



Estudo da incorporação da casca de arroz e da raspa de couro wet-white em solas para sapatos

PEDRO MIGUEL DIAS RIBEIRO

Outubro de 2019

Estudo da incorporação da casca de arroz e da raspa de couro wet-white em solas para sapatos

Pedro Miguel Dias Ribeiro
Setembro de 2019

Orientação: Doutora Manuela Garrido – ISEP
Doutora Luísa Sousa – COO Monteiro *Footwear*

*No teu poema
Existe a esperança acesa atrás do muro
Existe tudo o mais que ainda escapa
E um verso em branco à espera de futuro.*

(Excerto de “No teu poema” de José Luís Tinoco)

Agradecimentos

Em primeiro lugar, quero agradecer à empresa Monteiro, Ribas - Indústrias S.A, por me ter proporcionado esta oportunidade de estar em contacto direto num ambiente de trabalho mais industrial, e de ter fornecido os meios necessários para a realização desta dissertação.

Agradeço à Dr.^a Luísa Sousa, por me ter orientado e ter demonstrado total apoio e disponibilidade durante todas as etapas e decisões tomadas na realização deste trabalho. Quero também agradecer aos restantes colaboradores da unidade Monteiro Footwear, especialmente à Eng.^a Dora Marques, à Eng.^a Carlota Pestana e à Felisbela, pela hospitalidade e apoio prestados, tirando todas as dúvidas que me surgiam.

Agradeço à empresa Lipor (Pólo 1 – Baguim do Monte), pela disponibilidade demonstrada na cedência do produto de compostagem, parte essencial para a execução prática desta dissertação.

Um agradecimento muito especial à minha orientadora, a Eng.^a Manuela Garrido, pelo apoio e vontade incansáveis, por nunca ter desistido de mim, mesmo nos momentos em que me sentia triste, desolado e com vontade de desistir, teve a amabilidade de me ouvir e me dar força para seguir em frente, não esquecendo também das muitas reprimendas que levei, e que por sinal, foram merecidas.

Quero também agradecer ao Eng.^o Tomás, à Eng.^a Marília, à Eng.^a Magda e à D. Lurdes do Laboratório de Tecnologias do ISEP e ao Eng.^o Bruno, à Eng.^a Paula e à Eng.^a Aurora dos Laboratórios de MIANA pelo apoio, disponibilidade e boa disposição prestados.

Ao ISEP, instituição que me formou, que foi praticamente uma segunda casa, que me deu a conhecer pessoas extraordinárias, de diferentes locais e etnias, todos juntos com apenas um propósito: o de aprender. Esta simbiose que encontrei entre professor e aluno é única, e espero que nunca se perca. Sem dúvida que contribuiu para me tornar uma pessoa melhor.

Um agradecimento especial à minha família, pelo apoio incondicional e por sempre me incentivarem a continuar, mesmo durante os momentos em que quis desistir.

Um agradecimento muito especial aos meus amigos, a família que eu escolhi, obrigado por estarem sempre ao meu lado, por aquela ajuda que precisei quando todo o trabalho escrito desaparecera, por aquele tempo que despenderam para me confortar nos momentos mais difíceis, pelos raspanetes que me deram quando perdia tempo a lamentar-me e a dizer “não consigo”.

A título póstumo, um agradecimento sentido à minha avó que com muito amor, dedicação e sacrifício me criou e formou a pessoa que sou hoje. À Sofia, uma amiga

com quem partilhei muitos dos meus percalços e conquistas; uma amiga que mesmo com os seus problemas, nunca deixou de dar o seu apoio, o seu conselho, mesmo quando não era aquilo que eu queria ouvir, uma amiga que testou os seus limites (e os meus!!), sempre com a convicção de que algo melhor estaria pra vir. Amigos de verdade são aqueles que nem a morte os separa, obrigado por teres contribuído para eu viver a vida.

Resumo

No âmbito da unidade curricular Dissertação/Estágio (DISEST) do segundo ano do Mestrado em Engenharia Química, ramo de Energia e Biorrefinaria do Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP), com a parceria da empresa Monteiro, Ribas Indústrias S.A na unidade Monteiro *Footwear*, desenvolveu-se um trabalho onde se pretendeu avaliar a incorporação da casca de arroz e da raspa de couro wet-white em solas para sapatos, de forma a criar um produto de cariz sustentável, do ponto de vista da biodegradação e do seu desempenho mecânico.

Nesse sentido, foi produzida uma matriz base para solas de sapatos (Base 180.000), onde foram adicionados casca de arroz e raspa de couro wet-white respetivamente, na proporção de 40 % (m/m). Estes três produtos foram sujeitos a um ensaio de biodegradação, pelo método da compostagem acelerada durante 42 dias, sendo depois efetuados ensaios mecânicos (dureza, resistência ao rasgamento, resistência à abrasão, tensão de rotura e alongamento na rotura), perda de massa, calorimetria diferencial de varrimento (DSC) e observação por microscopia ótica invertida, antes e após a biodegradação.

Analisando os resultados obtidos, pôde-se constatar que a sola contendo couro wet-white foi aquela onde foi observada a maior perda de massa com 11%, face aos 5% da sola com casca de arroz e 3% da Base 180.000.

No que respeita aos resultados em DSC, verificou-se que a adição de couro wet-white apresentava uma variação significativa dos valores da temperatura de *onset* antes e após ensaio de biodegradação. Sobre a sola contendo a casca de arroz, não se observou uma alteração significativa.

No que se refere aos ensaios mecânicos, após a biodegradação, observou-se em geral uma diminuição nos valores dos parâmetros mecânicos, desde logo na Base 180.000 onde se verificou uma diminuição significativa, em particular nos parâmetros do alongamento e da tensão de rutura, com uma diminuição superior a 40%. No caso da mistura com o couro wet-white, os valores aproximaram-se daqueles obtidos pela Base 180.000, ou seja, com a degradação do couro wet-white esta sola torna-se numa sola mais lisa e mais suave ao toque. No que toca à mistura com a casca de arroz, observou-se uma sola bastante abrasiva, desintegrável e sem capacidade de deformação antes e após o ensaio de biodegradação.

Palavras-chave: biodegradação, compostagem, Base, casca de arroz, couro wet-white

Abstract

Within the scope of Dissertation/Internship, module inserted for master's degree completion in Chemical Engineering, branch of Energy and Biorefining at ISEP, with the partnership of Monteiro, Ribas Indústrias S.A in the Monteiro Footwear unit, work was carried out to evaluate the incorporation of rice husk and wet-white leather in shoe soles, in order to create a sustainable product from the point of view of biodegradation and its mechanical performance.

In this sense, a base matrix for shoe soles was produced (Base 180.000), where rice husk and wet-white leather scraps were added respectively, in the proportion of 40% (w/w). These three products were subjected to a biodegradation test, through the accelerated composting method for 42 days. The extent of biodegradation of the shoe soles was evaluated through mechanical tests, such as hardness, tear and abrasion resistance, tensile strength and elongation at break, as well as weight loss, differential scanning calorimetry (DSC) and microscope observation.

Analyzing the results obtained, we observed that the sole containing wet-white leather was the one who had the most weight lost, with 11% compared to 5% of the rice husk sole and 3% of the Base 180.000.

In regards of the DSC results, we have found that the addition of wet-white leather presented a significant change on the onset temperature, before and after biodegradation. On the sole containing rice husk, no significant change was observed.

Regarding the mechanical tests, after biodegradation overall, we have observed a decrease in mechanical parameters. In the Base 180.000 sole, we have verified a 40% decrease in the tensile strength as well as elongation at break. In the case of the sole with wet-white leather, the decrease was similar to the first one, in other words, with the degradation of the wet-white leather, this sole has become smoother and softer to the touch. As for the rice husk sole, we have observed a very abrasive, crumbled and with no deforming capacity sole, either before or after biodegradation.

Keywords: biodegradation, composting, Base, rice husk, wet-white leather

Índice

1. Objetivos.....	1
1.1. A Empresa - Grupo Monteiro, Ribas.....	1
2. Introdução	5
2.1. Materiais	6
2.1.1. Borracha Natural	7
2.1.2. Borracha Estireno-Butadieno (SBR).....	8
2.1.3. Borracha Nitrílica (NBR)	8
2.2. Processo de produção das placas de borracha.....	8
2.2.1. Mistura	8
2.2.1.1. Agentes de vulcanização	10
2.2.1.2. Aceleradores.....	11
2.2.1.3. Ativadores e Retardadores	11
2.2.1.4. Peptizantes	11
2.2.1.5. Cargas	11
2.2.1.6. Plastificantes.....	12
2.2.1.7. Antioxidantes e Pigmentos.....	12
2.2.2. Provetagem.....	12
2.2.3. Vulcanização	12
2.2.5. Serragem e Lixagem	15
2.2.6. Acabamento – Pintura.....	16
2.2.7. Propriedades mecânicas	17
2.2.7.1. Reometria	17
2.2.7.2. Tensão de Rotura e Alongamento na Rotura	19
2.2.7.3. Resistência ao Rasgamento	19
2.2.7.4. Dureza	19

2.2.7.5. Resistência à Abrasão	20
2.2.7.6. Densidade (Massa Volúmica)	21
2.3. Processo de degradação polimérica	21
2.3.1. Tipos de Degradação	22
a) Degradação Térmica	22
b) Degradação Foto-oxidativa.....	22
c) Degradação Hidrolítica	23
d) Degradação Mecânica.....	23
e) Degradação Química.....	23
f) Degradação induzida por radiações	24
g) Degradação causada por fatores ambientais.....	24
h) Degradação biológica	24
2.3.2 Biodegradação	24
2.4. Métodos e Técnicas para estudo da Biodegradação de Polímeros.....	26
2.4.1. Observação por Microscopia Ótica Invertido	26
2.4.2. Análise da variação do teor de CO ₂ por gravimetria- Analisador de degradação oxidativa microbiana (<i>MODA – Microbial Oxidative Degradation Analyzer</i>)	27
2.4.3. Teste Sturm.....	29
2.4.4. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)	30
2.4.5. Espectroscopia por Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) 31	
2.5 Compostagem Controlada	33
2.5.1 Descrição Geral do Processo de Compostagem	34
2.5.2 Controlo do Processo	36
2.5.3 Matéria orgânica para compostagem	37
2.5.4. Microrganismos	38
2.5.5. Oxigénio e Arejamento	41

2.5.6 Temperatura.....	43
2.5.7 Teor de humidade	45
2.5.8. Razão C/N.....	46
2.5.9 Granulometria do Material	48
2.5.10. pH	49
2.6. Materiais reutilizados para serem integrados nas solas no sentido de as tornar mais biodegradáveis	50
2.6.1. Casca de Arroz.....	50
2.6.2. Couro Wet-white.....	51
3. Descrição Experimental.....	53
3.1. Metodologias	53
3.1.1. Preparação das placas de borracha	54
3.1.2. Mistura	54
3.1.3. Vulcanização	56
3.2. Ensaio Físico-Mecânicos	56
3.2.1. Reometria.....	57
3.2.2. Tensão de Ruptura e Alongamento na Ruptura.....	57
3.2.3. Resistência ao Rasgamento.....	59
3.2.4. Dureza.....	60
3.2.5. Densidade (Massa Volúmica).....	61
3.2.6. Resistência à Abrasão.....	62
3.3. Estudo da Biodegradação.....	63
3.3.1. Caracterização do produto de compostagem	63
3.3.2. Montagem Experimental.....	64
3.3.3. Análise de Biodegradabilidade	67
3.3.3.1. Perda de massa.....	67

3.3.3.2. Microscopia ótica invertida.....	67
3.3.3.3. Análise por métodos termogravimétricos TG/DSC (Calorimetria diferencial por varrimento).....	68
4. Resultados e Discussão dos Resultados.....	69
4.1. Caracterização do produto de compostagem.....	69
4.2. Caracterização físico-química e mecânica das solas.....	69
4.2.1. Ensaio Mecânicos.....	70
4.2.2. Análise por Microscopia Ótica Invertida.....	73
4.2.3. Perda de Massa.....	76
4.2.4. Análise por TG e DSC.....	77
5. Conclusão.....	83
6. Bibliografia.....	85
7. Anexos.....	97
Anexo A – Ensaio de reometria.....	97
Anexo B – Ensaio Mecânicos.....	103
Anexo C – Ensaio de controlo do produto de compostagem.....	109

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Primeiro logótipo da Monteiro - Ribas, Indústrias S.A ¹	2
Figura 1.2 - Atual logótipo do Grupo Monteiro, Ribas ⁴	3
Figura 2.1 - Componentes de um sapato ⁷	5
Figura 2.2 - Dois elementos utilizados no projeto de uma sola ⁸	6
Figura 2.3 - Corte transversal de um misturador interno ¹⁸	9
Figura 2.4 – Em a, uma representação esquemática onde os átomos de enxofre estabelecem as ligações cruzadas com os átomos de carbono presentes na borracha, quebrando a ligação dupla C-C. Em b, um modelo de formação de ligações cruzadas na cadeia polimérica pelos átomos de enxofre (a preto) ²⁰	13
Figura 2.5 - Diagrama tensão-deformação da borracha natural vulcanizada e não vulcanizada ²⁰	13
Figura 2.6 - Exemplo da prensa de vulcanização quando se encontra aberta (a) e quando fechada (b).....	15
Figura 2.7 - Equipamento onde é efetuado o processo de serragem e lixagem	16
Figura 2.8 - Zona de Acabamento - Pintura.....	16
Figura 2.9 - Exemplo de uma curva reométrica que relaciona o torque em função do tempo (Adaptado de Rocha, E.C. et al) ¹⁵	18
Figura 2.10 – Mecanismo de indentação: a) penetração profunda (polímero macio – 20 ShA) b) penetração superficial (polímero duro – 90 ShA) (Adaptado de Tranquilli, J.) ³⁴	20
Figura 2.11 – Desenho esquemático do princípio de funcionamento de um abrasivo de tambor rotativo (Adaptado de Brown, R.) ³⁷	20
Figura 2.12 - Visão geral de técnicas para polímeros biodegradáveis (Adaptado de Mahalakshimi, V.) ⁵¹	25
Figura 2.13 - Ilustração esquemática do percurso do feixe de luz, no microscópio ótico invertido. (Adaptado de El Walil) ^{52,54}	27
Figura 2.14 - Representação esquemática do sistema para determinação do teor de CO ₂ .Legenda: 1-Vaso de compostagem, 2-Mistura composto (areia + material a testar), 3-Humidificador, 4-Água, 5-Termóstato, 6-Captador CO ₂ , 7 e 18-cal sodada	

(absorvente), 8-rotâmetro, 9-Captador Amónia, 10-H₂SO₄ 1 M, 11 e 13-Captador H₂O, 12 e 14-Sílica Gel, 15 e 20-CaCl₂, 17-Coluna Absorção CO₂, 19-Coluna Absorção H₂O (Adaptado de Hoshino, A)⁵⁶ 28

Figura 2.15 - Representação do sistema montado para processo na biodegradação de um plástico pelo processo de Sturm. Onde a) solução de Ba(OH)₂ para retirar o excesso de CO₂ contido no ar proveniente do compressor; b) Matraz de reação contendo húmus, o polímero (plástico) e água destilada; c) solução de Ba(OH)₂ para a formação do BaCO₃ (Adaptado de Rosa, D.S. et al)⁵⁸ 29

Figura 2.16 - Esquema representativo do equipamento DSC: a) operação com fluxo de calor, b) operação com compensação de potência (Adaptado de Ianoshiro, M & Giolito, I.)⁶¹ 30

Figura 2.17 - Esquema representativo de um espectrómetro de infravermelho com transformada de Fourier (Adaptado de Harris, D.)⁶² 32

Figura 2.18 – Esquema geral do processo de compostagem (Adaptado de Batista, J. & Batista, E)⁷³ 34

Figura 2.19 - Fases de Compostagem (Adaptado de Kiehl)⁷⁵ 35

Figura 2.20 - Fases de compostagem mostrando a variação de pH e temperatura durante o tempo de compostagem (Adaptado de Júnior, E.)^{78,79} 36

Figura 2.21 - Gama de temperaturas suportados por vários tipos de microrganismos (Adaptado de Junior, E.)⁷⁹ 38

Figura 2.22 - Curva teórica das necessidades de oxigénio ao longo do processo de compostagem (Adaptado de Mustin, M.)⁹² 42

Figura 2.23 - Variação da temperatura durante o processo de compostagem (Adaptado de Beffa, T.)⁹³ 44

Figura 2.24 – Perfil de distribuição de temperaturas de uma pilha de compostagem (Adaptado de Russo, M.)⁶⁵ 45

Figura 2.25 - Variação do pH ao longo do processo de compostagem (Adaptado de Mustin, M.)⁹² 50

Figura 3.1 - Produção da Base BT180.000..... 54

Figura 3.2 – Misturador de rolos aberto à escala de instalação piloto..... 55

Figura 3.3– Produtos resultantes da incorporação dos materiais em estudo na base: a) mistura base + couro wet-white e b) mistura base + casca de arroz	55
Figura 3.4 - Placas de borracha vulcanizadas: a) 40 % de couro wet-white e b) 40 % de casca de arroz	56
Figura 3.5 - Reómetro de disco oscilante de câmara fixa(ODR), modelo RCC 2015056 da Gibitre Instruments ¹⁰⁶	57
Figura 3.6–Na esquerda o equipamento dinamómetro, modelo Gibitre Instruments e à direita um exemplo de um provete	58
Figura 3.7 – Comportamento do provete, durante o ensaio de tensão de rutura e alongamento ³²	59
Figura 3.8 - Exemplo demonstrativo do corte dos provetes ¹⁷	59
Figura 3.9 - Tipo de provete e progressão do rasgo no ensaio de rasgamento ¹⁰⁹ ...	60
Figura 3.10 - Durómetro de mão, tipo Shore (A) modelo AD-100 da Kern.....	61
Figura 3.11 – Densímetro, modelo Gibitre Instruments	61
Figura 3.12 - Abrasímetro de tambor rotativo, modelo Pegosal	62
Figura 3.13 - Simulação de um compostor ("cama"): em a, a primeira camada de serrim e tiras de papel e em b, o produto de compostagem juntamente com as cascas de batata e banana	64
Figura 3.14 - Simulação real do processo de biodegradação acelerada no Laboratório de Tecnologia	65
Figura 3.15 - Medidor de pH e humidade para solos, modelo Natcare	67
Figura 3.16 - Microscópio ótico invertido, modelo DMI8 da Leica ¹¹⁹	68
Figura 3.17 - Equipamento DSC/TG, modelo NETZSCH STA 449 F3 Jupiter	68
Figura 4.1 –Fotografias das solas tiradas antes e após a biodegradação, contendo a Base 180.000 (a e b), a mistura Base + Couro Wet-white (c e d) e a mistura Base + Casca de Arroz (e e f).....	74
Figura 4.2 – Fotografia de superfície da sola convencional (Base 180.000) antes da biodegradação (a) e depois da biodegradação (b), com uma ampliação de 5x.....	75

Figura 4.3 - Fotografia de superfície da sola contendo a mistura Couro Wet-white + Base 180.000 (40-60%) antes da biodegradação (a) e após a biodegradação (b), com uma ampliação de 5x.....	75
Figura 4.4 - Fotografia de superfície da sola com uma mistura de Casca de Arroz + Base 180.000 (40-60%) antes da biodegradação (a) e depois da biodegradação (b), com uma ampliação de 5x	76
Figura 4.4 - Representação gráfica que relaciona o fluxo de calor (uV/mg) em função da temperatura (°C) das três solas em estudo, antes da biodegradação.....	77
Figura 4.5 - Representação gráfica que relaciona o fluxo de calor (uV/mg) em função da temperatura (°C) das três solas em estudo, após a biodegradação.....	78
Figura 4.6 - Representação gráfica que relaciona a perda de massa (%) em função da temperatura (°C) das três solas em estudo, antes da biodegradação	79
Figura 4.7 - Representação gráfica que relaciona a perda de massa (%) em função da temperatura (°C) das três solas em estudo, antes da biodegradação	80
Figura A1 – Ensaio reometria (Torque (dN*m) vs tempo (min)) para Base BT 180.000 a 175°C.....	98
Figura A2 - Ensaio reometria (Torque (dN*m) vs tempo (min)) para couro wet-white a 175°C.....	99
Figura A3 - Ensaio reometria (Torque (dN*m) vs tempo (min)) para casca de arroz a 175°C.....	100
Figura A4 - Ensaio reometria (Torque (dN*m) vs tempo (min)) para Base BT 180.000, couro wet-white e casca de arroz a 150°C	101

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 - Unidade de Produção atuais do Grupo Monteiro, Ribas ^{1,2}	3
Tabela 2.1 - Tabela de Resíduos Orgânicos "Sim" resíduos que podem ser utilizados na compostagem "Não" Resíduos que não devem ser utilizados neste processo "Pouco" Resíduos que podem ser utilizados, mas em pequenas quantidades. (Adaptado de SMSBVC – Guia de Compostagem) ⁸³	37
Tabela 2.2 – Características dos principais grupos microbianos envolvidos no processo de compostagem (Adaptado de Nassu, K.) ⁷⁷	40
Tabela 2.3 – Razão C/N de alguns resíduos passíveis de constituírem um produto de compostagem (Adaptado de Tchobanoglous, G. et al. e Golueke, C.G) ^{81,84}	47
Tabela 3.1 - Especificações e norma utilizados para os ensaios mecânicos ¹⁰⁴	53
Tabela 3.2– Condições de vulcanização das amostras na prensa	56
Tabela 3.3 – Condições de ensaio de tensão de rutura e alongamento ¹⁰⁷	58
Tabela 3.4 – Condições de ensaio para o Rasgamento ¹⁰⁷	59
Tabela 3.5 - Condições de ensaio para a resistência à abrasão ¹¹²	62
Tabela 3.6 - Parâmetros da biodegradação ^{69,77,114,115}	63
Tabela 3.7 - Distribuição das amostras nos gobelés para ensaio de biodegradação	66
Tabela 4.1 – Resultados obtidos do produto de compostagem, para o controlo da biodegradação	69
Tabela 4.2 – Resultados obtidos no reograma para as 3 amostras a 150°C	70
Tabela 4.3 - Resultados obtidos no reograma para as 3 amostras a 175°C	70
Tabela 4.4 – Resultados dos ensaios mecânicos efetuados antes e após a biodegradação	71
Tabela 4.5 - Especificações mínimas exigidas das propriedades mecânicas para solas de sapatos ¹⁰⁴	72
Tabela 4.6 - Resultados referentes à variação de massa antes e depois da biodegradação	76

Tabela 4.7 - Valores de temperatura onset nas curvas DSC das três solas em estudo, antes e após a biodegradação	78
Tabela 4.8 - Valores de temperatura onset nas curvas TG das três solas em estudo, antes e após a biodegradação	80
Tabela B1 – Valores obtidos para resistência ao rasgamento (kgf/cm) para a sola contendo a base BT180.000	103
Tabela B2 - Valores obtidos para resistência ao rasgamento (kgf/cm) para a sola com a mistura base + 40 % casca de arroz	104
Tabela B3 – Valores obtidos para resistência ao rasgamento (kgf/cm) para a sola com a mistura base + 40 % couro wet-white	104
Tabela B4 – Valores obtidos para a resistência à abrasão (mm ³) para a sola contendo a base BT180.000	105
Tabela B5 - Valores obtidos para a resistência à abrasão (mm ³) para a sola contendo a mistura base + 40 % casca de arroz.....	105
Tabela B6 - Valores obtidos para a resistência à abrasão (mm ³) para a sola contendo a mistura base + 40 % couro wet-white	106
Tabela B7 - Valores obtidos do Alongamento (%) e da tensão de rutura (kgf/cm ²) para a sola contendo a base BT180.000.....	106
Tabela B8 - Valores obtidos do Alongamento (%) e da tensão de rutura (kgf/cm ²) para a sola contendo a mistura base + 40 % casca de arroz	107
Tabela B9 - Valores obtidos do Alongamento (%) e da tensão de rutura (kgf/cm ²) para a sola contendo a mistura base + 40 % couro wet-white.....	108
Tabela C1 - Dados de temperatura e humidade no processo de biodegradação do produto de compostagem	109
Tabela C2 - Registo de pH para o produto de compostagem	114

Abreviaturas

C/N – Razão carbono/nitrogênio

DSC – Calorimetria diferencial de varrimento

FTIR – Espectroscopia de infravermelho

kgf – Quilograma-força

MH – Torque máximo

ML – Torque mínimo

MO – Matéria orgânica

MODA – Analisador de degradação oxidativa microbiana

NBR – Borracha butadieno-acrilonitrilo

PVC – Policloreto de Vinilo

S/B – Razão estireno/butadieno

SBR – Borracha estireno-butadieno

SEM – Microscópio eletrônica de varrimento

Sh(A) – Shore A (unidade de dureza)

T_{s_x} – Tempo para aumentar do torque mínimo em x unidades

T'90 – Tempo ótimo de vulcanização

TG - Termogravimetria

1. Objetivos

Nos últimos anos, fruto do aumento da população mundial e do crescente desenvolvimento industrial, são utilizados cada vez mais recursos não renováveis para suprir as necessidades básicas e o estilo de vida atual, e com isso são gerados uma enorme quantidade de resíduos que se não aproveitados, contribuem para a degradação ambiental.

A disponibilidade de petróleo a preços baixos, contribuiu para o aumento exponencial da produção de polímeros, estando assim amplamente disseminados no nosso quotidiano, com grande parte dos nossos bens e artefactos a serem produzidos a partir de materiais poliméricos.

Uma vez que a grande maioria dos polímeros, têm como principal propriedade a sua durabilidade, estes acarretam um grande problema: após se tornarem um resíduo, podem levar mais de cem anos a decompor, o que constitui um problema ambiental.

Na busca por soluções desejáveis e como alternativa aos polímeros convencionais, os materiais biodegradáveis têm ganho uma posição de destaque. O desenvolvimento de materiais compósitos, contendo na sua matriz produtos biodegradáveis, tem atraído grande interesse comercial, uma vez que contribui para a diminuição dos custos de produção, podendo proporcionar melhores propriedades mecânicas.

Assim sendo, no âmbito da unidade curricular Dissertação/Estágio (DISEST) do segundo ano do Mestrado em Engenharia Química, ramo de Energia e Biorrefinaria do Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP), em parceria com a empresa Monteiro, Ribas Industrias S.A. unidade Monteiro *Footwear*, desenvolveu-se um trabalho que consistiu na incorporação de resíduos, em particular a casca de arroz e a raspa de couro wet-white numa matriz base composta pela borracha estireno-butadieno (SBR), utilizada para solas de sapatos, de forma a avaliar a capacidade de biodegradação e o seu desempenho mecânico com vista à criação de um produto de cariz sustentável e possivelmente biodegradável.

1.1. A Empresa - Grupo Monteiro, Ribas

O grupo empresarial Monteiro, Ribas atua em setores diferenciados da indústria, mais especificamente em embalagens, couro artificial, borracha e energia, dispondo de uma carteira de clientes em áreas como a alimentar, calçado e vestuário ou a automóvel.

Foi fundado em 1937 por Manuel Alves Monteiro e António de Bessa Ribas, criando a sociedade por quotas Fábrica Portuguesa de Curtumes de Monteiro, Bessa Ribas &

C^a, Lda, adquirindo as instalações da Companhia Portuguêsa de Curtumes na Estrada da Circunvalação, no Porto, onde se mantém até aos dias de hoje.

Até à década de 60, a atividade da Monteiro, Ribas centrava-se essencialmente na indústria dos curtumes, no entanto, face à necessidade de diversificar fabricos, surgiu em 1961 a indústria da Borracha, com a produção de placas para solados e solas moldadas, alargando mais tarde o fabrico a outros artefactos de borracha, utilizando peças por injeção e perfis por extrusão, para os setores da construção civil, eletrodomésticos e automóvel.

Seguidamente em 1962, é criada a fábrica de Plásticos, com a produção de filmes plásticos através da extrusão de polietileno e impressão por flexografia. Em 1965, foi criada a fábrica de Couro Artificial, de forma a satisfazer a procura emergente de materiais sintéticos para estofos, marroquinaria e calçado.

Na década de 70, adotou o atual nome *Monteiro, Ribas – Indústrias S.A.* com o logótipo do cavalo rampante, como mostra a Figura 1.1. sendo nesta altura uma marca conceituada a nível nacional, em particular na indústria do calçado^{1,2,3}.



Figura 1.1 - Primeiro logótipo da Monteiro - Ribas, Indústrias S.A.¹

Nos anos 80, fruto do rápido crescimento da indústria do calçado nacional e exportações houve uma grande expansão da empresa com reconhecimento internacional.

No ano de 1992 a empresa iniciou a atividade de Cogeração, que permitiu produzir energia elétrica suficiente para suprir as necessidades da fábrica. No ano de 1993, a criação de uma moderna Unidade de Curtumes em Alcanena, permitiu que no Porto, apenas continuasse o acabamento de peles. Em 1996, foi constituída a Monteiro, Ribas - Componentes Técnicos de Borracha, Lda. destinada à produção de peças técnicas para a indústria automóvel.

Nos anos 2000, houve a alteração do modelo de negócio da empresa, consolidando o título de corporação industrial. Assim, as fábricas transformaram-se em unidades de negócio, com direção própria, com responsáveis pela sua gestão global e com competências especializadas, constituindo-se progressivamente empresas independentes. Como exemplo, a unidade de Couro Artificial e Revestimentos e a

unidade de embalagens, passou a denominar-se Monteiro, Ribas Revestimentos, S.A e Monteiro, Ribas – Embalagens Flexíveis, S.A, respetivamente. Em 2004 encerrou a unidade de acabamentos de curtumes do Porto, mantendo-se apenas a laboração em Alcanena, que acabou por ser vendida em 2010.

Atualmente, a Monteiro, Ribas está estruturada segundo um modelo de corporação industrial, em que a gestão operacional de cada negócio se desenvolve de forma autónoma e como empresa independente, apresentando um novo logótipo como demonstrado na Figura 1.2. Com cerca de 350 trabalhadores, possui uma área total com cerca de 40 000 m², estando a atividade dos seus negócios distintamente orientada para o mercado externo^{1,2,3}.



Figura 1.2 - Atual logótipo do Grupo Monteiro, Ribas⁴

Na Tabela 1.1, encontram-se representadas as unidades de produção que compõem o Grupo Monteiro, Ribas localizadas na Estrada da Circunvalação, no Porto, bem como as respetivas Classificações das Atividades Económicas (CAE).

Tabela 1.1 - Unidade de Produção atuais do Grupo Monteiro, Ribas^{1,2}

Designação da Unidade	Atividade	CAE – Classificação das Atividades Económicas (Rev.3)
Monteiro, Ribas – Indústrias, S.A <i>Monteiro Footwear</i> <i>Monteiro Technical Parts</i>	Produção de Borracha (Unidade K)	22192 – Fabricação de outros produtos de borracha
	Componentes Técnicos em Borracha (CTB)	
Monteiro, Ribas – Revestimentos, S.A <i>Monteiro Coatings</i>	Couros Artificiais (Unidade R)	13303 – Acabamentos de fios, tecidos e artigos têxteis
Monteiro, Ribas – Embalagens Flexíveis, S.A <i>Monteiro Packaging</i>	Embalagens Flexíveis (EF)	22220 – Fabricação de embalagens e plástico

**Monteiro, Ribas – Produção e
Distribuição de Energia, Lda**

Produção e Distribuição
de Energia (PDE)

35112 – Produção de
eletricidade de origem
térmica

2. Introdução

Desde a pré-história, o calçado surgiu pela necessidade de proteger os pés de pressões indesejáveis e intempéries climáticas, de forma a facilitar o deslocamento no desempenho de funções do dia-a-dia. Todavia, nos dias de hoje, a função do sapato na sociedade deixou de ser apenas a proteção do pé, para também ser utilizado como acessório de moda, equipamento de proteção individual (EPI), equipamento desportivo e dispositivo médico, onde o conforto é o fator preponderante para garantir qualidade de vida e bem-estar. Este conforto compreende algumas características como o conforto térmico, flexibilidade, peso, amortecimento, absorção de impacto no calcanhar, distribuição da pressão plantar, entre outras⁵.

As solas são os elementos do calçado que se encontram em contacto direto com o chão, sendo feitas de diferentes materiais como, a borracha natural, o couro, os compostos de PVC e de poliuretano, com o intuito de suportar o desgaste quando em contacto com superfícies irregulares e garantir conforto para o seu utilizador^{5,6}.

Por exemplo, no calçado desportivo, as solas devem ser leves e ter um design de forma a prevenir lesões para o atleta. Já com o calçado de segurança, as solas devem ser antiderrapantes, garantir que não haja desgaste quando em contacto com elementos químicos (óleos, ácidos) e que objetos pontiagudos não perfurem a sola e atinjam os pés da pessoa. Na Figura 2.1, encontram-se representados os componentes que constituem um sapato⁶.



Figura 2.1 - Componentes de um sapato⁷

Um dos elementos mais importantes para o fabrico de solas é a forma. A forma tem o formato de um pé, com determinadas dimensões (comprimento, largura), que deve encaixar na sola de forma apertada. A partir da forma, tiram-se plantas para auxiliar no fabrico de moldes para as solas e para posterior verificação, como é demonstrado na Figura 2.2⁶.



Figura 2.2 - Dois elementos utilizados no projeto de uma sola⁸

Outro termo utilizado na indústria do calçado é o escalamento. O escalamento refere-se a uma forma padrão de indicar os tamanhos de calçado, havendo uma diferenciação não só de género, no caso entre homem e mulher, mas também entre adulto e criança⁶.

2.1. Materiais

Os plásticos e borrachas são materiais que têm como seu componente principal um tipo de macromolécula denominada polímero. Com o desenvolvimento da indústria dos polímeros, nomeadamente a partir do século XX, muitos produtos que antes eram produzidos a partir de matérias-primas provenientes da Natureza, agora são substituídos por diversos tipos de plásticos que, em virtude de terem uma vasta gama de propriedades, serem fáceis de manusear, leves e com baixo custo de produção, são considerados materiais de engenharia, essenciais para a manutenção da nossa qualidade de vida. Para além de que, sendo estes amplamente utilizados em vários campos industriais (têxtil, transportes, farmacêutica, construção), as atuais sociedades desenvolvidas, não são capazes de subsistir sem a sua utilização^{6,9,10}.

Um polímero é uma macromolécula constituída por pequenas unidades estruturais repetitivas, os monómeros, ligados quimicamente entre si. Dada a variedade de estruturas que os polímeros apresentam, estes podem ser agrupados segundo a sua origem (natural ou sintético), mecanismo de polimerização (adição, condensação), estrutura molecular (linear, ramificado, reticulado), comportamento mecânico (elastómero, termoplástico, termoendurecível) e heterogeneidade da cadeia (homopolímero e copolímero)^{6,9,10}.

Destacando o comportamento mecânico, um polímero termoplástico possui a capacidade de suportar vários ciclos térmicos (fusão e posterior solidificação) sem haver uma perda significativa das suas propriedades, sendo possível moldá-los várias

vezes. Os termoplásticos são dissolvidos por solventes convencionais, como o diclorometano, o tolueno, o acetato de etilo e a acetona, e suavizados pelo calor, de forma a poderem ser processados repetidamente. No que respeita aos polímeros termoendurecíveis, quando sujeitos a processamento, assumem desde logo a sua forma definitiva, ou seja, após um único ciclo térmico, não podem voltar a ser reaquecidos e reenformados, sem que ocorra a degradação das suas propriedades. Na presença de solventes, os termoendurecíveis tendem a “inchar”, tornando-os insolúveis^{6,9,10}.

Os elastómeros, apresentam um elevado grau de elasticidade, isto é, quando submetidos a grandes deformações elásticas, têm a capacidade de recuperar a sua forma original. Isto acontece devido ao número reduzido de ligações cruzadas entre as cadeias moleculares. Dentro deste grupo, faz parte a borracha, material indispensável no fabrico das solas^{6,9,10}.

2.1.1. Borracha Natural

A borracha natural é obtida a partir da coagulação do látex, seiva proveniente da seringueira (*Hevea Brasiliensis*), com uma composição média de 91-96% de isopreno, 1,5-4,5% de extrato de acetona, 2-3% de proteína, 0,3-1% de humidade e 0,2-0,5% de cinzas. Depois de recolhido o látex, este sofre um processo de vulcanização por aquecimento com enxofre, que fazem quebrar as ligações duplas, formando pontes de enxofre que unem as estruturas lineares da borracha, adquirindo elasticidade e maior resistência mecânica^{11,12}.

No que diz respeito as propriedades da borracha, a sua principal característica centra-se na elevada elasticidade (relação entre a força aplicada e a deformação produzida), ou seja, tem a capacidade de sofrer deformações consideráveis e de recuperar rapidamente a forma e dimensões originais^{11,12}.

Relacionando outras propriedades, a borracha possui baixa densidade, apresenta boa resistência à tração, elevada resiliência, resistência à abrasão e ao desgaste. São resistentes a choques e vibrações, sendo também um bom isolante elétrico. As borrachas têm facilidade em ser pigmentadas, possuindo uma elevada capacidade de adesão a fibras têxteis e metais, o que lhes permite aumentar muito o seu campo de aplicações^{11,12}.

No entanto, apresentam algumas desvantagens, desde logo, a elevada permeabilidade a gases, a baixa resistência a agentes oxidantes, como hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos presentes em ambiente industrial e a forte dependência da temperatura, que pode afetar as suas propriedades^{6,9,11,12}.

2.1.2. Borracha Estireno-Butadieno (SBR)

A SBR, ou borracha de estireno-butadieno (*styrene-butadiene rubber*) é o substituto sintético da borracha natural, com maior consumo a nível mundial, sendo maioritariamente polimerizado por emulsão ou por solução. Relativamente às suas propriedades, e comparando com a borracha natural, a SBR apresenta uma melhor resistência à abrasão, melhor resistência a altas temperaturas e ao envelhecimento. Por sua vez, apresenta menor flexibilidade e elasticidade a baixas temperaturas.

A razão S/B (estireno-butadieno) pode ser variada de acordo com as propriedades que se pretende para o produto, sendo que quanto menor for o valor da razão S/B, menor o valor da temperatura de transição vítrea^{6,13}.

2.1.3. Borracha Nitrílica (NBR)

A borracha nitrílica ou borracha de butadieno-acrilonitrilo (NBR), é uma borracha sintética produzida a partir da copolimerização do butadieno e do acrilonitrilo, sofrendo uma polimerização por emulsão.

A percentagem de acrilonitrilo influencia algumas propriedades, sendo que quanto maior for essa percentagem, maior a resistência mecânica (tração, abrasão), a resistência a óleos, combustíveis e calor, maior dureza e menor permeabilidade a gases. No entanto, a temperatura de transição vítrea aumenta, diminuindo a flexibilidade a baixas temperaturas.

As propriedades físicas são boas, mas ligeiramente inferiores às da borracha natural^{6,13}.

2.2. Processo de produção das placas de borracha

A linha de produção das placas de borracha que opera na Monteiro *Footwear*, utiliza como matéria-prima produtos sólidos, incluindo produtos em pó, sendo a sua formulação, uma combinação de elastómeros e aditivos, com vista a obtenção de uma mistura que assegure ao produto final as propriedades físico-químicas requeridas, sem defeitos e que satisfaça as características desejadas pelo cliente, no mais baixo custo possível.

Este processo produtivo encontra-se em linha, englobando as seguintes operações: pesagem da matéria-prima, mistura, provetagem, vulcanização, serragem/lixagem e pintura.

2.2.1. Mistura

A mistura constitui uma etapa de grande relevância na produção dos compostos de borracha. Os principais objetivos deste processo centram-se na incorporação,

distribuição e dispersão homogênea dos ingredientes, para fornecer propriedades mecânicas uniformes ao composto, e também na redução da viscosidade do composto.

Após a pesagem das matérias-primas, estas são misturadas de forma a conseguir uma melhor incorporação e uniformidade dos ingredientes adicionados para a formulação da borracha. A não homogeneidade destes componentes, pode levar à formação de grumos e bolhas de ar, a um aumento da porosidade no composto, que causam variabilidade nas propriedades e estética finais, e por consequência, à obtenção de um produto com fraca qualidade. Nestes processos existem alguns fatores que podem afetar a qualidade das placas de borracha, sendo os principais: a temperatura, a pressão, o tempo da cura e o tipo de borracha (matéria-prima)^{12,14,15,16}.

Na Monteiro *Footwear*, os produtos são misturados em dois tipos de misturadores: interno e externo. O misturador interno, consiste numa câmara fechada com dois rotores que giram em sentido opostos, juntamente com um pistão. A câmara dispõe de uma abertura na parte superior do misturador, por onde são carregados a borracha e os restantes componentes^{13,16,17}.

Após o fecho das portas de carga e descarga, o pistão exerce pressão nos ingredientes contra os rotores e as paredes do misturador, aumentando as tensões de corte, promovendo a sua mistura. Na Figura 2.3, encontra-se representado um exemplo em corte transversal de um misturador interno¹⁶.

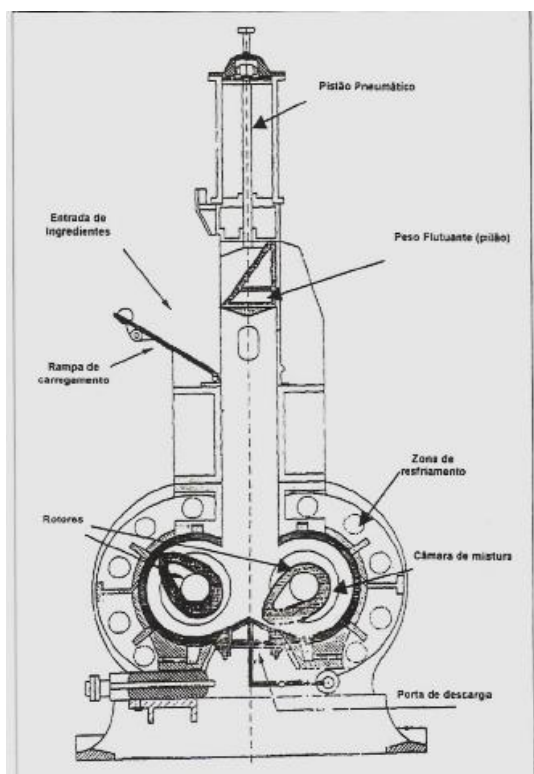


Figura 2.3 - Corte transversal de um misturador interno¹⁸

De salientar, que para controlar a temperatura dentro do misturador, circula um fluido de arrefecimento, que no caso é a água (seria vapor de água para aquecimento). Cada carga dura cerca de três minutos, estando a uma temperatura de 115°C, temperatura esta inferior à temperatura de vulcanização da borracha^{13,17}.

Seguidamente, a carga proveniente do misturador interno segue para o misturador aberto, constituído por dois cilindros que rodam em sentidos opostos, com um espaçamento bastante curto entre eles, onde comprimem a mistura provocando tensões de atrito permitindo obter uma dispersão fina, homogénea e sem nódulos. Em simultâneo, promovem o arrefecimento da própria mistura^{13,14,17}.

No final desta operação, através de um transportador a borracha segue para a provetagem.

Como dito anteriormente, juntamente com a borracha, também são adicionados aditivos, cada um com uma função específica, que têm impacto não só nas condições de processamento de produção das placas, mas também nas suas propriedades finais. De entre esses aditivos, podem ser destacados: os agentes de vulcanização, peptizantes, ativadores e retardadores, aceleradores, cargas, plastificantes, antioxidantes e pigmentos^{12,16}.

2.2.1.1. Agentes de vulcanização

Os agentes de vulcanização são substâncias responsáveis pela formação de ligações covalentes, pontes de hidrogénio entre as macromoléculas presentes na borracha, garantindo-lhe propriedades mais elásticas¹².

O agente mais empregue é o enxofre, uma vez que este é barato e confere melhores características mecânicas, em particular a resistência ao rasgamento e alongamento na rotura, no entanto, tem o inconveniente de poder ser utilizado apenas em borrachas insaturadas, apresenta maior sensibilidade à reversão (degradação significativa das propriedades da borracha) e pode ocorrer manchas na superfície das placas^{12,16,19}.

Outro dos agentes bastante utilizados são os peróxidos orgânicos, que proporcionam grande estabilidade térmica e baixas deformações, podendo ser utilizada pela maior parte das borrachas e demonstra uma menor sensibilidade à reversão, contudo os vulcanizados podem apresentar interferências com o oxigénio atmosférico, alguns antioxidantes e outro tipo de aditivos, bem como conferir um odor desagradável ao vulcanizado^{16,19}.

2.2.1.2. Aceleradores

Os aceleradores são substâncias que permitem reduzir significativamente o tempo e a quantidade de agente de vulcanização a usar, sendo também possível haver um maior controle na temperatura de ensaio, contribuindo para uma melhoria no envelhecimento dos vulcanizados e nas propriedades mecânicas. Dentro destes aceleradores destacam-se a anilina, o MBT (2-mercaptobenzotiazol), o MBTS (dissulfureto de dibenzotiazol) e o TBBS (N-terciobutil-2-benzotiazil-sulfenamida)^{12,16,19}.

2.2.1.3. Ativadores e Retardadores

Os ativadores são auxiliares de vulcanização, que ativam o processo de aceleração, aumentando a sua eficácia. Consistem geralmente numa combinação de óxidos metálicos com ácidos gordos, como o óxido de zinco e o ácido esteárico.

Contrariamente aos ativadores, também existem os retardadores, que têm a função de prolongar o tempo de pré-vulcanização, dos quais se destacam os ácidos acetilsalicílico, benzoico, maleico e o CTP (N-ciclohexiltioftalimida). A junção destes dois tipos de aditivos deve ser cuidada, na medida que estes podem afetar a velocidade e o grau de vulcanização da borracha^{12,16,19}.

2.2.1.4. Peptizantes

Os peptizantes contribuem para a quebra das ligações químicas da borracha durante a mistura, reduzindo a sua viscosidade e facilitando a incorporação de todos os ingredientes. Os peptizantes mais utilizados são o DBDD (dissulfureto de difenildibenzamida) e o PCTP (pentaclorotiofenol)^{12,16,19}.

2.2.1.5. Cargas

As cargas são adicionadas com o intuito de preservar a elasticidade da borracha, melhorar as propriedades mecânicas, como a tensão e alongamento na rotura, resistência ao rasgamento, resistência ao desgaste, e também as características de processamento, como a calandragem e a extrusão. Conjuntamente, também atua como material de enchimento, diminuindo a quantidade de borracha a ser usada, contribuindo para a obtenção de um produto mais barato^{12,16,19}.

As cargas mais usadas são o negro de fumo, caulino, a sílica e carbonato de cálcio ou de magnésio. De salientar, que é nesta categoria de aditivos que se inserem os materiais em estudo: a casca de arroz e o couro wet-white.

2.2.1.6. Plastificantes

Os plastificantes contribuem para o aumento da aderência às superfícies de contacto, importante em operações de confecção de artefactos de borracha. O seu efeito lubrificante, facilita as condições de processabilidade e diminui o consumo de energia, nomeadamente na etapa de mistura, assim como, facilita a incorporação de outros aditivos; diminui a dureza e aumenta a flexibilidade do vulcanizado. Os mais comuns são os óleos derivados do petróleo como os parafínicos e nafténicos e o ftalato de dioctilo (DOP)^{12,16,19}.

2.2.1.7. Antioxidantes e Pigmentos

Os antioxidantes são aditivos de proteção que retardam ou suprimem os efeitos de envelhecimento provocado por agentes como o oxigénio, ozono, luz e calor. Estes podem atuar de duas maneiras: criando uma “barreira física” na superfície que protege a borracha dos agentes agressores, ou ligam-se aos radicais livres, formados após a rutura das ligações químicas, impedindo a sua ação. Exemplo de antioxidantes são as difenilaminas, compostos de fósforo trivalente (organofosfitos) e derivados de fenóis.

Os pigmentos e os corantes têm a finalidade de dar cor à borracha, sendo que se distinguem na maneira com o qual são incorporados, pois enquanto os pigmentos são dispersos no composto de borracha, os corantes são solubilizados. Estes tipos de aditivos são inertes, não interferindo nas propriedades do composto de borracha^{12,16,19}.

2.2.2. Provetagem

Na provetagem, a mistura de borracha adquire um perfil próximo do produto final, no caso uma placa, através da utilização de uma extrusora com calandra.

A extrusão é um processo contínuo onde, a mistura de borracha é homogeneizada e forçada a passar pelos rolos da calandra as vezes necessárias, de forma a obter a espessura pretendida, sendo também utilizadas facas para alterar a sua largura.

As placas são depois direcionadas para uma guilhotina, onde irão ser cortadas de modo a adquirirem o comprimento requerido^{13,17}.

2.2.3. Vulcanização

A vulcanização é um processo químico, no qual a borracha crua pela reação com enxofre, passa de um estado essencialmente plástico para elástico, fazendo com que a borracha adquira uma maior resistência mecânica¹⁵.

Foi descoberto por Charles Goodyear em 1839, quando acidentalmente deixou cair um pouco de enxofre sobre uma mistura de borracha natural e observou que na presença de uma fonte térmica, esta adquiria características termoplásticas⁹.

Na vulcanização, a estrutura química da borracha sofre uma reticulação, onde as moléculas presentes na cadeia polimérica da borracha, composta por átomos de carbono e hidrogénio ligam-se ao enxofre, quebrando a ligação dupla carbono-carbono, um fenómeno chamado de crosslinking ou ligação cruzada, como exemplifica a Figura 2.4⁹.

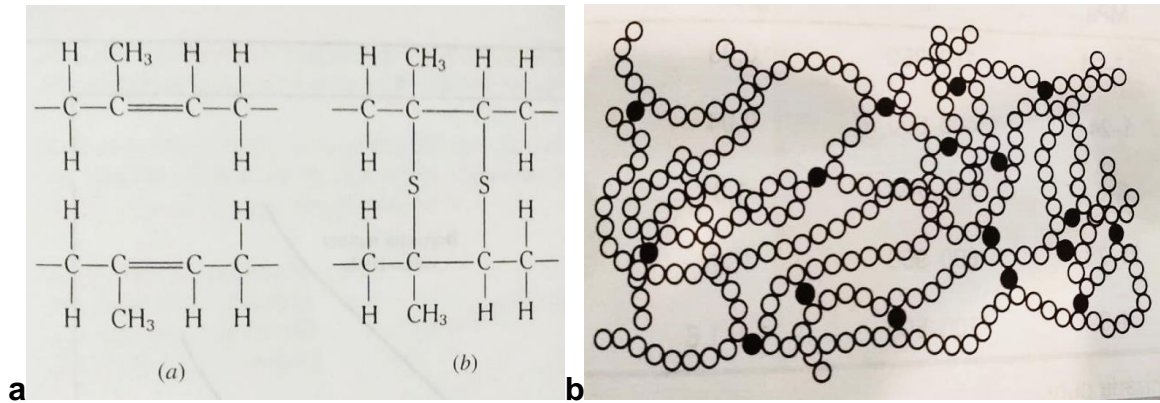


Figura 2.4 – Em a, uma representação esquemática onde os átomos de enxofre estabelecem as ligações cruzadas com os átomos de carbono presentes na borracha, quebrando a ligação dupla C-C. Em b, um modelo de formação de ligações cruzadas na cadeia polimérica pelos átomos de enxofre (a preto)²⁰

A formação destas ligações cruzadas conferem um aumento da massa molecular e também da resistência mecânica da borracha vulcanizada, conferindo maior rigidez e resistência à tração e à abrasão. Na Figura 2.5, encontra-se representado um diagrama tensão-deformação que ilustra a influência da vulcanização, na resistência mecânica da borracha⁹.

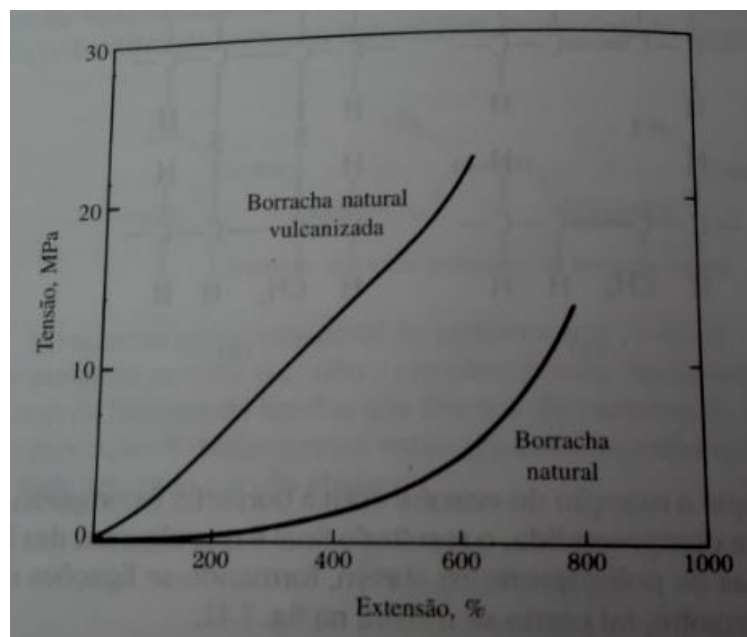


Figura 2.5 - Diagrama tensão-deformação da borracha natural vulcanizada e não vulcanizada²⁰

Pela análise da Figura 2.5, pode-se destacar que quanto maior a extensão da deformação, a borracha vulcanizada tende a aguentar uma maior carga (tensão exercida no material) face a uma borracha não vulcanizada.

Existem alguns fatores que influenciam o processo de vulcanização, sendo as mais importantes a velocidade da cura e a temperatura. Por exemplo, Garbim afirmou que o tempo de vulcanização é diretamente proporcional às propriedades finais do composto vulcanizado, ou seja, com o aumento do tempo de cura, propriedades como a tensão de rotura e a dureza tenderiam a aumentar, enquanto o alongamento e a deformação permanente diminuiriam^{21,22}.

Também afirmou que elevadas temperaturas de vulcanização, nomeadamente acima dos 210°C, pode levar à queima da superfície do composto de borracha, antes de se ter atingido o tempo ótimo de vulcanização. Já temperaturas muito baixas implicam uma cura incompleta, pelo que pode comprometer as características finais do vulcanizado^{21,22}.

Outro fator a ter em atenção, é a dosagem de agente de vulcanização, por exemplo, no caso do enxofre, quando adicionado em excesso, tende a migrar para a superfície, formando uma camada fina sobre o composto de borracha, o que pode afetar as propriedades finais do vulcanizado. Do mesmo modo que, o número de ligações cruzadas que são formadas, e a quantidade/tipo de aditivos adicionados também terão influência no grau de vulcanização^{11,23}.

Atualmente, o modelo mais utilizado na indústria é a vulcanização em prensa, havendo no entanto outras alternativas, como a vulcanização em leito fluidizado, com radiação de alta frequência (*UHF – Ultra High Frequency*), em túnel de ar quente e radiação infravermelha ou em banho de sais fundido (*LCM – Liquid Curing Media*)²⁴.

Dentro da vulcanização em prensa, esta pode ser de moldagem por compressão, por injeção, por sopro ou por extrusão. No caso da Monteiro *Footwear* a vulcanização é efetuada por compressão, utilizando prensas hidráulicas. Depois da mistura de borracha ser introduzida na cavidade do molde de cada prato, por ação de um pistão que se encontra na parte inferior da prensa, faz subir e selar todos os pratos para impedir a entrada de ar, como exemplificado na Figura 2.6^{13,17}.

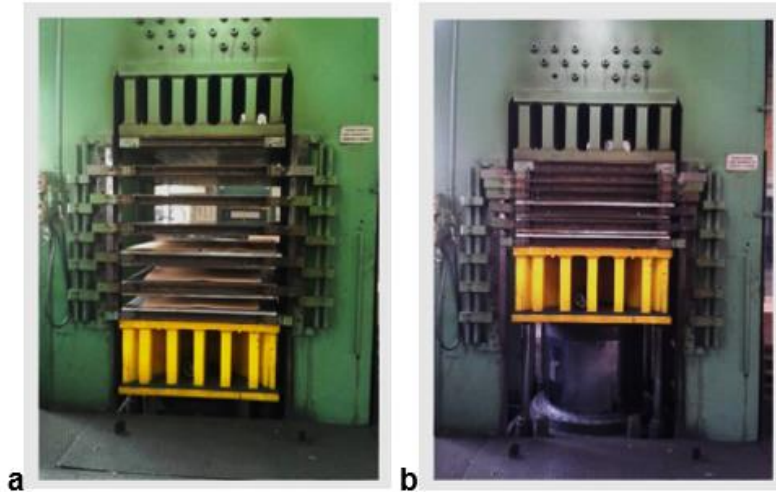


Figura 2.6 - Exemplo da prensa de vulcanização quando se encontra aberta (a) e quando fechada (b)

De seguida, os pratos são aquecidos com vapor de água, dando-se início à vulcanização. As placas são vulcanizadas a uma temperatura entre os 150-160°C, a uma pressão de 200 kgf, sendo que o tempo de vulcanização dependendo do molde e da espessura, varia entre os 6-8 minutos^{12,13,17}.

Após finalizada a vulcanização, as placas são retiradas das prensas e colocadas em mesas de arrefecimento. Durante este arrefecimento, as placas enrijecem adquirindo as suas propriedades finais. Também é nesta fase que as rebarbas formadas na vulcanização são removidas, sendo depois compactadas para posterior reciclagem^{13,17}.

2.2.5. Serragem e Lixagem

Depois da etapa de vulcanização, seguem-se as etapas de serragem e lixagem que têm como principal objetivo, conferir à placa a espessura pretendida. Neste caso, a placa depois de colocada no tapete transportador é encaminhada para dentro da máquina, onde irá ser serrada de forma a ter no final duas partes iguais, podendo estas ser cardadas (lixadas) num, ou em ambos os lados, de maneira a garantir uma superfície mais uniforme^{13,17}.

De salientar que com a lixagem pretende-se não só a calibração da espessura da placa, mas também dar-lhe um tratamento superficial, de forma a facilitar quer a adesão de tintas, corantes e pigmentos, quer a adesão de colas na placa. Na Figura 2.7, encontra-se apresentado o equipamento onde é efetuada esta etapa^{13,17}.



Figura 2.7 - Equipamento onde é efetuado o processo de serragem e lixagem

Para este trabalho, com vista a garantir uma maior área de contacto por parte dos microrganismos, todas as placas de borracha (*Base 180.000*, *Mistura Base + Couro wet-white* e *Base + Casca de arroz*) foram lixadas nos dois lados.

2.2.6. Acabamento – Pintura

Por fim tem-se a etapa de acabamento e pintura, sendo esta uma operação de revestimento e tratamento da superfície da borracha, onde são aplicados filmes de resinas e tintas, com vista a conferir à borracha cor, textura e brilho. Na Figura 2.8, encontra-se parte da zona onde estão alguns dos equipamentos que compõem esta etapa^{12,13}.



Figura 2.8 - Zona de Acabamento - Pintura

Antes de ser iniciado o processo de pintura, as placas devem ser previamente lavadas com água e lixadas, para respetivamente retirar as impurezas e melhorar a adesão na sua superfície^{13,17}.

No processo de pintura, as placas passam por um forno de radiação infravermelha seguido de um outro de radiação ultravioleta. Após a passagem por este segundo forno, a placa quente segue para um rolo onde é aplicada a tinta, sendo novamente conduzida para um forno de infravermelhos, para esta secar^{13,17}.

Estes fornos de radiação infravermelha e ultravioleta atuam sobre a superfície dos polímeros, com a finalidade de promover uma maior adesão com as tintas ou filmes que sejam aplicados. Ou seja, como a energia de radiação é superior à energia das ligações covalentes entre as moléculas que compõe o polímero, esta atua sobre as ligações químicas formando radicais livres, para depois reagirem com os componentes presentes nesses adesivos. Estes sistemas de cura tornam-se mais eficientes uma vez que permitem uma melhor penetração, assim como uma redução no tempo do processo de produção^{25,26}.

2.2.7. Propriedades mecânicas

O estudo das propriedades mecânicas, representa grande importância no momento de escolha de um material, para as mais diversas aplicações. Estas propriedades definem o comportamento do material quando sujeito a uma força, e em que medida este resiste sem sofrer uma deformação ou fratura.

2.2.7.1. Reometria

Os testes de reometria são utilizados para determinar o comportamento viscoelástico de um material, enquanto é submetido a calor. Esta análise é importante, uma vez que é efetuada uma vulcanização em pequena escala, permitindo avaliar a viscosidade do composto de borracha, antes de passar para a vulcanização em prensa de compressão (escala industrial)^{27,28}.

Realizam-se num reómetro, permitindo determinar a evolução da força (também chamado de torque ou binário) necessária para oscilar um rotor na sua máxima amplitude, e depende da rigidez da borracha, sendo constantemente medida ao longo do tempo de ensaio (duração máxima de 20 minutos). Os resultados são expressos em curvas reométricas, que relacionam o torque em função do tempo, como exemplifica a Figura 2.9^{17,29}.

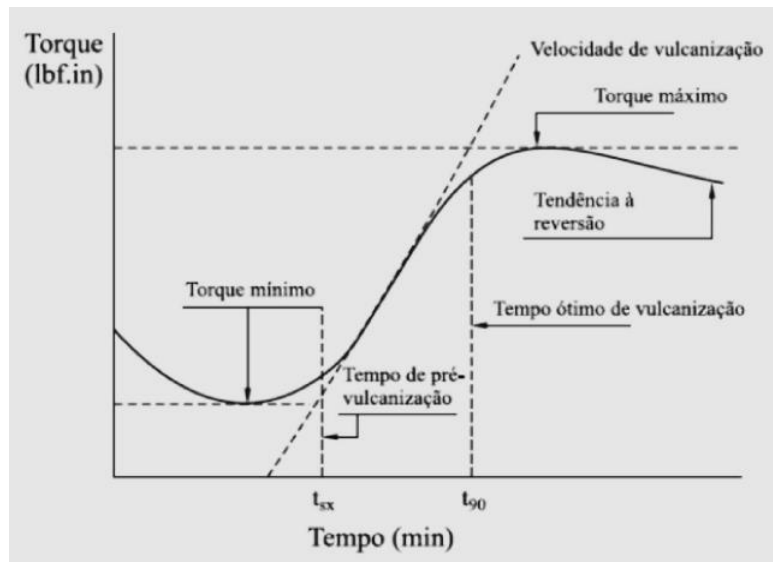


Figura 2.9 - Exemplo de uma curva reométrica que relaciona o torque em função do tempo (Adaptado de Rocha, E.C. et al)¹⁵

Na primeira fase com o aumento da temperatura, a borracha irá apresentar um comportamento termoplástico, pelo que a sua viscosidade irá diminuir, o que se traduz numa diminuição do torque. Nesta fase ainda não ocorreu a vulcanização^{29,30}.

Após um período em que o torque não apresenta grandes variações, observa-se os primeiros sinais do início da vulcanização. O momento em que se detete um ligeiro aumento do torque, regista-se o tempo de pré-vulcanização. A partir deste ponto, o torque continua a aumentar até atingir um valor máximo, que corresponde ao maior grau de vulcanização^{29,30}.

Depois de atingida esta fase, podem acontecer três situações: o valor máximo permanece constante, condição que se define como uma vulcanização com patamar, ou seja, as propriedades da borracha não se alteram mesmo com o aumento do período de vulcanização; o valor máximo não é atingido, também chamado por vulcanização progressiva, neste caso a vulcanização prossegue (torque continua a aumentar), embora a uma velocidade mais lenta; por último, após atingir o valor máximo, o torque tende a diminuir, situação denominada por vulcanização com reversão, ou seja, neste caso, a borracha não pode ser sobre-vulcanizada, correndo o risco de degradar significativamente as suas propriedades^{29,30}.

Dos três comportamentos apresentados, o mais desejável é a vulcanização com patamar, pois é nesta fase onde o equilíbrio químico da reação é alcançado, não existindo a degradação do polímero³¹.

Assim sendo, os parâmetros a retirar de uma curva reométrica são: o torque mínimo (ML) que representa a viscosidade da borracha não vulcanizada; o torque máximo (MH), corresponde ao valor máximo alcançado do torque (rigidez da amostra);

o tempo de pré vulcanização ($T_{s,x}$), tempo necessário para aumentar o torque mínimo em x unidades, representativo do início da vulcanização; e o tempo ótimo de vulcanização ($T'90$), tempo necessário para se atingir 90% do grau de vulcanização^{29,30}.

2.2.7.2. Tensão de Rutura e Alongamento na Rutura

Quando um material é submetido a uma força de tração de valor crescente, este tende a aumentar o seu comprimento de forma gradual, até rutura. A força correspondente a esse momento é denominada de força de rutura. Dividindo essa força pela área de secção do provete, obtém-se a tensão de rutura³².

Por outro lado, o alongamento na rutura refere-se à deformação máxima que o provete é capaz de suportar até romper³².

2.2.7.3. Resistência ao Rasgamento

Entende-se por rasgamento, como sendo a energia necessária para rasgar (romper) uma amostra. Esta propriedade é considerada importante, especialmente em materiais cuja finalidade implica estarem constantemente expostos a esforços mecânicos⁹.

2.2.7.4. Dureza

A dureza é uma propriedade intrínseca dos materiais, que se define como sendo a resistência à penetração ou à deformação permanente da sua superfície. Para materiais poliméricos, esta propriedade é determinada por intermédio de um durómetro de mão, sendo os mais utilizados, os durómetros de Shore³³.

Os testes de dureza podem ser realizados em várias escalas, pelo que, para borrachas e elastómeros, são normalmente utilizadas as escalas Shore A e Shore D. No total a norma ISO 868, prevê a existência de 12 escalas de dureza, sendo que cada uma das escalas varia entre os valores de 0 e 100, sendo 0 considerado uma borracha macia e 100, uma borracha dura³³.

Para a realização deste teste, foi utilizado um durómetro Shore do tipo A, no qual o indentador apresenta a forma de um cone troncocónico, como demonstra a Figura 2.10³⁴.

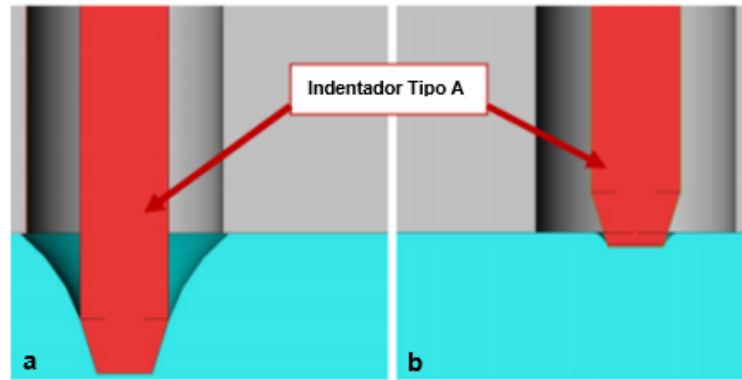


Figura 2.10 – Mecanismo de indentação: a) penetração profunda (polímero macio – 20 ShA) b) penetração superficial (polímero duro – 90 ShA) (Adaptado de Tranquilli, J.)³⁴

Este método consiste na aplicação de uma carga na borracha, e na medição da profundidade da impressão. Como demonstrado na Figura 2.10, quanto maior a dureza, maior a resistência da borracha à indentação³⁴.

2.2.7.5. Resistência à Abrasão

A resistência à abrasão, compreende o maior ou menor grau de resistência do material à desagregação, quando sujeito a fricção com superfícies de elevado atrito³⁵.

O grau de desgaste por efeito abrasivo, depende de um conjunto de fatores como a composição do material, o tamanho de partículas, a magnitude da força aplicada e a frequência de contacto das partículas abrasivas³⁵.

Dentro dos equipamentos que se utilizam para avaliar este parâmetro em borrachas, destaca-se o de tambor rotativo. Como ilustrado na Figura 2.11, o seu princípio de funcionamento, consiste no arrastamento de uma amostra de borracha contra um tambor rotativo, tendo na sua superfície um material abrasivo, normalmente uma lixa^{35,36}.

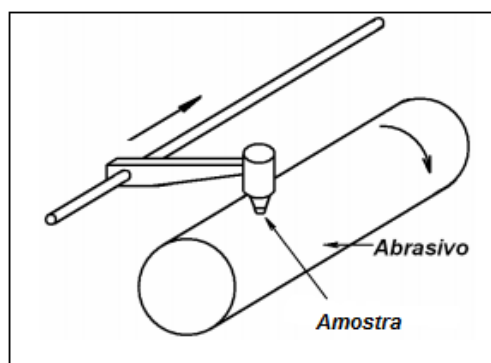


Figura 2.11 – Desenho esquemático do princípio de funcionamento de um abrasivo de tambor rotativo (Adaptado de Brown, R.)³⁷

A pressão de contacto e a velocidade são mantidas constantes durante todo o percurso do tambor, pelo que a resistência ao desgaste é dada pela perda volumétrica (em mm³), medida indiretamente através da perda de massa da amostra.

Para a expressão do resultado ser mais significativa, é utilizada uma amostra referência, permitindo eliminar a abrasividade da lixa, que com as sucessivas utilizações, vai enfraquecendo com o tempo. Outros equipamentos utilizados são o disco rotativo e a esfera rotativa^{35,36}.

2.2.7.6. Densidade (Massa Volúmica)

Entende-se por densidade, como sendo a razão entre a massa e o volume de um material. Esta propriedade é importante, pois no caso de componentes para calçado, quanto maior a razão resistência mecânica / densidade do material, maior o interesse para o cliente³⁸.

2.3. Processo de degradação polimérica

Entende-se por degradação como sendo o resultado de interações complexas em simultâneo de radiação, temperatura, humidade, entre outros fatores ambientais, que provocam uma alteração irreversível na estrutura físico-química de um material polimérico, levando à perda das propriedades “de interesse” que o caracterizam, quer sejam químicas, mecânicas, térmicas ou elétricas^{39,40}.

A degradação de um polímero pode ser observada desde o seu processamento, durante o seu período de vida útil, até deixar de desempenhar a função para o qual foi fabricado, devendo depois seguir para reciclagem. Durante este processo, ocorrem reações químicas que vão levar à quebra de ligações da estrutura polimérica, e por consequência irão acarretar alterações nas suas propriedades^{41,42}.

Estas reações sucedem-se fruto da interação do polímero com diversos agentes ambientais como o oxigénio atmosférico, o calor, a absorção de radiação ultravioleta, humidade, poluentes, presença de microrganismos e agentes físicos, ou seja, ações mecânicas como cortar, torcer, esticar ou comprimir que contribuem para o desgaste do polímero^{41,43}.

De uma maneira geral, os efeitos da degradação polimérica são os seguintes: alterações na estrutura química, a degradação oxidativa conduz à formação de ligações duplas conjugadas, grupos carbonilo e hidroxilo; alterações na superfície do polímero, como a maior parte das reações de degradação processa-se na superfície do material, este pode-se tornar quebradiço, sem cor e perder o seu brilho natural; perda das propriedades mecânicas do polímero; fragilização do polímero; formação de radicais livres; formação de produtos tóxicos aquando da pirólise e combustão de

polímeros; redução da massa molecular devido a quebras nas cadeias poliméricas; perda de aditivos e agentes plastificantes; diminuição da transparência^{41,42,44}.

2.3.1. Tipos de Degradação

Os tipos de degradação podem ser classificados de acordo com o agente responsável pela modificação do polímero. Estes agentes ambientais podem ser, o calor, a humidade, a presença de poluentes, a incidência de luz (solar e artificial), radiação e oxigénio, que consoante o local e o tempo de exposição, influenciam as condições de degradação⁴⁵.

Essas interações contribuem para a quebra das ligações covalentes da cadeia principal ou de grupos laterais da macromolécula, podendo levar à despolimerização, formação de moléculas insaturadas e a fenómenos de cisão e reticulação de cadeias.

De salientar que estas reações podem ocorrer ou não em simultâneo, dependendo do polímero e do tipo de agente em causa. Na prática, o material ao ser atacado, pode sofrer uma diminuição na massa, tornando-se mais frágil, reduzindo assim as suas propriedades mecânicas. Na superfície poderá ocorrer o aparecimento de manchas e fissuras, assim como, perda de cor^{42,44,45}

a) Degradação Térmica

Todos os polímeros são sensíveis à temperatura, sendo que essa estabilidade varia consoante a estrutura química do polímero. A temperatura de degradação térmica dependerá da energia das ligações químicas que constituem os polímeros, podendo ser influenciada pelo número de ramificações e de substituintes presentes na cadeia polimérica.

Este tipo de degradação pode acontecer em atmosfera isenta de oxigénio, no entanto o processo é bastante acelerado na sua presença. De uma maneira geral, pode-se considerar que quanto mais alta a temperatura, mais rápido ocorre o processo de degradação. Também contaminações resultantes do processamento do material polimérico, podem contribuir para acelerar o processo.

O efeito das reações de degradação térmica, incluem perda de massa, evaporação de substâncias voláteis e aparecimento de cor amarela^{41,44}.

b) Degradação Foto-oxidativa

Fruto da sua elevada energia e do seu amplo espectro de absorção, a radiação ultravioleta provoca modificações químicas irreversíveis que afetam as propriedades mecânicas de materiais orgânicos. Esta degradação leva ao rompimento das ligações presentes na cadeia polimérica produzindo radicais livres, torna os materiais

quebradiços (deforma-se muito pouco antes de partir) com perda de resistência mecânica e mudança de cor^{44,46,47}.

c) Degradação Hidrolítica

Neste tipo de degradação, os polímeros degradam-se quando em contacto com água ou em locais com elevado teor de humidade, principalmente aqueles que contêm grupos funcionais com tendência a absorvê-la. As principais formas de degradação o inchamento e a dissolução.

Com o inchamento, o líquido ou o soluto se difunde e é absorvido no interior do polímero. Após a sua absorção as macromoléculas são separadas, fazendo com que a amostra se expanda, ou inche. Esta expansão forçada provoca a separação da cadeia polimérica, resultando numa redução das forças de ligação intermoleculares (incluindo a separação de grupos terminais) que como consequência, torna o polímero menos viscoso, menos resistente e mais dúctil.

O inchamento pode ser considerado como um processo de dissolução parcial, onde existe apenas uma solubilidade limitada do polímero no solvente. A dissolução, que ocorre quando o polímero é completamente solúvel, pode ser considerada apenas como uma continuação do inchamento^{41,48}.

d) Degradação Mecânica

Este tipo de degradação caracteriza-se pela aplicação de uma tensão mecânica sobre o material, que no limite levará à sua fragmentação. Os polímeros, são sujeitos a diversos esforços mecânicos quer durante o seu processamento, como extrusão, compressão, injeção, corte, estiramento e toque quer durante o dia-a-dia, como por exemplo a fricção contribuem para a perda das suas propriedades. Este processo torna-se mais acelerado se for combinado com a ação do calor e do oxigénio^{41,49}.

e) Degradação Química

Neste processo, tem-se como exemplo a utilização de líquidos corrosivos, soluções de sais inorgânicos, soluções ácidas e alcalinas e até gases (p.e. ozono), que atacam as funções estruturais básicas do polímero, causando a quebra das suas cadeias ou oxidando os seus grupos funcionais.

Entre os fatores que podem acelerar este tipo de degradação, destaca-se a presença de iões metálicos, a ocorrência de ataques químicos a quente e a polaridade dos compostos envolventes. Fenómenos como a dissolução e o inchamento, descritos na degradação hidrolítica podem também se caracterizar como fases de degradação química^{41,45}.

f) Degradação induzida por radiações

Quando os polímeros absorvem luz solar ou radiações de elevada energia (p.e. infravermelho, gama), a ação ionizante causada pela emissão de fótons de luz, induz reações de cisão e reticulação na cadeia polimérica, quebrando as ligações químicas e gerando radicais livres, resultando na perda das propriedades e do envelhecimento do material^{41,47}.

g) Degradação causada por fatores ambientais

Também definido como envelhecimento natural e pode incluir todo o tipo de degradação descrito até este ponto, e é condicionado pela ação de agentes atmosféricos como a chuva, o vento, a presença de poluentes, a humidade ou a temperatura (em particular choques térmicos)⁴¹.

h) Degradação biológica

Na degradação biológica, os polímeros tendem a ser atacados por enzimas excretadas por microrganismos como bactérias, fungos ou algas que existam no meio ambiente, em determinadas condições de temperatura, humidade, oxigénio, nutrientes orgânicos e minerais. A característica que maior se evidencia neste tipo de degradação é a perda de massa por parte do material, sendo que se torna mais dificultada quanto maior for a sua massa molecular e a sua capacidade de repelir a água. Pode ser aeróbia, onde na presença de O₂, gera como principais produtos o dióxido de carbono e água, ou anaeróbia, quando na ausência de O₂ (condições metanogénicas), gera principalmente metano, mas também água e biomassa (húmus)^{41,50}.

Este trabalho, irá centrar-se mais especificamente na biodegradação aeróbia.

2.3.2 Biodegradação

Os polímeros, apesar de serem materiais com elevada durabilidade, como possuem uma elevada massa molecular e hidrofobicidade, dificultam a ação enzimática dos microrganismos na sua superfície, tornando-se bastante resistentes à degradação no meio ambiente. O desenvolvimento de polímeros biodegradáveis, para além de promover a preservação do meio ambiente, contribuem para a diminuição da dependência do petróleo que a indústria dos polímeros sintéticos apresenta, uma vez que os polímeros biodegradáveis podem ser obtidos a partir de biopolímeros naturais, como exemplo da celulose, do milho, da cana-de-açúcar ou do amido⁵⁰.

A biodegradação de um determinado material ocorre quando ele é usado como nutriente, por um determinado conjunto de microrganismos (bactérias, fungos ou

algas) que existe no meio ambiente, onde o material vai ser degradado. Para que essa colônia de microrganismos cresça usando o material como nutriente, é necessário que eles produzam as enzimas adequadas para quebrar alguma das ligações químicas da cadeia principal do polímero. Além disso, é necessário ter as condições adequadas de temperatura, humidade, pH e O₂ disponível. A velocidade de crescimento da colônia de microrganismos vai determinar a velocidade com a qual o material está a ser biodegradado. Naturalmente, que o tempo na qual ocorre a biodegradação é uma das variáveis mais importantes a serem consideradas^{39,40}.

Hoje em dia, a avaliação da biodegradabilidade de substâncias químicas no meio ambiente, tornou-se num aspeto cada vez mais preponderante aquando da criação de um novo material, devido ao impacto ambiental que este possa levantar. Por esta razão foram desenvolvidos alguns métodos padronizados alvejando especificamente polímeros biodegradáveis⁵¹.

Quando se analisa fenómenos de degradação em materiais poliméricos, os métodos usados podem ser divididos em três categorias: testes de campo, testes de simulação e testes de laboratório, como demonstrado na Figura 2.12.⁵¹

Testes Laboratório	Testes Simulação	Testes de Campo
▶ Condições de ensaio definidas	▶ Condições de ensaio definidas	▶ Condições de ensaio variáveis
▶ Pequena escala	▶ Pequena escala	▶ Grande escala
▶ Ambiente reprodutível	▶ Ambiente não reprodutível	▶ Ambiente não reprodutível
Métodos:	Métodos:	Métodos:
❖ Teste Sturm (culturas individuais e mistas)	❖ MODA (Analisador degradação oxidativa microbiana)	❖ Compostagem (p.e. em aterro)
	❖ Compostagem Acelerada (produto de compostagem, lamas ativadas)	
Técnicas Analíticas		Relevância para o Processo

Figura 2.12 - Visão geral de técnicas para polímeros biodegradáveis (Adaptado de Mahalakshimi, V.)⁵¹

Embora os testes de campo, como soterrar amostras no solo, ou realizar o processo de compostagem em grande escala, represente as condições práticas ideais, existem numerosas desvantagens associadas a este tipo de testes, desde logo o controlo das condições ambientais como a temperatura, o pH e o teor de humidade, para além da dificuldade acrescida de monitorizar o processo de degradação no próprio local⁵¹.

Como alternativa aos testes de campo, temos as simulações em laboratório. Neste caso, o processo de degradação decorre num reator, onde é inserido o composto, ou seja, um condicionador de solo orgânico obtido por biodegradação de uma mistura constituída por resíduos vegetais e material orgânico, podendo-se assim controlar e ajustar não só os parâmetros externos (temperatura, pH e teor de humidade), mas também os parâmetros analíticos, como o consumo de O₂ e a determinação de CO₂⁵¹.

2.4. Métodos e Técnicas para estudo da Biodegradação de Polímeros

2.4.1. Observação por Microscopia Ótica Invertido

O microscópio ótico invertido, também chamado de reflexão, foi desenvolvido com vista a observação da superfície e da estrutura dos materiais, em particular dos metálicos, podendo ser usado na avaliação de processos térmicos e monitorizar processos de solidificação (porosidade, observação de cavidades). Este difere do microscópio ótico convencional no modo de iluminação da amostra, que resulta na formação de imagem partindo da reflexão de um feixe de luz e na posição, uma vez que ele se encontra invertido.

Ele é composto por uma cabeça trinocular inclinada a 30°, por um sistema de lentes: a objetiva e a ocular, com o qual está associada uma platina para suportar a amostra a observar e pelo sistema de iluminação.

A objetiva é parte onde é formada a primeira imagem ampliada sobre a superfície da amostra, sendo constituída por várias lentes, de forma a reduzir as aberrações de imagem. Já a ocular permite ampliar a imagem formada primeiramente pela objetiva^{52,53,54}.

Na Figura 2.13, encontra-se representado um esquema ilustrativo do percurso do feixe de luz, até à formação da imagem.

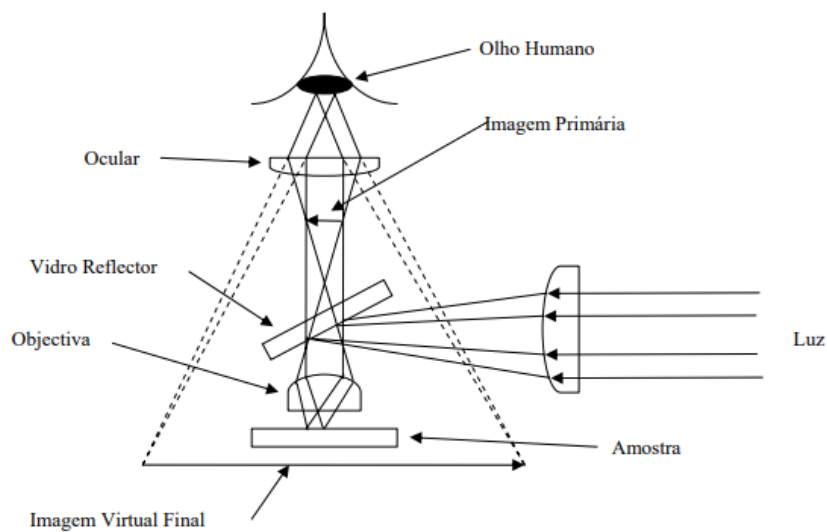


Figura 2.13 - Ilustração esquemática do percurso do feixe de luz, no microscópio óptico invertido. (Adaptado de El Walil)^{52,54}

O princípio de funcionamento do microscópio invertido consiste na emissão de feixes de luz na horizontal, proveniente da fonte de luz que são redirecionados para baixo por meio de um vidro refletor. A luz atravessa a objetiva incidindo sobre a superfície da amostra que a reflete. A luz refletida pela superfície por sua vez atravessa de novo a objetiva, formando uma primeira imagem ampliada. A ocular amplia novamente a imagem, sendo a ampliação final dada pelo produto da ampliação da objetiva com a ocular.

Estes microscópios também podem ser equipados com outros acessórios como câmaras de vídeo, iluminação com contraste e de fluorescência^{52,53,54}.

De salientar que existe um outro tipo de microscópio, o microscópio eletrônico de varrimento (SEM – *Scanning Electron Microscope*), também utilizado na análise da microestrutura dos materiais, em particular na identificação de defeitos e impurezas. A diferença face à microscopia ótica metalográfica, apesar de se poder obter imagens semelhantes, a gama de ampliação que o SEM consegue alcançar é bastante superior (2000x vs 18000x), daí poderem ser realizados estudos de adesão, corrosão e fratura.⁵⁵

2.4.2. Análise da variação do teor de CO₂ por gravimetria- Analisador de degradação oxidativa microbiana (MODA – *Microbial Oxidative Degradation Analyzer*)

Baseado na norma ISO 14855 – 2, o MODA é um aparelho adaptado à escala laboratorial designado para avaliar a biodegradabilidade aeróbia de plásticos sob condições de compostagem controladas, a partir da análise da variação do teor de CO₂ por gravimetria. Este sistema composto por quatro partes: um sistema de

compostagem contendo uma mistura do material a testar e o inóculo, um sistema de alimentação de ar pressurizado, para remover o CO₂ no ar comprimido como gás de arraste, de forma a controlar a velocidade de arejamento e o vapor de água saturado, um sistema de pré-tratamento de gás removido do sistema de compostagem e por último de captação de CO₂ para análise gravimétrica.

Os vasos (recipientes) de compostagem, devem ser regulados por um termostato a uma temperatura de 58°C ± 2°C. A mistura contida dentro do vaso, deve ser misturada mais do que uma vez por semana noutro recipiente, adicionando água, pelo que após bem misturado no composto, este deve ser repostado no vaso de compostagem para se efetuar o teste de biodegradabilidade. Na Figura 2.14, está representado um esquema do sistema MODA⁵⁶.

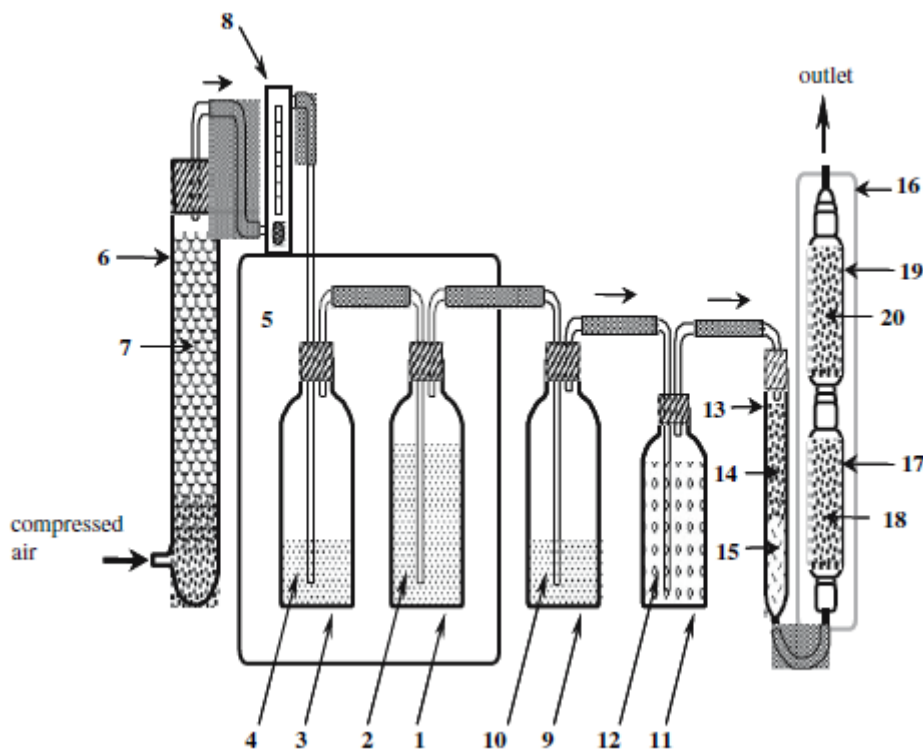


Figura 2.14 - Representação esquemática do sistema para determinação do teor de CO₂.Legenda: 1-Vaso de compostagem, 2-Mistura composto (areia + material a testar), 3-Humidificador, 4-Água, 5-Termostato, 6-Captador CO₂, 7 e 18-cal sodada (absorvente), 8-rotâmetro, 9-Captador Amónia, 10-H₂SO₄ 1 M, 11 e 13-Captador H₂O, 12 e 14-Sílica Gel, 15 e 20-CaCl₂, 17-Coluna Absorção CO₂, 19-Coluna Absorção H₂O (Adaptado de Hoshino, A)⁵⁶

O CO₂ livre do ar e o vapor de água saturado são absorvidos no captador de CO₂ (6 e 7) contendo uma mistura de hidróxido de sódio e hidróxido de cálcio e frascos limpos com água, controlando o caudal.

O NH₄⁺, água e os ácidos orgânicos voláteis presentes no gás de compostagem são removidos (9), respetivamente, com uma solução de H₂SO₄ (C=1 M) (10), gel de sílica (12 e 14) e por um captador de CaCl₂ (15 e 20). A mistura de Ca(OH)₂, NaOH e o CaCl₂ presentes no sistema de captação retém o CO₂, proveniente da

biodegradação, formando CaCO_3 . Posteriormente relaciona-se a massa de carbonato de sódio produzida ao longo do tempo com a percentagem de biodegradação das amostras⁵⁶.

2.4.3. Teste Sturm

O teste de Sturm baseia-se na avaliação da capacidade de biodegradação de bactérias e fungos, também através da quantificação de CO_2 produzido durante o ensaio, sendo muito utilizado na avaliação da biodegradabilidade de um polímero em meio microbiano ativo.

A monitorização da produção de CO_2 é realizada a partir da determinação do BaCO_3 , um precipitado branco insolúvel em água, formado pela reação do CO_2 presente no ar, com o Ba(OH)_2 preparado previamente em solução. O sistema deve ser vedado, com a finalidade de não sofrer interferência do CO_2 circundante, como mostra a Figura 2.15^{57,58}.

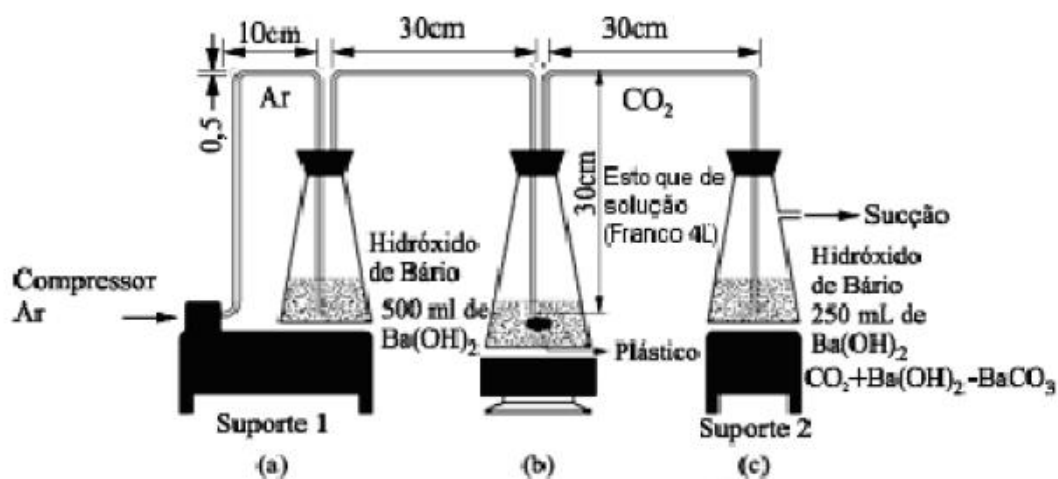


Figura 2.15 - Representação do sistema montado para processo na biodegradação de um plástico pelo processo de Sturm. Onde a) solução de Ba(OH)_2 para retirar o excesso de CO_2 contido no ar proveniente do compressor; b) Matraz de reação contendo húmus, o polímero (plástico) e água destilada; c) solução de Ba(OH)_2 para a formação do BaCO_3 (Adaptado de Rosa, D.S. et al)⁵⁸

Este sistema é composto por três matrizes, em que o primeiro (a) contém uma solução de Ba(OH)_2 , apenas com o objetivo de captar o CO_2 proveniente do compressor de ar, a fim de garantir que a entrada de ar no matraz b seja isento de CO_2 .

No segundo matraz (b), é onde irá ocorrer a biodegradação aeróbia do polímero. Este depois de cortado em pedaços de menor dimensão, será soterrado num produto de compostagem (húmus) adicionando água.

Por último, no terceiro matraz (c) adiciona-se também uma solução de Ba(OH)_2 , para captar o CO_2 produzido pelo matraz b, recorrendo depois a uma volumetria de retorno com HCl , para quantificar o excesso de Ba(OH)_2 .

De salientar que, quanto maior a quantidade de CO₂ gerado no processo, maior a potencialidade de biodegradação do polímero. A utilização de solo ou produto de compostagem como meio inoculante é muito importante no estudo da biodegradação do plástico, pois cria um ambiente que simula o cenário de compostagem.^{57,58}

2.4.4. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

O DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) é um método térmico diferencial, que estuda as alterações das propriedades físicas dos materiais, quando submetidos a uma variação de temperatura programada, sob atmosfera controlada. Pode ser usado para investigar diversos tipos de materiais desde sólidos compactos, plásticos, resinas, borrachas, fibras, pós como fármacos ou minerais, amostras viscosas e líquidos.

Este método, baseia-se na análise da diferença de energia fornecida entre a amostra em estudo e um material de referência, em função da temperatura. Ambos são sujeitos a uma taxa de aquecimento pré-designada. Quando a amostra sofrer uma transformação, esta irá absorver ou libertar calor^{59,60}. Sempre que a temperatura da amostra for diferente da de referência, o equipamento fará variar o fornecimento de calor de modo a manter a diferença de entalpias nula^{59,60}. Na Figura 2.16, encontra-se representado um esquema do equipamento DSC.

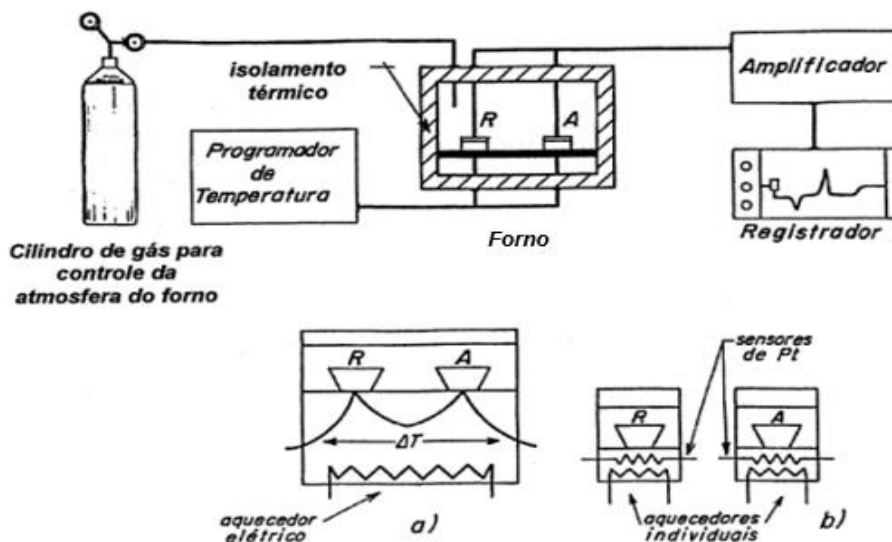


Figura 2.16 - Esquema representativo do equipamento DSC: a) operação com fluxo de calor, b) operação com compensação de potência (Adaptado de Ianoširo, M & Giolito, I.)⁶¹

A amostra e a referência são contidas em cadinhos de alumínio, e colocadas simetricamente no forno, sobre uma base de metal altamente condutor, geralmente platina. Neste trabalho, o controlo da temperatura dentro do forno é realizado em

atmosfera inerte, podendo ser utilizado como gás de arraste, N₂, Hélio, Árgon, Ar e O₂. A diferença de temperatura entre a amostra e a referência, inicialmente estando em equilíbrio, é zero. No entanto, se esse estado de equilíbrio for perturbado por uma transição da amostra, é gerado um sinal diferencial, proporcional à diferença de fluxo de calor entre a amostra e a referência. Esse sinal diferencial é medido como uma diferença de potencial elétrico^{59,60}.

De destacar que o tipo de análise do DSC é quantitativo, com os resultados expressos em gráfico (μV vs T). A partir desse gráfico, é possível observar deslocamentos da linha base e também formação de picos, que podem ser mais ou menos definidos consoante se está perante um material puro ou numa mistura. Este tipo de ensaio pretende avaliar a estabilidade térmica do material, podendo-se determinar temperaturas de fusão, cristalização, de transição vítrea, decomposição, entre outras^{59,60}.

Simultaneamente este equipamento também efetua uma análise termogravimétrica. A termogravimetria (TG ou TGA – *Thermogravimetric Analysis*), baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou da temperatura, quando sujeita a uma determinada temperatura.

Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa dos materiais, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que estas adquirem composição química fixa, definida e constante, a temperatura em que começam a decompor, acompanhando reações de desidratação, oxidação, combustão e decomposição, com perda de massa.

No método termogravimétrico, são registadas curvas de massa da amostra (m) em função da temperatura (T) ou do tempo, também denominadas curvas TG^{59,60}.

2.4.5. Espectroscopia por Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O FTIR é uma técnica aplicada na investigação estrutural das matrizes poliméricas, sendo capaz de identificar e quantificar os diferentes grupos funcionais, bem como detetar mudanças conformacionais e ligações químicas, geradas por processos de degradação, como é o caso da biodegradação, que levam à formação de insaturações, ou seja, o aparecimento de regiões amorfas e cristalinas dentro da estrutura do polímero^{62,63}.

A existência de bandas de absorção de radiação infravermelha constitui a base da análise qualitativa e estrutural. A base técnica é o interferómetro de Michelson, do qual permite analisar a energia transmitida pela amostra em cada instante. Através do uso

de transformadas de Fourier consegue-se transformar os resultados obtidos em função do tempo (interferómetro) e expressá-los em função da frequência (espectro de absorção)^{62,63}. Na Figura 2.17, encontra-se representado um esquema de um espectrofotómetro de infravermelho com transformada de Fourier.

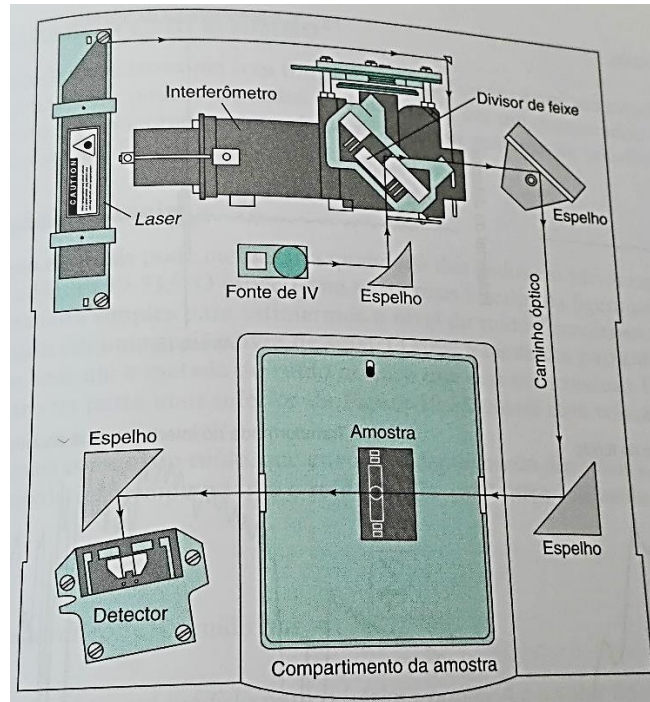


Figura 2.17 - Esquema representativo de um espectrómetro de infravermelho com transformada de Fourier (Adaptado de Harris, D.)⁶²

Esta técnica usa um feixe de luz composto, com diversos comprimentos de onda. Depois de feita a medição da absorvância, o feixe de luz é modificado, passando a conter uma combinação de comprimentos de onda diferente do feixe anterior, o qual origina um segundo conjunto de dados. Este processo é repetido várias vezes e, no final, os dados são recolhidos por um computador, o qual irá inferir, a partir dos dados referentes a cada conjunto de comprimentos de onda, a absorção para comprimento de onda^{62,63}.

A transformada de Fourier do interferograma, resulta num espectro determinado pela intensidade da fonte, pela eficiência do separador de feixe, pela resposta do detetor e pela absorção de água e dióxido de carbono presentes na atmosfera. O compartimento da amostra é purgado com azoto seco, de forma a reduzir esses níveis de absorção^{62,63}.

Esta é considerada uma técnica não destrutiva, de medição precisa e que não requer calibração externa.

2.5 Compostagem Controlada

Neste trabalho como iremos estudar a biodegradação quando o produto é sujeito a um ambiente de compostagem, irá descrever-se um pouco sobre este processo.

Segundo a legislação portuguesa, define-se compostagem como sendo um “processo de reciclagem onde há degradação biológica aeróbia ou anaeróbia de resíduos orgânicos de modo a proceder à sua estabilização, produzindo uma substância húmica, utilizável em algumas circunstâncias como condicionador do solo”⁶⁴.

No entanto, esta definição é considerada bastante redutora, na medida que não reflete o estudo intensivo e aprofundado de alguns autores. Inclusivamente, o conceito de compostagem foi sendo reformulado ao longo dos tempos, não existindo atualmente uma definição universal de compostagem⁶⁵.

Por exemplo, segundo Pereira Neto, a compostagem define-se como “um processo aeróbio controlado, onde crescem populações de microrganismos, conciliando etapas de atividade mesofílicas e termofílicas, compreendendo duas fases, a fase ativa e a fase de maturação. Na fase ativa ocorrem intensas reações bioquímicas de degradação, onde a taxa de arejamento é fundamental e a fase de maturação que se caracteriza pela ocorrência dos processos de humificação, possibilitando a obtenção de um produto final seguro e estável”⁶⁶.

De acordo com Haug, o processo de compostagem é definido como a “decomposição biológica e estabilização de substratos orgânicos, sob condições que permitam atingir temperaturas termófilas resultantes do calor produzido biologicamente, originando um produto final estável, isento de agentes patogénicos e de sementes e que traz benefícios quando aplicado ao solo”⁶⁷.

Efetivamente, a compostagem é um processo de decomposição e estabilização de resíduos orgânicos, sólidos e semissólidos, desempenhado por microrganismos (bactérias e fungos) em condições controladas de oxigénio (O_2), humidade e nutrientes (maioritariamente carbono e nitrogénio). Durante a degradação destes resíduos verifica-se um aumento da temperatura, associada à libertação de calor (processo exotérmico) que resulta num produto estabilizado, denominado de composto orgânico, produção de dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O) e libertação de sais minerais^{68,69}.

Apesar de ser considerado pela maioria dos autores como um processo aeróbio, a compostagem é também referida como um processo biológico de decomposição aeróbia e anaeróbia, sendo realizada em sua quase totalidade por processos aeróbios⁷⁰.

Este composto estando isento de agentes patogénicos e sendo rico em matéria orgânica e minerais, torna-se adequado para ser aplicado em setores como a agricultura, agroalimentar e pecuária como adubo ou fertilizante para o solo. As vantagens deste corretivo orgânico centram-se num maior arejamento, aumento da capacidade de infiltração e retenção de água, permitindo melhorar as propriedades físicas, químicas e biológicas dos solos^{71,72}.

Na Figura 2.18, encontra-se representado um esquema geral do processo de compostagem.

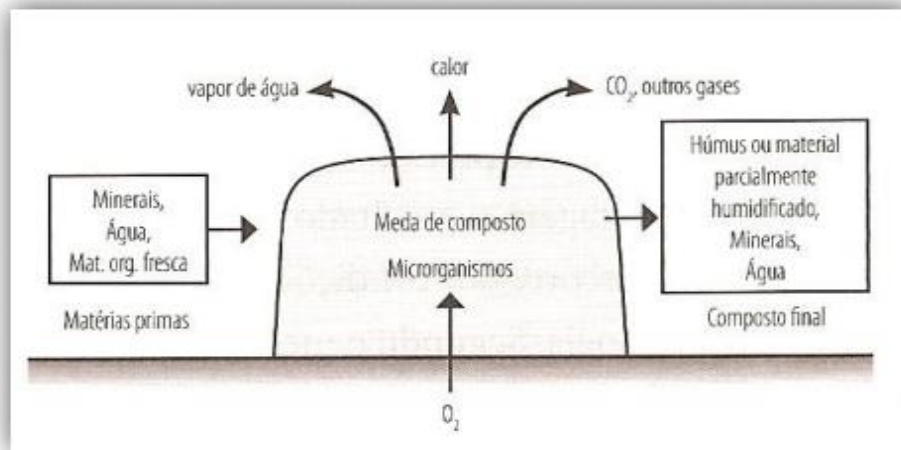


Figura 2.18 – Esquema geral do processo de compostagem (Adaptado de Batista, J. & Batista, E)⁷³

2.5.1 Descrição Geral do Processo de Compostagem

Para Kiehl, a compostagem vai além do empilhamento e mistura da matéria orgânica, pois observando o processo no seu todo, ele envolve a escolha dos materiais, a seleção do sistema de compostagem, o local onde será realizado, como também, a disponibilidade desses materiais para a compostagem e respetivo teor de nutrientes.

Na Figura 2.19, encontra-se representado um gráfico que relaciona a temperatura do composto com o tempo, com o qual podem ser distinguidas duas fases: a fase ativa (bioestabilização) e a fase de maturação (humificação)^{69,70,74}.

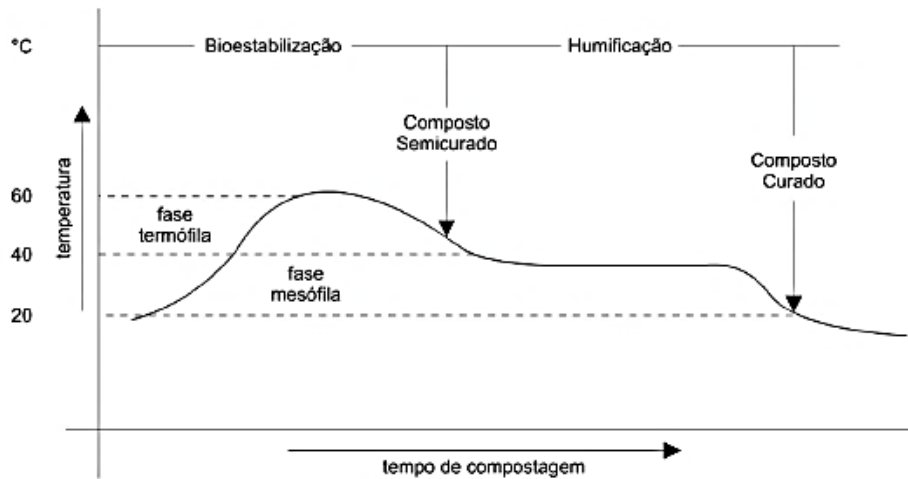


Figura 2.19 - Fases de Compostagem (Adaptado de Kiehl)⁷⁵

Durante a etapa da bioestabilização, podem-se verificar duas fases de temperatura: a fase mesófila que se caracteriza como sendo um período de adaptação para a multiplicação dos microrganismos, maioritariamente mesófilos. A elevada atividade metabólica, juntamente com um elevado consumo de oxigénio, fazem elevar a temperatura do meio para próximo dos 40°C. Nesta fase ocorre uma hidrólise ácida, onde são degradados compostos mais simples como os açúcares, amidos e aminoácidos de cadeia simples^{70,71,72}.

Acima dos 40°C, a flora microbiana altera-se para uma população maioritariamente termófila, dando origem à fase termófila. Esta fase traduz-se numa decomposição intensiva da matéria orgânica, onde são degradadas gorduras e hemicelulose, passando de um composto cru para um composto semicurado, de cor escura e sem um odor muito agressivo. Nesta primeira fase, é possível alcançar temperaturas até 70°C, contribuindo para a eliminação de agentes patogénicos e odores agressivos e sendo este um processo exotérmico, ocorre a libertação de energia na forma de calor, CO₂, vapor de água entre outros metabolitos^{67,69,72}.

Após a fase ativa, tem-se a fase de humificação que é caracterizada por uma lenta e progressiva diminuição da temperatura. Esta é uma fase em que a população microbiana atinge um equilíbrio, sendo que com a diminuição da temperatura a intensidade dos produtos metabólicos diminui, possibilitando a sua renovação, ou seja, a predominância dos microrganismos mesófilos^{72,76}.

No decorrer desta fase, os resíduos orgânicos de degradação mais lenta, como a lenhina sofrem transformações metabólicas, como a mineralização e humificação, dando origem a um composto curado, higienizado e estabilizado, livre de agentes patogénicos e com elevado teor de nutrientes e minerais^{72,76,77}.

Outros autores consideram a existência de três fases: a fermentação, a fase de semi-cura ou bioestabilização e a fase de cura ou humificação, pelo que na Figura 2.20 encontra-se representado um gráfico que delimita essas três regiões, relacionando fatores como a temperatura e o pH, com o tempo de compostagem.

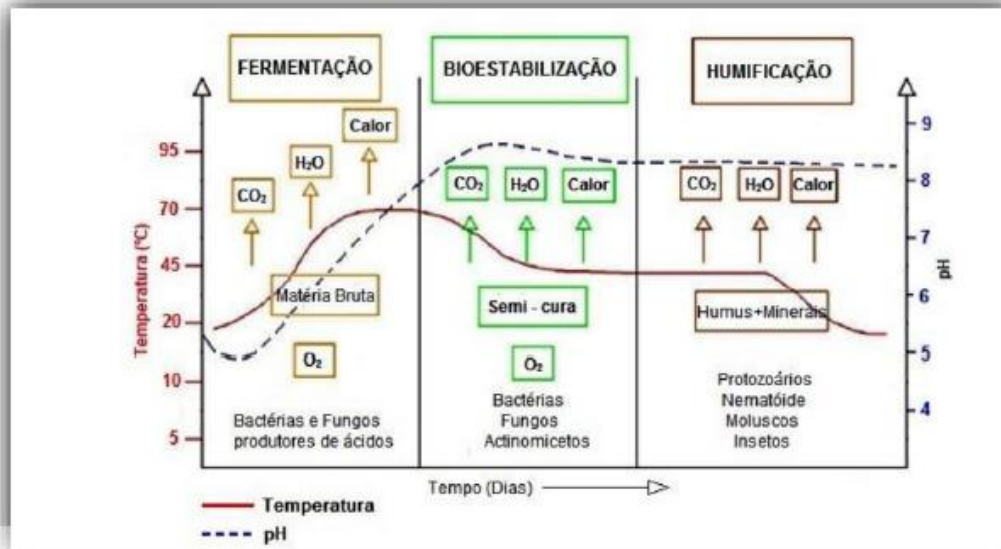


Figura 2.20 - Fases de compostagem mostrando a variação de pH e temperatura durante o tempo de compostagem (Adaptado de Júnior, E.)^{78,79}

Na fermentação quer o pH, quer a temperatura sofrem um aumento significativo, passando de ligeiramente ácido (pH~5) para ligeiramente alcalino (pH~8) e de 20°C para aproximadamente 60°C. Na bioestabilização, já com a degradação da matéria orgânica intensiva na fase termófila, a temperatura tende a descer ligeiramente enquanto que o pH se mantém alcalino e por fim, na humificação onde se dá a formação do composto curado (húmus)⁷⁹.

Segundo Cunha Queda, as principais vantagens do processo de compostagem como tecnologia do tratamento de biomassas são a redução do volume, da massa e do teor de humidade dos resíduos tratados; a estabilização química e biológica dos materiais putrescíveis e a obtenção de produtos com interesse agrícola⁸⁰.

2.5.2 Controlo do Processo

Como já acima referido, o processo de compostagem vai muito além do simples empilhamento de resíduos orgânicos, uma vez que para garantir uma compostagem eficiente, pode englobar alguns aspetos, desde o tipo de resíduos passíveis de sofrerem compostagem, qual o tipo de granulometria e tamanho dos grãos que contém o produto de compostagem, ou os tipos de microrganismos que permitem uma compostagem mais rápida^{69,77,81}.

No entanto, os principais fatores que influenciam o processo de compostagem são aqueles que afetam, direta ou indiretamente a atividade metabólica destes microrganismos. Entre eles, destacam-se a temperatura, o teor de humidade, o consumo de oxigénio (arejamento) e os nutrientes, em especial a razão entre carbono e nitrogénio^{69,77,81}.

2.5.3 Matéria orgânica para compostagem

A compostagem possibilita tratar uma grande diversidade de resíduos orgânicos. Os resíduos que são destinados para a compostagem devem ser avaliados, a fim de verificar se não possuem substâncias tóxicas. Alguns resíduos orgânicos que podem ser destinados a compostagem, podem-se destacar: os resíduos industriais agroalimentares, como palhas, resíduos dos bagaço de cana de açúcar, resíduos de cereais; os resíduos industriais, como exemplo os resíduos da indústria têxtil e dos curtumes; os resíduos da agricultura e pecuária, cascas de grãos, frutos não comercializados, esterco animal; os resíduos lenhocelulósicos como restos de podas das árvores, partes folhosas, madeira, resíduos provenientes do corte e abate de árvores e os resíduos sólidos urbanos, como o lixo doméstico e o lodo proveniente das estações de tratamento de águas residuais^{80,82}.

Na Tabela 2.1, encontra-se uma tabela com quais os resíduos orgânicos que são passíveis de sofrer compostagem.

Tabela 2.1 - Tabela de Resíduos Orgânicos "Sim" resíduos que podem ser utilizados na compostagem "Não" Resíduos que não devem ser utilizados neste processo "Pouco" Resíduos que podem ser utilizados, mas em pequenas quantidades. (Adaptado de SMSBVC – Guia de Compostagem)⁸³

Casa e cozinha	Sim	Não	Pouco	Casa e cozinha	Sim	Não	Pouco
Cabelo	x			Folhas e sacos de chá	x		
Cinzas de lenha		x		Laticínios		x	
Cinzas de tabaco		x		Óleos e gorduras		x	
Cascas de batata	x			Ossos e espinhas		x	
Cascas de nozes		x		Restos de café	x		
Cascas de ovos	x			Restos de carne e peixe		x	
Cascas e restos de fruta	x			Restos de comida cozinhada			x
Comida estragada	x			Restos de hortaliça	x		
Comida gordurosa (p.e. manteiga, molhos)		x		Restos de pão			x

Jardim	Sim	Não	Pouco	Jardim	Sim	Não	Pouco
Aparas de árvores e arbustos	x			Folhas secas	x		
Aparas de madeira	x			Palha e feno	x		
Caruma (agulhas de pinheiro)			x	Papel e cartão			x
Cortiça		x		Ramos de arbustos	x		
Excrementos de animais pequenos (p.e. cão, gato)		x		Serradura			x
Flores	x			Sementes		x	

As características físico-químicas observáveis pelos resíduos orgânicos, tornam-se um fator preponderante, uma vez que combinados em função das suas especificidades, podem garantir uma compostagem mais eficiente, e um produto final de qualidade⁸³.

2.5.4. Microrganismos

A compostagem é considerada um processo maioritariamente biológico, com os microrganismos a serem responsáveis pela transformação da matéria orgânica em húmus. A intensidade dessa decomposição, bem como a quantidade e a natureza da população microbiana, dependem da fase em que se encontra o processo⁷⁷.

Estes seres vivos, dependendo das condições do meio, podem ser divididos em três grupos distintos: bactérias, fungos e actino bactérias (actinomicetes). Segundo Golueke, cerca de 80 a 90% da atividade microbiana nos processos de compostagem é controlada pelas bactérias (incluindo os actinomicetes)⁸⁴.

A classificação destes grupos baseia-se nas suas temperaturas ótimas, sendo que estes microrganismos podem ser classificados em psicrófilos (0 – 20 °C), mesófilos (15 – 45°C) e termófilos (40 - 80°C), estando demonstrado na Figura 2.21 um esquema com a gama de temperaturas suportados pelos microrganismos^{69,84,85}.

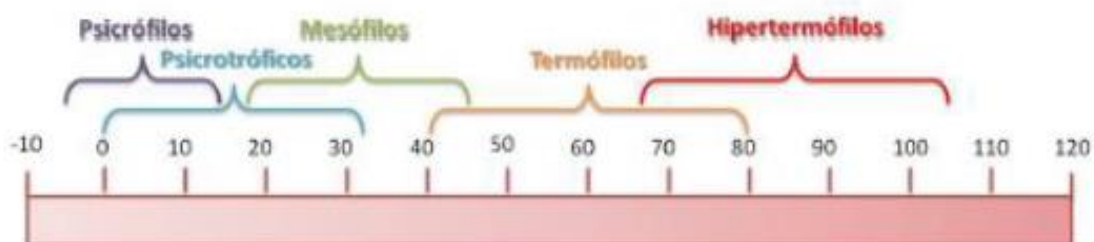


Figura 2.21 - Gama de temperaturas suportados por vários tipos de microrganismos (Adaptado de Junior, E.)⁷⁹

É importante referir que estes intervalos delimitados correspondem aos períodos ótimos de proliferação de determinado grupo, não sendo desse modo considerados limites rigorosos.

Tendo em consideração as suas necessidades em oxigénio, estes microrganismos podem ser agrupados em três grupos: anaeróbios (não toleram a presença de oxigénio), aeróbios (utilizam o oxigénio nos processos metabólicos) e anaeróbios facultativos (utilizam oxigénio quando este existe, mas também funcionam na sua ausência)⁸⁵.

No início do processo de degradação (fase ativa) há a ocorrência de uma fase de latência, correspondente ao período de adaptação dos organismos à matéria orgânica existente. No decurso desta fase, ocorre um crescimento significativo de microrganismos mesófilos (na sua maioria bactérias e fungos), que ao metabolizar os nutrientes presentes na matéria orgânica, libertam energia na forma de calor, provocando um aumento da temperatura da biomassa, promovendo assim o aparecimento de microrganismos termófilos⁸⁶.

Fruto desse aumento da temperatura, as populações termófilas adaptam-se melhor a estas condições, havendo por consequência um decréscimo na população mesófila. Para além disso, os microrganismos termófilos possuem a vantagem de decompor a matéria orgânica de forma mais rápida e eficiente, levando a uma estabilização e higienização do produto de compostagem e com isso, eliminando agentes patogénicos existentes⁸⁶.

Contudo, à medida que as fontes de energia começam a escassear, há uma diminuição da atividade microbiana e, por consequência uma redução da temperatura, permitindo assim, o reaparecimento dos microrganismos mesófilos. Nesta fase, verifica-se que a maioria das moléculas mais simples se encontram transformadas que já se iniciou o estado de humificação, verificando-se que o composto apresenta odor agradável⁸⁷.

Um dos principais desafios da compostagem é a retenção de azoto no composto final. Pretende-se obter uma redução do material utilizado para compostagem entre 20 e 60 % do seu volume, 40 % do seu teor de humidade e até 50 % do seu peso. No final, o composto resultante deve assumir características muito semelhantes ao húmus, a fração orgânica do solo⁸⁷.

Na Tabela 2.2, encontram-se descritos as características dos grupos microbianos referidos envolvidos no processo de compostagem⁷⁷.

Tabela 2.2 – Características dos principais grupos microbianos envolvidos no processo de compostagem (Adaptado de Nassu, K.)⁷⁷

Discriminação	Bactérias	Actinomicetes	Fungos
Substrato	Hidratos de carbono, amidos, proteínas e outros compostos de fácil decomposição	Apropriado para substratos de difícil decomposição	Apropriado para substratos de difícil decomposição
Humidade	-	-	Prefere regiões secas
Oxigénio	Menor necessidade de oxigénio	Regiões bem aeradas	Regiões bem aeradas
pH ótimo	Neutro até levemente alcalino	Neutro até levemente alcalino	Ácido a alcalino
Faixa de valores de pH	6,0 – 7,7	-	2,0 – 9,0
Revolvimento do solo	Não interfere	Desfavorável	Desfavorável
Importância durante a decomposição	80 a 90% da capacidade da degradação	-	-
Temperatura	Até 75°C; redução da capacidade de degradação quando essa temperatura for ultrapassada	Limite de temperatura de 65°C	Limite de temperatura de 60°C
Função	Decompor a matéria orgânica, animal ou vegetal, aumentar a disponibilidade de nutrientes, agregar partículas no solo e fixar o nitrogénio	Decomposição dos resíduos resistentes de animais e vegetais, formação do húmus, decomposição a temperaturas elevadas de adubação verde, feno, composto, etc. e fixação do nitrogénio	Decomposição dos resíduos resistentes de animais e vegetais, formação do húmus, decomposição a temperaturas elevadas de adubação verde, feno, composto, etc. e fixação do nitrogénio

As bactérias são o grupo de microrganismos em maior abundância no processo. São denominados de decompositores rápidos, uma vez que degradam os compostos de baixa massa molecular e de estrutura química simples como os aminoácidos, hidratos de carbono e açúcares.

São pouco tolerantes a baixos teores de humidade, pelo que quando sujeitas a essas condições, alguns tipos de bactérias formam endósporos o que lhes permite sobreviver. Quando essas condições voltam a estar favoráveis, os endósporos germinam, tornando as bactérias novamente ativas, garantindo assim a continuidade do processo de compostagem acelerada.

Os fungos, por sua vez, têm a capacidade de degradar os materiais mais complexos, como as proteínas, a lenhina e a celulose. Estes microrganismos são capazes de suportar produtos de compostagem com elevadas razões C/N, grandes amplitudes de pH e baixos teores de humidade.

Os actinomicetes, à semelhança dos fungos, são capazes de degradar compostos de elevada massa molecular como as proteínas, a lenhina, a celulose e as ceras. Estando predominantemente presentes no pico da fase de biodegradação, estes microrganismos adaptam-se em condições de pH entre 6,5 e os 8,5, baixo teor de humidade, apresentam uma temperatura ótima de desenvolvimento entre os 55 e os 60°C.

2.5.5. Oxigénio e Arejamento

Tendo em conta a natureza aeróbia do processo, a disponibilidade de oxigénio é um fator fundamental para a atividade microbiológica, uma vez que assegura uma população variada de microrganismos aeróbios, permitindo uma rápida degradação e estabilização da matéria orgânica, sendo que a limitação deste parâmetro pode provocar o prolongamento do ciclo de compostagem ou permitir a proliferação de microrganismos anaeróbios que provocam elevada fitotoxicidade a libertação de maus odores^{88,89}.

No entanto, a função do arejamento não é apenas garantir as condições aeróbias do produto de compostagem, mas também promover o controlo da temperatura (principalmente por evaporação da água), remover o vapor de água para permitir a secagem do material, remover os gases resultantes da decomposição (CO₂, NH₃) do interior do produto de compostagem, e evitar a compactação do substrato⁹⁰.

Segundo Epstein, o sistema de arejamento, varia de acordo com os diferentes métodos e sistemas aplicados, sendo os mais utilizados o revolvimento mecânico da pilha, o fluxo de ar por convecção e o arejamento mecânico⁷⁶. Kreith & Tchobanoglous, afirmam que o revolvimento da pilha de 3 em 3 dias é considerado suficiente para responder ao consumo de oxigénio⁹¹.

De acordo com Batista & Batista, as necessidades de oxigénio podem ser calculadas com base na relação apresentada na equação 1⁷³.

Matéria orgânica + O₂ + microrganismos aeróbios → CO₂ + NH₃ + produtos + energia (Eq.1)

Haug e Epstein, referem que a concentração de oxigénio no interior do substrato deve ser no mínimo de 5% e no máximo de 15%, para se manterem as condições aeróbias no produto de compostagem.^{67,76}

A Figura 2.22, apresenta a curva teórica das necessidades de oxigénio, expressas em volume de oxigénio por matéria seca de substrato, ao longo de um processo de compostagem.

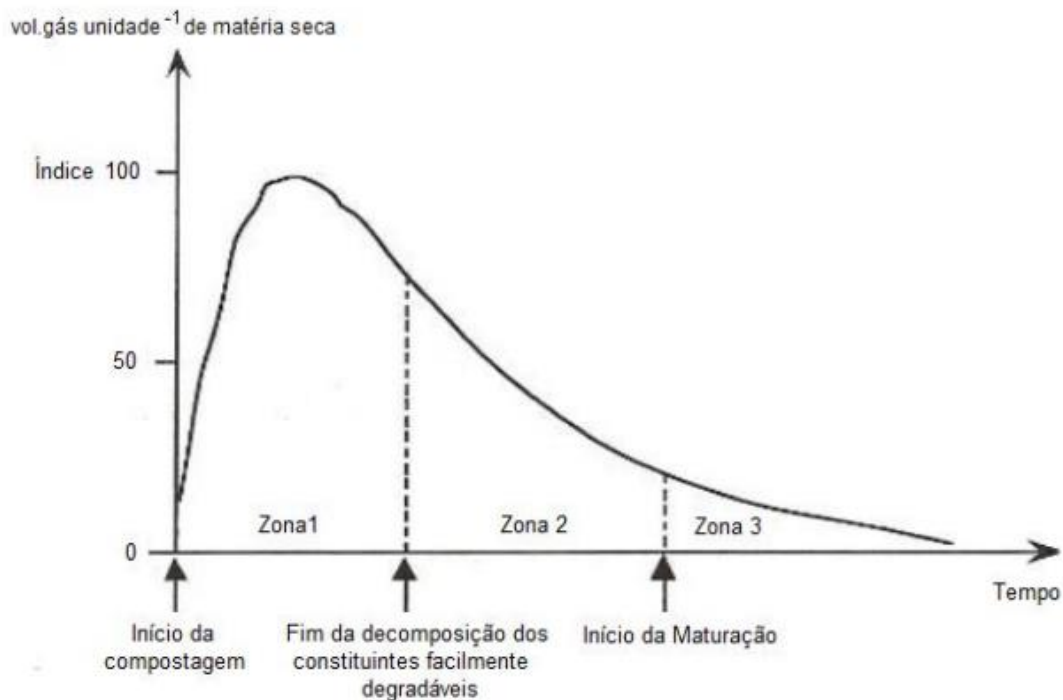


Figura 2.22 - Curva teórica das necessidades de oxigénio ao longo do processo de compostagem (Adaptado de Mustin, M.)⁹²

Segundo Mustin, o consumo de oxigénio verificado num produto de compostagem é um parâmetro diretamente relacionada com a atividade dos microrganismos aeróbios. No início do processo (zona 1 – 1ª fase da biodegradação), as necessidades de oxigénio são maiores correspondendo à atividade máxima da decomposição aeróbia (entre 0,5 e 1 m³ ar min⁻¹ kg⁻¹ mat seca), onde os substratos são rapidamente metabolizados. Após atingido esse pico máximo de decomposição, o consumo de oxigénio tende a decrescer, de forma mais acentuada na 2ª fase da biodegradação (zona 2 - entre 0,1 e 0,5 m³ ar min⁻¹ kg⁻¹ mat seca) e de forma mais ligeira no início da humificação/maturação (zona 3 – inferior a 0,1 m³ ar min⁻¹ kg⁻¹ mat seca).

É importante fornecer um excesso de ar relativamente às necessidades estequiométricas de forma a garantir a difusão deste até aos espaços vazios no interior das partículas⁸⁷.

2.5.6 Temperatura

A temperatura é considerada por muitos autores o parâmetro principal num processo de compostagem. Se os restantes parâmetros tiverem dentro dos valores ótimos, um aumento da temperatura é proporcional à existência de atividade microbiana sendo indicativo, do grau de estabilização e/ou maturação da matéria orgânica⁷².

Os microrganismos utilizam a matéria orgânica disponível (fonte de energia e nutrientes) para as suas atividades. Durante este consumo, parte da energia é utilizada para as atividades dos microrganismos, enquanto que a restante se liberta sobre a forma de calor. Este calor fica retido no seio do material a compostar, provocando um aumento da temperatura⁸⁰.

A temperatura torna-se um fator importante, dado que interfere não apenas ao nível da velocidade de degradação da matéria orgânica, mas também na qualidade do produto final, pelo que carece grande controlo. Em média, a velocidade das reações bioquímicas duplica por cada 10°C de aumento de temperatura e as elevadas temperaturas atingidas permitem eliminar organismos patogénicos eventualmente presentes como bactérias, fungos, esporos, larvas e ovos de insetos, que não devem existir no composto produzido^{68,72}.

Segundo Epstein, a produção de calor está dependente da velocidade a que os microrganismos decompõem a matéria orgânica e esta, por sua vez, é influenciada pela humidade, arejamento, relação C/N, granulometria, tamanho da pilha de compostagem e disposição dos materiais e da temperatura externa à pilha ou reator^{68,92}.

A comunidade de microrganismos que realiza a degradação da matéria orgânica também é alterada consoante as diferentes temperaturas atingidas. Na Figura 2.23, encontra-se uma representação gráfica exemplificativa da variação da temperatura, durante um processo típico de compostagem e os microrganismos que caracterizam essa variação.

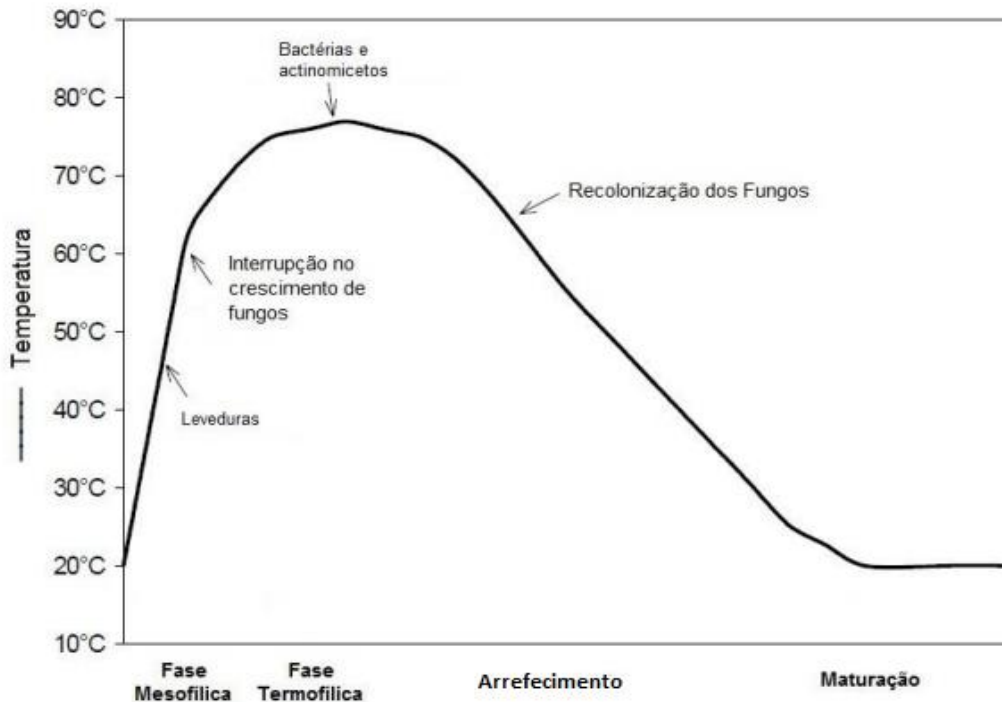


Figura 2.23 - Variação da temperatura durante o processo de compostagem (Adaptado de Beffa, T.)⁹³

Tchobanoglous et al. defendem uma gama de temperaturas que varia entre 50 e 55°C para os primeiros dias de decomposição seguindo-se uma gama um pouco mais alta entre 55 e 60°C para os restantes dias. Segundo os mesmos autores, temperaturas superiores a 65°C provocam uma diminuição significativa da atividade biológica⁸¹.

Batista & Batista assumem também que temperaturas compreendidas entre 50 e 60°C são as ideais para o processo de compostagem, não devendo ser ultrapassadas, com exceção para pequenos intervalos, até um máximo de 70°C, para que seja atingido um elevado grau de higienização, eliminando todos os patógenos⁷³.

A temperaturas superiores a 65°C, os microrganismos entram num estado de dormência que provoca a diminuição da atividade microbiana e conseqüentemente a eficiência e rapidez da degradação. Apenas sobrevivem os organismos produtores de esporos devido a esta capacidade de inibição da atividade, sendo que os restantes acabam por morrer⁸⁷.

Quando se verifica um arrefecimento da pilha, após terem sido atingidas temperaturas termófilas, pode concluir-se que o processo de compostagem se encontra na fase de humificação/maturação.

Na Figura 2.24, encontra-se apresentado um perfil típico de distribuição de temperaturas, que ocorre numa pilha de compostagem.

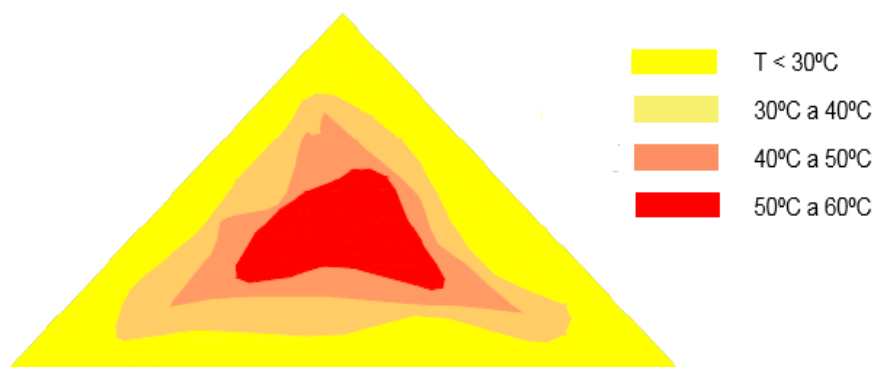


Figura 2.24 – Perfil de distribuição de temperaturas de uma pilha de compostagem (Adaptado de Russo, M.)⁶⁵

Como se pode constatar, à medida que se desloca do interior para o exterior da pilha, a temperatura vai decrescendo. Esta distribuição deve-se ao facto, das perdas de calor produzido pelos microrganismos serem muito menores do que à superfície.

Porém, na prática poderão surgir zonas com temperaturas distintas, inclusivamente pontos frios no produto de compostagem, pelo que pode estar relacionado com a heterogeneidade dos resíduos, ou a não homogeneização da mistura (falta de arejamento). Estes indícios podem indicar um processo de decomposição anaeróbio, caracterizado pela libertação de maus odores^{72,87}.

2.5.7 Teor de humidade

A natureza dos microrganismos, obriga-os a assimilar os nutrientes através das suas paredes celulares semipermeáveis. Desta forma, para que a atividade microbiana se desenvolva nas melhores condições, é necessário a existência de uma determinada quantidade de água^{82,87}.

Ao longo do processo de compostagem, verifica-se que o teor de água é afetado por duas razões: a produção de água pelos próprios microrganismos durante a decomposição da matéria orgânica, designada por água metabólica e a segunda razão está relacionada com as perdas de água por evaporação, causadas pelo aumento da temperatura, ventilação ou revolvimento do substrato^{73,82}.

A perda de água é considerada o principal fator pela diminuição da massa do substrato, que pode perder entre 40 e 80% de massa original. Esta redução contribui para uma menor libertação de CO₂, devido à parcial mineralização orgânica⁸⁷.

Segundo Tchobanoglous et al, a humidade para a compostagem deve situar-se entre 50 e 60%. No entanto, Batista & Batista defendem que para a compostagem ocorrer de forma satisfatória se deve garantir um teor de humidade entre 45 e 70%. Já Epstein, refere que o teor ótimo de humidade é de aproximadamente 50%^{73,76,81}.

Abaixo dos 40% de humidade a atividade microbiológica diminui bastante, e a desidratação do material continua até atingir valores iguais ou inferiores a 20%. Este teor de humidade permite a obtenção de um composto biologicamente instável apesar de ser fisicamente estável⁷³.

Para valores superiores a 65% de humidade, a água enche os poros existentes no material, limitando a movimentação do ar, o que habitualmente favorece a produção de maus odores, devido ao surgimento de condições de anaerobiose⁷⁶.

Indiretamente, a percentagem de humidade interfere com os valores de temperatura, pelo que essa percentagem tende a diminuir ao longo do processo. Este parâmetro é de fácil controlo, uma vez que para o aumento da humidade, basta irrigar o substrato ou adicionar um material com maior teor de água; por sua vez, para diminuir este parâmetro basta secar o resíduo numa estufa, ou adicionar materiais mais secos^{72,90}.

Após a fase de humificação, findo o processo de compostagem, o teor em água do composto deverá ser bastante baixo, na ordem dos 30 % por forma a evitar qualquer atividade biológica adicional no material estabilizado^{72,90}.

2.5.8. Razão C/N

A presença de determinados nutrientes no substrato é indispensável para suprir as necessidades dos microrganismos. Desta forma, devem estar disponíveis níveis adequados de carbono, nitrogénio, fósforo e potássio. Destes, os mais importantes são o carbono e o nitrogénio, pelo que o balanço entre estes dois macronutrientes no produto de compostagem, é considerado como o mais representativo do equilíbrio do processo^{72,82,90}.

Os materiais utilizados para a compostagem podem ser divididos em duas classes, a dos materiais ricos em carbono e a dos materiais ricos em nitrogénio. Entre os materiais ricos em carbono podemos considerar os materiais lenhosos como a casca de árvores, as aparas de madeira, as podas dos jardins, folhas e galhos das árvores, palhas e fenos, e papel. Entre os materiais nitrogenados incluem-se as folhas verdes, erva, estrumes de animais, urinas, solo e restos de vegetais hortícolas⁹⁰.

Na Tabela 2.3, encontra-se representada a relação C/N de alguns resíduos com tendência para constituírem um produto de compostagem.

Tabela 2.3 – Razão C/N de alguns resíduos passíveis de constituírem um produto de compostagem (Adaptado de Tchobanoglous, G. et al. e Golueke, C.G)^{81,84}

Resíduos ricos em Carbono	Razão C/N	Resíduos ricos em Azoto	Razão C/N
Folhas secas	30-80:1	Esgotos	6,3-15,7:1
Palha	40-100:1	Estrume de Galinha	10-18:1
Mistura RSU	50-60:1	Vegetais	12-20:1
Espigas de Milho	60:1	Aparas de Relva	12-25:1
Ervas (Secas)	90:1	Restos de Comida	15:1
Folhas Secas Partidas	90:1	Lamas de ETAR	16:1
Cortiça	100-130:1	Estrume de bovino	18:1
Palha de Trigo	127-150:1	Estrume de Vaca	20:1
Papel	150-200:1	Ervas (Frescas)	25:1
Aparas de Madeira e Serradura	100-500:1	Folhas (Verdes)	30-40:1
Madeira	700:1	Restos Fruta	35:1
Composto final		10-15:1	
Húmus		10:1	

O carbono é muito importante dado que promove o crescimento microbiano, sendo utilizado como fonte de energia. No processo de compostagem aeróbia, cerca de 25 % do carbono é libertado na forma de dióxido de carbono, com o restante a ser combinado com o nitrogénio durante o desenvolvimento dos microrganismos. De salientar que a sua libertação sob a forma de dióxido de carbono é mais elevada durante o pico da fase de biodegradação. Após a fase de humificação, a quantidade de carbono no composto diminui cerca de 30 a 50%^{65,82,87}.

Por seu lado, o nitrogénio é fundamental na síntese das proteínas, ácidos nucleicos, aminoácidos, enzimas e coenzimas. Ao longo do processo, aproximadamente entre 50 a 70% do nitrogénio disponível é perdido, devido à volatilização do amoníaco. Porém, este macronutriente tem a capacidade de ser reciclado, uma vez que todo o nitrogénio que se encontra incorporado nas células dos microrganismos, fica novamente disponível quando estes morrem^{65,72}.

Os microrganismos que realizam a decomposição da matéria orgânica absorvem carbono e nitrogénio, sendo o tempo necessário para que ocorra a decomposição e a consequente mineralização, governado pela relação entre carbono e nitrogénio da matéria-prima. O teor de nitrogénio dos resíduos a serem decompostos deve ter teoricamente 1,7%, quando o conteúdo é inferior a esse valor, o tempo de decomposição será maior⁹⁰.

Para que o ciclo esteja completo, são necessários aproximadamente 90 a 120 dias após mistura dos materiais orgânicos (dependendo da relação C/N do resíduo), tendo como resultado um composto normalmente escuro e de textura turfa, utilizado como condicionador de propriedades físicas e biológicas do solo, assim como, um composto fertilizante que fornece os nutrientes essenciais para as plantas^{87,90}.

Para Tchobanoglous et al. a razão para atividade microbiana encontra-se bastante ilimitada. No entanto, Haug defende um intervalo de razão C/N ótima mais limitativa que varia entre 35 e 40^{67,81}.

A razão C/N muito baixa provoca a perda de azoto através da volatilização da amónia, uma vez que o carbono ainda se encontra numa forma complexa de difícil biodegradabilidade, ao contrário do nitrogénio que se encontra mais disponível. Por outro lado, uma razão de C/N elevada provoca um desenvolvimento limitado dos microrganismos visto que a quantidade de nitrogénio é insuficiente para a síntese das proteínas necessárias⁹⁴.

Contudo, independentemente do substrato inicial o valor razão C/N no final do processo varia sempre entre 10 e 20 devido às perdas de carbono⁸⁷.

Resumindo, de acordo com Kiehl: uma relação C/N muito abaixo de 10:1 pode implicar haver uma perda de nitrogénio por volatilização na forma de amoníaco, se o resíduo não receber materiais ricos em carbono, para ajustar a relação até a considerada ótima e reduzir o tempo de maturação; uma relação C/N entre 25:1 e 30:1 é considerada ótima; se a relação C/N entre 30:1 e 50:1, permite uma decomposição um pouco mais rápida que a 50:1 e para uma relação C/N acima de 50:1, indica deficiência de nitrogénio, sendo o tempo de maturação mais prolongado^{74,79,94}.

2.5.9 Granulometria do Material

Outra característica que é fundamental para o processo de compostagem é a dimensão das partículas dos materiais. O processo de decomposição inicia-se junto à superfície das partículas, onde exista oxigénio difundido na película de água que as cobre, e onde o substrato seja acessível aos microrganismos e às suas enzimas extracelulares. Como as partículas pequenas têm uma superfície específica, estas tendem a decompor com maior rapidez, desde que haja arejamento adequado^{72,87,94}.

As partículas devem ter entre 1,3 e 7,6 cm. Abaixo deste tamanho, seria necessário utilizar sistemas de ar forçado, enquanto que os valores superiores podem ser bons para pilhas mais estáticas e sem arejamento forçado. O ideal é que os materiais utilizados na compostagem não tenham dimensões superiores a 3,0 cm de diâmetro. Quanto menor for o tamanho das partículas, maior é a sua superfície específica, e, portanto, mais fácil é o ataque microbiano ou a disponibilidade biológica das

partículas, mas, em contrapartida, aumentam os riscos de compactação e de falta de oxigénio^{72,87,94}.

Para Epstein, o tamanho das partículas dos resíduos que compõe o produto de compostagem deve ter entre os 2,0 e os 5,0 cm⁷⁶. Por sua vez, Batista & Batista apresentam um intervalo mais largo, entre 1,3 e os 7,6 cm⁷³.

Já Tchobanoglous et al., e Diaz et al., dividem estes intervalos consoante o tipo de resíduos. No caso do produto de compostagem conter maioritariamente resíduos lenhocelulósicos, o tamanho médio das partículas para Tchobanoglous et al. deve estar entre 1,3 e 5,0 cm e para Diaz et al. entre 1,2 e 7,0 cm. Para os resíduos verdes, ambos assumem um intervalo maior, entre os 5,0 e os 15,0 cm^{72,81}.

Segundo Ventura, um tamanho adequado do material a compostar, possibilita a criação de condições estruturais e de porosidade, que por sua vez permitem uma boa difusão de ar e água, facilitando desta forma a mistura e minimizando a compactação do material que leva à diminuição dos espaços livres⁹⁵.

2.5.10. pH

Apesar de existir uma gama muito diversa de microrganismos que prosperam a diferentes valores de pH do meio, para Epstein e Diaz et al., o intervalo ótimo para o processo de compostagem situa-se entre 6,5 e 8,0. Porém, no limite poderá ocorrer numa gama de pH entre os 3,0 e os 11,0^{72,76}.

Já para Tchobanoglous et al. o valor de pH não deve ultrapassar os 8,5, de forma a minimizar as perdas de nitrogénio pela volatilização do amoníaco⁸¹.

De salientar que grande parte das bactérias não sobrevivem com valores de pH inferiores a 3,0. Já para valores superiores a 11,0 pode provocar transformações no estado de ionização de vários compostos proteicos, o que irá conduzir à inativação enzimática⁸⁴.

Na maioria das situações, não se verifica a necessidade do controlo deste parâmetro, dado existir uma regulação natural intrínseca à capacidade tampão da pilha de compostagem. No entanto, por vezes verifica-se a necessidade de o realizar para garantir a eficácia do processo⁹⁴.

Durante a compostagem, ocorrem variações significativas em relação ao pH destacando-se 4 fases predominantes. Na Figura 2.25, encontra-se representada uma figura típica da variação do pH ao longo do processo de compostagem.

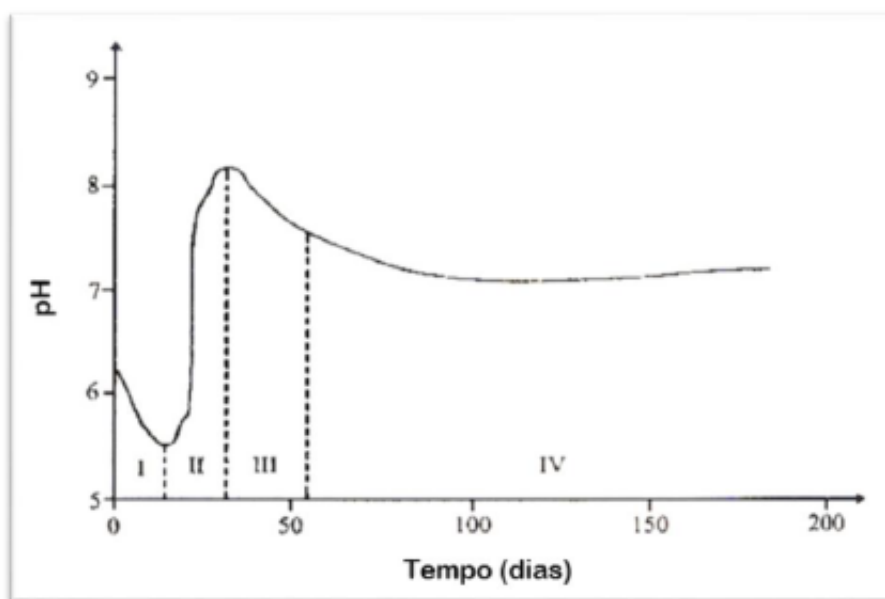


Figura 2.25 - Variação do pH ao longo do processo de compostagem (Adaptado de Mustin, M.)⁹²

Segundo Mustin, na fase I, o pH reduz-se devido a uma elevada acidificação do meio, verifica-se a produção de CO₂ e ácidos orgânicos e os microrganismos que proliferam são de natureza mesófila. Já na fase II, o pH aumenta devido à produção de azoto na forma amoniacal, sendo uma fase alcalina com predominância de microrganismos mesófilos. Na fase III, há uma estabilização do pH devido a diminuição do amoníaco produzido na fase anterior, quer por volatilização, quer devido as bactérias nitrificantes do tipo termófilas. Por último na fase IV, o valor de pH atinge valores neutros devido às reações de maturação e ao poder tampão do húmus^{79,92,94}.

Por vezes, quando o pH inicial é extremamente baixo há uma certa tendência à adição de óxido de cálcio para subir o seu valor. Contudo não é aconselhável, devido ao seu contributo para a perda de nitrogénio através da volatilização do amoníaco. Esta perda pode ser particularmente problemática se ocorrer na fase inicial da biodegradação do processo de compostagem^{76,81}.

2.6. Materiais reutilizados para serem integrados nas solas no sentido de as tornar mais biodegradáveis

2.6.1. Casca de Arroz

O processo de transformação do arroz, desde a sua colheita até à obtenção do produto acabado, origina subprodutos de valor económico reduzido. A casca é um dos subprodutos que se destaca pelo seu grande volume de produção, implicando graves problemas ambientais. As cascas quando queimadas a céu aberto produzem uma

cinza que apresenta bom potencial como carga para elastómeros, pois a sua composição química consiste predominantemente de sílica. A sílica é, juntamente com o negro de fumo, a carga de reforço mais usada em polímeros. A casca demora aproximadamente cinco anos a decompor-se, ocupando muito espaço, devendo-se assim procurar alternativas para o aproveitamento sustentável e ecológico deste material⁹⁶.

Avaliando o efeito de biodegradação neste resíduo, segundo Kannane Paramanathan utilizando o método de compostagem, num tempo de incubação de 700 dias numa amostra híbrida de casca de arroz e polipropileno, observaram perda de massa a partir dos 100 dias, tendo chegado à conclusão que a casca de arroz poderia ser utilizada como carga biodegradável⁹⁷.

Segundo Zhao, Qiang et al., utilizando também a compostagem, com um tempo de incubação de 57 dias, desta vez numa amostra híbrida de casca de arroz e um poliéster (policaprolactona), observaram após análise em DSC que quanto maior a percentagem presente de casca de arroz, menor era a temperatura de fusão, entalpia e grau de cristalinidade. Também observaram perda de massa, quanto maior fosse a percentagem de casca de arroz no compósito⁹⁸.

2.6.2. Couro Wet-white

O couro é o produto resultante da pele curtida de animais. O seu processamento requer vários tratamentos químicos e mecânicos, sendo que de entre as etapas de produção do couro, o curtimento é o responsável pela transformação de um material putrefacto, num material estável, sendo utilizado na confeção de sapatos, malas, chapéus, casacos, estofos e peças de artesanato.

Apresenta como principais características, o facto de ser um material poroso, ou seja, um material permeável e transpirável, o que proporciona a sensação de conforto durante a sua utilização; apresenta elevada maciez e suavidade ao toque. É também considerado um material elástico e flexível, resistente à tração (estiramento) e à abrasão (atrito)^{99,100}.

Os produtos curtidores ou estabilizadores das fibras da pele, podem ser divididos em três tipos: produtos orgânicos vegetais, também designados de taninos vegetais com exemplo dos taninos de castanheira e acácia, produtos minerais como os sais de crómio, e os produtos orgânicos não vegetais ou sintéticos, de entre os quais os aldeídos (glutraldeído) e o óleo de peixe, sendo este tipo de pele também designada de *wet-white*¹⁰¹.

O couro na natureza demora entre 25 a 40 anos a degradar-se, pelo que se torna importante verificar alternativas para que essa degradação possa ser efetuada mais

rapidamente e em ambiente controlado, com vista a uma maior sustentabilidade do material. Uma vez que o couro, possui na sua constituição uma elevada percentagem de nitrogénio, este é indicativo da sua elevada capacidade degradativa¹⁰¹.

Segundo Wang, Ya-nan et al., utilizando como métodos de avaliação da biodegradabilidade o método da carência química e bioquímica de oxigénio (CQO/CBO₅), sabendo que geralmente um valor igual ou superior a 0,45 indica que o material é fácil de ser biodegradado, constatou-se que para uma concentração de 1 g/L de couro wet-white apresentou um valor de 0,541¹⁰¹.

De acordo com Chirila, Corina et al., que estudaram a resistência de couro wet-white ao crescimento de fungos, verificou-se que após 21 dias de incubação detetou-se a presença de colónias do tipo *Aspergillus niger* e *Mucor pusillus*¹⁰².

Segundo Derammelaere, Victor, demonstrou-se que o couro wet-white, pelo teste de Sturm apresentava perda de massa, comprovando também visualmente que este produto, era biodegradável¹⁰³.

3. Descrição Experimental

Neste capítulo estarão especificados os métodos utilizados para o estudo da incorporação de materiais biológicos, neste caso, a casca de arroz e a raspa de couro wet-white, em solas para calçado. Com o objetivo de produzir uma sola de cariz mais sustentável. A parte experimental centrou-se essencialmente no desenvolvimento de novos produtos com incorporação de materiais biodegradáveis, sua caracterização e o estudo da biodegradabilidade.

3.1. Metodologias

Desenvolveu-se novos produtos de placas de borracha (solas), sendo estas concebidas a partir de uma formulação padrão (também designada por base) da Monteiro *Footwear*, específica para o fabrico de solas para calçado com incorporação casca de arroz e de couro wet-white.

Depois de fabricadas as placas, efetuaram-se os ensaios mecânicos tendo em conta as seguintes propriedades: dureza, tensão de rotura e alongamento, resistência à abrasão e ao rasgamento. De salientar, que cada uma destas propriedades possui uma norma standardizada que deve ser seguida, assim como, especificações que devem ser respeitadas, como exemplifica a Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Especificações e norma utilizados para os ensaios mecânicos¹⁰⁴

Propriedade Mecânica	Norma	Especificações
Dureza	ISO 868:2003	60 a 80 Sh(A)
Resistência Abrasão	EN 20871:2001	Máx 250 mm ³
Resistência Rasgamento	EN 20872:2001	Mín 8,157 kgf/cm
Tensão Rotura	ISO 22654:2002	Mín 81,57 kgf/cm ²
Alongamento na Rotura	ISO 22654:2002	Mín 300 %

Após a realização dos ensaios mecânicos, análise por calorimetria diferencial por varrimento (DSC) e por termogravimetria (TG) e microscopia ótica invertida dos produtos desenvolvidos, procedeu-se ao estudo da biodegradação, a partir de uma simulação em ambiente laboratorial do método da compostagem acelerada, pelo que durante o período de incubação (42 dias), avaliaram-se os parâmetros de temperatura, pH e humidade do produto de compostagem. Após o ensaio de biodegradação

realizaram-se desde que possível novamente ensaios mecânicos, para verificar se houve alterações nas suas propriedades físico-mecânicas, determinou-se a respetiva perda de massa, a análise térmica e microscopia invertida.

3.1.1. Preparação das placas de borracha

A formulação padrão, ou base, utilizada tem a designação técnica de BT180.000. Ela apresenta uma coloração branca, sendo constituída pelo polímero SBR (borracha estireno-butadieno), juntamente com os restantes constituintes que compõe a sua formulação, como se pode ver na Figura 3.1. Esta base foi escolhida, com vista a visualizar com maior nitidez, a incorporação e dispersão da casca de arroz e do couro wet-white.

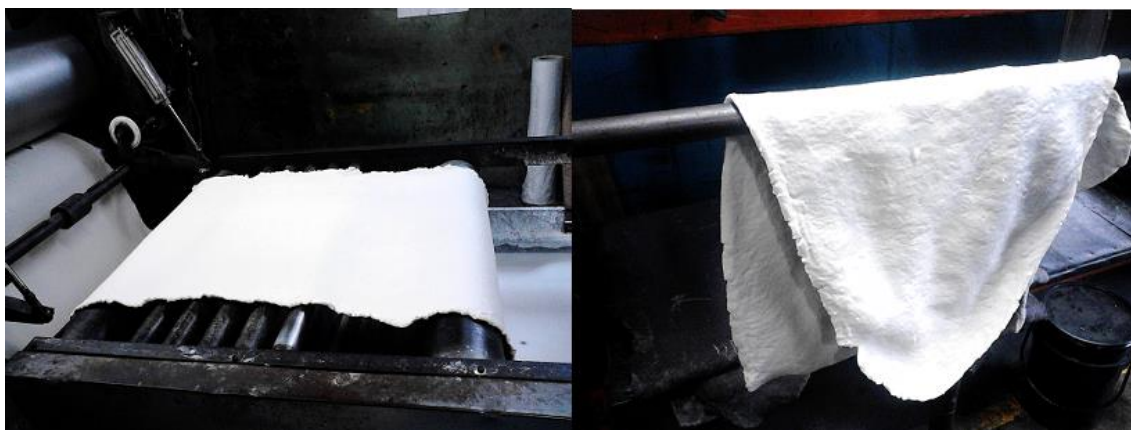


Figura 3.1 - Produção da Base BT180.000

3.1.2. Mistura

A mistura é considerada a etapa mais importante de todo o processo, uma vez que se destina a incorporar todos os componentes da formulação, com vista a obtenção de uma base uniforme. Se esta mistura não for homogénea, torna-se impossível de obter um produto final com a qualidade desejada, dado que a formação de grumos ou o aparecimento de fissuras, interferem nas propriedades do produto final.

Os componentes são adicionados por uma determinada ordem, ou seja, em primeiro lugar mistura-se o polímero com uma resina, um agente reforçante que confere maior resistência mecânica ao material. Após a mistura estar bem homogeneizada, são adicionados os agentes de vulcanização e os aceleradores, de forma a diminuir o tempo da etapa de vulcanização.

Depois de produzida a base (ver Figura 3.1), procedeu-se à incorporação da raspa de couro wet-white e da casca de arroz, na proporção de 60:40% (m/m), num misturador piloto aberto, equipamento que simula o processo industrial à escala

laboratorial, como se pode observar na Figura 3.2. Em termos mássicos, decidiu-se para uma mistura total de 2 kg, incorporar 800 g de material biológico.

A incorporação de 40% de material biológico na matriz das solas, justifica-se pelo facto de, segundo ensaios efetuados anteriormente¹³, estas apresentarem um desempenho mecânico aceitável, e aquando da fase de biodegradação, garantir que as solas teriam na sua matriz uma quantidade de material biológico suficiente para ser degradado pelos microrganismos.



Figura 3.2 – Misturador de rolos aberto à escala de instalação piloto

O modo de funcionamento deste equipamento, consiste em forçar o material a atravessar os dois rolos de metal, previamente aquecidos em vapor de água, com vista a facilitar a agregação e dispersão das cargas na matriz, promovendo a sua homogeneização.

De forma a facilitar a incorporação da raspa de couro na base, este foi previamente seco na estufa durante 48 horas a 50°C. Na Figura 3.3, podem ser observados os produtos resultantes das misturas da base com a raspa do couro e com a casca de arroz.

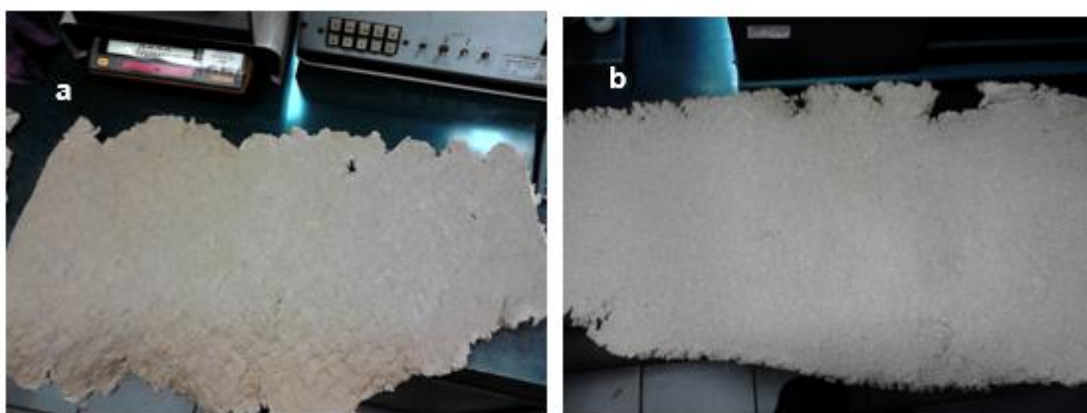


Figura 3.3– Produtos resultantes da incorporação dos materiais em estudo na base: a) mistura base + couro wet-white e b) mistura base + casca de arroz

3.1.3. Vulcanização

Para a obtenção das placas de borracha, os produtos resultantes da etapa da mistura são submetidos a um processo de vulcanização¹⁰⁵. Na Monteiro *Footwear*, utiliza-se o método da moldagem por compressão, operando com prensas hidráulicas que são aquecidas com vapor de água. Na Tabela 3.2, estão descritas as condições de vulcanização das amostras.

Tabela 3.2– Condições de vulcanização das amostras na prensa

Nº da Prensa	1427	
Pressão (MPa)	12	
Temperatura (°C)	155	
Tempo de vulcanização (s)	Pré-aquecimento (s)	30
	Prensagem (s)	580
Espessura das amostras (mm)	6	

Depois das amostras terem sido vulcanizadas, após arrefecimento, estas foram cortadas a meio, visto que para a execução de alguns dos ensaios mecânicos é necessária uma espessura de 2-3 mm e lixada, isto é, eliminar impurezas, poeiras e partículas presentes na superfície das amostras. Na Figura 3.4, podem ser observadas duas placas de borracha com 40 % de couro wet-white e casca de arroz, depois de vulcanizadas.

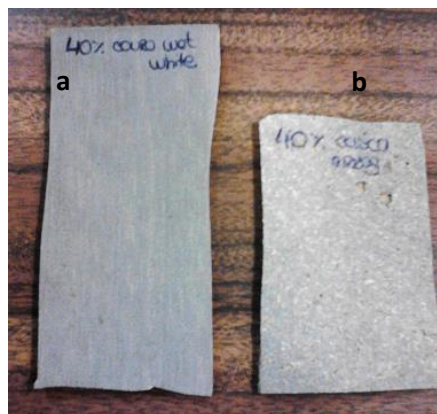


Figura 3.4 - Placas de borracha vulcanizadas: a) 40 % de couro wet-white e b) 40 % de casca de arroz

3.2. Ensaio Físico-Mecânicos

O estudo das propriedades mecânicas, representa grande importância no momento de escolha de um material, para as mais diversas aplicações. Estas propriedades definem o comportamento do material quando sujeito a uma força, e em que medida este resiste sem sofrer uma deformação ou fratura.

De ressaltar que também foram efetuados ensaios de densidade, parâmetro físico importante na produção de solas, pois contribui para tornar o calçado mais confortável e leve.

3.2.1. Reometria

Os testes de reometria são utilizados para determinar as propriedades viscoelásticas de um material, ou seja, descreve a sua deformação quando submetido a tensões^{27,28}. Na Monteiro *Footwear*, o reómetro existente é de disco oscilatório de câmara fixa (ODR), modelo *RCC 2015056* da *Gibitre Instruments* sendo este o mais comum para testar borrachas^{30,106}. Na Figura 3.5, pode-se observar um exemplo deste equipamento.



Figura 3.5 - Reómetro de disco oscilante de câmara fixa(ODR), modelo *RCC 2015056* da *Gibitre Instruments*¹⁰⁶

Para a execução de um ensaio reométrico, a amostra é colocada na semi-câmara inferior sobre um rotor cónico, regulado à temperatura de vulcanização que se pretende estudar (normalmente entre 120 e 175°C). Após o encerramento da câmara, o rotor inicia a sua oscilação e a temperatura da borracha aumenta até à temperatura de ensaio³⁰.

3.2.2. Tensão de Rutura e Alongamento na Rutura

Estas propriedades são medidas com o auxílio de um dinamómetro, estando na Figura 3.6 um exemplo deste equipamento modelo *Gibitre Instruments*, assim como, o tipo de provete utilizado.

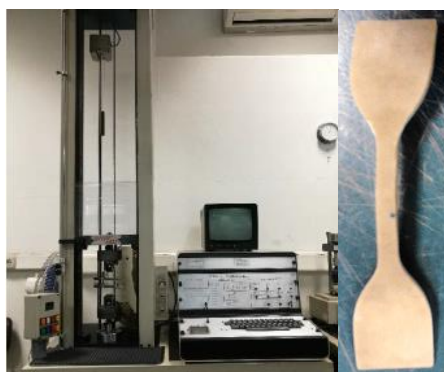


Figura 3.6–Na esquerda o equipamento dinamómetro, modelo Gibitre Instruments e à direita um exemplo de um provete

Antes de efetuar um ensaio, após ligar o ar comprimido, coloca-se o provete na posição vertical, sendo que os ganchos do dinamómetro vão agarrar as extremidades, enquanto que as garras prendem a zona mais estreita. Na Tabela 3.3, estão descritas as condições de ensaio¹⁰⁷.

Tabela 3.3 – Condições de ensaio de tensão de rutura e alongamento¹⁰⁷

Tipo de Garra		Manual
Distância entre garras (mm)		20
Temperatura média (°C)		25
Força (kgf)		500
Velocidade (mm/min)		500
Dimensões do Provete	Comprimento (cm)	11,5
	Largura (cm)	2,5
	Espessura (mm)	3

Como se pode verificar na Figura 3.7, o provete é estendido a uma força e velocidade constantes até à sua rutura. A resistência à tração é avaliada pela carga aplicada por unidade de área no momento da rutura (expresso em kgf/cm²), enquanto que o alongamento representa o aumento percentual do comprimento do provete sob tração, no momento dessa mesma rutura³².

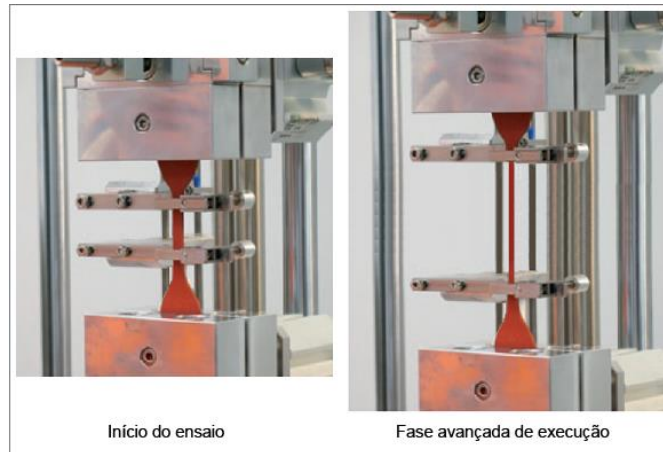


Figura 3.7 – Comportamento do provete, durante o ensaio de tensão de rutura e alongamento³²

De salientar, que estes ensaios foram efetuados com provetes cortados, quer na direção do correr do grão (direção do fluxo de mistura), quer na direção oposta, como demonstra a Figura 3.8, uma vez que a orientação molecular pode ter um efeito significativo nos valores obtidos de resistência à tração¹⁰⁸.

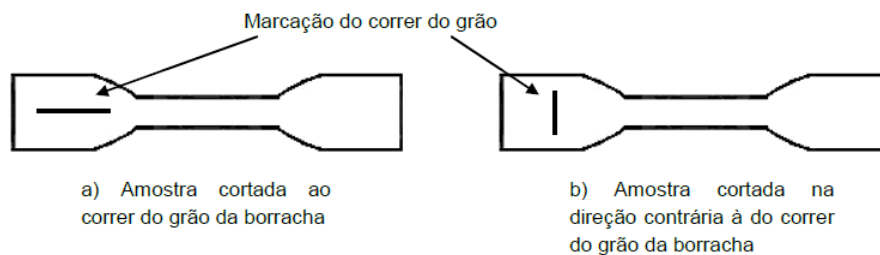


Figura 3.8 - Exemplo demonstrativo do corte dos provetes¹⁷

Denotar que, uma tensão aplicada paralelamente à direção da orientação molecular permite maiores valores de resistência do que se aplicada perpendicularmente à direção dessa orientação. Os resultados são expressos como sendo a média da quantidade de provetes testados para cada composição⁹.

3.2.3. Resistência ao Rasgamento

A resistência ao rasgamento é medida com o auxílio de um dinamómetro, o mesmo utilizado para determinar a tensão de rutura e alongamento, estando na Tabela 3.4 descritas as condições de ensaio¹⁰⁷.

Tabela 3.4 – Condições de ensaio para o Rasgamento¹⁰⁷

Tipo de Garra	Manual
Temperatura média (°C)	25
Força (kgf)	500
Velocidade (mm/min)	100

Dimensões do Provete	Comprimento (cm)	10
	Largura (cm)	1,5
	Espessura (mm)	3

Para este ensaio, existem diversos tipos de provetes, consoante a norma implementada. No caso da Monteiro *Footwear*, o molde para este provete possui uma incisão, que corresponde ao local onde irá ser feito o rasgo, também denominado por provete do tipo “calças”. Na Figura 3.9, pode-se observar o tipo de provete e a forma com que o rasgo progride, sob efeito de uma força aplicada^{9,109}.

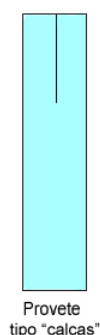


Figura 3.9 - Tipo de provete e progressão do rasgo no ensaio de rasgamento¹⁰⁹

Como exemplificado na Figura 3.9, as extremidades do provete prendem-se a cada gancho do dinamómetro, ajustando-o simetricamente de forma a que o seu eixo longitudinal coincida com a direção de aplicação da carga. Depois de iniciado o ensaio, registar a força máxima alcançada pelo rasgamento do provete. O rasgamento é determinado pela razão entre essa força máxima pela espessura do provete (expresso em kgf/cm)^{9,109}.

À semelhança dos ensaios para a tensão de rutura (secção 3.2.2), estes provetes também foram cortado sem duas direções diferentes, com os resultados expressos pela média do número de provetes testados¹⁰⁹.

3.2.4. Dureza

A dureza é uma propriedade intrínseca dos materiais, que se define como sendo a resistência á penetração ou à deformação permanente da sua superfície. Para materiais poliméricos, esta propriedade é determinada por intermédio de um durómetro de mão, tipo Shore (A), modelo *AD-100* da *Kern* como representado na Figura 3.10¹¹⁰.



Figura 3.10 - Durómetro de mão, tipo Shore (A) modelo AD-100 da Kern

A dureza deve ser medida em amostras lisas, isentas de qualquer irregularidade, com uma espessura mínima de 6 mm, e diâmetro mínimo de 18 mm. A superfície da amostra deve permitir, o contacto total entre o calcador do durómetro, que se encontra na parte inferior, e a área onde se realiza a medição. Os valores da dureza variam entre 0 e 100 Sh(A), sendo que quanto maior o valor mais duro é o material¹¹⁰.

3.2.5. Densidade (Massa Volúmica)

Para a determinação da densidade, a Monteiro *Footwear* tem à disposição um densímetro, modelo *Gibitre Instruments* equipamento que se encontra acoplado a uma balança analítica, como pode ser observado na Figura 3.11.



Figura 3.11 – Densímetro, modelo Gibitre Instruments

O seu modo de funcionamento baseia-se no princípio de Arquimedes, pelo que se divide em duas fases: a pesagem da amostra e a determinação do seu volume. Para a realização da pesagem, a balança encontra-se equipada com uma agulha fixada por um suporte metálico. Com essa agulha, fura-se a amostra com a força suficiente para ficar em suspenso, registando o valor do seu peso no densímetro^{38,111}.

De seguida, faz-se descer a agulha para o interior de um gobelé com água desionizada, tendo a amostra que ficar completamente submersa. Após registar o

volume no densímetro, este automaticamente faz a razão dos dois valores, obtendo-se a densidade da amostra, expressa em g/cm^3 ^{38,111}.

3.2.6. Resistência à Abrasão

Para a determinação desta propriedade, a Monteiro *Footwear* dispõe de um abrasímetro de tambor rotativo, modelo *Pegosal* como apresentado na Figura 3.12.



Figura 3.12 - Abrasímetro de tambor rotativo, modelo *Pegosal*

O seu modo de funcionamento, consiste em forçar uma amostra de borracha a deslizar sobre uma folha abrasiva (lixa), que se encontra colada a um cilindro. A amostra percorre uma determinada distância a uma força constante e a abrasão é determinada, essencialmente a partir da quantidade de massa perdida pela amostra, sendo no final expresso em mm^3 . Este ensaio é realizado em triplicado, sendo que o critério de qualidade para esta propriedade, estipula que a diferença de valores entre si não pode ser superior a 12%^{35,112}.

Na Tabela 3.5, encontram-se especificadas as condições de ensaio para a abrasão.

Tabela 3.5 - Condições de ensaio para a resistência à abrasão¹¹²

Espessura da amostra (mm)	3
Distância percorrida (cm)	20
Velocidade de rotação (rpm)	40
Força (N)	10

De ressaltar que, como o estado do material abrasivo (lixa) se vai deteriorando com o tempo, torna-se necessária a utilização de uma amostra de referência, para eliminar esse efeito. A perda de massa desta borracha-padrão, deverá situar-se num intervalo entre 0,180 e 0,220 g, pelo que o seu desvio, implica a substituição por um novo abrasivo³⁵.

3.3. Estudo da Biodegradação

Depois de avaliados os parâmetros mecânicos das placas de borracha desenvolvidas, seguiu-se o estudo da sua biodegradação. De entre os métodos existentes (especificados no capítulo 2) para o estudo de biodegradação de materiais poliméricos, selecionou-se o método da compostagem acelerada.

Para a realização deste método foi necessário obter um produto de compostagem, que neste caso foi cedido pela LIPOR de Baguim do Monte, sendo proveniente de um túnel de compostagem da central de valorização orgânica, no início da fase de biodegradação¹¹³. Depois de efetuada a sua caracterização físico-química, procedeu-se à simulação da compostagem acelerada em ambiente laboratorial.

Esta simulação consistiu na imersão das placas de borracha no produto de compostagem, em condições de temperatura de 60°C, um pH de 8 e uma humidade de cerca de 80% durante 42 dias, avaliando parâmetros como a perda de massa, calorimetria de varrimento diferencial (DSC) e propriedades mecânicas, assim como alterações na superfície das placas por microscopia ótica, antes e após o ensaio de biodegradação.

3.3.1. Caracterização do produto de compostagem

Uma vez que, o objetivo centrava-se numa biodegradação acelerada, escolheu-se utilizar um produto de compostagem que segundo a Figura 2.16, se encontrava na fase de bioestabilização, mais especificamente, durante a fase termófila de forma a conseguir ter uma população considerável de microrganismos termófilos, que têm como característica sobreviver a temperaturas que rondam os 65-70°C^{72,84}. De destacar que esse produto de compostagem, foi gentilmente disponibilizado pela empresa LIPOR.

Para garantir que a compostagem se mantém nas condições ótimas de degradação pela via biológica, o composto orgânico deverá ter as características necessárias e suficientes, para fomentar o crescimento dos microrganismos, durante todo o período de incubação. Na Tabela 3.6, estão especificadas essas condições:

Tabela 3.6 - Parâmetros da biodegradação^{69,77,114,115}

Parâmetros	Condições Necessárias
Tipo de Compostagem	Aeróbia
pH	6,5-8,0
Temperatura (°C)	50-60
Teor de Humidade (%)	45-70
Razão C/N	25/1-30/1

Uma vez que, aquando da obtenção do produto de compostagem não foi possível utilizá-lo de imediato, para prosseguir com a biodegradação de forma a que os microrganismos presentes nesse produto continuassem a multiplicar, foi necessário simular um compostor, como demonstrado na Figura 3.13.

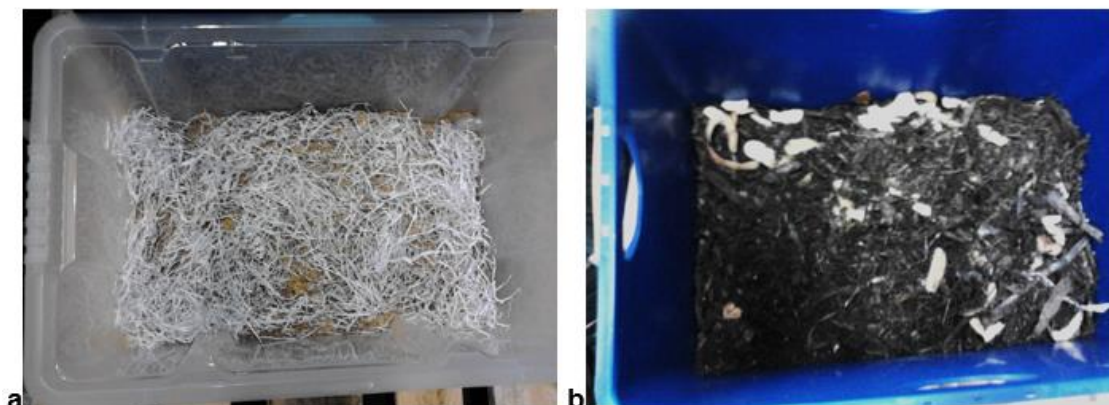


Figura 3.13 - Simulação de um compostor ("cama"): em a, a primeira camada de serrim e tiras de papel e em b, o produto de compostagem juntamente com as cascas de batata e banana

Este compostor consistiu num recipiente retangular com furos em todas as suas faces, de forma a promover a entrada de oxigénio. De seguida, primeiramente colocou-se uma primeira camada composta por serrim e tiras de papel para reter o lixiviado que se poderia formar, e depois colocou-se o produto de compostagem cedido pela LIPOR, enchendo o recipiente até ao topo.

Para respeitar as condições que este produto de compostagem deve conter para a execução deste trabalho, foram adicionadas cascas de batata e banana, para manter os nutrientes necessários para crescimento dos microrganismos e água para manter a percentagem de humidade¹¹⁶. Importante ressaltar que até ter sido iniciado o ensaio de biodegradação e durante as primeiras semanas do mesmo, foi necessário diariamente promover uma agitação manual, assim como controlar o pH, temperatura e teor de humidade.

3.3.2. Montagem Experimental

Para a realização de ensaios de biodegradação, existem alguns métodos bastante utilizados, desde logo, o teste Sturm, um método que avalia a capacidade biodegradativa das bactérias através da quantificação de CO₂. Este teste possui um sistema composto por um compressor de ar, um reator onde irá conter a amostra a degradar e pelo menos um matraz contendo uma solução de hidróxido de bário, que irá recolher o CO₂ produzido no reator. Inclusivamente existem aparelhos já

desenvolvidos, como o MODA, um analisador de degradação oxidativa microbiana, que acopla um sistema muito semelhante ao teste Sturm, num equipamento só^{56,117}.

Neste caso, a desvantagem da utilização deste método centra-se no facto das amostras terem que ser de dimensões pequenas, o que para a análise das propriedades mecânicas não seria viável.

Pensou-se por isso simular um processo de compostagem acelerada com a utilização de recipientes que funcionam como compostores, onde as amostras são soterradas num produto de compostagem rico em nutrientes e microrganismos necessários para proceder à degradação do material. Estes são colocados sob condições de temperatura e pH controlados.

Assim sendo, na Figura 3.14 apresenta-se a montagem experimental utilizada para o estudo da biodegradação das solas. De forma a simular o processo que pode ocorrer em ambiente de compostagem, após as solas terem atingido pesagem constante, estas foram soterradas num produto de compostagem, em gobelés de 1 e 2 L, onde posteriormente foram colocados em dois banhos termostaticizados.



Figura 3.14 - Simulação real do processo de biodegradação acelerada no Laboratório de Tecnologia

Considerando as dimensões dos banhos termostáticos (32 x 28 cm), foi possível colocar quatro gobelés em cada banho, sendo que cada um continha cerca de 500 g de produto de compostagem, quantidade suficiente para ser possível soterrar as amostras.

As amostras de borracha para este estudo foram cortadas e distribuídas pelos matrizes de acordo com a Tabela 3.7.

Tabela 3.7 - Distribuição das amostras nos gobelés para ensaio de biodegradação

Identificação do Gobelé	Tipo de amostra	Quantidade
1	Base 100 %	3 provetes para ensaios mecânicos + ½ provetes pequenos
2	Base 100 %	2 provetes para ensaios mecânicos + ½ provetes pequenos
3	Base + Couro Wet-white (40 % m/m)	3 provetes para ensaios mecânicos + 1/3 provetes pequenos
4	Base + Couro Wet-white (40 % m/m)	3 provetes para ensaios mecânicos + 1/3 provetes pequenos
5	Base + Couro Wet-white (40 % m/m)	1/3 provetes pequenos
6	Base + Casca de Arroz (40 % m/m)	3 provetes para ensaios mecânicos + 1/3 provetes pequenos
7	Base + Casca de Arroz (40 % m/m)	2 provetes para ensaios mecânicos + 1/3 provetes pequenos
8	Base + Casca de Arroz (40 % m/m)	1/3 provetes pequenos

Depois dos gobelés estarem devidamente identificados, foram colocados dentro dos banhos termostáticos, dando-se início ao ensaio de biodegradação. O período de incubação teve a duração de 42 dias (entre 12 de junho e 24 de julho), tendo-se monitorizado diariamente a temperatura, o pH e a humidade do produto de compostagem.

De realçar que durante esse tempo, houve necessidade de ter alguns cuidados, desde logo em garantir que os banhos continham sempre água, pois estando a temperaturas entre os 50-60°C, a água evaporava. Outra das garantias, era de agitar manualmente os gobelés, pois sendo esta uma compostagem aeróbia, os microrganismos necessitam de O₂ para sobreviver.

Os parâmetros foram controlados com o auxílio de dois medidores: um de temperatura (um termopar) e outro para pH e humidade (modelo *Natcare* - Figura 3.15).



Figura 3.15 - Medidor de pH e humidade para solos, modelo Natcare

Neste equipamento, a avaliação do teor de humidade era realizada num intervalo de A a D. A letra *A*, indica um solo muito seco e a letra *D*, indica de um solo muito húmido. Sempre que o ponteiro da humidade estivesse a indicar um solo seco, adicionava-se água desionizada para dentro do gobelé.

Para além desta análise mais direta, o pH no produto de compostagem foi determinado utilizando a norma ASTM D 4972 – 01¹¹⁸, o teor de humidade pelo método de secagem na estufa, o teor de matéria orgânica pelo método da mufla, o teor de nitrogénio pelo método Kjeldahl e o teor de carbono pelo método de oxidação por via húmida.

3.3.3. Análise de Biodegradabilidade

Com a finalidade de avaliar e verificar as alterações morfológicas e/ou de estrutura das solas, recorreu-se a ensaios de perda de massa, e análise antes e depois do estudo de biodegradação por microscopia ótica e ensaios termoanalíticos de calorimetria diferencial de varrimento (DSC).

3.3.3.1. Perda de massa

Colocaram-se as amostras numa estufa a aproximadamente 100°C. Realizaram-se várias pesagens até alcançarem um peso constante. Repetiu-se este procedimento antes e após o estudo da biodegradação.

3.3.3.2. Microscopia ótica invertida

Foi utilizado um microscópio ótico invertido metalográfico, modelo *DMi8* da *Leica*, como demonstrado na Figura 3.16¹¹⁹.



Figura 3.16 - Microscópio óptico invertido, modelo DMi8 da Leica¹⁹

Este microscópio, está equipado com uma câmara, que tira a fotografia diretamente para o computador. De realçar, que foram tiradas fotografias das amostras antes e depois da biodegradação, com uma ampliação de 5x.

3.3.3.3. Análise por métodos termogravimétricos TG/DSC (Calorimetria diferencial por varrimento)

Na Figura 3.17, encontra-se representado o equipamento usado, modelo *NETZSCH STA 449 F3 Jupiter*.



Figura 3.17 - Equipamento DSC/TG, modelo NETZSCH STA 449 F3 Jupiter

Os ensaios de DSC e TG, foram realizados para uma faixa de temperatura entre 20 a 550°C e com uma velocidade de rampa 10°C/min, em ambiente inerte (N₂).

4. Resultados e Discussão dos Resultados

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos de todos os ensaios efetuados, tendo em conta os métodos indicados no capítulo 3. De frisar que para efeitos de comparação e discussão, quer os parâmetros mecânicos, quer os parâmetros físico-químicos foram executados ensaios antes e após a duração do ensaio de biodegradação.

4.1. Caracterização do produto de compostagem

Como mencionado no capítulo 3, a simulação do processo de biodegradação acelerada foi realizada num banho termostaticado, onde durante o tempo de incubação de 42 dias, foram controlados ao longo desse período, os parâmetros de pH, temperatura e humidade do produto de compostagem, estando na Tabela 4.1 uma média aritmética desses valores.

Tabela 4.1 – Resultados obtidos do produto de compostagem, para o controlo da biodegradação

pH	Humidade (%)	Temperatura do Produto de Compostagem (°C)	Temperatura do Banho (°C)	Razão C/N (%)	Teor de Matéria Orgânica (%)
8,3-8,4	80-85	57-59	58-60	71	62,24

Analisando a Tabela 4.1, pode-se verificar que todos os parâmetros estão dentro do intervalo estipulado para a realização da biodegradação acelerada, com a exceção da razão carbono/nitrogénio, estar superior ao valor ótimo para este tipo de estudo.

De salientar, que para manter os níveis de humidade elevados foi necessário adicionar frequentemente água ao produto de compostagem, pois estando constantemente em aquecimento, haveria o risco desta acabar por se evaporar.

4.2. Caracterização físico-química e mecânica das solas

Examinou-se detalhadamente o comportamento das solas antes e depois do ensaio de biodegradação, com e sem reforço de material biológico (no caso, incorporando na matriz da Base 180.000 40% de casca de arroz e de raspa de couro wet-white respetivamente). A caracterização do desempenho mecânico centrou-se no estudo das propriedades reológicas, da dureza, da tensão de rutura, do alongamento na rutura e das resistências ao rasgamento e à abrasão. Quanto à caracterização físico-química, procedeu-se à análise por microscopia ótica invertida, perda de massa e à calorimetria diferencial por varrimento (DSC).

Avaliando desde logo a compatibilidade da incorporação dos materiais biológicos na matriz da Base 180.000, após a mistura, verificou-se que o couro wet-white ficou totalmente incorporado na matriz da Base 180.000, enquanto que com a casca de arroz observou-se mais uma agregação, sem incorporação, pelo que por si só significa que o couro wet-white apresenta uma maior compatibilidade com a Base 180.000.

4.2.1. Ensaio Mecânicos

Depois da preparação da mistura, é fundamental avaliar as propriedades reológicas de cada material a utilizar. A determinação das condições de vulcanização deve ter em conta a composição e as dimensões do artigo a produzir. Neste caso, foram escolhidas duas temperaturas de ensaio, a 150 e 175°C, estando os seus resultados descritos respetivamente nas Tabelas 4.2 e 4.3 (ver Anexo A).

Tabela 4.2 – Resultados obtidos no reograma para as 3 amostras a 150°C

T = 150°C	Densidade	Dureza (ShA)	ML (dN*m)	MH (dN*m)	Ts 2 (min)	t'90 (min)	M 90 (dN*m)
Base 180.000	1,110	82	15,73	78,42	7,76	11,15	72,15
Couro Wet-white 40% + Base	1,155	95	29,27	88,65	1,70	3,17	82,71
Casca de Arroz 40% + Base	1,141	93	27,99	123,15	4,21	8,53	113,63

ML – torque mínimo, MH – torque máximo Ts – tempo para aumento para o torque selecionado t' - tempo para atingir % vulcanização selecionada M – torque à percentagem de vulcanização

Tabela 4.3 - Resultados obtidos no reograma para as 3 amostras a 175°C

T = 175°C	Densidade	Dureza (ShA)	ML (dN*m)	MH (dN*m)	Ts 2 (min)	t'90 (min)	M 90 (dN*m)
Base 180.000	1,109	80	13,52	80,07	2,56	4,21	73,41
Couro Wet-white 40% + Base	1,138	86	29,78	81,27	0,97	1,60	76,12
Casca de Arroz 40% + Base	1,046	90	25,38	111,33	1,85	3,16	102,73

ML – torque mínimo, MH – torque máximo Ts – tempo para aumento para o torque selecionado t' - tempo para atingir % vulcanização selecionada M – torque à percentagem de vulcanização

Analisando os resultados, pode-se constatar que com o aumento da temperatura, o tempo de vulcanização diminui consideravelmente, enquanto que o torque mínimo diminui na Base 180.000 e na mistura com casca de arroz. Também com o aumento da temperatura, quer a dureza, quer a densidade tendem a diminuir, com a diminuição mais significativa a registar-se na mistura com o couro wet-white. De salientar, que no

caso da mistura com a casca de arroz, foi possível atingir um torque máximo superior a 100dN*m, quer a 150°C, quer a 175°C, pelo que seria necessário aumentar o tempo de ensaio e o valor limite de torque, de forma a ser possível visualizar no gráfico qual o comportamento desta mistura depois de ter sido atingido esses máximos.

Após efetuados os reogramas, sucederam-se os ensaios para a determinação dos parâmetros mecânicos que caracterizam a qualidade de uma sola. De frisar, que para cada ensaio de rasgamento, tensão de rotura e alongamento, antes da biodegradação foram testados seis provetes, três com corte na direção do grão e os restantes com corte na direção perpendicular, ao passo que, após a biodegradação apenas foi possível testar dois provetes, um em cada direção. Nas Tabelas 4.4 e 4.5 (ver Anexo B), encontram-se apresentados os resultados dos parâmetros mecânicos efetuados, e as especificações mínimas exigidas para cada um dos ensaios mecânicos.

Tabela 4.4 – Resultados dos ensaios mecânicos efetuados antes e após a biodegradação

Amostra	Parâmetro	Antes	Depois
Base 180.000	Densidade (g/cm³)	1,102	1,111
	Dureza (ShA)	79	77
	Abrasão (mm³)	171	173
	Rasgamento (kgf/cm)	10,41	8,93
	Tensão Rutura (kgf/cm²)	126	72
	Alongamento (%)	938	515
Base 180.000 + Couro Wet-white (40%)	Densidade (g/cm³)	1,103	1,123
	Dureza (ShA)	88	83
	Abrasão (mm³)	300	251
	Rasgamento (kgf/cm)	16,92	10,20
	Tensão Rutura (kgf/cm²)	58	71
	Alongamento (%)	492	385
Base 180.000 + Casca de Arroz (40%)	Densidade (g/cm³)	1,093	1,137
	Dureza (ShA)	90	88
	Abrasão (mm³)	398	352
	Rasgamento (kgf/cm)	12,6	10
	Tensão Rutura (kgf/cm²)	24	36
	Alongamento (%)	157	40

Tabela 4.5 - Especificações mínimas exigidas das propriedades mecânicas para solas de sapatos¹⁰⁴

Propriedade Mecânica	Especificações
Dureza	60 a 80 Sh(A)
Resistência Abrasão	Máx 250 mm ³
Resistência Rasgamento	Mín 8,157 kgf/cm
Tensão de Rotura	Mín 81,57 kgf/cm ²
Alongamento na Rotura	Mín 300 %

Analisando os resultados da Tabela 4.4 e focando-nos apenas nos ensaios efetuados antes da biodegradação, pode-se verificar desde logo que a Base 180.000 cumpre com todas as especificações mínimas exigidas, apresentadas na Tabela 4.5¹⁰⁴. Pelo contrário, a mistura com a casca de arroz apenas consegue cumprir o requisito da resistência ao rasgamento. Já a mistura com o couro wet-white, cumpre com os requisitos da resistência ao rasgamento e do alongamento.

Comparando as três amostras, a Base 180.000 apresenta a menor dureza, resistência à abrasão e resistência ao rasgamento (79 ShA, 171 mm³, 10,41 kgf/cm) e a maior tensão de rotura e alongamento (126 kgf/cm², 938%). A casca de arroz apresenta a maior dureza e resistência à abrasão (90 ShA, 398 mm³) e a menor tensão de rotura e alongamento (24 kgf/cm², 157%). O couro wet-white apresenta uma maior resistência ao rasgamento (16,92 kgf/cm).

No caso da sola contendo a casca de arroz, os baixos valores da tensão de rotura e de alongamento, podem ser justificados pelo facto do material apresentar alguma fragilidade contendo pequenas fissuras, uma vez que, a resistência mecânica é fortemente dependente da ligação entre a matriz (Base 180.000) e o agente de reforço (casca de arroz), para além de, ao ser efetuado um risco na superfície da sola, verificou-se uma desintegração do material de reforço (saída de pequenas partículas)¹²⁰.

No que respeita aos valores elevados de dureza e resistência à abrasão, estes corroboram o que se observou fisicamente, ou seja, uma sola mais dura e mais rugosa face à Base e também à sola contendo couro wet-white.

No entanto, após 42 dias da biodegradação, pode-se constatar que no geral os valores dos parâmetros mecânicos diminuíram. Observando em particular os valores para a Base 180.000, comprova-se que houve uma diminuição mais significativa, nos parâmetros do alongamento e da tensão de rotura, com uma diminuição superior a

40%, sendo que até para a tensão de rutura, o seu valor cai para abaixo do mínimo exigido de 81,57 kgf/cm².

Esta queda acentuada das propriedades mecânicas pode ser justificada, pelo facto da sola ter estado exposta a temperaturas altas (55-60°C), durante o processo de biodegradação. Uma vez que a temperatura é um dos fatores que contribuem para a diminuição das propriedades mecânicas, devido a quebra das ligações do elastómero por ação térmica, tornando o material mais enfraquecido¹¹⁷.

No caso da mistura com o couro wet-white, destacam-se a diminuição da resistência ao rasgamento, e o aumento da tensão de rutura. Porém à semelhança do que aconteceu antes da biodegradação, apenas os valores da resistência ao rasgamento e de alongamento encontram-se acima do estipulado pelas respetivas normas, ainda que com um desempenho mais fraco. De salientar que neste caso, denota-se que alguns dos valores se aproximam daqueles obtidos pela Base 180.000, como é o caso da tensão de rotura e da resistência ao rasgamento, ou seja, depois da biodegradação, com a degradação do couro wet-white esta sola tornou-se mais pura, quer isto dizer, com maior teor em Base 180.000, pelo que também pode ser comprovado pela diminuição da abrasão, tornando-se numa sola mais lisa e mais suave ao toque.

No que toca à mistura com a casca de arroz, importa realçar a diminuição significativa do alongamento e no aumento da tensão de rutura, ainda que esses valores se mantenham bastante abaixo do mínimo estabelecido pela norma. Mesmo com uma diminuição na resistência à abrasão, pode-se concluir que esta sola continua a ser a que tem menor ductilidade, isto é, a que não suporta grandes deformações sem se partir, a mais dura e a mais rugosa. Após a biodegradação, apenas o valor do rasgamento situa-se em conformidade com o estipulado pela norma, de 8,157 kgf/cm¹⁰⁴.

De sublinhar, que parte dos ensaios mecânicos efetuados após a biodegradação, como a tensão de rutura, o alongamento e a resistência ao rasgamento, foram testados apenas dois provetes, pelo facto de não ser possível emergir mais provetes nos gobelés com o produto de compostagem, com as dimensões necessárias aos ensaios mecânicos.

4.2.2. Análise por Microscopia Ótica Invertida

Na Figura 4.1, estão representadas imagens realçando o aspeto das três solas em análise, antes e após o ensaio da biodegradação.

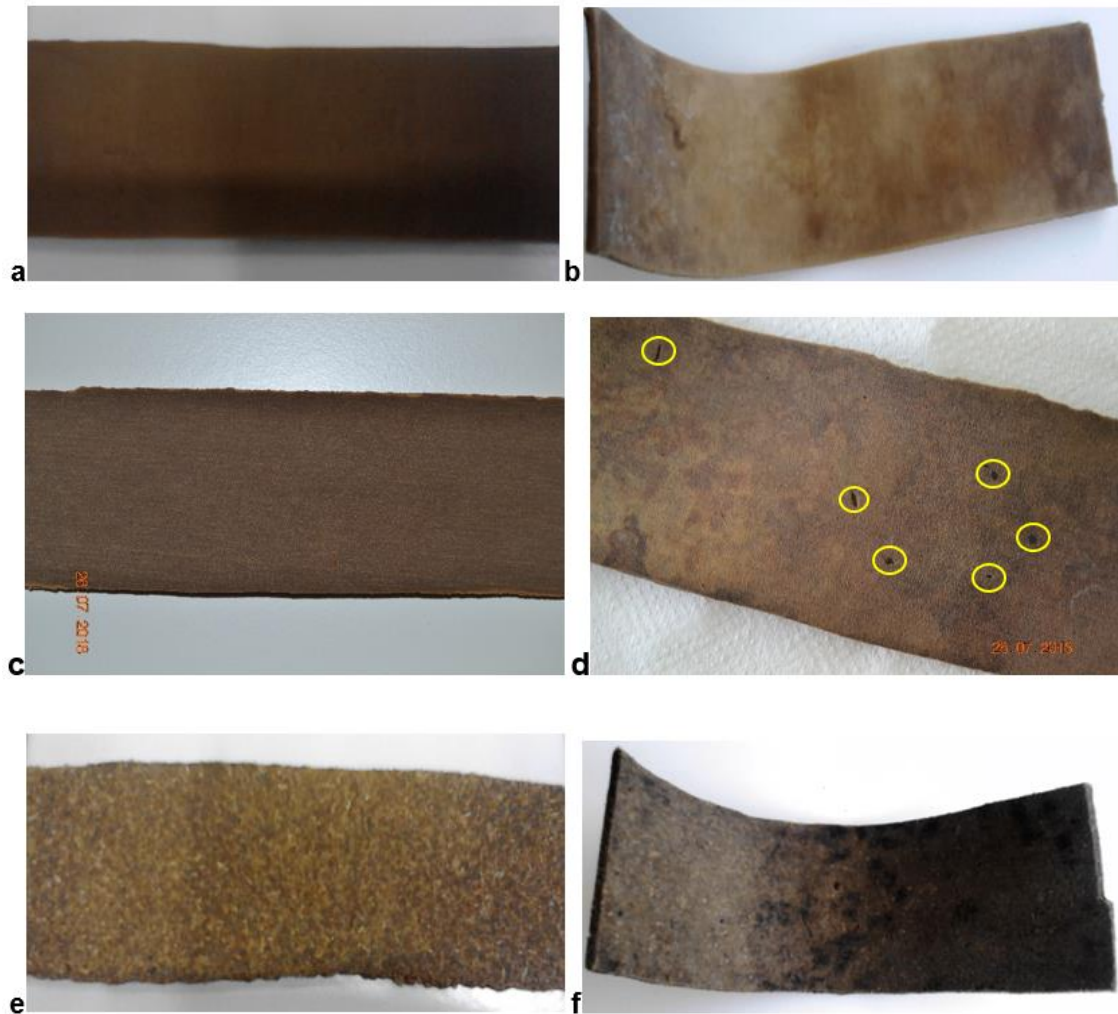


Figura 4.1 – Fotografias das solas tiradas antes e após a biodegradação, contendo a Base 180.000 (a e b), a mistura Base + Couro Wet-white (c e d) e a mistura Base + Casca de Arroz (e e f)

Visualizando o aspeto das solas antes e após a biodegradação, é possível desde logo verificar que as solas contendo o couro wet-white e a casca de arroz foram aquelas que sofreram um ataque mais proeminente, face à sola contendo apenas a Base 180.000, pois enquanto esta (Figura 4.1b) não apresenta grandes alterações para além de umas pequenas manchas de sujidade, fruto da sola ter estado soterrada no produto de compostagem, já na sola com o couro wet-white observam-se pequenas fendas e manchas pretas (Figura 4.1d – assinalado a amarelo) e na sola com a casca de arroz a presença das mesmas manchas.

Para uma melhor visualização das alterações ao nível da morfologia e estrutura das solas, procedeu-se à utilização de um microscópio ótico invertido. Atente-se, que para esta análise foi tirada uma fotografia à superfície das amostras, com uma ampliação de 5x. Na Figura 4.2, estão representadas duas fotografias da sola contendo na sua matriz a Base 180.000, correspondente ao antes e após o ensaio de biodegradação.

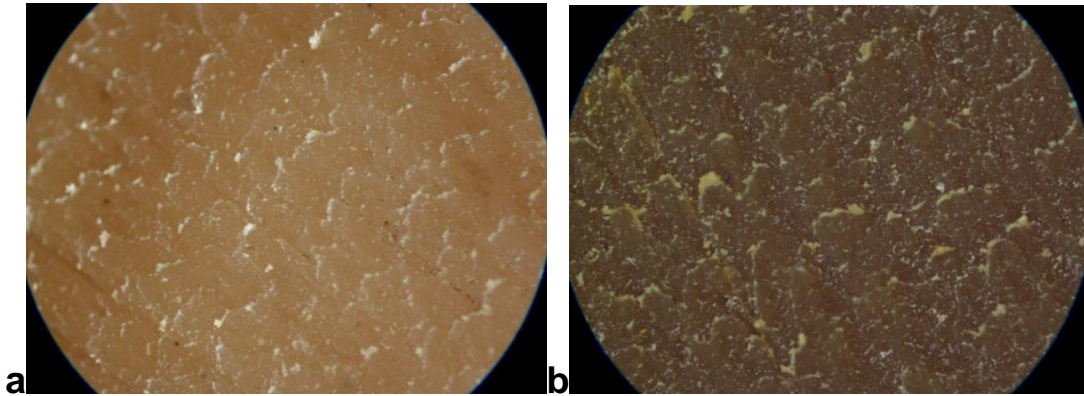


Figura 4.2 – Fotografia de superfície da sola convencional (Base 180.000) antes da biodegradação (a) e depois da biodegradação (b), com uma ampliação de 5x

Observando a Figura 4.2, pode-se constatar que não houve nenhuma alteração significativa, apenas se verifica uma cor diferente, provavelmente devido à sola ter estado sempre soterrada no produto de compostagem, o que fez com alguns dos taninos do produto de compostagem tenham migrado para a sola.

Nas Figuras 4.3a e 4.3b, podem-se observar duas imagens de solas, contendo na sua matriz para além da Base 180.000, 40% de couro wet-white, tiradas antes e após o ensaio de biodegradação.

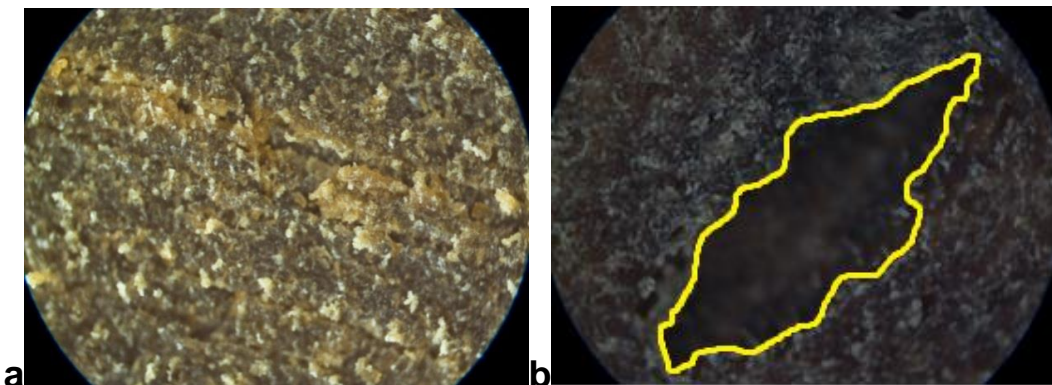


Figura 4.3 - Fotografia de superfície da sola contendo a mistura Couro Wet-white + Base 180.000 (40-60%) antes da biodegradação (a) e após a biodegradação (b), com uma ampliação de 5x

Comparando a Figura 4.3a e 4.3b pode-se observar que na imagem depois da biodegradação, da sola com wet-white observa-se a presença de espaços vazios (como a assinalada a amarelo) que se podem dever à biodegradação do couro incorporado.

Segundo Victor Derammelaere, demonstrou-se pelo teste de Sturm que o couro wet-white, apresentava perda de massa, e uma morfologia que comprovava assim que o couro wet-white, era biodegradável¹⁰³.

Nas Figuras 4.4a e 4.4b, são apresentadas duas imagens de solas, contendo na sua matriz para além da Base 180.000, 40% de casca de arroz, tiradas antes e após o processo de biodegradação.

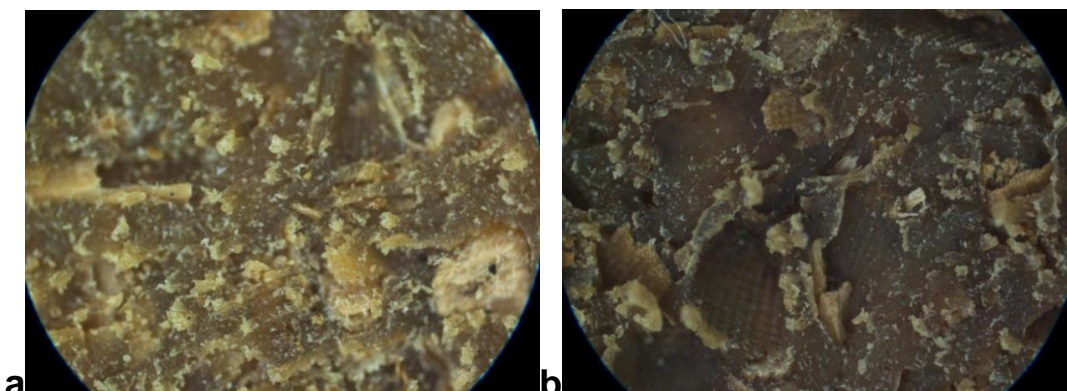


Figura 4.4 - Fotografia de superfície da sola com uma mistura de Casca de Arroz + Base 180.000 (40-60%) antes da biodegradação (a) e depois da biodegradação (b), com uma ampliação de 5x

No caso da Figura 4.4, denota-se que antes de iniciar a biodegradação, a sola já apresentava muitas irregularidades, fissuras na sua superfície, sendo esta a que aparenta maior rugosidade. Observou-se que o simples fato de riscar com a unha o produto, algumas das partículas de arroz menos bem incorporadas na sola base saíam. Após o ensaio, essas fissuras tornaram-se mais evidentes (figura 4.4b), que se pode explicar pela fricção do solo na sola.

4.2.3. Perda de Massa

Para a determinação da perda de massa, foram cortados provetes retangulares (4 x 2 cm), sendo distribuídos de forma equitativa para cada gobelé. A pesagem destes provetes foi realizada em dois momentos do ensaio, antes e após a biodegradação, sendo previamente secos em estufa até peso constante. Na Tabela 4.6, apresentam-se os resultados da perda de massa efetiva dos provetes.

Tabela 4.6 - Resultados referentes à variação de massa antes e depois da biodegradação

Gobelé	Massa Antes Compostagem (g)	Massa Depois Compostagem (g)	Perda de massa - Δm (g)	Valor percentual (%)
1	26,72	25,90	-0,82	3,06
2	28,11	27,18	-0,93	3,32
3	21,55	18,99	-2,56	11,89
4	20,93	18,59	-2,34	11,19
5	18,50	16,32	-2,18	11,80
6	20,49	19,57	-0,92	4,51
7	20,28	19,19	-1,09	5,37
8	19,29	18,31	-0,98	5,06

*Laranja – Base, Verde – Couro wet-white, Azul – Casca Arroz

Analisando os resultados da Tabela 4.7, pode-se constatar que no geral todas as amostras perderam massa, sendo que nas amostras contendo couro wet-white foi onde se perdeu a maior percentagem, cerca de 11% enquanto que nas amostras base observou-se uma perda de massa de cerca 3%. Quanto às amostras contendo casca de arroz, obteve-se um resultado semelhante à da base, com uma perda de massa na ordem dos 5%. Estes resultados dão indícios de que no caso da sola com raspa wet-white, tenha ocorrido biodegradação.

Segundo Sreejith, M.P. et al., que avaliou o comportamento da borracha SBR com e sem reforço com casca do coco, utilizando a compostagem acelerada como método para avaliação da biodegradação, verificou que ao fim de 180 dias (6 meses) a borracha SBR perdeu 0,5% da sua massa inicial, face aos cerca de 3-4% quando reforçada com a casca do coco¹¹⁷.

4.2.4. Análise por TG e DSC

Realizou-se por métodos termoanalíticos (DSC e TG), o comportamento das diferentes amostras antes e após os 42 dias do ensaio de biodegradação

Nas Figuras 4.4 e 4.5, encontram-se representadas as curvas DSC comparando as três solas em estudo, antes e após o ensaio de biodegradação respetivamente.

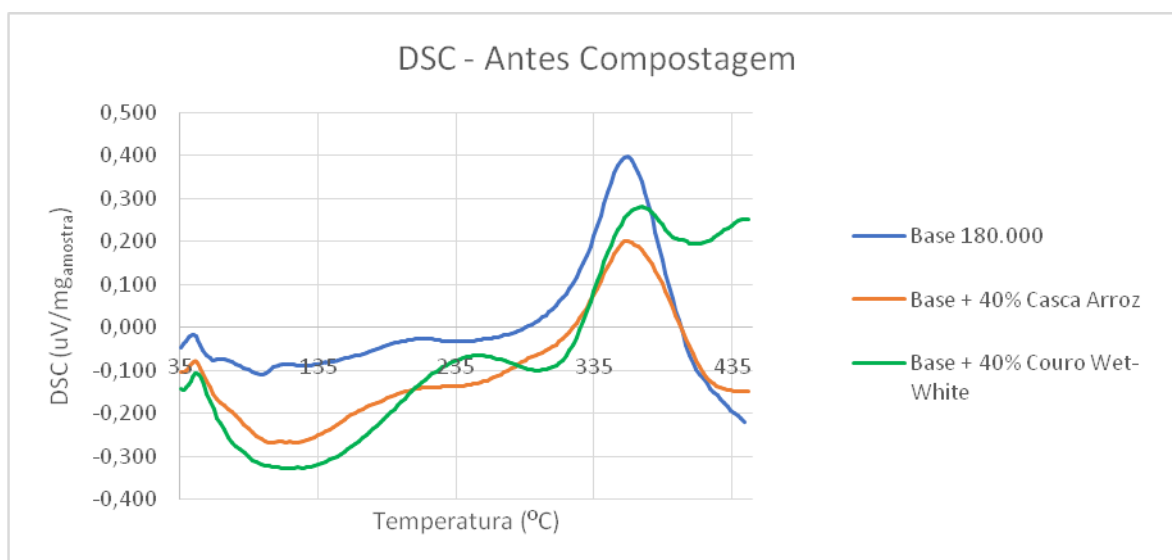


Figura 4.4 - Representação gráfica que relaciona o fluxo de calor (uV/mg) em função da temperatura (°C) das três solas em estudo, antes da biodegradação

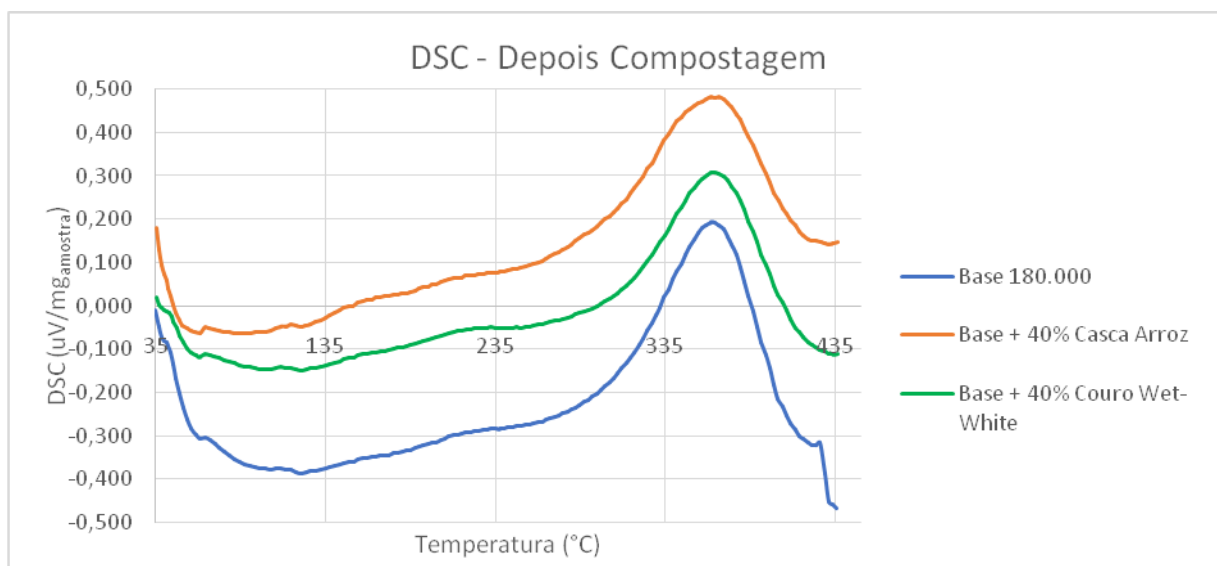


Figura 4.5 - Representação gráfica que relaciona o fluxo de calor (uV/mg) em função da temperatura (°C) das três solas em estudo, após a biodegradação

As respetivas temperaturas *onset* de DSC, de cada ensaio, estão expressas na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Valores de temperatura onset nas curvas DSC das três solas em estudo, antes e após a biodegradação

Temperaturas Onset	DSC	
	Antes	Após
Base 180.000 (°C)	359	363
Base + 40% Casca Arroz (°C)	358	360
Base + 40% Couro Wet-White (°C)	368	360

Comparando as três solas entre si, antes do ensaio de biodegradação, pode-se verificar que a sola contendo apenas Base 180.000 é aquela que apresenta um pico exotérmico mais definido, muito provavelmente devido ao facto de não ser uma mistura de dois materiais, como é o caso das outras duas solas.

No que respeita às temperaturas *onset*, pode-se observar que antes do início do ensaio de biodegradação, a Base 180.000 e a mistura contendo casca de arroz apresentam valores muito próximos (359°C vs 356°C), em detrimento da mistura com o couro wet-white, que apresenta uma temperatura superior, de 368°C. Conclui-se que a sola com couro wet-white é a termicamente mais estável, ou seja há indício que a incorporação deste material estabiliza termicamente o produto, o que pode ser justificado pelo facto da raspa poder conter estabilizantes.

Comparando os resultados obtidos por DSC dos produtos antes e depois do ensaio de biodegradação, pode-se verificar que no caso da Base 180.000 e da sola com

casca de arroz os dois gráficos apresentam o mesmo comportamento, observando-se um pico exotérmico bem definido a cerca de 360°C sem variação significativa antes e depois do ensaio.

Em relação aos resultados referentes ao couro wet-white, pode-se constatar nas Figuras 4.4 e 4.5, que a temperatura *onset* depois do estudo da biodegradação foi inferior à verificada antes (368 °C vs 360 °C) e o termograma deste produto, após o ensaio de biodegradação tem comportamento semelhante ao da sola base 180.000 e ao da sola com casca de arroz. Estes resultados podem ser explicados pelo fato da sola, após biodegradação, já se encontrar com características mais próxima da base devido à biodegradabilidade dos resíduos de raspa de wet-white.

Nas Figuras 4.6 e 4.7, encontram-se representadas as curvas TG comparando as três solas em estudo, antes e após o ensaio de biodegradação respectivamente.

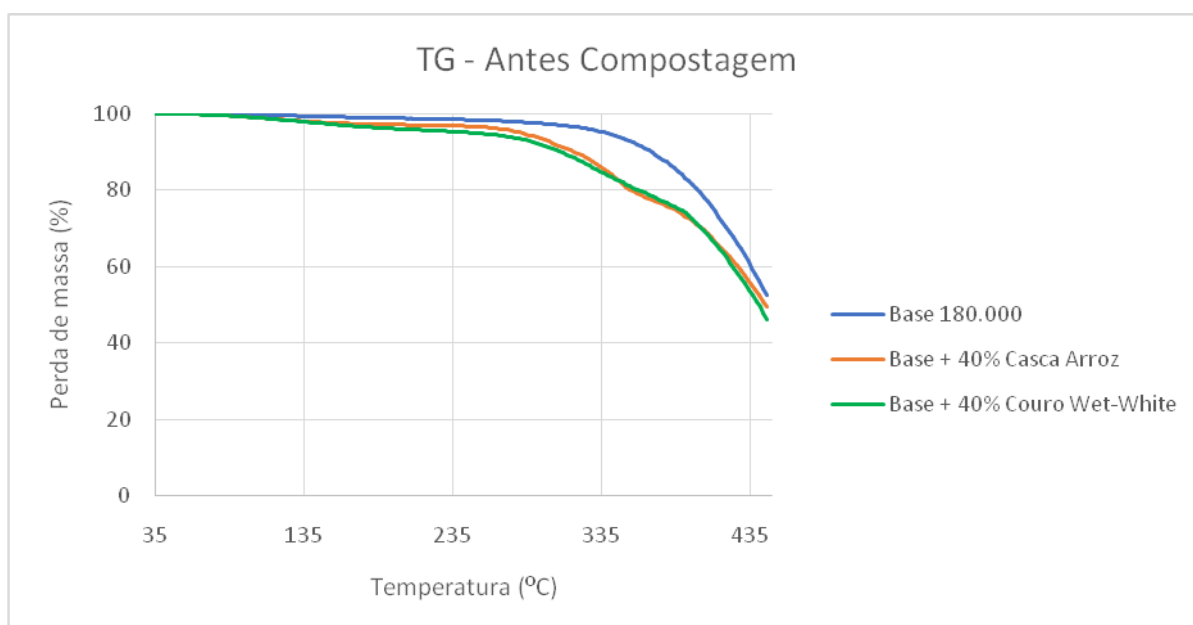


Figura 4.6 - Representação gráfica que relaciona a perda de massa (%) em função da temperatura (°C) das três solas em estudo, antes da biodegradação

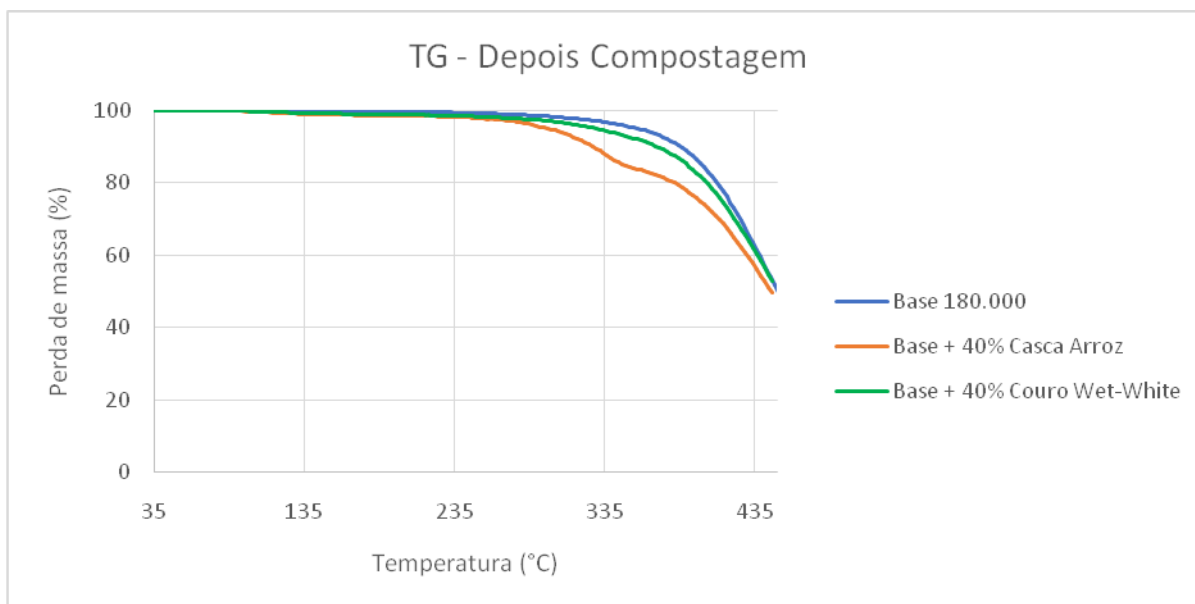


Figura 4.7 - Representação gráfica que relaciona a perda de massa (%) em função da temperatura (°C) das três solas em estudo, antes da biodegradação

As respectivas temperaturas *onset* de TG, de cada ensaio, encontram-se expressas na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 - Valores de temperatura onset nas curvas TG das três solas em estudo, antes e após a biodegradação

Temperaturas Onset	TG	
	Antes	Após
Base 180.000 (°C)	355	368
Base + 40% Casca Arroz (°C)	290/393	283/379
Base + 40% Couro Wet-White (°C)	291/396	306/390

Analisando a Figura 4.6, correspondente à perda de massa observada pelas solas antes do ensaio biodegradação, pode-se observar que na sola base só ocorre uma perda de massa e nos restantes dois produtos, com a casca de arroz e couro wet-white, observa-se duas inflexões. Pode-se justificar este facto pela razão de nestes produtos se ter incorporado uma recarga de um material que apresenta comportamento termoanalítico diferente da base.

Porém, avaliando os resultados da análise por TG das solas após o ensaio da biodegradação (ver Figura 4.7), pode-se constatar que a maior diferença centra-se na tendência observada pela sola com o couro wet-white, que é similar à observada pela sola contendo apenas a Base, apresentando somente uma inflexão, o que pode significar que o couro wet-white após imerso no produto de compostagem foi biodegradado, ou seja, inicialmente teríamos uma sola que correspondia a uma

mistura de 40 % de couro wet-white e 60 % da base e no final, uma sola com menor teor de raspa de couro. Estes resultados vão de encontro ao observado nos termogramas de DSC.

Também se pode verificar que a amostra da sola contendo a Base, depois de imersão durante 42 dias no produto de compostagem a uma temperatura de 58°C, apresenta valores de T_{onset} mais elevada do que com a amostra antes (368°C vs 355°C), ou seja uma variação de 13°C. Estes resultados vão de encontro à variação verificada nos ensaios físico-mecânicos antes e após o ensaio de biodegradação. Ou seja, a sola quando sujeita durante algum tempo a temperaturas cerca de 58°C, altera as suas propriedades.

5. Conclusão

Neste trabalho pretendeu-se avaliar o efeito da biodegradação com a incorporação de casca de arroz e raspa de couro wet-white em solas para sapatos, de forma a criar um produto de cariz sustentável.

Para tal, foi efetuada um processo de biodegradação acelerada com a duração de 42 dias, partindo de três amostras distintas: uma sola contendo na sua composição, borracha estireno-butadieno (Base 180.000) e as restantes uma mistura da Base com respetivamente o couro wet-white e casca de arroz na proporção de 60:40% (m/m).

No que respeita à perda de massa das solas, pôde-se constatar que após o processo acelerado de biodegradação, a sola contendo couro wet-white foi aquela em que se observou uma perda significativa de massa, cerca de 11% face aos cerca de 5% da sola com a casca de arroz e cerca de 3% para a sola contendo apenas a Base, o que era expectável, dado que estudos efetuados, anteriormente no grupo de investigação CIETI¹⁰³ comprovaram que o couro wet-white possui capacidade biodegradativa.

Em relação à análise em DSC, verificou-se que a sola contendo apenas a Base e a sola com a casca de arroz quer antes, quer após o ensaio de biodegradação, apresentou um pico exotérmico definido e não se observaram variações significativas nos valores da temperatura *onset* com valores médios de 361 e 360°C respetivamente. Já com a sola contendo couro wet-white, observou-se um deslocamento dos valores de temperatura *onset* para valores mais baixos após o ensaio de degradação (368 vs 360°C), ou seja, pode-se concluir que após o processo de biodegradação, a sola contendo couro wet-white aproximou-se das características observadas pela Base, o que corrobora que parte da perda de massa observada por esta sola, possa ter sido devido à biodegradação preferencial do couro wet-white.

A partir dos resultados da TG, pôde-se constatar que a Base 180.000 apresentou sempre uma inflexão, sendo que a temperatura onde se verificou a perda de massa subiu dos 355°C para os 368°C. No caso das outras amostras, a maior alteração foi observada pela placa contendo o couro, uma vez que antes do soterrar das amostras no produto de compostagem, esta apresentava duas inflexões (aos 291°C e aos 396°C), mas após, esta apresentou um comportamento semelhante à Base 180.000. No caso da casca de arroz, quer antes, quer após a biodegradação continuou-se a observar duas inflexões. No entanto, verificou-se um deslocamento significativo, ou seja, na primeira inflexão a temperatura *onset* diminuiu dos 290°C para os 283°C, assim como na segunda inflexão onde houve um decréscimo de 393°C para os 379°C, aproximando-se dos valores da Base.

No que se refere aos ensaios mecânicos, focando nos resultados obtidos antes da biodegradação, pôde-se notar que a Base 180.000 cumpriu com todas as especificações mínimas exigidas, como seria expectável. Por comparação na mistura com o couro wet-white, destacou-se uma maior resistência ao rasgamento e abrasão, e uma baixa tensão de rotura e alongamento. Na placa contendo a casca de arroz, apresentou uma maior dureza e resistência à abrasão, mas ainda uma menor tensão de rotura e alongamento, face aos anteriores, pelo que pode ser justificado pelo facto de fisicamente as solas contendo couro e casca de arroz serem mais duras e rugosas, e como a resistência mecânica depende da ligação entre a matriz e o agente de reforço, em particular na placa com casca de arroz observou-se alguma desintegração.

Porém, após 42 dias do processo de biodegradação acelerado, observou-se no geral uma diminuição nos valores dos parâmetros mecânicos, desde logo na Base 180.000 onde se verificou uma variação significativa, em particular nos parâmetros do alongamento e da tensão de rutura, com uma diminuição superior a 40%, sendo que até para a tensão de rutura, o seu valor cai para abaixo do mínimo exigido de 81,57 kgf/cm². No entanto esta queda, pode ser fruto da sola ter estado exposta a uma temperatura média de 58°C, durante o tempo do ensaio.

No caso da mistura com o couro wet-white, destacou-se a diminuição da resistência ao rasgamento, e o aumento da tensão de rutura. Contudo, estes valores aproximaram-se daqueles obtidos pela Base 180.000, ou seja, com a degradação do couro wet-white esta sola tornou-se mais pura, quer isto dizer, com maior teor em Base 180.000, pelo que também pôde ser comprovado pela diminuição da abrasão, tornando-se numa sola mais lisa e mais suave ao toque.

No que toca à mistura com a casca de arroz, não se observaram grandes alterações. Mesmo com uma diminuição na resistência à abrasão, pode-se concluir que esta sola continua a ser a que tem menor ductilidade, isto é, a que não suporta grandes deformações sem se partir, sendo a mais dura e a mais rugosa. Como sugestão de melhoria seria importante utilizar um compostor com maiores dimensões, onde se pudesse soterrar um maior número de amostras a fim de ser possível um tratamento estatístico dos resultados.

Outra das sugestões seria efetuar uma análise da comunidade microbiana, saber quais os microrganismos que estão no produto de compostagem, na fase mesófila e termófila, de modo a perceber se existem em número suficiente ou se existe competição com outros organismos que possam ser prejudiciais para o processo de biodegradação, como por exemplo a presença de estirpes patogénicas.

6. Bibliografia

1. Correia, Jéssica, 2012. Responsabilidade Ambiental no perímetro industrial da Monteiro, Ribas - Indústrias, S.A. Tese de Mestrado de Engenharia Química - Tecnologia de Proteção Ambiental, ISEP 88 pp.
2. Leão, Cheila, 2014. Auditoria à gestão de resíduos industriais. Tese de Mestrado de Engenharia Química - Tecnologia de Proteção Ambiental, ISEP 170 pp.
3. Lencastre, Rodrigo, 2009. Relatório de Estágio na empresa Monteiro, Ribas - Revestimentos, Lda. Tese de Mestrado em Marketing, FEP-UP 177 pp.
4. Summa: Agência de Branding Global, <https://summa.pt/case/monteiro-ribas/> (acedida em 11 de Maio de 2019).
5. Ferreira, M. J. , Silva, R. , Rodrigues, J. L. , Pinto, V. V. 2011. Conforto do calçado, CTCP - Bioconfort, <https://www.ctcp.pt/docs/docmediagaleria/500tky.pdf> (versão PDF descarregada em 23 de Abril de 2018).
6. Guimarães, Marco António da Silva. 2017. Estudo do comportamento de uma sola em borracha com sistema de amortecimento. Tese de Mestrado em Engenharia Mecânica, FEUP, 129 pp.
7. Sapatos em manutenção comércio Ltda. Sapatos & Pés. <http://www.sapatosonline.com.br/sapatos-pes> (acedido em 23 de Abril de 2018).
8. The Sneaker Factory. 2015. Hinge Shoe Last - How Shoes Are Made - The Sneaker Factory, http://sneakerfactory.net/sneakers/2015/12/how-shoe-lasts-are-made-2/hinge-shoe_last/ (acedido em 24 de Abril de 2018).
9. Smith, William F. , 1998. Princípio da Ciência dos Materiais. McGraw-Hill Portugal, 3ª edição, Lisboa.
10. Young, R. J. , Lovell, P. A. 1991. Introduction to Polymers, 2ª edição, Chapman & Hall - Londres, 443 pp.
11. Manuel Morato Gomes, Rubberpedia - Portal da Indústria da Borracha, <http://www.rubberpedia.com/borrachas/borracha-natural.php> (acedido em 24 de Abril de 2018).
12. Royo, Joaquín. 1989. Manual de Tecnologia del Caucho. Consorcio Nacional de Industriales del Caucho - Barcelona, 2ª edição, 446 pp.

13. Faria, Sara, 2017. Sustentabilidade na produção de solas de borracha: qualidade, energia e ambiente. Tese de Mestrado em Engenharia Química - Energia e Biorrefinaria. ISEP, 135 pp.
14. Mário Caetano, Ciência e Tecnologia da Borracha. Mistura, <https://www.ctborracha.com/processos/mistura> (acedida em 19 de Janeiro de 2019).
15. Rocha, E. C. , Lovisan, V. M. H. , Pierozan, N. J. 2003. Tecnologia de transformação dos elastômeros. São Leopoldo - Centro Tecnológico de Polímeros, 2ªedição, SENAI, 348 pp.
16. Oliveira, A. M. 2010. Estudo da correlação entre as principais variáveis de processo de um misturador interno e as propriedades mecânicas de um composto elastomérico. Tese de Licenciatura em Engenharia Química, Universidade Rio Grande do Sul, 34 pp (versão PDF descarregada a 23 de Abril de 2018).
17. Figueiredo, Ana, 2014. Uma abordagem à incorporação de lenhinosulfonatos e materiais reciclados em misturas de SBR para produção sustentável de solas. Tese de Mestrado em Engenharia Química - Optimização Energética na Indústria Química, ISEP. 203 pp.
18. Grossman, R.F. 1997. The mixing of rubber, 3ªedição, Chapman & Hall, Hammond, Indiana, EUA.
19. Mário Caetano, Ciência e Tecnologia da Borracha, Matérias Primas, <https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/materias-primas/> (acedido em 27 de Novembro de 2018).
20. Moffatt, W. G. , Persall, G. W. e Wull, J. 1965. The Structure and Properties of Materials. Wiley, vol 1., pp 109.
21. Garbim, V. J. 2012. Borrachas: tecnologia, características, compostos e aplicações. São Leopoldo: Editora Publit, pp. 528.
22. Folle, A. B. , Volpato, J. , Crespo, J. S. 2016. Influência da temperatura de vulcanização nas propriedades físico-mecânicas de componentes de um pneu de ciclomotor, Laboratório Bioprocessos - Universidade de Caxias do Sul.
23. Krambeer, M. 1991. Rubber Compounding - advance course. Schill and Seilacher, Hamburgo.

24. Mário Caetano, Ciência e Tecnologia da Borracha. Mistura, <https://www.ctborracha.com/processos/vulcanizacao/> (acedido em 27 de Novembro de 2018).
25. Kraus, E. , Baudrit, B. , Heidemeyer, P. , Bastian, M. , Stoyanov, O. & Starostina, I. , 2015. Surface Treatment with Ultraviolet Laser for Adhesive Bonding of Polymeric Materials, The Journal of Adhesion, DOI: 10.1080/00218464.2015.1062982.
26. Pinto, A. , 2007. Ligações adesivas entre materiais poliméricos com e sem alteração superficial dos substratos, Dissertação para grau mestre em Engenharia Mecânica, FEUP.
27. Dos Santos, Frédéric Oliveira, 2012. Efeito do escorregamento dos fluidos nas superfícies de medição do reómetro sobre a viscosidade. Tese de Mestrado em Engenharia Industrial. Instituto Politécnico de Bragança - Escola Superior de Tecnologia e Gestão. 78 pp.
28. Schramm, Gebhard, 2006. Reologia e Reometria - Fundamentos Teóricos e Práticos. Artliber Editora Ltda, 1ªed, 240 pp.
29. Cioato, Daiane. 2011. Análise do uso de um agente de compatibilização comercial em compostos de borracha contendo pó de borracha reciclada. Tese de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal Rio Grande do Sul (versão PDF descarregada em 10 de Janeiro de 2019).
30. Mário Caetano, Ciência e Tecnologia da Borracha, O controlo da vulcanização, revisto em 6 de Abril de 2018. <https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/vulcanizacao/o-controlo-da-vulcanizacao/> (acedido em 19 de Novembro de 2018).
31. Alexandre, João. 2009. Sistemas elastoméricos de rede aleatória: caracterização molecular, estrutural e dinâmica. Dissertação de doutoramento em Engenharia dos Materiais, especialidade de Materiais Poliméricos, Universidade Nova de Lisboa 226 pp (versão PDF descarregada em 10 de Janeiro de 2019).
32. Mário Caetano, Ciência e Tecnologia da Borracha, Tensão de Rotura e Alongamento na Rotura, <https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/propriedades-das-borrachas-vulcanizadas/propriedades-fisicas/propriedades-mecanicas/tensao-e-alongamento-na-rotura/> (acedido em

27 de Novembro de 2018).

33. Mário Caetano, Ciência e Tecnologia da Borracha, Dureza, <https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/propriedades-das-borrachas-vulcanizadas/propriedades-fisicas/propriedades-mecanicas/dureza/> (acedido em 27 de Novembro de 2018).
34. Tranquilli, J. 2014. "Hard to Handle: Measuring Durometer Shore". <http://www.applerrubber.com/hot-topics-for-engineers/rubber-hardness-investigating-durometershores/> (acedido em 27 de Novembro de 2018).
35. Mário Caetano, Ciência e Tecnologia da Borracha. Resistência à Abrasão, <https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/propriedades-das-borrachas-vulcanizadas/propriedades-tribologicas/resistencia-a-abrasao/> (acedido em 27 de Novembro de 2018).
36. Cardoso, Fernando Aleixo. 2010. Estudo do desempenho dos compostos de borracha utilizados na fabricação de bandas de rodagem dos pneus automotivos em função dos pavimentos das rodovias. Dissertação para grau de mestre em Engenharia Mecânica - USP. 133 pp.
37. Brown, R. 2006. Physical Testing of Rubber. Springer-Verlag New York Inc., 6ª Edição. 388 pp.
38. Mário Caetano, Ciência e Tecnologia da Borracha. Propriedades Físicas, <https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/propriedades-das-borrachas-vulcanizadas/propriedades-fisicas/> (acedido em 24 de Novembro de 2018).
39. Rudnik, Ewa, 2008. Compostable Polymer Materials. 1st ed., Elsevier.
40. De Paoli, Marco Aurélio. 2008. Degradação e Estabilização de Polímeros. 2a versão, Chemkeys (versão PDF acedida em 25 de Maio de 2018).
41. Ferreira, José. 2004. Estudo da degradabilidade do poliestireno modificado quimicamente, Dissertação para grau mestre em Química, Universidade do Minho 103 pp.
42. Osijami, Jody, 2009. Degradação de Poliestirenosulfonato de sódio fotossensibilizada pelo corante QTX. Tese de Doutorado em Ciências Físico-Químicas, Instituto Quimica São Carlos - USP pp.127.
43. Karlsson, S., & Albertsson, A.-C. 1995. Techniques and mechanisms of polymer

- degradation. *Degradable Polymers*, 29–42. doi:10.1007/978-94-011-0571-2_3.
44. Ruth Santana, *Degradação e Estabilização de Polímeros*, 2009, Departamento Engenharia de Materiais - UFRGS. https://chasqueweb.ufrgs.br/~ruth.santana/degradacao_estabilizacao/Index.html (acedido em 30 de Novembro de 2018).
 45. Seixas, M. V. , Wiebeck, Esper, F. J., 2014. Comportamento de plásticos de engenharia após imersão em etanol, Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais.
 46. Yousif, E. & Haddad, R. 2013. Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review. *SpringerPlus*, 2, 392-430.
 47. Fragata, F. , Amorim, C. C. & Ordine, A. 2010. Desempenho de tintas de acabamento frente às radiações UVA e UVB, e condensação da humidade, *Corros. Prot. Mater.*, Vol. 29, Nº 3 <http://www.scielo.mec.pt/pdf/cpm/v29n3/v29n3a02.pdf> (versão PDF acedida em 1 de Fevereiro de 2019).
 48. Callister Jr., W. D. 2002. *Ciência e engenharia de materiais*. 5ed. Rio de Janeiro: Ed. LTC S.A.
 49. Ruth Santana, *Degradação e Estabilização de Polímeros -Processo Degradação Térmica*, 2009, Departamento Engenharia de Materiais - UFRGS. https://chasqueweb.ufrgs.br/~ruth.santana/degradacao_estabilizacao/311%20T%C3%A9rmica.html (acedido em 30 de Novembro de 2018).
 50. Zuim, B. B. 2013. Reaproveitamento energético dos refugos industriais do processo de rotomoldagem a partir da gaseificação. Tese de mestrado de Engenharia Elétrica e de Sistemas, Faculdade de Engenharia de São Carlos - USP pp. 140.
 51. Mahalakshmi, V. 2014. Evaluation of Biodegradation of Plastics. *IJIRD*, Vol.3 Issue 7 185-190.
 52. El Walil, S. 1994. *Materials Science and Engineering Lab Manual*. Boston: PWS Publishing Company.
 53. BEL Equipamentos Analíticos Lda, *Microscópio Metalográfico Invertido*, BEL Engineering, Monza, Itália <http://www.belequipamentos.com.br/capa.asp?pi=produto&proid=848> (acedido a

15 de Maio de 2019).

54. Mecânica dos Meios Sólidos, 2003. Materiais I - Microscopia Ótica. Departamento de Engenharia Mecânica, Escola Superior de Tecnologia de Setúbal (versão PDF acedida em 15 de Maio de 2019).
55. Carlos Sá. 2001. Digital analyses of SEM images for materials characterization and interface/surface studies of biological materials, CEMUP, Porto.
56. Hoshino, Akira et al (2007) Study of the Determination of the Ultimate Aerobic Biodegradability of Plastic Materials Under Controlled Composting Conditions, J. Polym Environ 15: 275-280.
57. Pena de Sousa, Rafael Lopes, Paiva, Thiago (2011) Biodegradação de Filme Polimérico Sintetizado nas Condições de um Laboratório, Ensaio e Ciência Ciências Biológicas, Agrárias e da Saúde, Vol 15 nº2.
58. Rosa, D. S.; Chui, Q.S.H.; Filho, R.P.; Agnelli, J.A.M. 2002. Biodegradação de PHB, PHB-V e PCL em solo compostado. Polímeros: Ciência e Tecnologia, São Paulo, v.12, nº 4, pp. 311-317.
59. Skoog, D. A. , Holler, F. J. e Nieman, T. A. 2002. Princípios de Análise Instrumental, 5 Ed., Bookman, Porto Alegre.
60. Análises Térmicas, Como interpretar curvas de TGA e DSC, <http://www.analisestermicas.com.br/como-interpretar-curvas-de-tga-e-dsc/> (acedido em 11 de Outubro de 2018).
61. Ionashiro, M., Giolito, I. 2004. Fundamentos de termogravimetria: análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial, Giz Editorial, São Paulo 82 pp.
62. Harris, Daniel C. 2003. Quantitative Chemical Analysis. W.H. Freeman & Co., 6ªEdição. 928 pp.
63. Almeida, Paula Maria Dias de Castro. 2012. Reciclagem de polímeros - uma abordagem em contexto escolar. Dissertação para obtenção de grau de mestre em Ciências - Formação Contínua de Professores, Área de Físico-Química, Universidade do Minho 127 pp.
64. Portaria nº15/96. Diário da República n.º 19/1996, Série I-B de 1996-01-23 pp. 128-129.
65. Russo, M.A.T. 2003. Tratamento de resíduos sólidos. Dissertação de Mestrado,

Departamento de Engenharia Civil: Faculdades de Ciências e Tecnologias -
Universidade de Coimbra, Portugal.

66. Pereira Neto, J. T. 1987. On the Treatment of Municipal Refuse and Sewage Sludge Using Aerated Static Pile Composting – A Low Cost Technology Approach. University of Leeds, Inglaterra, pp. 839-845.
67. Haug, R.T. 1993. The Practical Handbook of Compost Engineering. Lewis Publishers, Boca Raton.
68. Sousa, D.M.F. 2008. Aplicação do processo de compostagem na estabilização de dejectos de coelho. Dissertação de Mestrado, Departamento de Ambiente e Ordenamento - Universidade de Aveiro, Portugal, 128 pp.
69. Paradela, Catarina do Souto. 2014. Projeto piloto de compostagem acelerada. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto 108 pp.
70. Almeida de Oliveira, E. M. et al. 2008. Compostagem. Disciplina Matéria Orgânica do Solo - Dr. Carlos Cerri, ESALQ - USP https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/Compostagem_000fhc8nfqz02wyiv80efhb2adn37yaw.pdf (versão PDF descarregada em 7 de Outubro de 2018).
71. Turovskiy, I.S. and Mathai, P. K. 2006. Wastewater sludge processing. Wiley-Interscience, Hoboken, NJ. ISBN 0-471-70054-1, 366 pp.
72. Nogueira, Maria de Castro, 2013. Valorização de biorresíduos no município de Paços de Ferreira, Dissertação para grau Mestre em Engenharia do Ambiente, FEUP 198 pp.
73. Batista, J.G.F. & Batista, E.R.B. 2007. Compostagem – Utilização em horticultura. Universidade dos Açores, Angra do Heroísmo, Açores, 252 pp.
74. Kiehl, E.J. 1998. Manual de compostagem: maturação e qualidade do composto. Piracicaba, Brasil 227 pp.
75. D'Almeida, M. L. O. & Vilhena, A. 2000. Lixo Municipal: Manual de Gerenciamento Integrado. São Paulo: IPT/CEMPRE, 2ªed.
76. Epstein, E. 2011. Industrial Composting: Environmental Engineering and Facilities Management. CRC Press, Taylor & Francis, Boca Raton, New York, Number 13: 978-1-4398-4532-5, 338 pp.

77. Heidemann, B.R. , Silva, E. , Soares, M. , Barbosa, V. 2006. Tratamento e disposição final de resíduos - compostagem acelerada: análise microbiológica do composto. Revista Brasileira de Ciências Ambientais nº5 (versão PDF acedida a 18 de Março de 2018).
78. Silva, J. G. , Eigenheer, E. M. , Rodrigues, D. C. 2009. Produção e aproveitamento do composto orgânico a partir de resíduos de origem vegetal no campus da Universidade Federal Fluminense, V Congresso Nacional de Excelência em Gestão, Rio de Janeiro, ISSN.
79. Júnior, E. 2012. Projeto industrial para aeração automática de leiras de compostagem orgânica; Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Mecânica - Universidade Federal da Uberlândia, Brasil. 88 pp.
80. Cunha Queda, A. C. F. 1999. Dinâmica de azoto durante a compostagem de materiais biológicos putrescíveis. Dissertação para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Agro-Alimentar, ISA-UTL, Lisboa, 257 pp.
81. Tchobanoglous G. , Thiesen, H. & Vigil, S. A. 1993. Integrated solid waste management: Engineering principles and management issues. New York: MC Graw-Hill.
82. Cordeiro, N. M. 2010. Compostagem de resíduos verdes e avaliação da qualidade dos compostos obtidos - caso de estudo da algar S.A. Dissertação de Mestrado, Instituto Superior de Agronomia - Universidade técnica de Lisboa, Portugal. 102 pp.
83. Formato Verde, 2007. Guia de Compostagem. Serviços Municipalizados de Saneamento Básico de Viana do Castelo, ISBN: 978-972-99964-4-3.
84. Golueke, C.G. 1981. Principles of Biological Resource Recovery, Biocycle 22. p.36 – 40.
85. Soares, E.V. 2013. Bioquímica e Microbiologia - cópia das transparências projetadas nas aulas teóricas, ISEP.
86. Santos, J.D. 2007. Caracterização físico-química e biológica em diferentes laboratórios de produtos obtidos a partir da compostagem de resíduos orgânicos biodegradáveis. Dissertação de Mestrado, Departamento de Zoologia e Antropologia: FCUP.
87. Fernandes, M.J.C. 2012. Avaliação do processo a implementar numa central de

- compostagem: formulação de misturas de resíduos. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto – Universidade do Porto, Portugal.
88. Costa, Mariana. 2014. Estudo de Processos de Compostagem Centralizada e Doméstica Aplicáveis à Empresa Ambisousa. Dissertação para obtenção de grau de mestre em Engenharia do Ambiente, FEUP. 134 pp.
 89. Fernandes, P.A.L. 1999. Estudo Comparativo e Avaliação de Diferentes Sistemas de Compostagem de Resíduos Sólidos Urbanos. Departamento de Engenharia Civil: Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, 113 pp.
 90. Fernandes, F., da Silva, S. 1999. PROSAB - Manual prático para a compostagem de bio-sólidos. Universidade Estadual da Londrina - Paraná, Brasil. 91 pp.
 91. Kreith, F. & Tchobanoglous, G. 2002. Handbook of solid waste management. 2a ed.: McGraw-Hill. 894 pp.
 92. Mustin, M. 1987. Le compost gestion de la matière organique. Édition François Dubusc, 954 pp.
 93. Beffa, T. 2002. The composting biotechnology: a microbial aerobic solid substrate fermentation complex process. The composting process and management 37 pp. (versão PDF acedida em 14 de Julho de 2019).
 94. Mendes, Joana Simões Saldanha. 2011. Compostagem de espécies invasoras Acácia, Tese de Mestrado em Gestão Ambiental e Ordenamento Território, Instituto Politécnico Viana do Castelo , 48 pp.
 95. Ventura, M. 2009. Modelização de um processo aeróbico de tratamento biológico de resíduos. Dissertação de Mestrado, Departamento de Ambiente e Ordenamento - Universidade de Aveiro, Portugal. 118 pp.
 96. Korotkova, T. G. et al. 2016. Physical properties and chemical composition of the rice husk and dust. Oriental Journal of Chemistry, Vol. 32, No. (6) 3213-3219 (<http://dx.doi.org/10.13005/ojc/320644>).
 97. Kannan, R. & Paramanathan, B. 2014. Studies on biodegradability of rice husk/e-glass/polypropylene hybrid composite. Global Engineers and Technologists Review, Vol.4 No.3.

98. Zhao, Qiang et al. 2008. Biodegradation behaviour of polycaprolactone/rice husk ecocomposites in simulated soil medium. *Polymer Degradation and Stability* 93 (2008) pp.1571-1576, Elsevier.
99. Centro Tecnológico das Indústrias do Couro. A Curtimenta do Couro. Centro Tecnológico do Calçado de Portugal (versão PDF acedida em 12 de Maio de 2019 <https://www.ctcp.pt/docs/docmediagaleria/518gsy.pdf>).
100. Cobrasil, A História do Couro. <https://www.cobrasil.com.br/pt/a-historia-do-couro> (acedido a 30 de Março de 2019).
101. Ya-nan Wang, Bi Shi, Jing Li et al. 2012. A novel wet-white technology based on an amphoteric organic tanning agent. 9th Asian International Conference of Leather Science and Technology, IULTCS.
102. Chirila, C., Deselnicu, V., Crudu, M., 2015. Comparative study regarding the resistance of wet-white and wet-blue leather to the growth of fungi. *Leather and Footwear Journal* 14 pp. 107-120.
103. Derammelaere, Victor. 2018. Biodegradation of wet-white leather, Tese de Mestrado em Engenharia Química, DEQ-ISEP.
104. Newalk. Materiais-Componentes-Tecnologias para Calçado do Futuro. 2014. <https://www.ctcp.pt/docs/docmediagaleria/501mxk.pdf> (acedido em 16 de Julho de 2018).
105. Oliveira, M. A. S. , Cassu, S. N. , Mello, S. A. C. & Dutra, J. C. N. , 2015. Influência do método de vulcanização nas propriedades mecânicas e na densidade de ligações cruzadas da borracha, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 26, 2016, pp. 43-48.
106. Direct Industry, Produtos Gibitre Instruments - Reómetro MD, 2019. http://www.directindustry.com/pt/prod/gibitre-instruments-srl/product-72916-1480949.html#product-item_1480921 (acedido em 25 de Novembro de 2018).
107. International Organization for Standardization, ISO 22654:2002 - Calçado - Métodos de ensaio para solas - Resistência à Tração e Alongamento.
108. Ecco, Luiz Gustavo. 2006. Relatório de Estágio Curricular III - BorrachasWolf, Indústria de artefactos de borracha, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal Santa Catarina, <http://ensaio.org/2--atividades-desenvolvidas.html?page=2> (acedido em 30 de Novembro de 2018).

109. Mário Caetano, Ciência e Tecnologia da Borracha. Resistência ao Rasgo, <https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/propriedades-das-borrachas-vulcanizadas/propriedades-fisicas/propriedades-mecanicas/resistencia-ao-rasgo/> (acedido em 27 de Novembro de 2018).
110. Branco, Carlos A. G. de Moura, 1998. Mecânica Dos Materiais. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 3^o Edição.
111. Albuquerque, W. V. et al, 1980. Manual de Laboratório de Física. McGraw-Hill do Brasil, São Paulo.
112. International Organization for Standardization, ISO 20871:2001 - Calçado - Métodos de ensaio para solas - Resistência à Abrasão.
113. Lipor. Resíduos Urbanos - Descrição da Unidade de Valorização Orgânica. <https://www.lipor.pt/pt/residuos-urbanos/valorizacao-organica/descricao-unidade/> (acedido em 11 de Dezembro de 2018).
114. Kiehl, E. J. 2004. Manual de Compostagem: maturação e qualidade do composto. Piracicaba: ESALQ-USP, 4^a edição, 173 pp.
115. Brietzke, Débora. 2016. Avaliação do processo de compostagem considerando a relação carbono/nitrogénio. Trabalho obtenção grau de bacharel em Engenharia Ambiental, Centro Universitário UNIVATES, 60 pp (versão PDF descarregada 18 de Março de 2018).
116. Cooper, M. , Zanon, A. R. , Reia, M. R. , Morato, R. W. 2010. Compostagem e reaproveitamento de resíduos orgânicos agroindustriais: teórico e prático. Série Produtor Rural, ESALQ-USP, edição especial (versão PDF descarregada em 18 de Março de 2018).
117. Sreejith, M. P., Balan, A. K. et al. 2017. Biodegradation behaviour of styrene butadiene rubber (SBR) reinforced with modified coconut shell powder, AIP Conf. Proc. 1849, 020047-1–020047-8.
118. American Society for Testing and Materials, ASTM D-4972-01 - Standard Test Method for pH of soils.
119. Leica Microsystems. Microscópio ótico invertido para metalografia (<https://www.leica-microsystems.com/pt/produtos/microscopios-oticos/detalhes/product/show/Products/leica-dmi8-id/>).
120. Misman, M.A. & Azura, A.R. 2018. The mechanical properties enhancement of

biodegradable aminofunctional starch/NBR latex films, Preprints, Materials and Mineral Resources Engineering, Penang, Malaysia.

7. Anexos

Anexo A – Ensaio de reometria

Nas Figuras A1 – A4 estão representadas as curvas reométricas (Torque vs tempo) das três solas em análise: Base 180.000, Mistura Base + 40% couro wet-white e Mistura Base + 40% casca de arroz, com os respectivos parâmetros reométricos: torque mínimo (ML), torque máximo (MH), tempo de pré vulcanização (T_{s_x}) e tempo ótimo de vulcanização ($T'90$).

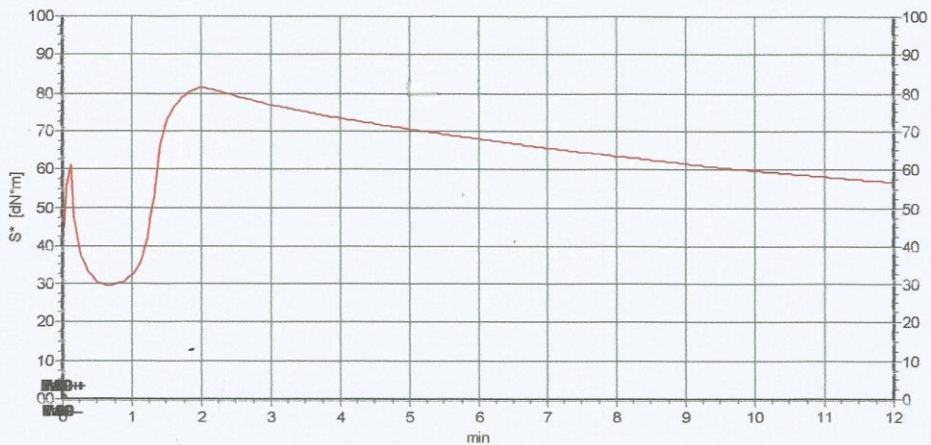
Estas curvas foram retiradas a partir do reómetro de disco oscilante de câmara fixa (ODR), modelo *RCC 2015056* da *Gibitre Instruments*, tendo sido testadas duas temperaturas: 150 e 175°C.



TEST REPORT

Identificação		Identificação		Rheo OD 175°C 12min	
Ref.Interna	(Generic)	Produto	BT 180.000 BASE	Ângulo de oscilação	3 deg
Encomenda		Código do Produto		Temperatura Prato Superior	175 °C
Lote		Tratamento	Original State	Temperatura prato inferior	175 °C
Data	30/05/2018	Cliente	<Generic>	Tempo ensaio	12 min
Instrumento	RCC 2015056	Código do Cliente	0	Tolerância temperatura	0.5 °C
		Utilizador	Administrator		

ShoreA Hardness
IRHD Hardness
Density [g/cm3]
Notas 3- 40% couro



Batch	ML dN*m	MH dN*m	Ts 2 min	t' 90 min	M 90 dN*m	
Max. Tol.	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Tol.min.	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
■ 3	29.78	86	1.138	0.97	1.60	76.12

Max
Min
Média
Dv.Padrão
Cp
Cpk

Assinatura

ML: Torque mínimo; MH: Torque máximo; Ts: Tempo para o aumento para o torque seleccionado; t': Tempo para atingir a percentagem de vulcanização seleccionada; M: Torque à percentagem de vulcanização $(MH-ML)/100 \times M$, calculada sobre a curva seleccionada (S: Curva elástica; S*: Curva Complexa).



Processado por GIBITRE INSTRUMENTS srl

Figura A2 - Ensaio reometria (Torque (dN*m) vs tempo (min)) para couro wet-white a 175°C

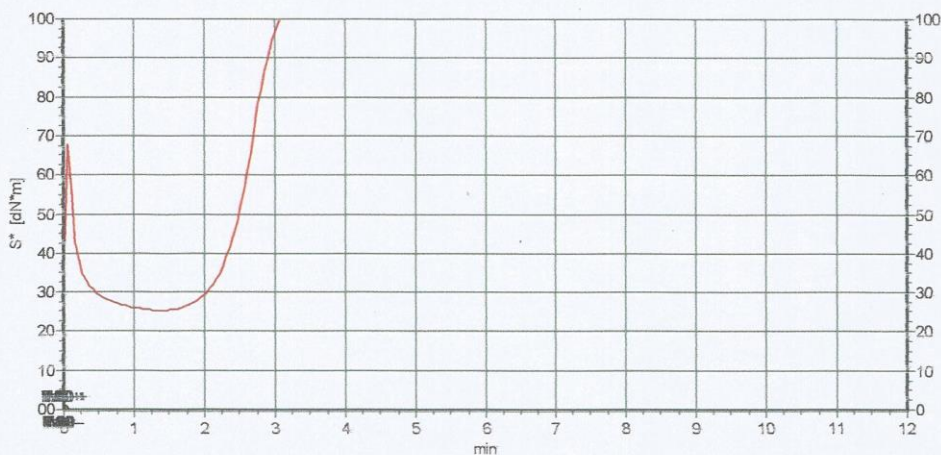


TEST REPORT

Identificação		Identificação		Rheo OD 175°C 12min	
Ref.Interna	(Generic)	Produto	BT 180.000 BASE	Angulo de oscilação	3 deg
Encomenda		Código do Produto		Temperatura Prato Superior	175 °C
Lote		Tratamento	Original State	Temperatura prato inferior	175 °C
Data	30/05/2018	Cliente	<Generic>	Tempo ensaio	12 min
Instrumento	RCC 2015056	Código do Cliente	0	Tolerância temperatura	0.5 °C
		Utilizador	Administrator		

ShoreA Hardness
IRHD Hardness
Density [g/cm3]

Notas 2- 40% casca de arroz



Batch	ML dN*m	MH dN*m	Ts 2 min	t' 90 min	M 90 dN*m
Max. Tol.	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Tol.min.	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
■ 2	25.38	111.33	1.85	3.16	102.73

Max
Min
Média
Dv.Padrão
Cp
Cpk

Assinatura

ML: Torque mínimo; MH: Torque máximo; Ts: Tempo para o aumento para o torque seleccionado; t': Tempo para atingir a percentagem de vulcanização seleccionada; M: Torque à percentagem de vulcanização ((MH-ML)/100)* + M, calculada sobre a curva seleccionada (S': Curva elastica; S*: Curva Complexa);



Processado por GIBITRE INSTRUMENTS srl

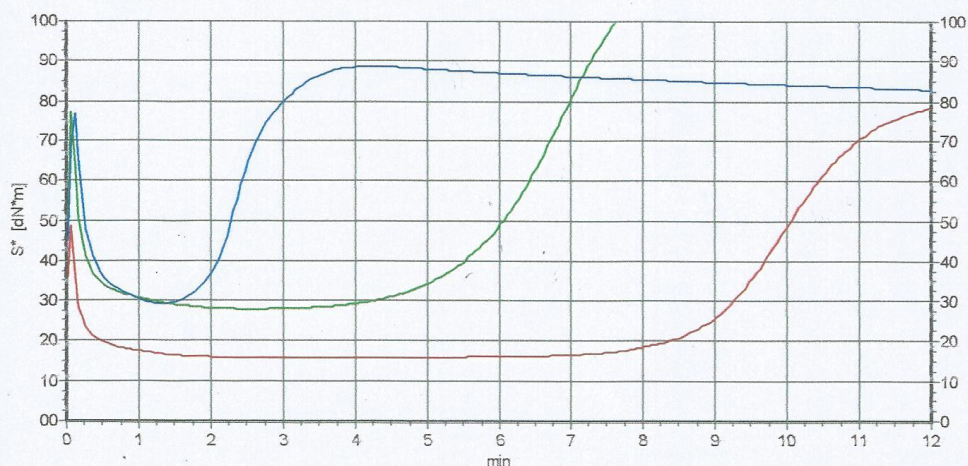
Figura A3 - Ensaio reometria (Torque (dN*m) vs tempo (min)) para casca de arroz a 175°C



TEST REPORT

Identificação		Identificação		Rheo OD 150°C 12MINUTOS	
Ref.Interna	(Generic)	Produto	BT 180.000 BASE	Ângulo de oscilação	3 deg
Encomenda		Código do Produto		Temperatura Prato Superior	150 °C
Lote		Tratamento	Original State	Temperatura prato inferior	150 °C
Data	01/06/2018	Cliente	<Generic>	Tempo ensaio	12 min
Instrumento	RCC 2015056	Código do Cliente	0	Tolerância temperatura	0.5 °C
		Utilizador	Administrator		

ShoreA Hardness	Notas	1-BASE BT180.000
IRHD Hardness		2-40% CASCA ARROZ
Density [g/cm3]		3-40% COURO



Batch	ML dN*m	MH dN*m	Ts 2 min	t' 90 min	M 90 dN*m
Max. Tol.					
Toi.min.					
1	15.73	78.42	7.76	11.15	72.15
2	27.99	123.15	4.21	8.53	113.63
3	29.27	88.65	1.70	3.17	82.71
Max	29.27	123.15	7.76	11.15	113.63
Min	15.73	78.42	1.70	3.17	72.15
Média	24.33	96.74	4.56	7.62	89.50
Dv.Padrão	7.4753	23.4367	3.0448	4.0676	21.5567
Cp					
Cpk					

Assinatura

ML: Torque mínimo; MH: Torque máximo; Ts: Tempo para o aumento para o torque seleccionado; t': Tempo para atingir a percentagem de vulcanização seleccionada; M: Torque à percentagem de vulcanização ((MH-ML)/100)* + M. calculada sobre a curva seleccionada (S': Curva elastica; S'': Curva Complexa);



Processado por GIBITRE INSTRUMENTS srl

Figura A4 - Ensaio reometria (Torque (dN*m) vs tempo (min)) para Base BT 180.000, couro wet-white e casca de arroz a 150°C

Anexo B – Ensaios Mecânicos

Neste anexo serão apresentados os ensaios efetuados para os parâmetros mecânicos da resistência à abrasão, resistência ao rasgamento, tensão de rotura e do alongamento na rotura. De salientar que após o ensaio de biodegradação, para os três últimos parâmetros referidos, foram apenas testadas duas amostras de cada sola, pois uma vez que os provetes teriam de ter determinadas dimensões, apenas foi possível soterrar tais amostras.

- **Resistência ao Rasgamento**

Os ensaios de resistência ao rasgamento foram executados num dinamómetro da *Gibitre Instruments*, estando a fórmula de cálculo expressa na equação 2.

$$\text{Rasgamento} \left(\frac{\text{kgf}}{\text{cm}} \right) = \frac{\text{Força (kgf)}}{\text{Espessura (cm)}} \quad (\text{eq.2})$$

Os resultados obtidos para as três solas: Base 180.000, Mistura Base + 40% casca de arroz e Mistura Base + 40% couro wet-white antes e após o ensaio de biodegradação, estão descritos nas Tabelas B1-B3, respetivamente.

Tabela B1 – Valores obtidos para resistência ao rasgamento (kgf/cm) para a sola contendo a base BT180.000

Antes	1	2	3	4	5	6	Média
Espessura (mm)	2,92	2,93	2,70	2,93	2,92	2,98	
Força (kgf)	2,93	3,44	3,21	2,58	3,04	2,86	
Rasgamento (kgf/cm)	10,03	11,74	11,89	8,81	10,41	9,60	10,41
Depois	1	2	3	4	5	6	Média
Espessura (mm)	2,89	2,90					
Força (kgf)	2,38	2,79					
Rasgamento (kgf/cm)	8,24	9,62					8,93

Tabela B2 - Valores obtidos para resistência ao rasgamento (kgf/cm) para a sola com a mistura base + 40 % casca de arroz

Antes	1	2	3	4	5	6	Média
Espessura (mm)	2,92	2,95	2,86	3,02	2,94	3,01	
Força (kgf)	3,83	3,61	3,70	3,58	4,02	3,54	
Rasgamento (kgf/cm)	13,12	12,24	12,94	11,85	13,67	11,76	12,60
Depois	1	2	3	4	5	6	Média
Espessura (mm)	2,94	2,96					
Força (kgf)	3,35	2,55					
Rasgamento (kgf/cm)	11,39	8,61					10,00

Tabela B3 – Valores obtidos para resistência ao rasgamento (kgf/cm) para a sola com a mistura base + 40 % couro wet-white

Antes	1	2	3	4	5	6	Média
Espessura (mm)	2,94	2,99	2,97	2,98	2,93	3,04	
Força (kgf)	5,00	4,87	5,88	4,52	5,04	4,88	
Rasgamento (kgf/cm)	17,01	16,29	19,80	15,17	17,20	16,05	16,92
Depois	1	2	3	4	5	6	Média
Espessura (mm)	2,92	2,90					
Força (kgf)	3,19	2,75					
Rasgamento (kgf/cm)	10,92	9,48					10,20

- **Resistência à Abrasão**

Os ensaios de resistência à abrasão foram executados num abrasímetro da *Pegosal*, estando a fórmula de cálculo expressa na equação 3. De realçar que para este ensaio, a distância percorrida pela amostra foi de metade, daí que na fórmula o valor tenha de ser multiplicado por ½.

$$Resistência\ abrasão\ (mm^2) = \frac{0,2}{m\ (padrão)} \times \frac{(m1 - m2) \times 1000}{d\ (amostra) \times 2} \quad (eq.3)$$

Os resultados obtidos para as três solas: Base 180.000, Mistura Base + 40% casca de arroz e Mistura Base + 40% couro wet-white antes e após o ensaio de biodegradação, estão descritos nas Tabelas B4-B6, respectivamente.

Tabela B4 – Valores obtidos para a resistência à abrasão (mm³) para a sola contendo a base BT180.000

Antes	Massa inicial – m ₁ (g)	Massa final – m ₂ (g)	m ₁ -m ₂ (g)	Abrasão (mm ³)
1	0,668	0,583	0,085	168
2	0,662	0,574	0,088	174
3	0,665	0,579	0,086	170
	Massa padrão (g)	0,184	Média	171
Depois	Massa inicial – m ₁ (g)	Massa final – m ₂ (g)	m ₁ -m ₂ (g)	Abrasão (mm ³)
1	0,646	0,547	0,099	171
2	0,646	0,541	0,105	181
3	0,658	0,560	0,098	169
	Massa padrão (g)	0,209	Média	173

Tabela B5 - Valores obtidos para a resistência à abrasão (mm³) para a sola contendo a mistura base + 40 % casca de arroz

Antes	Massa inicial – m ₁ (g)	Massa final – m ₂ (g)	m ₁ -m ₂ (g)	Abrasão (mm ³)
1	0,661	0,467	0,194	386
2	0,665	0,466	0,199	396
3	0,667	0,460	0,207	412
	Massa padrão (g)	0,184	Média	398
Depois	Massa inicial – m ₁ (g)	Massa final – m ₂ (g)	m ₁ -m ₂ (g)	Abrasão (mm ³)
1	0,698	0,495	0,203	342
2	0,694	0,481	0,213	359
3	0,663	0,451	0,212	357
	Massa padrão (g)	0,209	Média	352

Tabela B6 - Valores obtidos para a resistência à abrasão (mm³) para a sola contendo a mistura base + 40 % couro wet-white

Antes	Massa inicial – m ₁ (g)	Massa final – m ₂ (g)	m ₁ -m ₂ (g)	Abrasão (mm ³)
1	0,706	0,553	0,153	302
2	0,714	0,566	0,148	292
3	0,704	0,548	0,156	307
	Massa padrão (g)	0,184	Média	300
Depois	Massa inicial – m ₁ (g)	Massa final – m ₂ (g)	m ₁ -m ₂ (g)	Abrasão (mm ³)
1	0,677	0,522	0,155	264
2	0,663	0,519	0,144	245
3	0,670	0,528	0,142	242
	Massa padrão (g)	0,209	Média	251

- **Tensão de rotura e Alongamento na rotura**

Os ensaios de tensão de rotura e alongamento na rotura, foram executados num dinamómetro da *Gibitre Instruments*, com o seu valor a ser obtido diretamente do próprio equipamento. Nas Tabelas B7 – B9, apresentam-se respetivamente os valores referentes as três solas, Base 180.000, Mistura Base + 40% casca de arroz e Mistura Base + 40% couro wet-white, antes e após o ensaio de biodegradação.

Tabela B7 - Valores obtidos do Alongamento (%) e da tensão de rutura (kgf/cm²) para a sola contendo a base BT180.000

Antes	1	2	3	4	5	6	Média
Espessura (mm)	2,85	2,90	2,87	2,85	2,89	2,67	
Largura (mm)	6						
Área (mm ²)	17,10	17,38	17,22	17,10	17,34	16,02	
Alongamento (%)	960	880	990	930	980	890	938
Tensão Rotura (kgf/cm ²)	118	122	137	122	133	122	126
Depois	1	2	3	4	5	6	Média
Espessura (mm)	2,89	2,83					
Largura (mm)	6						

Área (mm ²)	17,32	16,96					
Alongamento (%)	510	520					515
Tensão Rotura (kgf/cm ²)	69	74					72

Tabela B8 - Valores obtidos do Alongamento (%) e da tensão de rutura (kgf/cm²) para a sola contendo a mistura base + 40 % casca de arroz

Antes	1	2	3	4	5	6	Média
Espessura (mm)	2,92	2,96	2,96	2,97	2,94	2,99	
Largura (mm)	6						
Área (mm ²)	17,54	17,74	17,78	17,80	17,66	17,94	
Alongamento (%)	130	190	210	120	120	170	157
Tensão Rutura (kgf/cm ²)	22	25	24	25	22	24	24
Depois	1	2	3	4	5	6	Média
Espessura (mm)	2,93	2,94					
Largura (mm)	6						
Área (mm ²)	17,58	17,66					
Alongamento (%)	40	40					40
Tensão Rutura (kgf/cm ²)	35	36					36

Tabela B9 - Valores obtidos do Alongamento (%) e da tensão de rutura (kgf/cm²) para a sola contendo a mistura base + 40 % couro wet-white

Antes	1	2	3	4	5	6	Média
Espessura (mm)	3,00	2,98	2,97	2,94	2,95	2,96	
Largura (mm)	6						
Área (mm ²)	18,02	17,86	17,80	17,66	17,70	17,76	
Alongamento (%)	570	560	570	410	380	460	492
Tensão Rutura (kgf/cm ²)	58	57	61	57	59	57	58
Depois	1	2	3	4	5	6	Média
Espessura (mm)	2,92	2,91					
Largura (mm)	6						
Área (mm ²)	17,52	17,46					
Alongamento (%)	380	390					385
Tensão Rutura (kgf/cm ²)	66	76					71

Anexo C – Ensaios de controlo do produto de compostagem

No presente anexo, serão apresentados os valores dos parâmetros para o controlo do produto de compostagem, em particular a temperatura, o pH e a humidade durante o processo de biodegradação acelerada.

- **Temperatura e Humidade**

Tabela C1 - Dados de temperatura e humidade no processo de biodegradação do produto de compostagem

Amostras	Dia 1		Dia 2		Dia 3		Dia 4		Dia 5 - manhã	
	T (°C)	Hum (%)	T (°C)	Hum (%)	T (°C)	Hum (%)	T (°C)	Hum (%)	T (°C)	Hum (%)
1	53,7	-	55,1	-	57,5	-	57,4	-	55,4	-
2	53,9	-	56,3	-	57,9	-	57,6	-	53,6	-
3	50,3	-	54,4	-	57,1	-	57,5	-	55,0	-
4	49,4	-	52,9	-	55,7	-	58,3	-	55,4	-
5	48,7	-	52,9	-	54,3	-	57,0	-	55,5	-
6	49,1	-	55,0	-	55,4	-	57,0	-	53,6	-
7	54,3	-	55,1	-	57,0	-	57,9	-	55,8	-
8	51,9	-	51,5	-	56,8	-	58,1	-	55,1	-
T _{banho} (°C)	60,6		58,1		59,6		58,6		56,1	
T _{banho 2} (°C)	60,8		58,3		59,2		58,7		55,9	
T _{laboratório} (°C)	21,5		22,1		22,6		25,7		26,7	

Amostras	Dia 5 - tarde		Dia 6 - manhã		Dia 6 - tarde		Dia 7		Dia 8	
	T (°C)	Hum (%)	T (°C)	Hum (%)	T (°C)	Hum (%)	T (°C)	Hum (%)	T (°C)	Hum (%)
1	56,6	-	54,5	-	56,3	-	54,2	85	56,7	85
2	56,1	-	55,9	-	56,0	-	56,1	80	57,5	65
3	55,9	-	53,9	-	55,9	-	56,5	80	56,9	70
4	56,2	-	56,0	-	55,2	-	55,9	85	56,8	55
5	56,3	-	56,1	-	56,6	-	55,7	75	56,3	60
6	55,8	-	55,7	-	55,1	-	56,5	80	56,7	90
7	56,8	-	53,8	-	56,3	-	53,9	70	56,5	55
8	56,7	-	55,5	-	56,6	-	54,7	75	56,8	90
T _{banho} (°C)	57,6		58,3		58,4		58,5		59,1	
T _{banho 2} (°C)	57,5		58,2		58,2		58,3		59,2	
T _{laboratório} (°C)	27,0		26,5		26,8		27,2		25,9	

Amostras	Dia 9		Dia 10 - manhã		Dia 10 - tarde		Dia 11		Dia 12	
	T (°C)	Hum (%)	T (°C)	Hum (%)	T (°C)	Hum (%)	T (°C)	Hum (%)	T (°C)	Hum (%)
1	56,8	90	56,6	65	57,2	85	56,6	85	57,2	85
2	57,7	90	55,9	70	56,5	85	55,9	85	56,5	70
3	57,0	90	56,8	70	56,2	85	56,8	85	56,2	75
4	57,1	60	57,3	65	56,6	85	57,3	85	56,6	65
5	55,9	75	56,4	75	56,3	85	56,4	75	56,3	70
6	57,2	55	56,8	75	57,7	85	56,8	85	57,7	85
7	55,7	90	57,5	80	57,1	85	57,5	80	57,1	70
8	55,8	80	56,7	65	56,5	85	56,7	75	56,5	85
T _{banho} (°C)	58,9		59,2		59,1		59,2		59,1	
T _{banho 2} (°C)	58,7		58,9		59,3		58,9		59,3	
T _{laboratório} (°C)	23,6		24,3		24,3		24,3		25,0	

Amostras	Dia 13		Dia 14		Dia 15		Dia 16		Dia 17	
	T (°C)	Hum (%)	T (°C)	Hum (%)	T (°C)	Hum (%)	T (°C)	Hum (%)	T (°C)	Hum (%)
1	57,4	85	58,2	85	58,1	85	57,7	85	57,9	85
2	57,9	85	58,1	85	57,8	85	57,8	85	57,9	85
3	58,0	85	57,9	85	58,5	80	57,4	85	56,9	85
4	57,8	70	57,7	80	57,8	80	57,5	60	57,0	60
5	57,9	80	57,7	85	58,2	80	58,0	65	58,2	85
6	57,7	65	57,3	80	58,3	85	57,3	75	57,0	80
7	58,4	85	58,1	85	57,8	80	58,0	65	58,0	70
8	57,7	75	57,4	85	58,1	85	57,5	70	57,1	80
T _{banho} (°C)	59,2		59,6		59,4		58,9		58,7	
T _{banho 2} (°C)	59,0		59,5		59,6		58,8		58,6	
T _{laboratório} (°C)	24,5		25,1		24,5		23,8		22,7	

Amostras	Dia 18		Dia 19		Dia 20		Dia 21		Dia 22	
	T (°C)	Hum (%)	T (°C)	Hum (%)	T (°C)	Hum (%)	T (°C)	Hum (%)	T (°C)	Hum (%)
1	58,0	80	57,5	90	58,5	80	57,2	85	58,0	80
2	57,6	90	57,7	90	57,2	85	58,0	85	57,6	90
3	58,1	90	57,1	75	58,1	60	58,4	85	58,1	90
4	58,5	80	57,4	85	58,5	60	58,1	85	58,5	80
5	57,6	70	57,3	75	57,6	85	57,6	85	57,6	75
6	57,9	90	56,9	85	58,9	80	57,1	85	57,9	90
7	57,8	65	56,9	80	58,0	80	58,5	85	57,8	65
8	57,8	65	56,9	85	57,9	85	57,5	80	57,8	65
T _{banho} (°C)	59,7		58,8		58,5		58,6		59,7	
T _{banho 2} (°C)	59,8		58,6		58,6		58,8		59,8	
T _{laboratório} (°C)	23,6		22,8		24,0		23,5		23,6	

Amostras	Dia 23		Dia 24		Dia 25		Dia 26		Dia 27	
	T (°C)	Hum (%)	T (°C)	Hum (%)	T (°C)	Hum (%)	T (°C)	Hum (%)	T (°C)	Hum (%)
1	57,5	85	58,5	80	57,2	85	57,5	80	57,8	85
2	57,7	85	57,2	80	58,0	85	57,1	80	58,1	85
3	57,1	70	58,1	65	58,4	85	56,5	65	58,2	70
4	57,4	85	58,5	70	58,1	85	57,1	70	58,7	65
5	57,3	75	57,6	80	57,6	85	57,5	60	58,5	70
6	56,9	90	58,9	80	57,1	85	57,3	70	58,5	70
7	56,9	80	58,0	80	58,5	85	57,7	70	58,3	70
8	56,9	90	57,9	85	57,5	90	56,9	70	57,8	80
T _{banho} (°C)	58,8		58,5		58,7		58,6		59,5	
T _{banho 2} (°C)	58,6		58,6		58,5		58,8		59,7	
T _{laboratório} (°C)	22,8		22,8		24,0		23,5		24,6	

Amostras	Dia 28		Dia 29		Dia 30		Dia 31		Dia 32	
	T (°C)	Hum (%)	T (°C)	Hum (%)	T (°C)	Hum (%)	T (°C)	Hum (%)	T (°C)	Hum (%)
1	58,4	65	58,3	80	58,0	80	57,9	75	58,2	60
2	58,7	80	58,2	70	58,6	85	58,0	80	57,6	60
3	57,9	65	57,7	90	58,4	90	57,9	70	57,7	60
4	58,3	65	58,0	85	58,3	85	57,4	75	57,7	85
5	59,4	80	57,7	85	58,7	85	56,9	85	58,3	70
6	59,0	60	58,4	85	58,4	90	57,7	85	57,3	85
7	58,6	80	58,8	80	58,8	85	57,5	80	58,4	70
8	57,9	75	58,2	80	57,7	85	57,5	70	57,8	85
T _{banho} (°C)	59,8		59,0		59,1		59,0		58,9	
T _{banho 2} (°C)	59,6		59,0		58,9		59,1		58,7	
T _{laboratório} (°C)	25,5		22,0		24,6		25,2		24,4	

Amostras	Dia 33		Dia 34		Dia 35		Dia 36		Dia 37	
	T (°C)	Hum (%)	T (°C)	Hum (%)	T (°C)	Hum (%)	T (°C)	Hum (%)	T (°C)	Hum (%)
1	57,9	85	58,4	90	58,6	90	58,0	85	57,2	70
2	58,1	70	57,8	60	58,2	60	57,4	70	57,1	70
3	57,7	75	57,8	70	57,7	65	57,4	85	57,9	80
4	58,1	85	58,6	85	58,1	85	58,2	90	58,2	80
5	57,2	60	58,1	85	58,1	70	57,8	85	58,0	85
6	57,6	75	58,1	60	58,0	70	57,5	70	57,8	60
7	58,0	60	58,5	70	58,5	85	58,3	85	57,6	70
8	57,3	80	57,9	65	58,2	70	57,9	90	57,3	75
T _{banho} (°C)	59,3		58,8		59,1		58,7		58,7	
T _{banho 2} (°C)	59,2		58,9		59,0		58,6		58,6	
T _{laboratório} (°C)	24,5		24,6		24,8		25,5		24,0	

Amostras	Dia 38		Dia 39		Dia 40		Dia 41		Dia 42	
	T (°C)	Hum (%)	T (°C)	Hum (%)	T (°C)	Hum (%)	T (°C)	Hum (%)	T (°C)	Hum (%)
1	58,0	70	58,2	70	57,6	85	57,5	85	58,2	85
2	58,2	65	58,0	70	57,9	85	57,3	90	57,9	85
3	58,0	65	57,4	70	57,4	85	57,1	85	57,9	85
4	57,8	70	57,8	75	57,5	85	57,7	85	58,3	85
5	57,8	70	58,6	70	57,5	85	57,0	90	57,6	85
6	57,9	65	58,1	70	57,3	75	57,3	70	58,5	85
7	57,9	70	57,3	70	57,3	85	57,3	85	58,4	85
8	57,6	60	58,2	75	57,5	85	57,5	70	58,6	85
T _{banho} (°C)	59,0		58,8		58,5		58,3		59,1	
T _{banho 2} (°C)	58,9		58,7		58,4		58,2		59,2	
T _{laboratório} (°C)	24,0		24,4		24,4		24,4		23,5	

- **pH**

Tabela C2 -Registro de pH para o produto de compostagem

	Valores de pH		
Dia 1	8,32	8,30	8,37
Dia 5	8,36	8,41	8,33
Dia 10	8,37	8,33	8,35
Dia 15	8,35	8,30	8,27
Dia 20	8,24	8,32	8,35
Dia 25	8,38	8,31	8,28
Dia 30	8,26	8,35	8,34
Dia 35	8,36	8,36	8,39
Dia 40	8,42	8,28	8,35
Dia 42	8,34	8,38	8,31