



Estudo da biodegradação de solas de borracha incorporando materiais naturais em ambiente de compostagem

CLÁUDIA ALEXANDRA DA SILVA FONSECA

Outubro de 2019

Estudo da biodegradação de solas de borracha incorporando materiais naturais em ambiente de compostagem

Nome: Cláudia Alexandra da Silva Fonseca

Mês e ano: 20 de outubro de 2019

Orientação: Doutora Luísa Sousa
Doutora Manuela Garrido
Doutora Salomé Teixeira

Realizado em: Monteiro, Ribas - Indústrias, S.A.



Agradecimentos

Este espaço é dedicado àqueles que contribuíram para a realização desta dissertação. Por isso, quero endereçar os meus agradecimentos às seguintes pessoas:

- Aos meus pais e irmã que se mantiveram sempre comigo e me deram apoio em todos os momentos bons e maus;
- À empresa Monteiro, Ribas – Indústrias S.A, pela possibilidade oferecida para a realização desta dissertação;
- À Doutora Luísa Sousa, pela oportunidade, competência pessoal e científica, pela disponibilidade e acompanhamento durante o tempo de estágio;
- À Doutora Manuela Garrido pela incansável disponibilidade, ajuda, generosidade e profissionalismo durante todo o processo da dissertação, desde o estágio até aos ensaios laboratoriais, assim como nas correções e sugestões feitas durante o trabalho;
- À Doutora Salomé Teixeira pelo constante acompanhamento e ajuda na procura de novas alternativas e estudos complementares, assim como em todas as sugestões e correções feitas ao longo do trabalho;
- À Felisbela por toda a ajuda, preocupação e colaboração demonstradas durante o tempo de estágio;
- À Engenheira Dora por todo o esclarecimento de dúvidas e ajuda durante o estágio;
- À Carlota e à Eduarda pelo excelente acolhimento, ajuda e esclarecimento de dúvidas durante o estágio;
- A todos os colaboradores da Monteiro *Footwear* que sempre se mostraram afáveis e disponíveis para ajudar;
- Ao Engenheiro Tomás e à Engenheira Aurora por toda a ajuda durante os ensaios laboratoriais;

- Ao Engenheiro Manuel Oliveira pela colaboração e disponibilidade na construção da instalação experimental no ISEP;
- À Engenheira Júlia e à Lipor, pela disponibilidade demonstrada em realizar os ensaios e no fornecimento do produto de compostagem;

A todos agradeço profundamente a aprendizagem e contribuição para a realização desta dissertação. Obrigada.

Resumo

Atualmente, a preocupação sobre a preservação e manutenção do ecossistema é um fator que tem vindo a crescer significativamente, levando, conseqüentemente, ao acréscimo da procura de alternativas que cumpram esses requisitos.

A indústria é uma das principais áreas de preocupação no que diz respeito à perturbação do meio ambiente, devido aos enormes resíduos que são gerados anualmente. No entanto, não só pela poluição que causa no ecossistema, a indústria é um setor que busca continuamente a melhoria do seu processo, procurando novas alternativas de desempenho, a redução dos seus custos, um gerenciamento energético mais efetivo, entre muitos outros. Paralelamente, toda a melhoria no seu processo produtivo pode tornar-se um fator de diferenciação e marketing para um consumidor que esteja cada vez mais atento a estas questões.

O intuito deste estudo foi incorporar materiais de origem natural, como o Couro *Wet-White* e a Casca de Arroz, atuando assim como cargas, em placas produzidas para solas de borracha do tipo estireno-butadieno (SBR), com o propósito de facilitar e melhorar o processo de biodegradação das mesmas.

Foram produzidas três solas de borracha com diferentes misturas, com uma relação de 60% do elastómero SBR e os restantes 40% de material natural. Os produtos incorporados foram o Couro *Wet-White*, a Casca de Arroz e a Casca de Arroz Moída, que após a vulcanização foram submetidos aos diferentes ensaios físico-mecânicos, como a dureza, tensão de rotura e alongamento, resistência ao rasgamento e abrasão, para que fossem comparados com os valores no final do estudo.

O estudo da biodegradação realizou-se em dois locais diferentes: no Centro de Valorização Orgânica da Lipor e no Laboratório de Tecnologia do Instituto Superior de Engenharia do Porto. As solas de borracha foram soterradas no mesmo produto de compostagem e deixadas durante um longo período, com um controlo rigoroso de temperatura, humidade e oxigenação.

Relativamente aos resultados da perda de massa, apenas a sola contendo Couro *Wet-White* apresentou resultados expressivos, ao contrário das solas com Casca de Arroz e Casca de Arroz Moída. Para os ensaios realizados no ISEP, observou-se uma perda de

massa de aproximadamente 23% e de 5,5% para o produto com *Wet-White* e produtos com a Casca de Arroz, respetivamente.

Nas análise térmicas por DSC, não se observaram variações expressivas, nas temperaturas, no estudo na Lipor face ao ensaios realizados no ISEP, para todos os produtos desenvolvidos. Registou-se uma variação na *Tonset* de 50 °C e de 25 °C, nos ensaios realizados no ISEP, para o produto com Couro *Wet-White* e Casca de Arroz, respetivamente. Na análise por TG do produto *Wet-White*, verificou-se que o perfil da curva termogravimétrica, após o ensaio de biodegradação no ISEP, aproximou-se ao observado para a base SBR.

O desempenho mecânico dos produtos desenvolvidos sofreu algumas alterações após estarem soterrados no produto de compostagem. Visualmente, as solas aparentavam uma maior dureza, fragilidade e menor maleabilidade. Após a realização dos ensaios físico-mecânicos confirmou-se que os valores das resistências diminuíram em relação aos observados na fase inicial do estudo.

A incorporação de materiais de origem natural, na matriz do elastómero SBR, é viável e é favorável ao processo de decomposição, sendo, contudo, mais evidente para o produto com Couro *Wet-White*.

Palavras-chave: Biodegradação, SBR, Couro *Wet-White*, Casca de Arroz, Casca de Arroz Moída

Abstract

Nowadays, the concern about the preservation and maintenance of the ecosystem is a factor that has been growing significantly, leading, consequently, to the increase of the demand for alternatives that fulfil all those requirements.

The industry is one of the main concern areas, when it comes to disturbing the environment, due to the huge amount of waste that is produced annually. However, not only by the pollution that it causes in the ecosystem, the industry is a sector that continuously pursues the improvement of its process, searching for new alternatives of fulfilment, the reduction of its costs, a more effective energetic management, among many others. Yet, all the improvement in its productive process can become a distinction factor and marketing for a consumer that is more and more attentive to these issues.

The purpose of this study was to incorporate materials of natural origin, like the Wet-White Leather and the Rice Husk, acting, therefore, as charges, in plates produced for rubber soles, the styrene butadiene (SBR) type, with the purpose of facilitate and improve their biodegradation process.

Three rubber soles were produced with different mixtures, with a relation of 60% of the SBR elastomer and the other 40% with the natural material. The incorporated products were the Wet-White Leather, the Rice Husk and the Ground Rice Husk, that after the vulcanization were submitted to the different physical-mechanic trials, like the hardness, rupture tension and lengthening, resistance to tearing and abrasion, so that they could be compared to the values at the end of the study.

The biodegradation study took place in two different locations: on Lipor's Organic Development Center and on Porto's Engineering Superior Institute in the Technology Laboratory. The rubber soles were buried in the same compost product and left for a long period, with a rigorous control of temperature, humidity and oxygenation.

In relation to the mass loss results only the sole that had Wet-White Leather presented significative results, unlike the soles with Rice Husk and the Ground Rice Husk. To the trials performed in ISEP, it was observed a mass loss approximately of 23% and 5,5% to the product with Wet-White and products with the Rice Husk, respectively.

In the thermic analysis by DSC, it wasn't observed expressive temperature

variations, in the study on Lipor towards the trials performed in ISEP, to every developed products.

It was registered an alteration in the 50 °C and 25 °C Tonset, in the trials performed in ISEP, to the Wet-White Leather product and Rice Husk, respectively. In the TG analysis of the Wet-White product, it was verified that the thermogravimetric curve profile, after the biodegradation trial in ISEP, approached to the observed to the SBR base.

The mechanic performance of the developed products suffered some alterations after they were buried in the compost product. Visually, the soles already presented a bigger hardness and fragility, and only slightly malleable. After the physical-mechanic trial's realization, it was verified that the values of the resistances decreased compared to the ones in the initial stage of the study.

The incorporation of natural origin materials in the SBR elastomers' origin is viable and facilitates the decomposition process, although it is clearer using the Wet-White Leather.

Keywords: Biodegradation, SBR, Wet-White Leather, Rice Husk, Ground Rice Husk

Índice

Conteúdo

1. Introdução.....	1
1.1. Enquadramento.....	1
1.2. Objetivos do projeto	1
1.3. A empresa.....	1
2. A Borracha.....	5
2.1. História e Desenvolvimento.....	5
2.2. Formulação de um compósito de borracha	7
2.2.1. Casca de Arroz.....	12
2.2.2. Couro <i>Wet-White</i>	14
2.3. Processo de produção de placas de borracha.....	15
2.3.1. Mistura	15
2.3.2. Provetagem.....	18
2.3.3. Vulcanização.....	19
2.3.4. Calibração.....	21
2.4. Ensaio Físico-Mecânicos.....	21
2.4.1. Resistência à abrasão	22
2.4.2. Tensão de Rotura e Alongamento na Rotura	22
2.4.3. Dureza	23
2.4.4. Densidade	24
2.4.5. Resistência ao Rasgamento	24
2.4.6. Reometria: Vulcanização utilizando Reómetro de Disco Oscilante (ODR).....	24
3. Biodegradação de materiais poliméricos	27
3.1. Biodegradação da borracha SBR.....	27
3.2. Processo de Compostagem	28
3.2.1. Fases da compostagem	28
3.2.2. Fatores que influenciam a compostagem	29
3.3. Compostagem no Centro de Valorização Orgânica (LIPOR).....	35
3.4. Ensaio de biodegradação	37
3.4.1. Análise térmica.....	38
4. Descrição Experimental.....	41
4.1. Ensaio Físico-Mecânicos.....	41
4.1.1. Resistência à abrasão	41
4.1.2. Tensão de Rotura e Alongamento na Rotura	41

4.1.3.	Dureza	44
4.1.4.	Densidade	44
4.1.5.	Reometria: Vulcanização utilizando Reómetro de Disco Oscilante (ODR)	46
4.1.6.	Resistência ao Rasgamento	46
4.2.	Produto de Compostagem	48
4.2.1.	Determinação do pH	48
4.2.2.	Determinação do teor de humidade	48
4.2.3.	Determinação do teor de matéria orgânica	49
4.2.4.	Determinação do teor de carbono	49
4.2.5.	Determinação do teor de azoto	50
4.3.	Instalação Experimental	52
4.3.1.	Ensaio de biodegradação na Lipor	53
4.3.2.	Ensaio de biodegradação no Laboratório de Tecnologia (ISEP)	55
5.	Resultados e Discussão	59
5.1.	Processamento das solas	59
5.2.	Ensaio Reométrico	62
5.3.	Análise do produto de compostagem	64
5.4.	Estudos da biodegradação	65
5.4.1.	Perda de massa	65
5.4.2.	Análise por calorimetria diferencial de varrimento	66
5.4.3.	Análise por termogravimetria	72
5.4.4.	Análise por microscopia ótica invertida	77
5.4.5.	Ensaio físico-mecânicos	81
6.	Conclusões e Sugestões para trabalho futuro	87
	Bibliografia	91
	Anexos	95
	Anexos A. Ensaio Físico-Mecânicos	95
	A.1. Resistência à abrasão	95
	A.2. Reograma relativo à amostra Base + Couro <i>Wet-White</i> a 150 °C	96
	A.3. Reograma relativo à amostra Base BT 180.000; Base + Casca de Arroz e Base + Casca de Arroz Moída a 150 °C	97
	A.4. Reograma relativo à amostra Base + Couro <i>Wet-White</i> a 175 °C	98
	A.5. Reograma relativo à amostra Base BT 180.000; Base + Casca de Arroz e Base + Casca de Arroz Moída a 175 °C	99

Índice de Figuras

Figura 1.1. Localização geográfica da empresa Monteiro, Ribas – Indústrias, S.A.....	2
Figura 2.1. Consumo de borracha no mundo (Production et al., n.d.).....	7
Figura 2.2. Unidade de repetição da borracha SBR (SpecialChem, n.d.).....	8
Figura 2.3. Alternativas do uso de Casca de Arroz (Rice Knowledge Bank, n.d.).....	13
Figura 2.4. Processo produtivo da Unidade da Borracha da empresa Monteiro Ribas. .	15
Figura 2.5. Zona de pesagem de matérias-primas.	16
Figura 2.6. Parte superior do misturador interno “Werner & Pfleiderer”.	17
Figura 2.7. Misturador aberto "GUIX 1271".....	17
Figura 2.8. Misturador aberto "C 2". À esquerda vista frontal, à direita vista traseira do misturador.....	18
Figura 2.9. Extrusora "Roller Head".....	18
Figura 2.10. Vulcanização da borracha (Mark et al., 2013).	19
Figura 2.11. Propriedades físicas em função do grau de vulcanização (Mark et al., 2013).	20
Figura 2.12. Prensas hidráulicas. À esquerda representação da prensa aberta, à direita prensa fechada.	20
Figura 2.13. Marcação do correr do grão nas amostras (Cristina & Figueiredo, 2014). 23	
Figura 2.14. Curva Reométrica.....	25
Figura 3.1. Diferentes fases do processo de compostagem (Brietzke, 2016).....	29
Figura 3.2. Fases da temperatura durante o processo de compostagem (Power Reis, 2005).	30
Figura 3.3. Secção transversal de uma pilha de compostagem (Brietzke, 2016).	32
Figura 3.4. Fases de decomposição da matéria orgânica considerando a razão C/N (Power Reis, 2005).....	34
Figura 3.5. Comportamento do pH no processo de compostagem (Moraes, 2014).	34
Figura 3.6. Processo de compostagem da Lipor (LIPOR, 2019).....	37
Figura 3.7. Curva típica de uma análise por termogravimetria (“Como interpretar curvas de TGA e DSC,” n.d.).	38
Figura 3.8. Curva característica de um ensaio de DSC (Web, n.d.).....	39
Figura 4.1. Abrasímetro.....	41
Figura 4.2. Dinamómetro.	42
Figura 4.3. Cortante forma de haltere.	43

Figura 4.4. Medidor de espessura.	43
Figura 4.5. Provete de ensaio (MatWeb, n.d.).	43
Figura 4.6. Durómetro de mão.....	44
Figura 4.7. Densímetro.....	45
Figura 4.8. Pesagem da amostra.	45
Figura 4.9. Reómetro de Disco Oscilante (ODR).....	46
Figura 4.10. Cortante tipo "calças".	47
Figura 4.11. Ensaio de resistência ao rasgamento: a) Fase inicial, b) Fase final.....	47
Figura 4.12. Sistema de digestão Kjeldahl.....	52
Figura 4.13. Provetes colocados nos sacos com a devida identificação.	54
Figura 4.14. Túnel de Compostagem com os sacos contendo as amostras.	54
Figura 4.15. Instalação experimental homemade no ISEP.....	56
Figura 4.16. Instalação homemade com o pormenor de reposição de água.....	57
Figura 4.17. Passagem de ar para o produto de compostagem durante o tempo de ensaio.	57
Figura 4.18. À esquerda: Bomba de ar; à direita: Temporizador.....	58
Figura 5.1. Misturas obtidas: À esquerda a Mistura Base+Casca de Arroz Moída, ao centro a Mistura Base+Couro Wet-White e à direita a Mistura Base+Casca de Arroz. .	60
Figura 5.2. Primeira mistura de Base+Couro Wet-White.	60
Figura 5.3. Vulcanização da mistura Base+Casca de Arroz.....	61
Figura 5.4. Vulcanização da mistura Base+Casca de Arroz à esquerda e da mistura Base+Couro Wet-White à direita.	62
Figura 5.5. Placa com a mistura de Base + Couro Wet-White, depois de lixada.	62
Figura 5.6. DSC da borracha SBR (Arockiasamy et al., 2013).....	67
Figura 5.7. DSC da amostra com apenas SBR.	68
Figura 5.8. DSC representativo da sola com Base + Casca de Arroz antes e depois do ensaio realizado na Lipor e DSC apenas da amostra com SBR.	68
Figura 5.9. DSC representativo da sola com Base + Casca de Arroz antes e depois do ensaio realizado no ISEP e DSC apenas da amostra com SBR.....	69
Figura 5.10. DSC representativo da sola com Base + Wet-White antes e depois do ensaio realizado na Lipor e DSC apenas da amostra com SBR.	70
Figura 5.11. DSC representativo da sola com Base + Wet-White antes e depois do ensaio realizado no ISEP e DSC apenas da amostra com SBR.....	71
Figura 5.12. Termograma representativo da borracha SBR (Arockiasamy et al., 2013).	72

Figura 5.13. Termograma da amostra contendo apenas SBR.....	73
Figura 5.14. Termograma da amostra da mistura Base + Casca de Arroz realizado na Lipor e termograma da mistura contendo apenas SBR.	74
Figura 5.15. Termograma da amostra da mistura Base + Casca de Arroz realizado no ISEP e termograma da mistura contendo apenas SBR.	74
Figura 5.16. Termograma da amostra da mistura Base + Wet-White realizado na Lipor e termograma da mistura contendo apenas SBR.	75
Figura 5.17. Termograma da amostra da mistura Base + Wet-White realizado na ISEP e termograma da mistura contendo apenas SBR.	75
Figura 5.18. Provetes da amostra com Base, após biodegradação.	78
Figura 5.19. Provetes da mistura Base+Couro Wet-White, após biodegradação.	78
Figura 5.20. Provetes da amostra Base+Casca de Arroz, após biodegradação.	79
Figura 5.21. Provetes da mistura Base+Casca de Arroz Moída, após biodegradação.	79
Figura 5.22. Imagens do microscópio ótico da Base, com ampliação de 100x. a) Antes da compostagem; b) Depois da compostagem no ISEP; c) Depois da compostagem na Lipor.	80
Figura 5.23. Imagens do microscópio ótico da mistura Base+Couro Wet-White, com ampliação de 100x. a) Antes da compostagem; b) Depois da compostagem no ISEP; c) Depois da compostagem na Lipor.....	81

Índice de Tabelas

Tabela 2.1. Ensaios físico-mecânicos com respetivas normas e especificações.	22
Tabela 4.1. Distribuição das amostras colocadas na Lipor.....	53
Tabela 4.2. Distribuição e número de amostras no ensaio decorrido no Laboratório de Tecnologia do ISEP.....	55
Tabela 5.1. Resultados do ensaio reométrico das diferentes solas a uma temperatura de 150 °C, a 12 minutos.....	63
Tabela 5.2. Resultados do ensaio reométrico das diferentes solas a uma temperatura de 175 °C, a 12 minutos.....	63
Tabela 5.3. Resultados da análise do produto de compostagem.....	64
Tabela 5.4. Resultados da análise da perda de massa.....	66
Tabela 5.5. Valores das temperaturas Tonset, do pico e Tendset.....	71
Tabela 5.6. Valores das temperaturas Tonset e Tendset, das duas etapas, dos termogramas apresentados.....	76
Tabela 5.7. Valores da variação de perda de massa, nas duas etapas, dos termogramas apresentados.....	77
Tabela 5.8. Resultados dos ensaios físico-mecânicos para a base BT 180.000.....	82
Tabela 5.9. Resultados dos ensaios físico-mecânicos para a sola com Couro Wet-White.	83
Tabela 5.10. Resultados dos ensaios físico-mecânicos para a sola com Casca de Arroz.	84
Tabela 5.11. Resultados dos ensaios físico-mecânicos para a sola com Casca de Arroz Moída.....	85

1. Introdução

1.1. Enquadramento

A presente dissertação foi elaborada no âmbito da unidade curricular Dissertação/Estágio no ano letivo 2018/2019, contemplada no Mestrado em Engenharia Química – Ramo de Energia e Biorrefinaria – do Instituto Superior de Engenharia do Porto, ISEP.

O estudo realizou-se em duas etapas distintas, primeiramente em ambiente industrial, na Unidade K – Produção de Borracha pertencente à empresa Monteiro *Footwear*, localizada na cidade do Porto e numa segunda fase no Laboratório de Tecnologia do Instituto Superior de Engenharia do Porto e na Lipor, mais precisamente no Centro de Valorização Orgânica, em Baguim do Monte.

1.2. Objetivos do projeto

O estudo realizado visa avaliar a capacidade de biodegradação de solas de borracha quando incorporadas com materiais de origem natural, sendo eles o Couro *Wet-White* e a Casca de Arroz. A escolha do Couro *Wet-White* justifica-se pelo conhecimento prévio da sua biodegradabilidade. Quanto à Casca de Arroz trata-se de um resíduo da indústria alimentar cujos propósitos onde tem sido utilizado, como na queima para geração de energia, são fontes de poluição elevadas e a introdução do mesmo no presente estudo, tem como objetivo uma finalidade mais benéfica para o ambiente e possivelmente uma redução de custos do processo de produção de borracha.

1.3. A empresa

O grupo Monteiro, Ribas – Indústrias, S.A. é uma empresa familiar fundada no ano de 1917, inicialmente com o propósito e objetivo de trabalhar na área dos curtumes tornando-se rapidamente uma referência no mercado. Esta foi adquirida na Estrada da Circunvalação, na cidade do Porto (Figura 1.1), sendo aí estabelecida a sua sede e assim permanece até aos dias de hoje. Anos mais tarde, por volta da década de 60, o grupo sentiu a necessidade de se expandir e diversificar (Fabrics, 2019).



Figura 1.1. Localização geográfica da empresa Monteiro, Ribas – Indústrias, S.A.

No ano de 1961 surge então a Indústria da Borracha, inicialmente com a produção de placas para solados e solas moldadas, alargando-se mais tarde para a produção e desenvolvimento de outros artefactos de borracha usados no setor automóvel, construção civil e eletrodomésticos. No ano seguinte, em 1962, nasce a fábrica dos Plásticos com a produção de filmes plásticos através da extrusão de polietileno e impressão por flexografia. Anos mais tarde, em 1965, é criada a empresa de Couro Artificial de modo a satisfazer as necessidades da procura elevada de materiais sintéticos para estofos, marroquinaria e calçado, presentes na época. Ao longo dos anos a empresa foi crescendo e expandindo a sua marca no mercado nacional e internacional, tornando-se uma das 100 maiores empresas do país (Regina & Leão, 2014).

No ano 2000, o modelo de negócio da empresa foi alterado e as fábricas tornaram-se em unidades de negócio, com direção própria, com responsáveis pela sua gestão pessoal e competências, constituindo-se assim como empresas independentes (Regina & Leão, 2014).

Atualmente, o grupo Monteiro, Ribas – Indústrias S.A é constituído por cinco unidades distintas: Monteiro *Footwear*, Monteiro *Fabrics*, Monteiro *Packaging*, Monteiro *Elastomers* e Flexocol. A Monteiro *Footwear* destina-se essencialmente à produção de placas de borracha para solas de sapato, contudo também são produzidas outras variantes da borracha que podem ser aplicadas à indústria automóvel ou eletrodomésticos e assim encaminhadas, por exemplo, para a Monteiro *Elastomers*. Na Monteiro *Fabrics* trabalha-se essencialmente com couro artificial que será posteriormente aplicado em estofos para meios de transporte, por exemplo, indústria do calçado e

marroquinaria. A Monteiro *Packaging*, que representa o maior setor de produção do grupo, destina-se ao fabrico de películas com destino à indústria alimentar (Fabrics, 2019). Por fim, a Flexocol é uma empresa especializada no desenvolvimento e fabrico de peças técnicas de borracha e da junção de borracha com metal (FLEXOCOL, n.d.).

2. A Borracha

Neste capítulo será feita uma pequena introdução ao aparecimento da borracha e ao seu desenvolvimento até ao conceito atual como é conhecida. Passando para o meio industrial, que representa o que foi realizado neste estudo, serão abordados os passos e constituintes necessários para se obter a borracha no seu estado final como vulgarmente é conhecida, assim como os produtos utilizados neste estudo. Por fim, explica-se os ensaios físico-mecânicos que são realizados para verificar se a borracha produzida se encontra dentro dos parâmetros requeridos.

2.1. História e Desenvolvimento

Os europeus descobriram a borracha quando chegaram à América do Sul e observaram que as pessoas locais usavam uma bola saltitante de crúde feita de um material seco que escorria de certas árvores quando lhes era feito um corte, para as suas atividades lúdicas (De, White, & Rapra Technology Limited., 2001). Contudo, o ano datado da sua descoberta é o de 1735 quando o cientista francês Charles de la Condamine a observou durante uma expedição ao Peru (ACS, 2019). A sua resistência à água e elasticidade foram as principais propriedades que despertaram a atenção, mas foi o cientista inglês Joseph Priestley quem usou o termo “*rubber = borracha*” pela primeira vez por esta ter a capacidade de “*rub = esfregar*” as marcas feitas pelo lápis (De et al., 2001).

O interesse e o desenvolvimento pela ciência em torno da borracha foram avançando e uma descoberta fundamental foi realizada no ano de 1839 por Charles Goodyear, que concluiu que ao aquecer a borracha com enxofre, esta se tornava mais forte e elástica, ficando este processo denominado como vulcanização em homenagem ao deus do fogo, Vulcano. O maior entrave a novas descobertas, até ao ano de 1890, predominava no facto da produção da borracha ser baixa e o processo ser muito caro, porque a grande fonte da borracha centralizava-se na América do Sul. Contudo, Henry Wickham, encontrou uma solução para combater a escassez de borracha na Europa ao recolher sementes da árvore *Hevea brasiliensis*, conhecida como a árvore da borracha, no Brasil. A sua germinação foi feita um pouco por toda a Europa e continente asiático, permitindo, em 1920, os países da Ásia serem responsáveis por cerca de 90% da produção de borracha de todo o mundo (De et al., 2001).

Com o aumento da produção de borracha veio também o aparecimento das borrachas sintéticas. A sua produção em grande escala ocorreu durante a Segunda Guerra Mundial quando o seu fornecimento começou a ser escasso na Alemanha, permitindo aos Estados Unidos fazerem grandes avanços ao nível da indústria da borracha, produzindo toneladas de borrachas naturais e sintéticas. O enxofre era até à data o único agente de vulcanização conhecido, mas tinha o inconveniente de ter um índice de vulcanização muito lento (De et al., 2001). Novos estudos, permitiram descobrir que o uso de aceleradores orgânicos como o ácido esteárico ou negro de fumo e inorgânicos como o óxido de zinco ou magnésio, conseguiam acelerar o processo e melhorar as propriedades elásticas da borracha, surgindo assim como alternativa ao uso único de enxofre (Royo, 1989).

A principal e predominante propriedade da borracha ou elastómero, que a distingue dos restantes materiais poliméricos, é a elevada elasticidade, isto é, a capacidade que a borracha tem de sofrer deformações e forças elevadas e recuperar a sua forma e dimensão original quando deixa de estar sob stress. Isto deve-se às suas longas cadeias poliméricas, à sua estrutura amorfa e ao facto das interações das cadeias moleculares serem fracas (Royo, 1989). De um modo geral, as propriedades da borracha são dependentes da temperatura e do tempo, podendo degradar-se em determinados ambientes (Ciesielski, 1996). Apresentam excelentes propriedades de isolamento térmico, um elevado grau de resistência química e os seus materiais, geralmente, apresentam baixas densidades. A resistência ao choque e vibrações, o impedimento de passagem de calor ou som, a elevada resistência ao desgaste e abrasão e ainda a sua capacidade de aderir a fibras e metais são algumas das razões que permitem uma vasta gama de aplicações (O. Babbit, 1978). A obtenção de materiais e artigos de borracha de elevada força e durabilidade pode conseguir-se com a escolha criteriosa de cargas, agentes de vulcanização, aceleradores e outros aditivos aquando da sua produção (De et al., 2001).

Prova das suas inúmeras propriedades e excelentes características é o aumento do consumo de borracha natural e sintética ao longo dos anos, como se pode verificar pelo gráfico representado na Figura 2.1, com a evolução do consumo de borracha natural e sintética (Production et al., n.d.).

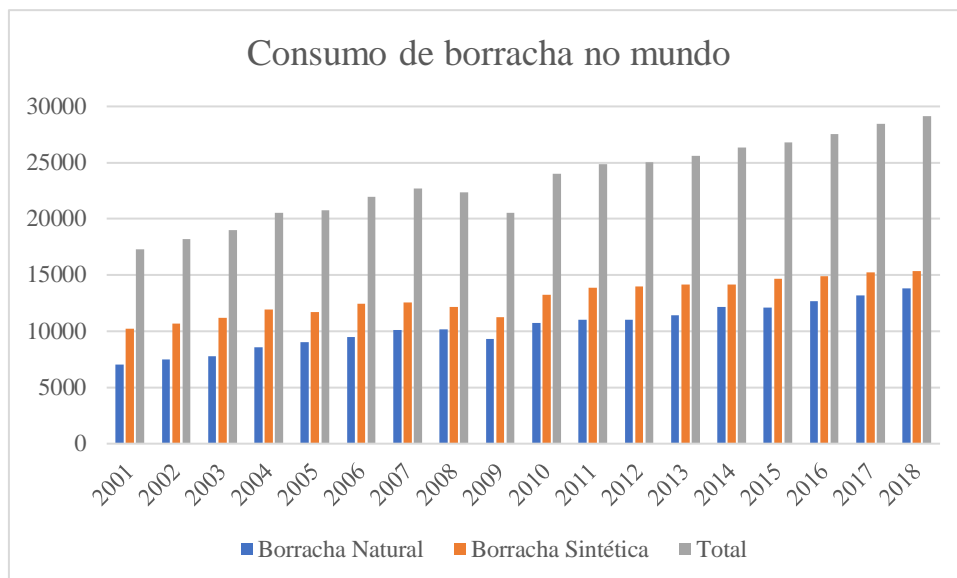


Figura 2.1. Consumo de borracha no mundo (Production et al., n.d.).

Verifica-se que o consumo dos dois tipos de borracha tem registado um crescimento contínuo, isto porque a gama e diversidade de aplicações onde são utilizados é ampla. A indústria automóvel, mais precisamente o fabrico de pneus, é o maior consumidor de borracha sintética no mundo, concretamente a borracha de estireno-butadieno (SBR – *Styrene Butadiene Rubber*). Em menor quantidade, mas ainda assim representativa, surgem as aplicações no setor automobilístico, mas não relacionados com a produção de pneus, no setor de calçado e no setor industrial (GPCA, n.d.). Prevê-se que o consumo continue a aumentar de forma significativa, uma vez que as propriedades dos elastómeros podem facilmente ser aprimoradas, permitindo que estes se mantenham como materiais competitivos e de grande utilização no mercado global (Smithers, n.d.).

2.2. Formulação de um compósito de borracha

O que vulgarmente designamos como borracha, como um pneu de um automóvel ou bicicleta, não contém apenas o polímero borracha, mas sim um conjunto de substâncias, cada uma com uma função específica. Este conjunto de substâncias que consiste na mistura de elastómeros com aditivos, visa obter um produto final com as propriedades físicas, químicas e dinâmicas desejadas (Ciesielski, 1996).

Na composição de uma formulação, a quantidade de cada constituinte é expressa em phr (*parts per hundred of rubber* – partes por cem de borracha), o que significa que cada constituinte é medido em relação à quantidade de borracha, geralmente em massa, presente na composição (W. S. Penn, 1960). Um produto, quando formulado deve

corresponder a uma série de propósitos, entre eles, o seu correto desempenho das funções para o qual foi concebido, uma adequada durabilidade e uma relação qualidade preço que esteja ao nível das expectativas de quem pretende adquirir o produto final. A alteração da quantidade de uma das substâncias pode afetar consideravelmente qualquer uma das propriedades finais desejada, o que torna a função de formular diferentes artigos/produtos de borracha, desafiante, do ponto de vista do técnico (Sommer & Sommer, 2009).

As propriedades desejadas de uma formulação são alcançadas através da adição de diversos aditivos tais como: agentes de vulcanização, ativadores, acelerados, cargas, amaciadores, antioxidantes e outros como pigmentos, retardadores, agentes de ligação, etc. Na ficha da formulação, estes devem aparecer pela ordem que são adicionados de modo a facilitar o processo (Ciesielski, 1996). Descreve-se, de seguida, de forma resumida os principais constituintes de uma formulação e as respetivas funções.

Elastómero (Borracha)

O elastómero é o componente chave de uma formulação porque é aquele que confere a maior parte das propriedades ao produto que se obtém no final (Ciesielski, 1996). Os elastómeros são de dois tipos, borracha natural ou borracha sintética. A borracha de origem natural é obtida da árvore da borracha, *Hevea Brasiliensis*, e pode ser encontrada sob diversas formas. Por sua vez, as borrachas sintéticas são fabricadas com o intuito de superarem as desvantagens que a borracha natural apresenta, como a resistência às intempéries, a solventes e óleos (Sisanth, Thomas, Abraham, & Thomas, 2016).

A borracha sintética SBR é um copolímero de estireno e butadieno e pode ser produzida por polimerização de emulsão ou em solução (Royo, 1989). A sua unidade estrutural representa-se na Figura 2.2.

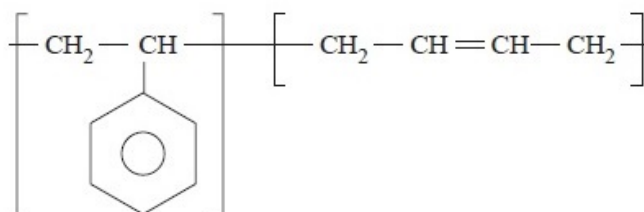


Figura 2.2. Unidade de repetição da borracha SBR (SpecialChem, n.d.).

Comparativamente à borracha natural, a borracha SBR apresenta um custo relativamente mais baixo, razão pela qual substituiu quase na totalidade o consumo de borracha natural em diversas aplicações. A sua resistência à abrasão é relativamente melhor que a da borracha natural, contudo apresenta uma menor resiliência e o seu nível de resistência mecânica só é satisfatório quando devidamente reforçada (Ciesielski, 1996).

A borracha SBR foi produzida, inicialmente, com o intuito de substituir totalmente o uso da borracha de origem natural. Cerca de 75% da sua aplicação é feita na indústria automóvel, mais concretamente na produção de pneus (H. Bender, K. Berghus, 1993). No entanto, também se observa a sua utilização na área do calçado, na produção de fios elétricos e mangueiras, acessórios para tecnologia, entre outros (Royo, 1989).

Apesar da borracha SBR ser a mais utilizada na Unidade K da Monteiro, Ribas – Indústrias S.A, e para o estudo em causa, são igualmente utilizados outros polímeros sintéticos na área do calçado. Entre eles (RubberPedia, n.d.):

- IR – Borracha de Poliisopreno;
- BR – Borracha de Polibutadieno;
- CR – Borracha de Policloropreno;
- NBR – Borracha de Acrilonitrilo Butadieno.

Carga ou Reforço

As cargas, como o próprio nome indica, vão reforçar a matriz do elastómero escolhido e melhorar certas propriedades que se pretende que a borracha apresente no produto final. Geralmente, os reforços (negros de fumo, sílicas e caulinos) são adicionados para aprimorar propriedades mecânicas como a resistência à tração e ao rasgamento, melhorar a sua elasticidade e ainda diminuir o custo da formulação (Sisanth et al., 2016).

As cargas podem dividir-se em dois grandes grupos: as cargas reforçantes e as não reforçantes. As primeiras são responsáveis pela alteração das propriedades mecânicas da matriz elastomérica e o seu comportamento depende dos seguintes parâmetros (Sisanth et al., 2016):

- Tamanho da partícula do reforço (quanto menor a partícula maior o reforço);

- Estrutura e concentração da carga;
- Propriedades químicas e físicas do reforço;
- Porosidade do reforço.

Neste grupo, as cargas mais comuns são os negros de fumo (responsáveis pela cor negra de um grande número de compostos de borracha) e as sílicas (Ciesielski, 1996).

Por outro lado, as cargas não reforçantes ou inertes são utilizadas com o intuito de minimizar o custo do composto e ajudar no processamento. Nas mais comuns destacam-se o caulino e o carbonato de cálcio (Sisanth et al., 2016).

Auxiliares do processo

Dos auxiliares do processo fazem parte os plastificantes, peptizantes, agentes de homogeneização e dispersão, entre outros (Caetano, 2019d). Estes têm como finalidade melhorar as características do processamento dos componentes da borracha durante a fase de mistura, calandragem, extrusão e moldagem (ver secção 2.3). O tipo de auxiliar que é adicionado depende da natureza do polímero usado e dos parâmetros do processamento (Sisanth et al., 2016).

Agentes de vulcanização

Os agentes de vulcanização são as substâncias responsáveis pelas ligações de natureza química (reticulações) que ocorrem na cadeia molecular do polímero.

A borracha quando se encontra no estado não vulcanizado é pouco resistente, é facilmente deformável não sendo capaz de recuperar a sua forma original e por vezes pode ser muito pegajosa, semelhante a uma pastilha elástica. Como tal, os agentes de vulcanização, ao serem adicionados ao processo de mistura, vão permitir que a borracha aumente a sua elasticidade e a sua resistência a tensões e deformações, através da formação de ligações com e entre as cadeias dos polímeros dando origem a uma estrutura tridimensional (Mark, Erman, & Roland, 2013).

O enxofre permanece nos dias de hoje como o agente de vulcanização mais comum e mais utilizado na maioria dos diferentes grupos de borracha existentes, isto porque se trata de um elemento que facilmente se combina com outros e apresenta diferentes formas alotrópicas, o que o torna muito útil durante o processo de vulcanização e o dife-

rencia dos restantes agentes de vulcanização (Caetano, 2019b). No entanto, como apresenta um tempo de vulcanização muito longo começaram a ser adicionados aceleradores que permitiram otimizar o processo (Mark et al., 2013).

Para além do enxofre, existem outros grupos de agentes de vulcanização que são aplicados de acordo com o elastómero base escolhido para a formulação. A grande maioria dos elastómeros pode ser vulcanizada por peróxidos orgânicos, pois estes não interferem com outros tipos de agentes de vulcanização que possam ser, simultaneamente, usados. São frequentemente usados em borrachas de etilenopropileno (EPR), borrachas de silicone e copolímeros de etileno e acetato de vinilo. Menos comum, é a sua utilização em borrachas de butilo porque em vez de ocorrer o *crosslinking* entre as cadeias do polímero, estas rompem. Quando usados em borrachas de isopreno e butadieno apresentam como desvantagem o facto das suas propriedades serem inferiores às da vulcanização por enxofre. Compostos fenólicos, derivados de benzoquinonas e imidas representam outro grande grupo de agentes e são aplicados às borrachas de dieno (borrachas de cadeia insaturada) como a borracha natural, as SBR e BR. Este tipo de vulcanização requer que as moléculas do elastómero contenham átomos de hidrogénio alílicos, sendo por isso apenas abrangidas as borrachas de dieno. A vulcanização por metais óxidos é geralmente aplicada a borrachas de neopreno, sendo os mais utilizados o óxido de zinco e o de magnésio (Mark et al., 2013).

Aceleradores, Ativadores e Retardadores de Vulcanização

Aceleradores, ativadores e retardadores fazem parte dos componentes que exercem influência direta na etapa de vulcanização.

Os aceleradores têm como principal função acelerar a velocidade do processo de vulcanização, podendo ainda aumentar a densidade das reticulações criadas durante o processo (Mark et al., 2013). Alguns dos aceleradores mais utilizados pertencem a diversas classes químicas, tais como: ditiocarbamatos, guanidinas, tiazóis, tioureias, sulfenamidas e xantatos. Na formulação, pode constar mais que um tipo de acelerador e de acordo com o seu nível de dosagem são classificados como aceleradores primários ou secundários (Caetano, 2019g).

Os ativadores são os responsáveis pela ativação do processo de vulcanização, e assim do funcionamento dos aceleradores. Os mais utilizados na indústria da produção de borracha são o óxido de zinco e o ácido esteárico. Estes, quando combinados com os

aceleradores, permitem obter um compósito de borracha com propriedades físicas ótimas e aumentar a velocidade da vulcanização, tornando o processo mais eficiente. Em contrapartida, os retardadores ou inibidores de vulcanização reduzem a atividade dos aceleradores, isto é, prolongam o tempo de vulcanização podendo, por vezes, interferir na velocidade do sistema de aceleração (Mark et al., 2013).

A N-(Ciclo-hexil)-tioftalimida é o retardador mais frequentemente usado (Caetano, 2019f).

Agentes de proteção

A borracha encontra-se sujeita à ocorrência de degradação por envelhecimento natural ou acelerado, provocando a rutura de ligações e alterações na cadeia polimérica. Como tal, para combater esta degradação, provocada pela ação do oxigénio, ozono, calor, luz e humidade, são aplicados os agentes de proteção na matriz da cadeia polimérica (Ciesielski, 1996).

Substâncias com função antioxidante, bactericida e antifúngica são adicionadas à formulação como barreira à degradação da borracha, retardando-a e aumentando a vida útil, mas não impedindo a deterioração (Caetano, 2019a). A quantidade adicionada deve estar em sintonia com o tipo de borracha pois podem alterar qualquer uma das outras propriedades que se pretenda que o produto final tenha ou até mesmo alterar qualquer uma das fases do processamento da borracha (Forrest, 2001).

2.2.1. Casca de Arroz

O cultivo do arroz é um dos mais antigos que se conhece e teve sempre um crescimento associado à sua produção e consumo ao longo dos anos. Cerca de 90% da produção de arroz está concentrada no continente asiático, em países como China, Índia e Indonésia. Estima-se que a produção mundial deste cereal atinja os 750 milhões de toneladas (Zou & Yang, 2019).

Em 2018, Portugal manteve-se autossuficiente nas produções de arroz para a indústria, cultivando uma área de cerca de 29 mil hectares e obtendo uma produção de 160 mil toneladas (Estatística), 2019).

A Casca de Arroz surge como produto secundário durante a produção de arroz moído, sendo assim considerada como desperdício do processo. Caracteriza-se por ser

um material renovável de matriz lenhocelulósica, composto por celulose (25-35%), hemicelulose (18-21%), lenhina (26-31%) e sílica (15-17%) (Abdel Bary, Al-Moghazy, & Harmal, 2019). O seu aproveitamento é feito como combustível para caldeiras, na formação de carvão ativado, devido à celulose e lenhina da sua composição ou até mesmo como fonte de sílica para compostos de silício (Mistry, 2016). Na Figura 2.3, pode observar-se um esquema resumo das possíveis finalidades que se podem dar à Casca de Arroz.

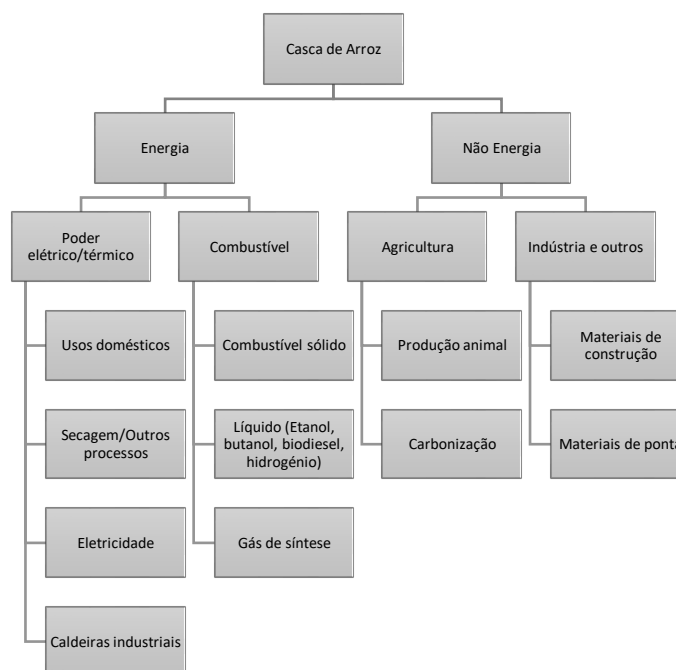


Figura 2.3. Alternativas do uso de Casca de Arroz (Rice Knowledge Bank, n.d.).

No entanto, o facto de muitas destas alternativas implicarem a queima da Casca de Arroz ou a deposição em aterros ou semelhantes, o índice de poluição que causa, seja devido às cinzas resultantes do processo de queima ou do fumo, é muito elevado e contribui para o aumento indesejado dos gases de efeito de estufa (Zou & Yang, 2019).

Alguns estudos, ainda que poucos, têm sido desenvolvidos no sentido de aproveitar a Casca de Arroz como carga no processo de formulação da borracha e assim diminuir a poluição causada pelas restantes alternativas (Abdel Bary et al., 2019) (Sarkawi & Aziz, 2003). Nestes estudos observou-se que a Casca de Arroz não interferia nas condições de vulcanização e se usada com determinados agentes de ligação possibilitava o melhoramento das propriedades da borracha e ainda que, ao vulcanizar com borracha natural as características não eram tão boas como usando as cargas típicas,

mas podia ser melhorada na presença de agentes de ligação. Para que se consigam boas propriedades e que correspondam à expectativa de quem as utiliza, é necessário que a Casca de Arroz seja previamente tratada, antes de a incorporar na borracha, e que sejam analisados quais os aditivos a utilizar, que quando conjugados com a Casca de Arroz permitam obter as características desejadas. Além disso, se esta for uma via alternativa viável, diminui-se o desperdício deste material e provavelmente o custo da borracha seria menor.

2.2.2. Couro *Wet-White*

O couro é um material proveniente do processamento de peles de animais e tem uma gama de aplicações desde o vestuário até ao calçado, passando por acessórios que são usados no dia a dia. Estruturalmente, é constituído na sua maioria por colagénio (Kite & Thomson, 2006).

No processamento de couro são utilizados diversos produtos químicos, envolvendo um risco ambiental elevado. Um dos produtos químicos utilizados é um sal de crómio (III), como agente de curtimento, que origina um couro designado por couro *Wet-Blue*. A procura de soluções que evitassem o uso de um metal pesado, levou a que o processo de fabrico do couro fosse repensado. Surgindo assim, o processo de curtimento livre de crómio, que dá origem ao couro *Wet-White* (Rosu, Varganici, Crudu, Rosu, & Bele, 2018).

As rasas de couro *Wet-White* são benéficas para o meio ambiente, uma vez que não é utilizado crómio no seu processamento, podem ser aproveitadas para a área agrícola, apresentam uma cor mais clara e uma maior suavidade ao toque (Basaran, Sancakli, & Dilek, 2015). Mais recentemente, o facto das aparas de *Wet-White* serem recicláveis, deu início a projetos onde se pretendia incorporar estes materiais em elastómeros. A incorporação de fibras de couro em borracha natural permitiu concluir que apesar das altas temperaturas a que a vulcanização da borracha é realizada, a presença das fibras não interfere significativamente nessa etapa e que as propriedades gerais que se pretende que uma borracha tenha são igualmente mantidas (Ravichandran & Natchimuthu, 2005). Estes resultados sugerem que o couro tem potencial para poder ser empregue na borracha.

2.3. Processo de produção de placas de borracha

O processo de produção de placas de borracha é composto por quatro fases distintas: Mistura, Provetagem, Vulcanização e Calibração. É importante que todas estas etapas sejam realizadas corretamente e de forma delineada para que o produto final obtenha as características desejadas e livre de imperfeições. O esquema representativo da produção de placas de borracha da Monteiro *Footwear*, encontra-se representado na Figura 2.4.

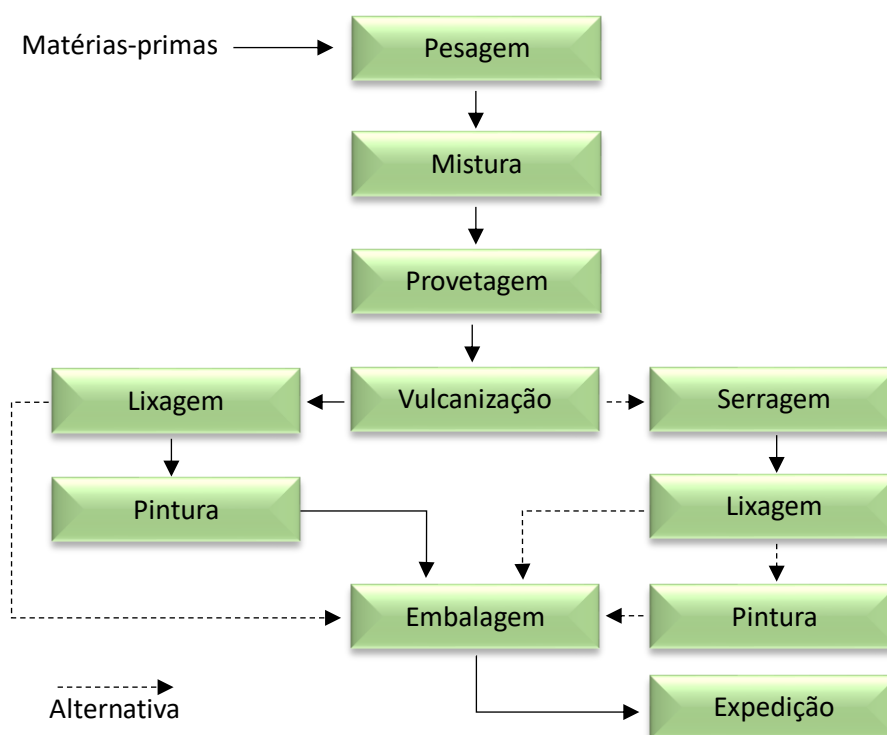


Figura 2.4. Processo produtivo da Unidade da Borracha da empresa Monteiro Ribas.

Este processo pode terminar na etapa de Serragem/Lixa e não efetuar a fase da Pintura, conforme o pedido do cliente. Neste estudo, foi apenas necessário efetuar o processo produtivo até à etapa da Serragem/Lixa pelo que não será abordada a forma como decorre a fase de Pintura.

2.3.1. Mistura

A fase de mistura é uma das mais importantes no processo produtivo da borracha pois é onde ocorre a mistura de todos os componentes presentes no elastómero final, desde os polímeros até aos agentes de vulcanização e proteção, como referido anteriormente. É necessário certificar que a mistura é realizada corretamente para que no final do processo

o produto obtido não tenha uma qualidade inferior à desejada. Cada uma das matérias-primas que é adicionada é acompanhada de uma ficha técnica e de segurança, que contém a informação sobre a composição química e valores das propriedades mais importantes.

O processo de mistura é realizado em misturadores internos e/ou misturadores abertos e inicia-se com a pesagem de todas as matérias-primas que fazem parte da formulação da placa de borracha que se pretende produzir (Caetano, 2019c). Esta operação de pesagem é efetuada em duas balanças distintas; uma onde se pesam as maiores massas que correspondem ao polímero e cargas (designados por maioritários) e outra, de menor capacidade, onde se pesam quantidades inferiores, como agentes de vulcanização, pigmentos, aceleradores, etc. (designados por minoritários). Na Figura 2.5, representa-se a zona de pesagem dos minoritários.



Figura 2.5. Zona de pesagem de matérias-primas.

A operação de mistura visa essencialmente incorporar e dispersar uniformemente todos os constituintes da formulação. A intensidade e efetividade desta ação depende de fatores como temperatura, tempo e ordem de incorporação dos materiais. Caso a incorporação e homogeneização de todas as substâncias não seja bem conseguida, pode ocorrer formação de grumos ou grãos que irão interferir nas propriedades finais do composto (Caetano, 2019c).

A incorporação, dispersão e homogeneização dos constituintes é assim realizada num misturador interno precedido de um aberto, cujo funcionamento se descreve a seguir.

- **Misturador interno**

Este misturador contém no seu interior uma câmara fechada com dois rotores que giram em sentidos opostos, promovendo assim a mistura dos constituintes até determinada temperatura. Na parte superior da câmara existe uma abertura por onde são introduzidos os componentes, como se pode observar na Figura 2.6.



Figura 2.6. Parte superior do misturador interno "Werner & Pfleiderer".

Durante a mistura dos componentes pelos rotores, designada como mastigação, toda a matéria que se produz é pressionada por um pistão que a encaminha para um misturador aberto (Figura 2.7), quando termina o ciclo de mistura.



Figura 2.7. Misturador aberto "GUIX 1271".

- **Misturador Aberto**

A manta de borracha formada é encaminhada por um tapete rolante até ao misturador aberto da Figura 2.8. Este é composto por dois cilindros que rodam em sentido oposto, causando tensões de atrito que permitem obter uma dispersão fina e mais

completa da mistura. Como o misturador é aberto e a borracha se encontra em contacto com o ar, a mistura vai arrefecendo.



Figura 2.8. Misturador aberto "C 2". À esquerda vista frontal, à direita vista traseira do misturador.

Como se pode verificar pela imagem da esquerda da Figura 2.8, a mistura chega ao misturador por meio de um tapete rolante e cai no meio dos dois cilindros, pelo que a distância entre eles tem de ser ajustada de forma a que no final se forme uma banda contínua e uniforme da borracha e seja encaminhada, por um transportador, para a fase seguinte. O controlo da temperatura dos cilindros tem de ser realizado durante a fase de mistura e pode ser regulada através da circulação de água no interior dos cilindros.

2.3.2. Provetagem

Nesta fase a manta de borracha ainda não se encontra vulcanizada, então pretende-se configurar e dimensionar para o perfil próximo do produto final que é a placa de borracha (Ciesielski, 1996). Este processo é realizado na extrusora “Roller Head”.

- **Extrusora “Roller Head”**



Figura 2.9. Extrusora "Roller Head".

A extrusão é um processo contínuo onde, numa primeira fase, a mistura de borracha é homogeneizada e forçada a escoar por forma a adquirir um perfil desejado. Como tal, a distância entre os rolos presentes na extrusora (Figura 2.9) têm de ser ajustados para adequar à largura e espessura que se pretende para a placa de borracha. Seguidamente, as placas são encaminhadas para uma guilhotina onde são cortadas com o comprimento pretendido. Todas as placas são pesadas pelo operador numa balança para verificar se o seu peso está conforme.

Após o término das operações de mistura e provetagem é necessário proceder ao controlo de todas as misturas realizadas. Por cada palete produzida, é retirada uma amostra devidamente identificada e realiza-se a sua curva reométrica (ver ponto 2.4.5). Posteriormente, no laboratório determina-se a sua densidade e dureza, explicadas na secção 2.4.4. e 2.4.3., respetivamente. É ainda aconselhável realizar outro tipo de ensaios físicos tais como a resistência à abrasão, resistência ao rasgamento ou tensão de rotura, mencionados no ponto 2.4. deste relatório.

2.3.3. Vulcanização

A fase da vulcanização é à semelhança da etapa da mistura, das mais importantes no processo produtivo da borracha pois vai alterar a estrutura química desta. A vulcanização ou reticulação converte um emaranhado de longas cadeias poliméricas numa rede elástica tridimensional, através da formação de ligações químicas cruzadas (*crosslinks*) ao longo da cadeia. Na Figura 2.10, apresenta-se um esquema simplificativo que representa o processo (Ciesielski, 1996).

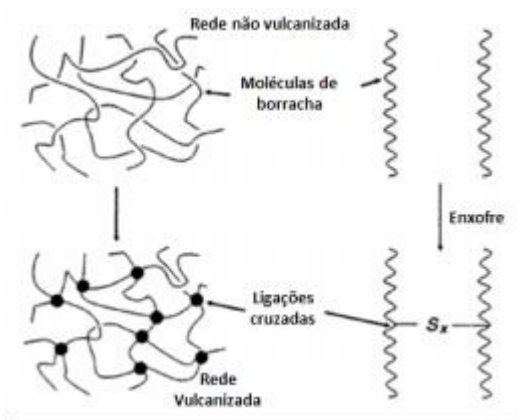


Figura 2.10. Vulcanização da borracha (Mark et al., 2013).

A reação de vulcanização é determinada pelos agentes de vulcanização, aceleradores, ativadores e retardadores usados. As ligações químicas formadas estão diretamente relacionadas com o melhoramento das propriedades físicas que se pretende que a borracha no seu estado final atinja, como se pode verificar na Figura 2.1 (Mark et al., 2013).

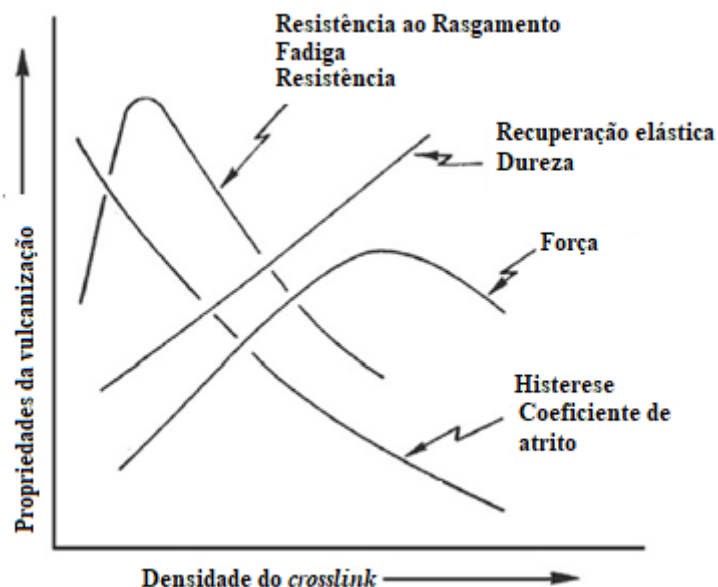


Figura 2.11. Propriedades físicas em função do grau de vulcanização (Mark et al., 2013).

Os principais métodos de moldagem deste processo são realizados por compressão, injeção e transferência (Sommer & Sommer, 2009). No caso concreto da empresa Monteiro, Ribas – Indústrias S.A, a vulcanização das placas de borracha é feita por moldagem por compressão, recorrendo a prensas hidráulicas aquecidas por vapor de água (Figura 2.12).



Figura 2.12. Prensas hidráulicas. À esquerda representação da prensa aberta, à direita prensa fechada.

A mistura é introduzida na cavidade da prensa que contém o molde com a forma e dimensão final que se pretende que a placa tenha. A prensa, como antes referido, é aquecida através de vapor de água a uma pressão de 12 MPa e temperatura entre 150 e 160 °C. O tempo de vulcanização é função do molde, da espessura e dos constituintes da borracha a vulcanizar.

Após a vulcanização, as placas são retiradas da prensa e colocadas em mesas de arrefecimento. Quando arrefecidas são colocadas em paletes e então transferidas para a próxima etapa, a calibração.

2.3.4. Calibração

A calibração divide-se em duas etapas: a serragem e a lixagem. Contudo, não têm obrigatoriamente de ocorrer as duas, pode realizar-se simplesmente a lixagem, mas nunca se realiza apenas a serragem, esta é sempre seguida da lixagem.

- **Serragem**

Na serragem procede-se à regularização da espessura da placa quando chega da vulcanização, serrando-a a meio. A divisão é feita com o auxílio de uma lâmina e dois rolos alimentadores. A espessura é verificada antes e depois de passar pela lâmina, com um medidor de espessura, para se fazer a comparação.

- **Lixagem**

A ação mecânica de uma ou várias lixas que vão atuar sobre as placas quando estão em contacto e conferir-lhes um aspeto característico ou prepará-las para a fase de acabamento, como a pintura. Com esta operação a placa fica uniforme em termos de espessura e melhora a sua capacidade de aderência quando for colada à sola do sapato.

À semelhança da etapa de mistura, nos misturadores abertos, a lixa percorre rolos que têm de ser ajustados antes de se fazer passar a placa para a espessura que se pretende que esta adquira no seu estado final, só quando devidamente ajustados é que se dá início ao processo.

2.4. Ensaio Físico-Mecânicos

Existem inúmeras formulações de compósitos de borracha possíveis, como se verificou pelo que já foi descrito anteriormente. De modo, a garantir que todas elas irão

servir o propósito a que estão destinadas são realizados no final da produção alguns testes físico-mecânicos. Estes encontram-se, brevemente, explicados a seguir. As normas e especificações, para as aplicações mais comuns, estão representadas Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Ensaio físico-mecânicos com respetivas normas e especificações.

Ensaio	Resistência à abrasão (mm ³)	Tensão de Rotura (MPa)	Alongamento na Rotura (%)	Dureza (Sh A)	Densidade (g/cm ³)	Resistência ao Rasgamento (N/mm)	Reometria
Norma	ISO 20871:2001	ISO 22654:2002	ISO 22654:2002	ISO 868:2003	ISO 2781:2008	ISO 20872:2001	ASTM D2084
Especificação	Máx. 250	Mín. 8	Mín. 300	60-80	-	Mín. 8	-

2.4.1. Resistência à abrasão

O ensaio de resistência à abrasão consiste no desgaste que o material perde por fricção quando é posto em contacto com uma superfície (Royo, 1989). Este método surge devido ao contacto amplo e diverso que as solas de borracha têm aquando da sua utilização.

Existem diversos aparelhos para medir a resistência à abrasão, contudo nem sempre a correlação de valores obtidos nestes ensaios e o comportamento real é a melhor. Esta diferença deve-se ao facto das condições reais de utilização e as condições do ensaio laboratorial poderem divergir amplamente.

2.4.2. Tensão de Rotura e Alongamento na Rotura

Quando um material é submetido a uma determinada força de tração de um modo crescente, o material irá aumentar progressivamente o seu comprimento e aumentará tanto mais quanto menor for o seu módulo de elasticidade (Caetano, 2019h). No momento em que o material parte e ocorre a sua máxima deformação, significa que atingiu a força de rotura e o alongamento na rotura, respetivamente (McGrosky, n.d.).

No caso da borracha, as suas propriedades mais importantes e determinantes no campo de aplicação, onde serão posteriormente utilizadas, são a tensão de rotura e o alongamento na rotura pois este ensaio permite saber se as condições de vulcanização da borracha são as corretas e se a sua composição e quantidades das substâncias que a incorporam são as mais adequadas.

A tensão de rotura é medida nas duas direções de correr do grão. Isto, deve-se ao facto da orientação molecular ser responsável por uma diferença significativa nos valores obtidos. Geralmente, amostras que têm uma tensão de rotura aplicada paralelamente à sua orientação molecular apresentam maiores valores de resistência do que aquelas que apresentam orientação perpendicular. Além disso, a tensão de rotura pode ser condicionada pela porosidade existente durante o processo de vulcanização devido à elevada volatilidade de alguns constituintes ou pela baixa pressão de vulcanização. Na Figura 2.13, encontra-se uma representação esquemática da marcação do sentido de correr do grão.

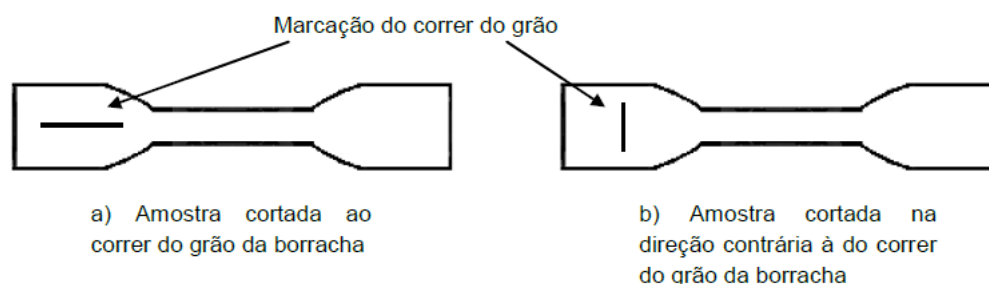


Figura 2.13. Marcação do correr do grão nas amostras (Cristina & Figueiredo, 2014).

No final do ensaio obtém-se a resistência à tração através do quociente entre a carga aplicada e a área do provete no momento de rotura, ou seja, vem representado por kgf/m^2 . O alongamento na rotura representa o aumento percentual sofrido pelo provete no seu comprimento sob tração, no momento da rotura.

2.4.3. Dureza

A dureza é uma propriedade muito tangível, motivo pelo qual se tornou muito utilizada na caracterização das borrachas. A avaliação da dureza permite verificar a aptidão do material para um uso específico e a uniformidade com que decorre o processo de produção.

O valor da dureza medido é assim dependente das propriedades viscoelásticas do material em estudo. A dureza medida na escala de *Shore* é definida como a resistência à penetração de um corpo, devidamente calibrado, com uma forma específica quando aplicado com determinada força.

2.4.4. Densidade

O peso específico define-se como sendo a relação entre a massa da amostra e da massa de igual volume em água. A densidade é uma propriedade que pode ser determinada tendo em vista a sua utilização como medida preventiva se ocorrer um desvio na composição da formulação, na avaliação de mudanças físicas ou na identificação do grau de uniformidade entre as várias unidades da amostra. Tornando assim, a densidade uma importante propriedade na indústria da borracha.

A comercialização da borracha pode ser feita tendo por base o seu peso, o que torna o valor da densidade fundamental para o cliente. Como o que interessa é o volume de material, quanto mais leve, melhor. Na indústria do calçado, onde são utilizados solas e tacões, o peso específico tem um papel preponderante, uma vez que se pretende que o material final (sapato) tenha uma determinada leveza. Por outro lado, em aplicações marítimas, em específico nos artefactos utilizados para as redes de arrasto, a densidade torna-se a sua principal característica pois nem se pretende que eles flutuem nem que sejam demasiado pesados.

2.4.5. Resistência ao Rasgamento

A resistência ao rasgamento consiste na energia necessária que é aplicada para se rasgar ou romper uma amostra cortada com uma determinada geometria padrão. A resistência à rutura é uma propriedade com grande influência em aplicações que exijam um esforço mais elevado por parte dos materiais poliméricos.

2.4.6. Reometria: Vulcanização utilizando Reómetro de Disco Oscilante (ODR)

A reologia é a ciência que estuda a deformação e o fluxo da matéria. Sendo que a vulcanização da borracha lhe confere propriedades que não são possíveis de verificar na borracha não vulcanizada, torna-se necessário efetuar essas medições dos fenómenos de natureza reológica recorrendo a reómetros. Este processo pode ser utilizado tanto como

controlo de qualidade em processos de manufatura como para pesquisas e desenvolvimentos de novas matérias-primas na preparação de compostos de borracha.

Deste ensaio, obtém-se uma curva reométrica (Figura 2.14) que permite retirar um variado leque de informações acerca do material desde a sua viscosidade, tempo de vulcanização, controle da qualidade dos produtos que são usados como agentes de vulcanização, tempo de pré-vulcanização, influência de cargas entre outros.

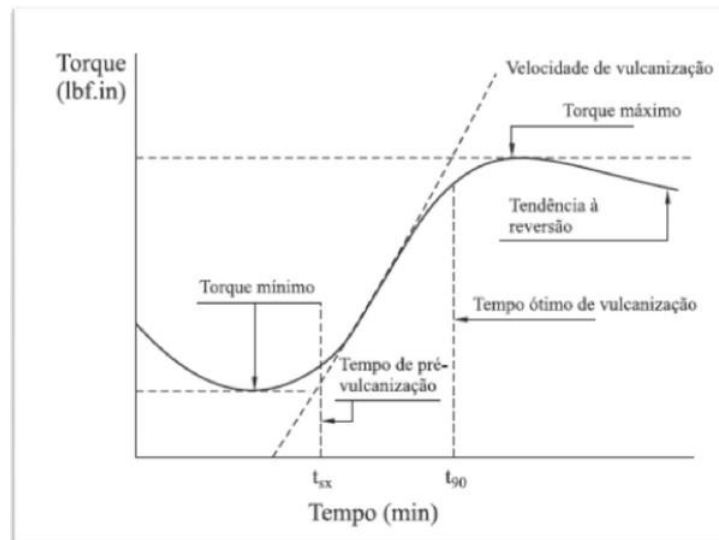


Figura 2.14. Curva Reométrica.

A análise da curva reométrica pode ser feita em três fases distintas. Inicialmente, não se verifica qualquer alteração no valor mínimo do torque durante algum tempo porque a borracha se comporta termoplasticamente. Quando começam a ser visíveis algumas alterações de valor, regista-se o tempo de pré-vulcanização e dá-se início ao processo de vulcanização. A partir deste momento, o torque começa a aumentar até atingir um valor máximo que corresponde ao maior grau de vulcanização que é atingido pela amostra. O tempo ótimo de vulcanização, como se encontra indicado no gráfico da Figura 2.14, é obtido através da diferença do valor de torque máximo em relação ao torque mínimo, isto é, o ponto da curva que corresponde a 90% dessa diferença é considerado como o tempo ideal de vulcanização porque é o ponto que se atinge 90% do grau máximo de vulcanização (Caetano, 2019e). Após o valor máximo ser atingido, o ensaio pode evoluir de três formas diferentes, sendo:

- 1) **Vulcanização com patamar ou *plateau*** – Neste caso a vulcanização mantém-se no valor máximo durante algum tempo, o que significa que as propriedades

da borracha não se alteram mesmo ocorrendo um excesso de vulcanização, tornando este tipo de curva o desejado para todas as borrachas.

- 2) **Vulcanização progressiva** – Observa-se um aumento do valor do torque, o que significa que ainda não foi atingido o valor máximo de vulcanização, porém este aumento ocorre a baixa velocidade. Este caso é característico de composições à base de policloropreno e causa problemas na definição de torque máximo.
- 3) **Vulcanização com regressão** – Esta é o tipo de vulcanização representado na Figura 2.14, onde se observa uma descida da curva após ser atingido o valor máximo. Isto indica que a borracha não pode ser sobre vulcanizada pois, possivelmente, as suas propriedades serão degradadas drasticamente (Royo, 1989).

3. Biodegradação de materiais poliméricos

Pode definir-se biodegradação como o deterioramento ou desintegração dos materiais por ação de microrganismos capazes de os utilizar como fonte de energia ou de carbono (Muniyasamy, Anstey, Reddy, Misra, & Mohanty, 2013). A grande razão para o uso da biodegradação recai na contaminação provocada por determinados materiais quando libertados no meio ambiente. Os microrganismos dos reinos, *Bacteria* e *Fungi*, são os responsáveis pelo processo de biodegradação e necessitam de energia, carbono, oxigénio e diversos metais para que se reproduzam e se mantenham em atividade. A biodegradação pode ser usada para tratamento de solos e águas e ainda como preservação de alimentos, madeira e produtos agrícolas (I. Poznyak, Tatyana; Chairez Oria, Isaac; S. Poznyak, 2019).

Nos dias de hoje, a preocupação com a preservação e manutenção do ecossistema tem vindo a crescer significativamente. Os materiais poliméricos têm, maioritariamente, origem petroquímica e são utilizados em diversas áreas da engenharia e na maioria das indústrias devido à sua enorme gama de aplicações. Contudo, são classificados como não biodegradáveis e por isso constituem uma parte muito significativa da poluição, especialmente quando são abandonados ou enviados para o meio ambiente sem qualquer tipo de tratamento. É precisamente pela sua difícil eliminação do meio ambiente que se tem procurado desenvolver polímeros biodegradáveis capazes de substituir os materiais poliméricos convencionais. Contudo, a sua aplicação na indústria ainda é bastante reduzida, porque possuem custos de produção muito elevados e nem sempre apresentam as propriedades pretendidas (Avérous & Pollet, 2012).

3.1. Biodegradação da borracha SBR

Os elastómeros do tipo SBR tornaram-se parte integral da sociedade devido à sua vasta gama de utilizações. Contudo, o facto de se tratar de polímeros sintéticos faz com que a sua resistência ao ataque de microrganismos, quando são depositados em aterros, por exemplo, seja muito grande e assim não ocorra a sua decomposição. Para combater este problema e diminuir a poluição provocada por este tipo de materiais, começaram a ser desenvolvidos métodos onde se pretende incorporar novos grupos funcionais na cadeia polimérica para que o polímero desenvolva propriedades que permitam o ataque dos microrganismos e a ocorrência da sua biodegradação (Singh et al., 2013).

Existem inúmeras vantagens que materiais de origem natural e potencialmente renováveis podem promover ao serem introduzidos na composição da borracha de estireno-butadieno. Conseguem adquirir as mesmas propriedades que as cargas comuns, como são mais leves diminuem a densidade da borracha e reduzem as emissões de dióxido de carbono, pelo que a aposta na sua utilização deve ser cada vez mais considerada, assim como o estudo dos processos que irão permitir a sua decomposição mais facilmente, como veremos em seguida (Hazer, 2017).

3.2. Processo de Compostagem

As atividades agrícolas, industriais, florestais e urbanas geram uma grande quantidade de resíduos que podem tornar-se um fator de poluição. No entanto, se estes forem devidamente manipulados e aproveitados apresentam uma vasta gama de benefícios. Surge assim o processo de compostagem que está relacionado com o tratamento e aproveitamento dos resíduos orgânicos de origem urbana, industrial, agrícola ou florestal (Garcez, 2008).

Define-se compostagem como um processo de decomposição oxidativo biológico aeróbio e controlado das transformações de resíduos orgânicos num produto estabilizado, com características distintas daquele que lhe deu origem. Geralmente, o material é posto sob a forma de montes cónicos ou prismáticos e considera-se este processo biodegradativo uma alternativa ao tratamento da matéria orgânica que se encontra nos resíduos sólidos. A eficiência desejada para o processo advém de diversos fatores tais como a temperatura, o pH, a humidade, a oxigenação, o tamanho das partículas dos materiais e a relação carbono/azoto, nas diferentes fases da compostagem. A degradação biológica dos resíduos orgânicos que ocorre é acompanhada por um aumento de temperatura na massa de resíduos, sobressaindo assim a temperatura como um dos fatores mais indicativos do equilíbrio biológico e da eficiência do processo (Power Reis, 2005).

3.2.1. Fases da compostagem

O processo de compostagem é compreendido por três fases distintas: uma primeira que se caracteriza pela rápida fototoxicidade do composto cru ou imaturo e libertação de calor, dióxido de carbono e vapor de água; a segunda fase é designada de bioestabilização e dá origem à terceira e última fase, a humificação, onde igualmente se verifica a mineralização de alguns componentes da matéria orgânica. Na Figura 3.1, pode observar-se as três fases e a evolução da temperatura que lhes está associada (Brietzke, 2016).

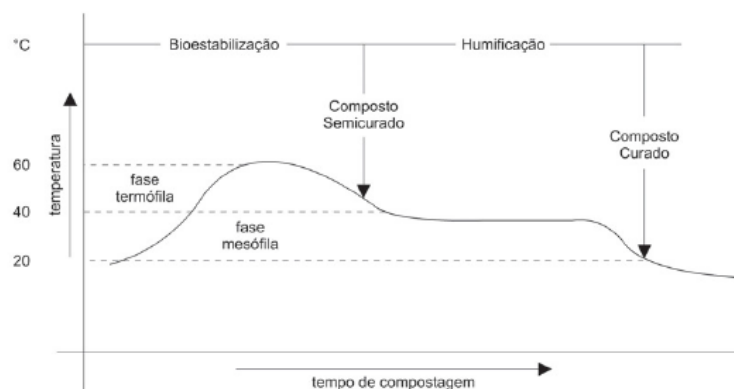


Figura 3.1. Diferentes fases do processo de compostagem (Brietzke, 2016).

Na primeira fase, ocorre a elevação da temperatura indicando o início da decomposição, onde ocorrem reações bioquímicas de oxidação mais intensas assim como a eliminação de alguns microrganismos patogénicos. A temperatura, nesta fase, mantém-se numa faixa entre os 40 e 65 °C, denominada como fase termófila. Em seguida, na fase de temperatura mesófila, a temperatura decai para uma gama entre 25 e 30 °C e dá-se a maturação, onde o material orgânico sofre humificação e adquire as propriedades físico-químicas, biológicas, físicas e químicas desejadas (Moraes, 2014).

3.2.2. Fatores que influenciam a compostagem

A passagem da matéria orgânica até ao estado de humificação decorre da ação de um conjunto de microrganismos, pelo que todos os fatores que afetam a sua atividade estão diretamente implicados no processo de compostagem e na sua eficiência (Moraes, 2014).

3.2.2.1. *Microrganismos*

Tal como os microrganismos, igualmente se encontram algas, protozoários, vermes, insetos e as respetivas larvas e agentes bioquímicos como enzimas, vírus e hormonas na degradação do componente orgânico (Brietzke, 2016). A predominância de algumas espécies de microrganismos e a sua atividade metabólica permitem identificar a fase do processo de compostagem em que se encontram (Xavier et al., 2009).

Estudos realizados afirmam que no início do processo, ou seja, na fase mesófila são predominantes as bactérias que são responsáveis pela quebra inicial do resíduo orgânico e assim provocam uma libertação de calor na massa de compostagem. Esta libertação de calor proporciona uma elevação da temperatura e a morte das bactérias

mesófilas, ocorrendo a formação de bactérias e fungos termófilos que são responsáveis pela decomposição acelerada da matéria orgânica (Xavier et al., 2009). Quando a temperatura excede os 55 °C, os microrganismos que são prejudiciais aos seres humanos e plantas são eliminados. Acima dos 65 °C, os restantes microrganismos são eliminados incluindo aqueles que são responsáveis pela decomposição, tornando-se necessário controlar a temperatura, humidade e oxigenação para valores ótimos de decomposição (Garcez, 2008).

3.2.2.2. Temperatura

A compostagem aeróbia ocorre para temperaturas da gama mesófila (25 a 43 °C) e da gama termófila (45 a 85 °C) (Power Reis, 2005).

Inicialmente a temperatura era dividida em três etapas bem evidenciadas na fase de compostagem. Contudo, há estudos que consideram que a temperatura se pode dividir em quatro fases, como podemos observar na Figura 3.2 (Power Reis, 2005).

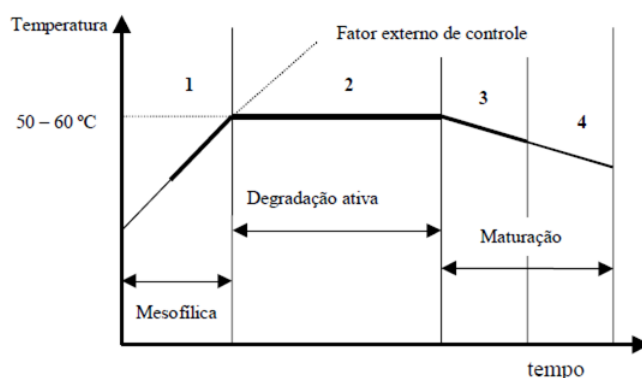


Figura 3.2. Fases da temperatura durante o processo de compostagem (Power Reis, 2005).

A fase 1, designada como fase mesófila, é onde ocorre uma elevação da temperatura até uma zona considerada como ótima (≈ 55 °C) e pode durar entre horas a alguns dias, dependendo das condicionantes envolventes. Depois de atingida essa temperatura, começa a fase termófila onde começa a ser evidente a degradação ativa do material orgânico que pode durar entre dias a meses. A zona 3, conhecida como fase de arrefecimento ou resfriamento, é marcada pela descida das temperaturas até valores do meio ambiente. Por fim, na fase 4, a fase de maturação do resíduo, permanece a estabilização do composto, humificado e livre de toxicidade (Power Reis, 2005).

O aumento da temperatura é benéfico porque permite a eliminação de microrganismos patogénicos, no entanto para valores muito mais elevados, geralmente superiores a 65 °C, observa-se um decréscimo da atividade microbiana prejudicando o processo. Julga-se que a zona ideal e de máxima preferência dos microrganismos fica compreendida entre os 50 °C a 70 °C (Power Reis, 2005).

3.2.2.3. *Oxigenação*

O fator oxigenação pode ser considerado como o mais importante de todo o processo de compostagem, uma vez que pode evitar aumentos de temperatura indesejados, aumentar a velocidade de oxidação, diminuir a libertação de odores e o excesso de humidade no resíduo em decomposição (Xavier et al., 2009).

A presença ou ausência de oxigénio classifica o processo de compostagem como aeróbio ou anaeróbio, respetivamente. A compostagem aeróbia é a mais adequada e utilizada pois a presença do oxigénio é fundamental para a manutenção dos microrganismos que promovem uma decomposição mais rápida e ausente de maus cheiros (Xavier et al., 2009). A compostagem anaeróbia não é tão frequente devido à grande libertação de maus odores e ao aumento do tempo de estabilização do composto (Brietzke, 2016).

A quantidade de oxigénio quando presente, em demasia, pode ser prejudicial ao processo, causando, por exemplo, uma perda de calor excessiva, como tal e como não é possível medi-lo diretamente, realiza-se um controlo de temperatura, humidade e tempo de revolvimento (Power Reis, 2005). A diferença de temperatura verificada ao longo de uma pilha de compostagem pode ser elevada, na ordem de valores dos 30 °C. De modo a equilibrar estes valores existe então o revolvimento, que pode ser manual ou mecânico. Este revolvimento consiste em misturar as camadas mais externas da pilha com as mais interiores e vice-versa permitindo que as zonas mais frias se encontrem com as mais quentes e assim atinjam o equilíbrio térmico. Do ponto de vista microbiológico, podem ser observadas quatro zonas diferentes numa pilha de compostagem como se representa na Figura 3.3 (Brietzke, 2016).

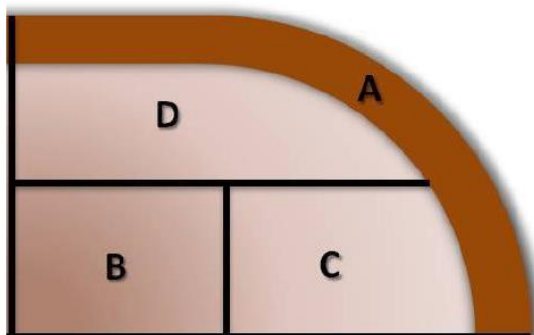


Figura 3.3. Secção transversal de uma pilha de compostagem (Brietzke, 2016).

A zona assinalada com a letra A, como se encontra mais exteriormente é a mais fresca e com maior abundância de oxigénio. Inversamente, a zona B que se encontra na zona mais interior é despromovida de O_2 . Nas zonas intermédias, C e D, os teores de oxigénio e temperatura são medianos, realçando uma pequena superioridade na zona D (Brietzke, 2016).

3.2.2.4. Humidade

A água é um fator fundamental ao bom desenvolvimento dos microrganismos aeróbios responsáveis pela decomposição da matéria orgânica, sendo que o valor ideal de humidade num processo de compostagem varia entre os 50 a 60%. Teores inferiores a 40% limitam a atividade microbiana, podendo mesmo deixar de existir, ao passo que valores de humidade superiores a 60% podem tornar o ambiente de compostagem anaeróbio (Brietzke, 2016).

A manutenção dos indicadores de humidade dentro da gama considerada como ideal permite que ocorram trocas gasosas, o transporte de produtos decompostos e uma temperatura elevada. A humidade pode ainda ser influenciada pela oxigenação, uma vez que se verifica uma diminuição do seu valor com o decorrer do processo (Brietzke, 2016).

3.2.2.5. Relação Carbono/Azoto

A relação C/N é um fator utilizado para avaliar os níveis de maturação das substâncias orgânicas e os seus efeitos no crescimento microbiano, uma vez que a atividade dos microrganismos presentes no processo depende do conteúdo de carbono como fonte de energia e do conteúdo de azoto para a síntese de proteínas (Xavier et al., 2009).

Em condições aeróbias uma parte do carbono é libertado sob a forma de CO_2 e o restante combina-se com o azoto presente durante o processo de crescimento microbiano. A libertação de CO_2 é maior na fase termófila, pelo que o teor de C diminui com o decorrer do processo de compostagem. A razão ideal de C/N e que torna a compostagem mais eficiente é de 30:1, isto é, os microrganismos utilizam 30 partes de carbono por cada parte de azoto. Pode ainda relacionar-se com o tempo de maturação, dando a seguinte informação (Brietzke, 2016):

- Razão C/N inferior a 10:1 – pode ocorrer perda de azoto por volatilização na forma de NH_3 , que forma odores indesejáveis, caso o resíduo não receba materiais ricos em carbono de modo a ajustar a razão para o ótimo e assim reduzir o tempo de maturação;
- Razão C/N entre 25:1 e 30:1 – como já referido é considerada a gama ideal;
- Razão C/N entre 30:1 e 50:1 – a decomposição é mais rápida que na gama anterior;
- Razão C/N superior a 50:1 – deficiência de N, aumento o tempo de maturação.

A avaliação da razão C/N permite conhecer a fase do processo em que se encontra e como o composto atinge a bioestabilização e se torna num produto acabado ou humidificado. A adição de um composto com uma razão C/N elevada ao solo, promove a disputa pelo azoto existente por parte dos microrganismos e plantas, enquanto que se a razão for baixa favorece o desenvolvimento das plantas. Na Figura 3.4, pode observar-se um gráfico com a evolução da razão C/N ao longo do processo de compostagem (Power Reis, 2005).

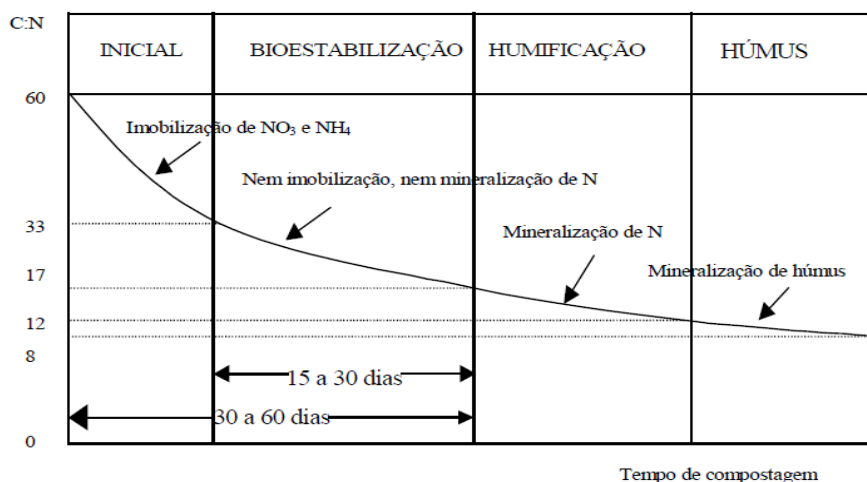


Figura 3.4. Fases de decomposição da matéria orgânica considerando a razão C/N (Power Reis, 2005).

3.2.2.6. pH

A decomposição aeróbia provoca um aumento no pH da massa em biodegradação. No início, este processo pode ser ácido, devido à presença de ácidos minerais e do dióxido de carbono. Com o decorrer do processo, estes ácidos desaparecem e dão lugar aos ácidos orgânicos que vão reagir com as bases libertadas pelo material orgânico, neutralizando a decomposição e tornando-a ligeiramente alcalina. Na Figura 3.5, está representada a variação do pH ao longo das diferentes fases de temperatura da compostagem, mesófila e termófila, durante 100 dias até atingir a maturação e neutralização (Moraes, 2014).

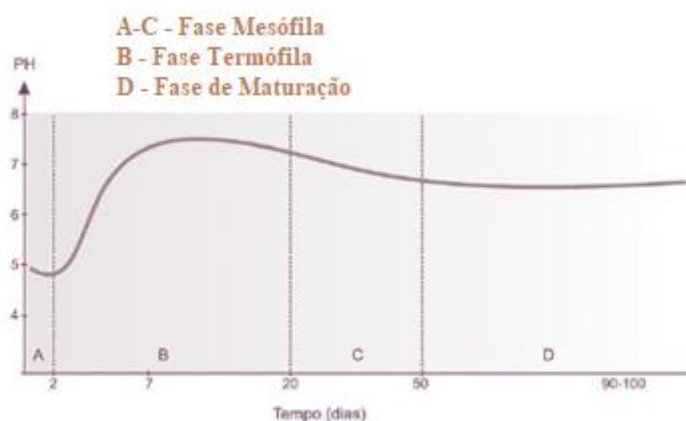


Figura 3.5. Comportamento do pH no processo de compostagem (Moraes, 2014).

3.2.2.7. *Tamanho da partícula*

O tamanho da partícula ou granulometria do material influencia o processo de compostagem. Quanto menor for o tamanho da partícula melhor será a atividade das bactérias sobre o substrato, promovendo uma área superficial de contacto com o O₂ maior e favorecendo as reações químicas (Brietzke, 2016). No entanto, se as partículas forem demasiado finas pode ocorrer a compactação excessiva do material e prejudicar a oxigenação (Garcez, 2008). Por outro lado, se forem demasiado grossas têm de sofrer um processo de trituração antes de incorporar a matéria orgânica. De uma forma geral a granulometria das partículas deve estar compreendida entre os 20 mm e 50 mm, não prejudicando nenhum dos outros fatores existentes (Power Reis, 2005).

3.3. *Compostagem no Centro de Valorização Orgânica (LIPOR)*

No Centro de Valorização Orgânica (CVO) da Lipor, o composto orgânico que se produz é o resultado de um processo de compostagem de resíduos biodegradáveis que provêm da recolha seletiva realizada pela empresa. Estes resíduos podem ser divididos em quatro grandes setores, segundo a sua origem: resíduos verdes, restauração, mercados e cemitérios (LIPOR, 2019).

O processo de compostagem da Lipor pode dividir-se em seis diferentes etapas (LIPOR, 2019):

- Preparação da mistura a compostar e tratamento mecânico primário;
- 1ª Fase da Compostagem em túnel;
- Tratamento mecânico secundário;
- 2ª Fase da Compostagem em túnel;
- Afinação do composto;
- Maturação, armazenamento e ensacagem.

O processo de tratamento biológico da mistura é desenvolvido em túnel e trata-se de uma degradação biológica aeróbia. Os parâmetros de arejamento, temperatura e humidade, do túnel, são controlados através de um software específico. Deste controlo, fazem parte 5 fases pré-estabelecidas, essenciais para as condições ótimas a que o composto se deve encontrar. Sendo (LIPOR, 2019):

- 1) **Nivelamento/Aquecimento** – Nesta etapa estabilizam-se as temperaturas para posteriormente se iniciar a fase de Aquecimento e o material obter a sua temperatura de higienização (60 °C);
- 2) **Pasteurização** – Nesta fase mantém-se a temperatura de higienização durante 48 h;
- 3) **Arrefecimento** – É apenas uma fase de transição entre a Pasteurização e o Condicionamento;
- 4) **Condicionamento** – O material mantém a sua temperatura ótima de compostagem (50 °C), durante cerca de 10 dias;
- 5) **Arrefecimento** – O material é arrefecido naturalmente antes da descarga do túnel.

O tempo de cada fase pode ser alterado conforme as características do material que se pretende compostar. Este controlo é realizado diariamente e de forma contínua para que se obtenha um composto nas condições ótimas e com a máxima qualidade (LIPOR, 2019).

Além deste controlo realizado por software ao interior do túnel, são recolhidas algumas amostras nas diversas fases do processo (Figura 3.6). A estas amostras são efetuadas determinações analíticas (LIPOR, 2019):

- Teor de matéria orgânica;
- Teor de humidade;
- pH e condutividade;
- Percentagem de carbono e azoto e a respetiva relação carbono/azoto;
- Densidade;
- Teor em pedras;
- Teor em inertes.

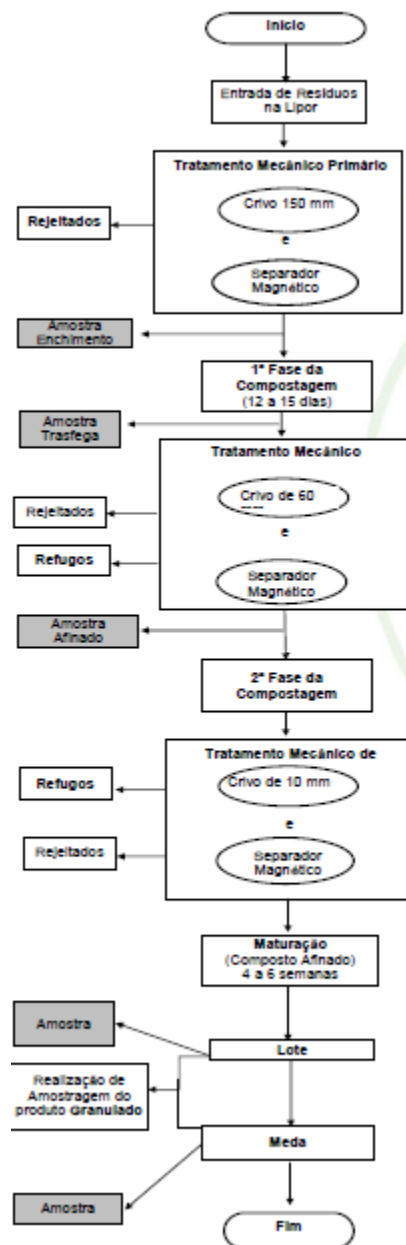


Figura 3.6. Processo de compostagem da Lipor (LIPOR, 2019).

3.4. Ensaio de biodegradação

A biodegradação é um processo onde os materiais sofrem alterações químicas e a nível estrutural devido à ação de microrganismos (Muniyasamy et al., 2013). Geralmente, pode ocorrer sob condições aeróbias ou anaeróbias (Poznyak, Chairez Oria, & Poznyak, 2019).

Atualmente, a possibilidade da existência de polímeros biodegradáveis tem sido o foco de novos estudos e métodos para aprimorar o processo. Uma vez que são materiais que quando depositados no meio ambiente se tornam poluentes, uma diversidade de

alternativas para os eliminar têm surgido, entre elas a biodegradação e a bioreciclagem. Existem então vários métodos para avaliar a biodegradabilidade dos materiais poliméricos sendo alguns deles: o enterro em solos, que foi o método abordado no presente trabalho, o teste de *Sturm* e a análise da degradação microbiana oxidativa (MODA) (Yang, Yoon, & Kim, 2005). Estes podem ainda ser complementados através da avaliação por, entre outros, termogravimetria e calorimetria diferencial de varrimento, que se encontram explicados sucintamente em seguida pois foram os procedimentos abordados.

3.4.1. Análise térmica

A análise termogravimétrica é um método de análise térmica na qual se observa a variação de massa da amostra em função da temperatura ou tempo, enquanto a amostra se encontra sujeita a uma temperatura controlada. Com este tipo de análise é possível conhecer o comportamento que a amostra adquire quando sujeita a determinadas temperaturas (NETZSCH, n.d.). Além disso, os equipamentos usados neste processo permitem ainda quantificar a perda de água, perda de solvente, pirólise, decomposição, percentagem de cinzas, entre outros (PerkinElmer Inc, 2015).

Este tipo de análise é muito comum em polímeros, principalmente para avaliar a estabilidade térmica dos polímeros sob determinadas condições. Esta estabilidade térmica é medida através da massa do polímero durante um período de temperatura controlada (Groenewoud, 2001), isto porque quando o polímero tende a decompor ocorre uma alteração no seu peso. Uma curva típica desta análise encontra-se representada na Figura 3.7.

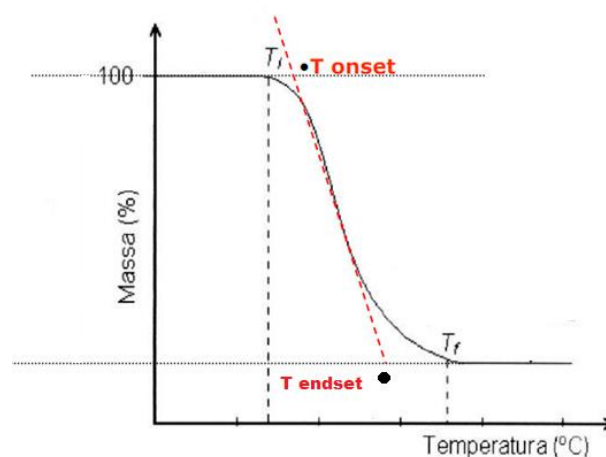


Figura 3.7. Curva típica de uma análise por termogravimetria (“Como interpretar curvas de TGA e DSC,” n.d.).

Como se observa na figura 3.7, através da extrapolação de duas linhas retas é possível retirar a *Tonset* e a *Tendset* que nos fornecem informações acerca do comportamento da amostra.

O método de análise por calorimetria diferencial de varrimento (DSC) permite a medição do fluxo de energia de uma amostra durante um programa de temperatura controlado. A amostra a analisar é colocada numa cápsula própria do equipamento de DSC, devidamente fechada e, então submetida a um determinado programa de temperatura. Ao mesmo tempo está colocada uma cápsula vazia que serve como referência. O gráfico obtido é designado por termograma e é semelhante ao representado na Figura 3.8 (Web, n.d.).

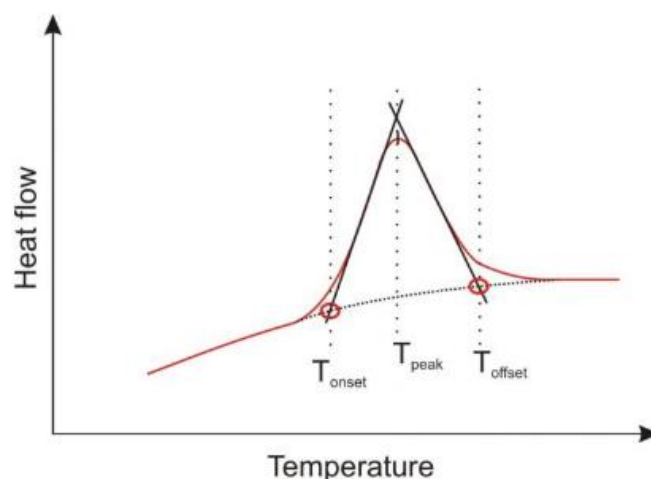


Figura 3.8. Curva característica de um ensaio de DSC (Web, n.d.).

O termograma permite retirar três picos de temperatura importantes, a *Tonset*, a temperatura do pico e a *Tendset*. A temperatura do pico corresponde à máxima ou mínima temperatura da análise. A *Tonset* e a *Tendset* são obtidas pela interseção de uma linha base e a tangente da curva, como se verifica na Figura 3.8. A *Tonset* tem a particularidade de se manter inalterada mesmo quando a temperatura do pico muda, devido à diferente taxa de aquecimento ou preparação da amostra, pelo que é utilizada como comparação em diferentes análises térmicas (Web, n.d.).

4. Descrição Experimental

4.1. Ensaio Físico-Mecânicos

As solas produzidas foram sujeitas a testes físico-mecânicos antes e depois de submetidas ao processo de compostagem. Os procedimentos adotados nos diferentes ensaios encontram-se explicados a seguir.

4.1.1. Resistência à abrasão

Na Monteiro Ribas é utilizado um abrasímetro da marca Pegasil (Figura 4.1) e os ensaios foram executados de acordo com a norma ISO 20871:2001.

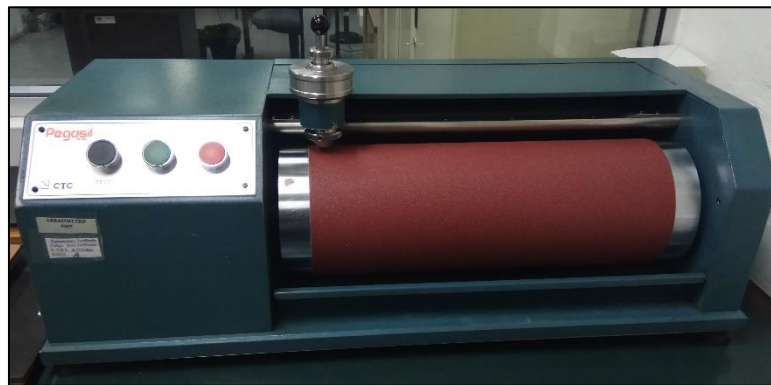


Figura 4.1. Abrasímetro.

De acordo com a norma técnica, o ensaio consiste em obrigar a amostra de borracha a percorrer uma folha abrasiva (lixa) de $40 \pm 0,2$ mm de distância que está colada a um cilindro com um diâmetro de $150 \pm 0,2$ mm, com uma rotação de 40 ± 1 rpm, de forma a que força aplicada seja de 10 N.

A resistência à abrasão é obtida através da média aritmética dos ensaios efetuados.

4.1.2. Tensão de Rotura e Alongamento na Rotura

O ensaio tensão de rotura e alongamento na rotura consiste na aplicação da norma ISO 22654:2002, onde se mede a resistência à tração do material em estudo com o auxílio de um dinamómetro da marca *Gibitre Instruments* (Figura 4.2), cujas garras ficam fixas em cada uma das extremidades do provete.

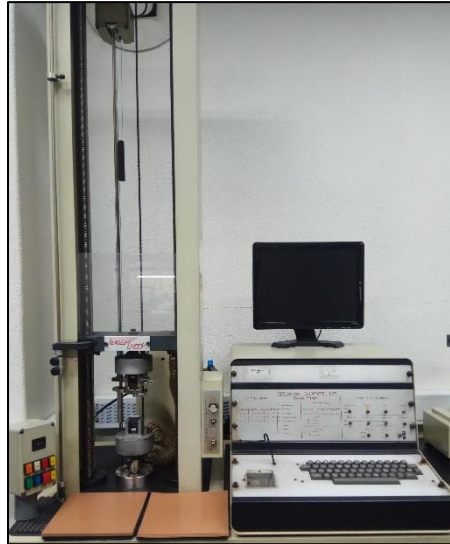


Figura 4.2. Dinamómetro.

Para este ensaio, as condições como a temperatura e a velocidade de aplicação da força são os dois fatores determinantes, pois afetam os resultados obtidos. No início do ensaio as garras secundárias devem apresentar uma distância de 25 mm entre elas e há medida que se vão afastando e o ensaio vai decorrendo, é determinado o alongamento. Os provetes são condicionados durante 24 h antes de poderem ser testados e as propriedades mecânicas são medidas tanto na direção de correr do grão como na direção transversal do correr do grão. O dinamómetro utilizado já tem incorporado o software que permite obter de imediato os valores dos módulos do alongamento na rotura e da tensão de rotura. O provete é cortado sob a forma de haltere para facilitar a execução do ensaio (Figura 4.3). Inicialmente, é medida a sua espessura três vezes na região central do provete, que é onde se vai dar a rotura, com o auxílio de um medidor de espessura da marca Mitutoyo, como se representa em seguida na Figura 4.4.



Figura 4.3. Cortante forma de haltere.



Figura 4.4. Medidor de espessura.

Depois de cortado o provete, deve ter-se em atenção se os seus rebordos não têm qualquer falha ou fissura porque teria influência nos resultados. Seguidamente, à medição de espessura, o provete é fixado no dinamómetro através das duas garras principais e ainda se prende com as garras secundárias (ver Figura 4.5), pois como se trata de um material que fica muito fino quando sofre um alongamento pretende-se que a estabilidade seja a maior possível ao longo de todo o ensaio. As principais condições para a realização deste ensaio são:

- Velocidade de separação das garras – 500 mm/min
- Distância entre as garras secundárias – 25 cm
- Força – 500 kgf

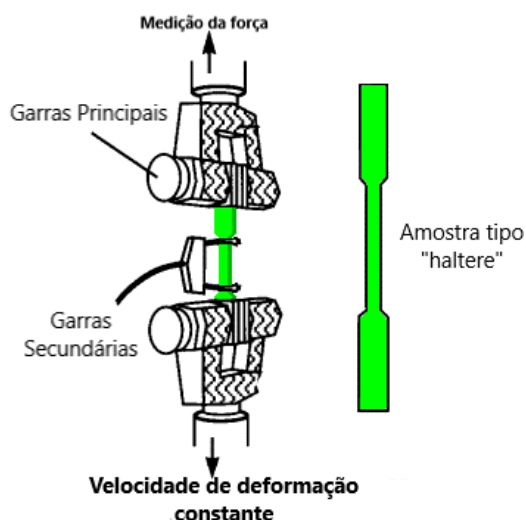


Figura 4.5. Provete de ensaio (MatWeb, n.d.).

4.1.3. Dureza

Este ensaio pretende determinar a dureza de uma formulação, recorrendo à utilização de um durómetro do modelo “Shore A” e marca Affri (Figura 4.6), de acordo com a norma ISO 868:2003.



Figura 4.6. Durómetro de mão.

A profundidade da penetração é convertida num valor por meio de um calibrador e pode variar entre 0 e 100, quando não existe nenhuma penetração e quando a penetração é completa, respetivamente. O teste base para realizar este ensaio requer que seja aplicada uma força constante e coerente durante algum tempo, colocando o pé do calcador do durómetro sob a amostra a ser medida. A superfície onde é realizada a leitura deve ser suficiente para garantir o contacto total entre o calcador do durómetro e a área da amostra.

A superfície das amostras onde se pretende determinar a dureza devem ser lisas, isentas de qualquer irregularidade, apresentar uma espessura mínima de 6 mm e um diâmetro mínimo de 18 mm.

4.1.4. Densidade

O ensaio para a determinação da densidade seguiu a norma técnica ISO 2781:2008 e utilizou-se um densímetro da marca *Gibitre Instruments*, incorporado com software adequado que permite obter diretamente o valor da densidade, como se pode observar na Figura 4.7.



Figura 4.7. Densímetro.

O densímetro tem acoplado uma balança analítica, um gobelé de 500 mL, uma haste com uma agulha para fixar o provete e água desionizada. O procedimento divide-se em duas etapas: a pesagem da amostra e a determinação do volume. Na fase de pesagem da amostra, com a agulha fura-se a amostra de modo a que esta fique segura e suspensa quando se volta a colocar na haste. Regista-se o peso no software e de seguida, faz-se subir o gobelé que contém água desionizada até que a amostra fique completamente submersa e obtém-se o valor do respetivo volume. No final, o software do densímetro mostra imediatamente o valor da densidade medida. As duas etapas para a determinação do valor da densidade encontram-se ilustrada na Figura 4.8.



Figura 4.8. Pesagem da amostra.

Apesar do equipamento apresentar diretamente o valor da densidade, este pode ser calculado analiticamente recorrendo à equação 1.

$$d = \frac{m_{amostra}}{(m_{amostra} - m_{líquido deslocado})} \times d_{líquido} \quad (\text{Equação 1})$$

4.1.5. Reometria: Vulcanização utilizando Reómetro de Disco Oscilante (ODR)

Na Monteiro, Ribas, o reómetro disponível é do tipo disco oscilante (ODR), que geralmente é o mais utilizado na indústria da borracha e rege-se pela norma ASTM D2084, da marca *Gibitre Instruments*. Na Figura 4.9 pode observar-se este equipamento.



Figura 4.9. Reómetro de Disco Oscilante (ODR).

Este equipamento é constituído por dois pratos, que são aquecidos, e um registador de torque versus tempo. O ensaio consiste em vulcanizar numa câmara, sobre um motor cónico, uma amostra a determinada temperatura e medir a resistência oferecida pela borracha (torque) em função do tempo. A amostra é colocada no prato inferior e depois do encerramento da câmara, a amostra circunda completamente o rotor e este inicia a oscilação com uma determinada amplitude de rotação e uma determinada frequência. A temperatura da borracha aumenta ao longo do ensaio, pelo que a viscosidade diminui. Por esta razão o binário diminui relativamente ao seu valor inicial até a um valor mínimo (ML), característica da composição da borracha em estudo (Caetano, 2019e).

4.1.6. Resistência ao Rasgamento

De acordo com a norma técnica ISO 20872, a resistência ao rasgamento é determinada com o auxílio de um dinamómetro, neste caso da marca *Gibitre Instruments*. O dinamómetro utilizado para este teste é o mesmo do ensaio da resistência à tração, com condições de operação semelhantes. As amostras estão condicionadas durante 24 h, antes

de se dar início ao ensaio, e as propriedades são medidas nas duas direções de correr do grão (3 na direção do grão e 3 na direção transversal ao correr do grão). Os provetes podem apresentar diferentes geometrias para a determinação da resistência à rutura, neste estudo utilizou-se um provete tipo “calças”, como se pode observar pela Figura 4.10.



Figura 4.10. Cortante tipo "calças".

Antes do ensaio à resistência ao rasgamento propriamente dito, é medida a espessura dos provetes utilizando um medidor de espessura igual ao da Figura 4.4. Quando devidamente colocado no dinamómetro (Figura 4.2), o provete é submetido a uma força de 500 kgf e a uma velocidade padrão constante de 100 mm/min. A rutura começa a ocorrer na zona onde foi praticada uma incisão inicial e o ensaio termina quando se dá a sua rutura total (Figura 4.11). O valor final da resistência consiste na média aritmética dos seis ensaios realizados e vem expresso em kgf/cm, pois consiste na força máxima aplicada em função da espessura da amostra.

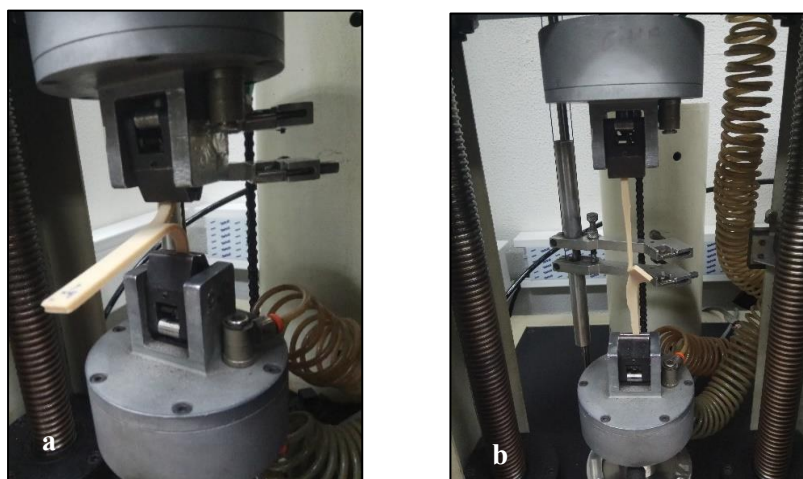


Figura 4.11. Ensaio de resistência ao rasgamento: a) Fase inicial, b) Fase final.

4.2. Produto de Compostagem

O produto de compostagem usado nesta dissertação com vista a biodegradação das solas em estudo, foi fornecido pela Lipor. Este composto orgânico é produzido no Centro de Valorização Orgânica (CVO) e é o resultado de um processo de compostagem de resíduos biodegradáveis provenientes da recolha seletiva efetuada pela Lipor.

De modo, a poder ser considerado um bom produto de compostagem, este tem de apresentar algumas características, já mencionadas no Capítulo 3. Para tal, foram determinados diversos parâmetros para obter a melhor caracterização possível do produto de compostagem, sendo apresentados e explicados em seguida.

4.2.1. Determinação do pH

A determinação do pH teve por base a norma D 4972 – 01 – “Standard Test Methods for pH of Soils”, que é utilizada para amostras provenientes da agricultura, meio ambiente ou outros recursos naturais. Este método é feito por duas etapas, uma primeira onde se efetua a medição recorrendo a um potenciómetro devidamente calibrado e uma segunda onde se determina o pH através das fitas de papel indicador. Para tal, são pesadas aproximadamente 10 g do solo a analisar para um gobelé ao qual se adicionam 10 mL de água desionizada. Após mexer e agitar devidamente até todo o solo estar em contacto com a água, deixa-se a solução em repouso durante uma hora e de seguida procede-se à determinação do pH pelos dois métodos já mencionados. Este ensaio é repetido em triplicado.

Paralelamente realizou-se a medição com uma solução padrão de cloreto de cálcio 0,01 mol/L.

4.2.2. Determinação do teor de humidade

Este ensaio teve por base a norma EN 14774-3:2009 – “Solid Biofuels. Determination of moisture content. Oven dry method.”. O método consiste em colocar 3 cadinhos a 105 ± 2 °C até atingirem peso constante. De seguida, pesou-se para cada um dos cadinhos cerca de 5 g da amostra e colocou-se novamente na estufa a 105 ± 2 °C até que atinjam peso constante. O teor de humidade é calculado através da diferença entre a massa pesada inicialmente e a que se obtém a peso constante.

4.2.3. Determinação do teor de matéria orgânica

O teor de matéria orgânica foi determinado por diferença de massas após um aquecimento à temperatura de 600 °C, temperatura esta suficiente para a destruição de toda a matéria orgânica presente na amostra, durante 6 horas (Silva, 2003). Pesou-se rigorosamente três massas do produto de compostagem compreendidas entre 0,500 g e 1,000 g, previamente seco a 105 °C durante 24 h e, colocou-se na mufla a 600 °C por um período de 6h. No final, o teor de matéria orgânica pode ser previsto pela seguinte relação:

$$\%MO = \left(1 - \frac{m_i - m_f}{m_i}\right) \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

Em que:

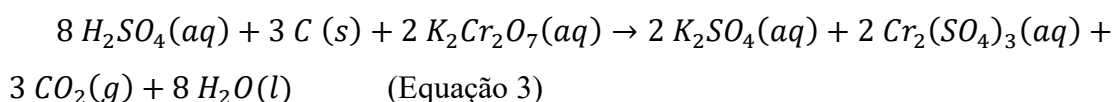
%MO – percentagem de matéria orgânica;

M_i - massa inicial do produto de compostagem;

m_f - massa final.

4.2.4. Determinação do teor de carbono

A determinação do carbono orgânico baseia-se numa digestão ácida na presença de dicromato de potássio que promove a oxidação da matéria orgânica presente na amostra. O excesso de dicromato de potássio que permanece na solução foi posteriormente titulado com uma solução padrão de sulfato de ferro (II) e amónio (SFA). A equação que representa a reação que ocorre é:



Começou-se por pesar, rigorosamente, uma massa de 0,25 g, na balança analítica, de produto de compostagem para um balão de fundo redondo de capacidade, ao qual se adiciona rigorosamente 25,00 mL de solução oxidante. A solução oxidante é composta por 0,0608 mol/L de dicromato de potássio em ácido sulfúrico 7,5 mol/L e em ácido fosfórico 3 mol/L. Em seguida, colocaram-se as amostras sob refluxo durante duas horas a 200 °C. No final das duas horas, as amostras têm de arrefecer e depois são transferidas para um matraz (individualmente) e adiciona-se 100 mL de água desionizada.

Esta solução é titulada com uma solução padrão de SFA 0,40 mol/L em meio sulfúrico 1,5 mol/L e com o indicador difenilaminossulfonato de sódio. A solução de SFA 0,40 mol/L foi previamente titulada com uma solução padrão de dicromato de potássio 0,033 mol/L (Silva, 2003).

O teor de carbono pode então ser calculado pela seguinte relação:

$$\%CO = \frac{(V_b - V_a) \times M \times 3 \times 10^{-3} \times 100}{m_s} \quad (\text{Equação 4})$$

Onde:

%CO – Percentagem de carbono orgânico;

V_b – Volume gasto de SFA para titular o ensaio em branco, em mL;

V_a – Volume gasto de SFA para titular a amostra, em mL;

M – Molaridade da solução de SFA, em mol/L;

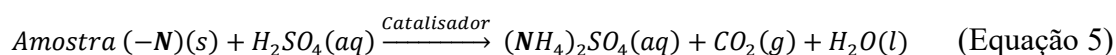
m_s – Massa de amostra, em g.

4.2.5. Determinação do teor de azoto

O teor de azoto é determinado recorrendo ao método de Kjeldahl, que tem por base a oxidação dos compostos orgânicos através da adição de ácido sulfúrico concentrado. Este método é composto por três fases distintas que devem ser realizadas pela seguinte ordem (Unckell, 2018):

1) Digestão:

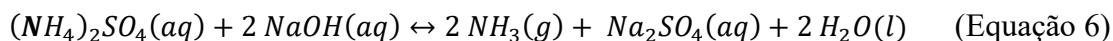
O objetivo da fase de digestão é quebrar todas as ligações de azoto que estão presentes na amostra e convertê-las a amónio (NH_4^+). Para tal, adiciona-se ácido sulfúrico concentrado e pastilhas de catalisador, como se verifica pela equação desta reação:



No final da digestão, a solução deve arrefecer até à temperatura ambiente e ser diluída com água desionizada.

2) Destilação:

Os iões de amónio libertados durante a digestão são agora convertidos em amoníaco, através da adição de uma solução alcalina, neste caso o hidróxido de sódio (NaOH). O amoníaco formado é então transferido para o recipiente recetor da destilação a vapor.

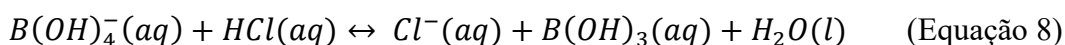


O recipiente que vai receber a solução destilada contém uma solução de ácido bórico (B(OH)₃) que funciona como solução absorvente para capturar o gás amoníaco dissolvido. A quantidade de amoníaco que é capturado pelo ácido bórico é proporcional à formação de iões amónia.



3) Titulação:

Por último, realiza-se uma titulação direta com uma solução padrão de ácido clorídrico 0,1 mol/L. A reação que caracteriza esta titulação é a seguinte:



Esquema do processo

A massa de amostra a pesar pode variar entre 0,500 g e 1,000 g consoante a quantidade de azoto que se pense que a amostra possa conter. Depois de pesar as respetivas massas para cada um dos tubos do sistema de digestão Kjeldahl, adiciona-se, rigorosamente, 25,00 mL de H₂SO₄ (ácido necessário para garantir a digestão total) e duas pastilhas de catalisador. Por fim, para iniciar o processo de digestão, colocam-se os tubos no equipamento de digestão Kjeldahl (Figura 4.12) com a seguinte programação de temperatura:



Figura 4.12. Sistema de digestão Kjeldahl.

- 1º) 180 °C – 30 minutos;
- 2º) 250 °C – 15 minutos;
- 3º) 420 °C – 90 minutos.

No final da digestão, as soluções têm de arrefecer até à temperatura ambiente e posteriormente adiciona-se 75 mL de água desionizada a cada uma delas. À semelhança da digestão, a destilação também ocorre num equipamento adequado para tal. A um matraz de 250 mL, adiciona-se 25,00 mL de ácido bórico e 3 gotas do indicador misto, utilizado neste tipo de reações do sistema Kjeldahl. Antes do início de cada ensaio, deve-se lavar o sistema com água desionizada para assegurar a limpeza de todos os tubos. Coloca-se o tubo de ensaio e o respetivo matraz contendo a solução de ácido bórico e o indicador (um matraz para cada tubo de ensaio) e, antes da destilação propriamente dita, adiciona-se o NaOH através de uma alavanca presente no equipamento que contém a quantidade necessária a adicionar (cerca de 50 mL). Programa-se um tempo de 2-3 minutos e decorre assim a destilação. Durante este tempo, se a amostra contiver azoto, verifica-se uma mudança de cor no matraz de violeta para verde.

Por fim, na titulação a solução obtida no processo de destilação é titulada com uma solução padrão de HCl 0,1 mol/L, que posteriormente permite obter a quantidade de azoto presente.

4.3. Instalação Experimental

A instalação experimental durante o processo de compostagem ocorreu em dois lugares distintos, em simultâneo, no Laboratório de Tecnologia do ISEP e no Centro de Valorização Orgânica da Lipor. Esta dualidade permitiu a realização dos ensaios à escala real e à escala laboratorial, sendo posteriormente analisados e comparados os seus resultados.

Antes de se colocarem os provetes de cada uma das misturas no produto de compostagem, estes foram colocados na estufa a 80 °C, durante 4 dias, tempo necessário para atingirem um peso constante e posteriormente ser possível calcular a perda de massa ocorrida devido ao ensaio de biodegradação.

4.3.1. Ensaio de biodegradação na Lipor

O procedimento experimental na Lipor, foi muito simplificado e consistiu em duas etapas distintas de compostagem:

- **Compostagem (1ª fase):**

Foram colocadas todas as amostras em 3 sacos diferentes, cada um com 67 amostras no total repartidas da seguinte forma (Tabela 4.1):

Tabela 4.1. Distribuição das amostras colocadas na Lipor.

Peso constante	Peso normal
15 provetes no formato Tensão/Rotura	10 provetes no formato Tensão/Rotura
15 provetes no formato Rasgamento	10 provetes no formato Rasgamento
5 provetes no formato Rasgamento, da amostra que só continha SBR	2 provetes no formato Rasgamento, da amostra que só continha SBR
	10 provetes no formato Abrasão

A identificação dos provetes, que foram levados a peso constante, foi feita através de um furo no próprio provete para se diferenciar dos restantes, como se pode observar na Figura 4.13.



Figura 4.13. Provetes colocados nos sacos com a devida identificação.

Após a colocação das amostras nos devidos sacos, estes foram colocados no túnel de compostagem número 13 (ver Figura 4.14), que posteriormente foi fechado dando-se início à 1ª Fase da Compostagem. Esta fase decorreu entre o dia 30 de abril e 13 de maio de 2019.



Figura 4.14. Túnel de Compostagem com os sacos contendo as amostras.

- **Compostagem (2ª Fase):**

Com o término da 1ª Fase, os sacos foram transferidos para um segundo túnel, designado como túnel de compostagem número 17, iniciando-se assim a segunda fase da

compostagem. Esta teve a duração de 15 dias, compreendidos no período de 13 de maio a 27 de maio de 2019.

No final, repetiu-se mais dois ciclos passando as amostras novamente para túneis na mesma fase de compostagem, durante o mesmo tempo, decorrido anteriormente. De referir que as condições de compostagem na 1ª e 2ª fase são exatamente as mesmas.

4.3.2. Ensaios de biodegradação no Laboratório de Tecnologia (ISEP)

O produto de compostagem utilizado nesta instalação foi proveniente da Lipor, logo continha exatamente as mesmas propriedades e características. Todos os provetes foram levados a peso constante e a sua distribuição foi realizada conforme apresentado na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Distribuição e número de amostras no ensaio decorrido no Laboratório de Tecnologia do ISEP.

Amostra Tipo de provete	<i>Wet-White</i>	Casca de Arroz	Casca de Arroz Moída	Base
Rasgamento	3	3	3	3
Tensão/Rotura	3	3	3	3
Abrasão	9	8	8	8

Contudo, ao contrário do que acontece na Lipor, que já tem equipado nos seus túneis de compostagem sistemas de regulação de temperatura, humidade e oxigénio, que são necessários ao bom funcionamento da compostagem (ver Capítulo 3), no Laboratório de Tecnologia não há qualquer tipo de instalação pré-existente que se enquadre nesses propósitos. Posto isso, foi necessário desenvolver uma montagem que assegurasse todas as condições necessárias ao desenvolvimento e manutenção dos microrganismos, presentes no produto de compostagem, para a ocorrência da biodegradabilidade ao longo do tempo de estudo.

Na Figura 4.15 encontra-se a imagem da montagem experimental “*Homemade*” desenvolvida no ISEP pelos intervenientes desta tese.

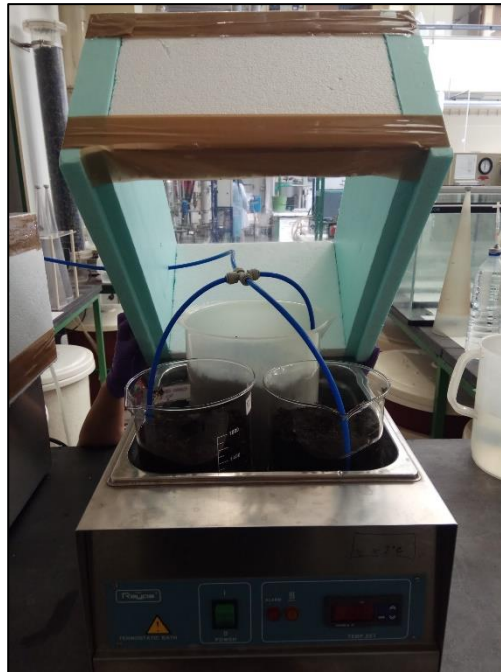


Figura 4.15. Instalação experimental homemade no ISEP.

Os principais fatores a ter em conta para a manutenção do estado de atividade dos microrganismos foram a temperatura, humidade e oxigenação. A regulação da temperatura, como se observa na Figura 4.15, é feita recorrendo à utilização de um banho termostaticado onde foram colocados três gobelés que continham o produto de compostagem com os respetivos provetes das amostras (foram usados dois banhos), ocorrendo assim a transferência de calor. Como o banho perde a água pelo fenómeno de evaporação, era necessária a sua reposição diária. Foi por isso construída uma cobertura, como se observa na Figura 4.15, que assim iria reter a água por condensação dentro do sistema e deste modo ajudar a manter a água do banho nos limites necessários para a contínua imersão dos gobelés e simultaneamente humidificar o produto de compostagem, regulando assim a humidade. Contudo, com o decorrer da experiência verificou-se que estava a existir excesso de água nos gobelés e retirou-se a tampa, colocando-a apenas durante o período do fim de semana. Em alternativa, o reabastecimento de água no banho foi feito através de garrafas de água, ou seja, quando a parte da garrafa em contacto com o banho permitisse a passagem de ar, a água da garrafa descia e repunha o nível ideal do banho. Embora com pouca perceção, na Figura 4.16, encontra-se uma representação desse processo.



Figura 4.16. Instalação homemade com o pormenor de reposição de água.

Por fim, a questão do arejamento ou oxigenação foi resolvida recorrendo a uma bomba de ar (Figura 4.18), da marca Boyu, modelo S-2000, a que estavam alimentados dois fios, um para cada banho, e posteriormente dividiam-se em três (para cada gobelé) fazendo a passagem de ar. Na Figura 4.17, pode ver-se com maior pormenor o fio colocado no interior do gobelé.



Figura 4.17. Passagem de ar para o produto de compostagem durante o tempo de ensaio.

O controlo de injeção de ar, como mencionado, era realizado através de uma bomba de ar que por sua vez era regulada por um temporizador, da marca ExtraStar, que estava programado para acionar a bomba quatro vezes por dia durante uma hora. Na Figura 4.18, está representado o temporizador utilizado.



Figura 4.18. À esquerda: Bomba de ar; à direita: Temporizador.

5. Resultados e Discussão

A qualidade e comportamento das solas de borracha incorporadas ou não com materiais naturais foram avaliados antes e depois de as submeter ao processo de biodegradação em ambiente de compostagem. A sua análise físico-mecânica baseou-se no estudo das propriedades reológicas das mesmas, tais como a avaliação da dureza, densidade, tensão de rotura, alongamento na rotura e resistência ao rasgamento e abrasão. Os ensaios físico-químicos realizados foram a análise de perda de massa, análise por microscopia ótica invertida, análise por calorimetria diferencial de varrimento (DSC) e análise por termogravimetria (TG).

De seguida, apresentam-se os resultados e as conclusões retiradas ao longo do estudo, desde o processo de produção das solas e da incorporação dos materiais naturais (Couro *Wet-White* e Casca de Arroz), passando pela etapa da compostagem na Lipor e no ISEP até aos ensaios realizados para a classificação e avaliação da biodegradação que pode ter ocorrido.

5.1. Processamento das solas

O intuito deste estudo era avaliar o comportamento da biodegradação das solas de borracha estireno-butadieno (SBR) quando incorporadas com materiais naturais. Como tal, à base BT 180.000, adicionou-se Couro *Wet-White*, Casca de Arroz e Casca de Arroz Moída. Na fase de mistura, onde se incorporou a base de borracha, denominada por BT 180.000, com os produtos de origem natural foi possível verificar diferenças entre eles. Primeiramente, por estudos realizados anteriormente na empresa (Faria, 2017), decidiu-se que a percentagem a misturar corresponderia a 60% da base com 40% do produto a incorporar. Constatou-se que a mistura entre a Base BT 180.000 com o Couro *Wet-White* é conseguida mais facilmente do que a mistura entre a Base BT 180.000 e a Casca de Arroz ou Casca de Arroz Moída, isto porque o couro se encontra sob a forma de raspas e é maleável, ao contrário da Casca de Arroz que é rígida e dura. Pode concluir-se que o couro consegue estabelecer algum tipo de interação com a borracha, que permite ficar totalmente incorporado na base de borracha, ao contrário da Casca de Arroz onde se verifica um espécie de agregado entre os dois, como se pode observar pela Figura 5.1, representativa das misturas efetuadas.



Figura 5.1. Misturas obtidas: À esquerda a Mistura Base+Casca de Arroz Moída, ao centro a Mistura Base+Couro Wet-White e à direita a Mistura Base+Casca de Arroz.

No entanto, a mistura Base + Couro *Wet-White* não obteve o aspeto representado na figura anterior, Figura 5.1, na primeira tentativa. A mistura que se obteve podia ser equiparada a uma mistura entre uma folha de papel e plástico, como se já tivesse sido vulcanizada, porque ficou demasiado fina e se rasgava muito facilmente. Na Figura 5.2 está exemplificado o produto que foi obtido.



Figura 5.2. Primeira mistura de Base+Couro Wet-White.

Como o couro foi seco antes de ser misturado com a base, efetivamente a quantidade de 40% adicionada corresponde a um peso sólido sem qualquer humidade, podendo ser uma quantidade excessiva e assim justificar o facto de ter apresentado a textura semelhante a uma folha de papel. Optou-se por adicionar couro sem ser seco previamente à base BT 180.000, igualmente na proporção de 40 e 60%, respetivamente

e, verificar a humidade presente no couro. Deste modo, já foi possível obter a textura pretendida, já representada na Figura 5.1. Pressupõe-se que o teor de humidade possa ter influência nesta mistura, uma vez que o seu valor, no couro, foi de aproximadamente 50%, o que ainda é significativo. Isto porque durante o processo de mistura os rolos do misturador estão quentes, para ajudar ao manuseio e assim promover a mistura, e este aquecimento pode ser o suficiente para eliminar toda a água que o couro tenha e assim realizar a sua incorporação na base facilmente, o que não aconteceu quando este foi previamente seco.

Posteriormente, após a fase da mistura procedeu-se à vulcanização das amostras para assim obter as placas de borracha. Inicialmente, começou-se por vulcanizar as misturas que continham Casca de Arroz e Casca de Arroz Moída devido aos problemas, já referidos, com o couro. Os parâmetros utilizados foram os mesmos do ano anterior para o mesmo estudo, ou seja, uma temperatura de 155 °C durante 380 s, com um pré-aquecimento de 30 s, e uma pressão de 12 MPa. O seu resultado foi o seguinte:

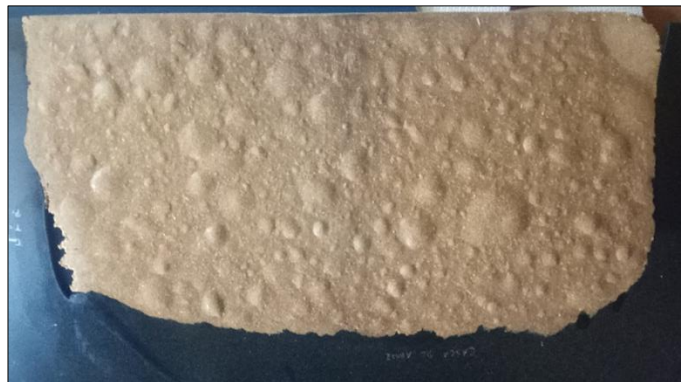


Figura 5.3. Vulcanização da mistura Base+Casca de Arroz.

Pela observação da Figura 5.3, verifica-se que não foi possível obter uma superfície lisa e uniforme, mas sim a formação de bolhas (verificado tanto para a mistura com Casca de Arroz como Casca de Arroz Moída). Isto indica que os parâmetros da vulcanização necessitam de ser alterados e para isso decidiu retirar-se o pré-aquecimento e usar um tempo de prensagem de 360 s. Obteve-se o mesmo resultado do anterior e optou-se por diminuir o tempo de prensagem para 300 s, sem pré-aquecimento e com as mesmas condições de pressão e temperatura.



Figura 5.4. Vulcanização da mistura Base+Casca de Arroz à esquerda e da mistura Base+Couro Wet-White à direita.

Como se pode constatar estes últimos parâmetros permitem obter uma placa lisa e sem irregularidades na grande maioria da sua superfície para qualquer uma das misturas, à semelhança das placas de borracha convencionais. Por fim, após a vulcanização a placa foi deixada a arrefecer para, finalmente, ser lixada e se proceder ao corte dos provetes para a realização dos restantes ensaios. As pequenas saliências que ainda estavam presentes nos rebordos da placa desapareceram depois de serem lixadas, como se observa na Figura 5.5.

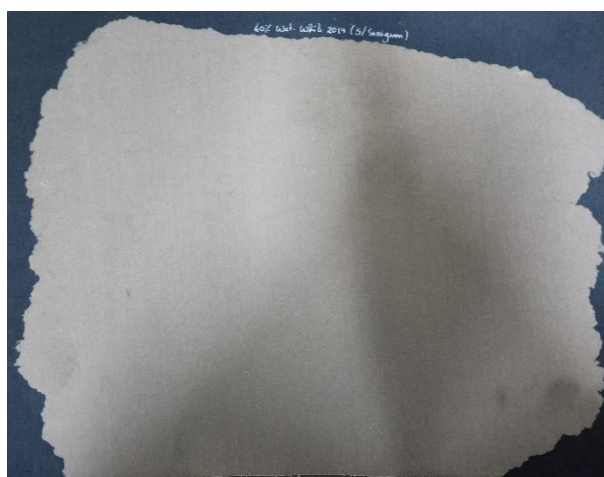


Figura 5.5. Placa com a mistura de Base + Couro Wet-White, depois de lixada.

5.2. Ensaios Reométricos

Os ensaios reológicos foram os primeiros a serem realizados após estas misturas, mais precisamente o ensaio reométrico, por ser o único realizado com a amostra não vulcanizada. As curvas reométricas foram realizadas a uma temperatura de 150 °C e 175

°C durante 12 minutos. Estas encontram-se no Anexo A.2 a A.5 e os parâmetros a ter em observação neste tipo de ensaio apresentam-se na Tabela 5.1 e 5.2.

Tabela 5.1. Resultados do ensaio reométrico das diferentes solas a uma temperatura de 150 °C, a 12 minutos.

150 °C/12 minutos						
Amostra	Dureza (Sh A)	Densidade (g/cm ³)	ML (dN.m)	MH (dN.m)	Ts 2 (min)	T'90 (min)
BT 180.000	81	1,114	15,56	59,60	9,25	11,79
40% Casca de Arroz	91	1,157	37,69	134,20	3,73	6,94
40% Casca de Arroz Moída	93	1,169	38,04	131,82	3,86	7,22
40% Couro <i>Wet-White</i>	78	1,158	30,60	70,36	1,56	2,50

ML – Torque máximo; MH – Torque mínimo; Ts2 – Tempo de pré-vulcanização; T'90 – Tempo ótimo de vulcanização.

Tabela 5.2. Resultados do ensaio reométrico das diferentes solas a uma temperatura de 175 °C, a 12 minutos.

175 °C/12 minutos						
Amostra	Dureza (Sh A)	Densidade (g/cm ³)	ML (dN.m)	MH (dN.m)	Ts 2 (min)	T'90 (min)
BT 180.000	79	1,113	13,91	76,22	2,75	4,24
40% Casca de Arroz	86	1,027	33,82	118,68	1,49	2,40
40% Casca de Arroz Moída	91	1,020	33,11	120,76	1,72	2,68
40% Couro <i>Wet-White</i>	74	0,976	32,81	65,24	0,89	1,30

ML – Torque máximo; MH – Torque mínimo; Ts2 – Tempo de pré-vulcanização; T'90 – Tempo ótimo de vulcanização.

Como devidamente referido no ponto 2.4.6, este ensaio, fornece diversas informações sobre a vulcanização da amostra em estudo. A escolha das temperaturas de 150 °C e 175 °C para os ensaios recai no facto de serem os valores que limitam a gama de temperatura a que as prensas industriais, onde se realiza a vulcanização, atuam. Analisando em primeiro lugar a Tabela 5.1, onde se realizou o ensaio a uma temperatura de 150 °C durante 12 minutos, constata-se que a densidade das misturas aumenta em relação à da base e que os resultados entre a Casca de Arroz e a Casca de Arroz Moída não apresentam diferenças significativas, pelo que o tamanho do grão não parece ter qualquer influência no comportamento da sola. Ainda, pelo valor do Ts2, que nos indica o tempo necessário para a amostra começar a vulcanização, verifica-se que a mistura com

o Couro *Wet-White* é a que necessita de menos tempo. Contudo, os valores observados para as restantes amostras são igualmente baixos dando-nos a indicação de que na etapa de vulcanização não será necessário pré-aquecimento, facto já observado no ponto anterior deste documento, 5.1. Em todas as amostras, observa-se que a viscosidade e rigidez, fornecidas pelos valor ML e MH, respetivamente, é mais elevada comparativamente ao valor da base. No ensaio a 175 °C, a única diferença é que o valor da densidade, de todas as amostras, diminui quando comparada à da base. O tempo ótimo de vulcanização (T'90) também é mais baixo, uma vez que se opera a uma temperatura mais elevada. Com esta análise, além das conclusões retiradas, podemos, igualmente, definir melhor os parâmetros a aplicar na etapa da vulcanização.

5.3. Análise do produto de compostagem

O processo de biodegradação depende, em grande parte, do estado e características do produto de compostagem utilizado, de modo a que estejam criadas as condições favoráveis à atividade microbiana. Na seguinte tabela, Tabela 5.3, estão representados os valores obtidos para cada um dos parâmetros referidos no ponto 4.2.

Tabela 5.3. Resultados da análise do produto de compostagem.

pH	% Humidade	% Matéria Orgânica	% Azoto	% Carbono	% C/N
8,62	32,41	47,10	0,30	21,35	71,24

Estes valores foram obtidos quando o produto de compostagem ainda não se encontrava em contacto com as amostras, ou seja, após a sua receção e antes do início do processo de biodegradação. Como se verifica o teor de humidade e pH apresentam valores fora da gama considerada como ideal, referida nos pontos 3.2.2.4 e 3.2.2.6, respetivamente. No entanto, durante o processo de biodegradação estes dois parâmetros foram controlados diariamente e ajustados, quando necessário. De modo que, se mantiveram durante todo o período de estudo/ensaio sempre dentro da gama considerada como ideal. A temperatura do produto de compostagem foi, também, medida todos os dias para garantir que se trabalhava na zona termófila, como pretendido, tendo estado sempre compreendida entre os 55 e 56 °C. Igualmente, no Centro de Valorização Orgânica da Lipor, os túneis são diariamente controlados por diversos sensores fornecendo a informação sobre todos os parâmetros já mencionados.

Relativamente aos restantes parâmetros os valores apresentados pelo produto de compostagem estão de acordo com o desejável. A elevada percentagem de teor de matéria orgânica contribui para o desenvolvimento e manutenção das bactérias termófilas, fornecendo-lhes alimento. Quanto à relação C/N, obteve-se uma relação acima do desejado, de acordo com o que foi mencionado no ponto 3.2.2.5, indicando um baixo teor em azoto.

5.4. Estudos da biodegradação

Os ensaios de biodegradação decorreram simultaneamente no Centro de Valorização Orgânica da Lipor e no Laboratório de Tecnologia do Instituto Superior de Engenharia do Porto. Na Lipor, o processo decorreu entre 30 de abril de 2019 e 18 de junho de 2019, ou seja, durante 50 dias, enquanto no ISEP teve a duração de 78 dias, compreendidos entre 29 de abril de 2019 e 15 de julho de 2019.

Após os ensaios de biodegradação procedeu-se à avaliação da perda de massa das amostras, a estudos da análise térmica (TG e DSC), a ensaios físico-mecânicos e à observação das superfícies das amostras por microscopia ótica invertida.

5.4.1. Perda de massa

A análise da perda de massa apenas foi avaliada para o estudo realizado no ISEP, isto porque não foi possível recuperar alguns dos provetes colocados na Lipor. Os sacos de ráfia, onde foram colocados, possuíam aberturas maiores que a dimensão dos provetes fazendo com que provavelmente alguns caíssem, por exemplo, durante a transferência de túneis. Os resultados que se obtiveram para os diferentes produtos e a base encontram-se na seguinte tabela:

Tabela 5.4. Resultados da análise da perda de massa.

Produto	Tipo de provete	Massa perdida (%)	Média (%)
<i>Wet-White</i>	Tensão/Rotura	21,91	22,76
	Rasgamento	23,49	
	Abrasão	22,87	
Casca de Arroz	Tensão/Rotura	4,33	5,31
	Rasgamento	4,86	
	Abrasão	6,73	
Casca de Arroz Moída	Tensão/Rotura	4,87	5,59
	Rasgamento	5,16	
	Abrasão	6,73	
Base	Tensão/Rotura	3,54	3,44
	Rasgamento	3,21	
	Abrasão	3,57	

Dos resultados obtidos observa-se que:

O elastómero base apresentou a menor perda de massa (3,44%), o que seria expectável tendo em conta o objetivo principal do estudo do presente trabalho. No caso dos produtos que contêm a Casca de Arroz e Casca de Arroz Moída o valor obtido para a perda de massa é cerca de 5,45% e não se observa diferença significativa entre elas, o que indica que o tamanho do grão não tem influência nem facilita o processo de biodegradação. A Casca de Arroz é notoriamente conhecida pela dureza que apresenta, criando uma proteção ao grão de arroz. Além disso, protege de ataques físicos ou de agentes patogénicos (Zou & Yang, 2019), o que poderá ser, de algum modo, uma barreira para a ocorrência de degradação na amostra, o que poderá, em certa medida, justificar a variação de perda de massa observada. Relativamente à amostra que continha *Wet-White*, esta foi a que apresentou maior perda de massa, aproximadamente 23%. Esta variação de perda de massa poderá ser justificada pela biodegradabilidade do couro *Wet-White*, já observada em estudos anteriores (Roxana Constantinescu, Deselnicu, Crudu, & Macovescu, n.d.).

5.4.2. Análise por calorimetria diferencial de varrimento

A análise por calorimetria diferencial de varrimento foi realizada para a amostra contendo apenas a Base, a mistura Base + Casca de Arroz e a mistura Base + *Wet-White*. Seguidamente, apresentam-se os gráficos obtidos para as amostras antes e depois dos ensaios de biodegradação.

Na Figura 5.6, observa-se a curva do copolímero estireno-butadieno presente na literatura. (Arockiasamy et al., 2013). Este copolímero apresenta um pico exotérmico e um endotérmico, com uma temperatura máxima de 372 °C e 456 °C, respetivamente. O pico exotérmico representa a volatilização de água e de alguns aditivos presentes na constituição da borracha e o endotérmico a fusão dos materiais orgânicos e inorgânicos.

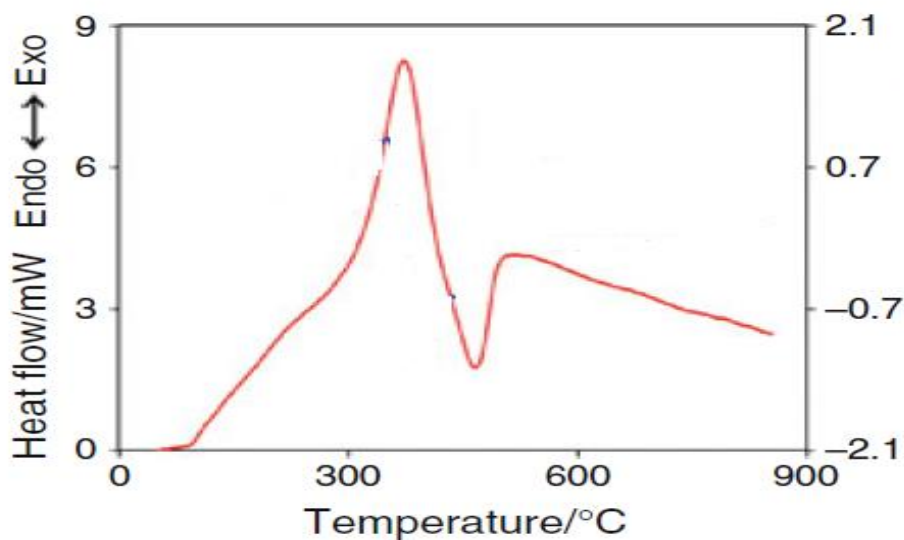


Figura 5.6. DSC da borracha SBR (Arockiasamy et al., 2013).

Na Figura 5.7, encontra-se representado o gráfico da análise por DSC da amostra contendo apenas a borracha SBR. Pode observar-se um pico exotérmico nos 365 °C e um endotérmico próximo dos 437 °C. Comparando com a Figura 5.6, observa-se um

comportamento semelhante ao DSC da borracha SBR descrito na literatura (Arockiasamy et al., 2013).

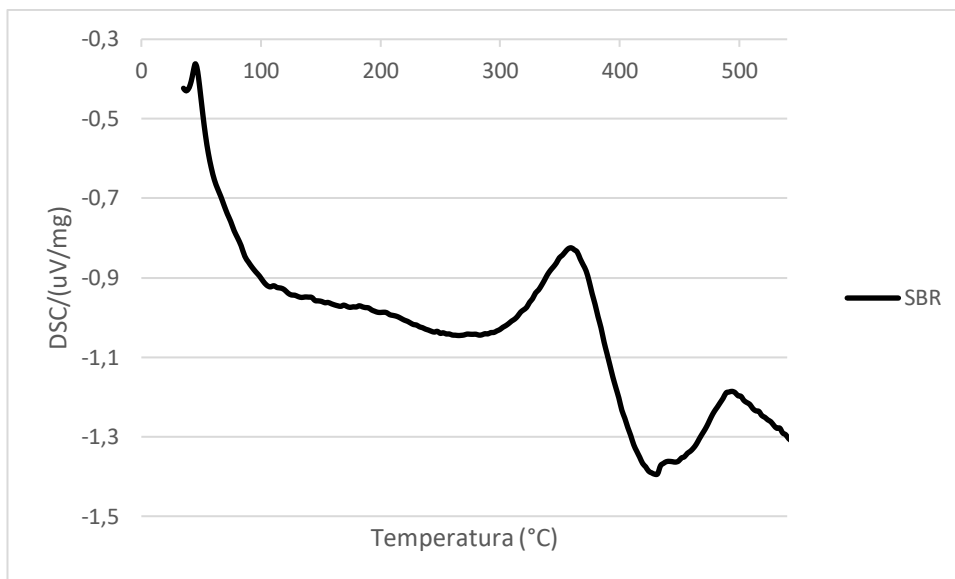


Figura 5.7. DSC da amostra com apenas SBR.

Comparando os DSC obtidos para os produtos que continham Casca de Arroz antes e depois dos ensaios de biodegradação, no Centro de Valorização Orgânica da Lipor (Figura 5.8), observa-se que os termogramas apresentam um comportamento semelhante, não ocorrendo, antes e depois do ensaio de biodegradação, variações expressivas nos valores das temperaturas *onset*.

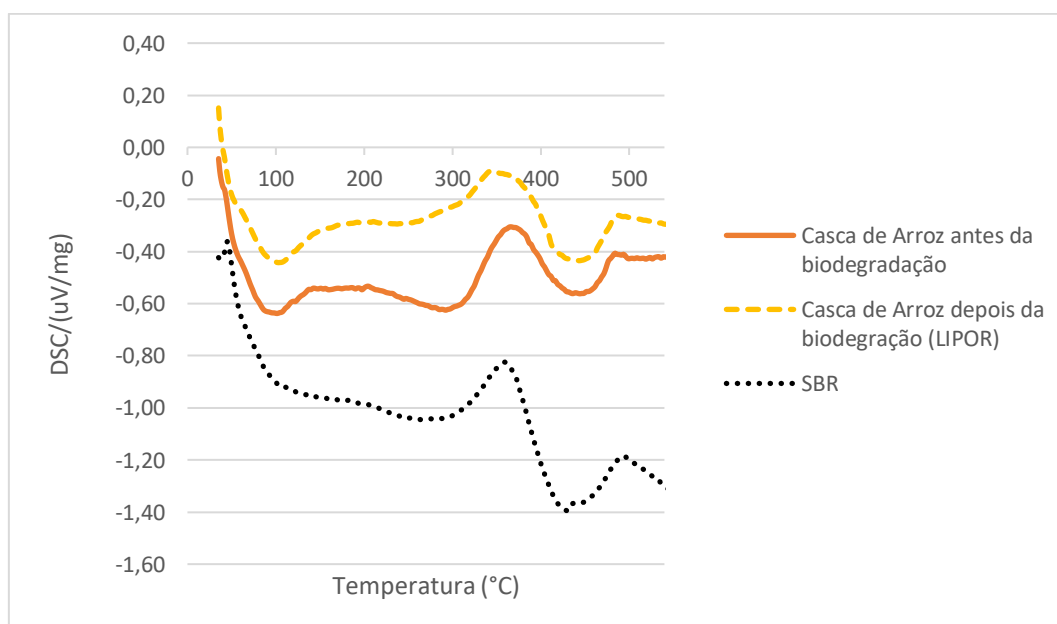


Figura 5.8. DSC representativo da sola com Base + Casca de Arroz antes e depois do ensaio realizado na Lipor e DSC apenas da amostra com SBR.

Relativamente ao ensaio de biodegradação realizado no ISEP, para o produto com Casca de Arroz (Figura 5.9), observa-se que após o ensaio de biodegradação ocorreu um deslocamento do pico para temperaturas mais baixas, verificando-se, portanto, uma alteração na estabilidade térmica do produto.

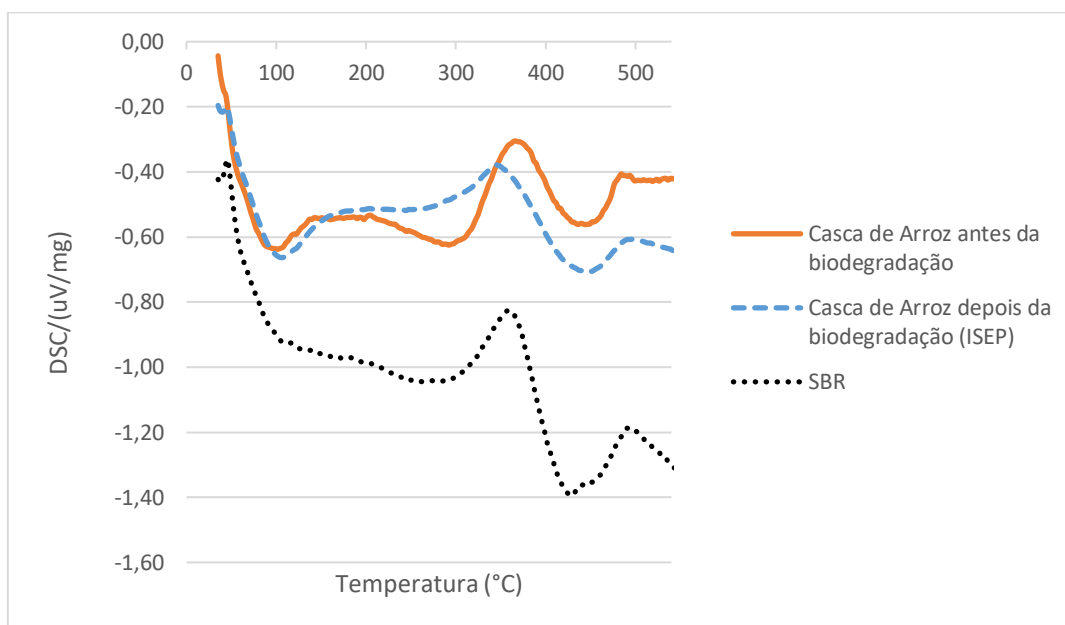


Figura 5.9. DSC representativo da sola com Base + Casca de Arroz antes e depois do ensaio realizado no ISEP e DSC apenas da amostra com SBR.

No caso da amostra Base + *Wet-White*, para os ensaios realizados na Lipor, verifica-se pela análise da Figura 5.10, que os termogramas, antes e depois do ensaio de biodegradação, apresentam uma pequena variação, ocorrendo um deslocamento da temperatura de pico para temperaturas inferiores para a amostra após ensaio de biodegradação.

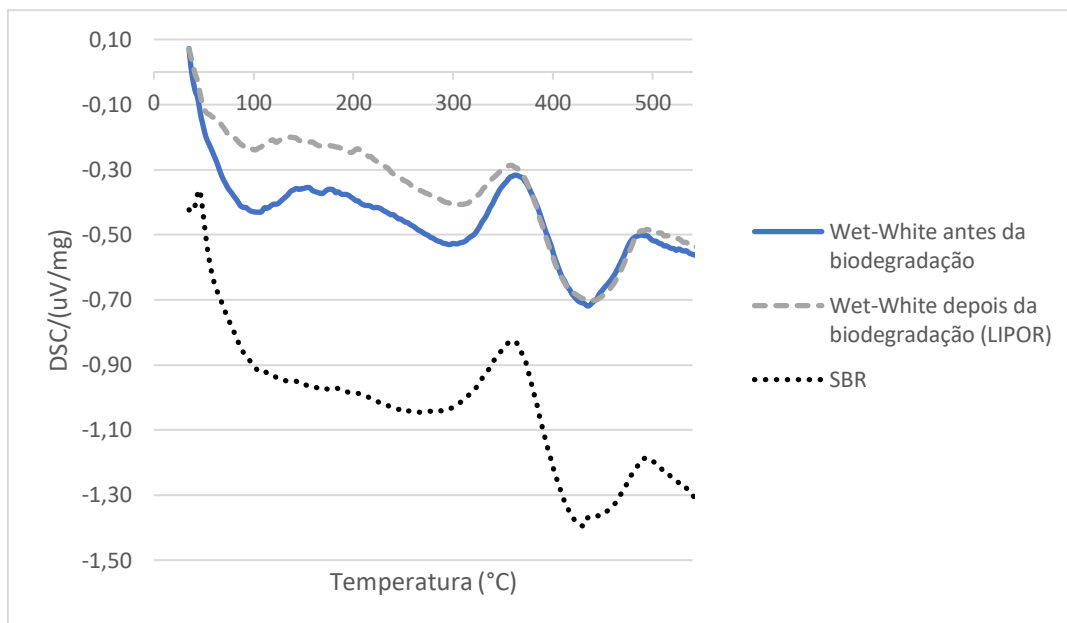


Figura 5.10. DSC representativo da sola com Base + *Wet-White* antes e depois do ensaio realizado na Lipor e DSC apenas da amostra com SBR.

Os resultados obtidos para os ensaios realizados no ISEP, para o produto Base + *Wet-White* (Figura 5.11), apresentam uma variação na intensidade do sinal entre as amostras antes e depois de estarem submetidas ao processo de compostagem. Como se verifica pela análise da Figura 5.11, a curva de *Wet-White* antes da biodegradação apresenta um pico exotérmico bem definido, enquanto que no *Wet-White* após a biodegradação o pico exotérmico é pouco definido o que pode ser indicativo da ocorrência de alterações da estrutura química da sola. Este resultado, auxiliado com a perda de massa observada e o próprio aspeto físico das amostras, depois de retiradas do produto de compostagem, são no seu conjunto indicadores da ocorrência de degradação.

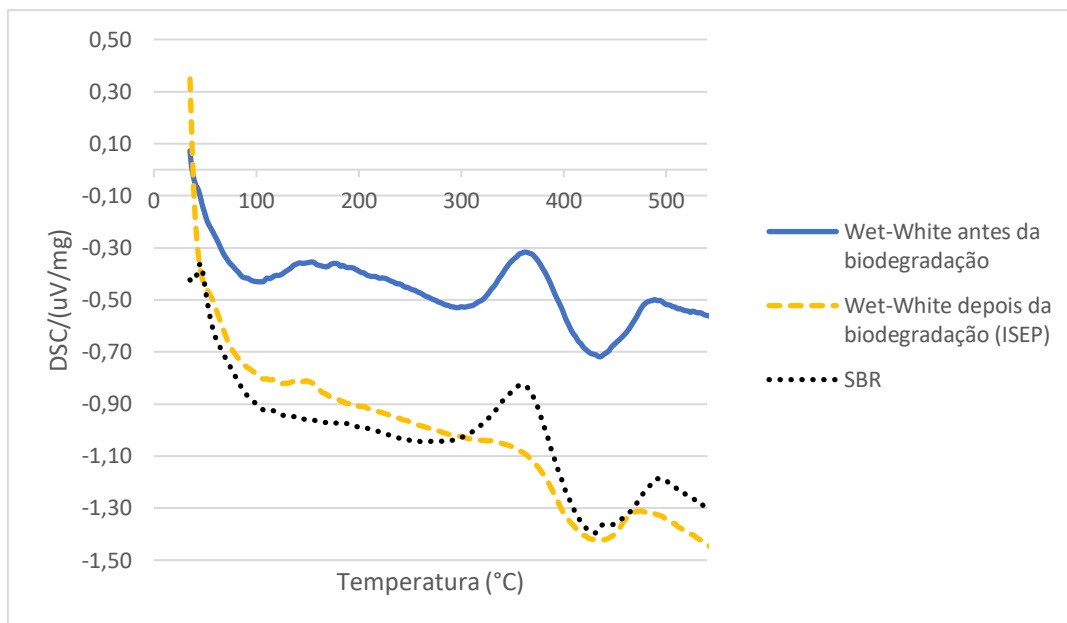


Figura 5.11. DSC representativo da sola com Base + Wet-White antes e depois do ensaio realizado no ISEP e DSC apenas da amostra com SBR.

Na Tabela 5.5, apresentam-se os valores das temperaturas *Tonset*, do pico e *Tendset* dos termogramas apresentados anteriormente, para cada uma das misturas.

Tabela 5.5. Valores das temperaturas *Tonset*, do pico e *Tendset*.

Amostra	<i>Tonset</i> (°C)	Tpico (°C)	<i>Tendset</i> (°C)
Base	305	365	421
Base + Casca de Arroz (antes da biodegradação)	317	369	425
Base + Casca de Arroz (LIPOR)	300	364	422
Base + Casca de Arroz (ISEP)	292	350	420
Base + <i>Wet-White</i> (antes da biodegradação)	317	370	423
Base + <i>Wet-White</i> (LIPOR)	317	370	421
Base + <i>Wet-White</i> (ISEP)	367	426	467

Analisando os dados da Tabela 5.5 e os gráficos dos DSC obtidos, constata-se que o comportamento térmico das amostras Base + Casca de Arroz, antes e após o ensaio de biodegradação, não indica a ocorrência de alterações expressivas na estrutura do material

durante o ensaio de biodegradação, tal como já tinha sido concluído. Nas amostras de *Wet-White*, observa-se que a sola soterrada na Lipor, não apresenta diferença no valor de temperatura do pico relativamente à amostra antes da biodegradação. Já o ensaio decorrido no ISEP, apresenta uma deslocação significativa da temperatura do pico, o que pode significar biodegradação e/ou degradação química.

5.4.3. Análise por termogravimetria

A análise por termogravimetria foi realizada para o mesmo conjunto de amostras submetidas a análise por calorimetria diferencial de varrimento.

Na Figura 5.12, está representado o termograma do copolímero estireno-butadieno, presente na literatura, e que apresenta uma perda de massa de 58%. Esta perda ocorre devido à libertação de aditivos orgânicos constituintes da borracha (Arockiasamy et al., 2013).

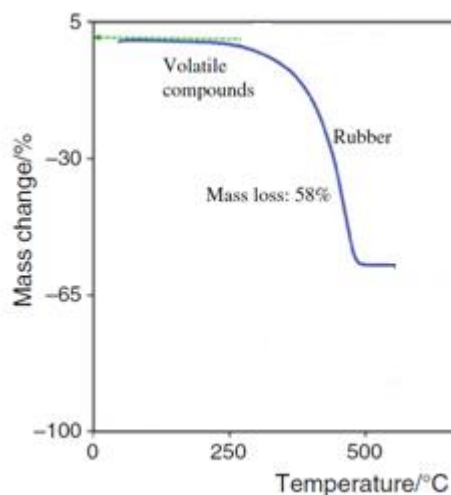


Figura 5.12. Termograma representativo da borracha SBR (Arockiasamy et al., 2013).

Na Figura 5.13, pode observar-se o termograma da amostra contendo apenas SBR. Este apresenta uma perda de massa de aproximadamente 82,5%, na gama de temperatura 200-470 °C. Embora apresente uma perda de massa superior ao termograma da Figura 5.12, verifica-se que a gama de temperatura onde ocorre uma variação de massa mais acentuada é a mesma.

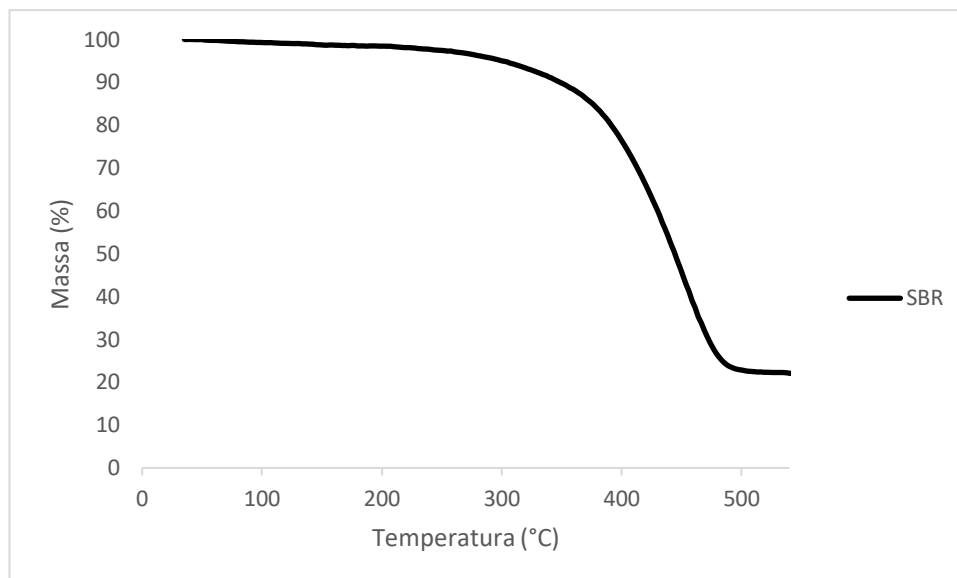


Figura 5.13. Termograma da amostra contendo apenas SBR.

No termograma representativo da mistura com Casca de Arroz antes da biodegradação (Figura 5.14) observa-se duas etapas, mal definidas, que podem ser justificadas pela presença na sola de um outro constituinte, a Casca de Arroz, com uma perda de massa total igual à da base. No caso da mistura Base + Casca de Arroz após a biodegradação na Lipor, observa-se bem definidas duas etapas de degradação, a primeira a uma *Tonset* de 295 °C e uma segunda que ocorre a uma *Tonset* de 400 °C, com uma perda de massa total de 72%, valor inferior ao obtido antes do ensaio de biodegradação (75%). A observação das duas etapas mais bem definidas, em relação ao produto antes da biodegradação, pode significar que, neste caso, a Casca de Arroz já não estaria tão bem incorporada na sola. As conclusões a retirar do estudo comparativo por análise termogravimétrica dos produtos com Casca de Arroz, antes e depois do ensaio de degradação, realizado no ISEP representados na Figura 5.15, são idênticas às retiradas no caso do ensaio de biodegradação realizado na LIPOR.

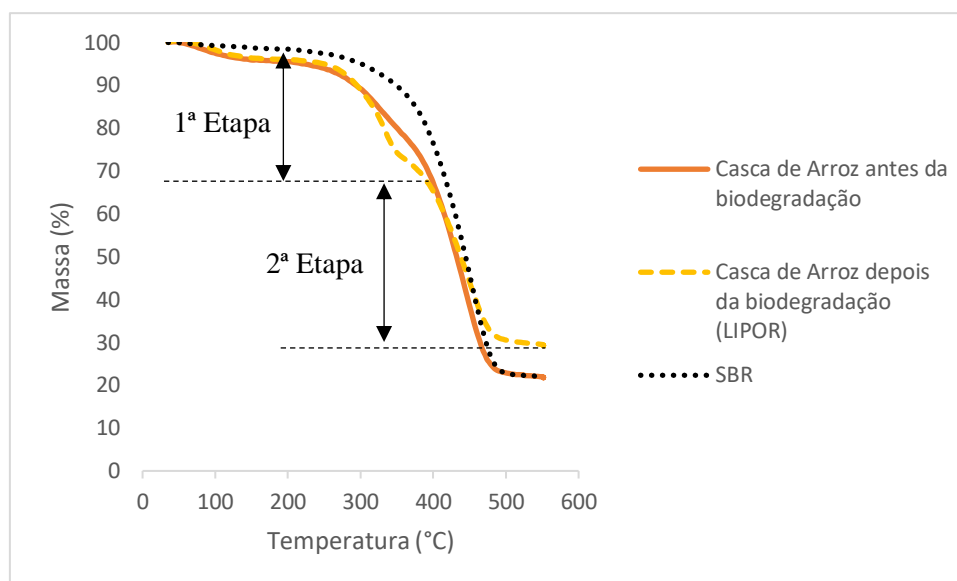


Figura 5.14. Termograma da amostra da mistura Base + Casca de Arroz realizado na Lipor e termograma da mistura contendo apenas SBR.

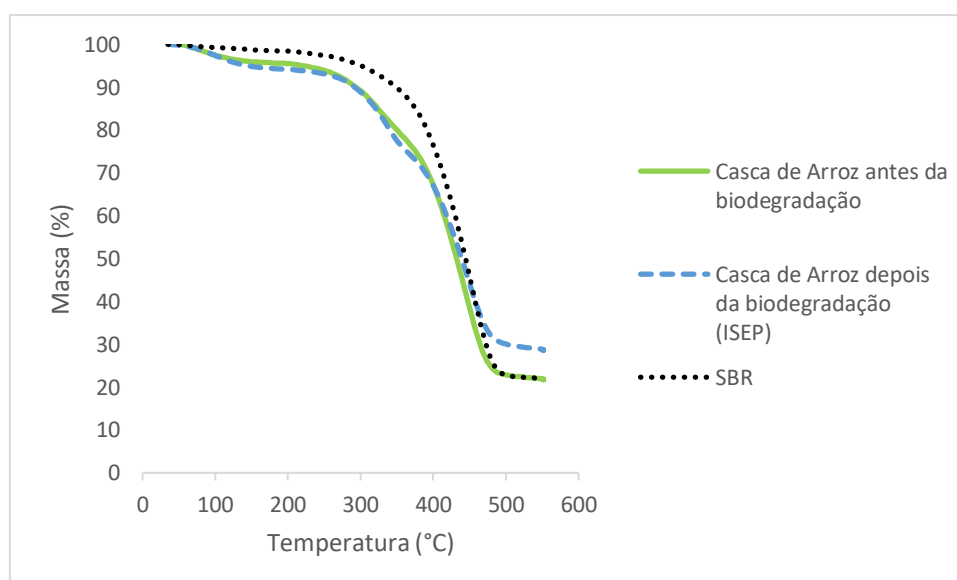


Figura 5.15. Termograma da amostra da mistura Base + Casca de Arroz realizado no ISEP e termograma da mistura contendo apenas SBR.

O comportamento térmico do ensaio com a mistura Base + *Wet-White* efetuado na Lipor, assemelha-se ao comportamento que a mesma mistura já apresentava antes de ser colocada no produto de compostagem (Figura 5.16). A perda de massa, antes e após o ensaio de biodegradação na Lipor, foi de 79 e 77%, respetivamente, o que comprova que não há indícios de biodegradação.

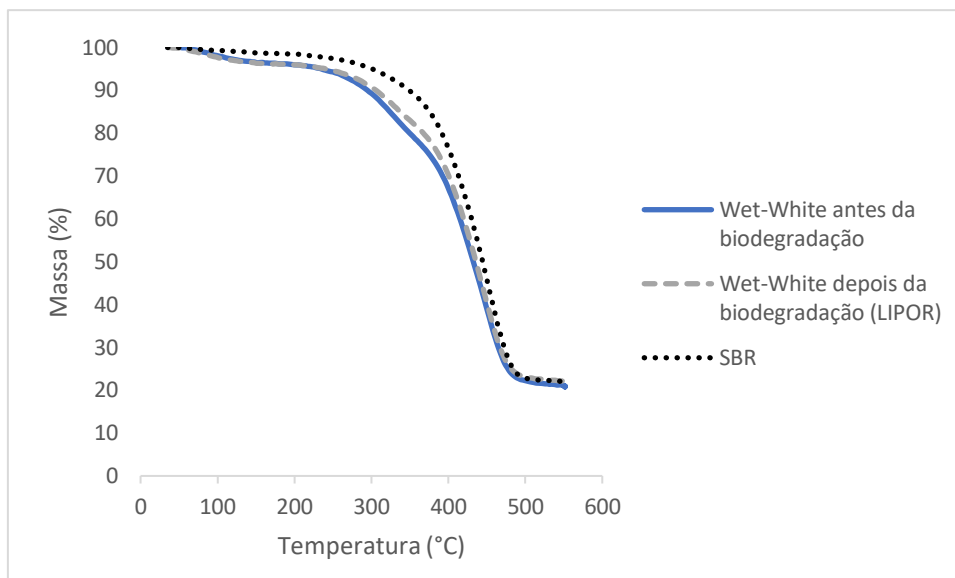


Figura 5.16. Termograma da amostra da mistura Base + *Wet-White* realizado na Lipor e termograma da mistura contendo apenas SBR.

Contrariamente aos resultados anteriores, a amostra Base + *Wet-White* do ensaio decorrido no ISEP, decompõe termicamente apenas numa fase (Figura 5.17) e, não em duas como se verificou nas restantes amostras. Tal facto, pode dever-se ao desaparecimento do elemento *Wet-White*, apresentando assim um comportamento semelhante ao da borracha SBR. Apesar de não ser conclusivo, este resultado pode ser um indício da ocorrência da biodegradação, à semelhança dos resultados obtidos no DSC e perda de massa.

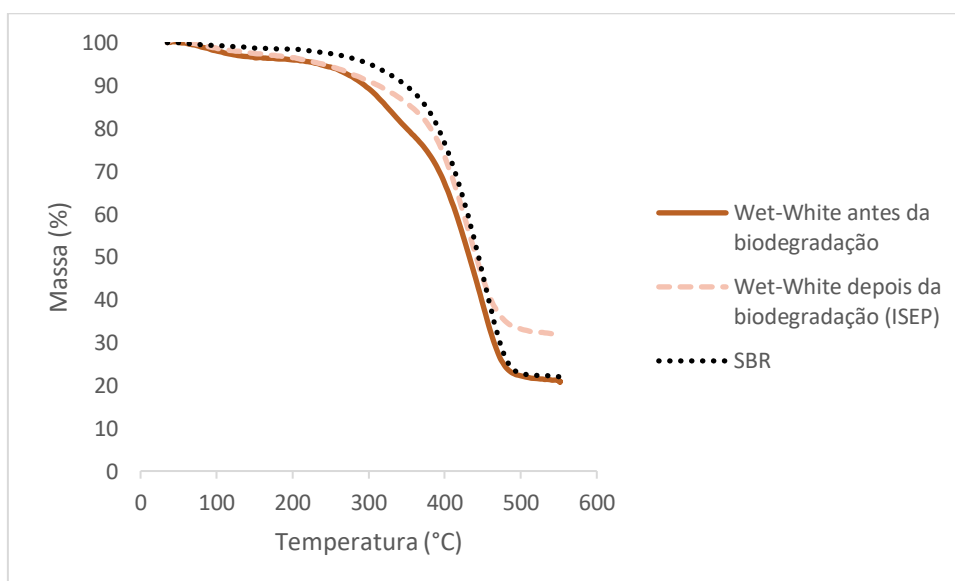


Figura 5.17. Termograma da amostra da mistura Base + *Wet-White* realizado na ISEP e termograma da mistura contendo apenas SBR.

Na Tabela 5.6, encontram-se os valores para as temperaturas *Tonset* e *Tendset* para os ensaios de termogravimetria das diferentes amostras, e na Tabela 5.7 estão os valores relativos à perda de massa.

Tabela 5.6. Valores das temperaturas *Tonset* e *Tendset*, das duas etapas, dos termogramas apresentados.

Amostra	<i>Tonset</i> – 1ª Etapa (°C)	<i>Tendset</i> – 1ª Etapa (°C)	<i>Tonset</i> – 2ª Etapa (°C)	<i>Tendset</i> – 2ª Etapa (°C)
Base	369	-	-	492
Base + Casca de Arroz (antes da biodegradação)	271	371	381	489
Base + Casca de Arroz (LIPOR)	295	357	400	489
Base + Casca de Arroz (ISEP)	284	281	400	506
Base + <i>Wet-White</i> (antes da biodegradação)	269	377	388	488
Base + <i>Wet-White</i> (LIPOR)	273	381	392	494
Base + <i>Wet-White</i> (ISEP)	369	-	-	479

Através dos dados da Tabela 5.6, comprova-se, tal como já tinha mencionado acima, que o comportamento térmico nas amostras contendo Casca de Arroz é muito semelhante, antes e depois da biodegradação, o que sugere que não terá ocorrido alteração das suas características, não havendo, portanto, evidências de biodegradação. Nas amostras contendo *Wet-White*, observa-se que, no ensaio decorrido no ISEP, apenas acontece uma única etapa térmica e não duas como inicialmente. Este resultado pode confirmar a possibilidade da ocorrência de biodegradação, particularmente, quando reforçado pelo conjunto de observações já discutidas.

Tabela 5.7. Valores da variação de perda de massa, nas duas etapas, dos termogramas apresentados.

Amostra	$\Delta m - 1^a$ Etapa (%)	$\Delta m - 2^a$ Etapa (%)	Δm Total (%)
Base	-	-	82,5
Base + Casca de Arroz (antes da biodegradação)	22	53	75
Base + Casca de Arroz (LIPOR)	28	44	72
Base + Casca de Arroz (ISEP)	28	46	74
Base + <i>Wet-White</i> (antes da biodegradação)	24	55	79
Base + <i>Wet-White</i> (LIPOR)	20	57	77
Base + <i>Wet-White</i> (ISEP)	-	-	69

Pela análise da Tabela 5.7, uma vez mais, se verifica que a única amostra a diferenciar-se dos valores obtidos antes do ensaio de biodegradação, foi a sola contendo *Wet-White*, cujo ensaio decorreu no ISEP. Este resultado, à semelhança dos anteriores, sugere como possibilidade a ocorrência de biodegradação na amostra contendo Couro *Wet-White*, ensaiada no ISEP.

5.4.4. Análise por microscopia ótica invertida

Após retirar as amostras do produto de compostagem e de as lavar devidamente, foi possível observar pequenas fissuras e orifícios a olho nu, em todas as amostras, o que pode indicar a ocorrência de biodegradação. Contudo, como os produtos onde foi incorporada a Casca de Arroz não apresentavam um aspeto tão uniforme como, as amostras com Couro *Wet-White*, não é possível afirmar, a olho nu, que os orifícios observados correspondem de facto à ocorrência de biodegradação. Nas seguintes figuras, estão representadas todas as amostras e identificadas algumas das fissuras possíveis de observar a olho nu. Apenas se apresentam as amostras ensaiadas no ISEP porque apresentam diferenças mais evidentes.



Figura 5.18. Provetes da amostra com Base, após biodegradação.



Figura 5.19. Provetes da mistura Base+Couro Wet-White, após biodegradação.



Figura 5.20. Provetes da amostra Base+Casca de Arroz, após biodegradação.



Figura 5.21. Provetes da mistura Base+Casca de Arroz Moída, após biodegradação.

Após esta primeira observação visual, recorreu-se ao microscópio ótico para uma melhor visualização das alterações sofridas pelas amostras. De referir, que a análise foi realizada na superfície da sola de borracha para cada uma das amostras estudadas. Na Figura 5.22, pode observar-se o aspeto da sola de borracha correspondente à Base BT 180.000, que representa a matriz sem qualquer outro componente, antes e depois da compostagem quer nos ensaios da Lipor quer no ISEP.

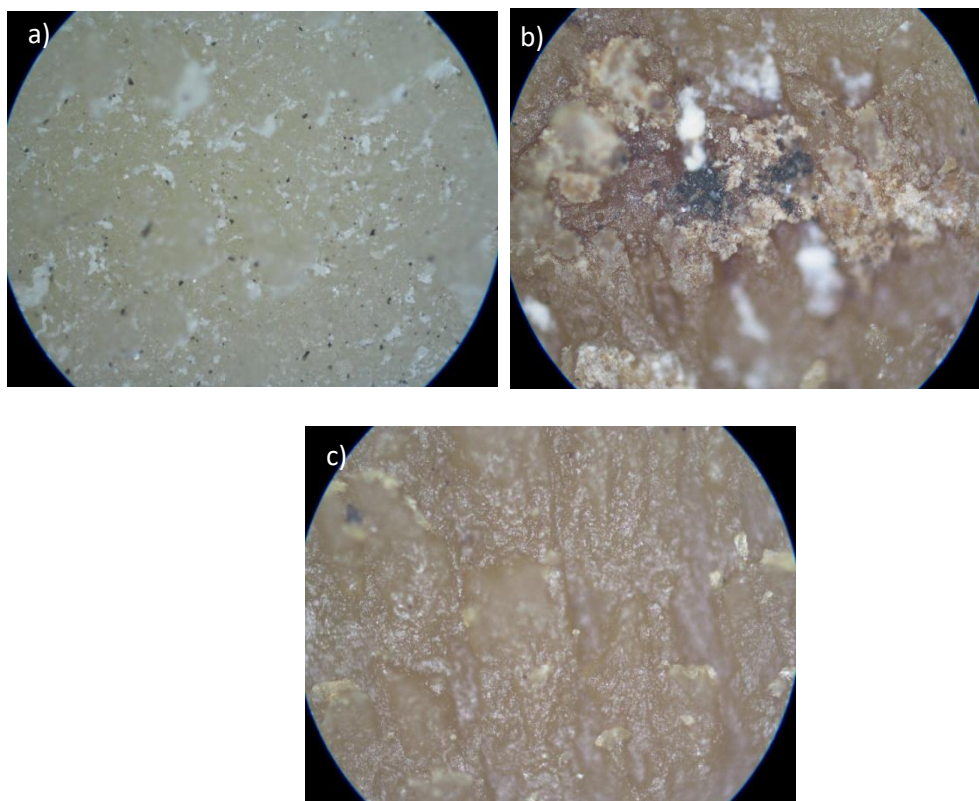
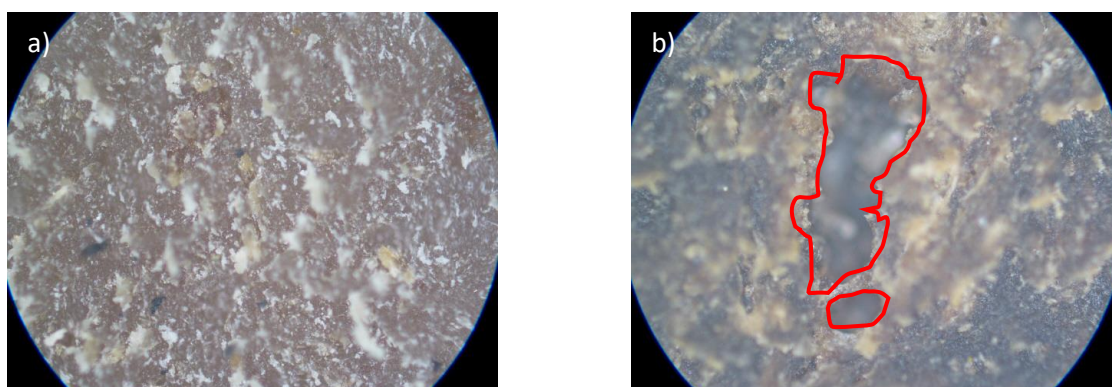


Figura 5.22. Imagens do microscópio ótico da Base, com ampliação de 100x. a) Antes da compostagem; b) Depois da compostagem no ISEP; c) Depois da compostagem na Lipor.

Analisando as imagens da Figura 5.22, há que salientar o facto de não ter sido possível obter uma imagem 100% nítida no seu conjunto, isto é, verifica-se que há zonas onde a fotografia está desfocada. Tal facto é devido à superfície das amostras não ser polida e apresentar irregularidades não permitindo observar com clareza toda a área pretendida. Por esta razão, apenas se apresentam as imagens obtidas para as amostras de *Wet-White* pois são as únicas que permitem tirar resultados mais conclusivos.

Na Figura 5.23, encontram-se os resultados obtidos antes e depois dos ensaios de biodegradação para a placa de borracha que continha uma mistura de 60% Base com 40% de Couro *Wet-White*.



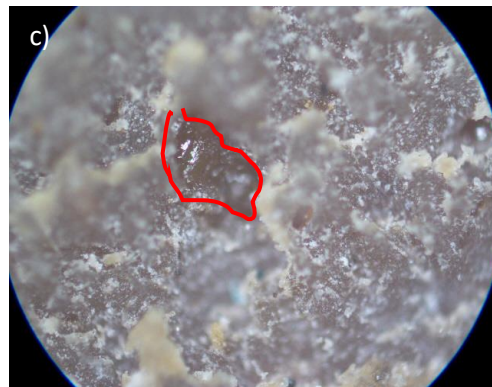


Figura 5.23. Imagens do microscópio ótico da mistura Base+Couro *Wet-White*, com ampliação de 100x.
 a) Antes da compostagem; b) Depois da compostagem no ISEP; c) Depois da compostagem na Lipor:

No caso do couro (Figura 5.23) consegue-se observar diferenças entre as fotografias através da presença de “aberturas” que devem corresponder aos pequenos orifícios antes observados a olho nu. Pressupõe-se que estas “aberturas” representam a biodegradação da amostra e será o local onde os microrganismos terão atacado o material, neste caso concreto o couro *Wet-White*. Roxana Constantinescu, Deselnicu, Crudu, & Macovescu, n.d., através da realização de um estudo de biodegradabilidade do couro tinham concluído que este, de facto, apresentava características de biodegradabilidade. A análise visual, vem complementar os resultados das análises térmicas e da variação de massa. Tendo estado a gama de temperatura e humidade, aplicadas durante todo o ensaio de biodegradação no ISEP, nas condições ótimas para o estudo, compreende-se que as amostras apresentem indícios de biodegradação mais evidentes, que as amostras ensaiadas na Lipor, onde o processo se encontra nas condições reais e ocorrem maiores oscilações nos parâmetros de controlo.

5.4.5. Ensaio físico-mecânicos

Nos ensaios físico-mecânicos executados estão incluídos os parâmetros: resistência à abrasão, a tensão de rotura e alongamento na rotura, a dureza, a densidade e a resistência ao rasgamento, já descritos no ponto 2.4 deste relatório. Estes ensaios foram realizados antes da colocação das amostras no produto de compostagem e após o período do ensaio de biodegradação, de modo a observar a ocorrência de diferenças nas suas propriedades.

Como já referido, o ensaio de biodegradação decorreu em dois lugares distintos representando a biodegradação à escala real (Lipor) e escala laboratorial (ISEP). Os resultados serão discutidos em conjunto para facilitar a observação das diferenças ou

semelhanças ocorridas, apenas separados pelo tipo de material que foi incorporado. Os resultados obtidos estão reunidos nas Tabelas 5.8 a 5.11.

Tabela 5.8. Resultados dos ensaios físico-mecânicos para a base BT 180.000.

Amostra	Dureza (Sh A)	Abrasão (mm ³)	Tensão Rotura (kgf/cm ²)	Alongamento (%)	Rasgamento (kgf/cm)
BT 180.000	77	174	144	723	8,91
BT 180.000 Lipor	83	-	-	-	5,60
BT 180.000 Laboratório	90	236	82	223	12,77

Não existem dados sobre a resistência à abrasão, tensão de rotura e alongamento na rotura para a amostra da Base BT 180.000 colocada na Lipor, pelo facto de não existir espaço suficiente para colocar todas as amostras e como a ênfase maior deste estudo recai sobre a incorporação de novos materiais na matriz do elastómero base, optou-se por colocar um maior número das restantes amostras.

Constata-se que relativamente à dureza os seus valores aumentam após os ensaios de biodegradação, quer a nível laboratorial como à escala real, na Lipor. Se tiver ocorrido biodegradação, de um modo teórico, seria esperado que os valores das propriedades fossem menores, à exceção da resistência à abrasão, após as amostras passarem pelo ensaio de biodegradação, uma vez que, os microrganismos atuariam sobre os materiais e enfraquecer as ligações dos mesmos, deixando-os menos resistentes. Contudo, pela comparação dos valores antes e depois do ensaio de biodegradação realizado no ISEP, verifica-se que a resistência ao rasgamento aumenta, tendo o efeito contrário ao que acontece nos valores de tensão de rotura e alongamento. No entanto, o valor da resistência à abrasão como seria esperado aumentou, devido à ação dos microrganismos ocorrer ou começar preferencialmente à superfície da amostra, deixando-a mais frágil e assim suscetível a um maior desgaste.

Tabela 5.9. Resultados dos ensaios físico-mecânicos para a sola com Couro *Wet-White*.

Amostra	Dureza (Sh A)	Abrasão (mm ³)	Tensão Rotura (kgf/cm ²)	Alongamento (%)	Rasgamento (kgf/cm)
Couro <i>Wet-White</i>	83	314	46	313	9,13
Couro <i>Wet-White</i> Lipor	92	430	32	18	8,16
Couro <i>Wet-White</i> Laboratório	96	322	-	-	6,95

Os provetes retirados dos ensaios no laboratório apresentavam-se pouco maleáveis e com algumas dobras na parte central do provete. Quando colocados no dinamómetro para medir o valor da tensão de rotura e alongamento, fraturaram na zona central onde apresentavam a dobra devido à pressão manual necessária para colocar o provete na sua forma original de modo a realizar o ensaio, não tendo sido possível a sua determinação. A resistência à abrasão aumenta nos dois ensaios realizados algo que é esperado tendo em conta que o ataque dos microrganismos é realizado essencialmente à superfície, salientando-se um maior aumento nos provetes colocados na Lipor. Relativamente à tensão e alongamento na rotura verifica-se uma diminuição dos valores, principalmente no do alongamento que diminui cerca de 94% em relação ao inicial, valor bastante significativo. Pode pressupor-se que os valores de tensão rotura e alongamento para os ensaios decorridos no ISEP também diminuíram consideravelmente, uma vez que foi possível parti-los manualmente, demonstrando a diminuta força que seria necessária para o efeito. Por último, apesar de igualmente se verificar uma diminuição no valor da resistência ao rasgamento não é demasiado significativa. Como consiste na energia que é necessária aplicar para romper a amostra numa determinada geometria padrão e acreditando que os microrganismos atuam essencialmente ou com maior impacto, à superfície do material, não têm grande influência no arranjo molecular dos constituintes da amostra, neste caso o elastómero SBR e o Couro *Wet-White*.

Tabela 5.10. Resultados dos ensaios físico-mecânicos para a sola com Casca de Arroz.

Amostra	Dureza (Sh A)	Abrasão (mm ³)	Tensão-Rotura (kgf/cm ²)	Alongamento (%)	Rasgamento (kgf/cm)
Casca de Arroz	91	579	26	62	12,18
Casca de Arroz Lipor	92	430	32	18	8,16
Casca de Arroz Laboratório	92	481	57	10	5,86

Através de uma primeira análise aos resultados obtidos para os ensaios físico-mecânicos realizados à Casca de Arroz (Tabela 5.10), observa-se que os valores do alongamento na rotura e resistência ao rasgamento diminuíram, como seria esperado. De acordo com a definição de um processo de compostagem, todos os materiais colocados nesse ambiente irão apresentar características distintas das que tinham no início do processo, o que de facto ocorre como se pode verificar pela Tabela 5.10. No entanto, a resistência à abrasão e a tensão rotura tiveram comportamentos contrários ao que seria expectável. O valor da tensão rotura ter aumentado relativamente ao seu estado inicial pode ser justificado pelo facto da amostra ter-se compactado ainda mais, deixando-a mais dura e assim mais difícil de quebrar. Como se verificou anteriormente, a perda de massa foi pouco significativa, o que pode ajudar a corroborar estas observações, pois o material não terá ficado mais frágil.

Tabela 5.11. Resultados dos ensaios físico-mecânicos para a sola com Casca de Arroz Moída.

Amostra	Dureza (Sh A)	Abrasão (mm ³)	Tensão-Rotura (kgf/cm ²)	Alongamento (%)	Rasgamento (kgf/cm)
Casca de Arroz Moída	90	577	26	60	11,75
Casca de Arroz Moída Lipor	93	474	37	22	11,25
Casca de Arroz Moída Laboratório	93	507	-	-	-

À semelhança do que ocorreu com os provetes da sola Base + Couro *Wet-White*, também os provetes da sola Base + Casca de Arroz Moída (Tabela 5.11), dos ensaios no ISEP, partiram ao tentar colocar no dinamómetro para realizar tanto os ensaios de tensão rotura e alongamento como de rasgamento. Os provetes de tensão rotura já se encontravam parcialmente fraturados quando retirados do composto. A justificação da perda de massa ser quase inexistente, já dada anteriormente para o caso da mistura Base + Casca de Arroz, aplica-se com a mistura Base + Casca de Arroz Moída, não sendo de estranhar o aumento ocorrido no ensaio de Tensão-Rotura e a diminuição da resistência à abrasão.

6. Conclusões e Sugestões para trabalho futuro

A abordagem que se fez durante este trabalho permitiu entender que métodos poderão ser alterados no futuro para uma obtenção de resultados mais conclusivos e que medidas a tomar.

Este trabalho tinha em vista o estudo da possível biodegradação de solas de borracha, neste caso SBR, quando incorporadas com materiais de origem natural. Foi assim estudado esse processo em dois locais diferentes, sendo um à escala real e outro à escala laboratorial, permitindo comparar valores.

O processo de mistura dos materiais naturais na borracha SBR é relativamente fácil, contudo, verificou-se que o *Wet-White* fica de facto bem incorporado e tanto a Casca de Arroz como a Casca de Arroz Moída apresentam mais um aspeto de agregação que incorporação. Apesar disso, as solas que foram produzidas podem ser utilizadas como futuros produtos de solas para sandálias, por exemplo, não só pelo aspeto estético, mas porque apresentam valores dos ensaios físico-mecânicos, dentro daqueles que, as boas práticas ditam, para solas de borracha.

Na análise por perda de massa, nos ensaios decorridos no ISEP, apenas as solas contendo *Wet-White* apresentaram um resultado expressivo, 23%, enquanto que as solas com Casca de Arroz e Casca de Arroz Moída apresentaram uma perda de apenas 5,5%.

Pela análise da calorimetria, a sola com Casca de Arroz, ensaiada no ISEP, teve uma variação da temperatura *onset* de 25 °C relativamente ao seu valor antes do ensaio de biodegradação. No caso do Couro *Wet-White*, igualmente no ensaio decorrido no ISEP, a variação da temperatura *onset* foi de 50 °C. Nos ensaios de biodegradação decorridos na Lipor, para os dois produtos, não se obteve resultados expressivos, devendo-se, possivelmente, ao facto das condições de operação não serem sempre as máximas. Nos termogramas obtidos, observou-se, tanto na Lipor como no ISEP, o mesmo comportamento antes e depois das amostras estarem submetidas ao ensaio de biodegradação, apresentando duas etapas de perda de massa que devem representar o elemento que foi incorporado na borracha SBR. A variação da temperatura *onset*, na primeira etapa, para a sola com Casca de Arroz e Couro *Wet-White*, ensaiada na Lipor, foi de 24 e 4 °C, respetivamente, relativamente ao seu valor antes do ensaio de

biodegradação. Estas perdas de massa apenas apresentaram uma diferença de 3 e 2%, comparativamente com a análise antes do ensaio de biodegradação, para a sola com Casca de Arroz e Couro *Wet-White*, respetivamente. Realçando, que a sola contendo *Wet-White*, cujo ensaio decorreu no ISEP, apresentou um termograma semelhante ao da borracha SBR, o que pode ser um indício da perda quase total do *Wet-White* que tinha sido incorporado, sugerindo a ideia de biodegradação ou degradação química do material.

Por fim, nos ensaios físico-mecânicos realizados no final do processo de biodegradação verificou-se que o aumento da dureza foi comum a todas as amostras em estudo. Nas restantes propriedades pôde-se comprovar, através dos resultados, que as amostras apresentavam uma maior fragilidade e menor maleabilidade, e por isso uma diminuição nas resistências que foram avaliadas. Este resultado seria esperado, uma vez que com a possibilidade da ocorrência de biodegradação as ligações ficariam enfraquecidas e conseqüentemente o material apresentaria piores propriedades. A propriedade alongamento na rotura foi a que apresentou uma maior variação de valores, entre o início e após o ensaio de biodegradação. A sola com Couro *Wet-White*, ensaiada na Lipor, diminuiu o seu valor em cerca de 94%, enquanto que amostra com Casca de Arroz e Casca de Arroz Moída, igualmente ensaiadas na Lipor, diminuíram em 70 e 58%, respetivamente. Não foi possível avaliar os ensaios de tensão de rotura e alongamento para as solas contendo *Wet-White* e Casca de Arroz Moída, no ISEP, porque os provetes se encontravam fraturados quando retirados do produto de compostagem.

Em suma, pode concluir-se que os ensaios decorridos no ISEP tiveram um maior efeito sobre os materiais que aqueles que estiveram na Lipor, isto porque no ISEP foram mantidas sempre as condições máximas de trabalho, logo seria expectável que os resultados fossem mais evidentes. Ainda, podemos retirar que estes materiais são passíveis de serem introduzidos na indústria da borracha, para a produção de novos produtos e principalmente para a produção de produtos possíveis de biodegradar mais facilmente. Deixando a ressalva que essa possibilidade da biodegradação será atingida mais facilmente com o Couro *Wet-White*.

Como proposta de futuros trabalhos devia-se optar por utilizar um número mais reduzido de amostras e aumentar o número de testes físicos e químicos sobre a mesma, de modo a conseguir ter resultados mais coerentes e que ajudem a esclarecer dúvidas surgidas. Por exemplo, em vez de se realizar apenas a avaliação da degradação térmica

da amostra realizar igualmente a avaliação por degradação química e, assim, saber qual das duas a responsável pelos resultados que forem obtidos.

Bibliografia

- Abdel Bary, E. M., Al-Moghazy, H., & Harmal, A. N. (2019). Influence of nanofibers prepared from rice husk on the properties of natural rubber. *International Journal of Environmental Studies*, 76(3), 412–427. <https://doi.org/10.1080/00207233.2019.1596390>
- ACS. (2019). U.S. Synthetic Rubber Program. Retrieved September 23, 2019, from https://www.acs.org/content/acs/en/education/whatischemistry/landmarks/synthetic_rubber.html
- Arockiasamy, A., Toghiani, H., Oglesby, D., Horstemeyer, M. F., Bouvard, J. L., & King, R. L. (2013). TG-DSC-FTIR-MS study of gaseous compounds evolved during thermal decomposition of styrene-butadiene rubber. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 111(1), 535–542. <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2559-0>
- Avérous, L., & Pollet, E. (2012). Environmental Silicate Nano-Biocomposites. *Green Energy and Technology*, 50(December 2014). <https://doi.org/10.1007/978-1-4471-4108-2>
- Basaran, B., Sancakli, A., & Dilek, Y. (2015). Improving the properties of wet-white tanned leather characteristics by using collagen-based biopolymer. *XXXIII IULTCS Congress*, (Vi), 1–10.
- Brietzke, D. T. (2016). *Avaliação Do Processo De Compostagem Considerando a Relação Carbono / Nitrogênio Avaliação Do Processo De Compostagem Considerando a Relação Carbono / Nitrogênio*.
- Caetano, M. (2019a). Agentes de Proteção. Retrieved October 1, 2019, from <https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/materias-primas/agentes-de-proteccao/>
- Caetano, M. (2019b). Enxofre. Retrieved September 23, 2019, from <https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/formulacao/enxofre/>
- Caetano, M. (2019c). Finalidade da Operação de Mistura. Retrieved August 20, 2019, from <https://www.ctborracha.com/processos/mistura/finalidade-da-operacao-de-mistura/>
- Caetano, M. (2019d). Matérias-primas para o fabrico de borracha. Retrieved July 7, 2019, from <https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/formulacao/formulacao-principios-basicos/materias-primas-para-o-fabrico-da-borracha/>
- Caetano, M. (2019e). O controlo da vulcanização. Retrieved May 23, 2019, from <https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/vulcanizacao/o-controlo-da-vulcanizacao/>
- Caetano, M. (2019f). Retardadores/Inibidores de Vulcanização. Retrieved October 1, 2019, from <https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/formulacao/retardadoresinibidores-de-vulcanizacao/>
- Caetano, M. (2019g). Sistemas de Vulcanização com Enxofre. Retrieved September 23, 2019, from <https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/formulacao/sistemas-de-vulcanizacao-com-enxofre/>

- Caetano, M. (2019h). Tensão de Rotura e Alongamento na Rotura. Retrieved April 27, 2019, from <https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/propriedades-das-borrachas-vulcanizadas/propriedades-fisicas/propriedades-mecanicas/tensao-e-alongamento-na-rotura/>
- Ciesielski, A. (1996). The Basic Rubber Compound. In *Introduction to Rubber Technology* (Vol. 69). <https://doi.org/10.2324/gomu.69.180>
- Como interpretar curvas de TGA e DSC. (n.d.). Retrieved September 10, 2019, from <http://www.analisestermicas.com.br/como-interpretar-curvas-de-tga-e-dsc/>
- Cristina, A., & Figueiredo, F. (2014). *Uma abordagem à incorporação de lenhinosulfonatos e materiais reciclados em misturas de SBR para produção sustentável de solas*.
- De, S. K. (Sadhan K., White, J. R., & Rapra Technology Limited. (2001). *Rubber technologist's handbook*. Rapra Technology Ltd.
- Estatística), (Instituto Nacional de. (2019). *Estatísticas Agrícolas 2018* (2018th ed.).
- Fabrics, M. (2019). About. Retrieved July 8, 2019, from <http://www.monteirofabrics.com/en/about/>
- Faria, S. (2017). *Sustentabilidade na produção de solas de borracha: qualidade, energia e ambiente*. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- FLEXOCOL. (n.d.). SOBRE NÓS. Retrieved August 7, 2019, from <http://flexocol.pt/about-us/>
- Forrest, M. J. (2001). *[Forrest_M.J.]_Rubber_Analysis_i_Polymers__Compou(BookFi.org).pdf* (Vol. 12).
- Garcez, T. B. (2008). *apostila _Compostagem_ são paulo*.
- GPCA. (n.d.). Favorable outlook for GCC synthetic rubber producers. Retrieved September 23, 2019, from <https://www.gpc.org.ae/2018/04/03/product-in-focus-favorable-outlook-for-gcc-synthetic-rubber-producers/>
- Groenewoud, W. M. (2001). Chapter 2 - Thermogravimetry. In *Characterisation of Polymers by Thermal Analysis* (pp. 61–76). <https://doi.org/10.1016/B978-044450604-7/50003-0>
- H. Bender, K. Berghus, H. F. et al. (1993). *Manual for the Rubber Industry (2nd Fully Revised Edition)*. Bayer (1993).
- Hazer, B. (2017). Precious metal nano composites based on autoxidized unsaturated plant oils/fatty acids. *Journal of Bioremediation & Biodegradation*, 08(06), 6199. <https://doi.org/10.4172/2155-6199-c1-011>
- I. Poznyak, Tatyana; Chairez Oria, Isaac; S. Poznyak, A. (2019). Ozonation and Biodegradation in Environmental Engineering. In *Ozonation and Biodegradation in Environmental Engineering*. <https://doi.org/10.1016/c2016-0-03865-2>
- Kite, M., & Thomson, R. (2006). *Conservation of leather and related materials*. Elsevier Butterworth-Heinemann.

- LIPOR. (2019). *Descrição do Processo*. Retrieved from <https://lipor.pt/pt/residuos-urbanos/valorizacao-energetica/descricao-do-processo/>
- Mark, J. E., Erman, B., & Roland, M. (2013). The science and technology of rubber. In *The Science and Technology of Rubber*. <https://doi.org/10.1016/C2011-0-05820-9>
- McGrosky, D. T. (n.d.). Physical Properties of Rubber. Retrieved April 27, 2019, from <https://satoriseal.com/physical-properties-rubber/>
- Mistry, B. (2016). Properties and Industrial Applications of Rice Husk. *International Journal of Engineering Science*, 2677(10), 86–90.
- Moraes, T. P. D. E. (2014). *Estudo Dos Aspectos Físico-Químicos Da Estudo Dos Aspectos Físico-Químicos Da*.
- Muniasamy, S., Anstey, A., Reddy, M. M., Misra, M., & Mohanty, A. (2013). Biodegradability and compostability of lignocellulosic based composite materials. *Journal of Renewable Materials*, 1(4), 253–272. <https://doi.org/10.7569/JRM.2013.634117>
- O. Babbit, R. (1978). *The Vanderbilt Rubber Handbook* (R. O. Babbit, Ed.). R. T. Vanderbilt Company; 871 edition (1978).
- PerkinElmer Inc. (2015). *FAQ, Thermogravimetric Analysis (TGA) TGA 8000 TGA 4000 STA 6000 / STA 8000 The Thermogravimetric Instrument Family*. Retrieved from https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/faq_beginners-guide-to-thermogravimetric-analysis_009380c_01.pdf
- Power Reis, M. F. (2005). Avaliação do processo de compostagem de resíduos sólidos urbanos. *Tesis Doctoral*, 1–239.
- Poznyak, T. I., Chairez Oria, I., & Poznyak, A. S. (2019). Biodegradation. In *Ozonation and Biodegradation in Environmental Engineering* (pp. 353–388). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812847-3.00023-8>
- Production, W. R., Consumption, W. R., Production, N. R., Import, N. R., Export, N. R., Consumption, N. R., ... Sector, P. (n.d.). *Natural Rubber Statistics 2019*.
- Ravichandran, K., & Natchimuthu, N. (2005). Natural rubber: leather composites. *Polímeros*, 15(2), 102–108. <https://doi.org/10.1590/s0104-14282005000200008>
- Regina, C., & Leão, R. (2014). *Auditoria à gestão de resíduos industriais*.
- Rosu, L., Varganici, C., Crudu, A., Rosu, D., & Bele, A. (2018). Ecofriendly wet–white leather vs. conventional tanned wet–blue leather. A photochemical approach. *Journal of Cleaner Production*, 177, 708–720. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.12.237>
- Roxana Constantinescu, R., Deselnicu, V., Crudu, M., & Macovescu, G. (n.d.). *EVALUATION OF LEATHER BIODEGRADABILITY*.
- Royo, J. (1989). *Manual de tecnologia del caucho* ([2a ed.]). [Madrid]: Consorcio Nacional de Industriales del Caucho.
- RubberPedia. (n.d.). Introdução aos Polímeros, Elastómeros e Borrachas. Retrieved September 23, 2019, from <http://www.rubberpedia.com/borrachas/borrachas.php>

- Sarkawi, S. S., & Aziz, Y. (2003). *GROUND RICE HUSK AS FILLER IN RUBBER COMPOUNDING* Environmental issues such as the green house effects , climate change and global warming have always been favourite topics of discussion since decades . The increasing awareness of environmental concerns ha. 39, 135–148.
- Silva, M. A. S. da. (2003). *Extracção por solventes In-Pulp de solos contaminados com compostos orgânicos.*
- Singh, R., Gupta, R., Adsul, M. G., Kuhad, R. C., Gokhale, D. V, & Varma, A. J. (2013). *Biodegradation of Styrene-Butadiene-Styrene Coploymer via Sugars Attached to the Polymer Chain.* 2013(June), 112–118.
- Sisanth, K. S., Thomas, M. G., Abraham, J., & Thomas, S. (2016). General introduction to rubber compounding. In *Progress in Rubber Nanocomposites.* <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100409-8.00001-2>
- Smithers. (n.d.). Four drivers for natural and synthetic rubber for non-tires. Retrieved September 23, 2019, from <https://www.smithers.com/resources/2018/may/drivers-for-natural-and-synthetic-rubber-non-tires>
- Sommer, J. G., & Sommer, J. G. (2009). Engineered Rubber Products. In *Engineered Rubber Products.* <https://doi.org/10.3139/9783446433441.fm>
- Unckell, F. (2018). *PanReac ApplichChem itw Reagents. Determination by Kjeldahl Method Nitrogen Determination by Kjeldahl Method.* Retrieved on 21/6/2018. 1–12. https://doi.org/https://www.itwreagents.com/uploads/20180114/A173_EN.pdf
- W. S. Penn. (1960). *Synthetic Rubber Technology: Compounding, Processing and Application of Standard Types (Volume 1).* Maclaren & Sons (1960).
- Web, H. (n.d.). DSC. Retrieved September 10, 2019, from <http://www.hydrateweb.org/dsc>
- Xavier, E., Morselli, T., Jahnke, D., de Brum Jr, B. S., Cabrera, B., de Moraes, P. O., & Lopes, D. (2009). Fatores Que Afetam O Desenvolvimento Da Compostagem De Resíduos Orgânicos Issues Concerning Composting of Organic Residues. *Arch. Zootec*, 58, 59–85.
- Yang, H. S., Yoon, J. S., & Kim, M. N. (2005). Dependence of biodegradability of plastics in compost on the shape of specimens. *Polymer Degradation and Stability*, 87(1), 131–135. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.07.016>
- Zou, Y., & Yang, T. (2019). Rice Husk, Rice Husk Ash and Their Applications. In *Rice Bran and Rice Bran Oil.* <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-812828-2.00009-3>

Anexos

Anexos A. Ensaios Físico-Mecânicos

A.1. Resistência à abrasão

Para a realização deste ensaio deve proceder-se da seguinte forma:

- 1) Limpar e aquecer a lixa fazendo passar uma borracha padrão três vezes pelo percurso;
- 2) Efetuar a calibração da lixa usando uma borracha padrão:
 - Pesar a borracha padrão e anotar a massa inicial;
 - Passar a borracha por um percurso completo na lixa;
 - Pesar a massa final da borracha;
 - Repetir o procedimento três vezes;
 - No final, calcular a perda de massa existente. Se a perda de massa for inferior a 0,180 g deve-se substituir a lixa ou se apresentar um valor superior a 0,220 g tem de se desgastar a lixa, caso contrário pode prosseguir-se com o ensaio.
- 3) No final da calibração deve-se aspirar a lixa para dar início ao ensaio:
 - Anotar a massa inicial da amostra;
 - Efetuar um percurso no abrasímetro;
 - Pesar e anotar a massa final da amostra.
- 4) Calcular a perda de massa, em gramas;
- 5) Repetir este procedimento para cada uma das amostras, aspirando a lixa entre elas;
- 6) No fim do ensaio, calcular a resistência à abrasão de cada amostra recorrendo à equação 4:

$$A = \left(\frac{0,200}{Cn} \right) \times \left(\frac{Tn \times 1000}{\rho} \right) \quad (\text{Equação 4})$$

Onde:

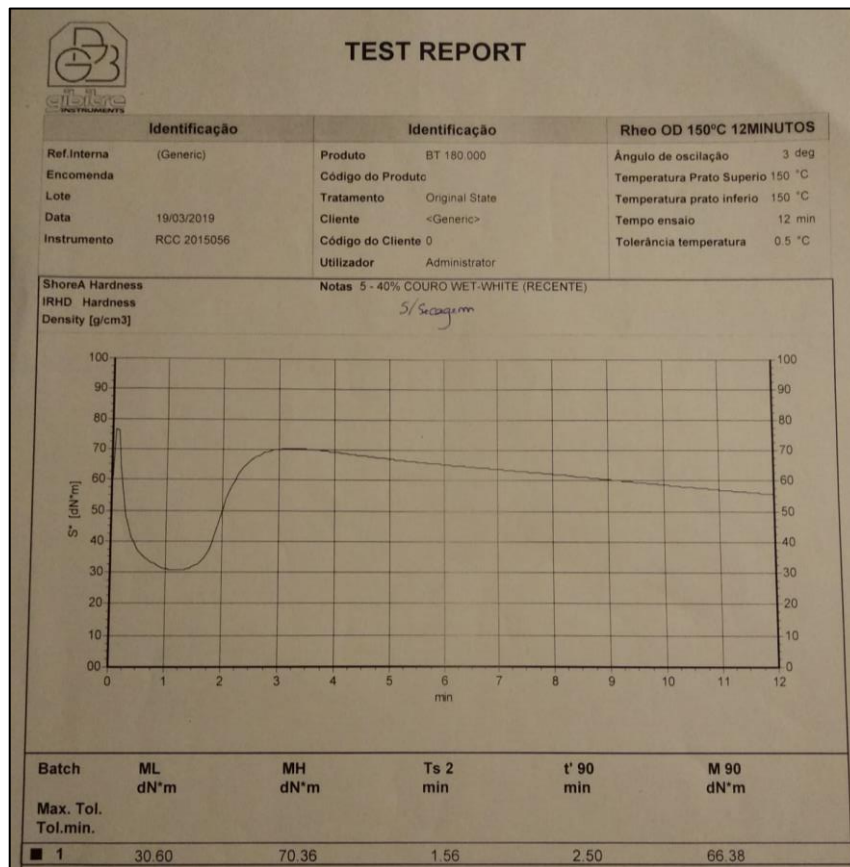
A – Resistência à abrasão, em mm³.

Cn – Perda de massa da borracha padrão, em g.

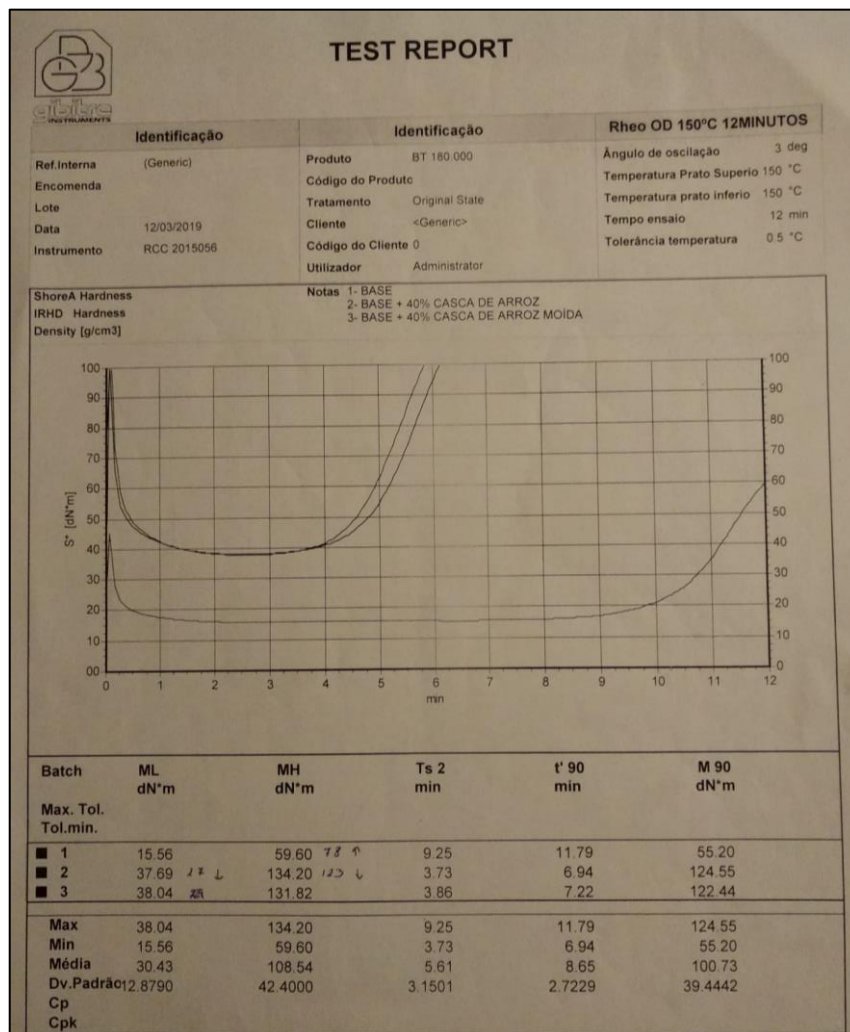
Tn – Perda de massa da amostra, em g.

ρ – Massa específica da amostra, em g/cm^3 .

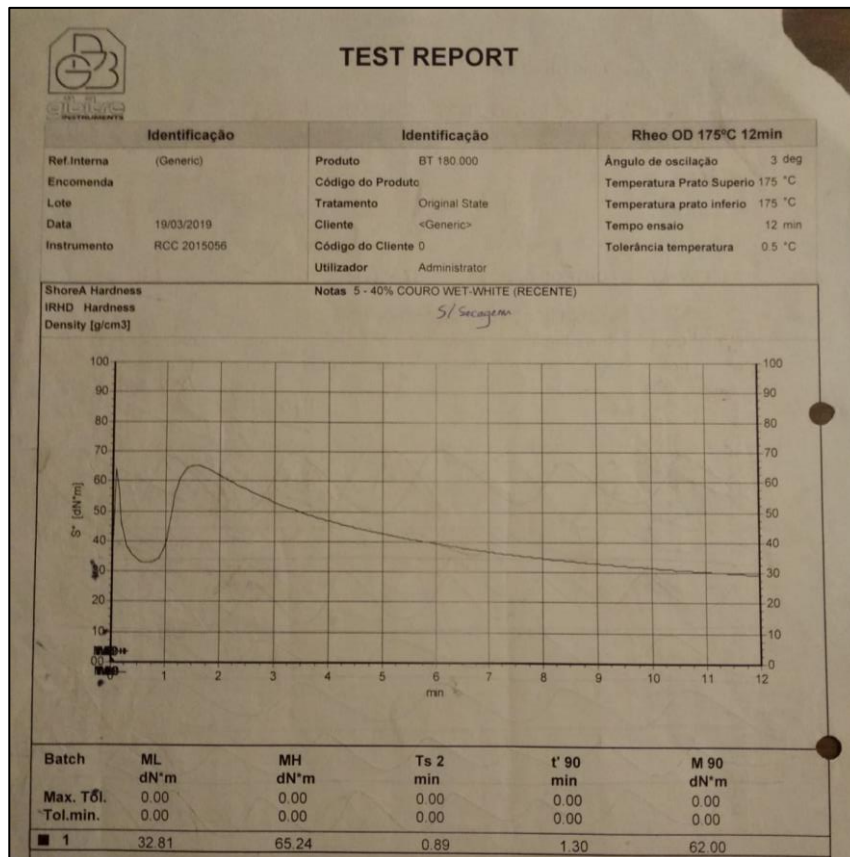
A.2. Reograma relativo à amostra Base + Couro *Wet-White* a 150 °C



A.3. Reograma relativo à amostra Base BT 180.000; Base + Casca de Arroz e Base + Casca de Arroz Moída a 150 °C



A.4. Reograma relativo à amostra Base + Couro *Wet-White* a 175 °C



A.5. Reograma relativo à amostra Base BT 180.000; Base + Casca de Arroz e Base + Casca de Arroz Moída a 175 °C

