energia – competindo no mercado global e servindo clientes de distintas áreas, tais como alimentar, calçado, marroquinaria, estofos, automóvel, ferroviária, eletrodomésticos e construção civil [4].

Atualmente, para além da unidade de Cogeração de energia (Monteiro Ribas Produção e Distribuição de Energia, Lda), o grupo empresarial conta com 4 unidades independentes com modelos de gestão distintos e adaptados ao respetivo mercado. No ano de 2018, a empresa mudou a sua imagem, alterando o logótipo e cada unidade distinta passou a ter uma marca associada. Assim sendo, as marcas que compõem a Monteiro, Ribas são [5]:

- **Monteiro Footwear:** parte da Monteiro, Ribas – Indústrias, é a unidade responsável pela produção de borracha para aplicação em calçado;
- **Monteiro Elastomers:** tal como a produção de borracha, é parte da Monteiro, Ribas – Indústrias e é responsável pela produção de componentes técnicos de borracha para a indústria automóvel.
- **Monteiro Packaging:** designada por Monteiro, Ribas – Embalagens Flexíveis, é responsável pela produção de embalagens flexíveis, principalmente, para a indústria alimentar.
- **Monteiro Fabrics:** responsável pela produção de couros artificiais, socialmente, designada por Monteiro, Ribas – Revestimentos.

Tal como já foi referido, a unidade industrial onde o presente trabalho foi desenvolvido, Monteiro Fabrics, dedica-se à produção de couros sintéticos em PVC e PU, sendo especialista na sua área.

A MRR foi criada em 1967 e emprega, atualmente, cerca de 72 trabalhadores. Esta unidade produz couro artificial com uma variada gama de produtos para as indústrias de estofos, calçado, marroquinaria e setor automóvel. A sua produção destina-se em cerca de 90% ao mercado de exportação, sobretudo, para países da União Europeia [4].

## 1.4. Organização da Dissertação

Esta dissertação está dividida em 5 capítulos.

No capítulo 1, Introdução, insere-se um breve enquadramento desta dissertação, em que se aborda a importância do desenvolvimento de artigos mais biodegradáveis com a finalidade de reduzir o impacto ambiental promovido pela degradação dos mesmos. A temática, os objetivos do trabalho, bem como, uma apresentação da empresa onde decorreu este projeto encontram-se, igualmente, neste capítulo.

No capítulo 2, Estado da Arte, são introduzidos e explicados os conceitos teóricos base necessários para a compreensão deste trabalho, tais como, a produção industrial de couro artificial, os componentes convencionais da sua formulação, bem como os constituintes alternativos que vão ser alvo de estudo.

No capítulo 3, Metodologia Experimental, é feita uma descrição dos métodos de ensaio utilizados para a caracterização físico-mecânica dos produtos finais em estudo.

No capítulo 4, Resultados e Discussão, são apresentados e analisados os resultados obtidos.

No último capítulo, Conclusões e Sugestões para Trabalho Futuro, estão resumidas as principais conclusões retiradas desta dissertação, com base nos resultados obtidos e explicados no capítulo anterior. Além disso, ainda estão expostas algumas sugestões para futuros trabalhos.



## 2. Estado da Arte

### 2.1. O Couro

A produção de peles e couros é uma das atividades mais antigas da espécie humana. O Homem pré-histórico já praticava esta atividade para obter estes produtos para se agasalhar, sendo esta a origem da sua utilização.

A pele natural, também conhecida como couro, resulta de um processo de conversão de peles instáveis de animais (bovinos, ovinos, caprinos e suínos). Este processo de conversão é denominado por curtume. O principal constituinte da pele natural é o colagénio – que é uma proteína fibrosa – que previne a quebra de ligações entre as fibras da pele [6].

As peles de bovino são as mais trabalhadas na indústria de curtumes e as mais importantes como matéria-prima das indústrias de calçado e marroquinaria [7].

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 e é um material com estabilidade dimensional<sup>1</sup>. Este material resiste ao ataque de microrganismos, é de fácil limpeza, é um produto natural respirável e é resistente ao crescimento de ácaros. Estas duas últimas qualidades tornam o couro num artigo adequado para pessoas que sofrem de asma e/ou alergias [8]. Para além disso, possui a capacidade de manter o seu aspeto ao longo do tempo, devido à sua boa resistência à abrasão, o que permite a pele resistir ao desgaste provocado pelo uso.

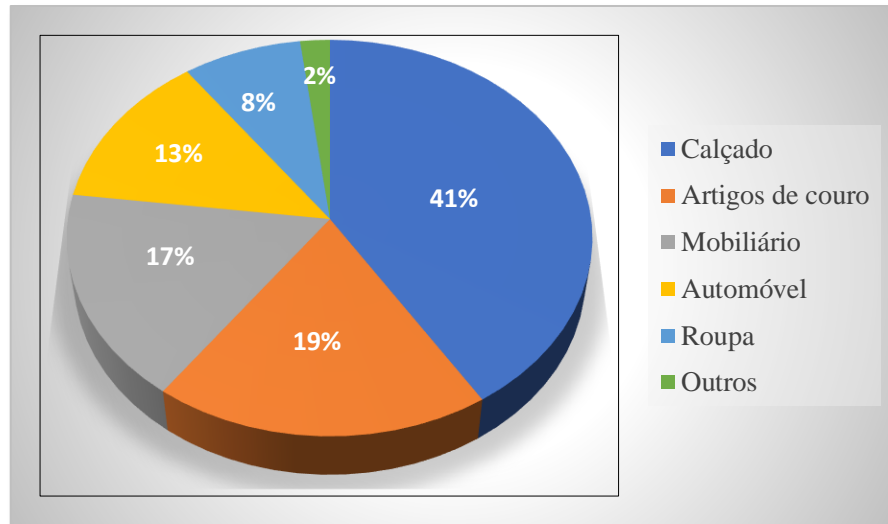
A Europa possui um papel determinante no que toca ao comércio internacional de couro. Com cerca de 25% da produção mundial de couro e um dos maiores e mais dinâmicos mercados consumidores de artigos de couro, a Europa destaca-se como sendo a principal força nos círculos de negócios internacionais, em relação a este material [9].

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), que correspondem a 19% da utilização. A indústria do mobiliário utiliza 17% do couro produzido, enquanto a indústria automóvel utiliza 13%. Por fim, 8% do couro

---

<sup>1</sup> A estabilidade dimensional é a capacidade de um material manter as suas propriedades originais sob diversas alterações térmicas, nomeadamente, imersão em água fria, calor, etc.

produzido destina-se ao fabrico de roupa [10]. Esta análise pode ser constatada através da **Figura 2.1**.



*Figura 2.1 - Indústrias utilizadoras de couro na UE. Adaptado de [10].*

Atualmente, o acesso às matérias-primas europeias tornou-se mais complicado, já que a produção de carne bovina e a taxa de abate decresceram nos últimos anos. Aliás, vários países não pertencentes à UE mantêm proibições e restrições à exportação de couros e peles brutas [10].

Tal como qualquer material, o couro e o seu processamento também apresentam algumas desvantagens, como [11]:

- Alto custo (comparativamente ao couro artificial);
- Necessidade de manutenção (necessária hidratação líquida com vaselina);
- Produção ser insuficiente, relativamente, à procura (devido ao decréscimo da taxa de abate de animais);
- Não ser *animal friendly*;
- O cheiro a couro natural não agradar a alguns consumidores.

As limitações ao acesso de matéria-prima e os inconvenientes acima mencionados, a respeito do couro natural, impulsionaram o desenvolvimento de um substituto – couro artificial. Esta opção apresenta características e aparência semelhantes à pele natural.

## 2.2. O Couro Artificial

O couro artificial é um material têxtil revestido com uma ou mais camadas poliméricas e possui diversas vantagens, comparativamente, ao couro natural. Em termos de aparência e durabilidade, aproxima-se bastante ao couro natural, mas a um custo mais baixo e com uma menor exigência, em termos de mão-de-obra. Além disso, as organizações dos direitos dos animais têm condenado as indústrias de peles, devido ao abate e abuso de animais. Por isso mesmo, a combinação de considerações práticas e éticas incentivou a criação de um couro artificial [12].

É importante salientar que para que um couro sintético possa ser utilizado, o mesmo necessita de corresponder a alguns requisitos, tais como [13]:

- Boa estabilidade dimensional;
- Possuir porosidade adequada;
- Boa durabilidade;
- Boas propriedades mecânicas, tal como uma boa resistência à rotura;
- Elasticidade;
- Capacidade de absorver vapor de água;
- Possuir uma textura e aparência semelhante à do couro;
- Apresentar propriedades uniformes em todas as direções.

A produção de couro artificial baseia-se na aplicação de camadas de poliuretano, policloreto de vinilo, ou uma mistura das duas sobre um suporte têxtil. Estes dois polímeros apresentam uma boa solução para esta aplicação devido ao seu baixo custo, aparência e durabilidade semelhantes à do couro natural.

Ainda sobre este assunto é importante mencionar que os dois polímeros possuem algumas diferenças, em termos de propriedades mecânicas, o que é bastante decisivo na sua escolha, dependendo da aplicação em que cada um vai ser empregue.

O couro de PU tem, de um modo geral, menos camadas que o couro de PVC, o que lhe confere mais flexibilidade. Uma maior flexibilidade, geralmente, implica que o material possua um maior alongamento à rotura, menor resistência mecânica e menor resistência à tração. O PU é mais suscetível à absorção de manchas e outras substâncias, devido à alta porosidade da sua

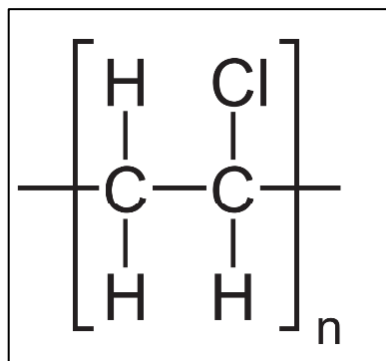
superfície. Por este motivo, os artigos de base PU são, especialmente, usados em calçado e marroquinaria e garantem as especificações técnicas exigidas para o meio.

Devido ao maior número de camadas o couro de PVC tem, logicamente, menor flexibilidade, ou seja, é mais rígido que o couro de PU. Para além desta característica, este couro tem, à partida, um menor alongamento à rotura, maior resistência mecânica, maior resistência à tração, maior resistência ao desgaste e às alterações provocadas pelas condições climáticas. Em termos de longevidade, o couro de PVC possui um maior tempo de vida útil, devido ao facto de possuir mais camadas poliméricas, tal como já foi referido. Ao contrário do couro de PU, este é caracterizado por ter uma superfície com porosidade reduzida, o que limita a passagem de ar através do mesmo e reduz, significativamente, a suscetibilidade à absorção de manchas e/ou partículas indesejadas [13].

Os artigos de base PVC são, sobretudo, destinados a estofos e componentes de automóveis, como estofos, tabliers, bagageiras, etc. Este é um setor que se distingue pela elevada exigência técnica e pelo cumprimento de normas internacionais de resistência ao desgaste e ao fogo.

### 2.3. Sobre o Policloreto de Vinilo

O policloreto de vinilo (PVC) é um termoplástico, que é obtido a partir da polimerização do cloreto de vinilo. Este é considerado um homopolímero, já que é formado por uma cadeia de monómeros da mesma natureza, o cloreto de vinilo [14]. Na **Figura 2.2** é possível constatar a estrutura química do PVC.



*Figura 2.2 - Estrutura química do PVC [15].*

O PVC apresenta, como unidade repetitiva, o cloreto de vinilo, sendo “n” o grau de polimerização da molécula ou o número de vezes que a unidade repetitiva se repete na molécula [15].

Este plástico é composto por 57% de cloro e 43% de carbono (derivado, predominantemente, de petróleo ou etileno). A produção de PVC implica menos recursos não-renováveis – petróleo ou gás natural – do que outros plásticos e, portanto, pode ser considerado um plástico que economiza recursos. Em contraste, a produção de plásticos, particularmente, polietileno, polipropileno, politereftalato de etileno e poliestireno, é totalmente dependente de petróleo ou gás [16].

Aproximadamente 80% do PVC consumido no mundo é produzido por meio da polimerização em suspensão do monómero cloreto de vinilo; cerca de 10 a 15% pelos processos de polimerização em emulsão e micro suspensão. Por outro lado, a polimerização em massa e a polimerização em solução são outras técnicas também aplicadas na obtenção do PVC, mas possuem pouca representatividade no consumo total dessa resina [17].

Seguidamente, vai-se dar ênfase à polimerização em emulsão, já que é o PVC de emulsão que é aplicado, primariamente, em pastas de PVC (também chamadas de plastissóis), que são dispersões da resina do PVC num plastificante [18].

Neste processo há adição do monómero, do solvente, do iniciador e do emulsionante no reator. O monómero e o polímero são insolúveis (ou muito pouco solúveis) no solvente. Posteriormente, formam-se três fases no reator [19]:

- Fase solvente;
- Fase monómero;
- Fase polímero.

O emulsionante tem como finalidade dispersar o monómero em gotículas mais pequenas. Deste modo, o emulsionante estabiliza a fase polímero e a fase monómero na forma de pequenas partículas ou gotas. O monómero é, parcialmente, solúvel no polímero e durante a reação, o monómero migra da gota de monómero para a partícula do polímero, permitindo que ocorra a reação de polimerização e o crescimento do material. Esta polimerização, em concreto, contém algumas vantagens, em relação aos outros processos de polimerização já mencionados neste capítulo, tais como [19]:

- O solvente não contamina o polímero tão facilmente, como acontece noutros processos de polimerização (por exemplo, em solução), uma vez que os materiais não são miscíveis;
- A viscosidade dos sistema é bastante condicionada pela viscosidade do líquido. Seguindo este raciocínio, como a viscosidade do sistema é mais baixa, então a remoção do calor gerado pela reação é mais fácil.

Atualmente, o PVC é dos polímeros mais consumidos em todo o mundo, sendo bastante procurado para a produção de estofos, devido à sua flexibilidade e capacidade de moldagem. É também considerado um polímero, naturalmente, resistente à propagação das chamas, devido à presença de átomos de cloro na sua estrutura molecular, tornando-o extremamente atrativo para aplicações que exigem um excelente comportamento ao fogo, como é o caso da indústria de estofos [5, 20].

Tal como já foi referido, o PVC é um polímero bastante versátil e de elevada importância comercial. Contudo, apresenta uma estabilidade térmica limitada e um grau de cristalinidade baixo. Quando fundido, possui uma elevada viscosidade, o que dificulta o seu processamento. Por isso mesmo é, frequentemente, utilizado em conjunto com plastificantes, que baixam a sua viscosidade [17].

## 2.4. Pastas de PVC

As pastas de PVC consistem numa dispersão de resina de PVC no plastificante, juntamente, com vários aditivos (estabilizantes, retardantes de chama, cargas, agentes expansores, entre outros), que conferem diversas características ao produto final [21].

A resina de PVC fornecida sob a forma de pó é resistente à oxidação e degradação, características que permitem um longo período de armazenamento da mesma [16].

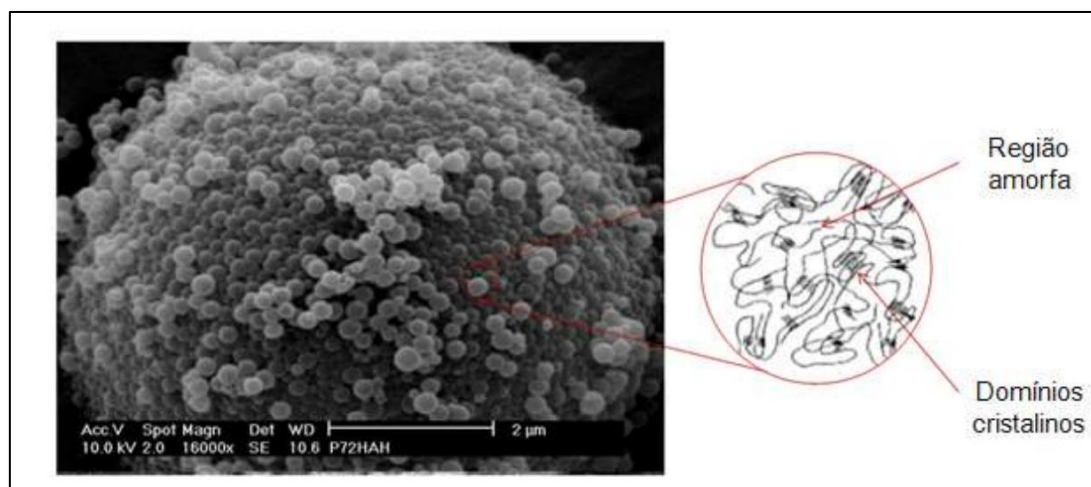
Para a produção de couro artificial, as resinas de PVC têm de apresentar algumas características para que possam ser utilizadas no processo, tais como [17]:

- Baixa viscosidade e película emulsificante, o que não vai 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 só podem ser alcançadas através da polimerização em emulsão ou micro suspensão e são, de facto, bastante determinantes na produção de pastas de PVC, já que são necessárias para que o plastisol se mantenha líquido à temperatura ambiente. Além disto, ainda permitem que o processamento (gelificação e fusão) ocorra, unicamente, a elevadas temperaturas. As partículas sintetizadas através do mecanismo de polimerização em emulsão e micro suspensão apresentam um diâmetro, que varia entre 0,1  $\mu\text{m}$  - 1  $\mu\text{m}$ . Estas partículas são vítreas, sem sinais de porosidade e designadas por partículas primárias do PVC [17].

A **Figura 2.3** demonstra a região amorfa e os domínios cristalinos típicos destas mesmas partículas. Os domínios cristalinos são, também, designados por cristalinidade primária e resultam do processo de polimerização do PVC [17].



*Figura 2.3 - Estrutura das partículas primárias de PVC [17].*

Portanto, o PVC plastificado pode ser considerado um sistema de duas fases, que são compostas pelo domínio cristalino rígido e pela fase amorfa flexível. Em geral, os polímeros não são nem totalmente amorfos, nem totalmente cristalinos, ou seja, apresentam-se num estado intermédio [20].

Durante o processamento, o aumento da temperatura induz várias alterações na pasta de PVC. Relativamente à fase amorfa, pode afirmar-se que quando se atinge a temperatura de transição vítrea<sup>2</sup> ( $T_g$ ) do PVC, isto induz um aumento da mobilidade molecular das cadeias de polímero e, conseqüentemente, a interação entre o plastificante e a resina. As partículas de PVC começam a absorver plastificante e o plastisol torna-se numa pasta sólida. Acima dessa  $T_g$  dá-se a absorção total do plastificante e o material adquire a consistência de um sólido, mas não apresenta coesão, pelo que as propriedades mecânicas são pobres. Já os domínios cristalinos são, progressivamente, fundidos com o aumento da temperatura [22].

Particularmente sobre as pastas de PVC, estas são misturas que, antes do seu processamento e à temperatura ambiente, se encontram líquidas. Esta mistura é resultante da dispersão da resina de PVC num plastificante, normalmente por ação mecânica. O plastificante vai permitir a diminuição da viscosidade, uma vez que reduz as forças de atração entre as cadeias poliméricas do PVC, o que facilita o processamento da pasta [17].

Para além do plastificante, são adicionados alguns aditivos às pastas de PVC, consoante o tipo de pasta pretendido (camada compacta, camada de espuma ou camada de laminação) e a aplicação à qual o couro artificial se destina.

Com o acréscimo de aditivos é possível alterar as propriedades do material polimérico; essas alterações podem fazer com que o material se torne mais flexível, mais resistente ao envelhecimento, mais resistente ao impacto, etc. Portanto, os aditivos têm como finalidade promover e/ou melhorar características técnicas específicas dos produtos finais para cada aplicação aumentando, significativamente, a ampliação da aplicação dos materiais poliméricos [21].

Sobre os aditivos é relevante apresentar os principais requisitos para que estes sejam utilizados em polímeros, que são os seguintes [19]:

- Eficientes na sua função;
- Estáveis nas condições de processamento;
- Fácil dispersão no polímero – são moléculas pequenas, relativamente, ao polímero e difundem no material polimérico;
- Não migrarem;

---

<sup>2</sup> A temperatura de transição vítrea corresponde à temperatura da passagem do estado vítreo para um estado dúctil, sem mudança estrutural do material.

- Serem atóxicos e não provocarem gosto ou odor;
- Não afetarem, negativamente, as propriedades do polímero;
- Serem de baixo custo.

Existe uma grande variedade de aditivos, que são usados na formulação de uma pasta de PVC, podendo estes chegar a constituir até 70% da formulação [23]. A escolha dos aditivos a utilizar é feita em função da aplicação final que a pasta de PVC irá ter. Contudo, há aditivos que são, normalmente, empregues e podem facilmente ser encontrados na grande maioria das formulações existentes.

A **Tabela 2.1** resume os aditivos que são indispensáveis na preparação das pastas de PVC e as suas respetivas funções.

**Tabela 2.1** – Principais aditivos adicionados nas pastas de PVC e respetivas funções [17, 21].

ADITIVOS	EFEITO NA FORMULAÇÃO
<b>Plastificantes</b>	Melhorar a processabilidade e a flexibilidade de produtos acabados com a redução da sua temperatura de transição vítrea; Reduzir a viscosidade do sistema, aumentando a mobilidade das macromoléculas.
<b>Estabilizantes térmicos</b>	Melhorar a estabilidade térmica, controlando os mecanismos que levam à degradação do material, quer durante o seu processamento, quer durante o seu tempo de vida útil; Aumentar a vida útil de uma resina ou de um produto acabado.
<b>Cargas</b>	Reduzir o custo do produto; Reforçar a resistência à chama.
<b>Retardantes de chama</b>	Aumentar o tempo que um material leva para iniciar o seu processo de combustão ou tornar a propagação de chama mais lenta, depois de já se ter iniciado a combustão.
<b>Pigmentos</b>	Modificar o comprimento de onda da luz refletida ou transmitida por materiais acabados, atribuindo-lhes a coloração desejada.
<b>Agentes de expansão</b>	Promover a formação de uma estrutura celular, conferindo um aspeto esponjoso ao artigo; Diminuir a densidade do produto final.
<b>Agentes de nucleação</b>	Melhorar a uniformidade da estrutura celular, o que vai melhorar a expansão do produto final.

De seguida vai-se abordar, de uma forma mais específica, cada um dos aditivos mencionados na **Tabela 2.1** com a finalidade de demonstrar a importância da sua inclusão na preparação de pastas de PVC.

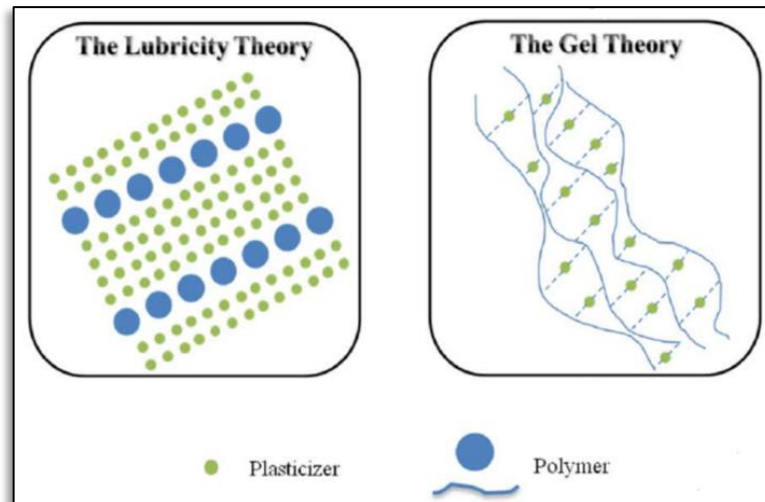
### 2.4.1 PLASTIFICANTES

Diversas teorias têm sido propostas, ao longo dos anos, para explicar o mecanismo de ação dos plastificantes nos polímeros. Entre elas destacam-se a teoria do gel, a teoria da lubrificação e a teoria do volume livre, sendo que vão ser abordadas as duas primeiras, já que são as mais aceites para explicar esse fenómeno.

Segundo Doolittle, que desenvolveu a teoria do gel, o mesmo sugere que os plastificantes, quando adicionados ao polímero, atuam sobre as ligações de *van der Waals* existentes na resina, enfraquecendo-as e tornando o plastisol resultante num composto mais flexível e moldável. Por outras palavras, o plastificante, ao penetrar entre as cadeias da matriz polimérica, aumenta a distância entre elas; em consequência, há um maior distanciamento intermolecular e um enfraquecimento da força de atração entre as cadeias, resultando no aumento da flexibilidade do polímero [24].

Por outro lado, Kirkpatrick expôs a teoria da lubrificação. Esta hipótese assume que o plastificante atua como um lubrificante, reduzindo o atrito intermolecular existente entre as cadeias poliméricas. As cadeias do polímero não plastificado não se movem livremente devido às irregularidades da superfície. Desta maneira, o plastificante funciona como um lubrificante molecular, que possibilita a movimentação livre de uma cadeia sobre as outras quando uma força é aplicada. Sucintamente, esses aditivos reduzem as forças de atração das moléculas da cadeia polimérica, permitindo que deslizem umas sobre as outras, o que resulta num material com maior flexibilidade [24].

Através da **Figura 2.4** é possível observar uma ilustração das duas teorias que foram abordadas sobre o mecanismo de ação dos plastificantes nos polímeros, mais concretamente, a teoria da lubrificação e a teoria do gel.



**Figura 2.4** - Ilustração da teoria da lubrificação (à esquerda) e da teoria do gel (à direita). Adaptado de [24].

Posto isto, de uma forma geral, a função que se destaca dos plastificantes é tornar o material polimérico mais flexível e melhorar a processabilidade do produto acabado.

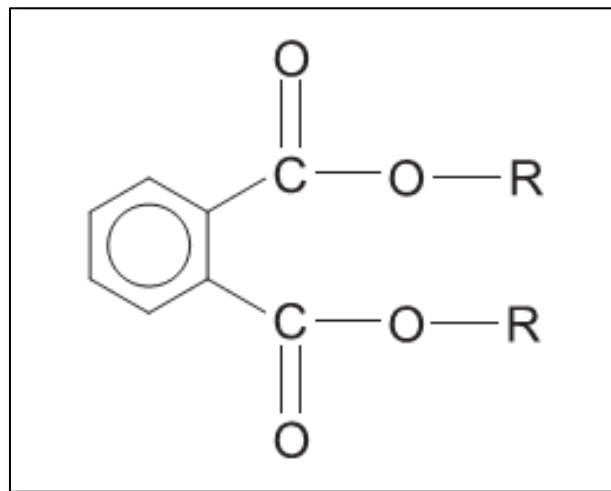
A adição de plastificante faz diminuir a temperatura de transição vítrea para temperaturas mais baixas, tornando o material mais flexível, devido à redução da viscosidade do sistema, em consequência do aumento da mobilidade das cadeias. À vista disso, esse acréscimo também vai alterar outras propriedades, nomeadamente, mecânicas. O material vai tornar-se menos resistente mecanicamente, com uma menor resistência à tração, um maior alongamento à rotura, entre outras alterações [24, 25].

A escolha de um plastificante depende de imensos critérios, que se destacam de seguida [19]:

- Boa razão custo/benefício;
- Ser inodoro;
- Pureza;
- Comportamento no processamento;
- Baixa migração;
- Não ser extraível por água;
- Baixa toxicidade;
- Propriedades conferidas ao polímero em função do teor;
- Não alterar a cor do polímero, ausência de cor;

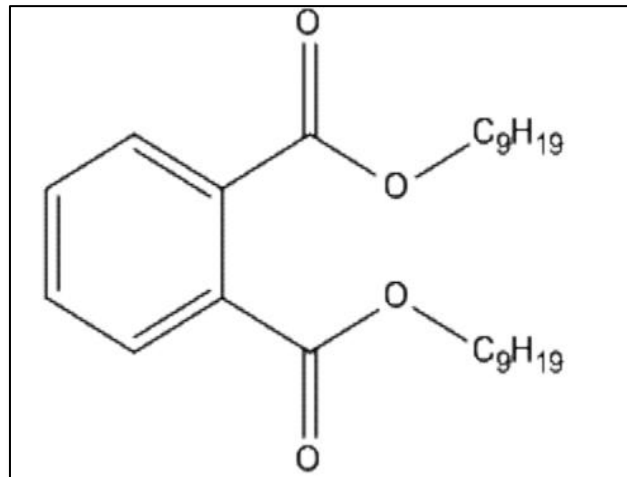
- Estabilidade térmica e à luz;
- Compatibilidade com a resina.

Os ftalatos são líquidos incolores, inodoros e são os plastificantes mais requisitados na indústria do PVC, sendo a maioria do tipo C<sub>8</sub>, ou seja, em média com oito átomos de carbono em cada molécula. A estrutura geral dessa classe de plastificantes encontra-se representada na **Figura 2.5** e consiste num anel aromático ligado a dois grupos éster [17].



*Figura 2.5 - Estrutura química dos ftalatos [17].*

O plastificante usado na formulação do produto convencional é o éster di-isononílico do ácido benzeno-1,2-dicarboxílico, mais conhecido pela sua designação de ftalato de diisononilo (DINP), cuja estrutura química está representada na **Figura 2.6** [26].



*Figura 2.6 - Estrutura química do DINP [15].*

O DINP é um plastificante de alto peso molecular e é considerado menos tóxico que o ftalato de dioctilo (DOP). Além disso, este composto apresenta várias propriedades, tais como [27, 28]:

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

Os ftalatos enquadram-se na classificação de plastificantes primários e essa classificação está relacionada com a sua compatibilidade com o PVC. Os plastificantes primários são caracterizados por possuírem uma alta compatibilidade com o PVC, promovendo a sua rápida gelificação; não necessitam de ser misturados com outros plastificantes e, além disso, podem ser aplicados em grandes quantidades, sem a ocorrência de migração [17].

O DOP, também conhecido como ftalato de di(2-etilhexil) (DEHP), foi introduzido em 1930 e, desde aí, que tem sido o plastificante mais usado na indústria do PVC [27].

No início da década de 1980 surgiram preocupações, e até mesmo controvérsias, a respeito da aplicabilidade dos ftalatos e dos seus efeitos na saúde humana e no meio ambiente. Consequentemente, o uso desses plastificantes tem sido questionado devido aos seus possíveis problemas de toxicidade, relacionados com a migração de ftalatos. Esse facto fez com que

alguns países desenvolvessem regulamentações novas e restritivas em relação ao uso de ftalatos em produtos de PVC flexível [27]. Estudos realizados mostram que a exposição a este plastificante causa danos nos tecidos humanos, tais como a hipófise, fígado e/ou testículos [29].

Não existe uma ligação covalente entre os ftalatos e o PVC. Em consequência, este grupo de plastificantes tende a migrar para a superfície dos artigos, causando a sua deterioração. Ao longo do tempo vai ocorrer uma perda das propriedades iniciais, em consequência da libertação dos ftalatos para o meio surgindo, desta forma, um risco para o ambiente e para a saúde humana. Os ftalatos afetam, ainda, o aparelho reprodutivo humano, causando problemas de fertilidade, más formações e/ou doenças [18, 26]. Por causa desses motivos, atualmente, há uma tendência em substituir o DOP por ftalato de diisononilo (DINP) ou ftalato de diisodécilo (DIDP), que são ftalatos de peso molecular mais alto e, portanto, são mais permanentes, possuem uma solubilidade mais baixa e taxas de migração mais lentas [30].

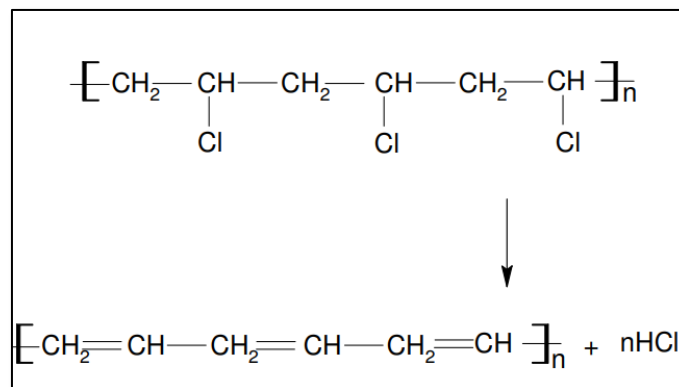
Outros plastificantes e misturas alternativas com baixos níveis de migração e baixa toxicidade têm sido, amplamente, utilizados nas últimas décadas para superar essas adversidades. Como possíveis alternativas destacam-se o óleo de soja epoxidado (ESBO), o citrato de acetiltributilo (ATBC), entre outros [26]. O uso de plastificantes alternativos aos ftalatos vai ser abordado com mais pormenor no capítulo 2.6.1, já que se pretende incluir na formulação do couro artificial um plastificante de carácter biológico, de modo a aumentar, possivelmente, a taxa de biodegradação do produto final.

#### 2.4.2 ESTABILIZANTES TÉRMICOS

Durante o seu processamento e tempo de vida, os plásticos estão expostos a uma variada quantidade de condições e influências externas, que podem levar à sua degradação através de processos termo-mecânicos, termo-oxidativos e foto-oxidativos. Para evitar ou retardar esta degradação são aplicados estabilizantes na sua formulação, permitindo que os plásticos mantenham as suas características originais durante mais tempo. Sucintamente, a adição de estabilizantes térmicos tem como principal finalidade aumentar o tempo de vida útil de uma resina ou de um produto acabado [31].

O PVC é caracterizado como sendo um polímero bastante instável termicamente, pelo facto de este possuir cloro na sua composição química [32].

Quando o PVC é exposto, sem aditivos de estabilização térmica, ao calor e/ou radiação, dependendo da intensidade e do tempo de exposição, pode ocorrer a quebra de ligações, que vão originar radicais livres de cloro. Estes radicais vão captar o hidrogénio vizinho, originando a formação de ligações duplas e a libertação de ácido clorídrico, como é possível constatar na **Figura 2.7**. A libertação de ácido clorídrico possui um efeito catalítico na degradação térmica do PVC, sendo este processo denominado por desidrocloração. De seguida, vai ocorrer a perda sucessiva de moléculas de HCl, que vão dar origem a sequências de polienos [32].



*Figura 2.7 - Degradação térmica do PVC [32].*

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, impedindo a propagação e a autocatálise do processo de degradação. Sendo assim, o estabilizante térmico atua no sentido de controlar a formação do ácido clorídrico, evitando que o processo de degradação atinja um patamar que comprometa o desempenho do produto final [17].

Os antioxidantes são a classe de estabilizantes mais utilizada e têm como objetivo evitar o desgaste provocado pelo calor, radiação e sobrecargas físicas. São também utilizados estabilizantes ultravioleta (UV) para impedir reações iniciadas pela exposição à luz UV, termoestabilizantes para impedir a degradação pelo calor durante o processamento e estabilizantes de espuma para evitar que esta, uma vez formada, colapse [31].

Para uma substância química ser um estabilizante térmico é necessário que respeite os seguintes requisitos [17, 21]:

- Versatilidade, ou seja, ser igualmente eficiente independentemente da origem da resina de PVC (polimerização em massa, suspensão ou emulsão, etc.);

- Compatibilidade com outros aditivos;
- Não sofrer degradação durante o cisalhamento imposto nos processos de mistura e processamento;
- Baixa ou nenhuma toxicidade;
- Rápida e total dispersão no composto de PVC;
- Não proporcionar cor ao material polimérico;
- Possuir um custo, odor e toxicidade compatível com a aplicação a que se destina.

### 2.4.3 CARGAS

As cargas (“*fillers*”) são materiais sólidos e insolúveis, que são adicionados aos polímeros durante o processamento, em quantidades suficientes para diminuir o custo final ou para alterar, de forma controlada, algumas das suas propriedades físicas [33].

Os principais tipos de cargas são [17]:

- As cargas de enchimento, que apenas reduzem o custo do produto;
- As cargas de reforço, que alteram as propriedades mecânicas do produto. Geralmente, aumentam o módulo de elasticidade, a resistência à tração e diminuem o alongamento à rotura;
- As cargas funcionais, que modificam propriedades específicas do produto, como a condutividade elétrica ou a condutividade térmica.

As cargas também podem ser classificadas quanto à sua natureza ou origem [17]:

- Cargas inorgânicas ou cargas minerais;
  - ❖ Carbonato de cálcio, alumina, sílicas (diatomita, sílica gel), silicatos (talco, mica), sulfato de bário, fibras de vidro ou microesferas ocas de vidro.
- Cargas orgânicas;
  - ❖ Negro de fumo, pó de madeira, celulose, sabugo de milho moído, casca de arroz, fibras vegetais em geral.
- Cargas metálicas;
  - ❖ Fibras ou partículas metálicas.

As cargas usadas nas formulações de PVC podem ter variadas funções, tais como o aumento de volume da pasta de PVC, o aumento da resistência física e durabilidade do material, o aumento da resistência de impacto, bem como neutralizar os produtos resultantes da degradação do PVC. Para além disso, ainda podem ser aplicadas para dar cor, condutividade e opacidade ao material. Tradicionalmente, as cargas utilizadas são de baixo custo e o tamanho das partículas é grande, embora cargas com tamanho de partículas mais pequeno também possam ser empregues. Contribuindo de forma significativa para o peso do produto final, a principal função das cargas é a redução de custos, uma vez que o seu preço é mais baixo, comparativamente, aos outros constituintes das formulações, diminuindo o custo da formulação por peso. Geralmente, as cargas que permitem alterar mais propriedades para além do volume/custo tendem a ser mais caras [31, 33].

As substâncias que são frequentemente usadas como cargas são minerais, naturalmente, presentes na natureza, tais como, silicatos e carbonatos, que são quimicamente inertes. Atualmente, a carga mais utilizada no processamento do PVC é o carbonato de cálcio, o que se deve à boa relação custo/desempenho que este apresenta. Este composto é reconhecido pela sua baixa absorção de plastificante, alta resistência térmica, cor, baixa dureza e pureza.

É habitual na indústria de PVC apresentar a quantidade dos componentes das formulações das pastas em *phr*. Isto significa que em 100 g de resina de PVC existem “n” gramas do componente desejado. As cargas podem constituir entre 10 e 60 *phr* (*parts per hundred resin*) de uma formulação de PVC flexível [31, 33].

A forma física das cargas depende da origem, do processo de fabricação, do tamanho e distribuição do tamanho das partículas, etc. A distribuição do tamanho das partículas afeta as propriedades mecânicas e reológicas do composto, uma vez que condiciona a área de contacto entre os componentes da formulação. Isto é importante em plastissóis, uma vez que a correta seleção de uma determinada carga pode controlar a sua viscosidade final e as suas propriedades reológicas, de acordo com a aplicação final [33].

A seleção de uma carga depende de vários aspetos, que têm de ser tidos em conta, tais como [17, 33]:

- Propriedades intrínsecas às cargas;
- Aspetos e forma física – tamanho e distribuição do tamanho das partículas;
- Natureza química da superfície das partículas;

- Pureza química;
- Higroscopicidade – cargas higroscópicas causam reações de hidrólise durante o processamento e dificultam a moldagem;
- Abrasividade – a presença de agentes abrasivos causa desgaste prematuro e excessivo dos equipamentos de mistura e de processamento;
- Propriedades térmicas, óticas, elétricas, etc.;
- Custo.

De modo a aumentar a quantidade de constituintes naturais presentes no couro artificial, no capítulo 2.6.3 encontra-se uma pesquisa bibliográfica sobre as cargas alternativas que foram estudadas nesta dissertação, em substituição do carbonato de cálcio. Com a substituição da carga é esperado um aumento da percentagem de substâncias naturais presentes no produto final e, possivelmente, da sua biodegradabilidade.

#### 2.4.4 RETARDANTES DE CHAMAS

Para que um fogo possa ocorrer são necessários três elementos para o manter contínuo, sendo estes um combustível, uma fonte de calor e oxigénio. Assim, basta muitas vezes que um material seja exposto ao fogo para que a matriz polimérica e as fibras orgânicas que o constituem se decomponham, libertando calor, fumo e gases de combustão inflamáveis e não-inflamáveis [34].

Os gases inflamáveis que são libertados durante a combustão do PVC entram em contacto com a chama, reagindo com o oxigénio e libertando radicais  $H\cdot$  e  $OH\cdot$ , que são extremamente reativos. Os radicais  $H\cdot$ , por sua vez, voltam a reagir com o oxigénio presente, libertando radicais  $O\cdot$  e  $OH\cdot$ , fenómeno que vai contribuir para que a combustão se torne cíclica e autossustentável. As **Equações 2.1** e **2.2** traduzem as reações mencionadas. Sob outra perspetiva, o calor gerado pela combustão faz com que o próprio processo de decomposição seja cada vez mais rápido, fazendo com que este se torne, exponencialmente, mais rápido e intenso, caso não exista um mecanismo que contraponha este ciclo. É através da quebra ou redução da velocidade destes mecanismos em cadeia que a inflamabilidade dos materiais pode ser reduzida [34, 35].



Para a maioria dos polímeros, a sua temperatura de decomposição está compreendida entre 380 e 500 °C. Contudo, o PVC começa-se a decompor, aproximadamente, a 250 °C, libertando HCl sob a forma de vapor e outros intermediários. Para combater esta limitação, são incluídos retardantes de chama nas formulações, permitindo que esta temperatura suba para um intervalo entre os 250 e os 350 °C, dependendo dos aditivos que são usados na própria formulação [36].

Os retardantes de chama são aditivos que atuam no sentido de perturbar o ciclo de combustão e as suas reações, utilizando umas de três formas diferentes [35]:

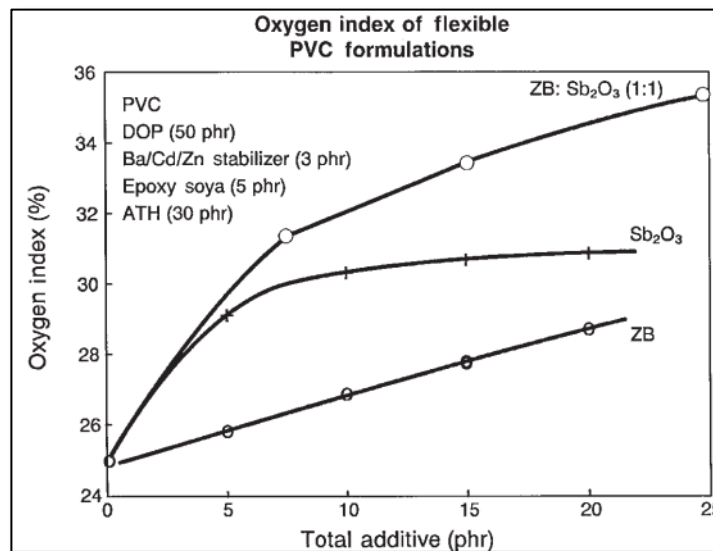
- 1) Modificação do processo de degradação térmica com o intuito de reduzir a quantidade e/ou tipo de gases inflamáveis que são libertados;
- 2) Geração de gases durante o processo de combustão, que sejam capazes de extinguir a chama, reagindo com os radicais  $\text{OH}^{\cdot}$  e  $\text{H}^{\cdot}$  que são formados;
- 3) Redução da temperatura do material, através da modificação de certas propriedades específicas ou da sua condutividade calorífica.

O trióxido de antimónio (ATO), cuja fórmula química é  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , é o retardante de chama com maior consumo a nível mundial, que corresponde a 38% do mercado dos retardantes de chama em 2016. Este composto não funciona como um inibidor de combustão natural por si só, funcionando apenas em conjunto (sinergia<sup>3</sup>) com polímeros de bases cloradas ou bromadas, como é o caso do PVC. O ATO catalisa reações de síntese de um composto volátil – trihaletó de antimónio ( $\text{SbX}_3$ ) – e, neste caso específico, vai formar tricloreto de antimónio ( $\text{SbCl}_3$ ). Este composto, por sua vez, tem a capacidade de reagir com os radicais livres presentes na atmosfera gasosa do fogo, libertando, entre outros, ácido clorídrico, antimónio e óxido de antimónio ( $\text{SbO}$ ), compostos estes que são excelentes catalisadores da recombinação de radicais, intensificando, ainda mais, a recombinação dos mesmos [34, 35].

---

<sup>3</sup> Sinergia é o fenómeno que surge da combinação de dois ou mais aditivos, de forma que o resultado dessa combinação seja maior do que a soma dos resultados que esses aditivos teriam individualmente.

O ATO é muitas vezes utilizado em conjunto com o composto borato de zinco (BZ), com o qual atua em sinergia. O BZ é utilizado na sua forma hidratada e é aplicado como substituinte parcial do ATO, uma vez que é menos tóxico – liberta menos gases de combustão – e funciona também como supressor de fumo. Este composto, atingindo a sua temperatura de decomposição, liberta moléculas de água e forma um resíduo resistente ao fogo à superfície do polímero, evitando o contacto direto deste com a chama. Esta combinação aumenta o poder como retardante de chamas, como se pode verificar na **Figura 2.8**. Para ocorrer a queima da combinação de BZ com o ATO é necessário a existência de mais oxigénio do que quando cada um atua sozinho [17].



*Figura 2.8 - Índices de oxigénio em formulações de PVC flexível com diferentes retardantes de chamas [17].*

#### 2.4.5 PIGMENTOS

Os pigmentos são partículas sólidas finas que se encontram dispersas na resina e são responsáveis pela cor do material. Geralmente são de natureza inorgânica, já que estas se dispersam muito melhor na resina, comparativamente, aos pigmentos orgânicos, e conferem ao material a cor correspondente ao comprimento de onda que refletem, absorvendo todos os outros comprimentos de onda [37, 38].

Ainda assim, a sua dispersão diretamente nas pastas é difícil, sendo que os pigmentos são utilizados, muitas vezes, sob a forma de *masterbatch*, isto é, vêm já dispersos numa substância plastificante ou ligante, facilitando a sua posterior homogeneização [38].

Diferentes pigmentos possuem diferentes características, as quais devem ser tidas em conta para a sua utilização e processamento, tais como resistência química, mecânica e à luz. Pigmentos inorgânicos possuem, frequentemente, um tamanho de partícula maior, embora uma área superficial pequena; são mais baratos, resistentes quimicamente e à migração e são, normalmente, extraídos por mineração. Como exemplos destacam-se óxidos de ferro, óxido de titânio, óxido de cromo, etc. Os pigmentos de natureza orgânica não ocorrem naturalmente na natureza; no entanto, são menos tóxicos. Estes são caracterizados por partículas de pequena dimensão e, portanto, maior área superficial. Exemplos destes incluem as ftalocianinas, quinacridona, etc. [37].

#### 2.4.6 AGENTES DE EXPANSÃO

Um agente expensor é um aditivo que auxilia a criação de uma estrutura celular durante a fase de endurecimento do polímero, reduzindo a densidade do produto final, ou seja, diminuindo o seu peso para o mesmo volume. Esta classe de aditivos pode ser classificada com base no seu modo de ação: físico ou químico [39].

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 [40].

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. Estes permitem um maior controlo da geração de poros, em comparação, aos agentes expansores físicos através da seleção adequada do tempo e da temperatura de decomposição. Os agentes de expansão químicos podem ser classificados como orgânicos e inorgânicos, sendo que os orgânicos são os mais utilizados mundialmente na produção de espumas de PVC [40].

Relativamente aos agentes expansores químicos inorgânicos, estes são caracterizados por possuírem temperaturas de decomposição inferiores aos agentes expansores químicos orgânicos e tendem a formar espumas com células menos uniformes, ou seja, células com diferentes

tamanhos, provocando uma anomalia na sua estrutura celular. Como exemplos citam-se o carbonato de amónio e o hidrogenocarbonato de sódio [41].

Os agentes de expansão químicos orgânicos tendem a ser agentes de nucleação durante a decomposição, o que contribui para a uniformidade da célula, uma vez que dão origem a poros mais uniformes e, geralmente, produzem espumas de células fechadas com temperaturas de expansão entre 160 e 200 °C [21]. 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 [41].

Uma seleção apropriada do agente expensor é fundamental para produzir uma espuma com a densidade desejada. Para que um agente expensor seja aplicado em pastas de PVC é necessário que respeite algumas condições, nomeadamente [17]:

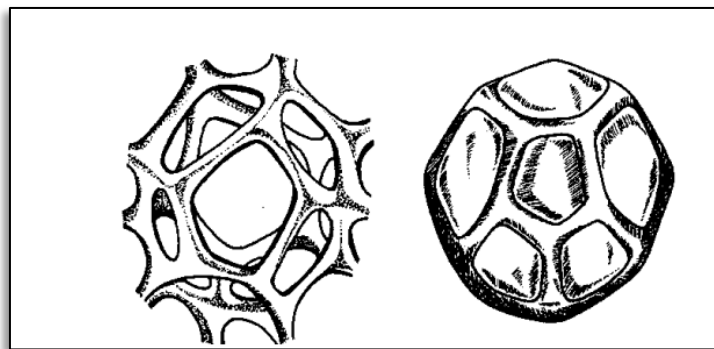
- Estabilidade à temperatura ambiente;
- Afinidade com os restantes aditivos utilizados na formulação do PVC;
- Baixa exotermia (libertação de calor) na decomposição, o que evita o aumento excessivo da temperatura do composto;
- Facilidade de dispersão e homogeneização;
- Grande evolução de gás em intervalos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

As espumas poliméricas são, no mínimo, constituídas por duas fases: uma matriz polimérica sólida e uma fase gasosa derivada de um agente de expansão. As potencialidades associadas às propriedades de isolamento e força específica, absorção do som, estabilidade química, capacidade de inibição da oxidação da chama e resistência a condições adversas tornam as espumas de PVC atrativas para uma variedade de aplicações como revestimento automóvel [41].

O agente expensor escolhido para a formação de uma espuma tem um papel de elevada relevância, tanto no processo de fabrico como no desempenho da própria espuma obtida. Além de ser este o responsável pelo controlo da densidade, afeta também a morfologia celular da

espuma produzida. Sobre a densidade destaca-se o facto de que quanto mais a espuma expande, maior será o volume, logo menor densidade.

Por outro lado, no que diz respeito à morfologia, verifica-se que o crescimento das bolhas leva a um aumento da expansão das paredes das células, tornando-as mais finas e surgindo a possibilidade de sofrer rotura. Por essa razão, surgem as células abertas quando o crescimento só termina quando há rotura das paredes; pelo contrário, as células fechadas formam-se quando o crescimento das bolhas na primeira fase de expansão torna as paredes das células intactas. Na **Figura 2.9** é possível visualizar a representação de uma espuma de célula aberta e de célula fechada [42, 43].



**Figura 2.9** - Representação da estrutura de uma espuma de célula aberta (à esquerda), e de uma espuma de célula fechada (à direita) [41].

As espumas de célula aberta promovem uma melhor capacidade de absorção e de permeabilidade; estas são mais apropriadas para assentos de automóveis, aplicações que requerem isolamento acústico e são, geralmente, mais flexíveis. Por outro lado, as espumas de célula fechada permitem uma menor permeabilidade; são mais adequadas para aplicações que requerem isolamento térmico e, normalmente, são mais rígidas [41].

O agente de expansão mais amplamente utilizado em composições de PVC, incluindo pastas, é a azodicarbonamida (ADCA), que é um pó cristalino amarelo alaranjado, cuja estrutura química está representada na **Figura 2.10**.

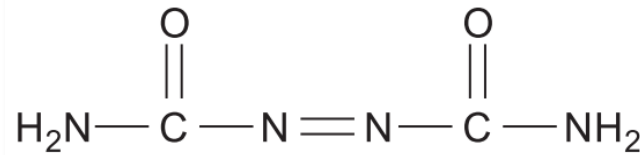
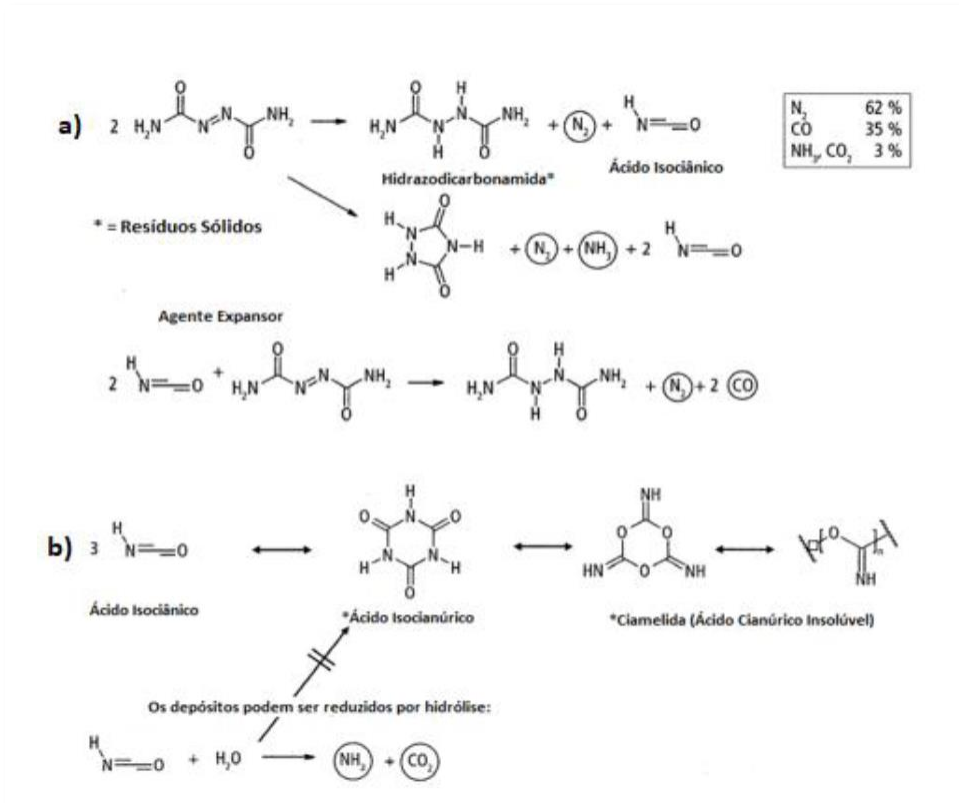


Figura 2.10 - Estrutura química da azodicarbonamida [17].

A azodicarbonamida é, vulgarmente, adicionada sob a forma de *masterbatch*, de forma a melhorar a sua dispersão e homogeneização, evitando a formação de bolhas. Este composto sofre decomposição numa gama de temperaturas entre 200 e 250 °C. Na produção de plastisol é incorporado um ativador de expansão, geralmente, denominado de *kicker* com o objetivo de diminuir a temperatura de decomposição (entre 150 e 230 °C) da azodicarbonamida. Os *kickers* são, tipicamente, compostos derivados de chumbo, cádmio, zinco e magnésio. Esta necessidade de reduzir a temperatura de decomposição da azodicarbonamida deve-se ao facto da temperatura de decomposição do PVC ser, aproximadamente, 200 °C [33].

A reação de decomposição 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. Ao mesmo tempo, pode ocorrer a formação de ácido isociânico e, este por sua vez, pode reagir formando resíduos sólidos, tais como a hidrazodicarbonamida (biureia). Por outro lado, na ausência de água, pode formar tautómeros, como o ácido isocianúrico e a ciamelida [40]. Estas reações estão demonstradas na **Figura 2.11**.



**Figura 2.11** - a) Reações de decomposição da azodicarbonamida; b) Subprodutos ou resíduos sólidos de reações secundárias da azodicarbonamida [40].

A hidrazodicarbonamida atua como agente de nucleação para facilitar a formação das bolhas, enquanto os gases formados – ácido isociânico, amoníaco, azoto e monóxido de carbono – atuam no crescimento das bolhas [44].

A expansão da espuma ocorre quando o plastisol atinge a temperatura de decomposição da ADCA, permitindo a nucleação ao mesmo tempo que o plastisol sofre um processo de gelificação, no qual as suas propriedades reológicas se alteram significativamente. Estes processos podem ser sincronizados de modo a obter espumas de elevada qualidade, controlando a sua morfologia celular [41].

A ADCA é o agente de expansão aplicado na formulação dos couros artificiais produzidos na Monteiro, Ribas – Revestimentos. No entanto, este composto está categorizado como substância alergénica e perigosa a nível respiratório, tendo sido classificada como Substância de Elevada Preocupação (SVHC) pela Agência Europeia dos Produtos Químicos (ECHA) em 2012 [45]. Dado o perigo que representa para a saúde humana, bem como o risco iminente de ser proibido o seu uso, é necessário encontrar soluções alternativas para o seu manuseamento.

Sendo o objetivo desta dissertação aumentar a percentagem de matérias-primas naturais incorporadas no artigo final e com base em trabalhos de mestrado realizados anteriormente, a azodicarbonamida foi substituída por uma masterbatch de amido e água. Esta alternativa vai ser abordada com pormenor no capítulo 2.6.2, de modo a melhorar a *performance* do agente de expansão, reduzindo a sua toxicidade e aumentando, possivelmente, a taxa de biodegradação do produto final.

#### 2.4.7 AGENTES DE NUCLEAÇÃO

Para melhorar o controlo da formação da espuma e para alcançar uma estrutura celular uniforme, outros aditivos – chamados de agentes de nucleação – são, frequentemente, adicionados durante a preparação de pastas de PVC [21].

A produção das espumas inicia-se pela formação de bolhas de gás, etapa determinante da morfologia celular das espumas. Neste processo, as bolhas podem ser formadas num sistema líquido homogéneo (auto-nucleação) ou na presença de uma segunda fase que, no caso de partículas sólidas finamente divididas – agentes de nucleação – vão facilitar a formação de bolhas numa interface líquido-sólido (nucleação heterogénea) [41].

A utilização de agentes de nucleação (pó de talco, sílica, 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 faz com que a distribuição dos tamanhos de células seja num intervalo de tamanhos restrito. Durante a formação da espuma, o agente de nucleação favorece o aparecimento de bolhas, uma vez que fornece “vazios” na interface líquido-sólido, isto é, locais de nucleação onde vai ocorrer a difusão do gás dentro da fase líquida da bolha, levando a espumas com uma estrutura celular mais uniforme em menos tempo. O seu acréscimo promove a diminuição do tempo de processamento, a uniformização da estrutura celular e a melhoria das propriedades mecânicas das espumas [46].

Os efeitos do carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), frequentemente, utilizado como carga na produção de espumas de PVC flexível, foram estudados em plastissóis preparados por um processo de moldagem, processados a 190 °C durante 25 minutos e constituídos por PVC de emulsão (100 *phr*), plastificante DOP (80 *phr*), ADCA como agente de expansão (2 *phr*), estearato Ca/Zn como estabilizante térmico (2 *phr*) e  $\text{CaCO}_3$  como carga em diferentes quantidades (2,5; 5; 10 ou 20% em massa). Com o aumento da concentração de  $\text{CaCO}_3$ , a

estrutura, o tamanho e a forma das bolhas torna-se mais irregular, a densidade da espuma aumenta e a sua estrutura torna-se mais rígida e resistente. Uma melhor distribuição de tamanho de célula com percentagem de volume de poros superior a 91 % (com 77% de células fechadas e 14% de células abertas) foi observada para formulações com 5% de  $\text{CaCO}_3$ . Com esse estudo, os autores concluíram que na presença de concentrações reduzidas de carbonato de cálcio, este possui a capacidade de atuar como agente de nucleação e aumenta o processo de formação da espuma. A libertação de ar através dos poros da carga e a sua atividade catalítica na decomposição da ADCA provocou um efeito positivo no aumento do volume total de gases libertados [47].

## 2.5. Processamento dos couros artificiais de PVC

Os produtos convencionais de couros sintéticos em PVC são compostos por camadas de PVC e um substrato têxtil, designado de suporte. Normalmente, as camadas de PVC utilizadas no processamento de couros artificiais são três e distinguem-se em:

- **Camada compacta** (*top*) – é a “face” do revestimento e a parte do couro onde se aplicam relevos, padrões ou outros efeitos desejados pelo cliente;
- **Camada de espuma** – é a camada de maior espessura e é onde o agente expansor irá atuar ao conferir um caráter esponjoso ao material;
- **Camada adesiva ou de laminação** – A sua finalidade é unir um suporte de material fibroso às restantes camadas.

O processo industrial da produção de revestimentos na Monteiro, Ribas – Revestimentos compreende, basicamente, três etapas, que são a preparação das pastas, o recobrimento e o acabamento. As etapas do processamento de couros artificiais de PVC estão exibidas na **Figura 2.12**.



*Figura 2.12 - Etapas do processamento de um couro artificial de PVC [3].*

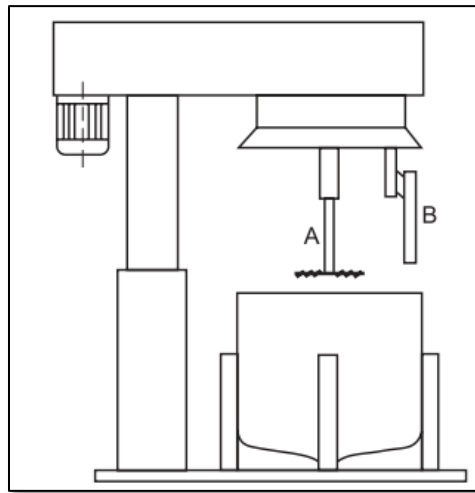
Posto isto, tenciona-se abordar, com mais pormenor, o que ocorre em cada uma destas etapas, nomeadamente, aspetos relacionados com o processo industrial do couro artificial.

### 2.5.1 PREPARAÇÃO DAS PASTAS DE PVC

Na formação da pasta, a primeira fase consiste na pesagem das matérias-primas. Primeiro, são introduzidos os componentes líquidos, como os plastificantes e os estabilizantes, na cuba de mistura. Depois, são acrescentados os compostos em *masterbatch* e, de seguida, os compostos em pó – como o PVC – e as cargas.

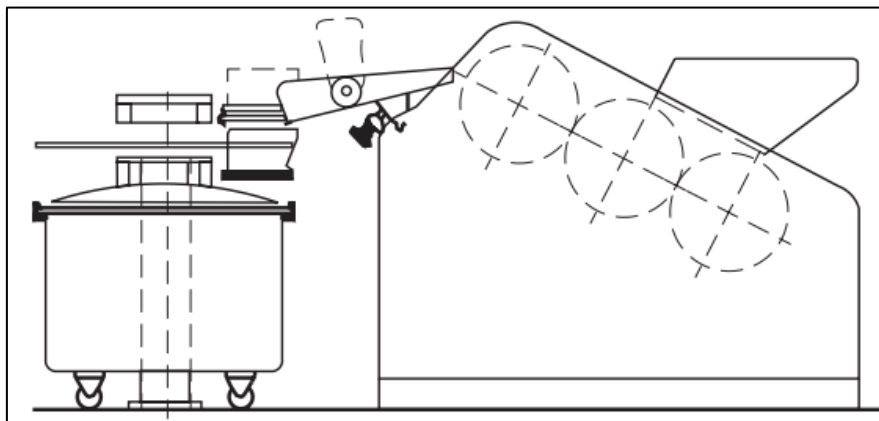
Após a escolha da formulação, e de modo a poderem ser utilizadas na produção de couros artificiais, as pastas de PVC seguem o seguinte procedimento:

- Mistura dos componentes, sólidos e líquidos, presentes na formulação da pasta e, conseqüente, homogeneização recorrendo ao auxílio de um agitador de alta velocidade, como o que se demonstrar na **Figura 2.13**. Com isto, consegue-se efetuar a formação da pasta de PVC.



**Figura 2.13** - Representação esquemática de um misturador de alta velocidade [17].

- Eliminação de possíveis grumos existentes na pasta de PVC, através da passagem desta num moinho tricilindrico (de 3 rolos), cujo exemplo está esquematizado na **Figura 2.14**. Esta etapa é designada de moagem.



**Figura 2.14** - Representação esquemática de um moinho de 3 rolos [17].

A distância entre os rolos diminui na saída, reduzindo os aglomerados da pasta por quebra. Os rolos podem ser arrefecidos com água, de maneira a evitar o sobreaquecimento da pasta, por efeito do cisalhamento [17].

Após a moagem, as pastas de camada compacta podem, eventualmente, ser sujeitas a uma outra etapa, chamada de extração do ar. Este procedimento tem como objetivo a libertação do ar contido nas pastas mais viscosas que, devido à sua viscosidade, não conseguem libertar o ar

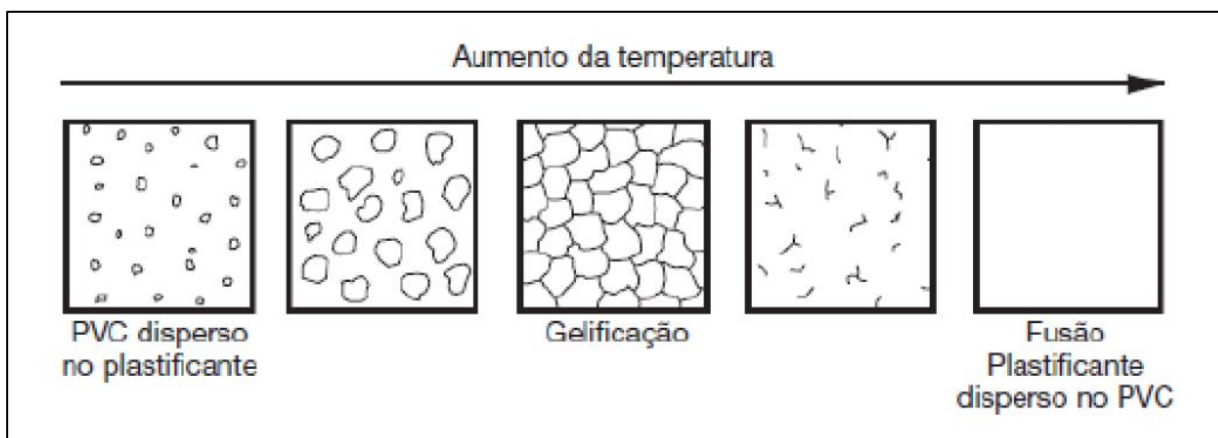
por si, o que poderia provocar defeitos, tais como manchas à superfície do couro artificial durante o processamento das pastas de PVC.

### 2.5.2 RECOBRIMENTO

Após a preparação das pastas de PVC, a produção de um couro artificial de PVC inicia-se com o recobrimento, que é a segunda etapa inerente ao processamento das pastas de PVC.

Durante o seu processamento, as pastas de PVC sofrem dois fenómenos – gelificação e fusão – e passam do estado líquido ao estado sólido por ação da temperatura. Durante a primeira etapa, a gelificação, o plastificante penetra nas partículas de PVC, levando ao inchamento das mesmas e ao aumento de viscosidade da pasta. Produtos com graus de gelificação muito baixos ou muito altos apresentam valores abaixo do desejado, no que toca às suas 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 60 e 80% [17].

Após a gelificação e a uma temperatura superior, obtém-se um meio homogéneo, uma vez que as fronteiras entre os grãos da resina de PVC desaparecem e dá-se a fusão da pasta de PVC. Na **Figura 2.15** verifica-se a evolução da pasta de PVC, quando esta é sujeita à temperatura.

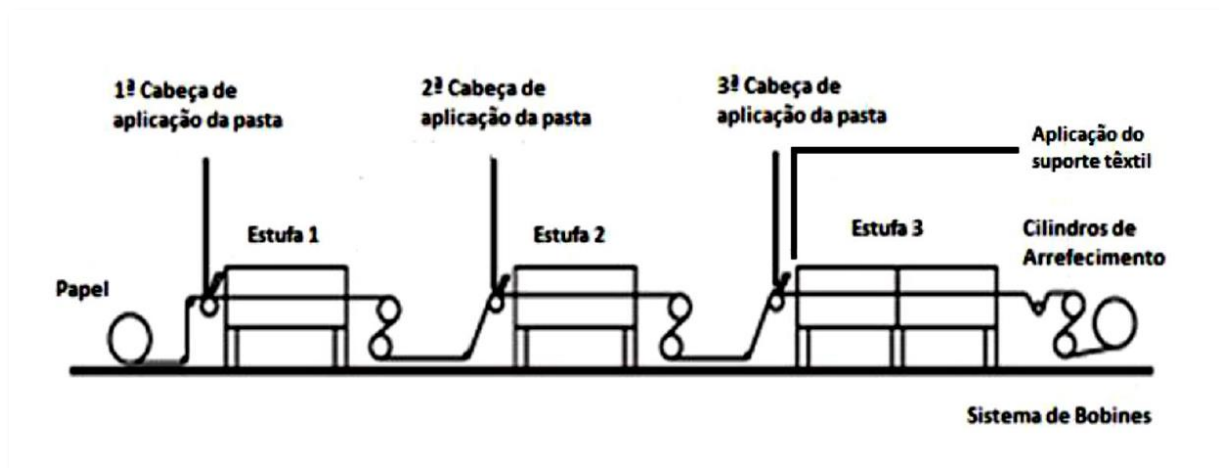


**Figura 2.15** - Evolução da pasta de PVC durante o seu processamento [17].

A etapa de recobrimento ocorre por transferência indireta (*coating* indireto) e dá-se numa máquina de recobrimento, que dispõe de três unidades principais:

- Unidade de deposição de pasta;
- Unidade de gelificação e fusão da pasta de PVC – estufa;
- Unidade de arrefecimento.

Cada uma destas unidades está evidenciada na **Figura 2.16**.



**Figura 2.16** - Representação esquemática de uma máquina de recobrimento com três estufas [17].

O início deste processo dá-se com a deposição da camada *top* sobre um papel siliconado, que se desloca, longitudinalmente, ao longo de toda a máquina. A dispersão da pasta é realizada com uma faca, que aplica uma determinada tensão de corte, numa espessura e peso definido previamente. Seguidamente, a pasta segue para a primeira estufa, que contém duas zonas de temperatura.

Inicialmente, a pasta de PVC é aquecida a uma temperatura entre 60 e 90 °C, ocorrendo a sua gelificação. Posteriormente, e na segunda zona de temperatura da estufa, que se encontra a 150 °C, dá-se a fusão da pasta de PVC. Neste momento, a pasta encontra-se sob a forma de um filme de PVC que, após sair da estufa, passa através de um sistema de cilindros para arrefecimento. O processo é repetido para a camada de espuma, que solidifica e arrefece por cima da camada de *top* [5].

Na segunda zona de temperatura da segunda estufa, ocorre uma pré-expansão a 150 °C. Por fim, e após a saída da segunda estufa, é depositada a camada de laminação por cima das anteriores e aplicado o suporte têxtil. Após a colagem do suporte, o conjunto, agora formado

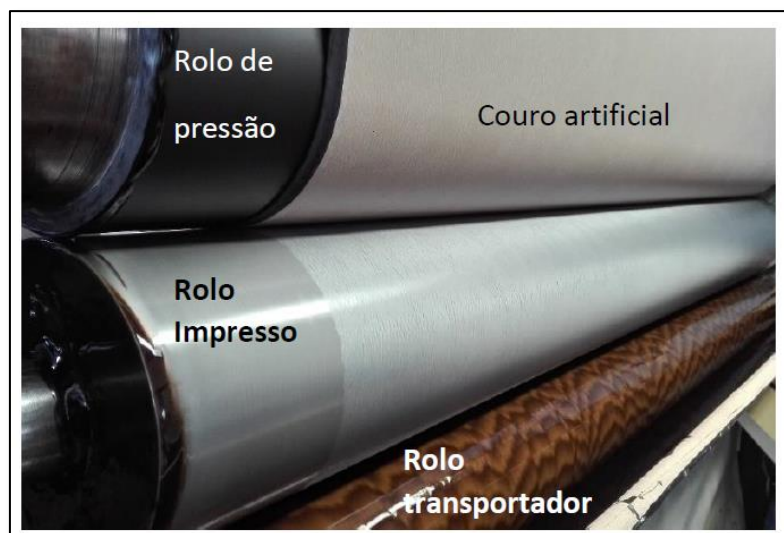
pelas três camadas de PVC e o suporte têxtil, segue para a terceira estufa, que está, aproximadamente, a 200 °C e é onde se dá a expansão do artigo, finalizando a etapa global do recobrimento [5].

### 2.5.3 ACABAMENTO

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.

#### ✓ LACAGEM & ESTAMPAGEM

As operações de lacagem e estampagem são baseadas no conceito de rotogravura. A rotogravura consiste na transferência de um fluido de um rolo impresso para o couro artificial. A **Figura 2.17** ilustra o processo de estampagem da Monteiro, Ribas – Revestimentos. Durante este processo, o rolo transportador passa por uma tina, contendo o fluido que é transferido para o rolo impresso. O rolo impresso é colocado em contacto com o couro artificial, por ação da pressão de um outro rolo, e dá-se a transferência do fluido para o couro artificial.



**Figura 2.17** - Processo de estampagem/lacagem por rotogravura da Monteiro, Ribas – Revestimentos [3].

Em ambas as operações – lacagem e estampagem – o fluido utilizado é laca, dispersão líquida, que pode ser de base solvente ou aquosa. Enquanto na lacagem a laca é incolor, por

outro lado, na estampagem, a laca aplicada é tingida com a cor pretendida, sendo designada de tinta.

A laca possui funcionalidades relevantes, particularmente [5]:

- Redução da migração do plastificante para a superfície;
- Elevada tenacidade, dureza superficial e muito boa resistência a agentes atmosféricos;
- Aumento da resistência das propriedades superficiais;
- Compatibilidade com os aditivos;
- Alteração do tato e do brilho do artigo;
- Perfeita adesão à superfície do couro artificial.

Em contrapartida, a principal função de uma tinta é modificar o aspeto final do artigo, alterando, em parte, a cor final também.

É relevante mencionar que as lacas também possuem inconvenientes relacionados com problemas de odor inerentes à sua utilização. As lacas de base solvente facilitam a aplicação da laca e permitem uma secagem mais rápida, devido à baixa volatilidade das mesmas. Contudo, elas não se dispersam rapidamente na solução e são, simultaneamente, as que tendem a dar queixas por parte dos trabalhadores [48]. Mais uma desvantagem que se destaca é a libertação de componentes orgânicos voláteis (COV), nomeadamente, no processo de evaporação, diretamente para a atmosfera [20, 48].

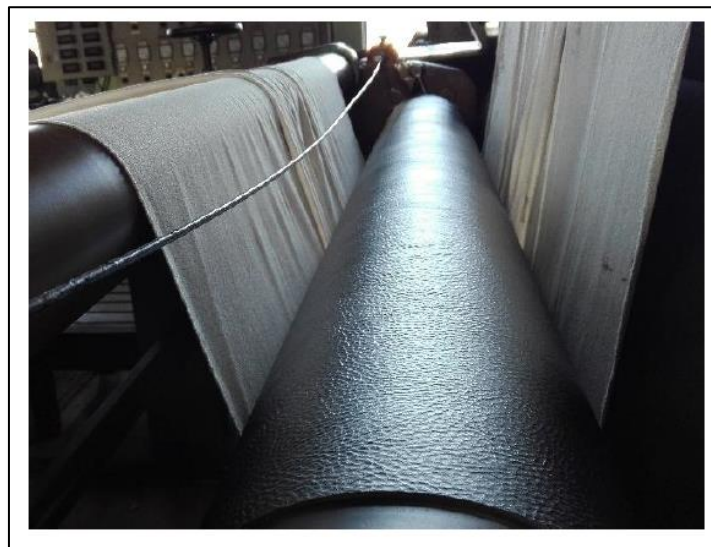
Atualmente, em termos de toxicidade, os solventes que são aplicados não apresentam qualquer risco conhecido à saúde dos trabalhadores, assumindo que os valores limites de padrão são, estritamente, seguidos. Já sobre a sua inflamabilidade, os solventes costumam possuir baixos pontos de inflamabilidade, daí ser necessário ter cuidados redobrados para evitar a ocorrência de um incêndio, por exemplo [48]. As lacas aquosas apresentam várias vantagens, particularmente, a emissão de solventes menos prejudiciais para o ambiente do que as lacas de base solvente e, da mesma forma, são menos prejudiciais para a saúde dos trabalhadores que manuseiam, diariamente, estas lacas. Este tipo de laca, devido ao tipo de solventes, tornam-se menos perigosas em caso de incêndio ou derrame [20].

Posto isto, ambas as lacas têm as suas vantagens e as suas desvantagens. Enquanto as lacas de base solvente são mais fáceis de manusear (mais voláteis, melhores performances) e

mais baratas, por outro lado, são mais prejudiciais para o ambiente e para a saúde humana, comparativamente, às lacas aquosas [20].

### ✓ GRAVAÇÃO

Durante a gravação, o couro artificial é pressionado contra um rolo impresso com uma determinada textura. Por ação da temperatura e da pressão, a textura do rolo é impressa no artigo, tal como acontece na **Figura 2.18**, onde está presente um cilindro de gravação instalado na MRR.



*Figura 2.18 - Cilindro de gravar da Monteiro, Ribas – Revestimentos [3].*

Esta unidade produz couros artificiais com diferentes gravações, como os que estão exemplificados na **Figura 2.19**.



**Figura 2.19** - Exemplos de couros artificiais com diferentes gravados aplicados na MRR [49].

Em suma, as operações de acabamento de um couro artificial são definidas consoante a aplicação deste e/ou o aspeto final pretendido.

## 2.6. Constituintes substituídos na Formulação Original

Na **Tabela 2.2** está exposta a formulação original para a produção de um couro artificial de PVC aplicável a estofos. A tabela inclui os constituintes, normalmente, utilizados nas respetivas camadas de *top*, espuma e adesiva do couro artificial.

**Tabela 2.2** - Constituintes de uma pasta de PVC convencional para a produção de couro artificial.

Componentes	Top	Espuma	Adesiva
Resina de PVC 1	✓	✓	✓
Resina de PVC 2	✓	✓	✓
Plastificante ftálico (DINP)	✓	✓	✓
Óleo de soja	✓	✗	✗
Estabilizante térmico	✓	✗	✗
Carbonato de cálcio	✓	✓	✗
Kicker	✗	✓	✓
Retardante de chama 1	✗	✓	✓
Retardante de chama 2	✗	✓	✓
Masterbatch de azodicarbonamida	✗	✓	✓

De modo a aumentar a biodegradabilidade e a sustentabilidade do produto final procedeu-se, fundamentalmente, a quatro alterações na formulação do artigo convencional, nomeadamente, o plastificante, o agente expensor, a carga e o suporte têxtil.

Tendo por base estudos realizados em anos anteriores substituiu-se o plastificante DINP por um plastificante de origem biológica (ATBC) [3, 50, 51], o agente expensor azodicarbonamida por amido [3, 50, 51, 52, 53] e o suporte convencional constituído por 65% de poliéster e 35% de algodão por um suporte 100% de algodão biológico [3, 50, 51, 52, 53].

Neste trabalho, além das alterações descritas anteriormente, realizou-se ainda a substituição do plastificante DINP por uma mistura de ATBC com óleo de soja epoxidado (ESBO) e a substituição da carga convencional – carbonato de cálcio – por cargas de origem natural, mais concretamente, um *filler* de base amido obtido de resíduos de castanha e casca de arroz.

### 2.6.1 SUBSTITUIÇÃO DO PLASTIFICANTE

O plastificante é um dos principais componentes na fabricação de filmes de PVC. É utilizado para diminuir a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e tornar o material mais flexível. Funciona como um solvente e é considerado a classe de aditivos mais utilizada em aplicações de PVC, constituindo entre 40 a 90 *phr* do peso da formulação [36].

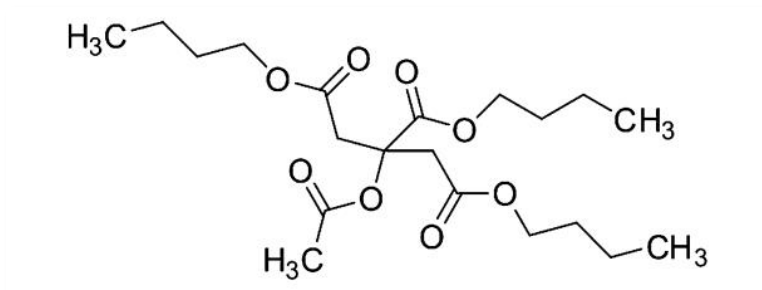
Os ftalatos são os plastificantes mais aplicados em PVC e possuem diversas aplicações, como embalagens de alimentos, dispositivos médicos, brinquedos para crianças, materiais de construção, entre outras. Contudo, estes aditivos contaminam o ambiente, alimentos e foi relatado por Bhakti et al. que vários ftalatos – em particular o DOP – são suspeitos de ter efeitos cancerígenos e tóxicos nos humanos [54].

Segundo normas europeias, o uso de DINP é proibido em plásticos para alimentos gordurosos e para alimentação infantil. Os alimentos categorizados como oleosos ou gordurosos são os que apresentam maior migração de ftalatos, devido à natureza lipofílica destes plastificantes. Além disso, bebés e crianças são mais propensos a serem afetados pelos ftalatos do que os idosos e as mulheres são mais sensíveis a estes compostos do que os homens [55]. Estudos sobre material médico revelam que há migração do DINP quando em contacto com o sangue humano. Em brinquedos, o DINP apresenta restrições, não podendo apresentar concentrações maiores que 0,1% do peso do material plastificado [29]. Apesar do seu uso só

estar restrito para as situações mencionadas, é necessário pensar em alternativas não tóxicas e mais amigas do ambiente.

Recentemente, o uso de plastificantes alternativos aos ftalatos em aplicações de PVC tem sido um tema cada vez mais discutido, trazendo ao mercado maiores desenvolvimentos voltados a este tema. Sendo assim, os plastificantes de origem vegetal têm atraído atenções para a realização de vários estudos, que concluem que o uso de misturas de plastificantes não tóxicos e biodegradáveis provenientes de recursos naturais é uma boa forma de substituir plastificantes de ftalatos convencionais [27, 54].

Atualmente, começam a introduzir-se no mercado os denominados plastificantes biológicos. Estes plastificantes possuem uma natureza biológica, sendo que não são constituídos por ftalatos; são considerados amigos do ambiente e não são tóxicos. Um dos plastificantes biológicos utilizados, mais recentemente, é o citrato de acetiltributilo (ATBC), cuja estrutura química se encontra representada na **Figura 2.20**. A aplicabilidade deste plastificante em couro artificial de PVC já foi alvo de estudo em dissertações anteriores [3, 50, 51].



*Figura 2.20 - Estrutura química do ATBC [56].*

Este plastificante é derivado do ácido cítrico, apresenta-se no estado líquido, é incolor e apresenta um odor a citrinos. É classificado como não perigoso; no entanto, pode causar irritação das vias respiratórias e é considerado levemente irritante quando em contacto com os olhos e/ou pele. Por esse motivo, devem ser aplicadas as prevenções habituais para este tipo de compostos, relativamente, ao seu manuseamento [3].

O ATBC é um plastificante amigo do ambiente, é biodegradável e de origem biológica, não é tóxico e é conhecido por ser seguro para a produção de equipamento médico, embalagens

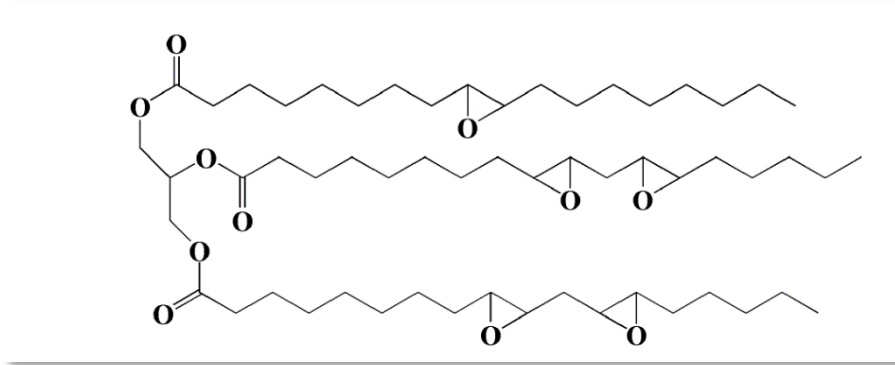
alimentares e brinquedos. O mesmo é totalmente ausente de ftalatos e de origem verde, sendo considerado *bio-based*. Para além disso, é classificado como plastificante primário, ou seja, possui alta compatibilidade com o PVC, promovendo a sua rápida gelificação. Este apresenta elevada eficiência e transparência, uma vez que é um líquido incolor e solúvel em solventes orgânicos. Como outras características destacam-se a sua boa resistência à água e à radiação UV, excelente processabilidade e a boa flexibilidade conferida a baixas temperaturas [56, 57].

O ATBC que foi incluído nas formulações dos produtos desenvolvidos no âmbito desta dissertação é um plastificante de fusão rápida, mais eficiente que o DINP, tem propriedades mecânicas comparáveis aos plastificantes ftálicos – DINP, DOP e DOA (dioctilo adipato) – e possui melhores propriedades de migração, comparativamente, ao DOA. Todavia, a sua principal restrição é o seu alto custo, comparativamente, aos ftalatos [56].

Os plastificantes de citrato foram aprovados nos Estados Unidos da América, na União Europeia e em outros países desenvolvidos com a finalidade de serem aplicados em produtos com contacto direto com o corpo humano como, por exemplo, embalagem de alimentos, brinquedos, equipamentos médicos, produtos sanitários e revestimentos de PVC. Portanto, estes plastificantes são considerados seguros, não tóxicos, utilizados principalmente nas formulações de PVC, resina de celulose e borracha sintética. Para além disso, o ATBC é intrinsecamente biodegradável, tornando-o uma opção viável para substituição do plastificante convencional (DINP) [57].

Atualmente, há um crescente interesse no uso de plastificantes de base natural, que se caracterizam pela baixa toxicidade e baixa migração, onde se enquadram os óleos epoxidados. Os óleos epoxidados são, geralmente, derivados de óleo de soja (o mais popular) ou óleo de linhaça, ambos triglicerídeos de ácidos gordos insaturados [21, 27].

O óleo de soja epoxidado (ESBO) caracteriza-se por ser um líquido amarelo não solúvel em água, mas solúvel na maioria dos solventes orgânicos. No entanto, devido à sua compatibilidade limitada com o PVC e à menor eficiência de plastificação (em comparação com o DINP) este é aplicado, maioritariamente, como um plastificante secundário [26]. A sua estrutura química está representada na **Figura 2.21**.



*Figura 2.21 - Estrutura química do óleo de soja epoxidado [57].*

O óleo de soja, para além de ser plastificante, também desempenha o papel de co-estabilizante nas pastas de PVC, visto que possui a capacidade de neutralizar o ácido clorídrico libertado no processo de desidrocloração. Sendo um plastificante secundário, normalmente, é misturado com plastificantes primários com a finalidade de melhorar as propriedades e/ou reduzir o custo do produto, já que o ESBO possui um baixo custo e substitui, parcialmente, o plastificante primário [26].

Quanto à biodegradabilidade, este produto é considerado bastante biodegradável, o que foi comprovado, por exemplo, num estudo realizado por A.V. Schulthess em 1988, cujo objetivo da investigação foi determinar a taxa de biodegradação do óleo de soja epoxidado. Ao fim de 28 dias, em 10 mg de substância teste foi obtida uma biodegradação de 79%, concluindo-se que o ESBO é facilmente biodegradável [58].

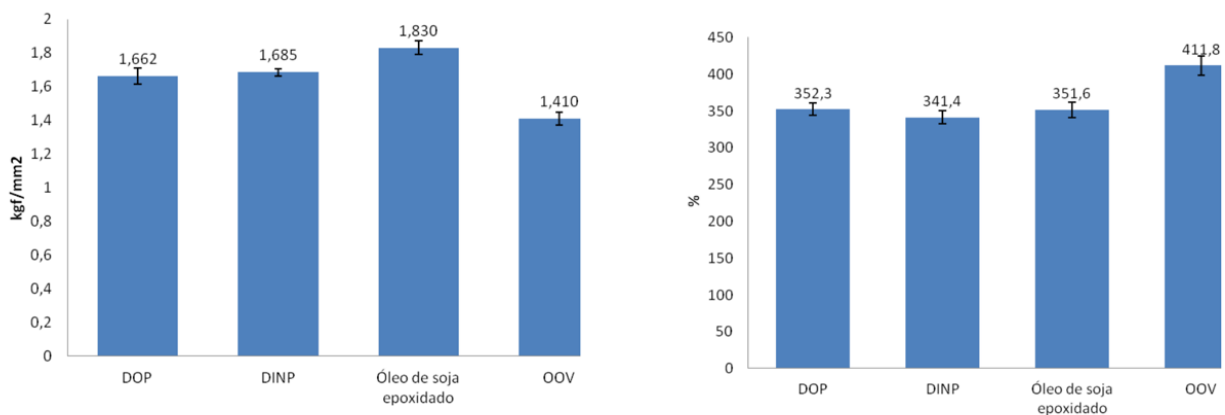
Um dos inconvenientes dos óleos epoxidados é a sua alta viscosidade e sua tendência a cristalizar sob baixas temperaturas, o que pode levar a dificuldades de armazenamento. No entanto, qualquer ocorrência de precipitação pode ser redissolvida, rapidamente, com o aquecimento entre 30 e 40 °C por um curto período de tempo, sem efeito prejudicial na plastificação ou estabilização das propriedades [21]. Para além disso, quando são aplicados em altas concentrações num determinado produto, posteriormente, podem ocorrer problemas de migração, em consequência da sua menor compatibilidade com o PVC [17].

O estudo conduzido por Hociko e Rodolfo [59] demonstra uma análise comparativa de formulações flexíveis de PVC, aplicando plastificantes de origem renovável (óleo de soja epoxidado e um óleo de origem vegetal) e plastificantes primários tradicionais, nomeadamente, DOP e DINP. A resina de PVC e os aditivos foram misturados nas proporções descritas na **Tabela 2.3.**

**Tabela 2.3** – Constituição das formulações estudadas (phr) [59].

Componentes	1	2	3	4
<b>Resina SP 1000</b>	100	100	100	100
<b>DOP</b>	60	0	0	0
<b>DINP</b>	0	60	0	0
<b>ESBO</b>	0	0	60	0
<b>Óleo de origem vegetal</b>	0	0	0	60
<b>Estabilizante térmico</b>	1,5	1,5	1,5	1,5
<b>Lubrificante</b>	0,1	0,1	0,1	0,1

A **Figura 2.22** ilustra valores médios de dois ensaios de resistência físico-mecânica, especificamente, a resistência à tração ( $\text{kgf}/\text{mm}^2$ ) e o alongamento à rotura (%) para as diferentes formulações em foco.



**Figura 2.22** – Valores médios de resistência à tração (lado esquerdo) e alongamento à rotura (lado direito) para as diferentes formulações. Adaptado de [59].

Os autores deste trabalho concluíram que comparando os plastificantes tradicionais (DOP e DINP) aos alternativos (óleo de soja epoxidados e óleo de origem vegetal), os dois últimos apresentaram resultados similares, relativamente, à resistência a tração e ao alongamento na rotura. A formulação que incluía ESBO apresentou maior resistência à tração ( $1,830 \text{ kgf}/\text{mm}^2$ ) e um alongamento à rotura semelhante aos ftalatos. Com isto, a principal conclusão retirada deste estudo foi que é possível realizar a substituição dos ftalatos por plastificantes de origem

vegetal, sem comprometer as propriedades físico-mecânicas do produto. Porém, é necessário ter em consideração a aplicação do mesmo, principalmente, em situações cuja perda de massa por temperatura seja relevante, já que utilizando o óleo de origem vegetal como plastificante, este apresentou alta volatilidade quando realizado o teste de perda de massa, comparativamente, aos restantes plastificantes em estudo.

Um estudo sobre a combinação de um plastificante primário com ESBO demonstrou que a adição de óleo de soja epoxidado em reduzidas quantidades (5 *phr*) ao ECA (Acetato de Cardanol Epoxidado) melhora não só a estabilidade térmica, mas também as propriedades mecânicas, apesar da menor compatibilidade do ESBO com o PVC [26].

Através de ensaios termogravimétricos, observou-se ainda que o ESBO, quando submetido a degradação térmica (em atmosfera de azoto), demonstrou ter 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 [26, 57].

Na **Tabela 2.4** estão presentes os valores para as propriedades mecânicas dos filmes de PVC que contêm os plastificantes DOP e ESBO.

**Tabela 2.4** - Propriedades mecânicas de filmes de PVC que contêm os plastificantes DOP e ESBO.  
Adaptado de [26].

AMOSTRAS	Resistência à Tração (MPa)	Alongamento à Rotura (%)	Módulo de Young	Tg (°C)
PVC/DOP (50 <i>phr</i> )	17,9±0,5	699±20	15,7±0,2	29,2
PVC/DOP (50 <i>phr</i> ) + ESBO (5 <i>phr</i> )	19,8±0,1	634±19	23,3±1,9	23,8

A adição de uma pequena quantidade de ESBO (5 *phr*) como plastificante secundário resultou numa ligeira diminuição da temperatura de transição vítrea (Tg). Em consequência, o filme de PVC tornou-se mais rígido (aumento do módulo de Young), aumentando a sua resistência à tração. O módulo de Young, também conhecido como módulo de elasticidade, mede a resistência de um determinado material à deformação elástica. Quanto maior for o seu

módulo de elasticidade, mais rígido é o material sob o ponto de vista elástico; logo, menor é a sua flexibilidade.

Com base no que foi abordado até este momento, neste trabalho irá realizar-se o estudo, primeiramente, da substituição do plastificante DINP por ATBC. Este estudo já foi efetuado em dissertações de mestrado anteriores [3, 50, 51]. Posteriormente, será realizado o estudo da substituição do plastificante DINP por uma mistura de ATBC com ESBO (8 *phr*), de modo a constatar se há ou não uma melhoria das propriedades mecânicas com a adição de uma maior proporção de óleo de soja epoxidado, comparativamente, à que já é aplicada na formulação das pastas de PVC da Monteiro, Ribas – Revestimentos (3 *phr*).

## 2.6.2 SUBSTITUIÇÃO DO AGENTE EXPANSOR

Em 1994, a azodicarbonamida (ADCA) 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 proibida a sua aplicação em compostos poliméricos, que estejam em contacto com alimentos, dado que os seus subprodutos de decomposição reagem com os alimentos, formando compostos altamente tóxicos [40].

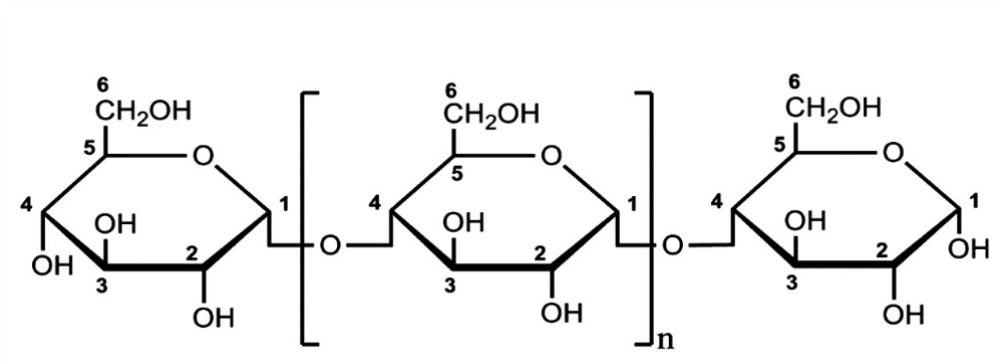
Dado o perigo que representa para o corpo humano e pelo facto deste aditivo não ser sustentável, é essencial encontrar alternativas para o seu uso. Sendo o objetivo deste trabalho obter um couro artificial mais biodegradável e tendo como base dissertações realizadas em anos anteriores, a azodicarbonamida foi substituída por uma mistura de amido e água [3, 50, 51, 52, 53].

Dentro da família dos polímeros naturais, o amido tem sido considerado um dos materiais mais promissores devido à sua atraente combinação de disponibilidade, baixo custo e comportamento termoplástico, para além de ser biodegradável, reciclável e renovável. Os polissacarídeos são os potenciais substitutos dos polímeros petroquímicos, em virtude de serem recursos naturais e biodegradáveis [60].

A sua obtenção é realizada a partir de diversas fontes vegetais, como pinhão, mandioca, batata, milho, arroz, etc. Em todas estas plantas, o amido está armazenado sob a forma de grânulos, que variam em tamanho e na sua composição, dependendo da planta do qual é extraído [61]. Estes grânulos apresentam um determinado grau de organização molecular,

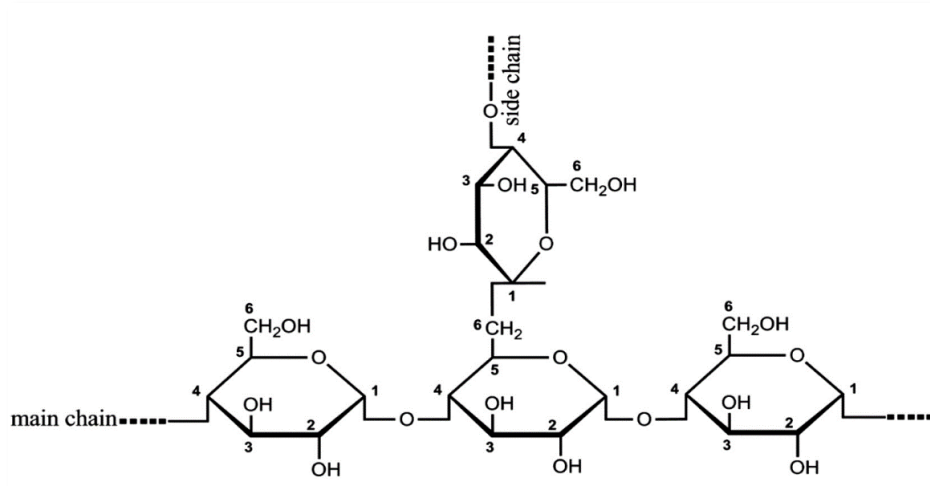
dependendo da espécie; os grânulos de amido são considerados semicristalinos com graus de cristalinidade que variam entre os 20 e 45%. O mesmo possui uma coloração branca, é insípido, inodoro e em contacto com a água fria forma uma suspensão [62].

Este polímero natural é constituído por duas unidades estruturais, isto é, 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. Para além disso, este polissacarídeo possui uma elevada solubilidade em água [61]. A sua estrutura química está exposta na **Figura 2.23**.



*Figura 2.23 - Estrutura química da amilose [61].*

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 [61]. A sua estrutura química pode ser observada através da **Figura 2.24**.



*Figura 2.24 - Estrutura química da amilopectina [61].*

Na **Tabela 2.5** estão expostos os conteúdos percentuais de amilose e amilopectina de amidos provenientes de diferentes fontes, bem como o diâmetro do seu grânulo.

*Tabela 2.5 - Composição de diferentes amidos e o diâmetro do seu grânulo. Adaptado de [61].*

Amido	Amilose (%)	Amilopectina (%)	Diâmetro do grânulo ( $\mu$ )
<b>Trigo</b>	26-27	72-73	25
<b>Milho</b>	26-28	71-73	15
<b>Batata</b>	20-25	79-74	15
<b>Amido ceroso</b>	<1	99	10
<b>Amilomaize</b>	50-80	20-50	40-100

Por causa da sua estrutura molecular, o amido é considerado insolúvel em água fria. No máximo, cerca de 30% de água fria consegue penetrar nas regiões amorfas do grânulo, sem perturbar as micelas (zonas cristalinas). Contudo, segundo Singh et al., quando as moléculas de amido são aquecidas na presença de uma quantidade abundante de água, a estrutura cristalina do amido é quebrada, ocorrendo a perda da sua organização estrutural. Inicialmente, as moléculas de amido começam a vibrar mais intensamente, quebram-se as pontes de hidrogénio intermoleculares, permitindo assim que a água penetre nas micelas [63].

O aquecimento contínuo na presença de água em excesso resulta na perda total das zonas cristalinas do grânulo e, em consequência, no desaparecimento da sua birrefringência<sup>4</sup>, tornando o amido transparente. Posteriormente, ocorre um aumento no inchamento e na solubilidade do grânulo de amido. Este inchamento irreversível aumentará o volume dos grânulos até 40% do seu tamanho original. Comprometendo-se a sua organização estrutural, o amido perde as suas propriedades originais, transformando-se numa pasta com comportamento pseudoplástico. Todo este processo descrito até ao momento é designado de gelatinização [63, 64].

A temperatura na qual a birrefringência desaparece é denominada de ponto de gelatinização ou temperatura de gelatinização. No entanto, como essa temperatura não é bem definida, uma vez que os menores grânulos gelatinizam primeiro e os maiores depois, aplica-se o termo de faixa de temperatura de gelatinização. O amido gelatinizado apresenta viscosidade máxima na temperatura de gelatinização [63].

Para que ocorra a formação de espuma é necessário que haja condições específicas como, por exemplo, o uso de temperatura acima da temperatura de gelatinização do amido e de ebulição da água e um aumento da pressão dentro de um sistema fechado. Para cada amido existe um intervalo de gelificação característico. O amido estudado nesta dissertação foi o amido de batata, sendo que o seu intervalo de gelificação se encontra entre os 56 e 62 °C [64].

Com o aquecimento, os grânulos de amido gelatinizam numa pasta espessa, enquanto a água que foi aprisionada se evapora rapidamente, levando à expansão da pasta e, conseqüentemente, à formação de uma espuma. Todo este fenómeno é conhecido como gelatinização. De uma forma geral, este processo ocorre a uma temperatura e um tempo de gelatinização na faixa dos 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 [46].

A água funciona como agente de expansão nas espumas de amido, pois a sua evaporação proporciona a 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

---

<sup>4</sup> A birrefringência é uma propriedade ótica de um material que possui diferentes índices de refração para diferentes direções de propagação da luz.

baixa a viscosidade da pasta de amido, uma vez que o aumento da viscosidade faz diminuir a expansão da espuma [46].

A presença de água nas espumas de amido possui algumas funções, como [65]:

- Auxilia na dispersão dos componentes sólidos na massa;
- Auxilia na obtenção da viscosidade adequada;
- Lubrifica as partículas sólidas;
- Dissolve os componentes solúveis;
- Propicia a gelatinização do amido;
- Promove a expansão da massa, através da formação de vapor.

Anderson e Hodson concluíram que se se aumentar o teor de água na massa, vai-se aumentar o número e tamanho de alvéolos internos (vazios) na estrutura da espuma, o que diminui a sua densidade. Em teoria, quanto mais água existir na massa, mais vapor é produzido e, então, maiores serão as células produzidas. Contrariamente, quanto menor for o teor de água na formulação, as espumas de amido apresentarão células menos abertas e mais densas. As células das espumas de amido são consideradas abertas, devido à falta de integridade das suas paredes. No entanto, a alta sensibilidade à humidade e à água das espumas de amido, por vezes, limita o seu uso para uma gama mais ampla de aplicações, devido à natureza altamente higroscópica do amido [65].

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 de agente de nucleação [46].

As fibras naturais – bagaço de malte, cânhamo, farelo de trigo, etc. – 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, consequentemente, são menos higroscópicas, diminuindo a sensibilidade das espumas à humidade. Segundo Soykeabkaew et al., as fibras tendem a aumentar a viscosidade da formulação de amido e, também, atuam como agente de nucleação, proporcionando superfície para o crescimento das células das bolhas, que surgem no processo de formação das espumas. Dessa forma, em alguns sistemas, as espumas de amido reforçadas com fibras exibem células pequenas com paredes mais finas e menor densidade quando comparadas às espumas sem a presença de fibras. Assim, os autores deste estudo constataram que 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 [46].

O amido é considerado, também, uma opção viável para acelerar o ataque de microrganismos e garantir pelo menos uma biodegradação parcial. Os microrganismos consomem o amido presente, levando à perda da integridade estrutural e, conseqüentemente, perdas das propriedades mecânicas. Por esse motivo, os revestimentos que contêm amido na sua composição não possuem uma *performance* tão elevada, comparativamente, aos revestimentos que contêm apenas PVC [66].

Posto isto e na continuidade de trabalhos anteriores, nos produtos desenvolvidos neste estudo irá substituir-se a *masterbatch* de azodicarbonamida por uma *masterbatch* de amido e água.

### 2.6.3 SUBSTITUIÇÃO DA CARGA

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. Estes aditivos são, na sua grande maioria, de origem mineral, sendo o carbonato de cálcio a mais usada em PVC.

A indústria de polímeros tem um recente interesse em enchimentos de subprodutos industriais e outros materiais residuais com potencial no que toca à sua reciclabilidade. Esta nova classe de enchimentos inclui enchimentos de fontes naturais (por exemplo, fibras naturais), subprodutos industriais (por exemplo, serragem, cascas de arroz, resíduos de castanha) e, mais recentemente, na forma de cinza de sílica – um resíduo industrial – obtido pela queima de cascas de arroz [67].

A casca de arroz é um dos principais resíduos na produção de arroz que, anualmente, se acumula em grandes volumes. Quimicamente, os constituintes orgânicos da casca de arroz são, maioritariamente, a celulose, a hemicelulose e a lenhina, sendo considerada uma fibra lenhocelulósica. Estes componentes também podem ser encontrados na madeira [68].

Num estudo realizado por Petchwattana e Covavisuraruch, em vez de usar fibra de madeira, os resíduos da casca de arroz foram selecionados como enchimento, isto é, a casca de arroz foi considerada um material de enchimento adequado para compósitos de madeira e plástico – chamados de *Wood Plastic Composites* (WPC) – devido à sua renovabilidade,

abundante disponibilidade e biodegradabilidade. A principal conclusão desse estudo foi que a casca de arroz é um enchimento eficaz para WPC preparados a partir de PVC, em termos de propriedades mecânicas e aparência visual [68].

A fruta da castanha (*Castanea sativa Mill*) é, amplamente, produzida em Portugal. Em 2016, a indústria da castanha portuguesa produziu e processou cerca de 28 000 toneladas de castanha. Durante o processamento desta fruta, são produzidas grandes quantidades de resíduos da castanha (casca de castanha, castanha podre, entre outros) que podem ser, posteriormente, usados para alimentação animal, como fertilizantes, como enchimento do couro ou que são, simplesmente, queimados. A presença destes subprodutos nos campos leva a um aumento de insetos prejudiciais ao cultivo; os subprodutos que são queimados levam à emissão de gases de combustão. Devido ao impacto no meio ambiente, vários autores sugeriram novas formas de usar os subprodutos da castanha [69].

Demiante et al. realizaram estudos para caracterizar a castanha e o seu amido. A composição química das castanhas mostrou alto nível de amido, sendo este o seu principal componente [70].

Mais recentemente, o enchimento com amido em composições de PVC plastificado e semirrígido foi investigado como um meio de promover a biodegradabilidade. Os efeitos do amido nas propriedades físicas e mecânicas dessas composições foram, geralmente, semelhantes aos de cargas inorgânicas, mas com menos opacificação. Descobriu-se que o PVC com amido é facilmente atacado por microrganismos, normalmente, encontrados no solo [33].

Uma das cargas alvo de estudo nesta dissertação é um *filler* de base de amido obtido de resíduos de castanha. Este *filler* tem um aspeto granulado bege, possui um bom poder de enchimento do couro, é recomendado para aplicação na fase de recurtume ou engorduramento do couro e pode ser utilizado sobre diferentes tipos de pele, em particular, sobre bovino, caprino e ovino. O mesmo é constituído por [71]:

- 98% de matéria orgânica (% m/m em base seca);
- 2% de matéria mineral (% m/m em base seca);
- 29% de amido (% m/m em base seca).

O uso de subprodutos provenientes tanto da indústria do arroz, como da indústria da castanha, é uma possível forma de promoção da sustentabilidade económica e ambiental destes setores industriais.

Assim, pretende-se substituir o carbonato de cálcio – a carga inorgânica usada nas típicas formulações de PVC – por casca de arroz e, posteriormente, por um *filler* de base amido obtido através de resíduos da indústria da castanha. Com a realização destas alterações, de forma univariante, será possível estudar as diferenças nas propriedades físico-mecânicas dos produtos finais.

### 3. Metodologia Experimental

Neste capítulo estão expostos os materiais e métodos experimentais utilizados, desde a preparação das pastas à elaboração do produto final. Também é aqui abordada a metodologia experimental aplicada para a caracterização físico-mecânica dos produtos finais.

Para o desenvolvimento desta dissertação foi necessário, inicialmente, compreender como são desenvolvidas as pastas de PVC e o seu processo industrial para a produção de revestimentos na fábrica da Monteiro, Ribas – Revestimentos, S.A. Além disso, foi observada a forma de preparação das pastas, os seus constituintes e respetivas funções que desempenham no plastisol.

No trabalho de dissertação de mestrado de Sofia Sousa [3] estudou-se a substituição do plastificante convencional (ftalato de diisononilo - DINP) pelo plastificante biológico citrato de acetiltributilo e a substituição da *masterbatch* de azodicarbonamida pela *masterbatch* de amido e água.

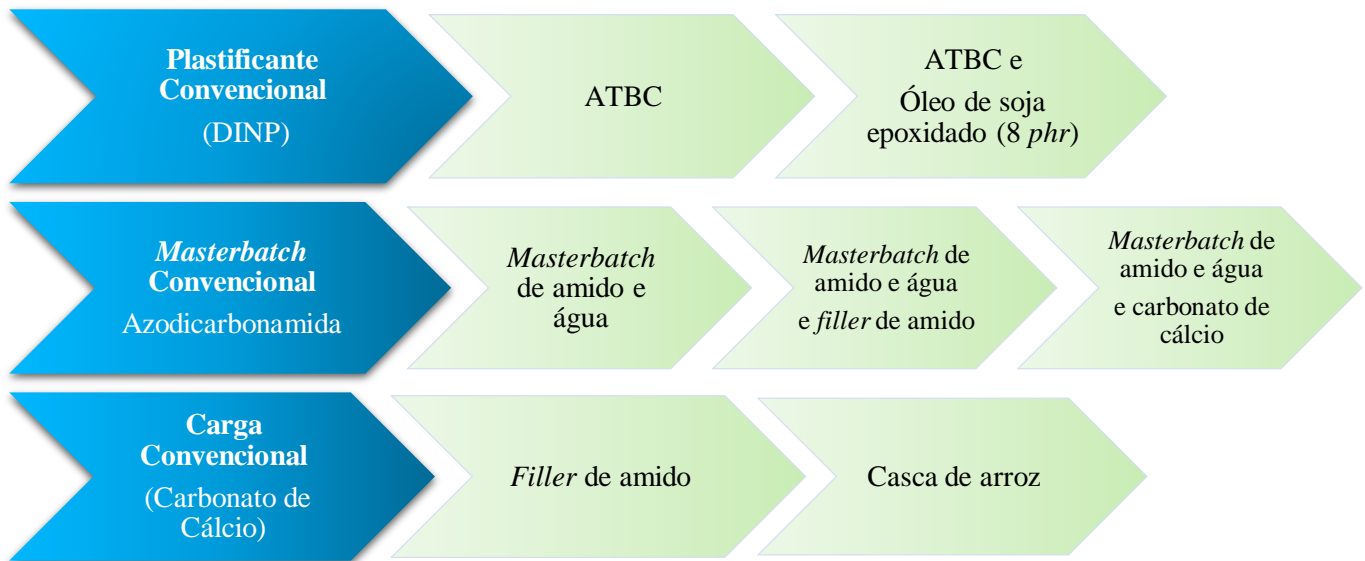
Assim sendo, para este trabalho atual definiram-se algumas alterações já realizadas em trabalhos anteriores e outras especificadas de seguida. Destacam-se, de entre as já realizadas com resultados positivos, a substituição do plastificante convencional – ftalato de diisononilo (DINP) – pelo plastificante biológico citrato de acetiltributilo (ATBC) e como novo estudo a substituição do plastificante ftálico por uma mistura de ATBC com óleo de soja (8 *phr*).

No percurso do trabalho já efetuado anteriormente irá realizar-se o estudo da substituição da *masterbatch* de azodicarbonamida pela *masterbatch* de amido e água sem e com adição de agentes de nucleação, nomeadamente, o carbonato de cálcio e o *filler* de amido.

A importância da procura de novos constituintes na formulação, que resultem num produto mais sustentável e biodegradável levou, ainda, à substituição da carga convencional – carbonato de cálcio – por duas cargas alternativas, nomeadamente, um *filler* de amido obtido de resíduos da indústria da castanha e casca de arroz. Todas estas substituições foram efetuadas de forma univariante de modo a entender a influência de cada um dos componentes alternativos adicionados nas pastas de PVC e estão esquematizadas na **Figura 3.1**.

Para além disso, pretende-se avaliar a eficiência do carbonato de cálcio e do *filler* de base amido como agentes de nucleação na *masterbatch* de amido e água, de modo a promover a

uniformização da estrutura celular da espuma de amido e, possivelmente, aumentar a espessura do produto final.



**Figura 3.1** - Substituições realizadas na formulação convencional das pastas de PVC.

Por indicação de um fabricante de óleo de soja epoxidado, a quantidade ótima a utilizar do mesmo para evitar a sua migração é de 8 a 10 phr num plastificante ftálico. Assim sendo, foi definida a proporção de 8 phr de óleo de soja e 50 phr de citrato de acetiltributilo como uma mistura de plastificantes de carácter biológico.

### 3.1 Ensaios à Escala Laboratorial

O estudo iniciou-se com a realização das modificações, anteriormente, referidas em ensaios à escala laboratorial. Posteriormente, os produtos cujos resultados se aproximaram das especificações requeridas foram alvos de um estudo à escala piloto.

Como produto base, foi utilizado o produto obtido no estudo realizado por Sofia Sousa em 2018 [3] e que demonstrou bons resultados, no que diz respeito à formação de uma película sem defeitos e a uma boa adesão ao revestimento. Recorde-se que na produção deste couro se usou, como plastificante, o citrato de acetiltributilo e, como agente de expansão, uma *masterbatch* de amido e água com a proporção de 70:55:25, em peso, de amido/plastificante/água.

Deste modo, repetiu-se o ensaio realizado pela autora, conferindo-se que não existiam defeitos de expansão na superfície do filme (“bolhas”), devido à utilização de amido.

Considerando a formulação do artigo anteriormente desenvolvido foram, então, executados os ensaios para o estudo da substituição do carbonato de cálcio por cargas alternativas com o intuito de se verificar alguns parâmetros, nomeadamente, o aspeto físico, a aderência ao suporte, o peso e a espessura.

Seguindo um estudo univariante, avaliou-se a *performance* do carbonato de cálcio e do *filler* de base amido como agentes de nucleação e a sua influência em diferentes percentagens mássicas (3, 5, 10, 25 e 50%) na *masterbatch* de amido e água. Foram efetuados ensaios laboratoriais com o objetivo de se conseguir promover a uniformização da estrutura celular da espuma de amido, o que poderia levar ao aumento da espessura do produto final.

Para dar início aos ensaios laboratoriais, todas as matérias-primas necessárias foram pesadas para um recipiente e, posteriormente, foram homogeneizadas até se obter uma pasta. Uma vez produzida a pasta em estudo, realizou-se a produção dos diferentes artigos. Para tal, foi utilizado o equipamento disponível no laboratório, designado por *W. Mathis AG*. Cada camada é curada no interior da estufa a uma temperatura e tempo otimizado para os produtos de PVC que é, normalmente, cerca de 200 °C e um tempo de 50 segundos para que ocorra a fusão da pasta de PVC.

Com o equipamento ilustrado na **Figura 3.2** foi possível obter amostras de dimensão A4 para avaliar e realizar alguns testes físico-mecânicos.



*Figura 3.2 - Equipamento W. Mathis A.G. utilizado para recobrimento das pastas a nível laboratorial.*

Este equipamento é composto por dois elementos, mais concretamente, uma estrutura com um papel siliconado acoplado, onde é colocada a pasta, e a estufa, que permite a gelificação e posterior fusão da pasta.

Sendo assim, em primeiro lugar, foi colocado o papel pretendido na referida estrutura. Depois, essa estrutura foi introduzida na estufa com a finalidade de eliminar qualquer vestígio de humidade. Depois deste passo, foi colocada a galga na posição adequada e foi ajustada a espessura e o peso. Este ajuste foi realizado através da aplicação da pasta de PVC no papel siliconado, recorrendo a uma faca que se move longitudinalmente pelo papel e que vai pressionar a pasta de PVC no mesmo. O conjunto formado pelo papel siliconado e pela camada de PVC foi, posteriormente, colocado na estufa para que a pasta sofresse a fusão. Após ter sido realizado o controlo do peso e da espessura, aplicou-se a pasta pretendida, novamente, da mesma forma que foi realizado o ajuste destes parâmetros. Este processo foi repetido até se obter as três camadas do revestimento, aplicando as camadas seguintes por cima das camadas anteriores. O conjunto das três camadas de revestimentos foi, depois, deixado na estufa por um determinado período de tempo, suficiente para que a camada expansora atingisse a espessura pretendida.

Posteriormente, procedeu-se à produção dos produtos à escala piloto e, de seguida, à sua caracterização físico-mecânica. Ao longo deste projeto foram, também, medidas as viscosidades de todas as pastas.

### 3.2 Ensaios à Escala Piloto

Os produtos que foram elaborados à escala laboratorial permitiram tirar algumas conclusões relacionadas com a expansão do produto e com o aspeto visual e estético. Porém, para se realizar uma avaliação correta das propriedades mecânicas e físicas dos produtos formulados é recomendado que estes sejam produzidos à escala piloto, já que desta forma, as condições de tempo de residência na estufa e as temperaturas de gelificação, assim como o próprio método e equipamentos usados, se aproximam mais do processo realizado à escala industrial.

As pastas que foram efetuadas a nível laboratorial, de modo a avaliar a *performance* do carbonato de cálcio e do *filler* de base amido em diferentes percentagens mássicas (3; 5; 10, 25 e 50%) na *masterbatch* de amido e água, como agentes de nucleação, não foram desenvolvidas à escala piloto, uma vez que não foram observadas melhorias, relativamente, à expansão das pastas.

As formulações das pastas de PVC estudadas com o objetivo de desenvolver um couro artificial mais biodegradável e que foram elaboradas à escala piloto são baseadas na formulação original das pastas de PVC com as seguintes alterações:

- **CONVENCIONAL** – Sem substituições, ou seja, utilização do plastificante ftálico DINP, da *masterbatch* de azodicarbonamida como agente expensor convencional e do carbonato de cálcio como carga convencional.
- **FORMULAÇÃO 1** – Substituição do plastificante ftálico (DINP) pelo plastificante citrato de acetiltributilo (ATBC).
- ❖ **Formulação 1.1** – Substituição do plastificante DINP pelo plastificante ATBC e substituição da *masterbatch* de azodicarbonamida pela *masterbatch* de amido e água. Manteve-se o carbonato de cálcio como carga convencional.

- ✓ **Formulação 1.1.1** – Substituição do plastificante DINP pelo plastificante ATBC, substituição da *masterbatch* de azodicarbonamida pela *masterbatch* de amido e água e substituição da carga de carbonato de cálcio pelo *filler* de base amido (apenas na camada espuma). O *filler* foi peneirado e possui uma granulometria inferior a 125  $\mu\text{m}$ .
  - ✓ **Formulação 1.1.2** – Substituição do plastificante DINP pelo plastificante ATBC, substituição da *masterbatch* de azodicarbonamida pela *masterbatch* de amido e água e substituição da carga de carbonato de cálcio pela casca de arroz (apenas na camada espuma). A casca de arroz foi peneirada e consistia numa mistura de 2 granulometrias diferentes, nomeadamente, menor que 125  $\mu\text{m}$  (11 *phr*) e menor que 210  $\mu\text{m}$  (19 *phr*). Sendo que a quantidade de casca de arroz necessária era de 30 *phr* e pelo facto de não haver carga suficiente disponível para serem realizadas mais peneirações, decidiu-se fazer a mistura de casca de arroz (< 125  $\mu\text{m}$ ) com granulometria superior (210  $\mu\text{m}$ ).
  - ✓ **Formulação 1.1.3** – Substituição do plastificante DINP pelo plastificante ATBC, substituição da *masterbatch* de azodicarbonamida pela *masterbatch* de amido e água e substituição da carga de carbonato de cálcio pelo *filler* de base amido (nas camadas *top* e espuma). Este *filler* é proveniente de um 2º carregamento e a “olho nu” constatou-se que possuía uma granulometria inferior ao *filler* de amido proveniente do 1º carregamento, antes do mesmo ter sido peneirado. Por esse motivo, decidiu-se não peneirar esta carga.
- **FORMULAÇÃO 2** – Substituição do plastificante ftálico (DINP) por uma mistura de citrato de acetiltributílo (50 *phr*) e óleo de soja epoxidado (8 *phr*).
- ❖ **Formulação 2.1** – Substituição do plastificante DINP por uma mistura de ATBC (50 *phr*) e ESBO (8 *phr*) e substituição da *masterbatch* de azodicarbonamida pela *masterbatch* de amido e água. Manteve-se o carbonato de cálcio como carga convencional.

A elaboração das pastas utilizadas para a elaboração dos vários produtos foi realizada de forma semelhante ao processo industrial de preparação de pastas: primeiro são pesados todos os componentes líquidos, seguidos dos componentes em forma sólida, para cada uma das três camadas de PVC – *top*, espuma e adesiva. As quantidades de cada um dos componentes varia consoante a formulação do produto em questão.

Após a preparação da pasta de PVC, a mesma é misturada num agitador em hélice até ficar homogénea e, de seguida, vai passar por um moinho tricilindrico, cujos cilindros estão encostados entre si de forma que a pasta passe entre eles e, por pressão, grumos ou grânulos presentes na pasta vão ser desfeitos, garantindo uma homogeneização praticamente total da pasta. Por fim, as pastas são aplicadas no equipamento piloto, que funciona de forma idêntica à máquina de recobrimento industrial.

A composição de cada uma das formulações fundamentadas para a elaboração das pastas do produto convencional e dos produtos alternativos pode ser consultada no Anexo A. Por motivos de confidencialidade, o nome específico dos constituintes aplicados nas diferentes camadas encontra-se codificado.

### 3.3 Caracterização físico-mecânica

Após a produção dos produtos desenvolvidos à escala piloto tornou-se necessário caracterizá-los. Deste modo, é importante referir os ensaios físico-mecânicos realizados, assim como os equipamentos manuseados para esse fim. Os procedimentos e respetivas normas para tal encontram-se detalhados desde o capítulo 3.3.1 até ao capítulo 3.3.11.

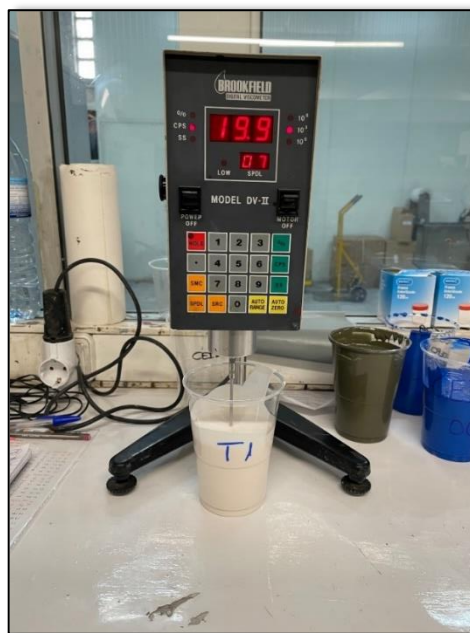
#### 3.3.1 VISCOSIDADE DE BROOKFIELD

A viscosidade de *Brookfield* é medida segundo a norma ISO 2555:1989, operando um viscosímetro rotacional *Brookfield DV-II*, que está ilustrado na **Figura 3.3**. Para este ensaio, recolheu-se uma amostra da pasta em estudo num copo e este foi colocado 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, está relacionada com a facilidade de aplicação das pastas

nos equipamentos de recobrimento, podendo atingir valores que por serem muito elevados ou muito baixos tornam bastante difícil ou impossível a sua aplicação.

As viscosidades das pastas foram medidas depois de terem passado no moinho tricilindrico, após dois e sete dias. A viscosidade foi avaliada nestes três períodos distintos, de forma a entender o comportamento das pastas (envelhecimento) ao longo do tempo, já que estas podem estar vários dias em repouso até serem utilizadas. Os valores da viscosidade de cada pasta podem ser consultados no Anexo B.



*Figura 3.3 - Viscosímetro de Brookfield utilizado para medir as viscosidades das pastas.*

### 3.3.2 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 área da mesma e a espessura é a distância entre a face e o verso da amostra.

Para determinar o peso, tomou-se uma tira a toda a largura do rolo com pelo menos 15 cm de comprimento. Com apoio de um cortante circular cortaram-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. 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>.

Depois pesou-se cada uma das amostras e registou-se, multiplicando por 100, o valor obtido para se obter o resultado em  $\text{g/m}^2$  e calculou-se a média aritmética do peso das amostras.

Para determinar a espessura de cada uma dessas três amostras recorreu-se ao medidor de espessura MITUTOYO como o que está exposto na **Figura 3.4**. A espessura é expressa em milímetros (mm).



**Figura 3.4** - Medidor de espessura utilizado para determinar a espessura dos produtos [5].

### 3.3.3 RESISTÊNCIA À TRACÇÃO E ALONGAMENTO À ROTURA

A Norma ISO 1421, de título “*Rubber - or plastics-coated fabrics – Determination of tensile strength and elongation at break*”, especifica dois métodos de ensaio para a determinação da resistência à tração de tecidos revestidos. O método mais utilizado para a aplicação em estofos é o denominado método 1 (teste da tira).

Neste ensaio, uma amostra de 50 mm de largura por 250 mm de comprimento é alongada a uma velocidade constante de 100 mm/min. Os ensaios são realizados no sentido do comprimento (teia) e no sentido da largura (trama) do couro artificial em ensaios triplicados. A resistência à tração define-se como a força necessária para provocar a rotura de uma amostra quando sujeita a uma força de tração. Este método permite, também, a determinação do alongamento à rotura, que é a deformação máxima que o material aguenta até partir [72].

Com o dinamómetro *Shimadzu EZ-LX*, que se encontra na **Figura 3.5**, é possível obter valores de resistência à tração e do alongamento à rotura, simultaneamente.

É de salientar que caso o alongamento à rotura seja superior a 75%, é necessário reduzir o comprimento do provete para 15 cm e ajustar a distância entre garras para 100 mm.



*Figura 3.5 - Ensaio de resistência à tração com o Dinamómetro Shimadzu EZ-LX.*

### 3.3.4 RESISTÊNCIA AO RASGAMENTO

A Norma ISO 4674 – Parte 1 tem como título “*Rubber – or plastics-coated fabrics – Determination of tear resistance – Part 1: Constant rate of tear methods*” e especifica dois métodos para a determinação da resistência ao rasgamento: o denominado método A, método da língua (rasgo duplo) e o denominado método B, método das calças (rasgo simples). Este último foi o método aplicado para a determinação do rasgamento dos produtos desenvolvidos neste estudo.

Para a determinação da resistência ao rasgamento é determinada a força média necessária de início e propagação de um rasgo num tecido revestido quando este é sujeito a um deslocamento de velocidade constante de 100 mm/min [73].

Para a realização do ensaio são cortadas amostras em ambos os sentidos do couro artificial, teia e trama, e em triplicado com as dimensões de 50 mm de largura por 200 mm de comprimento. Estas amostras possuem ainda um corte central de 100 mm, perpendicular à

largura da amostra [73]. Na **Figura 3.6** é possível visualizar um ensaio de resistência à ao rasgamento com o dinamómetro *Shimadzu EZ-LX*.



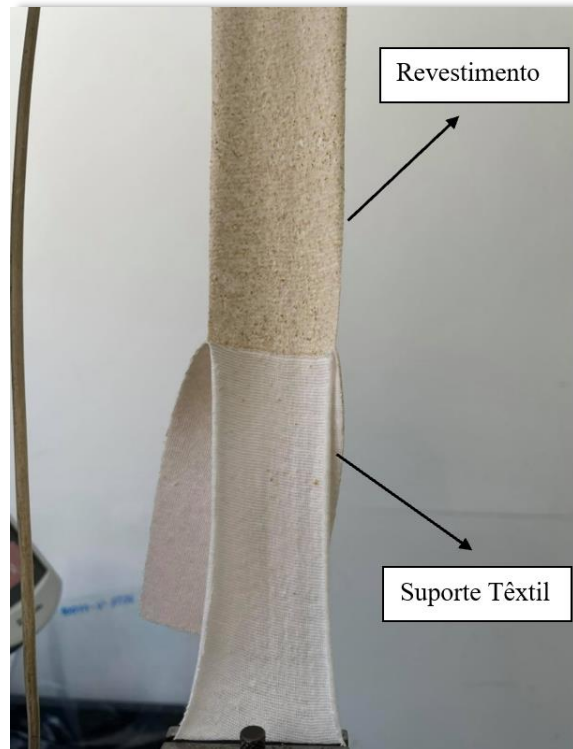
**Figura 3.6** - Ensaio de resistência ao rasgamento com o Dinamómetro Shimadzu EZ-LX.

### 3.3.5 RESISTÊNCIA À ADESÃO DO REVESTIMENTO

A Norma ISO 2411 tem como título “*Rubber – or plastics-coated fabrics — Determination of coating adhesion*” e especifica um método para a determinação da força de adesão das camadas de PVC ao suporte têxtil num couro artificial.

Neste método é cortada uma amostra de 50 mm de largura por 200 mm de comprimento. O conjunto constituído pelas camadas de PVC do couro artificial das amostras é separado do respetivo suporte têxtil. Esta separação é realizada com o auxílio de um solvente apropriado, que permite separar o conjunto das pastas de PVC do suporte têxtil, até cerca de metade da amostra. Posteriormente, as amostras são colocadas no dinamómetro e é determinada a força necessária, força de adesão, para separar a outra metade da amostra [74].

Assim sendo, a adesão do revestimento ao suporte é a força necessária para que o revestimento se destaque do suporte. Na **Figura 3.7** está exemplificado este ensaio, sendo possível visualizar a separação do filme conjunto das camadas de PVC do seu respetivo suporte.

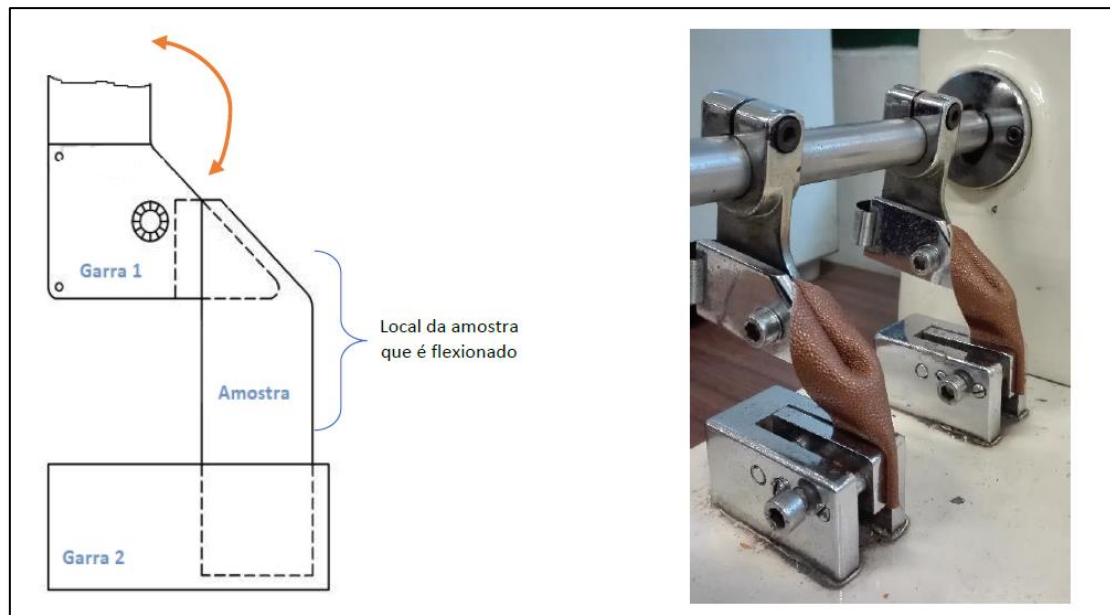


**Figura 3.7** - Ensaio de resistência à adesão do revestimento com o Dinamómetro Shimadzu EZ-LX.

### 3.3.6 RESISTÊNCIA À FLEXÃO (23 °C)

A Norma ISO 5402 – Parte 1 tem como título “*Leather – Determination of flex resistance – Part 1: Flexometer method*” e especifica um método de ensaio para determinação da resistência à flexão.

A resistência à flexão é a capacidade do revestimento não fissurar após uma série de flexões, nas condições especificadas no ensaio. Neste ensaio, uma amostra de 45 mm de largura por 70 mm de comprimento é colocada no flexómetro *Bally G140*, como está esquematizado na **Figura 3.8**.



**Figura 3.8** - Exemplo esquemático do modo de colocação das amostras no flexómetro (lado esquerdo) [72] e representação de uma amostra de um couro artificial de PVC no suporte de amostras do flexómetro (lado direito).

Assim, deverão ser cortadas seis amostras, três no sentido da teia e três no sentido da trama. Tendo em conta a **Figura 3.8**, estas amostras são colocadas no flexómetro, dobradas ao longo do comprimento, de forma que o revestimento de PVC (de cor castanha) fique em contacto com ele próprio; esta extremidade (a de cima) é colocada na garra 1. A outra extremidade (a de baixo) é dobrada de forma contrária, isto é, de forma que o suporte têxtil fique em contacto com ele próprio, e é colocada na garra 2.

Durante o ensaio a garra 1 movimentar-se rotativamente num ângulo de  $22^\circ$  com uma frequência de 100 ciclos por minuto. Este movimento irá provocar uma tensão na fenda formada pelo couro artificial após a colocação no suporte do flexómetro [75].

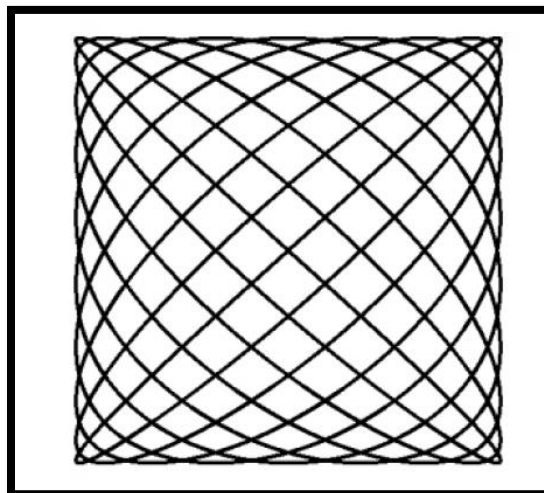
Posteriormente, a amostra é avaliada ao fim de um determinado número de ciclos definido pelo operador. Através da **Figura 3.9** é possível constatar como é suposto as amostras estarem corretamente colocadas no flexómetro *Bally G140*.



**Figura 3.9** - Amostras de couro artificial de PVC posicionadas no suporte de amostras do flexómetro Bally G140.

### 3.3.7 RESISTÊNCIA À ABRASÃO

A Norma ISO 5470-2 tem como título “*Rubber – or plastic-coated fabrics – Determination of abrasion resistance – Part2: Martindale abrader*” e o seu objetivo é avaliar o desgaste (abrasão) da amostra quando esta é sujeita a um movimento cíclico complexo, designado de figura de *Lissajous* e que se encontra representado na **Figura 3.10**.



**Figura 3.10** - Representação esquemática de uma figura de *Lissajous* [73].

Este movimento provoca a fricção da amostra num tecido abrasivo durante um determinado número de ciclos. Após o ensaio é avaliado o desgaste da amostra numa escala de 0 a 5. Uma classificação de grau 0 indica que não houve desgaste, enquanto uma classificação de 5 indica que o filme de PVC foi removido na totalidade, expondo o suporte têxtil do couro artificial [76]. O equipamento utilizado para a realização deste ensaio é um abrasímetro *Martindale* (James H. Heal & Co. Ltd), que se encontra representado na **Figura 3.11**.



**Figura 3.11** – Abrasímetro Martindale usado para a realização do ensaio de resistência à abrasão.

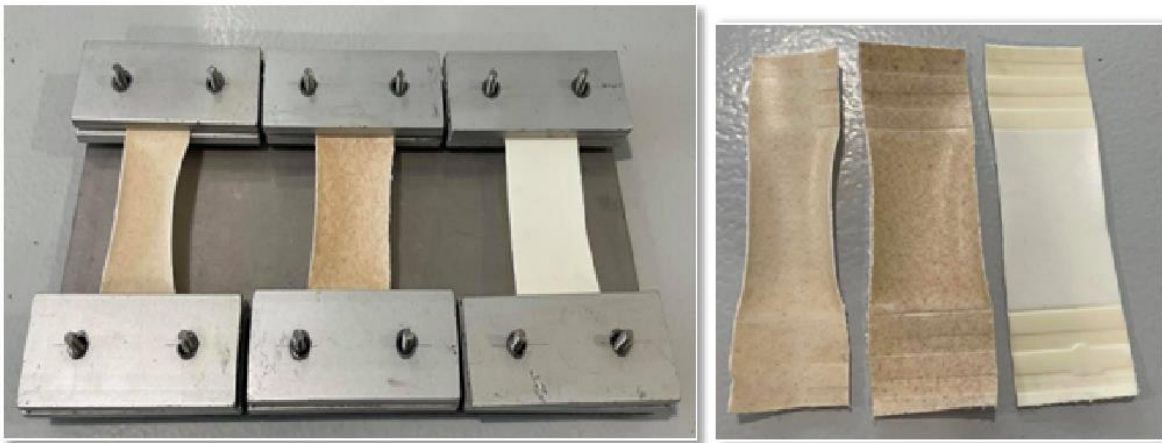
A resistência à abrasão é definida como a capacidade de uma amostra resistir a um determinado número de ciclos sem apresentar qualquer tipo de defeito.

### 3.3.8 SOLIDEZ DA COR À LUZ

Este ensaio tem por base a Norma ISO 105-B02, “*Textiles – Tests for colour fastness – Part B02: Colour fastness to artificial light*”, que analisa o comportamento do couro artificial quando exposto à luz solar artificial durante um determinado período.

A resistência à luz define-se como a capacidade de uma amostra não sofrer alteração da cor quando sujeita à luz artificial por um determinado período de tempo.

As amostras a testar são posicionadas num porta-amostras, totalmente, esticadas. Seguidamente, este porta-amostras vai ser colocado numa câmara de luz radiação UV *Ara-Lux*, sendo que as amostras vão ser expostas a radiação proveniente de lâmpadas, que emitem luz ultravioleta durante 7 dias consecutivos. No fim deste período, é possível observar se ocorreu degradação da cor das amostras. As amostras, antes e depois de serem expostas a radiação UV, podem ser visualizadas na **Figura 3.12**.



*Figura 3.12 - Amostras no porta-amostras antes de serem colocadas na câmara de luz (lado esquerdo) e amostras após ensaio de solidez da cor à luz (lado direito).*

No fim do período de ensaio, as amostras são analisadas e comparadas com a escala dos azuis, que está exposta na **Figura 3.13**.



*Figura 3.13 - Escala dos azuis [5].*

A escala dos azuis consiste em 8 amostras de tecido de algodão tingido com 8 corantes azuis, os quais desvanecem após um período de tempo conhecido. A escala foi desenvolvida de forma que cada amostra desvaneça duas a três vezes mais devagar em relação à anterior. Por exemplo, a amostra 3 começa a desvanecer após 5 a 15 dias, a amostra 6 após 6 a 12 semanas e a amostra 8 após 6 a 15 meses, a partir do momento em que a escala é sujeita à radiação UV [77].

Esta escala estabelece a diferença de cor entre um provete antes e depois de ter estado sujeito à luz UV e vai de 1 a 8, sendo o grau 1 atribuído a pouca resistência à luz e o grau 8 atribuído a elevada resistência à luz. Assim, a mesma permite classificar uma amostra quanto à sua resistência à luz, ou seja, quanto maior for a alteração da cor constatada na amostra (comparativamente à sua cor antes da exposição), após exposição a radiação UV durante 168 horas consecutivas, menor será o grau atribuído à mesma.

### 3.3.9 SOLIDEZ DA COR À FRICÇÃO

Existem diferentes ensaios de solidez da cor à fricção, que podem ser aplicados a um couro artificial. A solidez da cor à fricção é a capacidade do artigo manchar, ou não, o feltro ou tecido abrasivo, quando sujeito a um movimento de fricção [78]. Os ensaios de solidez da cor à fricção podem ser realizados a seco ou a húmido, quando o feltro ou tecido abrasivo é embebido em água ou num solvente.

Existem, principalmente, dois equipamentos para realização deste tipo de ensaio: o *Crockmeter*, cujo ensaio é especificado na norma ISO 105-X12, e o *Veslic*.

O ensaio segundo a norma ISO 105-X12, cujo título é “*Textiles – Tests for colour fastness – Part X12: Colour fastness to rubbing*”, especifica um método de determinação da resistência da cor à fricção, utilizando um tecido abrasivo de algodão seco ou húmido durante um determinado número de ciclos. Normalmente, este ensaio é realizado a seco e a húmido durante 20 ciclos.

O equipamento *Veslic* LAB/50782 permite realizar a avaliação da resistência à lixívia e ao álcool etílico 96% v/v do couro artificial. O aparelho manuseado para a realização deste ensaio pode ser visualizado na **Figura 3.14**.



*Figura 3.14 - Aparelho utilizado para a realização do ensaio de solidez da cor à fricção.*

Tanto para um caso, como para o outro, após 2 horas do término do ensaio, a alteração da cor no local onde a amostra sofreu fricção é avaliada por comparação com a escala dos cinzentos, que está demonstrada na **Figura 3.15** [78].



*Figura 3.15 – Escala dos cinzentos para a alteração de cor [5].*

### 3.3.10 COMBUSTIBILIDADE HORIZONTAL

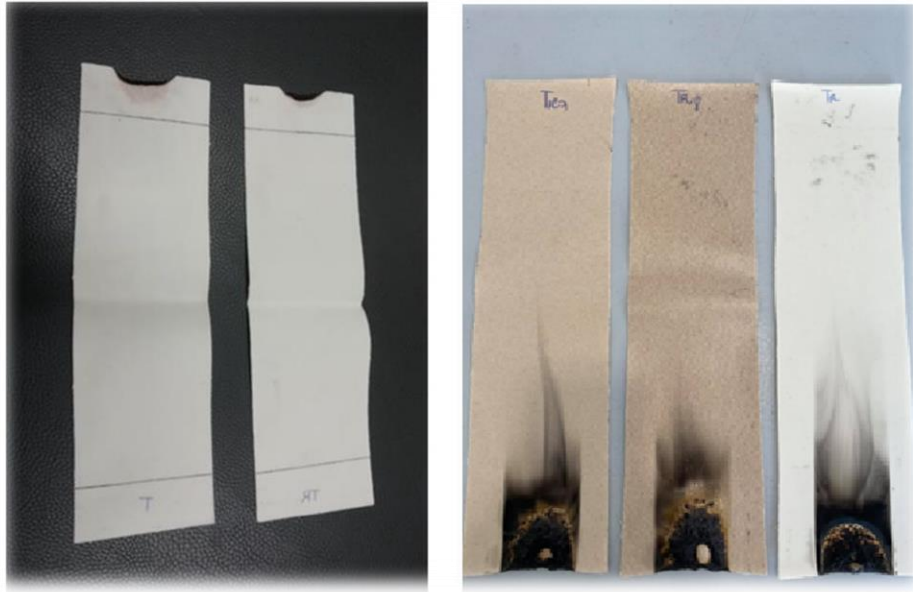
O ensaio de combustibilidade tem como objetivo avaliar se o produto resiste à chama, isto é, permite avaliar a velocidade de combustão de um produto, podendo o mesmo ser considerado autoextinguível ou não. A realização deste ensaio tem por base a norma FMVSS 302 com utilização de uma câmara de combustão de aço inoxidável [79].

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 (**Figura 3.16**) [79].

De seguida, os provetes foram colocados na câmara de combustão e com recurso a um bico de *Bunsen* foi induzida a queima do provete. A partir do momento em que a chama entrou em contacto com o provete foram cronometrados 15 segundos. Se nestes 15 segundos, o provete queimou até à marca estabelecida (1º traço de referência), então o produto é considerado autoextinguível. Pelo contrário, se o provete continuou a queimar após o 1º traço, deve-se continuar a cronometrar o tempo total que o provete demorou a queimar; neste caso, calcula-se a velocidade de combustão, dividindo o comprimento da área ardida pelo tempo total [79].

Se a velocidade de combustão for inferior a 100 mm/min, o produto é considerado não combustível; caso contrário é considerado combustível ou não autoextinguível, não respeitando o limite máximo da norma para a velocidade de combustão [79].

Na **Figura 3.16** também pode ser observado o aspeto de algumas das amostras após as mesmas terem sido alvo do ensaio de combustibilidade horizontal.



**Figura 3.16** - Provetes no sentido da teia (T) e no sentido da trama (TR) (lado esquerdo) e amostras após ensaio de combustibilidade horizontal (lado direito).

### 3.3.11 MICROSCOPIA ÓTICA INVERTIDA

Para a observação microscópica da superfície das amostras recorreu-se ao microscópio ótico invertido *Nikon eclipse MA100*, que se encontra na **Figura 3.17**. Este microscópio possibilita obter imagens numa gama de ampliação de 5x até 100x. Com a realização de uma análise por microscopia invertida aos produtos desenvolvidos é possível avaliar a incorporação dos diferentes produtos na sua matriz.



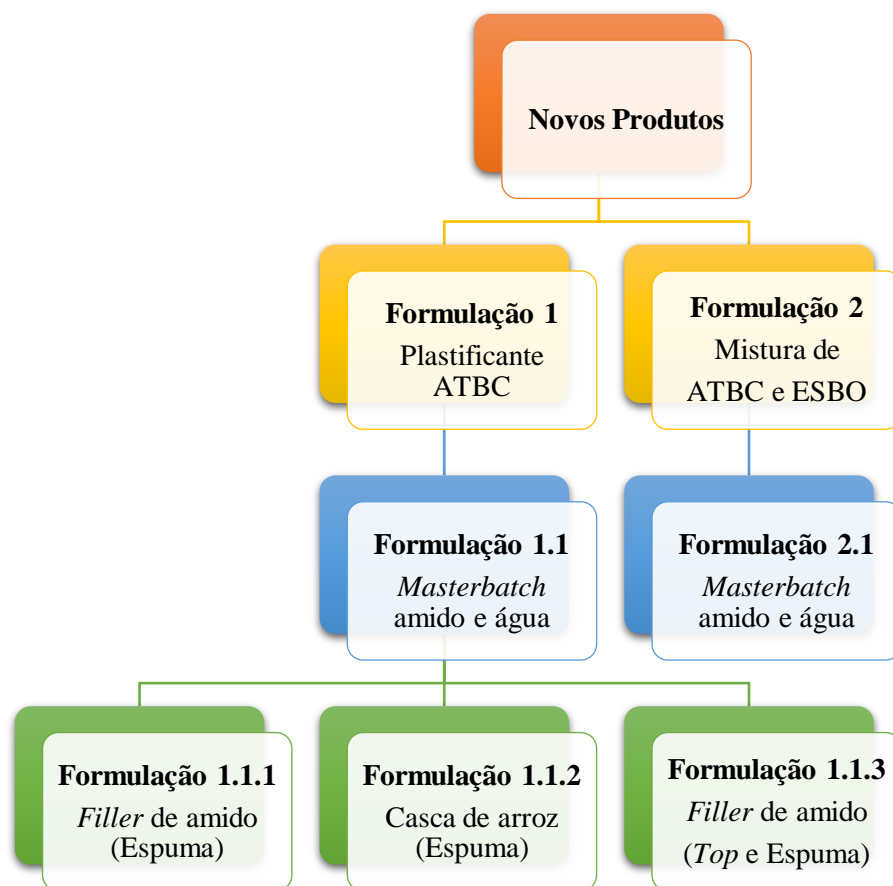
*Figura 3.17 - Microscópio ótico invertido utilizado.*



## 4. Resultados e Discussão

### 4.1 Formulações dos Novos Produtos

Antes de abordar os resultados referentes à caracterização físico-mecânica dos protótipos efetuados à escala piloto apresenta-se, esquematicamente, na **Figura 4.1** a substituição efetuada em cada formulação dos novos produtos. Este esquema tem como objetivo facilitar a compreensão das formulações dos produtos que foram desenvolvidos no âmbito deste trabalho. É importante referir que a sua elaboração teve como base a formulação convencional.



**Figura 4.1** - Representação esquemática das formulações estudadas para o desenvolvimento dos novos produtos.

Este esquema possui uma tabela auxiliar, que é a **Tabela 4.1**, onde estão definidas todas as substituições realizadas em cada uma das formulações estudadas. Todos os produtos foram elaborados com um suporte têxtil de algodão biológico.

**Tabela 4.1** - Alterações realizadas em cada uma das formulações estudadas.

<b>Convencional</b>	<b>Plastificante DINP, <i>masterbatch</i> de azodicarbonamida e carbonato de cálcio como carga</b>
<i>Formulação 1</i>	Plastificante ATBC
<i>Formulação 1.1</i>	Plastificante ATBC e <i>masterbatch</i> de amido
<i>Formulação 1.1.1</i>	Plastificante ATBC, <i>masterbatch</i> de amido e <i>filler</i> de base amido (espuma)
<i>Formulação 1.1.2</i>	Plastificante ATBC, <i>masterbatch</i> de amido e casca de arroz (espuma)
<i>Formulação 1.1.3</i>	Plastificante ATBC, <i>masterbatch</i> de amido e <i>filler</i> de base amido ( <i>top</i> e espuma)
<i>Formulação 2</i>	Mistura de ATBC (50 phr) e óleo de soja epoxidado (8 phr)
<i>Formulação 2.1</i>	Mistura de ATBC (50 phr), óleo de soja epoxidado (8 phr) e <i>masterbatch</i> de amido

Estas formulações foram realizadas com o objetivo de desenvolver um couro artificial com maior caráter biodegradável, mais sustentável e *eco-friendly* – em comparação com o couro artificial obtido através da formulação convencional – com uma percentagem de matérias-primas naturais igual ou superior a 50%.

Em primeiro lugar, foi implementada a substituição do plastificante ftálico DINP pelo plastificante de caráter biológico citrato de acetiltributílo (ATBC), dando origem ao produto correspondente à Formulação 1, mantendo-se a *masterbatch* de azodicarbonamida e o carbonato de cálcio como carga.

No entanto, este plastificante possui um alto custo, relativamente, ao DINP. Numa tentativa de aproveitar o óleo de soja epoxidado (ESBO), uma matéria-prima potencialmente mais biodegradável, que já estava presente na Monteiro, Ribas – Revestimentos S.A., e de forma a diminuir o custo da formulação, foi também estudada a mistura de ATBC (50 phr) e ESBO (8 phr). A literatura refere que o ESBO é, normalmente, misturado com plastificantes primários com a finalidade de melhorar as propriedades do produto final. A substituição do DINP por uma mistura de ATBC e ESBO corresponde à Formulação 2, mantendo-se a *masterbatch* de azodicarbonamida e o carbonato de cálcio como carga nessa formulação.

Posteriormente, decidiu-se estudar o poder de expansão da *masterbatch* de amido e água. Esta alteração foi efetuada nas Formulações 1 e 2, dando origem às Formulações 1.1 e 2.1, mantendo-se o carbonato de cálcio como carga convencional em ambas as formulações.

De seguida, foi implementada a alteração da carga tradicional (carbonato de cálcio). Em primeiro lugar, o carbonato de cálcio foi substituído por um *filler* de base amido obtido de resíduos de castanha. Fez-se esta substituição apenas na camada espuma, permanecendo a camada *top* com carbonato de cálcio; estas alterações correspondem à Formulação 1.1.1. Foi realizada a substituição da carga apenas na camada de espuma, de modo a verificar se ocorria ou não um grande desperdício de carga, isto é, do *filler* de base amido no moinho tricilindrico, onde se dá a homogeneização praticamente total da pasta antes do seu processamento.

Posteriormente, fez-se a substituição do carbonato de cálcio por casca de arroz, igualmente, apenas na camada espuma, pela mesma razão mencionada anteriormente, dando origem à Formulação 1.1.2. No entanto, notou-se que a homogeneização desta pasta era mais difícil, comparativamente, com o *filler* de amido. Por este motivo, o desperdício de casca de arroz, que se constatou a “olho nu” no moinho tricilindrico foi, consideravelmente, superior.

Posto isto, de modo a aumentar a percentagem de constituintes naturais no artigo final e, possivelmente, aumentar a sua taxa de biodegradação, decidiu-se substituir a carga convencional também na camada *top*. A carga escolhida para este fim foi o *filler* de amido, uma vez que foi a que proporcionou uma homogeneização mais fácil da pasta e um menor desperdício de carga na operação de moagem. Esta alteração deu origem ao produto correspondente à Formulação 1.1.3, que é o produto que possui maior percentagem de componentes naturais, cerca de 56%. O cálculo da percentagem de componentes naturais presentes no produto 1.1.3 pode ser consultado no Anexo C.

Não foi realizada a substituição da carga convencional na Formulação 2.1, uma vez que a presença de ESBO na pasta fez com esta se tornasse muito viscosa, que é um dos principais inconvenientes encontrados na literatura sobre a aplicação do ESBO como plastificante. Este fenómeno já era esperado, visto que o óleo de soja epoxidado é um plastificante secundário, ou seja, não é tão compatível com o PVC (em comparação com o ATBC), dificultando a homogeneização do plastisol. Caso se tivesse realizado a substituição da carga, pelo facto de qualquer uma das cargas alternativas possuir granulometria superior à do carbonato de cálcio ( $<90 \mu\text{m}$ ) e juntando o aumento de viscosidade do plastisol, isto implicaria um desgaste ou até mesmo danificação da máquina de recobrimento, consequências que são irreversíveis. A substituição da carga convencional na Formulação 2.1 e o estudo da otimização da viscosidade deste plastisol só compensaria se os resultados físico-mecânicos deste protótipo fossem muito

melhores do que os resultados alcançados pelo protótipo 1.1, o que não se verificou. Por causa destes motivos, não se deu continuidade aos ensaios com esta mistura de plastificantes.

## 4.2 Estudo dos Agentes de Nucleação

Avaliou-se a *performance* do carbonato de cálcio e do *filler* de base amido em diferentes percentagens mássicas (3; 5; 10, 25 e 50%) na *masterbatch* de amido e água, como agentes de nucleação. Foram efetuados ensaios laboratoriais com o objetivo de se conseguir promover a uniformização da estrutura celular da espuma de amido, o que poderia levar ao aumento da espessura do produto final.

Concluiu-se que nenhum destes *fillers* atua como agente de nucleação na *masterbatch* de amido, uma vez que não se verificou um aumento da espessura do produto estudado à escala laboratorial. Provavelmente, estas cargas possuem uma granulometria superior à que é necessária para que ocorra o favorecimento de bolhas, que atuam como locais de nucleação.

Sem a adição de agente de nucleação, os produtos elaborados à escala laboratorial apresentaram uma espessura de 0,23 mm. Com a adição dos *fillers*, obtiveram-se produtos com 0,24 mm de espessura para todas as percentagens mássicas estudadas.

O *filler* de amido aplicado neste estudo foi o proveniente do 2º carregamento, ou seja, o que não foi peneirado. Tendo isto em conta, deveria ter sido realizada a sua moagem, de modo a conseguir obter uma carga com uma granulometria ainda mais baixa que 90  $\mu\text{m}$  (granulometria do carbonato de cálcio). Desta forma, seria possível constatar se haveria alguma influência na espessura final aplicando-se uma carga com uma granulometria inferior.

## 4.3 Caracterização dos Produtos Finais

Neste subcapítulo estão expostos os resultados obtidos, relativamente, à caracterização físico-mecânica de três dos sete protótipos desenvolvidos à escala piloto. Visto que os protótipos correspondentes à substituição da carga são os que possuem maior percentagem de constituintes naturais e uma vez que são os que cumprem o objetivo desta dissertação – possuem uma percentagem de componentes naturais superior a 50% – decidiu-se comparar as suas propriedades físico-mecânicas com as correspondentes ao do produto convencional.

Uma vez que a Formulação 1.1.1 e Formulação 1.1.3 possuem a mesma carga (*filler* de amido) e é a Formulação 1.1.3 que possui maior % de constituintes naturais (pois foi substituído o carbonato de cálcio presente nas camadas *top* e espuma), avaliou-se a Formulação 1.1.3, juntamente, com a Formulação 1.1.2 (casca de arroz), pois são os protótipos que contêm cargas diferentes.

Portanto, pretende-se analisar os valores correspondentes aos produtos das seguintes formulações:

- ❖ **Formulação convencional** (Formulação de referência);
- ❖ **Formulação 1.1.2** (Plastificante ATBC, *masterbatch* de amido e água e casca de arroz na camada espuma);
- ❖ **Formulação 1.1.3** (Plastificante ATBC, *masterbatch* de amido e água e *filler* de amido nas camadas *top* e espuma).

Os resultados, com os seus respetivos coeficientes de variação, da caracterização físico-mecânica destes três produtos serão apresentados de seguida. Nestas tabelas estão, também, enquadrados os resultados do produto desenvolvido anteriormente (produto Bio 16.1) com o objetivo de avaliar as propriedades físico-mecânicas dos produtos recentemente desenvolvidos, comparando-os com o que foi desenvolvido em 2018 (Bio 16.1) [3].

Os resultados médios obtidos e respetivo coeficiente de variação (%) para o peso ( $\text{g/m}^2$ ) e espessura (mm) dos produtos em estudo estão presentes na **Tabela 4.2**.

**Tabela 4.2** - Valores médios obtidos para o peso e espessura.

	Produto Bio 16.1 a)	Convencional	Formulação 1.1.2	Formulação 1.1.3
Peso (g/m <sup>2</sup> )	681,0	712,0 (2,7)	706,3 (0,3)	735,0 (0,6)
Espessura (mm)	0,81	1,01 (2,4)	0,86 (0,7)	0,86 (0,7)

a) Resultados obtidos em estudos anteriores, em que se substituiu o plastificante ftálico pelo plastificante ATBC e a *masterbatch* de azodicarbonamida por *masterbatch* de amido e água na camada espuma. Foi utilizado um suporte de algodão biológico.

Analisando a **Tabela 4.2** é possível verificar que os produtos desenvolvidos no âmbito deste trabalho e o produto Bio 16.1 encontram-se dentro da especificação teórica estabelecida para o peso. Essa especificação é  $\pm 5\%$  do valor do peso do produto convencional, ou seja, entre [676,4 - 747,6] g/m<sup>2</sup> e todos os pesos estão enquadrados nesse intervalo. O produto 1.1.3 é o que possui maior peso (735,0 g/m<sup>2</sup>), o que pode traduzir-se no facto do *filler* de amido possuir maior peso, relativamente, ao carbonato de cálcio. Mesmo assim, este valor está dentro da especificação.

Quanto à espessura, apenas o produto convencional (1,01 mm) está enquadrado dentro da especificação pretendida [0,90-1,10] mm. Com isto, é possível concluir que os produtos contendo *masterbatch* de amido não possuem uma espessura tão elevada como os produtos que contêm *masterbatch* de azodicarbonamida. Isto significa que o poder de expansão do amido, para as condições ensaiadas, é inferior ao da azodicarbonamida.

Contudo, os produtos referentes às Formulações 1.1.2 e 1.1.3 possuem uma espessura superior (0,86 mm) à do produto Bio 16.1 (0,81 mm). A diferença observada poderá ser devida a erros aleatórios intrínsecos à medição, mas também poderá resultar do facto da granulometria de ambas as cargas (casca de arroz e *filler* de amido) ser superior à granulometria do carbonato de cálcio (<90  $\mu\text{m}$ ). Outra justificação plausível poderá ser o facto destas atuarem como agentes de nucleação durante o processamento, promovendo a criação de bolhas, ou seja, locais de nucleação onde vai ocorrer a difusão do gás dentro da fase líquida da bolha, levando a espumas com uma estrutura celular mais uniforme, o que contribui para um aumento de espessura do produto final, comparativamente, ao produto Bio 16.1.

A espessura das formulações 1.1.2 e 1.1.3 (0,86 mm) está, relativamente, próxima da espessura mínima pretendida (0,90 mm).

Na **Tabela 4.3** estão expostos os resultados médios obtidos e respetivos coeficientes de variação (%) para a resistência à tração (N) e alongamento à rotura (%) dos produtos em estudo.

**Tabela 4.3** - Valores médios obtidos para a resistência à tração e alongamento na rotura.

		Produto Bio 16.1 a)	Convencional	Formulação 1.1.2	Formulação 1.1.3
<b>Resistência à Tração (N)</b>	Teia	422,3	387,7 (2,2)	384,7 (2,5)	384,9 (4,2)
	Trama	322,9	242,4 (4,1)	231,0 (0,4)	266,1 (3,7)
<b>Alongamento à Rotura (%)</b>	Teia	53,8	50,4 (1,0)	37,8 (1,2)	52,8 (1,4)
	Trama	217,5	183,8 (1,6)	182,4 (0,8)	193,1 (2,5)

a) Resultados obtidos em estudos anteriores, em que se substituiu o plastificante ftálico pelo plastificante ATBC e a *masterbatch* de azodicarbonamida por *masterbatch* de amido e água na camada espuma. Foi utilizado um suporte de algodão biológico.

Relativamente à resistência à tração, os quatros produtos possuem o mesmo suporte, que é constituído por algodão biológico. Constatou-se que, no sentido da teia, o produto Bio 16.1 é o único que possui um valor superior (422,3 N), comparativamente, ao produto convencional (387,7 N). Contudo, as resistências à tração dos novos produtos estão, ligeiramente, abaixo das do produto convencional. No sentido da trama, tanto o produto Bio 16.1 (322,9 N), como o da Formulação 1.1.3 (266,1 N) apresentam um resultado superior ao do produto convencional (242,2 N). Pode-se afirmar que a composição dos novos produtos desenvolvidos neste trabalho não parece afetar, significativamente, a resistência à tração.

Quanto ao alongamento à rotura, tanto no sentido da teia como no sentido da trama, apenas o produto alternativo 1.1.2 possui resultados (37,8 N e 182,4 N), ligeiramente, inferiores aos que foram alcançados pelo produto convencional (50,4 N e 183,8 N).

Na **Tabela 4.4** estão expostos os resultados médios obtidos e respetivos coeficientes de variação (%) para a resistência ao rasgamento (N) e resistência à adesão (N) dos produtos em estudo.

**Tabela 4.4** - Valores médios obtidos para a resistência ao rasgamento e resistência à adesão.

		Produto Bio 16.1 a)	Convencional	Formulação 1.1.2	Formulação 1.1.3
Resistência ao Rasgamento (N)	Teia	23,2	15,2 (3,2)	16,4 (4,6)	18,3 (2,1)
	Trama	26,4	22,0 (4,8)	17,5 (3,5)	20,4 (9,4)
Resistência à Adesão (N)	Teia	72,3	69,4 (4,1)	69,4 (3,8)	93,7 (1,8)
	Trama	33,2	36,2 (2,6)	43,7 (1,2)	57,1 (3,5)

a) Resultados obtidos em estudos anteriores, em que se substituiu o plastificante ftálico pelo plastificante ATBC e a *masterbatch* de azodicarbonamida por *masterbatch* de amido e água na camada espuma. Foi utilizado um suporte de algodão biológico.

Todos os produtos apresentaram para a resistência ao rasgamento, no sentido da teia, um resultado superior ao do produto convencional (15,2 N). No entanto, no sentido da trama, ambos os produtos alternativos 1.1.2 e 1.1.3 possuem resultados (17,5 N e 20,4 N), ligeiramente, inferiores quando comparados com o produto convencional (22,0 N). Há que ter em consideração o coeficiente de variação dos ensaios, pois as diferenças observadas podem ser devidas a erros experimentais. Neste ensaio, o produto Bio 16.1 possui, em ambos os sentidos (teia e trama), resultados superiores (23,2 N e 26, 4 N), relativamente, ao produto convencional (15,2 N e 22,0 N).

Sobre o ensaio da resistência à adesão, tal como já foi mencionado, todos os produtos possuem um suporte de algodão biológico. Verificou-se que é o produto alternativo 1.1.3 que possui resultados, em ambos os sentidos (teia e trama), superiores (93,7 N e 57,1 N), comparativamente, a todos os restantes produtos, nomeadamente, o produto Bio 16.1, o produto convencional e o produto alternativo 1.1.2. É possível constatar uma evolução, em termos de resistência à adesão do revestimento, observando os valores referentes ao produto Bio 16.1 (72,3 N e 33,2 N) para o produto alternativo 1.1.3 (93,7 N e 57,1 N), isto é, os valores relativos ao produto 1.1.3 são, notoriamente, superiores aos do produto Bio 16.1.

Os resultados referentes à resistência à flexão, combustibilidade horizontal e resistência à abrasão estão presentes na **Tabela 4.5**.

**Tabela 4.5** - Resultados da resistência à flexão, combustibilidade horizontal e resistência à abrasão.

		Produto Bio 16.1 a)	Convencional	Formulação 1.1.2	Formulação 1.1.3
<b>Resistência à Flexão</b>	Teia	150 000	150 000	150 000	150 000
	Trama	150 000	150 000	150 000	150 000
<b>Combustibilidade Horizontal</b>	Teia	Auto extingüível	Auto extingüível	Auto extingüível	Auto extingüível
	Trama	Auto extingüível	Auto extingüível	Auto extingüível	Auto extingüível
<b>Resistência à Abrasão</b>		150 000 - Grau 1	150 000 - Grau 1	150 000 - Grau 1	150 000 - Grau 1

a) Resultados obtidos em estudos anteriores, em que se substituiu o plastificante ftálico pelo plastificante ATBC e a *masterbatch* de azodicarbonamida por *masterbatch* de amido e água na camada espuma. Foi utilizado um suporte de algodão biológico.

Sobre o ensaio de resistência à flexão, conclui-se que tanto o produto convencional, como o produto Bio 16.1 e os produtos alternativos 1.1.2 e 1.1.3 alcançaram um resultado (150 000 ciclos) acima do valor estabelecido como especificação (100 000 ciclos). Deste modo, pode-se afirmar que as alterações realizadas nas diferentes versões não apresentaram um efeito negativo quanto à flexão no produto final.

Quanto à combustibilidade horizontal, os resultados alcançados estão dentro do esperado, visto que se utilizaram retardantes de chamas em todos os produtos. Todos os produtos são classificados como autoextingüíveis. Posto isto, pode-se afirmar que a presença de novas matérias-primas nos produtos desenvolvidos não afeta esta propriedade.

Sobre o ensaio de resistência à abrasão, verificou-se que todos os produtos realizados cumprem a especificação, ou seja, são resistentes a 150 000 ciclos de abrasão e que há uma ligeira modificação do brilho do produto. Porém, não existem alterações físicas na camada *top*. Assim, conclui-se que as alterações introduzidas no produto convencional não modificaram o resultado da resistência à abrasão, comparativamente, ao protótipo convencional.

Na **Tabela 4.6** podem ser constatados os resultados obtidos, relativamente, aos ensaios de solidez da cor à luz e solidez da cor à fricção.

**Tabela 4.6** - Resultados dos ensaios de solidez da cor à luz e solidez da cor à fricção.

	Produto Bio 16.1 a)	Convencional	Formulação 1.1.2	Formulação 1.1.3
Solidez da cor à luz	6	6	5	5
Solidez da cor à fricção	---	4-5	4-5	4-5

a) Resultados obtidos em estudos anteriores, em que se substituiu o plastificante ftálico pelo plastificante ATBC e a *masterbatch* de azodicarbonamida por *masterbatch* de amido e água na camada espuma. Foi utilizado um suporte de algodão biológico.

Relativamente ao ensaio da solidez da cor à luz, os protótipos 1.1.2 e 1.1.3 foram os que demonstraram, após 7 dias consecutivos de exposição a raios UV, uma degradação da cor mais significativa, em relação à sua cor antes do ensaio. Para um determinado artigo ser aplicado como estofa, a especificação para este ensaio é  $\geq 6$ , que não é cumprida pelos produtos alternativos desenvolvidos neste trabalho (5). O produto Bio 16.1 cumpre com a especificação (6). Portanto, pode-se admitir que a substituição da carga convencional – carbonato de cálcio – prejudicou o produto final quanto à sua resistência à luz.

Sobre o ensaio da solidez da cor à fricção, os produtos da Formulação 1.1.2 e 1.1.3 possuem valores semelhantes, comparativamente, ao produto convencional. Portanto, a substituição da carga tradicional não alterou a solidez da cor à fricção dos novos produtos desenvolvidos neste trabalho.

Para além desta caracterização físico-mecânica, todos os produtos desenvolvidos foram alvo de um estudo sobre a migração de plastificante. Este estudo pode ser chamado de ensaio de envelhecimento e consiste em colocar as amostras numa estufa a 70 °C durante 48h. Após este período, as amostras são retiradas da estufa e com o sentido do tato, verifica-se a superfície de cada uma das amostras e se esta se tornou ou não gordurosa. Uma superfície gordurosa, após o ensaio de envelhecimento, representa a migração de um componente líquido, nomeadamente, do plastificante. Para todas as amostras em estudo foi realizado este ensaio e concluiu-se que não houve migração do plastificante.

Após a caracterização de todos os produtos, foi calculada a percentagem de constituintes naturais. Para a Formulação 1.1.2, o resultado teórico foi de 54%. Contudo, tendo em conta que o desperdício de casca de arroz no moinho tricilindrico foi substancialmente maior (em comparação com a utilização do *filler* de amido), é de notar que o resultado deverá ser, ligeiramente, inferior a 54%. No entanto, este produto atinge o principal objetivo deste trabalho, que é desenvolver um couro artificial com, pelo menos, 50% de componentes naturais. Com esta percentagem de constituintes naturais espera-se obter, possivelmente, um couro artificial mais biodegradável em PVC (em comparação com o convencional). Nesta formulação, tal como já foi mencionado, a alteração da carga foi realizada, apenas, na camada espuma.

Para a Formulação 1.1.3 obteve-se um valor de 56%, sendo que é o protótipo com maior percentagem de constituintes naturais, ultrapassando o mínimo de 50% de matérias-primas naturais objetivado na presente dissertação. Com esta percentagem, também se espera alcançar, possivelmente, um couro artificial em PVC de maior caráter biodegradável, em relação ao couro artificial convencional. A substituição do carbonato de cálcio por *filler* de amido nas duas camadas (*top* e espuma) resultou num aumento de 2% de componentes naturais, relativamente, à Formulação 1.1.2.

Resumidamente, apesar do produto Bio 16.1 possuir valores, ligeiramente, superiores no que toca às propriedades de resistência à tração e alongamento à rotura, resistência ao rasgamento e solidez da cor à luz, a sua espessura é inferior (parâmetro relevante caso a aplicabilidade do artigo seja na área dos estofos) quando comparado com o produto da Formulação 1.1.3. A sua resistência à adesão também é menor, sendo que é uma diferença bastante notória, tal como já se analisou.

Assim, com base nas propriedades físico-mecânicas e na percentagem de constituintes naturais, o produto que possui uma melhor *performance*, relativamente, ao produto Bio 16.1, desenvolvido em 2018, é o produto alternativo 1.1.3 com uma incorporação de componentes naturais de 56%.

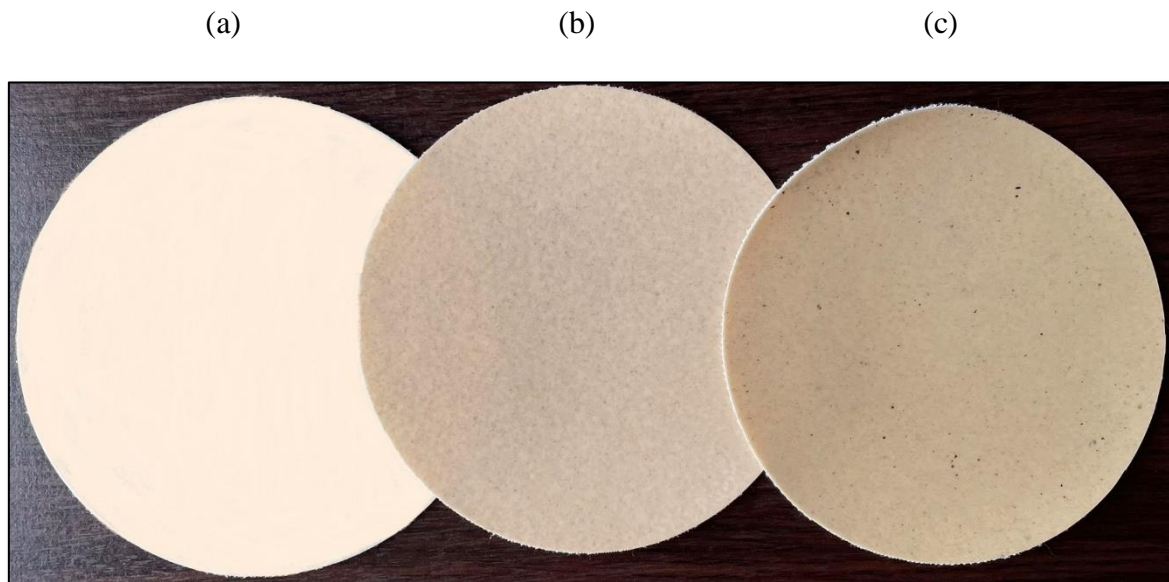
No subcapítulo 4.5 será, ainda, apresentada uma análise económica de cada produto com o objetivo de se determinar o respetivo custo de fabrico. Assim, esta análise será mais um parâmetro a ter em conta na seleção do produto alternativo que possui mais vantagens, relativamente, ao produto usado como ponto de partida, produto Bio 16.1, desenvolvido na tese de Sofia Sousa em 2018.

A caracterização físico-mecânica correspondente aos restantes produtos desenvolvidos neste trabalho pode ser consultada no Anexo D. Os resultados individuais obtidos para os ensaios de resistência física estão presentes no Anexo E.

#### 4.4 Análise por Microscopia Ótica Invertida

Os produtos desenvolvidos no âmbito desta dissertação, mais concretamente, o produto convencional e os produtos alternativos 1.1.2 e 1.1.3, foram analisados por microscopia ótica invertida com o objetivo de observar a incorporação dos diferentes produtos na sua matriz.

Na **Figura 4.2** estão presentes as imagens dos três protótipos em estudo.



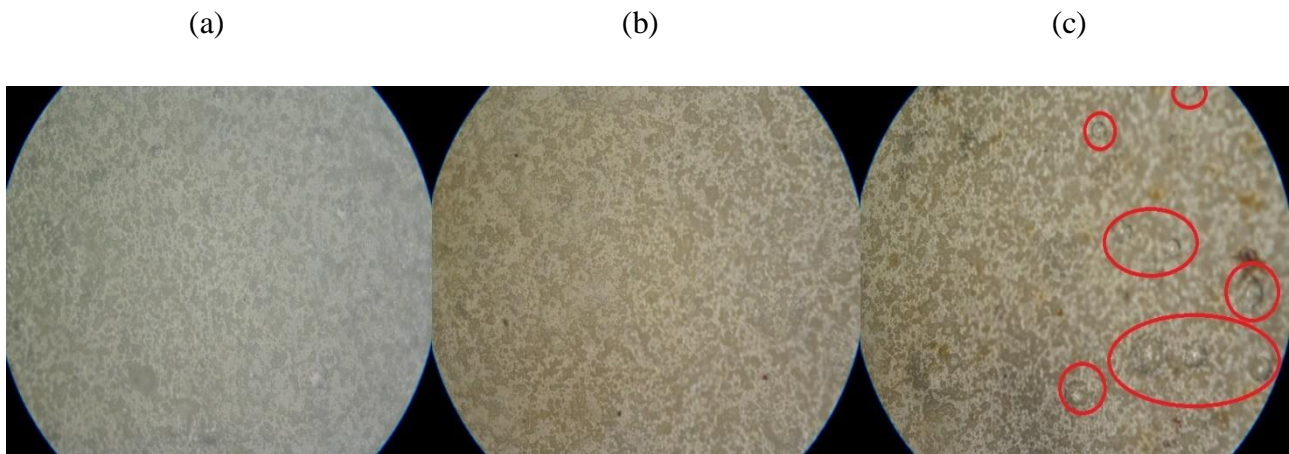
**Figura 4.2** – Fotografia dos três protótipos em estudo; (a) Produto convencional; (b) Produto alternativo 1.1.2 (casca de arroz); (c) Produto alternativo 1.1.3 (filler de amido).

Com base na **Figura 4.2** é possível constatar que existem diferenças notórias a “olho nu”, mais concretamente, em termos de cor. O produto convencional é o que demonstra ter uma cor mais homogénea, comparativamente, aos restantes produtos. Isto pode ser explicado pelo facto de ser o produto que possui a carga com granulometria menor e mais homogénea (carbonato de cálcio).

Por outro lado, o produto alternativo 1.1.3 apresenta uma cor mais heterogénea, sendo possível visualizar “pontos” pretos na sua superfície. Estes “pontos” podem ser impurezas presentes no carregamento do *filler* de amido, uma vez que é um produto natural, que foi obtido através de resíduos da indústria da castanha.

O produto alternativo 1.1.2, apesar de não ser tão homogéneo como o produto convencional, apresenta uma cor mais homogénea quando comparada à do produto alternativo 1.1.3. Isto pode ser explicado pelo facto do carregamento de casca de arroz não apresentar impurezas visíveis a “olho nu”, ao contrário do *filler* de amido.

Após ter sido concretizada a análise por microscopia ótica invertida aos três protótipos em estudo, obtiveram-se as imagens presentes na **Figura 4.3**.



**Figura 4.3** - Imagens obtidas por microscopia dos três protótipos em estudo; (a) Produto convencional; (b) Produto alternativo 1.1.2 (casca de arroz); (c) Produto alternativo 1.1.3 (*filler* de amido).

O produto convencional, quando comparado com os outros dois produtos, demonstra uma dispersão da carga bastante homogénea, o que pode ser explicado pelo facto de possuir uma carga com uma granulometria inferior e mais uniforme (comparando com a casca de arroz e o *filler* de amido).

Relativamente ao produto alternativo 1.1.2 (casca de arroz), também este transparece uma boa homogeneização dos componentes da pasta, o que também era de esperar, já que a casca de arroz foi peneirada, apesar de ser constituída por uma mistura de duas granulometrias diferentes ( $< 210 \mu\text{m}$  e  $< 125 \mu\text{m}$ ).

Sobre o produto alternativo 1.1.3 (*filler* de amido proveniente de resíduos de castanha), como o *filler* de amido proveniente do 2º carregamento não foi peneirado, é notória a presença de uma mancha castanha de maior dimensão, que pode corresponder a algum resíduo de castanha de maior granulometria. Também se constata algumas bolhas (indicadas a vermelho na **Figura 4.3**), que não foram encontradas nos restantes produtos; no entanto, a explicação que se encontra para este fenómeno é que sejam bolhas de ar que permaneceram na pasta, mesmo após a sua homogeneização total no moinho tricilindrico. Tal como já foi referido, esta carga não foi peneirada e este facto transparece na sua análise por microscopia, já que a dispersão da carga não é, de todo, uniforme e semelhante à dos restantes produtos.

## 4.5 Avaliação Económica

Realizou-se uma análise económica de forma a avaliar a diferença entre o produto convencional e os produtos alternativos 1.1.2 e 1.1.3, no que toca aos seus custos de fabrico.

O produto alternativo 1.1.2 revelou-se 11,9% mais caro, no que toca à sua produção, em relação ao artigo convencional, enquanto o produto 1.1.3 mostrou ser 15,9% mais caro. Isto pode ser explicado pelo facto do produto 1.1.3 possuir a carga mais cara – *filler* de amido (2,50 €/kg) – aplicada nas camadas *top* e espuma. O produto 1.1.2 possui casca de arroz na sua formulação, que é uma carga de preço muito mais reduzido (0,15 €/kg), comparativamente, ao *filler* de amido e foi aplicada, apenas, na camada espuma, mantendo-se o carbonato de cálcio na camada *top*. O carbonato de cálcio é a carga mais barata (0,06 €/kg), relativamente, às três estudadas.

Concluiu-se, com base nas propriedades físico-mecânicas, na percentagem de constituintes naturais e no custo de fabrico, que o produto que possui mais vantagens, relativamente, ao produto Bio 16.1, é o produto alternativo 1.1.3 com 56% de componentes naturais. O produto alternativo 1.1.3 possui vantagens, em relação ao produto Bio 16.1, no que toca à percentagem de constituintes naturais e resistência à adesão do revestimento. O facto do produto alternativo 1.1.3 ser 15,9% mais caro que o produto convencional é o seu principal inconveniente.

## 5. Conclusões e Sugestões para Trabalho Futuro

A presente dissertação tem como objetivo continuar o desenvolvimento de um couro artificial em PVC com uma percentagem de constituintes naturais superior a 50% por substituição de algumas matérias-primas tradicionais, de modo a alcançar um couro artificial mais biodegradável, sustentável e *eco-friendly*.

Este trabalho deu, assim, continuação à investigação realizada em anos anteriores sob o tema “*Desenvolvimento de Revestimento Biodegradável para Estofos Contract*”, de 2018. Neste estudo, avaliou-se a substituição do plastificante convencional (ftalato de diisonilo – DINP) pelo plastificante biológico citrato de acetiltributilo e a substituição da *masterbatch* de azodicarbonamida pela *masterbatch* de amido e água.

Pretendeu-se verificar se houve uma melhoria da *performance* dos produtos desenvolvidos neste estudo, relativamente, ao artigo desenvolvido em 2018, em termos de características físico-mecânicas e de percentagem de componentes naturais.

Definiram-se algumas alterações, com base em trabalhos anteriores, nomeadamente, a substituição do plastificante convencional – ftalato de diisonilo (DINP) – pelo plastificante biológico citrato de acetiltributilo (ATBC) e a substituição da *masterbatch* de azodicarbonamida pela *masterbatch* de amido e água. Como novos estudos realizou-se, ainda, a substituição do plastificante ftálico por uma mistura de ATBC com óleo de soja epoxidado (8 *phr*) e substituição da carga convencional – carbonato de cálcio – por duas cargas alternativas, nomeadamente, o *filler* de amido obtido de resíduos da indústria da castanha e a casca de arroz. Estas alterações dão primazia à importância da incorporação de novos constituintes na formulação, resultando num produto mais sustentável e, possivelmente, mais biodegradável.

Ainda foi comparada a eficiência do *filler* convencional – carbonato de cálcio – e de uma das cargas alternativas – o *filler* de base amido – como agentes de nucleação na *masterbatch* de amido e água. Este estudo foi realizado com o objetivo de promover o aumento da espessura e uniformização da estrutura celular da espuma de amido com a incorporação no produto de um agente de nucleação.

Foram desenvolvidos sete produtos à escala piloto. No entanto, uma vez que a Formulação 1.1.1 e a Formulação 1.1.3 possuem a mesma carga (*filler* de amido) e é a Formulação 1.1.3 que possui maior percentagem de constituintes naturais (pois foi substituído

o carbonato de cálcio presente nas camadas *top* e espuma), avaliou-se a Formulação 1.1.3, juntamente, com a Formulação 1.1.2 (casca de arroz), pois são os protótipos que contêm cargas diferentes.

Após a realização da caracterização físico-mecânica, verificou-se que os produtos 1.1.2, 1.1.3 e Bio 16.1 estão de acordo com a especificação estabelecida para o peso.

Quanto à espessura, apenas o produto convencional está enquadrado dentro da especificação pretendida. Com isto, é possível concluir que os produtos contendo *masterbatch* de amido, isto é, o produto Bio 16.1 (0,81 mm) e os produtos alternativos 1.1.2 e 1.1.3 (0,86 mm), não possuem uma espessura tão elevada como o produto convencional, que contém *masterbatch* de azodicarbonamida (1,01 mm). Isto significa que o poder de expansão do amido, para as condições ensaiadas, é inferior ao da azodicarbonamida.

Pode-se afirmar que a composição dos novos produtos não parece afetar, significativamente, a resistência à tração. Quanto ao alongamento à rotura, apenas o produto 1.1.2 demonstrou resultados (no sentido da teia e da trama) inferiores (37,8 N e 182,4 N), relativamente, ao produto convencional (50,4 N e 183,8 N).

Todos os produtos apresentaram para a resistência ao rasgamento, no sentido da teia, um resultado superior ao do produto convencional (15,2 N). No entanto, no sentido da trama, ambos os produtos alternativos 1.1.2 e 1.1.3 possuem resultados (17,5 N e 20,4 N), ligeiramente, inferiores quando comparados com o produto convencional (22,0 N).

No ensaio da resistência à adesão, constatou-se que o produto alternativo 1.1.3 possui resultados, em ambos os sentidos (teia e trama), superiores, comparativamente, a todos os restantes produtos, nomeadamente, o produto Bio 16.1, o produto convencional e o produto alternativo 1.1.2.

Por fim, os resultados obtidos para os ensaios de combustibilidade, resistência à abrasão, resistência à flexão e solidez da cor à fricção dos protótipos estudados foram os mesmos do produto convencional, concluindo-se que estas alterações não alteraram, significativamente, o produto final. Contudo, quanto ao ensaio da solidez da cor à luz, os protótipos 1.1.2 e 1.1.3 foram os que demonstraram, após 7 dias consecutivos de exposição a raios UV, uma degradação da cor mais significativa, em relação à sua cor antes do ensaio (comparativamente aos restantes produtos).

Quanto ao estudo dos agentes de nucleação, concluiu-se que a incorporação de carbonato de cálcio e do *filler* de amido, como agentes de nucleação na *masterbatch* de amido e água, não permitiu promover um aumento da espessura. Provavelmente, estas cargas possuíam uma granulometria superior à que é requerida para que ocorra o favorecimento de bolhas, que atuam como locais de nucleação.

Com base nas propriedades físico-mecânicas, na percentagem de constituintes naturais e no custo de fabrico, concluiu-se que o produto que possui mais vantagens, relativamente ao produto Bio 16.1, é o produto alternativo 1.1.3 com 56% de componentes naturais. Possui vantagens no que concerne à percentagem de constituintes naturais e resistência à adesão do revestimento.

Como sugestões para trabalho futuro destaca-se o estudo da biodegradação do produto alternativo 1.1.2 (casca de arroz) e do produto alternativo 1.1.3 (*filler* de amido).

Para além disso, sugere-se a utilização de um amido com maior percentagem de amilose. O amido aplicado na *masterbatch* é de batata e contém uma percentagem de amilose entre 20 e 25%, bastante longe dos 45% recomendados para se obter espumas com uma estrutura de célula fechada, baixa densidade, boa resiliência e compressibilidade.

Por último, é relevante realizar o estudo de outros agentes de nucleação mencionados na literatura (bagaço de malte, cânhamo, farelo de trigo, sabugo de milho moído, etc.), de modo a promover a uniformização da estrutura celular da espuma de amido e promover o aumento da espessura do produto final.



## Bibliografia

- [1] Plastics Europe, Association of Plastics Manufacturers. Plastics - the Facts 2020: An analysis of European plastics production and waste data. (versão PDF do documento descarregada em 30 de abril de 2021).
- [2] Comissão Europeia. 2018. Comunicação da Comissão ao Parlamento Europeu, ao conselho, ao comité económico e social europeu e ao comité das regiões – Uma estratégia europeia para os Plásticos na Economia Circular. Estrasburgo. (versão PDF do documento descarregada em 9 de maio de 2021).
- [3] Sousa, S. (2018). *Desenvolvimento de Revestimento Biodegradável para Estofos Contract*. Tese de Mestrado em Engenharia Química, Instituto Politécnico do Porto.
- [4] Grupo Monteiro, Ribas S.A. Guia de acolhimento. Fevereiro 2020.
- [5] Caetano, P. (2019). *Desenvolvimento de um couro artificial em PVC para aplicação em estofos de veículos ferroviários*. Licenciatura em Engenharia Química, Instituto Politécnico do Porto.
- [6] Leather Naturally. “How is Leather made?”. Disponível em <https://www.leathernaturally.org/Education/Fact-Sheets/Manufacturing/How-is-leather-made> (acedido em 9 de maio de 2021).
- [7] A Indústria de Curtumes: Apontamentos da unidade curricular de PROCIN (Processos Industriais) do Mestrado em Engenharia Química. Instituto Politécnico do Porto.
- [8] Leathers Inc CC. *Leather Characteristics and Care*. CCLI. (versão do PDF descarregada em 12 de maio de 2021).
- [9] Cotance. “European Leather Industry”. Disponível em: <https://euroleather.com/about-us/european-leather-industry#> (acedido em 13 de março de 2021).
- [10] European Commission. “Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs: The leather industry in the EU”. 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 em 13 de março de 2021).

- [11] Bed SOS. *Faux Leather VS Real Leather Pros and Cons*. Disponível em <https://www.bedsos.co.uk/faux-leather-vs-real-leather-pros-and-cons-i277> (acedido em 12 de maio de 2021).
- [12] Rafferty, J. *Leather – animal product*. Britannica. Disponível em <https://www.britannica.com/technology/paper> (acedido em 12 de maio de 2021).
- [13] Sousa, C. (2015). *Desenvolvimento de “Artificial Leather” de base celulósica*. Tese de Mestrado em Engenharia Química, Universidade de Coimbra.
- [14] Britannica. *“PVC: chemical compound”*. Disponível em: <https://www.britannica.com/science/polyvinyl-chloride> (acedido em 15 de março de 2021).
- [15] Martinho, L. (2013). *Revestidos de PVC para estofos – Causas da formação de fissuras e identificação do mecanismo de falha*. Tese de Mestrado em Engenharia de Polímeros, Universidade de Coimbra.
- [16] ECVM (European Council of Vinyl Manufacturers). *About PVC*. 2020. Disponível em: <https://pvc.org/about-pvc/> (acedido em 12 de maio de 2021).
- [17] Rodolfo, A., Nunes, L., Ormanji, W. (2006). *Tecnologia do PVC*. São Paulo: Braskem e ProEditores Associados Ltda. ISBN 85-7165-014-4.
- [18] Carvalhais, J. (2013). *Estudo do comportamento de absorção de resinas de PVC com diferentes plastificantes*. Tese de Mestrado em Química, Universidade de Coimbra.
- [19] Silva, P. (2021). *Física e Química dos polímeros: Apontamentos da unidade curricular de MATEAP (Materiais e Aplicações) do Mestrado em Engenharia Química*. Instituto Politécnico do Porto.
- [20] Castro, T. (2016). *Desenvolvimento de um filme de PVC/PU resistente ao manchamento pela ganga*. Tese de Mestrado em Engenharia Química, Instituto Politécnico do Porto.
- [21] Murphy, J. (2001). *Additives for Plastics Handbook*. Oxford: Elsevier Science Ltd. ISBN 1-85617-370-4, pp.1-9.

- [22] López, J., Balart, R., Jiménez, A. (2003). *Influence of Crystallinity in the Curing Mechanism of PVC plastisols*. Journal of Applied Polymer Science, vol. 91.
- [23] Yu, J., Sun, L., Ma, C., Qiao, Y., Yao, H. (2015). *Thermal degradation of PVC: a Review*, Waste Management 48, pp. 303.
- [24] Mekonnen, T., Mussone, P., Khalil, H., Bressler, D. (2013). *Progress in bio-based plastics and plasticizing modifications*. In: R.S. Chemistry (ed.), Journal of Materials Chemistry A, 1, pp. 13379-13398.
- [25] Banegas, R. (2011). *Estudos em filmes formados por PVC e agentes plastificantes: estabilidade, morfologia, propriedades térmicas e mecânicas*, Tese de Mestrado em Química, Universidade Federal de Santa Catarina.
- [26] 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, pp. 1-11.
- [27] Vieira, M., Silva, M., Santos, L., Beppu, M. (2010). *Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review*. European Polymer Journal 47, pp. 254-263.
- [28] Bocqué, M., Voirin C., Lapinte V., Caillol S., Robin, J. (2015). *Petro-Based and Bio-Based Plasticizers: Chemical Structures to Plasticizing Properties*. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry 2016, 54, pp. 11-33.
- [29] Silano, V., Baviera, J., Chesson, A. (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.
- [30] Craver, C., Carraher, C. (2000). *Applied polymer science*. 21st Century. New York: Elsevier, p. 1088.
- [31] Baur, E., Osswald, T., Rudolph, N. (2018). *Additives, Fillers and Fibers*. In *Plastics Handbook*. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, pp. 579-624.
- [32] Folarin, O., Sadiku, E. (2011). *Thermal stabilizers for poly(vinyl chloride): A review*. International Journal of the Physical Sciences vol. 6 (18), pp. 4323-4330.

- [33] Titow, W. & Hounsham, I. (1983). Fillers in PVC. *PVC Technology*, pp. 215-254.
- [34] Innes, J., Innes, A. (2011). *27 - Flame Retardants A2 - Kutz, Myer*. Elsevier. ISBN 978-1-4377-3514-7, pp. 469.
- [35] Gibson, A., Mouritz, A. (2013). *Fire Properties of Polymer Composite Materials*, vol 53.
- [36] BRASKEM. Boletim técnico 01 - efeito dos plastificantes na dureza dos compostos de PVC, pp. 1-8.
- [37] Muller, B. (2011). *Colorants for Thermoplastic Polymers*. Elsevier.
- [38] Lele, S. (1984). Pigments for PVC Applications. *Journal of Vinyl Techonolgy*, 6(2), pp. 77-81.
- [39] Dutta, A. (2018). *Polyurethane Foam Chemistry*. Elsevier Inc.
- [40] Stehr, J. (2016). *Chemical blowing agents in the rubber industry. Past – present – and future?*. International Polymer Science and Technology, 43, no. 1, pp. 812-819.
- [41] Klempner, D., Frisch, L. (1991). *Handbook of polymeric foams and foam technology*. Detroit: Hanser, pp. 1; 5–10; 22–23; 188; 234–235; 376–382; 402–403.
- [42] Eaves, D. (2004). *Handbook of polymer foams*. UK: Rapra Technology Limited, pp. 1; 9-10; 25; 28; 30-31; 243; 245; 249.
- [43] Gibson, L., Ashby, M. (1997). *Cellular solids: structure and properties*, 2nd ed. UK: Cambridge University Press, pp. 4-5; 33.
- [44] Wypych, G. (2017). *Mechanisms of Action of Blowing Agents*. In Handbook of Foaming and Blowing Agents, Toronto: ChemTec Publishing, pp. 29-34.
- [45] ECHA – European Chemicals Agency. December 2012. Support document for identification of diazene- 1,2-dicarboxamide.
- [46] Soykeabkaew, N., Thanomsilp, C., Suwantong O. (2015). *A review: Starch-based composite foams*. Composites: Part A, 78, pp. 246-263.
- [47] Demir, H., Sipahioglu, M., Balkose, D., Ulku, S. (2008). *Effect of additives on flexible PVC foam formation*. Journal of Materials Processing Technology, no. 195, pp. 144-153.

- [48] Moreira, M., Teixeira, R. (2003). *Estado da Arte Tecnológico em Processamento do Couro: Revisão Bibliográfica no âmbito Internacional*. Porto Alegre: Centro Nacional de Tecnologias Limpas.
- [49] Monteiro Fabrics. Manufacturing both Vinyl and PU coated fabrics, our options are endless.  
Disponível em <https://www.monteirofabrics.com/en/collections/collections/?n=6>  
(acedido em 17 de março de 2021).
- [50] Bambi, K. (2019). *Desenvolvimento de Couro Artificial Biodegradável para Estofos*. Tese de Mestrado em Engenharia Química, Instituto Politécnico do Porto.
- [51] Santos, A. (2017). *Estudos de Biodegradabilidade em Couro Artificial*. Tese de Mestrado em Engenharia Química, Instituto Politécnico do Porto.
- [52] Cruz, C. (2020). *Desenvolvimento de Couro Sintético Biodegradável*. Tese de Mestrado em Engenharia Química, Instituto Politécnico do Porto.
- [53] Araújo, D. (2016). *Desenvolvimento de um Revestimento Biodegradável*. Tese de Mestrado em Engenharia Química, Instituto Politécnico do Porto.
- [54] Bouchoul, B., Benaniba, M., Massardier, V. (2017). *Thermal and mechanical properties of bio-based plasticizers mixtures on poly (vinyl chloride)*. *Polímeros*, 27 (3), pp. 237-246.
- [55] Burger, G. M. (2019). *Os efeitos negativos do BPA e dos Ftalatos para a saúde humana*. Engenharia de Materiais e Manufatura, Universidade de São Paulo.
- [56] Proviron. January 2017. “Can you feel the Chemistry between us?”. Support document of PROVIPLAST plasticizers for PVC.
- [57] Jia, P., Xia, H., Tang, K., Zhou, Y. (2018). *Plasticizers Derived from Biomass Resources: A Short Review*. *Polymers*, 10, pp. 1-27.
- [58] European Chemicals Agency. Disponível em:  
<https://www.echa.europa.eu/et/web/guest/registration-dossier/-/registered-dossier/16075/5/3/1> (acedido em 15 de julho de 2021).

- [59] Hociko, C., Rodolfo, A. *Influência dos Plastificantes de origem vegetal em Policloreto de Vinilo (PVC)*. Centro de Pós Graduação Oswaldo Cruz, pp.1-10.
- [60] Soni, R., Asoh, T., Uyama, H. (2020). *Cellulose nanofiber reinforced starch membrane with high mechanical strength and durability in water*. Carbohydrate Polymers 238, pp. 1-8.
- [61] Gurunathan, T., Mohanty, S., Nayak, S. (2015). *A review of the recente developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives*. Composites: Parte A, 77, pp. 1-25.
- [62] Mali, S., Yamashita, F., Grossmann, M. (2010). *Filmes de amido: Produção, propriedades e potencial de utilização*. Semina Ciências Agrárias, Londrina, vol. 31, no. 1, pp.137-155.
- [63] Denardin, C., Silva, L. (2009). *Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas*. Ciência Rural, Santa Maria, v.39, n.3, pp. 951. ISSN 0103-8478.
- [64] Bobbio, P., Bobbio, F. (1992). *Química do Processamento de alimentos*. São Paulo: Livraria Varela. ISBN 85-85519-12-6. pp. 67-68.
- [65] Anderson, P., Hodson, S. (1998). *Systems for molding articles which include a hinged Starch-bound celular matrix*.
- [66] Funke, U., Bergthaller, W., Lindhauer, M. (1998). *Processing and characterization of biodegradable products based on starch*. Polymer Degradation and Stability, 59, pp. 293-296.
- [67] Chaudhary, D., Jollands, M., Cser, F. (2003). *Understanding rice hull ash as fillers in Polymers: A review*. Silicon Chemistry 1, pp.281-289.
- [68] Petchwattana, N., Covavisaruch, S. (2013). *Effects of Rice Hull Particle Size and Contento on the Mechanical Properties and Visual Appearance of Wood Plastic Composites Prepared from Poly (vinyl chloride)*. Journal of Bionic Engineering, 10, pp.110-117.

- [69] Amaral, L. (2020). *Desenvolvimento de filmes poliméricos biodegradáveis com polissacarídeos da casca da castanha (Castanea sativa)*. Tese de Mestrado em Engenharia Química, Instituto Politécnico do Porto.
- [70] Demiate, I., Oetterer, M., Wosiacki, G. (2001). *Characterization of Chestnut (Castanea sativa, Mill) Starch for Industrial Utilization*. Archives of Biology and Technology. Vol. 44, no.1, pp. 69-78.
- [71] AQUITEX. Junho de 2021. Informação Técnica sobre *filler* de base amido.
- [72] International Organization for Standardization. 2016. Norma ISO 1421: Rubber – or plastics-coated fabrics – Determination of tensile strength and elongation at break.
- [73] International Organization for Standardization. 2016. Norma ISO 4674-1: Rubber – or plastics-coated fabrics – Determination of tear resistance - Part 1: Constant rate of tear methods.
- [74] International Organization for Standardization. 2017. Norma ISO 2411: Rubber – or plastics-coated fabrics – Determination of coating adhesion.
- [75] International Organization for Standardization. 2017. Norma ISO 5402-1: Leather – Determination of flex resistance – Part 1: Flexometer method.
- [76] International Organization for Standardization. 2003. Norma ISO 5470-2: Rubber – or plastics-coated fabrics – Determination of abrasion resistance – Part 2: Martindale abrader.
- [77] Materials Technology. “The Blue Wool Scale”.  
Disponível em: [http://uvweathering.com/uv\\_scale.html](http://uvweathering.com/uv_scale.html) (acedido em 25 de julho de 2021).
- [78] International Organization for Standardization. 2016. Norma ISO 105-X12: Textiles – Tests for colour fastness – Part X12: Colour fastness to rubbing.
- [79] Fire Testing Technology. “FMVSS 302 The Federal Motor Vehicle Safety Standard No. 302”.



## Anexo A – Formulações semi-industriais

Neste anexo encontram-se as formulações dos produtos desenvolvidos à escala piloto.

Na **Tabela A.1** encontra-se a composição das três camadas de plastisol presentes no produto Convencional.

**Tabela A.1** - Composição das camadas de plastisol preparadas no produto Convencional e respetiva quantidade em quilogramas (kg).

<b>CONVENCIONAL</b>			
<b>Componentes</b>	<b>Top</b>	<b>Espuma</b>	<b>Adesiva</b>
Resina de PVC 1	0,642	1,137	0,164
Resina de PVC 2	0,963	0,758	0,929
DINP	1,075	1,232	0,765
Óleo de soja	0,048	---	---
Estabilizante térmico	0,032	---	---
Carbonato de cálcio	0,241	0,569	---
Kicker	---	0,038	0,011
Agente retardante de chama 1	---	0,095	0,055
Agente retardante de chama 2	---	0,095	0,055
<i>Masterbatch</i> de azodicarbonamida	---	0,076	0,022
<b>Total de pasta</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>2</b>

Na **Tabela A.2** é apresentada a constituição de cada uma das três camadas de plastisol presentes no produto referente ao produto Alternativo 1.

**Tabela A.2** - Composição das camadas de plastisol preparadas no produto Alternativo 1 e respetiva quantidade em quilogramas (kg).

<b>ALTERNATIVO 1</b>			
<b>Componentes</b>	<b>Top</b>	<b>Espuma</b>	<b>Adesiva</b>
Resina de PVC 1	0,642	1,137	0,163
Resina de PVC 2	0,963	0,758	0,924
ATBC	1,075	1,232	0,761
Óleo de soja	0,048	---	---
Estabilizante térmico	0,032	0,038	0,022
Carbonato de cálcio	0,241	0,569	---
Agente retardante de chama 1	---	0,095	0,054
Agente retardante de chama 2	---	0,095	0,054
Masterbatch de azodicarbonamida	---	0,076	0,022
<b>Total de pasta</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>2</b>

A **Tabela A.3** faz referência à composição das três camadas de plastisol, que estão presentes no produto Alternativo 1.1.

**Tabela A.3** - Composição das camadas de plastisol preparadas no produto Alternativo 1.1 e respetiva quantidade em quilogramas (kg).

<b>ALTERNATIVO 1.1</b>			
<b>Componentes</b>	<b>Top</b>	<b>Espuma</b>	<b>Adesiva</b>
Resina de PVC 1	0,642	1,137	0,163
Resina de PVC 2	0,963	0,758	0,924
ATBC	1,075	1,232	0,761
Óleo de soja	0,048	---	---
Estabilizante térmico	0,032	0,038	0,022
Carbonato de cálcio	0,241	0,569	---
Agente retardante de chama 1	---	0,095	0,054
Agente retardante de chama 2	---	0,095	0,054
Masterbatch de amido	---	0,076	0,022
<b>Total de pasta</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>2</b>

Na **Tabela A.4** encontra-se a composição das três camadas de plastisol presentes no produto Alternativo 1.1.1.

**Tabela A.4** - Composição das camadas de plastisol preparadas no produto Alternativo 1.1.1 e respetiva quantidade em quilogramas (kg).

<b>ALTERNATIVO 1.1.1</b>			
<b>Componentes</b>	<b>Top</b>	<b>Espuma</b>	<b>Adesiva</b>
Resina de PVC 1	0,214	0,284	0,082
Resina de PVC 2	0,321	0,190	0,462
ATBC	0,358	0,308	0,380
Óleo de soja	0,016	---	---
Estabilizante térmico	0,011	0,009	0,011
Carbonato de cálcio	0,080	---	---
<i>Filler</i> de amido	---	0,142	---
Agente retardante de chama 1	---	0,024	0,027
Agente retardante de chama 2	---	0,024	0,027
<i>Masterbatch</i> de amido	---	0,019	0,011
<b>Total de pasta</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>

Na **Tabela A.5** está exposta a constituição das três camadas de plastisol presentes no produto referente ao produto Alternativo 1.1.2.

**Tabela A.5** - Composição das camadas de plastisol preparadas no produto Alternativo 1.1.2 e respetiva quantidade em quilogramas (kg).

<b>ALTERNATIVO 1.1.2</b>			
<b>Componentes</b>	<b>Top</b>	<b>Espuma</b>	<b>Adesiva</b>
Resina de PVC 1	0,214	0,284	0,082
Resina de PVC 2	0,321	0,190	0,462
ATBC	0,358	0,308	0,380
Óleo de soja	0,016	---	---
Estabilizante térmico	0,011	0,009	0,011
Carbonato de cálcio	0,080	---	---
Casca de arroz	---	0,142	---
Agente retardante de chama 1	---	0,024	0,027
Agente retardante de chama 2	---	0,024	0,027
<i>Masterbatch</i> de amido	---	0,019	0,011
<b>Total de pasta</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>

Na **Tabela A.6** está exposta a constituição das três camadas de plastisol presentes no produto referente ao produto Alternativo 1.1.3.

**Tabela A.6** - Composição das camadas de plastisol preparadas no produto Alternativo 1.1.2 e respetiva quantidade em quilogramas (kg).

<b>ALTERNATIVO 1.1.3</b>			
<b>Componentes</b>	<b>Top</b>	<b>Espuma</b>	<b>Adesiva</b>
Resina de PVC 1	0,428	0,569	0,163
Resina de PVC 2	0,642	0,379	0,924
ATBC	0,717	0,616	0,761
Óleo de soja	0,032	---	---
Estabilizante térmico	0,021	0,019	0,022
<i>Filler</i> de amido	0,160	0,284	---
Agente retardante de chama 1	---	0,047	0,054
Agente retardante de chama 2	---	0,047	0,054
<i>Masterbatch</i> de amido	---	0,038	0,022
<b>Total de pasta</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>

A **Tabela A.7** faz referência à composição das três camadas de plastisol que existem no produto Alternativo 2.

**Tabela A.7** - Composição das camadas de plastisol preparadas no produto Alternativo 2 e respetiva quantidade em quilogramas (kg).

<b>ALTERNATIVO 2</b>			
<b>Componentes</b>	<b>Top</b>	<b>Espuma</b>	<b>Adesiva</b>
Resina de PVC 1	0,686	1,188	0,465
Resina de PVC 2	1,029	0,792	0,698
ATBC	0,857	0,990	0,581
Óleo de soja	0,137	0,158	0,093
Estabilizante térmico	0,034	---	0,023
Carbonato de cálcio	0,257	0,594	---
Agente retardante de chama 1	---	0,099	0,058
Agente retardante de chama 2	---	0,099	0,058
Masterbatch de azodicarbonamida	---	0,079	0,023
<b>Total de pasta</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>2</b>

A **Tabela A.8** faz referência à composição das três camadas de plastisol, que estão presentes no produto Alternativo 2.1.

**Tabela A.8** - Composição das camadas de plastisol preparadas no produto Alternativo 2.1 e respetiva quantidade em quilogramas (kg).

<b>ALTERNATIVO 2.1</b>			
<b>Componentes</b>	<b>Top</b>	<b>Espuma</b>	<b>Adesiva</b>
Resina de PVC 1	0,686	1,188	0,465
Resina de PVC 2	1,029	0,792	0,698
ATBC	0,857	0,990	0,581
Óleo de soja	0,137	0,158	0,093
Estabilizante térmico	0,034	---	0,023
Carbonato de cálcio	0,257	0,594	---
Agente retardante de chama 1	---	0,099	0,058
Agente retardante de chama 2	---	0,090	0,058
<i>Masterbatch</i> de amido	---	0,079	0,023
<b>Total de pasta</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>2</b>

## Anexo B – Viscosidades das pastas de PVC produzidas

Este anexo faz referência às viscosidades, em *centipoises* (cps), das pastas de PVC produzidas em função de cada taxa de cisalhamento, em rotações por minuto (rpm). Para todas as pastas foi usada a haste 7 do viscosímetro de *Brookfield*.

A designação “EEE” significa que o aparelho não conseguiu devolver um valor para a taxa de cisalhamento aplicada.

Na **Tabela B.1** encontra-se o registo das viscosidades para as pastas de PVC do produto Convencional.

**Tabela B.1** - Registo da viscosidade (cps) em função da taxa de cisalhamento (rpm) para as pastas de PVC do produto Convencional.

Pasta	Haste	Taxa de cisalhamento (rpm)	Viscosidade (cps)		
			Dia 0	Dia 2	Dia 7
<b>Top</b>	7	0,5	312 000	368 000	416 000
		1	208 000	272 000	280 000
		2,5	133 000	154 000	166 000
		5	91 200	103 000	114 000
		10	61 600	68 800	76 400
		20	42 000	46 600	51 500
		50	25 000	28 600	31 000
		100	17 600	19 600	22 400
<b>Espuma</b>	7	0,5	344 000	434 000	384 000
		1	236 000	280 000	260 000
		2,5	139 000	166 000	158 000
		5	95 200	111 000	108 000
		10	64 800	75 200	72 400
		20	43 400	51 000	49 200
		50	27 200	31 600	30 200
		100	19 200	22 500	21 800
<b>Adesiva</b>	7	0,5	1 860 000	2 460 000	2 240 000
		1	1 360 000	1 600 000	1 380 000
		2,5	676 000	764 000	684 000
		5	394 000	440 000	396 000
		10	223 000	250 000	227 000
		20	129 000	146 000	134 000
		50	64 600	73 400	69 000
		100	EEE	EEE	EEE

Na **Tabela B.2** estão demonstradas as viscosidades das pastas de PVC do produto Alternativo 1.

**Tabela B.2** - Registo da viscosidade (cps) em função da taxa de cisalhamento (rpm) para as pastas de PVC do produto Alternativo 1.

Pasta	Haste	Taxa de cisalhamento (rpm)	Viscosidade (cps)		
			Dia 0	Dia 2	Dia 7
<b>Top</b>	7	0,5	216 000	296 000	376 000
		1	140 000	192 000	256 000
		2,5	80 000	110 000	149 000
		5	54 400	76 800	102 000
		10	38 800	54 400	72 400
		20	28 600	39 200	50 000
		50	19 900	26 000	33 000
		100	15 500	20 000	23 200
<b>Espuma</b>	7	0,5	168 000	184 000	700 000
		1	104 000	116 000	420 000
		2,5	60 800	68 800	195 000
		5	40 800	48 000	116 000
		10	30 000	34 800	74 800
		20	22 200	26 200	48 000
		50	15 900	19 000	30 400
		100	13 000	15 600	22 800
<b>Adesiva</b>	7	0,5	384 000	408 000	712 000
		1	232 000	260 000	424 000
		2,5	130 000	147 000	238 000
		5	88 000	100 000	158 000
		10	60 800	69 600	103 000
		20	42 000	48 400	64 500
		50	26 800	30 000	38 400
		100	19 400	21 600	25 600

A **Tabela B.3** faz referência às viscosidades das pastas de PVC do produto Alternativo 1.1.

**Tabela B.3** - Registo da viscosidade (cps) em função da taxa de cisalhamento (rpm) para as pastas de PVC do produto Alternativo 1.1.

Pasta	Haste	Taxa de cisalhamento (rpm)	Viscosidade (cps)		
			Dia 0	Dia 2	Dia 7
<b>Top</b>	<b>7</b>	0,5	168 000	352 000	408 000
		1	104 000	232 000	256 000
		2,5	59 200	136 000	150 000
		5	40 800	96 000	106 000
		10	29 600	68 000	74 400
		20	22 200	48 000	53 500
		50	15 500	32 000	35 000
		100	12 200	22 600	26 300
<b>Espuma</b>	<b>7</b>	0,5	104 000	416 000	592 000
		1	60 000	296 000	416 000
		2,5	32 000	210 000	226 000
		5	22 400	73 600	123 000
		10	16 000	43 200	64 800
		20	12 000	28 600	45 000
		50	8 880	18 200	28 400
		100	7 480	13 800	21 000
<b>Adesiva</b>	<b>7</b>	0,5	1 040 000	1 100 000	2 100 000
		1	652 000	684 000	1 140 000
		2,5	318 000	464 000	800 000
		5	187 000	280 000	400 000
		10	130 000	170 000	316 000
		20	79 500	113 000	171 000
		50	48 000	66 200	EEE
		100	34 000	36 000	EEE

A **Tabela B.4** expõe às viscosidades das pastas de PVC do produto Alternativo 1.1.1 e do produto Alternativo 1.1.2, sendo que a camada top e a camada adesiva são iguais nos dois produtos, tendo-se alterado, apenas, a camada espuma.

**Tabela B.4** - Registo da viscosidade (cps) em função da taxa de cisalhamento (rpm) para as pastas de PVC dos produto Alternativos 1.1.1 e 1.1.2.

Pasta	Haste	Taxa de cisalhamento (rpm)	Viscosidade (cps)		
			Dia 0	Dia 2	Dia 7
<b>Top</b>	<b>7</b>	0,5	176 000	232 000	320 000
		1	124 000	148 000	212 000
		2,5	73 600	88 000	122 000
		5	53 600	64 800	84 000
		10	40 000	47 200	59 600
		20	29 400	35 400	43 000
		50	20 200	25 000	28 600
		100	15 200	19 000	21 600
<b>Espuma (filler de amido)</b>	<b>7</b>	0,5	80 000	96 000	184 000
		1	48 000	56 000	116 000
		2,5	27 200	30 400	65 600
		5	17 600	21 600	44 000
		10	12 800	16 000	30 400
		20	9 400	12 200	22 200
		50	7 040	9 120	15 800
		100	5 920	7 760	12 600
<b>Espuma (casca de arroz)</b>	<b>7</b>	0,5	344 000	408 000	488 000
		1	204 000	260 000	304 000
		2,5	123 000	141 000	176 000
		5	88 800	98 400	124 000
		10	64 400	74 000	88 000
		20	48 200	56 500	64 500
		50	33 200	41 200	45 000
		100	26 700	31 300	34 000
<b>Adesiva</b>	<b>7</b>	0,5	1 300 000	1 570 000	1 710 000
		1	1 000 000	1 240 000	1 120 000
		2,5	512 000	520 000	568 000
		5	318 000	342 000	348 000
		10	197 000	214 000	220 000
		20	126 000	139 000	135 000
		50	67 800	EEE	EEE
		100	EEE	EEE	EEE

A **Tabela B.5** faz referência às viscosidades das pastas de PVC do produto Alternativo 1.1.3.

**Tabela B.5** - Registo da viscosidade (cps) em função da taxa de cisalhamento (rpm) para as pastas de PVC do produto Alternativo 1.1.3.

Pasta	Haste	Taxa de cisalhamento (rpm)	Viscosidade (cps)		
			Dia 0	Dia 2	Dia 7
<b>Top</b>	7	0,5	136 000	264 000	328 000
		1	80 000	164 000	216 000
		2,5	41 600	94 400	122 000
		5	28 000	66 400	85 600
		10	19 200	48 400	62 400
		20	14 000	36 400	46 600
		50	9 760	26 200	32 400
		100	7 720	20 600	25 300
<b>Espuma</b>	7	0,5	80 000	128 000	144 000
		1	52 000	80 000	96 000
		2,5	25 600	44 800	52 800
		5	17 600	30 400	36 800
		10	12 000	22 000	27 200
		20	8 600	17 000	20 800
		50	6 000	12 800	15 900
		100	4 960	11 100	13 600
<b>Adesiva</b>	7	0,5	640 000	1 380 000	1 860 000
		1	384 000	924 000	1 040 000
		2,5	198 000	464 000	544 000
		5	123 000	294 000	344 000
		10	79 600	193 000	222 000
		20	52 500	128 000	149 000
		50	32 000	78 000	EEE
		100	21 000	EEE	EEE

Na **Tabela B.6** encontra-se o registo das viscosidades para as pastas de PVC do produto Alternativo 2.

**Tabela B.6** - Registo da viscosidade (cps) em função da taxa de cisalhamento (rpm) para as pastas de PVC do produto Alternativo 2.

Pasta	Haste	Taxa de cisalhamento (rpm)	Viscosidade (cps)		
			Dia 0	Dia 2	Dia 7
<b>Top</b>	7	0,5	1 330 000	1 500 000	2 120 000
		1	740 000	988 000	1 230 000
		2,5	358 000	504 000	600 000
		5	234 000	308 000	364 000
		10	151 000	220 000	222 000
		20	102 000	155 000	156 000
		50	63 800	76 000	EEE
		100	EEE	EEE	EEE
<b>Espuma</b>	7	0,5	1 700 000	1 830 000	2 600 000
		1	1 080 000	1 280 000	1 850 000
		2,5	576 000	636 000	932 000
		5	352 000	412 000	540 000
		10	228 000	263 000	354 000
		20	159 000	178 000	EEE
		50	EEE	EEE	EEE
		100	EEE	EEE	EEE
<b>Adesiva</b>	7	0,5	1 440 000	1 530 000	1 950 000
		1	1 180 000	952 000	1 400 000
		2,5	808 000	520 000	680 000
		5	488 000	320 000	430 000
		10	283 000	210 000	272 000
		20	162 000	139 000	174 000
		50	70 200	73 600	EEE
		100	EEE	EEE	EEE

Na **Tabela B.7** estão presentes as viscosidades das pastas de PVC do produto Alternativo 2.1.

**Tabela B.7** - Registo da viscosidade (cps) em função da taxa de cisalhamento (rpm) para as pastas de PVC do produto Alternativo 2.1.

Pasta	Haste	Taxa de cisalhamento (rpm)	Viscosidade (cps)		
			Dia 0	Dia 2	Dia 7
<b>Top</b>	7	0,5	1 440 000	2 360 000	2 760 000
		1	1 180 000	1 320 000	1 550 000
		2,5	604 000	752 000	876 000
		5	384 000	476 000	556 000
		10	250 000	310 000	355 000
		20	166 000	EEE	EEE
		50	EEE	EEE	EEE
		100	EEE	EEE	EEE
<b>Espuma</b>	7	0,5	392 000	792 000	768 000
		1	240 000	548 000	504 000
		2,5	139 000	416 000	274 000
		5	93 600	218 000	182 000
		10	66 400	141 000	125 000
		20	48 200	109 000	92 000
		50	34 200	70 800	65 000
		100	27 900	EEE	EEE
<b>Adesiva</b>	7	0,5	1 540 000	1 920 000	1 840 000
		1	844 000	1 020 000	1 080 000
		2,5	476 000	536 000	592 000
		5	306 000	354 000	386 000
		10	193 000	218 000	257 000
		20	128 000	151 000	176 000
		50	EEE	EEE	EEE
		100	EEE	EEE	EEE



## Anexo C – Cálculo da percentagem de constituintes naturais do produto 1.1.3

Este exemplo de cálculo vai ter como base a formulação do produto alternativo 1.1.3, que é o produto que incorpora maior percentagem de matérias-primas naturais.

Recorde-se que na formulação do produto alternativo 1.1.3 realizaram-se três substituições, nomeadamente:

- ❖ Substituição do plastificante convencional (DINP) por citrato de acetiltributilo (ATBC);
- ❖ Substituição do agente expensor convencional (*masterbatch* de azodicarbonamida) por *masterbatch* de amido e água;
- ❖ Substituição da carga convencional (carbonato de cálcio) por um *filler* de amido (nas camadas *top* e espuma).

E que a *masterbatch* de amido e água foi preparada na proporção:

- ✓ 70 g de amido, que representa 46,6% da *masterbatch*;
- ✓ 55 g de plastificante ATBC, que representa 36,6% da *masterbatch*;
- ✓ 25 g de água, que representa 16,8% da *masterbatch*.

Para determinar a percentagem de componentes naturais no produto é necessário realizar uma análise à pasta de cada camada, de forma a determinar a percentagem mássica que cada componente da pasta representa na mesma. A quantidade individual dos componentes da pasta e a quantidade total de pasta podem ser consultadas no Anexo A do presente relatório, onde se expõem as formulações semi-industriais dos produtos. A **Equação C.1** demonstra um exemplo de cálculo para a determinação da percentagem mássica do componente *i*.

$$\% \text{ Componente}_i = \frac{\text{quantidade do componente } i \text{ na pasta}}{\text{quantidade total da pasta}} \times 100 \quad \text{(Equação C.1)}$$

Por exemplo, e aplicando a **Equação C.1**, a percentagem mássica do *filler* de amido na pasta da camada de *top* é determinada por:

$$\% \text{ Filler de amido} = \frac{\text{quantidade de amido na pasta da camada top}}{\text{quantidade total da pasta da camada top}} = \frac{0,160}{2,00} \times 100 = 8,00 \%$$

Nas pastas das camadas espuma e adesiva é utilizado a *masterbatch* de amido, que é basicamente uma mistura de amido, plastificante ATBC e água. É por isso pertinente calcular a percentagem mássica individual dos componentes da *masterbatch*. Na pasta da camada de espuma, foram adicionados 0,0380 kg de *masterbatch* de amido num total de pasta de 2,00 kg. Como referido previamente, o amido representa 46,6% da *masterbatch* de amido. Então, a percentagem mássica do amido na pasta da camada espuma é determinada pela **Equação C.2**.

$$\% \text{ amido} = \frac{0,0380 \times 0,466}{2,00} \times 100 \cong 1,0\% \quad \text{(Equação C.2)}$$

No caso do plastificante ATBC, a percentagem mássica total é obtida pela soma da percentagem de plastificante presente na *masterbatch* de amido, determinada pela **Equação C.2**, e da percentagem de plastificante presente na pasta, determinada pela **Equação C.1**.

A **Tabela C.1** resume as quantidades utilizadas de cada componente natural, em kg, para cada camada e a respetiva percentagem mássica.

*Tabela C.1 - Quantidade usada (kg) e percentagem mássica (%) de plastificante ATBC, amido e filler de amido nas três camadas.*

		Quantidade usada (kg)	Percentagem mássica (%)
<b>Top</b>	Plastificante ATBC	0,717	36
	Amido	---	---
	Filler de amido	0,160	8
<b>Espuma</b>	Plastificante ATBC	0,630	32
	Amido	0,0177	1
	Filler de amido	0,284	14
<b>Adesiva</b>	Plastificante ATBC	0,769	38
	Amido	0,0103	0,5
	Filler de amido	---	---

Quanto à percentagem de componentes naturais, conclui-se que, no total, a pasta da camada de *top* é constituída por 44% daquele tipo de componentes, a camada espuma por 47% e a camada adesiva por 39%.

Posto isto, é agora importante definir qual a representatividade destas percentagens mássicas no peso total do artigo. Teoricamente, o peso total dos produtos desenvolvidos neste trabalho foi de 700 g/m<sup>2</sup>, sendo que se encontra distribuído da seguinte forma:

- ✓ **Camada *top*** – 190 g/m<sup>2</sup> (27%);
- ✓ **Camada espuma** – 270 g/m<sup>2</sup> (39%);
- ✓ **Camada adesiva** – 100 g/m<sup>2</sup> (14%);
- ✓ **Suporte** – 140 g/m<sup>2</sup> (20%).

Sabe-se que a pasta de camada *top* é constituída por 44% de componentes vegetais e que esta camada representa 27% da composição total do produto desenvolvido. Logo, a percentagem de constituintes naturais presente em cada camada do produto é obtida, multiplicando a percentagem que cada camada representa na composição do produto pela percentagem dos constituintes naturais presentes nessa mesma camada.

Na **Tabela C.2** encontra-se um resumo das percentagens determinadas até este momento. Está também especificada a contribuição para a percentagem de componentes naturais de cada camada, tendo em conta a influência das mesmas na composição do artigo.

**Tabela C.2** - Percentagem de componentes naturais presentes em cada uma das pastas, composição do artigo (%) e percentagem de componentes naturais em cada camada.

	% Componentes naturais na pasta	% Composição do artigo	% Componentes naturais na camada
<b><i>Top</i></b>	44	27	12
<b>Espuma</b>	47	39	18
<b>Adesiva</b>	39	14	5,5

Somando todas as percentagens de constituintes naturais obtidas até ao momento e adicionando os 20% relativos ao suporte natural de algodão biológico, obtém-se uma percentagem de componentes naturais de, aproximadamente, 56% para o produto alternativo 1.1.3.

## **Anexo D – Resultados da caracterização físico-mecânica**

Neste anexo encontram-se os resultados da caracterização físico-mecânica, e respetivos coeficientes de variação (%), de todos os novos produtos desenvolvidos à escala piloto no âmbito desta dissertação

Para além disso, também estão enquadrados os resultados da caracterização físico-mecânica do produto Bio 16.1, desenvolvido por Sofia Sousa.

Todos estes valores estão presentes na **Tabela D.1**.

*Tabela D.1 - Resultados da caracterização físico-mecânica dos produtos desenvolvidos à escala piloto e do produto Bio 16.1.*

		Produto Bio 16.1	Convencional	Formulação 1	Formulação 1.1	Formulação 1.1.1	Formulação 1.1.2	Formulação 1.1.3	Formulação 2	Formulação 2.1
<b>Peso (g/m<sup>2</sup>)</b>		681,0	<b>712,0</b> (2,7)	<b>743,3</b> (0,9)	<b>745,7</b> (0,3)	<b>711,3</b> (1,3)	<b>706,3</b> (0,3)	<b>735,0</b> (0,6)	<b>760,3</b> (2,6)	<b>776,7</b> (1,0)
<b>Espessura (mm)</b>		0,81	<b>1,08</b> (2,4)	<b>1,01</b> (1,0)	<b>0,80</b> (1,4)	<b>0,87</b> (2,3)	<b>0,86</b> (0,7)	<b>0,86</b> (0,7)	<b>0,98</b> (1,6)	<b>0,84</b> (1,2)
<b>Resistência à Tração (N)</b>	<b>Teia</b>	422,3	<b>387,7</b> (2,2)	<b>375,8</b> (3,8)	<b>389,7</b> (3,8)	<b>373,9</b> (3,8)	<b>384,7</b> (2,5)	<b>384,9</b> (4,2)	<b>476,7</b> (1,6)	<b>399,0</b> (2,7)
	Trama	322,9	<b>242,4</b> (4,1)	<b>249,3</b> (1,9)	<b>279,4</b> (1,6)	<b>228,1</b> (2,7)	<b>231,0</b> (0,4)	<b>266,1</b> (3,7)	<b>273,9</b> (1,2)	<b>306,8</b> (2,1)
<b>Alongamento à Rotura (%)</b>	<b>Teia</b>	53,8	<b>50,4</b> (1,0)	<b>44,2</b> (3,1)	<b>46,7</b> (2,0)	<b>41,6</b> (3,9)	<b>37,8</b> (1,2)	<b>52,8</b> (1,4)	<b>47,8</b> (1,9)	<b>46,2</b> (2,4)
	Trama	217,5	<b>183,8</b> (1,6)	<b>200,4</b> (4,8)	<b>191,8</b> (1,2)	<b>196,0</b> (1,5)	<b>182,4</b> (0,8)	<b>193,1</b> (2,5)	<b>176,8</b> (3,3)	<b>183,6</b> (5,5)
<b>Resistência ao Rasgamento (N)</b>	<b>Teia</b>	23,2	<b>15,2</b> (3,2)	<b>16,2</b> (1,9)	<b>17,5</b> (2,0)	<b>16,4</b> (6,1)	<b>16,4</b> (4,6)	<b>18,3</b> (2,1)	<b>18,2</b> (2,9)	<b>17,2</b> (5,7)
	Trama	26,4	<b>22,0</b> (4,8)	<b>21,2</b> (11,5)	<b>19,5</b> (2,6)	<b>22,1</b> (8,0)	<b>17,5</b> (3,5)	<b>20,4</b> (9,4)	<b>21,9</b> (7,4)	<b>20,8</b> (5,4)
<b>Resistência à Adesão (N)</b>	<b>Teia</b>	72,3	<b>69,4</b> (4,1)	<b>51,5</b> (3,5)	<b>100,4</b> (3,9)	<b>74,3</b> (1,7)	<b>69,4</b> (3,8)	<b>93,7</b> (1,8)	<b>81,8</b> (5,0)	<b>118,5</b> (7,6)
	Trama	33,2	<b>36,2</b> (2,6)	<b>27,5</b> (10,0)	<b>49,2</b> (3,3)	<b>40,7</b> (4,2)	<b>43,7</b> (1,2)	<b>57,1</b> (3,5)	<b>42,2</b> (1,6)	<b>61,3</b> (11,1)

*Tabela D.1 - Resultados da caracterização físico-mecânica dos produtos desenvolvidos à escala piloto e do produto Bio 16.1 (continuação).*

		Produto Bio 16.1	Convencional	Formulação 1	Formulação 1.1	Formulação 1.1.1	Formulação 1.1.2	Formulação 1.1.3	Formulação 2	Formulação 2.1
<b>Resistência à Flexão</b>	Teia	150 000	150 000	150 000	150 000	150 000	150 000	150 000	150 000	150 000
	Trama	150 000	150 000	150 000	150 000	150 000	150 000	150 000	150 000	150 000
<b>Combustibilidade Horizontal</b>	Teia	Auto extingüível	Auto extingüível	Auto extingüível	Auto extingüível	Auto extingüível	Auto extingüível	Auto extingüível	Auto extingüível	Auto extingüível
	Trama	Auto extingüível	Auto extingüível	Auto extingüível	Auto extingüível	Auto extingüível	Auto extingüível	Auto extingüível	Auto extingüível	Auto extingüível
<b>Resistência à Abrasão (ciclos)</b>		150 000 Grau 1	150 000 Grau 1	150 000 Grau 2	150 000 Grau 1	150 000 Grau 1	150 000 Grau 1	150 000 Grau 1	150 000 Grau 1	150 000 Grau 2
<b>Solidez da cor à luz</b>		6	6	5	6	6-7	5	5	4	6-7
<b>Solidez da cor à fricção</b>		---	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5



## Anexo E – Resultados individuais obtidos para os ensaios de resistência física

Este anexo faz referência aos valores individuais dos ensaios realizados em triplicado para a caracterização da resistência física dos produtos desenvolvidos.

Em todas as tabelas deste anexo estão expostas, para cada ensaio e na seguinte ordem, as unidades, os valores em triplicado, a média, o desvio padrão e o coeficiente de variação (%).

Na **Tabela E.1** podem ser consultados os valores individuais dos ensaios realizados em triplicado para a caracterização da resistência física do produto Convencional.

*Tabela E.1 - Valores individuais obtidos para os ensaios de resistência física do produto Convencional.*

Teste	Unidades	Direção	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	V <sub>3</sub>	V <sub>médio</sub>	$\sigma$	CV (%)
“Peso total”	g/m <sup>2</sup>	---	734,0	705,0	697,0	712,0	19,5	2,7
Espessura	mm	---	1,11	1,07	1,06	1,08	0,03	2,4
Resistência à tração	N	Teia	386,0	380,3	396,8	387,7	8,4	2,2
		Trama	253,7	237,6	235,8	242,4	9,9	4,1
Alongamento à rotura	%	Teia	50,5	49,8	50,8	50,4	0,5	1,0
		Trama	185,0	180,4	186,0	183,8	3,0	1,6
Resistência ao rasgamento	N	Teia	15,0	14,9	15,8	15,2	0,5	3,2
		Trama	23,1	21,0	22,0	22,0	1,1	4,8
Resistência à adesão	N	Teia	66,1	71,4	70,6	69,4	2,9	4,1
		Trama	36,5	36,9	35,1	36,2	0,9	2,6

Na **Tabela E.2** encontram-se os valores individuais dos ensaios realizados em triplicado para a caracterização da resistência física do produto Alternativo 1.

**Tabela E.2** - Valores individuais obtidos para os ensaios de resistência física do produto  
Alternativo 1.

Teste	Unidades	Direção	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	V <sub>3</sub>	V <sub>médio</sub>	$\sigma$	CV (%)
“Peso total”	g/m <sup>2</sup>	---	746,0	748,0	736,0	743,3	6,4	0,9
Espessura	mm	---	1,02	1,01	1,00	1,01	0,01	1,0
Resistência à tração	N	Teia	360,4	378,5	388,6	375,8	14,3	3,8
		Trama	244,2	250,0	253,8	249,2	4,8	1,9
Alongamento à rotura	%	Teia	42,8	44,3	45,5	44,2	1,4	3,1
		Trama	193,2	211,2	196,8	200,4	9,5	4,8
Resistência ao rasgamento	N	Teia	16,5	15,9	16,3	16,2	0,3	1,9
		Trama	18,5	23,2	22,0	21,2	2,4	11,5
Resistência à adesão	N	Teia	53,6	50,3	50,6	51,5	1,8	3,5
		Trama	24,7	30,2	27,5	27,5	2,8	10,0

Na **Tabela E.3** é possível observar os valores individuais dos ensaios realizados em triplicado para a caracterização da resistência física do produto Alternativo 1.1.

**Tabela E.3** - Valores individuais obtidos para os ensaios de resistência física do produto Alternativo 1.1.

Teste	Unidades	Direção	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	V <sub>3</sub>	V <sub>médio</sub>	$\sigma$	CV (%)
“Peso total”	g/m <sup>2</sup>	---	747,0	747,0	743,0	745,7	2,3	0,3
Espessura	mm	---	0,81	0,81	0,79	0,80	0,01	1,4
Resistência à tração	N	Teia	406,5	378,5	384,0	389,7	14,8	3,8
		Trama	278,8	275,4	284,1	279,4	4,4	1,6
Alongamento à rotura	%	Teia	47,8	46,0	46,3	46,7	1,0	2,0
		Trama	189,9	191,2	194,3	191,8	2,3	1,2
Resistência ao rasgamento	N	Teia	17,9	17,3	17,3	17,5	0,3	2,0
		Trama	19,6	19,0	20,0	19,5	0,5	2,6
Resistência à adesão	N	Teia	98,5	97,9	104,9	100,4	3,9	3,9
		Trama	48,4	48,2	51,1	49,2	1,6	3,3

Na **Tabela E.4** estão expostos os valores individuais dos ensaios realizados em triplicado para a caracterização da resistência física do produto Alternativo 1.1.1.

**Tabela E.4** - Valores individuais obtidos para os ensaios de resistência física do produto  
Alternativo 1.1.1.

Teste	Unidades	Direção	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	V <sub>3</sub>	V <sub>médio</sub>	$\sigma$	CV (%)
“Peso total”	g/m <sup>2</sup>	---	714,0	719,0	701,0	711,3	9,3	1,3
Espessura	mm	---	0,87	0,89	0,85	0,87	0,02	2,3
Resistência à tração	N	Teia	360,3	372,6	388,7	373,9	14,2	3,8
		Trama	227,6	222,2	234,6	228,1	6,2	2,7
Alongamento à rotura	%	Teia	40,5	40,9	43,5	41,6	1,6	3,9
		Trama	196,8	192,8	198,4	196,0	2,9	1,5
Resistência ao rasgamento	N	Teia	17,4	15,4	16,5	16,4	1,0	6,1
		Trama	24,1	20,7	21,6	22,1	1,8	8,0
Resistência à adesão	N	Teia	74,9	75,2	72,9	74,3	1,3	1,7
		Trama	39,1	42,5	40,4	40,7	1,7	4,2

Na **Tabela E.5** encontram-se os valores individuais dos ensaios realizados em triplicado para a caracterização da resistência física do produto Alternativo 1.1.2.

**Tabela E.5** - Valores individuais obtidos para os ensaios de resistência física do produto  
Alternativo 1.1.2.

Teste	Unidades	Direção	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	V <sub>3</sub>	V <sub>médio</sub>	$\sigma$	CV (%)
“Peso total”	g/m <sup>2</sup>	---	708,0	704,0	707,0	706,3	2,1	0,3
Espessura	mm	---	0,86	0,86	0,87	0,86	0,01	0,7
Resistência à tração	N	Teia	390,2	373,7	390,1	384,7	9,5	2,5
		Trama	230,1	231,9	231,1	231,0	0,9	0,4
Alongamento à rotura	%	Teia	37,8	37,3	38,2	37,8	0,5	1,2
		Trama	182,8	183,7	180,8	182,4	1,5	0,8
Resistência ao rasgamento	N	Teia	17,3	15,9	16,1	16,4	0,8	4,6
		Trama	17,4	18,2	17,0	17,5	0,6	3,5
Resistência à adesão	N	Teia	66,4	70,7	71,1	69,4	2,6	3,8
		Trama	43,5	43,3	44,3	43,7	0,5	1,2

Na **Tabela E.6** estão expostos os valores individuais dos ensaios realizados em triplicado para a caracterização da resistência física do produto Alternativo 1.1.3.

**Tabela E.6** - Valores individuais obtidos para os ensaios de resistência física do produto  
Alternativo 1.1.3.

Teste	Unidades	Direção	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	V <sub>3</sub>	V <sub>médio</sub>	$\sigma$	CV (%)
“Peso total”	g/m <sup>2</sup>	---	739,0	736,0	735,0	735,0	4,6	0,6
Espessura	mm	---	0,87	0,86	0,86	0,86	0,01	0,7
Resistência à tração	N	Teia	366,3	391,8	396,6	384,9	16,3	4,2
		Trama	273,3	255,0	270,1	266,1	9,8	3,7
Alongamento à rotura	%	Teia	52,0	53,1	53,4	52,8	0,7	1,4
		Trama	196,7	187,5	195,1	193,1	4,9	2,5
Resistência ao rasgamento	N	Teia	18,0	18,1	18,7	18,3	0,4	2,1
		Trama	18,8	19,8	22,5	20,4	1,9	9,4
Resistência à adesão	N	Teia	94,2	91,8	95,1	93,7	1,7	1,8
		Trama	57,2	55,1	59,1	57,1	2,0	3,5

Na **Tabela E.7** é possível constatar os valores individuais dos ensaios realizados em triplicado para a caracterização da resistência física do produto Alternativo 2.

**Tabela E.7** - Valores individuais obtidos para os ensaios de resistência física do produto Alternativo 2.

Teste	Unidades	Direção	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	V <sub>3</sub>	V <sub>médio</sub>	$\sigma$	CV (%)
“Peso total”	g/m <sup>2</sup>	---	776,0	767,0	738,0	760,3,0	19,9	2,6
Espessura	mm	---	0,98	0,99	0,96	0,98	0,02	1,6
Resistência à tração	N	Teia	472,6	485,5	471,9	476,7	7,7	1,6
		Trama	277,5	272,6	271,6	273,9	3,2	1,2
Alongamento à rotura	%	Teia	48,4	48,2	46,7	47,8	0,9	1,9
		Trama	183,5	174,3	172,5	176,8	5,9	3,3
Resistência ao rasgamento	N	Teia	17,9	17,9	18,8	18,2	0,5	2,9
		Trama	23,2	20,1	22,5	21,9	1,6	7,4
Resistência à adesão	N	Teia	77,3	82,6	85,4	81,8	4,1	5,0
		Trama	42,7	41,4	42,4	42,2	0,7	1,6

Na **Tabela E.8** estão presentes os valores individuais dos ensaios realizados em triplicado para a caracterização da resistência física do produto Alternativo 2.1.

**Tabela E.8 - Valores individuais obtidos para os ensaios de resistência física do produto**  
*Alternativo 2.1.*

Teste	Unidades	Direção	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	V <sub>3</sub>	V <sub>médio</sub>	$\sigma$	CV (%)
“Peso total”	g/m <sup>2</sup>	---	781,0	781,0	768,0	776,7	7,5	1,0
Espessura	mm	---	0,85	0,84	0,83	0,84	0,01	1,2
Resistência à tração	N	Teia	392,6	393,0	411,4	399,0	10,7	2,7
		Trama	301,4	305,1	313,8	306,8	6,4	2,1
Alongamento à rotura	%	Teia	47,2	45,0	46,3	46,2	1,1	2,4
		Trama	177,5	178,2	195,2	183,6	10,0	5,5
Resistência ao rasgamento	N	Teia	16,4	18,3	16,9	17,2	1,0	5,7
		Trama	21,8	19,6	20,9	20,8	1,1	5,3
Resistência à adesão	N	Teia	108,2	123,6	123,8	118,5	8,9	7,6
		Trama	53,6	66,5	63,8	61,3	6,8	11,1