



Desenvolvimento de Couro Artificial Biodegradável para Estofos

KABI ISABEL VICTOR BAMBI

Outubro de 2019

Desenvolvimento de Couro Artificial Biodegradável para Estofos

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

Kabi Isabel Victor Bambi

Outubro de 2019

Orientação: Engenheira Gisela Ferreira

Engenheira Manuela Garrido

Engenheira Salomé Teixeira

Agradecimentos

A elaboração da presente dissertação recebeu contributos de várias pessoas, a quem desejo dirigir uma palavra de reconhecimento.

À Engenheira Manuela Garrido, pela orientação, paciência, disponibilidade e rigor científico que evidenciou na satisfação da minha curiosidade e ânsia do conhecimento.

À Engenheira Gisela Ferreira por me ter proporcionado a oportunidade de realizar o estágio na Monteiro, Ribas- Revestimentos, pela orientação e motivação depositada em mim e neste trabalho.

À Engenheira Salomé Teixeira pelos conhecimentos partilhados, paciência, disponibilidade e auxílio que me acompanhou ao longo do trabalho.

À Engenheira Vânia Silva pela disponibilidade em me auxiliar nos ensaios da biodegradação no CIETI. Às Engenheiras Paula Vendas e Aurora Silva pela paciência e auxílio na realização dos ensaios da caracterização do solo e análises térmicas.

À minha família que sempre foi a minha “força motriz” para chegar até aqui, pela confiança depositada em mim e pelo vosso esforço em todos os sentidos, em especial à minha mãe, Esperança Armando Victor, a quem dedico este trabalho.

Aos amigos que me acompanharam ao longo desta jornada universitária, pelos bons momentos que vivi na vossa companhia e pelo vosso apoio incondicional.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para realização deste trabalho, o meu sincero agradecimento.

Resumo

A indústria de revestimentos é uma das indústrias mais fortemente regulamentadas do mundo, por esse motivo os produtores têm vindo a ser, nos últimos 40 anos, forçados a adotar estratégias para o desenvolvimento de produtos com menor impacto ambiental.

Os revestimentos para estofos *contract* (destinados a espaços públicos) são constituídos por resinas de PVC e outros aditivos que causam problemas ambientais devido à elevada resistência à degradação que apresentam no meio ambiente. Surge assim, a necessidade de desenvolver produtos com matérias-primas naturais e que resultem em materiais com caráter mais biodegradável.

Desenvolveram-se dois produtos, designados por Bio 1 e Bio 2. O couro Bio 1 foi produzido com uma formulação já definida em estudos anteriores, realizados no mesmo centro de investigação, tendo-se substituído o *masterbatch* de azodicarbonamida, por um *masterbatch* de amido e água, e o plastificante ftálico pelo plastificante citrato de acetiltributilo. A formulação do couro Bio 2 diferiu apenas do Bio 1, no tipo de plastificante usado, que se encontra, ainda, em fase de desenvolvimento, pelo produtor.

Procedeu-se à caracterização físico-mecânica dos produtos, tendo-se observado que as duas versões (Bio 1 e Bio 2) apresentavam comportamentos semelhantes.

Na segunda parte do trabalho, realizaram-se dois ensaios paralelos de biodegradação para cada um dos produtos desenvolvidos. Um dos estudos foi realizado no Centro de Valorização Orgânica (CVO) da Lipor e o outro, pelo teste de *Sturm*, no Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial (CIETI). Os resultados obtidos, para os dois produtos, indiciam a ocorrência de biodegradação. Observou-se uma perda de massa de 7,13% e de 8,30%, para o produto Bio 1 e Bio 2, respetivamente. Apresentando o produto com o novo plastificante biológico (Bio 2) uma perda de massa ligeiramente superior.

Na análise térmica realizada, observaram-se deslocamentos nos valores das temperaturas de *onset* e *endset*, antes e após os ensaios de biodegradação, para ambos os produtos desenvolvidos. Estes resultados reforçam os indícios de ocorrência de biodegradação, já observados nos ensaios de perda de massa, sendo a variação mais expressiva para o produto Bio 2.

Palavras chaves: revestimento, plastificante biológico, teste de *Sturm*, produto de compostagem, biodegradabilidade.

Abstract

The coatings industry is one of the most heavily regulated industries in the world, so for the last 40 years producers have been forced to adopt strategies for developing products with less environmental impact.

Contract upholstery coverings (intended for public spaces) consist of PVC resins and other additives that cause environmental problems due to their high resistance to degradation in the environment. Thus arises the need to develop products with natural raw materials that result in materials with a more biodegradable character.

Two products, called Bio 1 and Bio 2, have been developed. Bio 1 leather has been produced with a formulation already defined in previous studies carried out at the same research center. The azodicarbonamide masterbatch was replaced by a starch masterbatch and water, and the phthalic plasticizer by acetyltributyl citrate plasticizer. The formulation of Bio 2 leather differed only from Bio 1 in the type of plasticizer used, which is still under development by the producer.

The physical-mechanical characterization of the products was performed, and it was observed that both versions (Bio 1 and Bio 2) presented similar behaviors.

In the second part of the work, two parallel biodegradation tests were performed for each of the developed products. One of the studies was carried out at Lipor's Organic Valorization Center (CVO) and the other by the Sturm test at the Center for Innovation in Engineering and Industrial Technology (CIETI). The results obtained for both products indicate the occurrence of biodegradation. A mass loss of 7.13% and 8.30% was observed for Bio 1 and Bio 2, respectively. Introducing the product with the new biological plasticizer (Bio 2) a slightly higher mass loss.

In the thermal analysis performed, onset and endset temperature shifts were observed before and after the biodegradation tests for both developed products. These results reinforce the evidence of biodegradation, already observed in the mass loss tests, being the most significant variation for the Bio 2 product.

Keywords: coating, biological plasticizer, Sturm test, composting product, biodegradability.

Índice

Agradecimentos	i
Resumo	ii
Abstract.....	iii
Índice de Tabelas	vi
Índice de Figuras	viii
Lista de Siglas e Acrónimos	x
1. Introdução.....	1
1.1. Enquadramento do Trabalho.....	1
1.2. Objetivo do Trabalho	1
1.3. Apresentação do Grupo Monteiro, Ribas	2
1.3.1. Monteiro, Ribas- Revestimentos	4
1.4. Organização da Dissertação	4
2. Estado da Arte	7
2.1. Couro- Visão Geral.....	7
2.2. Couro Artificial.....	8
2.3. Revestimentos em Couro Artificial	9
2.3.1. Pastas de PVC- <i>Plastisol</i>	9
2.3.2. Plastificantes.....	13
2.4. Produção Industrial de Revestimento de Estofos <i>Contract</i> em Couro Artificial 16	
2.4.1. Revestimento Convencional vs Novo Produto	20
2.4.2. Caracterização dos Novos Produtos	22
2.5. Estudos de Biodegradabilidade.....	23
2.5.1. Teste de <i>Sturm</i>	25
2.5.2. Ensaios de Biodegradação em Produto de Compostagem- Lipor	26
2.5.3. Análises Térmicas.....	31
3. Procedimento Experimental	33
3.1. Estudos para a Obtenção de Novos Produtos	34
3.1.1. Produção à Escala Piloto	37
3.2. Testes de caracterização do produto final.....	37
3.2.1. Peso por unidade de superfície e espessura	38
3.2.2. Combustibilidade.....	38
3.2.3. Viscosidade de Brookfield.....	40
3.2.4. Resistência à Tração e ao Alongamento.....	41

3.2.5.	Resistência ao Rasgamento	42
3.2.6.	Resistência à Flexão a 23 °C	42
3.2.7.	Resistência à Abrasão	43
3.2.8.	Adesão ao Revestimento	44
3.2.9.	Resistência à Luz	44
3.3.	Biodegradabilidade	45
3.3.1.	Ensaio de Biodegradação-Teste de <i>Sturm</i>	45
3.3.2.	Caracterização do Solo	47
3.3.3.	Ensaio de Biodegradação em Produto de Compostagem na Lipor	49
3.3.4.	Perda de Massa	51
3.3.5.	Análises Térmicas.....	51
4.	Resultados e Discussão	53
4.1.	Estudos para a Obtenção de Novos Produtos	53
4.2.	Caracterização dos Produtos Desenvolvidos vs Produto Convencional	53
4.2.1.	Combustibilidade.....	54
4.2.2.	Peso por Unidade de Superfície e Espessura.....	54
4.2.3.	Viscosidade de Brookfield.....	55
4.2.4.	Resistência à Tração e ao Alongamento da Rotura	57
4.2.5.	Resistência ao Rasgamento	58
4.2.6.	Resistência à Flexão a 23 °C	58
4.2.7.	Resistência à abrasão	59
4.2.8.	Resistência à Luz	60
4.3.	Biodegradabilidade	61
4.3.1.	Caracterização do Solo	61
4.3.2.	Teste de <i>Sturm</i>	63
4.3.3.	Perda de Massa	64
4.3.4.	Ensaio de Biodegradação Durante Processo de Compostagem Realizado na Lipor	65
4.4.	Análises Térmicas.....	69
5.	Conclusão e Sugestão para Trabalhos Futuros.....	83
6.	Bibliografia.....	85
7.	Anexos.....	93
A.	Formulação do Produto Convencional.....	93
B.	Produção do Dióxido de Carbono do Teste de <i>Sturm</i>	94

Índice de Tabelas

Tabela 2.1-Principais aditivos usados e seus efeitos nas formulações das pastas PVC[17]	11
Tabela 2.2- Características técnicas para revestimento de estofos e os respectivos métodos de medição	23
Tabela 3.1-Composição das camadas da pasta PVC preparadas nos dois produtos Bio e as respectivas quantidades (g)	36
Tabela 3.2-Características dos três produtos fabricados à escala piloto	37
Tabela 3.3-Representação da escala dos azuis usada para o ensaio da resistência à luz[62].	45
Tabela 3.4- Composição do meio Saboraud preparado em 1 L de água desionizada	47
Tabela 4.1-Resultados dos ensaios do peso e da espessura dos produtos sem suporte	54
Tabela 4.2-Valores da viscosidade das pastas obtidas, em centipoise (cP), em função da taxa de cisalhamento (rpm)	56
Tabela 4.3- Valores obtidos do ensaio da resistência à tração para as três versões, sem suporte.	57
Tabela 4.4- Valores obtidos do ensaio da resistência ao rasgamento para as três versões, sem suporte.	58
Tabela 4.5-Valores do ensaio da flexão para os três produtos sem suporte expressos em ciclos	59
Tabela 4.6- Resultados em ciclos do ensaio da abrasão para os três produtos sem suporte	59
Tabela 4.7-Resultados obtidos no ensaio da resistência à luz para as três versões sem suporte	60
Tabela 4.8- Resultados obtidos nos diferentes parâmetros analisados na caracterização do solo	61
Tabela 4.9- Resultados obtidos no ensaio da perda de massa para os dois produtos bio, antes e depois do teste de Sturm expressa em gramas e em percentagem	64
Tabela 4.10-Resultados dos ensaios físico-mecânicos para o produto Bio 1 antes e depois da compostagem e a respetiva especificação	65
Tabela 4.11- Resultados dos ensaios físico-mecânicos para o produto Bio 2 antes e depois da compostagem e a respetiva especificação	66

Tabela 4.12- Resultados da perda de massa das amostras Bio 1 e Bio 2 antes e após o enterro em produto de compostagem.....	68
Tabela 4.13-Valores das temperaturas de início e fim de perda de massa para os produtos Bio 1 e Bio 2 no ensaio da termogravimetria (TG)	78
Tabela 4.14-Valores das temperaturas de início e fim de perda de massa para os produtos Bio 1 e Bio 2 no ensaio da calorimetria diferencial de varrimento (DSC).....	81
Tabela A.1-Composição das camadas de plastisol preparadas no artigo convencional e respetiva.....	93
Tabela B.1-Resultados obtidos no teste de Sturm para determinação do dióxido de carbono CO ₂ formado pelos microrganismos.....	94

Índice de Figuras

Figura 1.1- Símbolo da Monteiro, Ribas S.A. [3]	3
Figura 1.2- Logotipo da Monteiro, Ribas- Revestimento [5]	4
Figura 2.1-Distribuição do mercado global do couro artificial, por aplicação em 2017 (%). Adaptado de [12]	8
Figura 2.2- Interação das moléculas de PVC quando não plastificadas [17]	12
Figura 2.3- Mecanismo de plastificação do PVC segundo a teoria de gel [17]	13
Figura 2.4- Estrutura química geral de um Ftalato [17]	15
Figura 2.5-Estrutura química do citrato de acetiltributílo (ATBC) [24]	15
Figura 2.6-Estrutura das partículas do PVC [26]	17
Figura 2.7- Representação Esquemática da unidade de revestimentos com três fases [26]	19
Figura 2.8-Couro artificial acabado [27]	20
Figura 2.9-Estrutura química da azodicarbonamida [30]	21
Figura 2.10-Diferentes fases do processo de Compostagem [43]	27
Figura 2.11-Fluxograma do processo de compostagem da Lipor [47].....	29
Figura 2.12-Desidrocloração térmica do PVC [51].....	32
Figura 3.1-Equipamento W.Mathis A.G. para recobrimento das pastas a nível laboratorial	35
Figura 3.2-Câmara de aço inoxidável com o porta amostra por dentro, usado no ensaio de combustibilidade.....	39
Figura 3.3-Representação das amostras usadas no ensaio de combustibilidade	40
Figura 3.4-Viscosímetro de Brookfield DV-II usado para medir as viscosidades das pastas de PVC.....	41
Figura 3.5-Dinamómetro Shimadzu EZ-LX.....	42
Figura 3.6-Flexómetro Bally G 140 para o ensaio da resistência à flexão	43
Figura 3.7-Abrasímetro ‘’ Martindale’’usado para o ensaio da resistência à abrasão ...	44
Figura 3.8-Montagem experimental do estudo da biodegradação para os dois produtos Bio e para o ensaio em branco.....	46
Figura 3.9-Sacos Perfurados contendo amostra e o produto de compostagem	50
Figura 3.10-Túnel de Compostagem do Centro de Valorização Orgânica da Lipor	50

Figura 4.1-Representação gráfica da evolução do dióxido de carbono (CO ₂) em gramas, em função do tempo em dias, para os ensaios branco, produto Bio 1 e produto Bio 2..	63
Figura 4.2- Diferenças observadas nas amostras do produto Bio1 (lado a) e Bio 2 (lado b), antes (em cima) e depois (em baixo) da compostagem.....	67
Figura 4.3-Resultados do ensaio de termogravimetria (TG) para a resina de PVC 1	70
Figura 4.4-Resultados do ensaio de termogravimetria (TG) para a resina de PVC2	70
Figura 4.5-Resultados do ensaio do DSC para a resina de PVC 1	71
Figura 4.6-Resultados do ensaio do DSC para a resina de PVC 2	72
Figura 4.7-Representação do ensaio da TG para a mistura das resinas de PVC	73
Figura 4.8-Representação do ensaio do DSC para a mistura das resinas de PVC	73
Figura 4.9-Representação gráfica da termogravimetria do plastificante Bio 1[2]	74
Figura 4.10-Representação gráfica do ensaio da termogravimetria (TG) do plastificante Bio 2	75
Figura 4.11-Representação gráfica do DSC do plastificante Bio 1[2]	75
Figura 4.12-Representação gráfica do DSC do plastificante Bio 2	76
Figura 4.13-. Representação gráfica dos termogramas obtidos para o produto Bio 1, antes e depois do teste de Sturm e compostagem	77
Figura 4.14-Representação gráfica dos termogramas obtidos para o produto bio 2. Antes e depois do teste de Sturm e compostagem	77
Figura 4.15-Representação gráfica do ensaio de calorimetria diferencial de varrimento (DSC) obtidos para o produto Bio 1 antes e depois do teste de Sturm e após enterro em produto de compostagem.....	79
Figura 4.16-Representação gráfica do ensaio de calorimetria diferencial de varrimento (DSC) obtidos para o produto Bio 2 antes e depois do teste de Sturm e após enterro em produto de compostagem.....	80

Lista de Siglas e Acrónimos

ATBC: *Acetyltributylcitrate* (Citrato de acetiltributilo)

CIETI: Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial

DSC: Calorimetria Diferencial de Varrimento

DOP: *Diethyl Phthalate* (ftalato de dioctilo)

DINP: *Diisononyl Phthalate* (ftalato de di-isononilo)

IUPAC: *International Union of Pure and Applied Chemistry* (União Internacional de Química Pura e Aplicada)

PU: Poliuretano

PVC: *Polyvinyl chloride* (Policloreto de vinilo)

TG: Termogravimetria

UE: União Europeia

1. Introdução

1.1. Enquadramento do Trabalho

É hoje consensual que vivemos na era dos plásticos, estes materiais encontram aplicação numa vasta gama de produtos, como utensílios domésticos, brinquedos, peças para automóveis, calçados, embalagens, etc. Os primeiros polímeros sintéticos resultaram da procura de substâncias que produzissem as propriedades encontradas nos polímeros naturais e em consequência da sua versatilidade, os materiais poliméricos tornaram-se essenciais.

A produção mundial de polímeros sintéticos atingiu em 2017, aproximadamente 348 milhões de toneladas. Os principais polímeros usados nas formulações de plásticos são o polietileno (PE), polipropileno (PP), policloreto de vinilo (PVC) e o poliestireno, representando cerca de 65,8 % da procura global de plástico [1]. O maior segmento de aplicação de plásticos, na Europa, é das embalagens com cerca de 39,7 %, seguido do sector da construção (19,8 %) e da indústria automóvel (10,1 %). A enorme procura e produção provocou um aumento da quantidade de resíduos de plásticos. Apesar do aumento da reciclagem, 27,3% do total de resíduos plásticos produzidos na Europa, foram depositados em aterros sanitários, em 2016 [1].

Perante esta problemática, tem surgido um crescente interesse na avaliação da biodegradabilidade dos plásticos convencionais, a fim de avaliar o destino dos plásticos acumulados no meio ambiente e melhorar a gestão dos resíduos.

1.2. Objetivo do Trabalho

Esta dissertação enquadra-se na temática do desenvolvimento de revestimento *Contract* em couro artificial biodegradável.

O trabalho desenvolvido compreendeu duas fases. A primeira foi realizada, em contexto industrial na Unidade de Revestimentos da empresa Monteiro, Ribas- Indústrias, S.A onde se procedeu ao desenvolvimento e produção dos revestimentos e respetivos estudos físico-mecânicos.

A avaliação da biodegradabilidade dos revestimentos constituiu a segunda fase, tendo sido realizada no Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial (CIETI) do Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP) e no Centro de Valorização Orgânica (CVO) da Lipor.

O trabalho realizado teve por base estudos anteriores [2], nos quais já se tinham avaliado e definido um conjunto de alterações ao revestimento convencional. Assim sendo, este trabalho teve como principais objetivos o desenvolvimento de um revestimento com um novo tipo de plastificante de origem biológica e comparação da sua biodegradabilidade com o produto contendo o plastificante citrato de acetiltributílo.

1.3. Apresentação do Grupo Monteiro, Ribas

O grupo Monteiro, Ribas é um grupo empresarial com negócios nas áreas industriais de produção de couro sintético, embalagens, borrachas e energia, fornecendo os seus serviços a clientes da área alimentar, calçado, marroquinaria, vestuário, estofos, automóvel, ferroviária, entre outros [7].

A empresa foi fundada em 1937, pelos sócios Manuel Alves Monteiro e António de Bessa Ribas, sendo, atualmente, detida maioritariamente pelos descendentes dos sócios fundadores.

A sua atividade inicial foi a dos curtumes, de que se tornou líder de mercado nos anos 50. Na década de 60, o grupo começou a diversificar as suas atividades, com o surgimento de novas matérias-primas, provenientes da indústria química e derivados do petróleo.

No ano de 1961, surgiu a Unidade de Borracha, com produção de placas para solados e solas moldadas, alargando mais tarde o fabrico a outros artefactos de borracha, utilizando peças por injeção e perfis por extrusão, destinados aos setores de automóveis, eletrodomésticos e outros. Em 1962, é criada a Monteiro, Ribas-Embalagens Flexíveis que se dedica à impressão e laminação de filmes e à confeção de sacos e formatos para indústrias alimentar e química.

A fábrica Monteiro, Ribas-Revestimentos, que produz couro sintético para a indústria de estofos, calçado, marroquinaria e automóvel, inicia a sua atividade no ano de 1967.

Na década de 70, o grupo empresarial passa a ser designado Monteiro, Ribas – Indústria, S.A., e adota como logótipo o “cavalo rampante” (Figura 1.1).



Figura 1.1- Símbolo da Monteiro, Ribas S.A. [3]

Nas décadas de 80 e 90, o grupo empresarial regista uma grande expansão em resultado do crescimento da indústria de calçado nacional.

No ano de 1992, foi criada a unidade de produção e distribuição de energia (Monteiro, Ribas- Produção e Distribuição de Energia) que produz energia elétrica e térmica por cogeração. A energia elétrica produzida é vendida à rede elétrica (EDP) e a energia térmica é utilizada pelas unidades do grupo empresarial. Ainda na década de 90, é inaugurada uma unidade de curtumes em Alcanena, passando a fábrica do Porto a ficar apenas encarregue de acabamentos em peles.

Em 2004, esta área de negócio é reestruturada e a unidade de Alcanena passa a ocupar-se totalmente dos curtumes sendo encerrada a unidade de curtumes sediada no Porto. Em 2010, o grupo procede à venda da sua atividade inicial– os curtumes.

Atualmente, o grupo Monteiro, Ribas está estruturado segundo um modelo de corporação industrial, em que a gestão de cada unidade de negócio se desenvolve de forma autónoma e como empresa independente, sendo que a sua atividade está claramente orientada para o mercado de exportação [4].

1.3.1. Monteiro, Ribas- Revestimentos

A Monteiro, Ribas - Revestimentos, S.A. possui uma capacidade instalada de produção de 4 milhões de metros/ano e dedica-se à produção e comercialização de couros artificiais. A unidade é certificada de acordo com a ISO 9001, e oferece uma ampla gama de produtos em PU e PVC para as indústrias de estofos, calçado, marroquinaria e automóvel [5,6]

A sua produção destina-se em cerca de 90% ao mercado de exportação, principalmente para países da União Europeia [7].

Esta unidade possui um laboratório devidamente preparado que permite o controlo e a determinação das características físicas dos artigos e o desenvolvimento de novos produtos.

Atualmente, a marca registada desta fábrica é denominada de Monteiro Fabrics, cujo logotipo encontram-se na figura 1.2.



Figura 1.2- Logotipo da Monteiro, Ribas- Revestimento [5]

1.4. Organização da Dissertação

A presente dissertação encontra-se dividida em cinco capítulos. No capítulo 1 é feito o enquadramento do trabalho, abordando-se a importância dos materiais poliméricos bem como o impacto ambiental que estes produtos têm causado. De seguida é abordado o objetivo da dissertação e uma breve apresentação da empresa Monteiro, Ribas.

No capítulo 2, faz-se uma breve abordagem sobre a indústria de couro artificial a base de PVC, as matérias-primas, bem como a sua produção a nível industrial. Na segunda

parte deste capítulo são referenciados os problemas ambientais relacionados com o couro artificial convencional bem como as possíveis alterações na formulação do produto utilizando matérias-primas mais biodegradáveis, nomeadamente o amido e plastificante biológico. No final deste capítulo são abordados os diferentes métodos de análise da biodegradação dos materiais.

O capítulo 3 consiste na metodologia experimental, onde são expostos os materiais e métodos utilizados, nomeadamente desde a produção das pastas PVC até aos ensaios físicos realizados no produto final. Os ensaios sobre a biodegradação, caracterização do solo e análises térmicas são também descritas neste capítulo.

No capítulo 4, são apresentados os resultados obtidos nos diversos ensaios realizados e a respetiva discussão dos mesmos.

Finalmente, no capítulo 5, são apresentadas as conclusões resultantes deste trabalho, bem como algumas propostas de melhoria para eventuais trabalhos no futuro.

2. Estado da Arte

2.1. Couro- Visão Geral

O couro é, seguramente, um dos materiais mais antigos produzidos pela humanidade. A sua durabilidade e flexibilidade tem contribuído para que, milhares de anos depois da sua descoberta, seja, ainda, um dos materiais mais apreciados e valorizados [8,9].

A indústria mundial de couro recorre, principalmente, a peles de bovinos (incluindo búfalos), ovinos, caprinos e suínos, criados especificamente para a produção de carne, lã e/ou laticínios. Peles de outras espécies representam menos de metade de 1% da produção global de couro. Normalmente, o valor da pele representa cerca de 5 a 10% do valor de mercado de um animal [8].

Na União Europeia (UE), a indústria do couro desempenha um papel fundamental na economia local e contribui para a criação de emprego [9]. O sector do couro e produtos relacionados compreendia em 2011, cerca 24.000 empresas, empregando aproximadamente 400.000 pessoas, registando um volume de negócios de mais de 31 mil milhões de euros [10].

Contudo, a indústria europeia de curtumes depende fortemente do acesso a matérias-primas e aos mercados de exportação [9].

A redução da produção de carne de bovino e da taxa de abate, a par das proibições e restrições de exportação de couros e peles em bruto, tem vindo a afetar a competitividade dos curtidores europeus. Em 2011, indústria de curtumes europeia gerava um volume de negócios da ordem dos 7,8 mil milhões de euros e uma produção de 224 milhões de m² de couros acabados, registando uma redução na produção de cerca de 30% face ao ano de 2002 [10].

As barreiras comerciais enfrentadas pelos curtidores europeus têm também contribuído para impulsionar a produção de couros de origem sintética.

2.2. Couro Artificial

O couro artificial ou sintético, é um material polimérico, geralmente de poliuretano (PU) ou policloreto de vinilo (PVC), que constitui uma alternativa ao couro natural. É produzido a um custo inferior e de maneira menos complexa, possuindo uma aparência e durabilidade semelhante do couro natural [11].

Em 2017, o valor do mercado global de couro sintético foi estimado em mais de 25 mil milhões de dólares americanos e espera-se que, no final de 2025, atinja os 45 mil milhões de dólares americanos [12]. O sector do calçado é o maior segmento de aplicação de couro sintético, seguido do sector automóvel e mobiliário (figura 2.1).

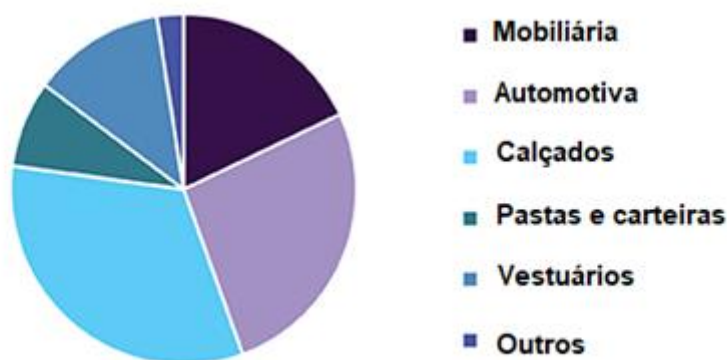


Figura 2.1-Distribuição do mercado global do couro artificial, por aplicação em 2017 (%). Adaptado de [12]

O crescimento económico e o aumento do rendimento disponível, especialmente nos países emergentes, tem vindo a impulsionar a procura de couro sintético e deverá a continuar a contribuir para o crescimento global desta indústria [13].

O couro à base de poliuretano (PU) e de policloreto de vinilo (PVC) são os dois principais segmentos da indústria. O couro de PU é o maior segmento de produtos e também aquele que deve continuar registar um crescimento mais rápido durante os próximos anos, seguido do couro de PVC [12].

A escolha da base do couro depende das suas propriedades físico-químicas e no seu desempenho para uma determinada aplicação. No caso do couro PVC possui mais

camadas de revestimento, tornando-o mais resistente e durável, por outro lado o couro PU possui menos camadas tornando-o mais flexível e preferível para uso em vestuários e pastas. No entanto, devido à imensa porosidade do couro PU na sua superfície, torna-o mais suscetível à absorção de manchas e outras partículas indesejáveis, por esse motivo a maioria dos revestimentos em estofos são feitos de couro PVC [14].

O terceiro segmento deste mercado é o couro sintético de base biológica, embora com uma expressão, ainda muito inferior face às duas principais categorias de produtos. Contudo, os principais produtores têm estado a procurar desenvolver novos produtos, de carácter mais biológico, de forma a dar resposta a um mercado cada vez mais preocupado com os impactos ambientais e a sustentabilidade. De modo que, o desenvolvimento de produtos de base biológica é, atualmente, encarado pelos fabricantes, como uma importante estratégia para fortalecer posições no mercado global de couro sintético [15].

2.3. Revestimentos em Couro Artificial

2.3.1. Pastas de PVC- *Plastisol*

O Policloreto de vinilo (PVC) é o polímero sintético mais frequentemente usado na produção de couro sintético para revestimentos de estofos, devido à sua boa relação desempenho-custo. Os produtos de couro sintético, à base de PVC, são obtidos por plastificação de resinas de PVC, onde as partículas poliméricas são dispersas em quantidades consideráveis de plastificantes e outros aditivos, originando uma pasta denominada de *plastisol* [16].

As resinas de PVC, comumente usadas na formulação de pastas, são obtidas por polimerização em emulsão e microsuspensão [16]. Apesar das resinas produzidas por microsuspensão apresentarem uma menor relação desempenho-custo, que as resinas por emulsão, elas são usadas como resinas secundárias e são frequentemente aplicadas na indústria automóvel. Há uma grande variedade de resinas de PVC, comercialmente disponíveis, para formulações industriais, com diferentes pesos moleculares, distribuição de tamanho de partículas, porosidades, morfologias e cristalinidades [16].

A classificação das resinas de PVC pode ser feita pelo valor K ou número de viscosidade, que é um indicador do seu peso molecular e do seu grau de polimerização. Este indicador é importante para controlar o processamento do PVC, uma vez que afeta a estabilidade da pasta de PVC durante o armazenamento e na etapa de gelificação. Para a aplicação na indústria automóvel, o valor K das resinas PVC encontra-se compreendido entre 64 e 80 [16].

Há outros parâmetros com influência nas propriedades reológicas das pastas de PVC, como o tamanho, a estrutura e a distribuição das partículas de PVC, e que definem a composição da formulação e as condições de processamento e assim resultarem no produto final com as propriedades pretendidas [16].

O elevado teor de cloro presente na estrutura do PVC torna a molécula polar e permite a sua mistura com uma vasta gama de aditivos, conferindo uma grande versatilidade ao PVC. A incorporação destes aditivos, na formulação das pastas de PVC, confere propriedades específicas para algumas aplicações. De modo que, através da escolha e quantidade adequada dos componentes da formulação, podem-se obter materiais poliméricos sob medida [17]. A Tabela 2.1, resume os principais aditivos usados e a sua função.

Tabela 2.1-Principais aditivos usados e seus efeitos nas formulações das pastas PVC[17]

Aditivos	Efeito na Formulação
Agente de Expansão	Promove a formação de estrutura celular do produto
Estabilizante	Inibição das reações de degradação pelo calor, luz e agentes oxidantes
Retardantes de Chama	Reduzir a capacidade de propagação da chama e, aumentar a tendência para autoextinção
Cargas	Redução de custos e alteração de propriedades mecânicas, térmicas e dielétricas
Espessantes	Aumento da viscosidade do <i>plastisol</i> .
Pigmentos	Atribuir a coloração desejada ao produto final.
Plastificantes	Alteram a dureza e flexibilidade do produto

Contudo, em resultado da presença elemento cloro, altamente eletronegativo, estabelecem-se, entre as cadeias de PVC, forças intermoleculares (forças de *van der Waals*; dipolo-dipolo) particularmente intensas, resultando num polímero de elevada rigidez.

A figura 2.2 mostra esquematicamente como interagem as moléculas de PVC quando não plastificadas.

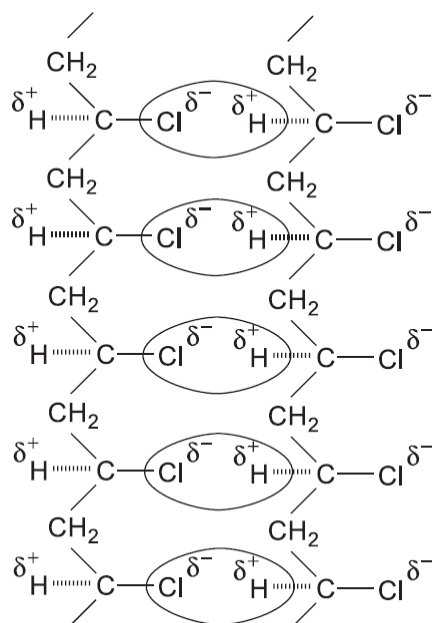


Figura 2.2- Interação das moléculas de PVC quando não plastificadas [17]

Existem algumas teorias, que têm sido propostas, para explicar o mecanismo de ação dos plastificantes nos polímeros. Entre estas destaca-se a teoria da lubrificação e a teoria de gel [18].

A teoria da lubrificação propõe que os plastificantes atuam como um lubrificante, de modo a reduzir a fricção e facilitar a mobilidade das cadeias do polímero, diminuindo consequentemente a deformação. Enquanto que a teoria de gel propõe que os plastificantes atuam sobre as forças de *van der Waals*, reduzindo a rigidez do polímero de modo a conferir a flexibilidade desejada. Na figura 2.3 está apresentado o mecanismo de ação dos plastificantes segundo a teoria de gel [18].

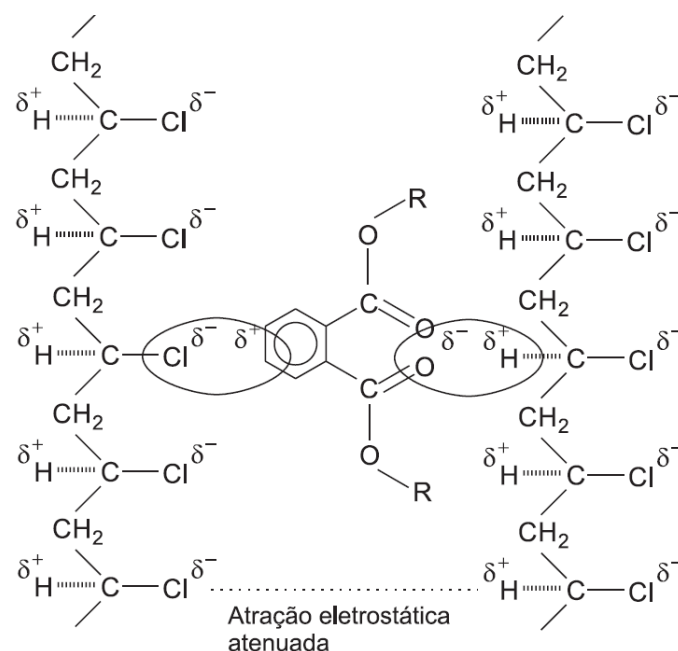


Figura 2.3- Mecanismo de plastificação do PVC segundo a teoria de gel [17]

Assim, o tipo e quantidade de plastificante incorporado nas pastas de PVC interfere significativamente nas propriedades finais dos produtos. O método específico de seleção é normalmente baseado na compatibilidade entre os componentes, nas características de processamento, nas características (mecânicas, térmicas e elétricas) pretendidas para o produto final, na resistência à água, aos produtos químicos e à radiação, toxicidade e custo [19].

Em termos de peso, os plastificantes são um dos aditivos mais significativos para a produção de materiais de PVC flexível, sendo que, normalmente, representam 20 a 40 % do peso do produto, mas também existem formulações de PVC com uma percentagem de mais de 60 % de plastificante [20].

2.3.2. Plastificantes

Pela influência que os plastificantes possuem nas propriedades das pastas de PVC, no seu processamento e nas características dos produtos, faz-se nesta secção uma descrição um pouco mais detalhada destes aditivos.

A IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) define um plastificante como “uma substância incorporada a plásticos ou elastómeros para aumentar a sua flexibilidade, processabilidade ou capacidade de alongamento”. Estas substâncias

reduzem a tensão ou deformação, a dureza, densidade e a viscosidade do polímero, aumentando, simultaneamente, a sua flexibilidade [19]. Outras propriedades também afetadas, pelos plastificantes, são o grau de cristalinidade, a clareza ótica, a condutividade elétrica, o comportamento ao fogo e a resistência à biodegradação [19].

Um plastificante deve possuir para aplicação em produtos de PVC, algumas características, das quais se destacam:

- A compatibilidade entre o polímero e o plastificante, que depende da polaridade das moléculas que constituem o plastificante e da sua configuração molecular;
- A permanência, que está relacionada com a volatilidade e resistência de migração e extração em água, solventes e óleos;
- A baixa toxicidade e inflamabilidade;
- A elevada resistência à radiação UV e térmica [19].

Os plastificantes mais comumente usados são os ftalatos, devido a sua boa compatibilidade com o PVC, e são responsáveis por mais de 85 % do consumo total de plastificantes [19].

Os ftalatos são compostos líquidos, incolores, inodoros e derivados do ácido 1,2-benzenodicarboxílico, sendo conhecidos como ésteres de ácido ftálico. A sua estrutura consiste em um anel aromático ligado a dois grupamentos éster na posição *orto* [21].

O ftalato de dioctilo (DOP) é o plastificante de maior consumo pela indústria de transformação de PVC por apresentar boa relação custo-desempenho e bom balanço de propriedades em aplicações de uso geral [19]. A estrutura química desta classe de plastificantes encontra-se representada na figura abaixo, onde o R é um radical, usualmente, alifático com um número variável de átomos de carbono.

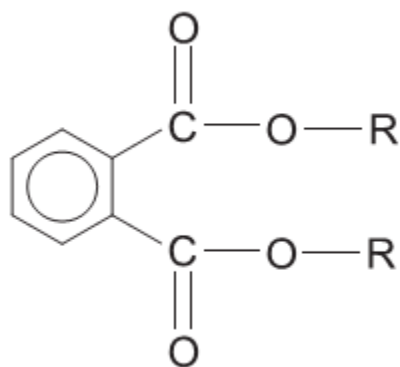


Figura 2.4- Estrutura química geral de um Ftalato [17]

Nos últimos anos, devido à legislação mais restritiva que limita a incorporação destes plastificantes, a indústria de revestimentos tem vindo a explorar o uso de novos plastificantes de base biológica, que são caracterizados pela baixa toxicidade, de modo a eliminar os impactos na saúde humana e no ambiente associados ao uso de ftalatos [16]. Para além destes importantes aspetos, os ftalatos também diminuem a biodegradabilidade do produto final [19].

Vários estudos recentes descrevem a síntese e possíveis aplicações de plastificantes obtidos de recursos renováveis e biodegradáveis [19,22,23]. O grupo destes plastificantes alternativos de base biológica, inclui os ésteres de ácido cítrico, estéres de fosfato, poliésteres, óleos naturais epoxidados, etc [22]. Um dos plastificantes alternativos mais usado é o citrato de acetiltributilo ($C_{20}H_{32}O_8$), cuja estrutura química está representada na figura 2.5

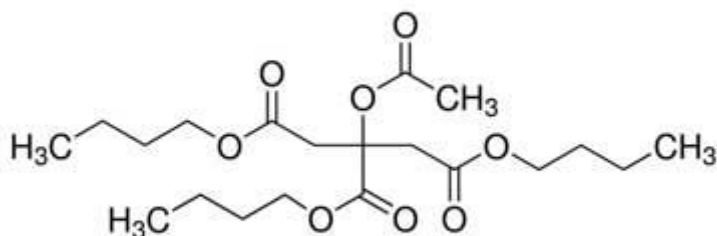


Figura 2.5-Estrutura química do citrato de acetiltributilo (ATBC) [24]

Este tipo de plastificante apresenta elevada eficiência e transparência pois é um líquido incolor e solúvel em solventes orgânicos. Os plastificantes desta classe foram aprovados nos Estados Unidos de América, na União Europeia e em outros países desenvolvidos, para serem usados em produtos com contacto direto com o corpo humano e atender aos elevados requisitos de higiene para o uso como embalagem de alimentos, brinquedos, equipamentos médicos e produtos sanitários. Portanto, os plastificantes de citrato são considerados plastificantes seguros, não tóxicos, utilizados principalmente nas formulações de PVC, resina de celulose e borracha sintética [25].

O citrato de acetiltributílo (*Acetyltributyl citrate*- ATBC em inglês) apresenta também boa resistência à água e à radiação UV, boa estabilidade térmica e confere boa flexibilidade a baixas temperaturas. Em comparação com outros plastificantes alternativos, o ATBC é considerado biodegradável [25]. Por estes motivos, este plastificante é considerado atualmente uma boa alternativa aos plastificantes convencionais.

2.4. Produção Industrial de Revestimento de Estofos *Contract* em Couro Artificial

Tal como mencionado anteriormente, o PVC possui diversas características que dependem do processo de polimerização utilizado na sua produção. As partículas das resinas de PVC obtidas por polimerização por emulsão ou microsuspenção, apresentam elevada área superficial específica podendo absorver mais plastificante do que as resinas obtidas por outros processos produtivos. A absorção dos plastificantes e demais aditivos para o interior das partículas de resina é mais importante do que a simples adsorção dos mesmos na superfície das partículas. A absorção efetiva dos plastificantes e aditivos garante que os mesmos interajam com as moléculas do PVC durante as diversas etapas do processamento [17].

Na figura 2.6 está representada a micrografia de uma resina de PVC obtida pelo processo de polimerização por emulsão.

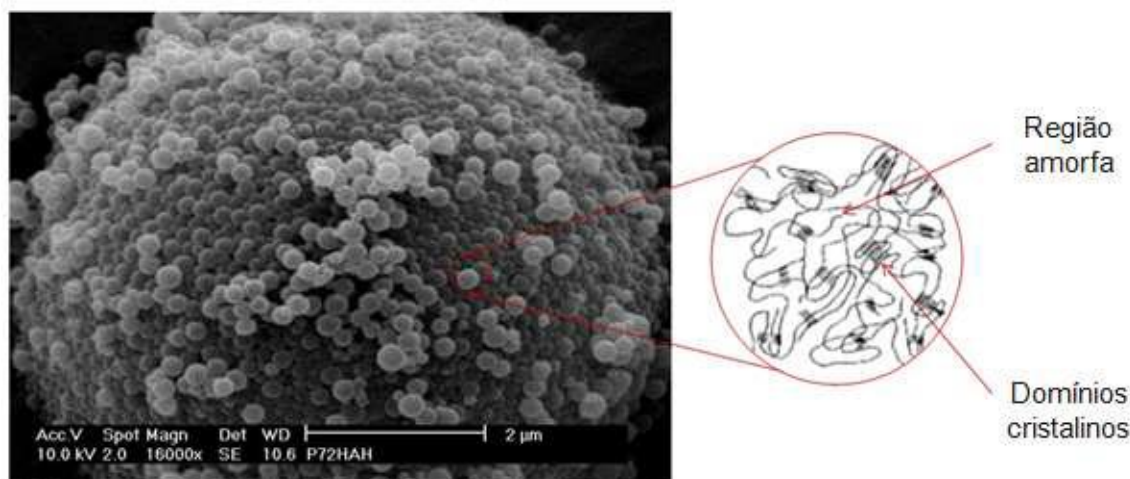


Figura 2.6-Estrutura das partículas do PVC [26]

É na região amorfa onde ocorre a interação entre o plastificante e a resina que com o aumento da temperatura, torna o material mais sólido e consistente. Em contrapartida, com o aumento da temperatura a região cristalina é fundida. Assim, durante o arrefecimento há formação de uma nova região cristalina que possui um grau de expansão diferente [26].

Existem diversas técnicas de processamento de pastas de PVC, no caso da produção de revestimentos, usa-se o processo de recobrimento ou *coating* indireto. Este método consiste na deposição do *plastisol* (pasta de PVC) diretamente sobre um substrato, normalmente tecido ou papel, ou sobre um meio de suporte da pasta, que nesse caso pode ser um papel decorado em relevo. O *plastisol* sofre em seguida o processo de gelificação numa estufa, formando uma camada resistente sobre o suporte [17].

O processo industrial para produção do couro artificial na Monteiro, Ribas-Indústria, S.A., compreende, essencialmente, quatro etapas:

- Preparação das Pastas (Pesagem, mistura)
- Moagem e extração de ar
- Recobrimento
- Acabamento

Preparação da pasta

Nesta seção, são pesadas e misturadas todas as matérias-primas necessárias para a produção das pastas de PVC.

Primeiramente, são adicionados os reagentes líquidos como o plastificante e estabilizante, de seguida os reagentes sólidos como a resina de PVC, o retardante de chama e a carga, e por último os pigmentos e agentes de expansão para evitar a sua decomposição parcial e perda de eficiência. Os pigmentos e agente expensor são incorporados na forma de *masterbatch*, que são pastas homogêneas constituídas por aditivos sólidos dispersos em plastificantes [17].

Depois de todos os componentes serem adicionados, estes são misturados com auxílio de um equipamento misturador de alta velocidade obtendo-se uma pasta homogênea.

Moagem e Extração de ar

A dispersão dos constituintes não é normalmente eficiente, restando grumos na pasta. Se a viscosidade da mesma permitir pode-se eliminá-los por meio de filtração, caso contrário os aglomerados presentes na pasta são eliminados em moinhos de rolos.

Durante a preparação do *plastisol*, grandes quantidades de bolhas de ar ficam retidas, podendo afetar as propriedades mecânicas, a transparência e o acabamento. Por esse motivo, na maioria dos casos faz-se a extração de ar nas pastas.

Recobrimento

Na etapa de recobrimento as pastas de PVC são processadas num filme através de um processo de transformação conhecido como gelificação. A linha de recobrimento é constituída por três unidades:

- Uma unidade de aplicação das pastas;
- Unidade de gelificação e fusão da pasta;
- Unidade de arrefecimento.

Na figura 2.7, encontra-se um esquema da linha de recobrimento das pastas PVC.

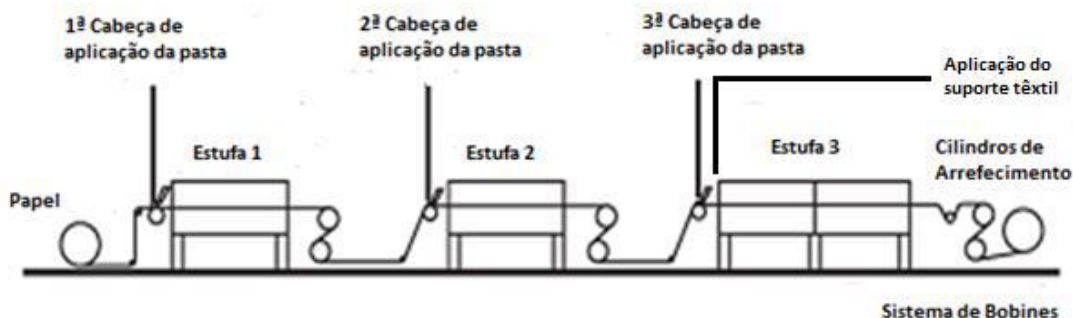


Figura 2.7- Representação Esquemática da unidade de revestimentos com três fases [26]

Para a primeira camada, o *plastisol* é depositado sobre um papel que depois se movimenta ao longo dos cilindros e é introduzida na estufa 1. É neste forno, onde ocorre o processo de pré-gelificação da camada, a uma temperatura de 150 °C. De seguida, esta camada (denominada de Top) é arrefecida com cilindros rotacionais.

O próximo passo é a aplicação da segunda camada sobre a primeira e a introdução na estufa 2, a temperatura de 150 °C. É nesta camada (denominada de Espuma) que ocorre a expansão necessária para conferir um carácter flexível e esponjoso ao produto. A terceira camada (denominada de Adesiva) é adicionada às anteriores e é sobre esta camada que é aplicado o suporte, com auxílio dos cilindros rotacionais, seguindo o conjunto para a estufa 3, que se encontra a 200 °C. Finalmente, as três camadas são arrefecidas com cilindros de arrefecimento.

É importante referir que as pastas PVC ideais para a utilização nesse processo, devem preferencialmente, apresentar baixa viscosidade sob altas taxas de cisalhamento, de modo a permitir o seu espalhamento uniforme sobre o papel [17]. Uma outra propriedade importante a ter em atenção na etapa de recobrimento é a temperatura do processamento e o tempo de residência do produto dentro do forno. O aumento da temperatura acelera a gelificação e reduz a viscosidade do fundido [26].

Acabamento

O acabamento superficial pode ser feito por meio de processos de gravação, estampagem, lacagem, esmerilagem e fulão. Estes processos são aplicados dependendo do revestimento pretendido.

A gravação por exemplo, é um tipo de acabamento que confere textura ao artigo permitindo que este se assemelhe ao couro natural. A lacagem é um tipo de acabamento que confere brilho, e pode facilitar na limpeza do revestimento.

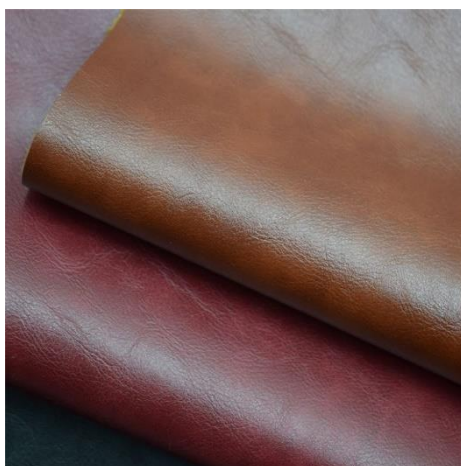


Figura 2.8-Couro artificial acabado [27]

2.4.1. Revestimento Convencional vs Novo Produto

A formulação convencional do produto em estudo consiste numa dispersão de resina PVC num plastificante ftálico (ftalato de di-isononilo - DINP) juntamente com outros aditivos (Anexo A).

A biodegradabilidade dos componentes da formulação é particularmente importante devido à eliminação dos produtos no fim do seu ciclo de vida. Um dos principais desafios está no facto de alguns destes materiais não serem facilmente biodegradáveis e em consequência acumulam-se no ambiente. A resistência à degradação

advém, principalmente da elevada massa molecular destes materiais, assim como da sua elevada hidrofobicidade que dificulta a ação enzimática dos microrganismos na superfície, em particular de alguns materiais poliméricos [28].

O PVC é considerado não biodegradável, pelo facto deste polímero possuir ligações muito fortes que não conseguem ser degradadas pelas enzimas que os microrganismos produzem [28, 29].

Por outro lado, alguns aditivos presentes na formulação original apresentam um impacto ambiental, e na saúde dos trabalhadores, significativo. Um deles é o agente expensor, que tem a função de formar uma estrutura celular nos produtos de PVC rígidos e flexíveis, cuja decomposição durante o processamento do PVC, liberta substâncias gasosas, por meio de reações químicas a temperaturas elevadas (190-230 °C).

O agente expensor mais utilizado em formulações de PVC é a azodicarbonamida, cuja estrutura química está representada na figura 2.9. Também podem ser adicionados aceleradores de decomposição (ativadores), sob a forma de sais metálicos e óxidos, para provocar a decomposição a temperaturas mais baixas.

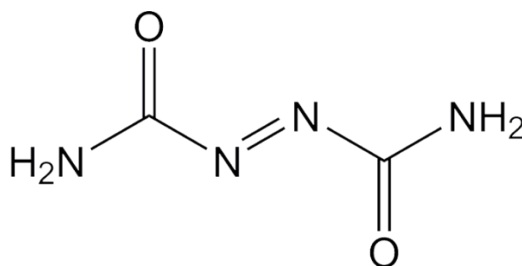


Figura 2.9-Estrutura química da azodicarbonamida [30]

Segundo estudos realizados em trabalhadores da indústria, a exposição a este composto, pode provocar problemas respiratórios [30,31]. Por esse motivo têm vindo a ser estudadas alternativas para a sua substituição no processamento de produtos de PVC.

Na formulação dos produtos desenvolvidos neste estudo procedeu-se à substituição do agente expensor de azodicarbonamida por um *masterbatch* de amido, água e plastificante biológico, em proporções já definidas em trabalhos anteriores [2]. A utilização do amido na formulação, deve-se ao facto deste possuir propriedades físico-

químicas favoráveis às condições de operação, bem como o seu carácter biodegradável [32, 33].

Uma outra substituição realizada na formulação original foi no tipo de plastificante, tendo-se utilizado um novo plastificante de base biológica e dado continuidade aos estudos, iniciados anteriormente com o citrato de acetiltributílo.

2.4.2. Caracterização dos Novos Produtos

A caracterização do produto é feita com intuito de determinar as propriedades físico-químicas e mecânicas e avaliar o desempenho do mesmo. Neste trabalho foram efetuados diversos ensaios para caracterização dos produtos desenvolvidos.

Na caracterização física, são analisados alguns parâmetros que influenciam o comportamento do produto, como o peso, a espessura, força de tração, viscosidade, abrasão, flexão, combustibilidade, entre outros.

Parâmetros como o peso e a espessura são regulados na etapa do recobrimento, quando as pastas e o suporte têxtil são colocados na máquina de recobrimento e são medidas após a passagem do produto na última etapa do recobrimento.

Outras propriedades como a resistência à tração, resistência à flexão, resistência à abrasão, resistência ao rasgamento, combustibilidade, resistência à luz e a adesão ao revestimento, são controladas na etapa final do processo, após a produção do artigo, com o intuito de simular as diversas situações às quais o produto está sujeito e avaliar a sua capacidade de uso no quotidiano.

Todos estes parâmetros devem cumprir com as especificações técnicas para aplicação do produto, neste caso para revestimento em estofos e os métodos de medição são baseados em normas internacionais.

Apresentam-se na tabela 2.2, as características técnicas, as respetivas especificações e normas.

Tabela 2.2- Características técnicas para revestimento de estofos e os respectivos métodos de medição

Características	Métodos	Especificações
Peso total (g/m²)	ISO 2286-2	650±5%
Espessura (mm)	ISO 2286-3	0,95-1,15
Resistência à tração (N)	ISO 1421	Teia* ≥300 Trama* ≥ 200
Alongamento à rotura (%)	ISO 1421	Teia≥30 Trama≥130
Resistência ao rasgamento (N)	ISO 4674-1	Teia≥30 Trama≥30
Adesão ao revestimento (N/cm)	ISO 2411	Teia≥40 Trama≥30
Resistência à abrasão (ciclos)	ISO 5470-2	150.000-Grau 1
Flexão Bally (ciclos)	ISO 5402	100.000
Combustibilidade (mm/min)	FMVSS302	<100 (auto extingüível)
Resistência à luz (escala azuis)	ISO 105-B02	≥6

*Teia e a trama correspondem as direções do suporte têxtil: teia é o fio longitudinal no sentido do comprimento, e a trama é o fio transversal no sentido da largura.

2.5. Estudos de Biodegradabilidade

A norma ISO 472:2013 define a biodegradação de plásticos como degradação causada pela atividade biológica, especialmente por ação enzimática, levando a uma mudança significativa na estrutura química de um material [34]. Já na norma ASTM

D20.96, a biodegradação em plásticos ocorre quando há quebra da cadeia polimérica, resultantes da ação natural dos microrganismos, como bactérias, fungos e algas. Outras organizações, como a Sociedade Japonesa de Plásticos Biodegradáveis, propõe que a biodegradação em plásticos acontece somente quando ocorre diminuição da massa molar do polímero [35].

Existem diversos fatores que influenciam o processo de biodegradação, incluindo as características do polímero, tipo de organismos e as condições do meio. As características do polímero incluem a cristalinidade, massa molecular, o tipo de grupo funcional e substituintes presentes na sua estrutura, bem como plastificantes e outros aditivos adicionados ao polímero [28].

Microrganismos como bactérias e fungos agem para degradar os polímeros, através de diversos mecanismos metabólicos e enzimáticos. A natureza e a atividade catalítica das enzimas depende das espécies microbiológicas [36]. Durante a degradação, o polímero é primeiramente convertido em monómeros, que depois poderão ser mineralizados em CO_2 e H_2O .

A biodegradação pode ocorrer em condições aeróbicas (na presença de oxigênio) ou anaerobicamente (ausência de oxigênio), cujas reações podem ser traduzidas:

Biodegradação Aeróbica: $C_{\text{polímero}} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + C_{\text{resíduo}} + C_{\text{biomassa}}$
(equação 2.1)

Biodegradação Anaeróbica: $C_{\text{polímero}} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + C_{\text{resíduo}} + C_{\text{biomassa}}$
(equação 2.2)

Existem diversas abordagens para avaliação da biodegradação. As observações visuais são até pela simplicidade, frequentemente usadas para descrever alterações na superfície dos materiais tais como a presença de fissuras, furos, mudanças na cor ou na rugosidade e formação de biofilmes na superfície. Estas mudanças não provam a presença de biodegradação em termos de metabolismo, mas podem ser usados como uma primeira indicação de ataque microbiológico [28]. Para obter informação mais relevante é, contudo, necessário recorrer a um conjunto de técnicas instrumentais tais como a microscopia eletrônica de varrimento (SEM) e de força atômica (AFM).

Os testes de avaliação de biodegradabilidade são desenvolvidos com o objetivo de quantificar a capacidade de os microrganismos degradarem os materiais poliméricos. A determinação de perda de massa por exposição, por exemplo, a solos simulados e controlados, sob condições laboratoriais, é uma das abordagens mais comuns. [28]. A avaliação do processo de biodegradação pode também, ser realizada através da medição da quantidade de CO₂ produzida, este ensaio denominado de teste de *Sturm* é um dos mais frequentemente usados para avaliação da biodegradabilidade de um polímero em meio microbiano ativo. [37].

2.5.1. Teste de *Sturm*

O objetivo do teste de *Sturm* é medir a biodegradabilidade, em condições aeróbias, de um produto por exposição a um determinado tipo de solo contendo microrganismos [38, 39, 40].

A biodegradabilidade é avaliada através da produção de CO₂, por parte dos microrganismos presentes no solo. O dióxido de carbono formado é retido numa solução alcalina de Ba(OH)₂ e tomas desta solução são posteriormente tituladas com uma solução padronizada de ácido, para quantificação do dióxido de carbono formado ao longo do tempo [39].

Quando o teor de carbono presente no meio diminui, os microrganismos precisam de fontes alternativas que estão presentes na amostra a testar, e desta forma, ao se alimentarem desta fonte, haverá um aumento da atividade biológica, e consequentemente maior libertação de CO₂.

Os métodos de estudo de biodegradação em solo são ferramentas úteis para avaliar a biodegradabilidade de filmes plásticos, contudo, os resultados devem ser verificados por outros métodos analíticos, isto porque a produção de CO₂ pode resultar da degradação de aditivos ou outros componentes presentes no material [41].

Apesar da natureza recalcitrante do PVC, têm sido realizados vários estudos relativos à sua biodegradação [45,46]. Num destes estudos, foi possível isolar diferentes estirpes de fungos que demonstraram potencial para biodegradar filmes de PVC [45]. Os filmes foram soterrados em solo, durante 10 meses, tendo-se observado o crescimento no

número de estirpes de fungos nos filmes de PVC, com mudança significativa na cor e degradação da superfície dos filmes de PVC, que foi confirmada através de observação visual e microscopia eletrônica de varrimento. Alterações estruturais foram observadas por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. A monitorização do dióxido de carbono produzido (teste de *Sturm*), a nível laboratorial, indicou a existência de atividade biodegradativa por parte das estirpes de fungos isoladas [45].

Num outro estudo, amostras de PVC, com e sem biocidas incorporados, foram enterradas em solo de pastagem e de florestas durante 10 meses [46]. Os resultados obtidos indicaram que os fungos são importantes colonizadores de amostras de PVC soterradas no solo e que os biocidas exercem um impacto significativo na diversidade das espécies que colonizam a superfície das amostras. Alterações significativas nas propriedades físicas do PVC foram observadas após os 10 meses [46]. Estes estudos sugerem que o aterro, em solo poderá vir a constituir uma opção de tratamento para estes materiais poliméricos.

2.5.2. Ensaio de Biodegradação em Produto de Compostagem- Lipor

A compostagem é um processo biológico de valorização da matéria orgânica em que os microrganismos (fungos e bactérias) são responsáveis pela degradação da matéria orgânica, transformando-a num material semelhante ao solo a que se chama de composto [42].

A matéria-prima para o processo de compostagem (produto de compostagem) é constituída por uma mistura de matérias orgânicas como restos de alimentos, aparas de madeira, papel e papelão, e o composto é o resultado da decomposição desta mistura orgânica.

No processo de compostagem, os microrganismos decompõem a matéria orgânica produzindo dióxido de carbono, água, calor e húmus. Sob condições ótimas, a compostagem prossegue por três fases: 1) a fase mesófila ou de temperatura moderada, que dura por alguns dias; 2) a fase termófila ou de alta temperatura, que pode durar de alguns dias a vários meses e, finalmente, 3) uma fase de arrefecimento e maturação de vários meses [43].

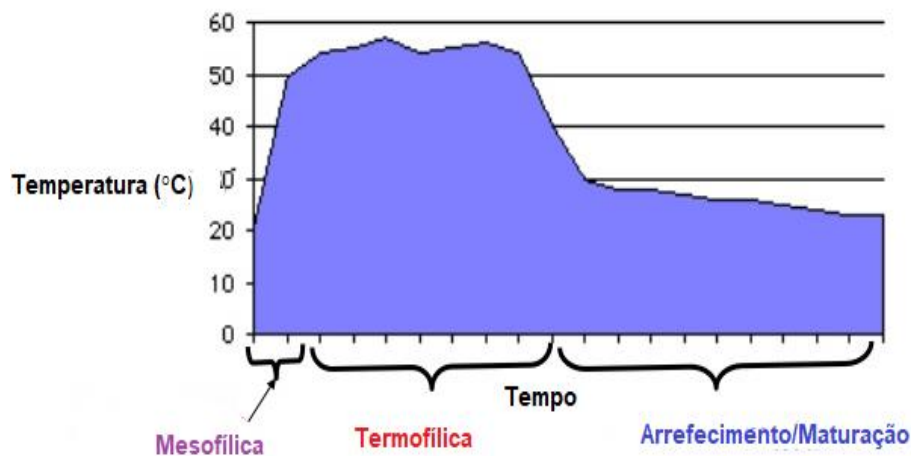


Figura 2.10-Diferentes fases do processo de Compostagem [43]

Na primeira fase, a decomposição é realizada por microrganismos mesófilos, que quebram rapidamente os compostos solúveis, prontamente degradáveis. Quando a temperatura sobe acima dos 40-45°C, os microrganismos mesófilos tornam-se menos competitivos e são substituídos pelos termófilos. Para temperaturas acima de 55 °C, muitos microrganismos, que são patógenos humanos ou vegetais, são destruídos. Temperaturas superiores a 65 °C matam muitas formas de micróbios e limitam a velocidade de decomposição, é necessário então usar a aeração para manter a temperatura abaixo deste valor [43].

Durante a fase termófila, as temperaturas mais elevadas aceleram a quebra de proteínas, gorduras e hidratos de carbono complexos, como celulose e hemiceluloses, polímeros estruturais das plantas. À medida que o suprimento desses compostos se esgota, a temperatura do composto diminui gradualmente e os microrganismos mesófilos voltam a ocupar a fase final de "cura" ou maturação da matéria orgânica restante [43] .

Como é um processo biológico existem diversos fatores que afetam a velocidade de biodegradação. No caso da compostagem, a biodegradação ocorre mais rapidamente quando são estabelecidas e mantidas as condições benéficas ao bom desenvolvimento dos microrganismos responsáveis pela degradação da matéria orgânica. Estas condições incluem:

- Uma **mistura apropriada** de materiais orgânicos capaz de fornecer os nutrientes necessários à vida e atividade microbiana;
- Um **bom arejamento** de modo a evitar altos valores de temperatura, o aumento da velocidade de oxidação, a redução do excesso de humidade e a emissão de odores e de gases como o metano;
- Um **controle da temperatura** a fim de verificar se a sua evolução é adequada. Essa medição deve ser feita em vários pontos da pilha de compostagem com o fim de aumentar o arejamento quando a temperatura no interior da pilha desce abaixo dos 40 °C de modo a que, se o composto ainda não estiver amadurecido, a temperatura volte a subir acima dos 50 °C;
- **Controle de humidade** que segundo a bibliografia deve-se situar na ordem dos 40 a 65 %, pois acima destes valores verifica-se uma decomposição mais lenta e maus odores e abaixo destes valores, a pilha de compostagem fica demasiado seca para atividade microbiana;
- A **granulometria** das partículas do material a compostar [44].

2.5.2.1 Descrição do Processo de Compostagem da Lipor

O estudo de biodegradação em produto de compostagem dos produtos desenvolvidos, foi realizado nas instalações da Central de Valorização Orgânica (CVO) da Lipor. Faz-se nesta secção uma breve descrição do processo.

O processo de compostagem da Lipor compreende as seguintes fases [47]:

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

As etapas deste processo encontram-se no seguinte fluxograma.

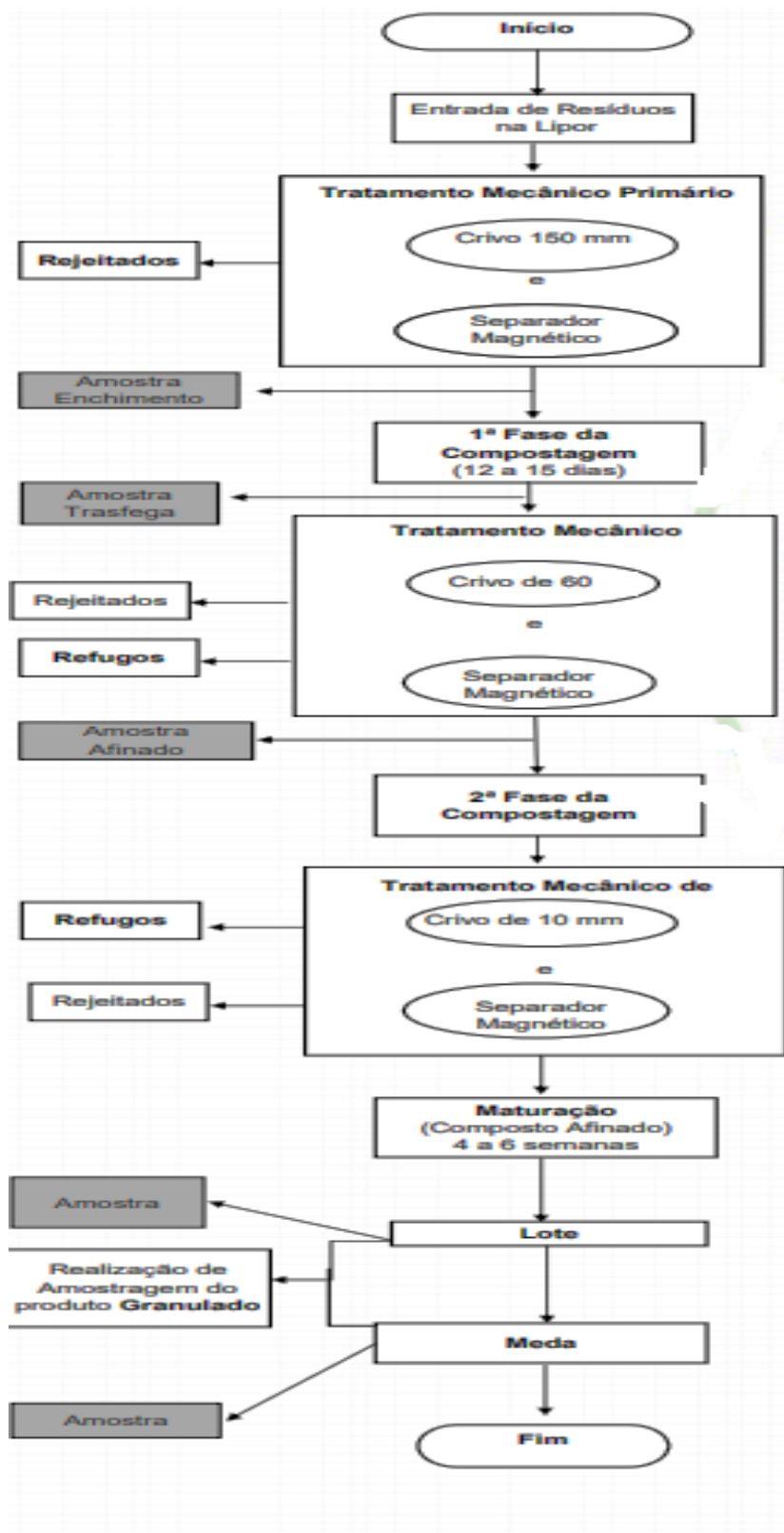


Figura 2.11-Fluxograma do processo de compostagem da Lipor [47]

Na primeira etapa é feita a junção dos diferentes resíduos a compostar como também a separação de material ferroso, plástico e de material de dimensões superiores a 150 mm, denominados rejeitados.

O material de dimensões superiores a 150 mm dá entrada no túnel de compostagem no qual o processo ocorre, em condições controladas, durante 12 a 15 dias, constituindo a primeira fase de compostagem.

Após este período de permanência no túnel, é retirada a parcela com dimensões superiores a 60 mm (refugos) e rejeitados. Enquanto que a fração com dimensão inferior a 60 mm é encaminhada para outro túnel, sendo que à entrada do mesmo é colhida nova amostra (amostra de trasfega) que é analisada, para avaliação do teor de humidade, teor de matéria orgânica, azoto, pH, densidade, etc.

Depois disso, inicia-se uma nova fase de compostagem (2ª fase de compostagem) em túnel por 12 a 15 dias, sendo o processo, à semelhança da primeira fase, controlado por software.

Findado este período, o túnel é esvaziado e o material é sujeito a uma separação granulométrica e remoção dos contaminantes. O material com dimensões superiores a 10 mm é denominado por refugo fino.

No local de deposição do material é colhida uma amostra para controlo em laboratório interno.

Na etapa da maturação, o material é deixado em pavimento arejado, onde é feita a transferência de vários produtos afinados, constituindo um Lote. Após a transferência de vários Lotes, é constituída uma Meda. Lotes e Medas são armazenados em forma de pilha. Estas amostras de Lotes e Medas são encaminhadas para o Laboratório Interno e amostrados de acordo com os parâmetros descritos acima para caracterização das mesmas. Para além das determinações no laboratório interno, são também realizadas determinações num laboratório externo, no sentido de complementar a informação analítica e validar o método [47].

2.5.3. Análises Térmicas

As análises térmicas permitem observar as variações nas propriedades físico-químicas de uma amostra quando a mesma é submetida a diferentes temperaturas. Esses métodos servem também para avaliar os processos térmicos envolvidos e caracterizar qualitativamente em endotérmico ou exotérmico, reversível e irreversível, bem como avaliar parâmetros como a temperatura de fusão, cristalização, transição vítrea e ainda fornecer informações sobre a presença de impurezas e de aditivos, determinação do teor de cargas, etc. [48].

Existem diversas técnicas de análise térmica, sendo as principais a termogravimetria (TG), a análise térmica diferencial (DTA) e a calorimetria diferencial de varrimento (DSC).

A termogravimetria (TG) permite, relacionar as variações de massa com a temperatura ou com o tempo, à medida que a amostra a analisar é submetida a um programa de temperatura e atmosfera controlados. Estas variações são consequência das modificações químicas e estruturais dos materiais. A curva resultante, termograma, fornece informação para a identificação de fases ou para o estudo de processos de reação (por exemplo, oxidação, redução, decomposição, voltaização, sublimação e outras reações com o meio envolvente) [48].

A análise térmica diferencial (DTA) é a técnica que determina continuamente a diferença entre as temperaturas da amostra e de um material de referência, termicamente inerte, à medida que ambos são aquecidos. O resultado de uma análise DTA é uma curva térmica que representa o diferencial de temperatura em função da temperatura (ou tempo), a qual regista os fenómenos energéticos desenvolvidos durante o processo de variação de temperatura imposto à amostra. Estes fenómenos são geralmente indicados por picos que podem ter sentidos opostos, caso sejam representativos da ocorrência de fenómenos endotérmicos (absorção de calor) ou exotérmicos (libertação de calor).

A calorimetria diferencial de varrimento (DSC) pode ser definida como a técnica termoanalítica na qual as variações de entalpia da amostra são monitorizadas em relação a um material de referência, termicamente inerte, quando ambas são submetidas a uma programação controlada de temperatura [49]. Para além de ser uma técnica mais sensível

e de maior precisão, o DSC permite a determinação de parâmetros que não são possíveis de obter através de DTA.

O PVC é geralmente termicamente instável, em especial sob elevadas temperaturas, e essa instabilidade térmica é acelerada pela presença de oxigênio e humidade [50]. A degradação térmica do PVC ocorre em duas fases: a primeira fase corresponde a desidrocloração do polímero com a formação de sequências de polienos conjugadas e de HCl [51]. Esta fase pode ser, ainda, acompanhada da formação de pequenas quantidades de hidrocarbonetos, principalmente aromáticos, como benzeno, naftaleno e outras substâncias [50].

No caso de PVC plastificado, a primeira fase está relacionada com a volatilização do plastificante e com a desidrocloração do polímero. A presença do plastificante aumenta a perda de massa, isto porque o volume livre produzido pela presença do plastificante aumenta a difusão do HCl emitido que atua como catalisador na desidrocloração do PVC [51].

A segunda etapa está relacionada com a oxidação de polienos para compostos de massas moleculares mais baixas e no caso do PVC plastificado, esta oxidação é acompanhada pela volatilização do plastificante.

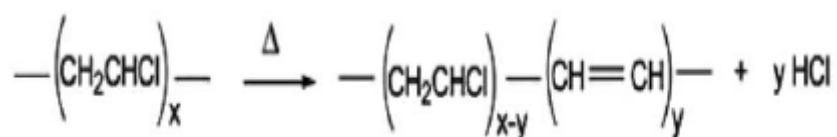


Figura 2.12-Desidrocloração térmica do PVC [51]

3. Procedimento Experimental

Este capítulo consiste na descrição das diferentes metodologias experimentais realizadas ao longo deste trabalho, que contribuem para o desenvolvimento do produto em estudo.

Inicialmente, fez-se uma visita à unidade de Revestimento da Monteiro, Ribas de maneira a compreender melhor o processo industrial para a produção do couro artificial, e com base na dissertação de mestrado do ano letivo de 2017/2018, no âmbito do mesmo tema, definiram-se os procedimentos a realizar.

No trabalho de dissertação de mestrado de Sofia de Sousa [2], estudou-se a substituição do plastificante convencional (ftalato de di-isononilo - DINP) pelo plastificante biológico citrato de acetiltributílo (designado de Bio 1) e a substituição do *masterbatch* de azodicarbonamida pelo *masterbatch* de amido e água. Assim sendo, para este trabalho atual definiu-se algumas alterações para a continuidade do estudo da biodegradação, sendo uma delas a utilização de um novo tipo de plastificante biológico (designado de Bio 2). Atualmente não há informação relativa à constituição deste novo tipo de plastificante, por ser um produto que se encontra ainda em fase de desenvolvimento pelo fornecedor e que aguarda a sua patenteação.

De realçar que os produtos continham 3 camadas poliméricas designadas como “Top”, “Espuma” e “Laminação ou Adesiva”. A primeira camada é designada por “Top” que é a camada superficial, onde são aplicados relevos, padrões ou outro tipo de efeito requisitado pelo cliente. A segunda camada é designada por “Espuma”, onde acontece a expansão e que confere um carácter flexível e esponjoso ao produto. A terceira camada, designada por “Laminação” ou “Adesiva”, tem como função permitir a adesão entre a camada espuma e o suporte têxtil que será colocado na parte posterior do produto. A composição usada nas diferentes camadas que compõem os produtos encontra-se no anexo A, que por questão de confidencialidade estes constituintes estão codificados.

No início deste trabalho, produziram-se versões dos dois produtos à escala laboratorial de maneira a verificar alguns parâmetros, nomeadamente o aspeto físico, aderência ao suporte, peso e espessura. Posteriormente, seguiu-se com a produção à escala

piloto e caracterização dos dois artigos produzidos através de ensaios físico-mecânicos.

A segunda fase do trabalho consistiu em dois estudos paralelos de biodegradação dos produtos desenvolvidos. Num deles realizou-se o estudo tendo como base o teste de *Sturm* [39] e o outro teve lugar no centro de valorização orgânica da Lipor (CVO) onde os produtos foram soterrados, em resíduos biodegradáveis provenientes da recolha seletiva efetuada pela Lipor, seguindo o processo de compostagem durante dois meses (60 dias). Efetuaram-se ainda testes de caracterização do solo, avaliação da perda de massa e análises térmicas antes e após os testes de biodegradação.

3.1. Estudos para a Obtenção de Novos Produtos

Começou por produzir-se à escala laboratorial as pastas das diferentes camadas que constituem os dois artigos, cuja constituição pode ser consultada na tabela 3.1.

Inicialmente, pesou-se todos os reagentes necessários num recipiente apropriado e de seguida foram homogeneizadas até a obtenção de uma pasta. Na preparação de dois produtos designados por “Bio 1” e “Bio 2” respetivamente, a preparação das pastas foi realizada reproduzindo-se a fórmula da versão desenvolvida anteriormente [2] (ver Anexo A) utilizando-se os dois diferentes plastificantes biológicos (Bio 1 e Bio 2), com o intuito de avaliar qual deles contribui para um melhor desempenho no produto e maior carácter biodegradável.

As quantidades usadas nas camadas foram idênticas ao produto produzido no estudo anterior, com diferença apenas na camada adesiva, na qual foi adicionado um agente estabilizante à base de Zinco de maneira a evitar a rápida degradação do material, uma vez que estes aditivos atuam contra processos de deterioração dos polímeros resultante da exposição à luz, em particular a radiação UV [17].

Após a preparação das pastas, fez-se a produção do revestimento utilizando o equipamento *W. Mathis AG* (Figura 3.1). Este equipamento produz os revestimentos numa escala laboratorial, utilizando as mesmas condições (temperatura e tempo de residência) que à escala industrial, com o intuito de avaliar alguns parâmetros necessários nesta fase, tais como peso, espessura, aparência física e adesão ao suporte de modo a

compreender se o artigo produzido tem as características fundamentais para prosseguir para a escala piloto.



Figura 3.1-Equipamento W.Mathis A.G. para recobrimento das pastas a nível laboratorial

Este equipamento é constituído por uma duas estruturas: o quadro (A) e a estufa (B). O quadro é uma estrutura com papel acoplado onde aplica-se a amostra da pasta produzida que de seguida são introduzidas na estufa, onde acontece o aquecimento das pastas, num processo denominado de gelificação.

Para a produção dos revestimentos foi necessário acertar primeiramente a espessura e o peso. Após ter estes parâmetros controlados, aplicou-se a pasta movendo longitudinalmente a faca. Por último retirou-se a faca e introduziu-se o quadro na estufa

por um determinado tempo. Este procedimento é repetido sobrepondo-se as três camadas do revestimento.

Na tabela seguinte está apresentada a formulação das três camadas aplicadas para a produção dos produtos designados por” Bio”.

Tabela 3.1-Composição das camadas da pasta PVC preparadas nos dois produtos Bio e as respetivas quantidades (g)

Camada	Constituintes	Quantidade (g)
Top	Resina de PVC	100,00
	Plastificante Biológico	67,00
	Agente Estabilizante 1	3,00
	Agente Estabilizante 2	2,00
	Carga	15,00
Espuma	Resina de PVC	100,00
	Plastificante Biológico	50,00
	Retardante de chama 1	10,00
	Retardante de chama 2	15,00
	Carga	30,00
	Agente de expansão	4,00
Adesiva	Resina de PVC	100,00
	Plastificante Biológico	55,00
	Retardante de chama 1	10,00
	Retardante de chama 2	15,00
	Agente Estabilizante 2	2,00

3.1.1. Produção à Escala Piloto

Após aos ensaios à escala laboratorial, que permitiram obter conclusões sobre algumas propriedades como a expansão do produto e aspeto físico, seguiu-se para os ensaios à escala piloto. Produziram-se três artigos (Bio 1, Bio 2 e Convencional) cujas principais características se encontram descritas na tabela seguinte.

Tabela 3.2- Características dos três produtos fabricados à escala piloto

Produto	Característica
Bio 1	Contém um <i>masterbach</i> de amido: plastificante biológico antigo: água, na proporção em peso 70:25:55 e um suporte de algodão orgânico com o intuito de aumentar a biodegradabilidade.
Bio 2	Contém um <i>masterbach</i> de amido: plastificante biológico novo: água, na proporção em peso 70:25:55 e ainda, o mesmo tipo de suporte de algodão orgânico para o mesmo fim.
Convencional	Utilizado com o objetivo de comparação entre os dois produtos Bio, sendo que este continha um suporte de algodão (35%) e poliéster (65%).

3.2. Testes de caracterização do produto final

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

3.2.1. Peso por unidade de superfície e espessura

De acordo com a norma ISO 2286-2 [52] o peso por unidade de superfície é o quociente entre a massa da amostra e a superfície da mesma, enquanto que a espessura define-se como a distância vertical entre a face e o verso da amostra segundo a norma ISO 2286-3 [53].

Para a determinação do peso tomou-se uma tira de toda largura do rolo e cortaram-se para cada produto, três amostras circulares, sendo uma no centro da tira e duas amostras nas extremidades a uma distância de aproximadamente 5 cm das bordas. Pesou-se as amostras e registou-se os seus valores.

No caso da espessura, repetiu-se o mesmo procedimento e mediu-se a espessura de cada amostra e calculou-se a média aritmética dos valores.

3.2.2. Combustibilidade

O ensaio da combustibilidade consiste na avaliação da resistência do produto quando exposto à chama. Neste tipo de ensaio é medida a distância percorrida pela chama (distância queimada em mm) durante um determinado período, determinando-se a velocidade de combustão do produto, sendo depois classificado como auto-extinguível ou não [54].

O procedimento deste teste é baseado na norma FMVSS 302 (*Federal Motor Vehicle Safety Standard No. 302*) [54] e é realizado dentro de uma câmara de combustão de aço inoxidável, onde a amostra é montada horizontalmente (Figura 3.2).



Figura 3.2-Câmara de aço inoxidável com o porta amostra por dentro, usado no ensaio de combustibilidade

Inicialmente, para cada produto cortaram-se duas amostras com a dimensão de 10 cm x 35 cm, uma no sentido da trama (transversal) e outra no sentido da teia (longitudinal).

A seguir traçou-se uma reta (distanto 3,8 cm das extremidades), perpendicular ao comprimento da amostra (do lado contrário ao revestimento). A esta marca dá-se o nome de primeiro traço de referência. A partir deste ponto, traçou-se nova reta (a 25 cm), que constitui o segundo traço de referência. Apresenta-se na figura 3.3, um par de amostras (trama e teia) para o produto convencional após a realização do ensaio de combustibilidade.

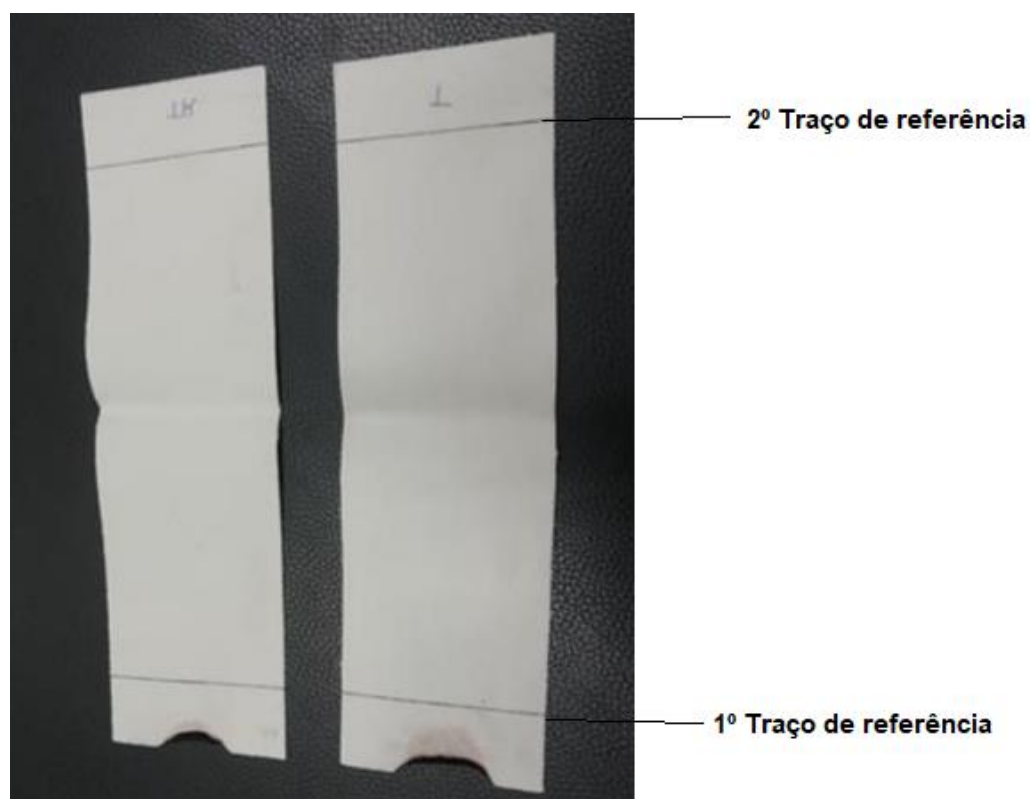


Figura 3.3-Representação das amostras usadas no ensaio de combustibilidade

As amostras foram introduzidas na câmara, (revestimento virado para baixo) permanecendo em contacto com a chama através do bico de *Busen*, durante 15 segundos. Se durante este tempo a amostra só queimar até ao primeiro traço de referência, é denominada de auto-extinguível (Figura 3.3). Se após este traço, a amostra continuar a arder conta-se o tempo até que a chama se apague e no final calcula-se a velocidade de combustão: se for inferior a 100 mm/min é denominado de auto-extinguível, caso contrário é considerada combustível ou não auto-extinguível.

3.2.3. Viscosidade de Brookfield

A viscosidade de *Brookfield* é uma importante característica para a seleção de pastas de PVC, pois define a possibilidade de estas serem aplicadas nos equipamentos. Este parâmetro foi avaliado de acordo com o procedimento descrito na norma ISO 2555:1989 [55], num viscosímetro rotacional *Brookfield DV-II* (Figura 3.4).



Figura 3.4-Viscosímetro de Brookfield DV-II usado para medir as viscosidades das pastas de PVC

3.2.4. Resistência à Tração e ao Alongamento

A resistência à tração é a força máxima necessária para provocar a rotura da amostra quando sujeita a uma força de tração crescente e o alongamento à rotura corresponde ao aumento de comprimento sofrido pela amostra no ponto de rotura. Estas propriedades foram determinadas de acordo com a norma ISO 1421 [56], num Dinamómetro *Shimadzu EZ-LX* (figura 3.5).

Analísaram-se, para cada produto, seis amostras, três no sentido da teia (longitudinal) e três no sentido da trama (transversal) de dimensões 25 cm por 5 cm.



Figura 3.5-Dinamómetro Shimadzu EZ-LX

3.2.5. Resistência ao Rasgamento

A resistência ao rasgamento é a força média necessária para prosseguir o rasgo de uma amostra. A sua determinação baseia-se na norma ISO 4674-1 [57] e o ensaio foi realizado no Dinamómetro *Shimadzu EZ-LX*.

O procedimento é o mesmo que o anterior (mesmo equipamento, mesmas condições, igual quantidade de amostras), diferenciando apenas no tipo e na dimensão do cortador, que neste caso as amostras tinham uma dimensão de 20 cm por 5 cm, com um rasgo inicial, centrado, de 100 mm no sentido do comprimento (provete “tipo calças”).

3.2.6. Resistência à Flexão a 23 °C

Este ensaio consiste na determinação da capacidade da amostra não fissurar após um determinado número de ciclos (150.000 ciclos no máximo) a uma dada temperatura.

Os ensaios foram realizados num flexómetro de *Bally G140*, representado na figura 3.6, sendo que, inicialmente, as amostras de cada produto foram cortadas no sentido

trama e teia com dimensões de 45 mm x 70 mm. Depois de preparadas as amostras, são apertadas nas dobras e postas em movimento axial.

Depois de um número máximo de ciclos (150.000 ciclos), as amostras foram retiradas das garras do equipamento e foram analisadas se as mesmas apresentavam fissuras. O ensaio foi realizado segundo a norma ISO 5402-1 [58].



Figura 3.6-Flexómetro Bally G 140 para o ensaio da resistência à flexão

3.2.7. Resistência à Abrasão

Este ensaio é realizado num abrasímetro ‘‘Martindale’’ (James H. Heal & Co.Ltd) que avalia a resistência de um material face ao desgaste exercido por um material abrasivo através de movimentos rotativos, e o procedimento é baseado na norma ISO 5470-2 [59].

Inicialmente, cortaram-se três amostras, por cada produto, no cortante específico do abrasímetro com cerca de 38 mm de diâmetro e depois foram colocadas no respetivo equipamento. Após 150.000 ciclos, as amostras foram avaliadas segundo uma escala entre 0 a 5, que define diferentes graus de modificações, onde o grau 0 indica nenhum desgaste no material e o grau 5 indica alterações significativas nas diferentes camadas do material



Figura 3.7-Abrasímetro ‘ ‘ Martindale’ ’ usado para o ensaio da resistência à abrasão

3.2.8. Adesão ao Revestimento

A adesão do revestimento ao suporte é a força necessária para que o revestimento se destaque do suporte.

Prepararam-se seis amostras de cada um dos produtos (três no sentido longitudinal e três no sentido transversal) com dimensão de 5 cm x 20 cm. Descolou-se uma parte do suporte, de cada amostra, com acetato de etilo e deixaram-se secar as amostras à temperatura ambiente. Os ensaios foram realizados no dinamómetro Shimadzu EZ-LX, de acordo com o procedimento fixado pela norma ISO 2411[60].

3.2.9. Resistência à Luz

A resistência à luz avalia o comportamento do produto quando exposto à radiação ultravioleta (UV) num determinado período de tempo.

Para a sua determinação, cortou-se uma amostra, para cada um dos produtos, com dimensões de 12 cm de comprimento e 3 cm de largura. As amostras foram colocadas num suporte metálico e de seguida foram introduzidas no equipamento (ARA-LUX) a 60 °C durante 7 dias consecutivos (168 horas).

Terminado este período, as amostras foram retiradas do equipamento e foram avaliadas segundo uma escala padrão denominada de ‘ ‘escala de lâ azul’ ’ ou

simplesmente ‘‘escala dos azuis’’. Esta escala de cores consiste em tiras de tecido de lã coloridas com 8 corantes azuis, que aumentam regularmente de 1 para 8 e que indicam as diferentes etapas de resistência à luz. Na tabela 3.3 está representada a classificação desta escala. Este ensaio baseia-se na norma ISO 105-B02. [61].

Tabela 3.3-Representação da escala dos azuis usada para o ensaio da resistência à luz[62].

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

3.3. Biodegradabilidade

3.3.1. Ensaio de Biodegradação-Teste de Sturm

Este teste foi realizado com base na norma ASTM D 5338-98 [63]. Cada ensaio de biodegradabilidade consistiu, essencialmente, numa montagem experimental constituída por quatro matrizes (identificados de A a D); C identifica o reator e os três restantes matrizes são usados para recolher o CO₂. O arejamento foi assegurado por bombas de aquário *BOYU S-2000A*. Na figura 3.8, apresenta-se a montagem experimental, desenvolvida em trabalhos anteriores no laboratório do CIETI [64], usada no estudo da biodegradação dos dois produtos (Bio 1 e Bio 2) e o respetivo ensaio em branco.

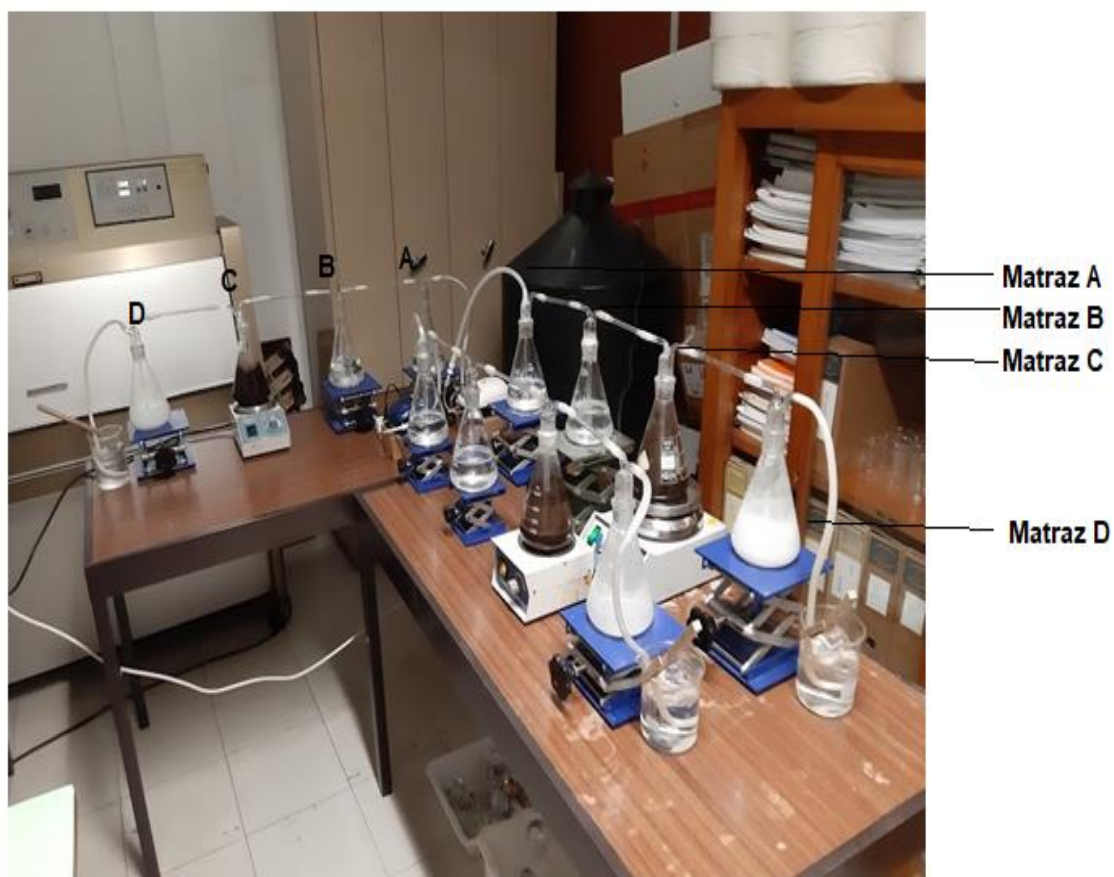
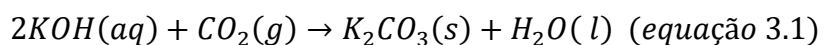


Figura 3.8-Montagem experimental do estudo da biodegradação para os dois produtos Bio e para o ensaio em branco.

Os matrizes A e B continham 400 mL de solução 5 mol/L de hidróxido de potássio para absorver o dióxido de carbono presente no ar proveniente da bomba, garantindo assim que o CO₂ não passe para o matraz seguinte. A reação que ocorre nos matrizes A e B está representada na equação 3.1.

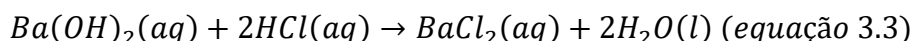


No matraz C (reator), foram adicionados: 250,00 mL do meio de cultura *Saboraud* (fonte de nutrientes para o desenvolvimento microbiano), preparado de acordo com a constituição da tabela 3.4: cerca de 60 g solo orgânico e 12 g da amostra em estudo. Este matraz foi mantido à temperatura ambiente e com agitação magnética.

Tabela 3.4- Composição do meio Saboraud preparado em 1 L de água desionizada

Composição	Concentração (g/L)
Glucose	40,0
Peptona	10,0
Cloreto de sódio	7,5
Extrato de carne	3,5

No matraz D, colocaram-se 200,00 mL da solução padrão 0,15 mol/L de hidróxido bário com a função de absorver e reagir com o dióxido de carbono libertado pelos microrganismos (equação 3.2). Este último matraz foi substituído a cada 48 h. Após filtração do carbonato de bário precipitado, titulou-se uma toma de 10,00 mL por retorno, com a solução padrão 0,15 mol/L de ácido clorídrico (HCl) para quantificar o dióxido de carbono formado ao longo do tempo.



No momento da substituição do matraz D, foi necessário colocar outro em seu lugar, sendo o novo matraz o previamente lavado, com solução 0,1 mol/L de ácido nítrico e água desionizada, e esterilizado, em autoclave AC Uniclave 88, durante 20 minutos a 120 °C. Este procedimento foi realizado com todos os materiais utilizados na instalação, tais como matrizes, adaptadores, tubos, entre outros.

3.3.2. Caracterização do Solo

Na caracterização do solo, usado no teste de *Sturm*, avaliaram-se cinco parâmetros: humidade, teor de nitrogénio e de carbono, pH e teor de matéria orgânica. O solo usado foi um substrato comercial, para plantas, constituído por trufa, terra franca e fertilizante orgânico de origem animal.

➤ **Determinação da Humidade**

Para a realização deste ensaio colocou-se três cadinhos vazios na estufa *Horo Dr Ing. A. Hofmann* a $105 \pm 2^\circ\text{C}$, até peso constante. Posteriormente, para cada cadinho, pesou-se 5,0000 g de solo e as amostras foram mantidas a $105 \pm 2^\circ\text{C}$, até registarem peso constante. Este ensaio teve como base a norma EN 14774-3:2009 [65].

➤ **Determinação do teor de Nitrogénio.**

Este parâmetro foi determinado de acordo com o método de Kjeldahl [66] que consiste em três etapas: digestão, destilação e titulação.

Na etapa da digestão, preparou-se seis tubos digestores e pesou-se rigorosamente, 1,0000 g de solo para quatro tubos e os outros dois serviram de branco. De seguida, adicionou-se 25 mL de ácido sulfúrico concentrado e duas pastilhas de catalisador. Procedeu-se à digestão durante duas horas a 420°C .

Após a digestão estar completa, deixou-se os tubos arrefecer até à temperatura ambiente, adicionou-se 75 mL de água desionizada a cada um dos tubos e realizou-se a destilação. O destilado foi recolhido num matraz com 25,00 mL de ácido bórico a 2% e 3 gotas de indicador misto de vermelho de metilo e verde de bromocresol.

Procedeu-se à titulação do conteúdo do matraz (destilado) com uma solução padrão 0,01374 mol/L de ácido clorídrico até mudança de cor (verde para rosa/roxo).

➤ **Determinação do Teor de Carbono**

Este ensaio baseou-se no método de Mebius [67] e para o efeito, começou por se pesar uma massa de 0,0500 g de solo e transferiu-se para um balão de fundo redondo. Adicionou-se de seguida 25,00 mL de solução de dicromato de potássio 0,0608 mol/L em ácido sulfúrico (7,5 mol/L) e ácido fosfórico (3 mol/L) e deixou-se em refluxo durante 2 h a 200°C , deixou-se a amostra arrefecer e transferiu-se quantitativamente o conteúdo para um matraz, ao qual se adicionou 100 mL de água desionizada.

Por fim, titulou-se esta solução com uma solução padrão 0,4001 mol/L de sulfato ferroso amoniacal (SFA) em meio sulfúrico (1,5 mol/L), usando difenilaminossulfato de sódio como indicador. Este ensaio foi realizado em triplicado.

➤ **Determinação do pH**

Para a determinação do pH teve-se como base a norma D4972-01 [68] e começou-se por pesar 10 g de solo num gobelé e adicionou-se 20 mL de água desionizada. De seguida misturou-se o conteúdo e deixou-se repousar durante uma hora. Depois deste tempo, mediu-se o pH da solução com um medidor de pH usando um elétrico combinado de vidro da Metrohm 632. Este ensaio foi realizado em triplicado.

➤ **Determinação do Teor de Matéria Orgânica**

O teor de matéria orgânica foi determinado por diferença de massa após ter sujeitado as amostras a um aquecimento à temperatura de 600 °C, temperatura suficiente para a destruição da matéria orgânica [67]. Colocou-se uma massa entre 0,5000 a 1,0000 g de solo, previamente seco (a 105 ± 2 °C até peso contante), numa mufla a 600 °C, durante 6 horas. Este ensaio foi realizado em triplicado.

3.3.3. Ensaio de Biodegradação em Produto de Compostagem na Lipor

Este ensaio teve como objetivo avaliar a biodegradação dos novos produtos designados de “Bio 1 e Bio 2”, quando soterrados em produto de compostagem durante 60 dias. Assim, começou-se por cortar as amostras para cada tipo de ensaio físico-mecânico correspondente num total de 50 amostras para cada produto. Metade das amostras para cada produto (25 amostras), foram levadas a peso constante para o ensaio da perda de massa. No Centro de Valorização Orgânica da Lipor, as amostras foram colocadas no interior de dois sacos perfurados (rede) juntamente com o produto de compostagem (mistura de resíduos orgânicos como restos de comida, bocados de madeiras, restos de arranjos florais, ramos, relvas) e foram colocadas no túnel de compostagem (figura 3.9).



Figura 3.9-Sacos Perfurados contendo amostra e o produto de compostagem

Após a colocação dos sacos no túnel de compostagem, este foi fechado e dado arranque para a primeira fase do processo de compostagem, a qual decorreu no período de 15 dias.



Figura 3.10-Túnel de Compostagem do Centro de Valorização Orgânica da Lipor

As amostras foram submetidas a quatro ciclos de compostagem em túneis consecutivos, ou seja, no final de cada fase de compostagem, os sacos foram retidos de um túnel e eram transferidos para outro para serem sujeitas a uma outra fase de compostagem com duração de 15 dias.

Findado o processo de compostagem (dois meses), as amostras foram recolhidas, devidamente lavadas e secas à temperatura ambiente. De seguida, prosseguiu-se aos ensaios físico-mecânicos das amostras, avaliação da perda de massa e análise térmica.

3.3.4. Perda de Massa

Este ensaio consiste em avaliar a diferença de massa dos produtos em estudo antes e depois dos testes de biodegradação. Antes dos ensaios de biodegradação, colocou-se as amostras na estufa *Horo Dr Ing. A. Hofman* a 80 °C até peso constante. Após ensaios de biodegradação, lavou-se todas as amostras (usadas no teste de *Sturm* e as amostras soterradas na Lipor) com água desionizada para retirar os restos de solo e repetiu-se o mesmo procedimento.

3.3.5. Análises Térmicas

A análise térmica por termogravimetria (TG) e calorimetria diferencial de varrimento (DSC) teve como objetivo comparar as propriedades térmicas das amostras dos dois produtos desenvolvidos neste trabalho (Bio 1 e Bio 2) antes e depois dos ensaios de biodegradação respetivamente pelo teste de *Sturm* e com produto de compostagem, este ultimo realizado na Lipor. Estas análises foram realizadas num calorímetro *Netzsch STA 449 F3 Jupiter* num intervalo de temperaturas entre 35 e 400°C. A sua taxa de aquecimento foi de 10 °C/min numa atmosfera de azoto. A massa de cada amostra correspondeu a aproximadamente 5 mg de produto.

4. Resultados e Discussão

Neste capítulo apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos ao longo do trabalho. Na primeira parte, estão reunidos os valores da produção dos artigos à escala laboratorial e os respetivos ensaios físico-mecânicos. Já na segunda parte são discutidos os resultados dos estudos de biodegradação, pelo do teste de *Sturm* e em produto de compostagem realizado na Lipor.

4.1. Estudos para a Obtenção de Novos Produtos

Tal como já mencionado, reproduziu-se o último produto desenvolvido num trabalho anterior [2] e que consistiu na substituição do plastificante convencional pelo plastificante biológico citrato de acetiltributilo e do *masterbatch* de azodicarbonamida por um *masterbatch* de amido: plastificante biológico: água na proporção de 70:25:55.

No referido trabalho, o produto obtido designado por Bio 1 apresentava pequenas bolhas e não atingia o mesmo grau de expansão comparativamente ao produto convencional, sendo que este último tinha uma espessura de 0,90 mm e o Bio 1 tinha uma espessura de 0,49 mm. O menor grau de expansão foi justificado pelo facto de se ter substituído o *masterbatch* de azodicarbonamida pelo *masterbatch* de amido. Contudo, a nível de características físico-mecânicas, este apresentava-se como eficiente para outras aplicações, como por exemplo em napas para marroquinaria.

De igual forma, procedeu-se neste estudo, à produção de um segundo produto, designado de Bio 2, com o novo tipo de plastificante biológico, desenvolvido pelo fornecedor e no futuro a ser patenteado. Observou-se que esta napa apresentava menor formação de bolhas, tal como o verificado no produto Bio 1, e que a sua espessura sem suporte era de 0,48 mm.

4.2. Caracterização dos Produtos Desenvolvidos vs Produto Convencional

Os resultados obtidos para os ensaios físico-mecânicos do produto convencional, e dos produtos Bio, sem adição de pigmentos encontram-se apresentados nos tópicos seguintes.

4.2.1. Combustibilidade

Estudou-se a combustibilidade para o produto convencional com suporte de algodão (35%) e poliéster (65%) e para os dois produtos desenvolvidos Bio 1 e Bio 2 com suporte de algodão orgânico puro de modo aumentar o seu carácter biodegradável. No entanto, observou-se que as amostras dos dois produtos desenvolvidos queimaram contrariamente à amostra do produto convencional.

Após alguns ensaios de combustibilidade, verificou-se que devido ao suporte de algodão orgânico puro usado nos produtos Bio 1 e Bio 2 estes eram não auto-extinguíveis. Uma vez que o suporte de algodão orgânico não é auto-extinguível, e como tal não cumpre com um dos critérios para aplicação do artigo no setor de *contract*, optou-se por fazer um estudo centrado nas pastas de PVC, permitindo assim, aferir com rigor a biodegradabilidade do material plástico. Este produto sem suporte pode ser usado para a indústria de marroquinaria.

Realizaram-se novamente, os ensaios com os três produtos, mas agora sem suporte e observou-se que todos eles eram auto extingüíveis.

4.2.2. Peso por Unidade de Superfície e Espessura

Na tabela 4.1, apresentam-se os resultados relativos aos ensaios de peso e espessura sem suporte.

Tabela 4.1-Resultados dos ensaios do peso e da espessura dos produtos sem suporte

Amostra	Peso total (g/m ²)	Espessura (mm)
Convencional	587	0,90
Bio 1	583	0,49
Bio 2	569	0,48
Especificação	650±5%	0,95-1,15

Os valores inferiores obtidos para os ensaios físico-mecânicos, dos produtos desenvolvidos comparativamente com as especificações exigidas para o revestimento comercial para estofos *contract*, podem ser explicados pela ausência de suporte nos produtos produzidos.

De um modo geral, confirma-se neste trabalho que a substituição do *masterbatch* de azodicarbonamida pelo *masterbatch* de amido implica um produto com uma menor espessura devido ao menor grau de expansão que o amido atinge.

4.2.3. Viscosidade de Brookfield

Os resultados da medição da viscosidade (cP) em função de cada uma das taxas de cisalhamento (rpm) foram realizadas para todas as pastas produzidas nas diferentes versões dos produtos à escala piloto.

Os resultados obtidos apresentam-se na tabela 4.2.

A viscosidade define o comportamento reológico das pastas preparadas com as resinas de PVC mais aditivos, e de acordo com os valores obtidos, as diferentes pastas apresentam comportamento reológico de um pseudoplástico, pois a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento.

Observou-se também que a viscosidade das pastas aumenta com o tempo, tornando-se mais espessa até atingir um limite que depois mantém-se constante.

Essa característica foi medida com o intuito de verificar a possibilidade das pastas poderem ser aplicadas nos equipamentos usados na produção.

Tabela 4.2-Valores da viscosidade das pastas obtidas, em centipoise (cP), em função da taxa de cisalhamento (rpm)

Produto	Camada	Haste	Taxa de cisalhamento (rpm)	Viscosidade (cP)
Convencional	Top	7	5	150.000
			50	36.200
	Espuma	7	5	25.600
			50	14.600
	Adesiva	7	5	131.000
			50	33.400
Bio 1	Top	7	5	134.000
			50	32.600
	Espuma	7	5	36.000
			50	12.400
	Adesiva	7	5	316.000
			50	55.200
Bio 2	Top	7	5	84.800
			50	40.800
	Espuma	7	5	84.800
			50	21.200
	Adesiva	7	5	248.000
			50	64.200

4.2.4. Resistência à Tração e ao Alongamento da Rotura

Os resultados obtidos para este ensaio estão apresentados na tabela 4.3 para as diferentes versões produzidas dos artigos sem suporte têxtil.

Tabela 4.3- Valores obtidos do ensaio da resistência à tração para as três versões, sem suporte.

Resistência à Tração (N)	Direção do suporte	
	Teia	Trama
Convencional	237	185
Bio 1	222	165
Bio 2	208	173
Especificação	≥ 300	≥ 200
Alongamento à rotura (%)	Teia	Trama
Convencional	208	212
Bio 1	210	230
Bio 2	220	254
Especificação	≥ 30	≥ 130

Observa-se que, no caso da resistência à tração, os resultados referentes a todos os produtos neste trabalho estudado, são inferiores aos valores indicados nas especificações exigidas para estofos de *contract*. Estes são resultados esperados uma vez que estes produtos não possuem suporte, que influencia na força de tração e no aumento do comprimento da amostra no ponto de rotura. Devido a este facto também se obteve valores da percentagem de alongamento superiores ao da especificação.

De um modo geral, os valores entre as diferentes versões foram aproximadas, o que significa que os produtos Bio 1 e Bio 2 apresentam comportamentos semelhantes quando lhes é aplicado uma força de tração e alongamento na rotura.

4.2.5. Resistência ao Rasgamento

Os resultados para os ensaios da resistência ao rasgamento encontram-se na tabela 4.4 para as diferentes versões.

Tabela 4.4- Valores obtidos do ensaio da resistência ao rasgamento para as três versões, sem suporte.

	Direção do suporte	
Resistência ao Rasgamento (N)	Teia	Trama
Convencional	8	8
Bio 1	11	12
Bio 2	11	12
Especificação	≥30	≥30

A partir da tabela acima, pode-se observar que os valores da força máxima para prosseguir o rasgo são inferiores aos da especificação nos três produtos, isto pode ser justificado, mais uma vez, pela ausência do suporte.

4.2.6. Resistência à Flexão a 23 °C

Os resultados para o ensaio da resistência à flexão a 23 °C encontram-se na tabela 4.5 para os três produtos sem suporte.

Tabela 4.5-Valores do ensaio da flexão para os três produtos sem suporte expressos em ciclos

	Direção do suporte	
Resistência à Flexão a 23 °C (ciclos)	Teia	Trama
Convencional	150.000	150.000
Bio 1	150.000	150.000
Bio 2	150.000	150.000
Especificação	100.000	100.000

Neste ensaio, os resultados foram iguais para os três produtos, o que significa que tanto a substituição do plastificante biológico quanto a ausência do suporte, não prejudicam o desempenho do produto quanto à sua resistência a fissuras, isto porque as três versões apresentam valores acima da especificação.

4.2.7. Resistência à abrasão

Os resultados do ensaio da abrasão encontram-se na tabela 4.6, para os três produtos sem suporte.

Tabela 4.6- Resultados em ciclos do ensaio da abrasão para os três produtos sem suporte

Produto	Resistência à abrasão (ciclos)
Convencional	150.000-Grau 3
Bio 1	150.000-Grau 3
Bio 2	150.000-Grau 3
Especificação	150.000-Grau 1

Segundo a norma ISO 5470-2 [59] o grau 1 indica uma mudança no revestimento muito ligeira, como modificações no brilho, mas sem ataque na camada superficial. O grau 2 indica alterações no brilho, sem ataque na camada Top ou apenas muito superficialmente. No caso do grau 3, já se verifica ataque na camada superficial Top.

A partir dos resultados da tabela 4.6, observa-se que nas três versões obteve-se um maior grau de desgaste relativamente ao valor especificado para estofos *contract*. Isto porque após um certo número de ciclos (150.000 ciclos) já se começou a observar não apenas diferença no brilho, como também alterações físicas na camada superficial (camada Top). Pode-se concluir que relativamente a este ensaio as três amostras apresentam o mesmo comportamento, ou seja, a substituição pelos novos plastificantes não fazem variar significativamente a resistência à abrasão.

4.2.8. Resistência à Luz

Os resultados para o ensaio da resistência à luz encontram-se na tabela 4.7 para as três versões sem suporte

Tabela 4.7-Resultados obtidos no ensaio da resistência à luz para as três versões sem suporte

Resistência à luz (escala de azuis)	
Convencional	≥ 5
Bio 1	≥ 6
Bio 2	≥ 6
Especificação	≥ 6

Quanto à resistência à luz, os resultados obtidos para as três versões foram aproximadamente os mesmos, com uma ligeira diferença no produto convencional, o que pode estar relacionado com a presença da azodicarbonamida na formulação.

A adição deste agente expensor, de cor amarela/laranja, torna o produto convencional mais sujeito ao desgaste na cor, provocado pelos raios UV, relativamente aos produtos Bio 1 e Bio 2, uma vez que estes últimos não contêm azodicarbonamida na formulação. Contudo, as diferenças na variação de cor entre os produtos não foram significativas.

Assim concluiu-se que as alterações quanto à substituição do plastificante biológico não prejudica o produto quanto a resistência à luz.

4.3. Biodegradabilidade

4.3.1. Caracterização do Solo

A caracterização do solo é importante no estudo da biodegradação, uma vez que os produtos em estudo são colocados no solo juntamente com o meio de cultura no teste de *Sturm*. Assim, torna-se fundamental a determinação de certos parâmetros no solo que influenciam na biodegradação das amostras.

Tabela 4.8- Resultados obtidos nos diferentes parâmetros analisados na caracterização do solo

Parâmetro	Quantidade
Humidade (%)	50
Razão C:N	63:1
pH em água desionizada	5,8
Matéria Orgânica (%)	32

A humidade do solo é um parâmetro importante porque influencia a atividade microbiana, isto é, para níveis baixos de humidade ocorre uma redução da taxa de decomposição que pode impedir da atividade microbiana. Já para níveis demasiados altos de humidade, associados a baixos valores de oxigénio, alteram o processo aeróbio a

anaeróbio e em condições anaeróbicas a decomposição torna-se incompleta e muito lenta [44,69]. Neste caso, o teor de humidade obtido foi de aproximadamente 50%.

O valor do teor de carbono e de nitrogénio servem para determinar a razão C:N, um indicador fundamental da decomposição da matéria orgânica no solo. O carbono fornece fonte de energia e o nitrogénio é necessário ao crescimento das proteínas que todos organismos vivos necessitam para sobreviver. Se o solo possuir uma razão C:N elevada, ou seja, baixo teor de nitrogénio, os microrganismos tenderão a ter um crescimento mais lento, o que implica uma decomposição mais demorada das amostras. Se pelo contrário, o solo possuir uma razão C:N baixa, o processo de decomposição é menos demorado, mas o oxigénio presente no meio é consumido mais rapidamente o que conduz a zonas anaeróbicas no sistema [44,67,69].

No caso do solo utilizado, a razão C:N corresponde a 63:1, um valor segundo a literatura [67,69], considerado elevado e que resulta num crescimento mais lento dos microrganismos e consequentemente, numa degradação mais demorada das amostras.

A matéria orgânica do solo é composta por resíduos de plantas, animais e microrganismos existentes no solo em diferentes graus de decomposição e estabilidade. A quantidade de matéria orgânica é importante, pois fornece nutrientes e promove a atividade microbiana do solo. Assim, solos com teores elevados de matéria orgânica apresentam populações microbianas mais numerosas, pois há maior disponibilidade de nutrientes. O solo analisado apresenta um teor de matéria orgânica de 31,95 %, um valor considerado benéfico para o estudo em causa [69].

O pH é um outro parâmetro que influencia a decomposição da matéria orgânica. Os microrganismos do solo funcionam de forma mais eficiente para valores de pH entre 6 a 8, sendo nesta faixa que os nutrientes essenciais estão mais disponíveis para as plantas. Para valores de pH inferior a 4,5, a sua atividade é inibida, assim como para valores de pH superiores a 8,5 [69].

O valor do pH obtido foi de 5,78, valor ligeiramente inferior a 6.

4.3.2. Teste de Sturm

O teste de *Sturm* permitiu determinar a quantidade de dióxido de carbono (CO_2) produzida pelos microrganismos durante o ensaio de biodegradação ao longo do tempo nas três montagens. Na figura 4.1 apresenta-se a evolução de quantidade de CO_2 libertada (g) vs tempo (dias) nos ensaios do branco e dos produtos Bio 1 e Bio 2. Todos os resultados obtidos neste ensaio encontram-se no anexo B.

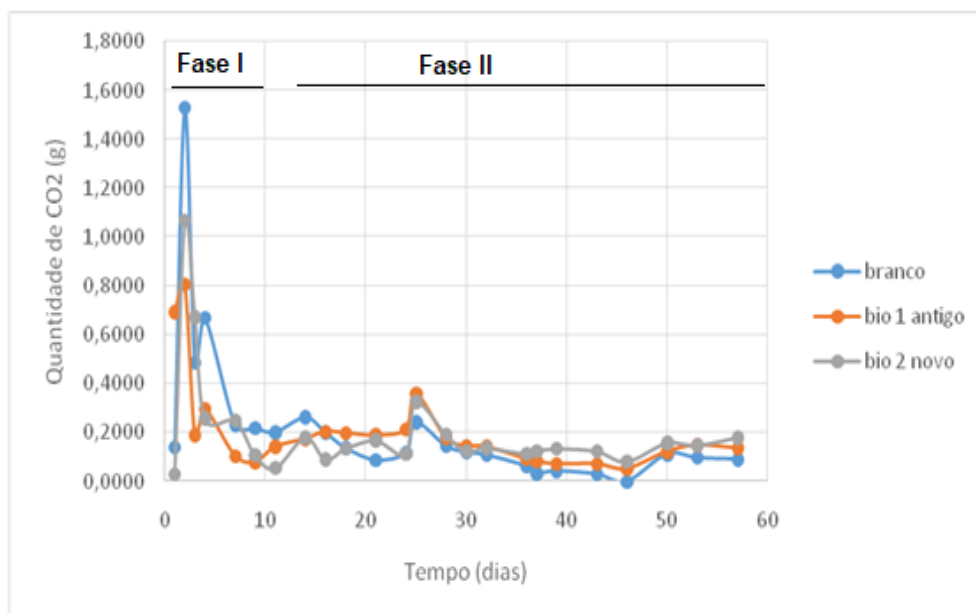


Figura 4.1-Representação gráfica da evolução do dióxido de carbono (CO_2) em gramas, em função do tempo em dias, para os ensaios branco, produto Bio 1 e produto Bio 2.

A partir da figura acima, é possível observar que numa fase inicial, durante os primeiros quatro dias, nas três montagens, ocorre uma maior produção de dióxido de carbono isto porque há uma maior disponibilidade de nutrientes, provenientes do meio de cultura *Saboraud*, favorecendo o crescimento microbiano.

Depois desta primeira fase, ocorre uma diminuição da produção de dióxido de carbono resultante da diminuição destes nutrientes, desta forma os microrganismos começam uma fase de adaptação às condições do meio, e sobrevivem provavelmente devido aos nutrientes provenientes do solo. A quantidade de produção de dióxido de carbono torna-se baixa mas estável.

A literatura [70] refere que quando a maioria de nutrientes do meio se esgotam, os microrganismos procuraram fontes alternativas de carbono, podendo então iniciar a biodegradação da amostra e aumentando novamente a quantidade de dióxido de carbono libertado.

No gráfico 4.1, podemos observar que durante o período de estudo (57 dias), tempo que decorreu o ensaio, não se verifica um crescimento bacteriano acentuado dado que após a fase inicial a quantidade de dióxido de carbono produzida é estável mas residual.

Pode-se concluir que os resultados obtidos pelo teste de *Sturm* não são conclusivos quanto à ocorrência de biodegradação das amostras.

Recorreu-se a outros ensaios como perda de massa e análises térmicas para verificar-se a ocorrência de biodegradabilidade nos produtos desenvolvidos.

4.3.3. Perda de Massa

Os resultados dos ensaios da perda de massa de cada amostra antes e depois do teste de *Sturm*, estão apresentados na tabela 4.9.

Tabela 4.9- Resultados obtidos no ensaio da perda de massa para os dois produtos bio, antes e depois do teste de Sturm expressa em gramas e em percentagem

Amostra	Massa da amostra antes do teste de <i>Sturm</i> (g)	Massa da amostra depois do teste de <i>Sturm</i> (g)	Perda de massa (g)	Perda de massa (%)
Produto Bio 1	6,2443	5,7990	0,44	7,13
Produto Bio 2	12,2473	11,2308	1,02	8,30

Segundo a tabela 4.9, pode-se verificar que o produto Bio 2 apresenta uma maior perda de massa, correspondente a 8,30%, em relação ao produto Bio 1 com uma perda de massa de 7,13%. Apesar dessas perdas não serem muito diferentes uma da outra (1,17% de diferença), são perdas com valores significativos.

Outra alteração observada para além da perda de massa, foi a diferença de cor nas amostras. Inicialmente, as amostras apresentavam uma cor amarela clara e após o teste de *Sturm*, a cor escureceu proveniente possivelmente dos taninos do solo.

Os resultados obtidos no estudo da perda de massa podem ser considerados primeiros indícios da ocorrência da biodegradação.

4.3.4. Ensaio de Biodegradação Durante Processo de Compostagem Realizado na Lipor

Este ensaio foi feito com o intuito de avaliar a biodegradação das amostras em produto de compostagem à escala industrial na Lipor.

Após este estudo, que decorreu entre 30 de Abril de 2019 a 19 de Junho, repetiram-se os ensaios físico-mecânicos dos dois produtos de maneira a verificar se houve alteração nas suas propriedades físico-mecânicas. Os resultados destes ensaios encontram-se nas tabela 4.10 e 4.11.

Tabela 4.10-Resultados dos ensaios físico-mecânicos para o produto Bio 1 antes e depois da compostagem e a respetiva especificação

Amostra	Ensaio	Antes da compostagem	Depois da compostagem	Especificação
Bio 1	Peso (g/m ²)	583	576	650+/- 5%
	Espessura (mm)	0,49	0,5	0.95-1.15
	Combustibilidade	Auto extingüível	Auto extingüível	Auto extingüível
	Alongamento (%)	210	198	≥30
	Tração(N)	222	200	≥300
	Rasgamento (N)	11	11	≥30
	Flexão (ciclos)	150.000	150.000	150.000
	Resistência à luz	≥6	≥6	≥6
	Abrasão (ciclos)	Grau 3 (150.000)	Grau 3 (150.000)	Grau 1 (150.000)

Tabela 4.11- Resultados dos ensaios físico-mecânicos para o produto Bio 2 antes e depois da compostagem e a respetiva especificação

Amostra	Ensaio	Antes da Compostagem	Depois da Compostagem	Especificação
Bio 2	Peso (g/m ²)	569	561	650+/- 5%
	Espessura (mm)	0,48	0,5	0.95-1.15
	Combustibilidade	Auto extingüível	Auto extingüível	Auto extingüível
	Alongamento (%)	220	56	≥30
	Tração(N)	208	143	≥300
	Rasgamento (N)	11	15	≥30
	Flexão (ciclos)	150.000	50.000	150.000
	Resistência à luz	≥6	≥6	≥6
	Abrasão (ciclos)	Grau 3 (150.000)	Grau 3 (150.000)	Grau 1 (150.000)

Pela observação destes resultados é possível verificar que houve uma diminuição nas propriedades físico-mecânicas dos dois produtos, com uma diferença mais significativa no produto Bio 2, como no caso do alongamento na rotura, na resistência à tração e na resistência à flexão. Neste último caso, verificou-se que foram apenas necessários 50.000 ciclos para o surgimento de fissuras no artigo, o que significa que o produto Bio 2 tornou-se menos resistente após o enterro em produto de compostagem.

Uma outra diferença observada está no aspeto físico das amostras que podem ser observadas na figura 4.2, onde se apresenta as amostras antes e depois do ensaio na Lipor, para os dois produtos.

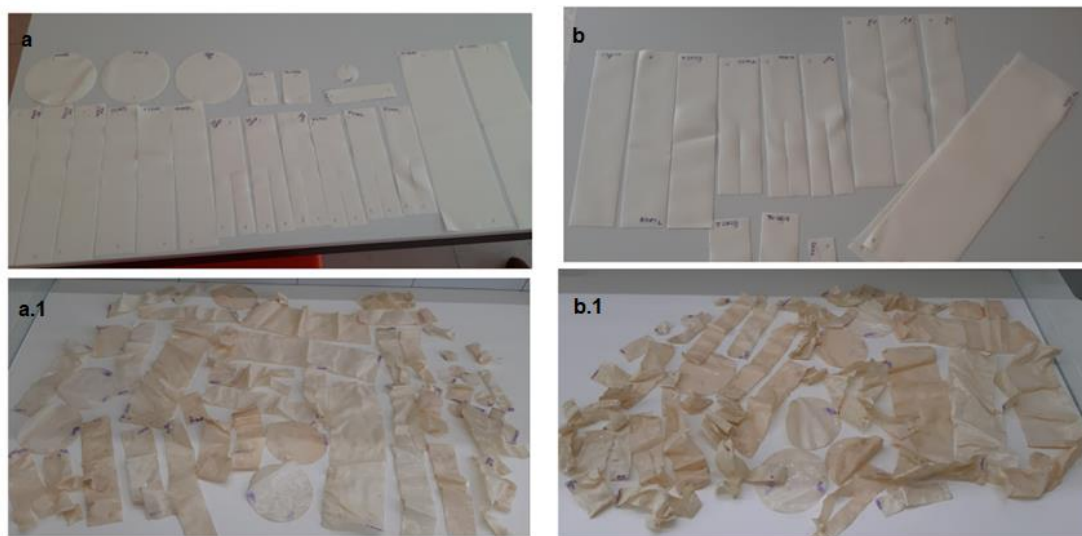


Figura 4.2- Diferenças observadas nas amostras do produto Bio1 (lado a) e Bio 2 (lado b), antes (em cima) e depois (em baixo) da compostagem

Como pode se verificar, houve uma variação dimensional (encolhimento) nas amostras, sendo que, o produto Bio 2 apresentava-se mais empapelado (rígido) e mais enrugado do que o produto Bio 1.

Quanto as alterações à nível de cor, observou-se as seguintes diferenças: para o produto Bio 1 a diferença de cor foi de 1,01 mais escuro e 2,35 mais saturado, enquanto que no produto Bio 2 a diferença de cor foi de 1,71 mais escuro e 4,69 mais saturado. Isto significa que a alteração foi mais visível no produto Bio 2.

Outro parâmetro utilizado para verificar indícios de biodegradação foi a perda de massa das amostras após o estudo da biodegradação em produto de compostagem, cujos resultados se apresentam na seguinte tabela.

Tabela 4.12- Resultados da perda de massa das amostras Bio 1 e Bio 2 antes e após o enterro em produto de compostagem

	Amostra Bio 1			Amostra Bio 2		
Ensaio	Massa antes da compostagem (g)	Massa depois da compostagem (g)	Perda de massa (%)	Massa antes da compostagem (g)	Massa depois da compostagem (g)	Perda de massa (%)
Peso	16,852	16,743	0,65	16,6650	16,4780	1,12
Combustibilidade	39,680	38,504	2,96	38,7002	36,9861	4,43
Resistência à Tração	42,867	40,963	4,44	41,7362	38,8656	6,88
Resistência ao Rasgamento	33,857	31,807	6,05	33,1986	31,8315	4,12
Resistência à Flexão	3,630	3,425	5,63	3,5277	3,2885	6,78
Resistência à Luz (36,0 cm²)	6,639	6,165	7,14	4,2634	3,9159	8,15
Resistência à abrasão	2,033	1,937	4,75	1,3045	1,1493	11,89

A perda de massa (%) registou valores compreendidos entre 0,65 e 11,89%. A maior perda de massa ocorreu, de um modo geral, no produto Bio 2, o que pode estar relacionado com o tipo de plastificante usado. As diferenças observadas poderão, também, em certa medida, estar relacionadas com as dimensões/formato das amostras, uma vez que, uma maior área superficial de contacto, entre amostras e produto de compostagem, favorecerá a degradação. Contudo, os resultados obtidos não permitem estabelecer, claramente, uma relação causal.

Estes resultados podem ser complementados com as análises térmicas apresentadas no tópico seguinte.

4.4. Análises Térmicas

Com o objetivo de comparar as propriedades térmicas dos produtos Bio 1 e Bio 2, foram realizadas análises térmicas.

De modo a interpretar melhor os resultados, apresentam-se primeiramente os termogramas dos principais componentes individuais usados na formulação, sendo eles, a resina PVC e os plastificantes biológicos.

De realçar que na formulação das pastas PVC, usadas na Monteiro, Ribas-Revestimento, utilizam-se normalmente dois tipos de resinas de PVC que se diferenciam no valor K (ou número de viscosidade) e no tamanho das partículas, a PVC 1 (mais viscosa) e PVC 2 (menos viscosa). Esta mistura de resinas serve, justamente, para que a viscosidade da pasta esteja num valor intermédio entre as duas, melhorando a penetração da pasta no suporte. Nas figuras 4.3 à 4.6 estão representados os termogramas dos componentes individuais.

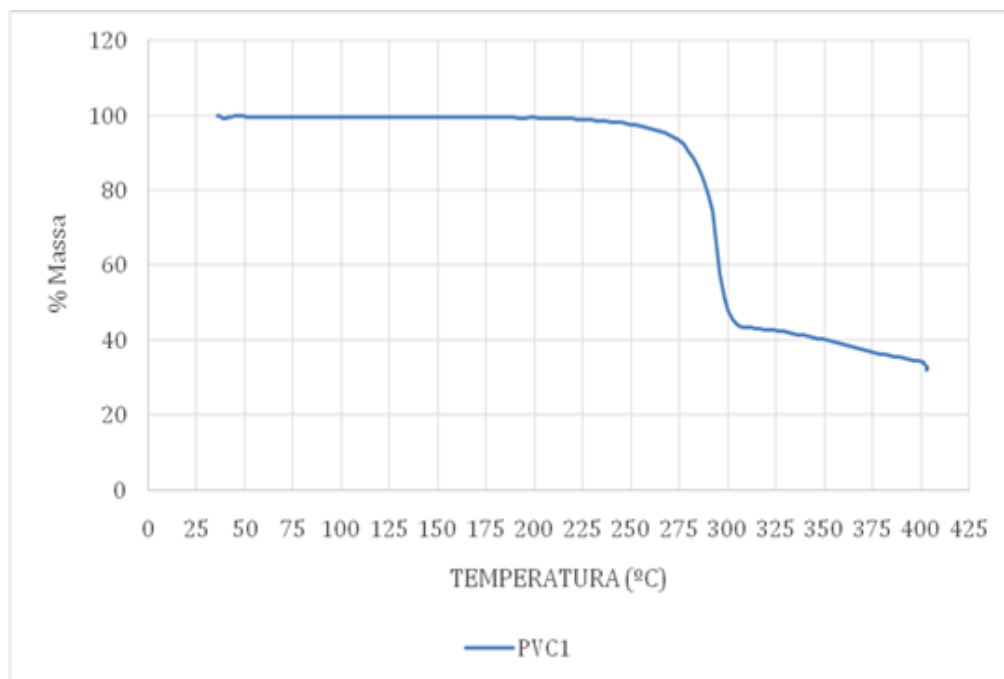


Figura 4.3-Resultados do ensaio de termogravimetria (TG) para a resina de PVC 1

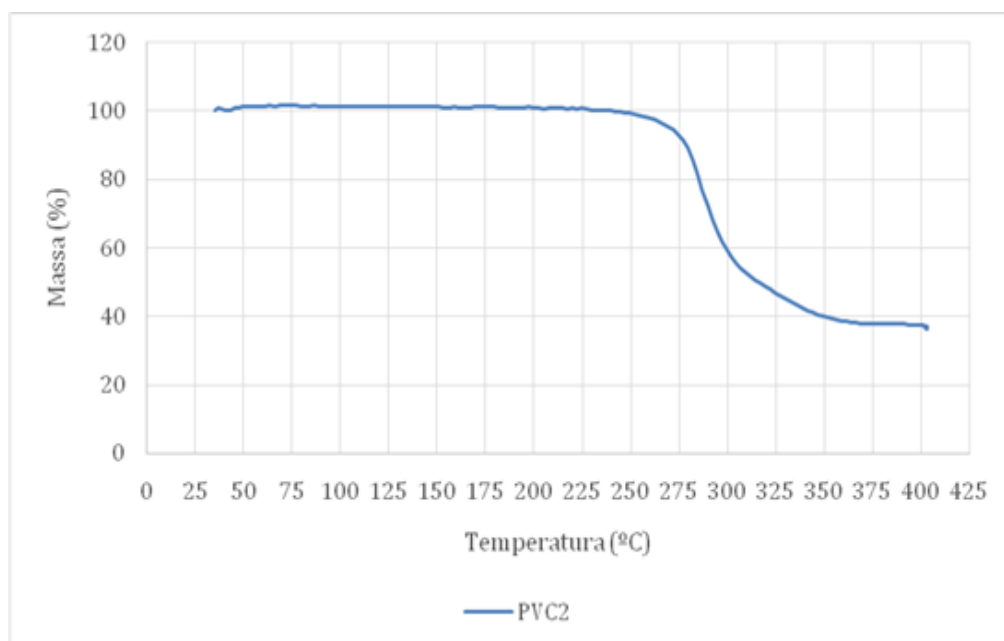


Figura 4.4-Resultados do ensaio de termogravimetria (TG) para a resina de PVC2

Como é possível observar, as duas resinas apresentam comportamentos diferentes quando submetidas ao aquecimento nas mesmas condições. Observando-se os

termogramas (TG), a perda de massa para a resina de PVC 1 é mais rápida com uma inflexão mas acentuada do que a resina de PVC 2. Nas figuras 4.3 e 4.4 verifica-se que as duas resinas começam a decompôr-se a valores de temperatura próximos de 270 °C. A perda de massa registada foi de 31% para a resina PVC1 e 35% para resina PVC2.

Os termogramas, DSC, estão apresentados nas figuras seguintes (Figuras 4.5 a 4.6).

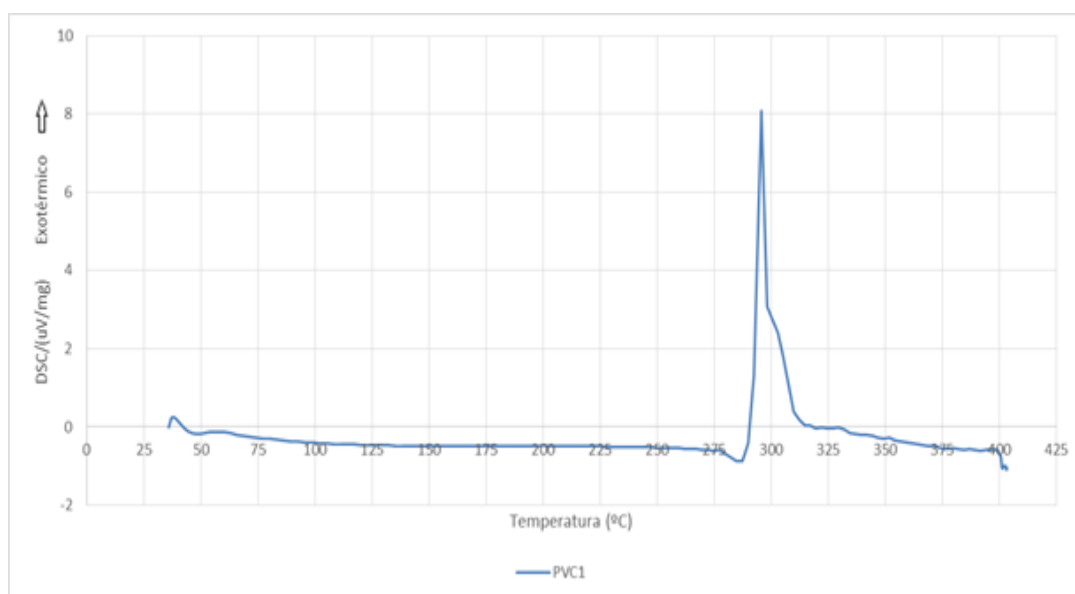


Figura 4.5-Resultados do ensaio do DSC para a resina de PVC 1

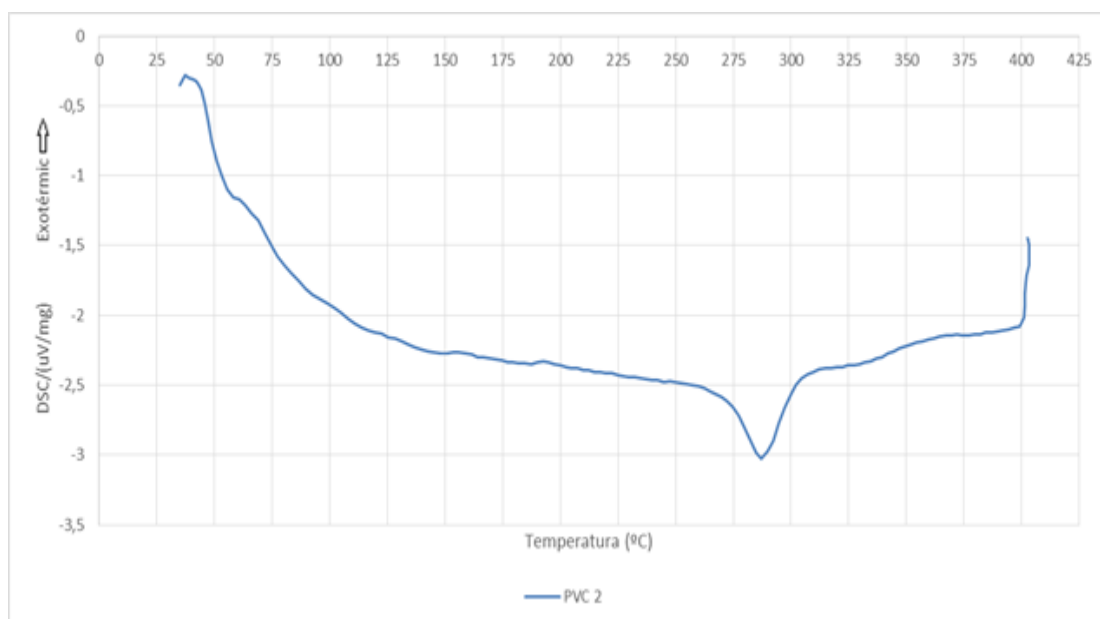


Figura 4.6-Resultados do ensaio do DSC para a resina de PVC 2

Na figura 4.5, observa-se que no termograma do PVC1 há formação de dois picos exotérmicos mal resolvidos a uma temperatura próxima de (295 °C) e para a resina de PVC 2 (figura 4.6), observa-se formação de um pico endotérmico a uma temperatura de 285 °C. Esses picos representam temperaturas máximas de decomposição.

A justificação para o comportamento diferente das duas resinas deve-se aos processos que ocorrem nas análises térmicas de materiais poliméricos que dependem de diversos parâmetros como a massa molar do polímero (tamanho da cadeia polimérica), ramificação da cadeia, quantidade de impurezas e do processo de polimerização [68].

Dado que no produto final temos uma mistura das duas resinas realizou-se ensaios de análise térmica da mistura numa proporção 1:1. Os termogramas obtidos estão representados nas figuras 4.7 e 4.8.

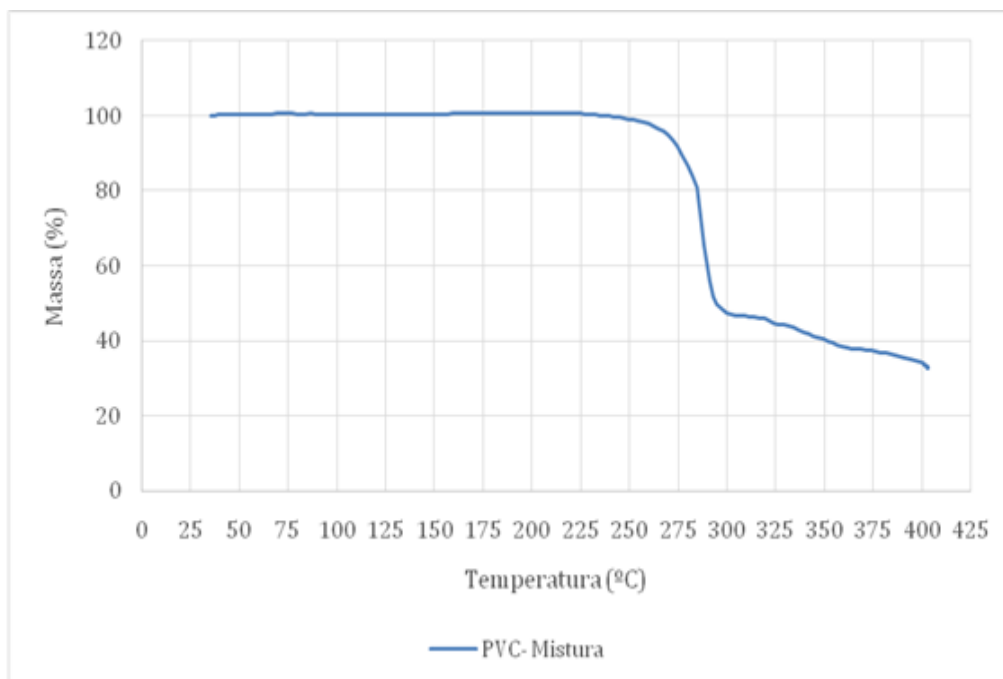


Figura 4.7-Representação do ensaio da TG para a mistura das resinas de PVC

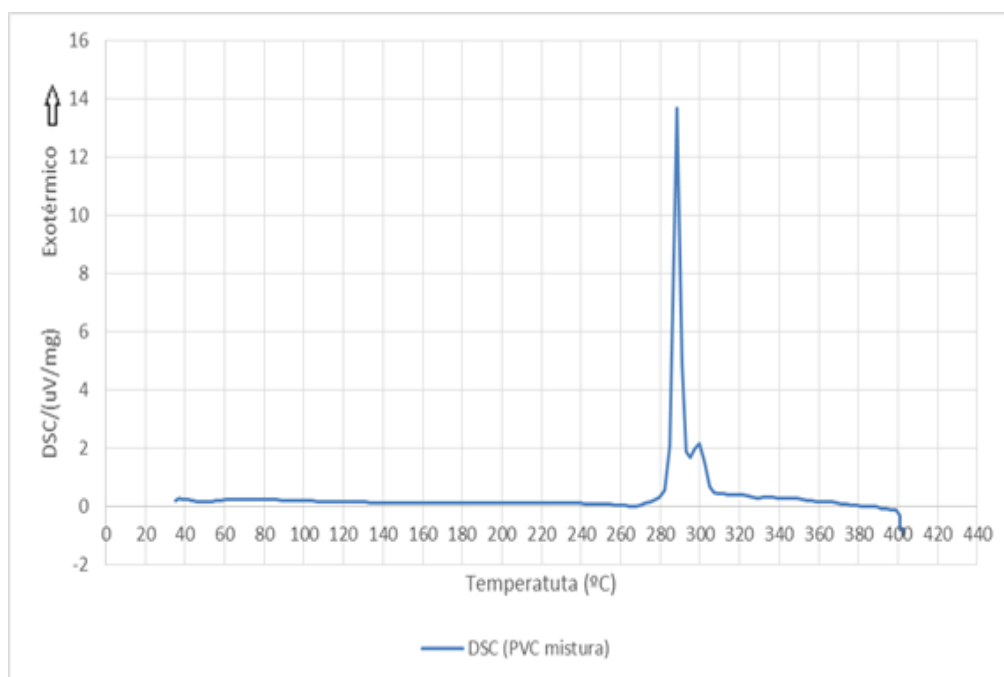


Figura 4.8-Representação do ensaio do DSC para a mistura das resinas de PVC

A partir da figura 4.8 é possível observar que a mistura das duas resinas resulta numa curva com dois picos exotérmicos (290 °C e outro a 300 °C) comportamento semelhante ao obtido para o PVC1. A diferença observada no comportamento térmico das duas resinas não é, nesta fase, possível de justificar, quer com base nos ensaios realizados quer com base na informação disponível sobre os dois polímeros. Há ainda a realçar que a mistura física não simula o processo a que mistura das duas resinas e aditivos são submetidos durante a produção.

Efetuuou-se, também, a análise por TG/DSC dos plastificantes biológicos usados, por serem um dos principais componentes da formulação. Os termogramas obtidos estão representados nas figuras 4.9 a 4.12.

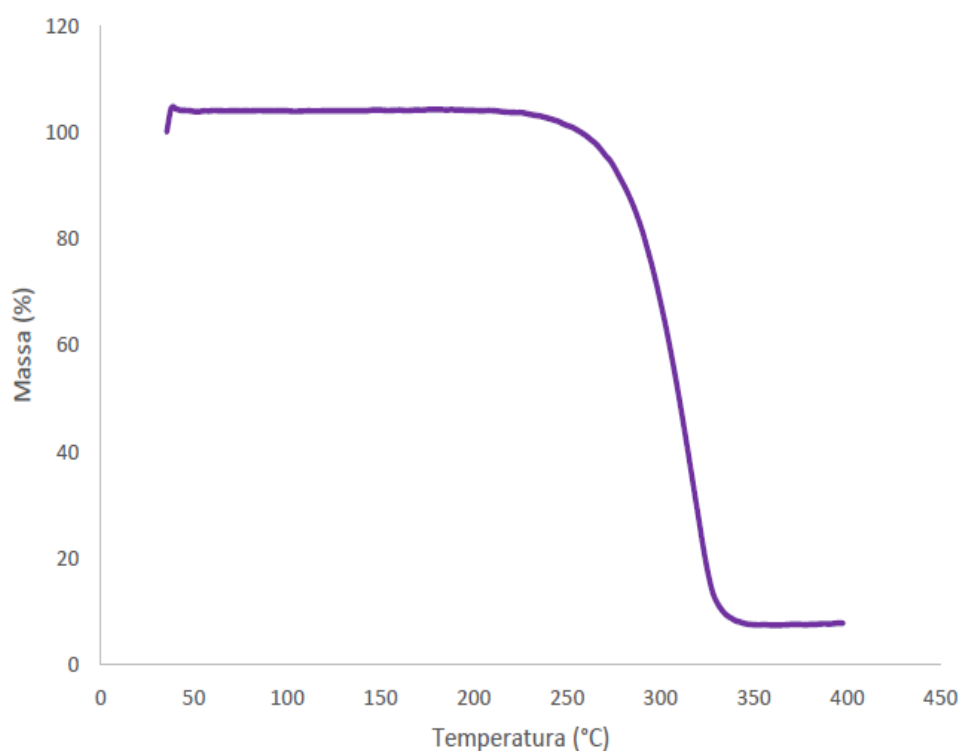


Figura 4.9-Representação gráfica da termogravimetria do plastificante Bio 1[2]

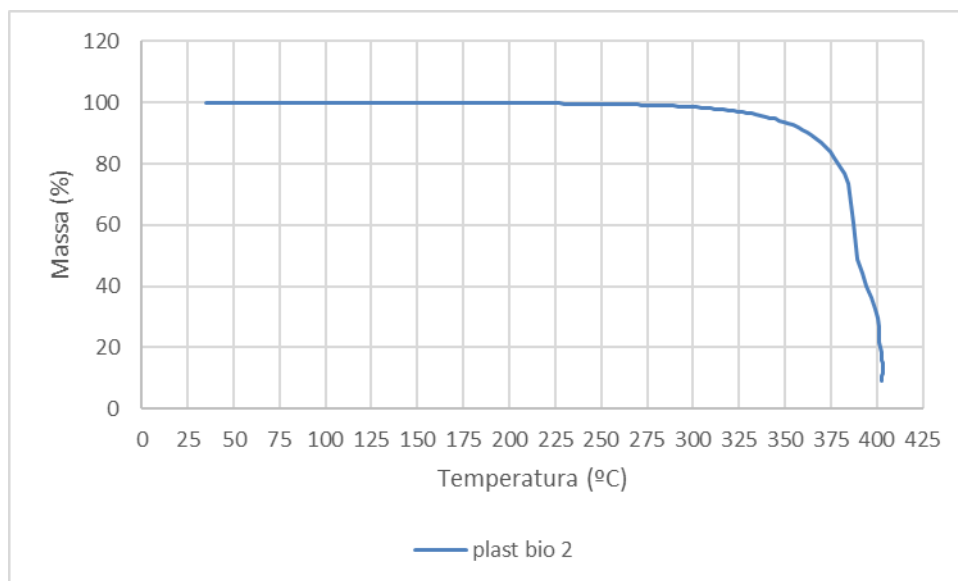


Figura 4.10-Representação gráfica do ensaio da termogravimetria (TG) do plastificante Bio 2

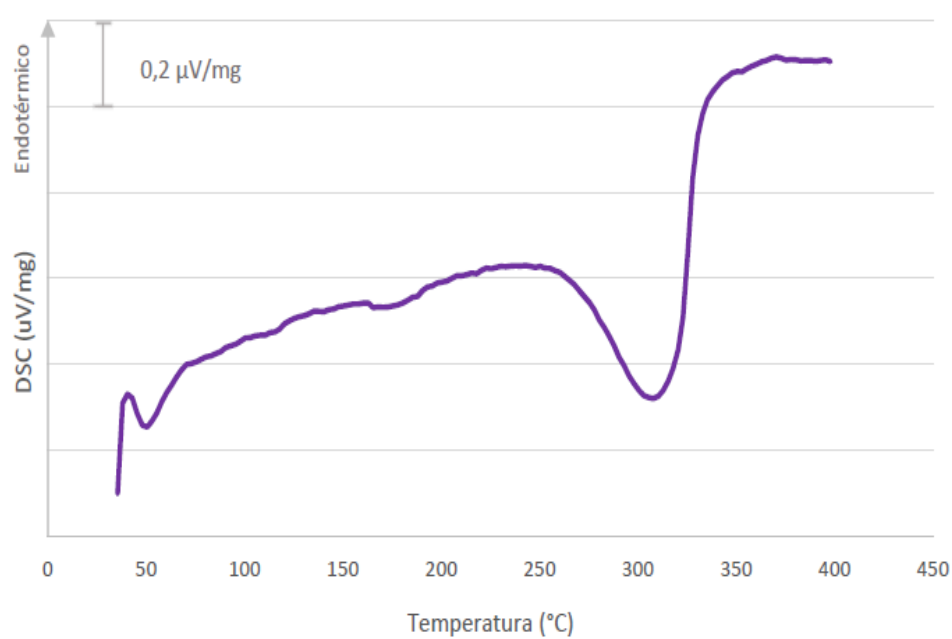


Figura 4.11-Representação gráfica do DSC do plastificante Bio 1[2]

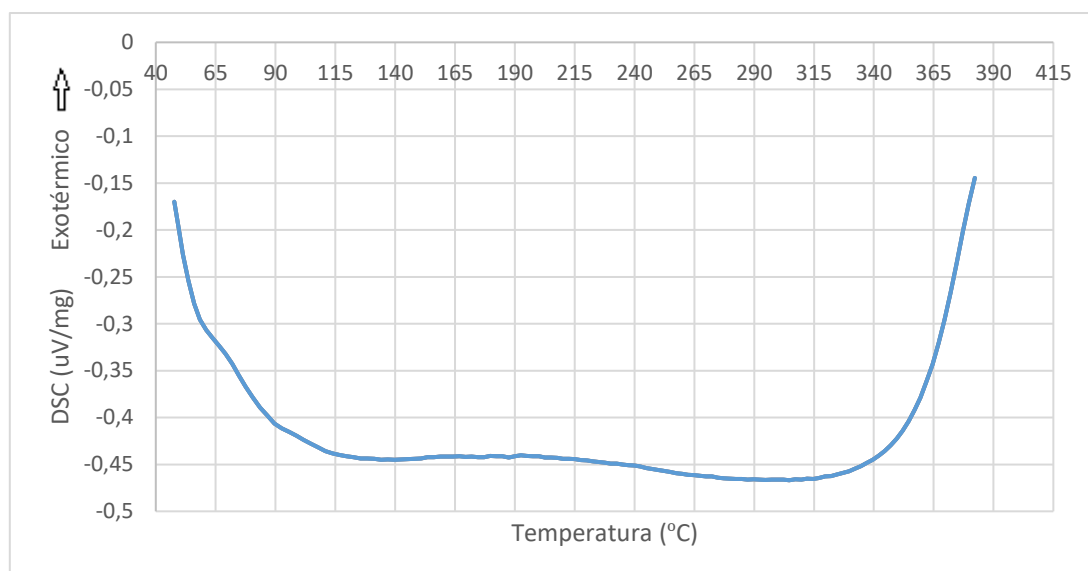


Figura 4.12-Representação gráfica do DSC do plastificante Bio 2

Com base nos resultados apresentados nas figuras 4.9 e 4.10, é possível observar que o plastificante Bio 1 apresenta um valor de temperatura de início de perda de massa (Tonset) mais baixo (260 °C) em relação ao plastificante Bio 2 (350 °C).

No caso dos ensaios de DSC, o plastificante Bio 1 apresenta um pico endotérmico com uma temperatura máxima de pico de aproximadamente 310 °C, e o plastificante Bio 2, não apresenta pico no intervalo estudado.

De seguida, estudou-se o comportamento térmico dos couros sintéticos, desenvolvidos, designados por produto Bio 1 e produto Bio 2, antes e depois da biodegradação.

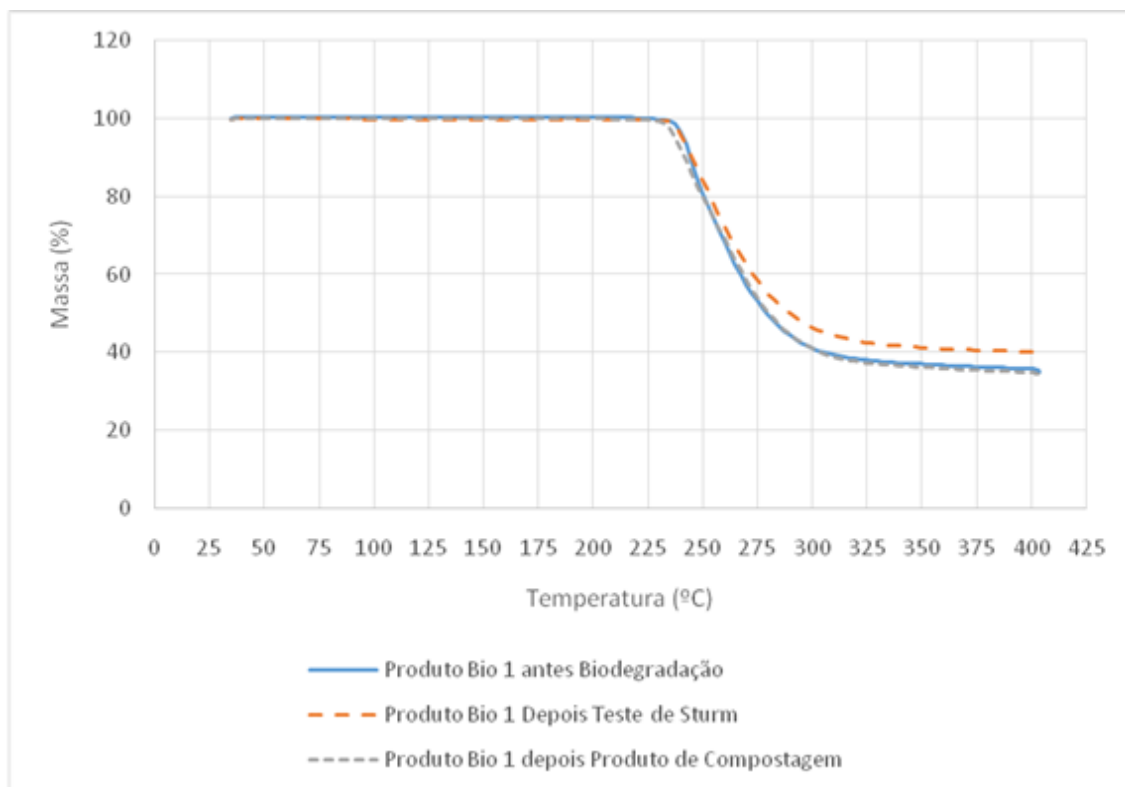


Figura 4.13-. Representação gráfica dos termogramas obtidos para o produto Bio 1, antes e depois do teste de Sturm e compostagem

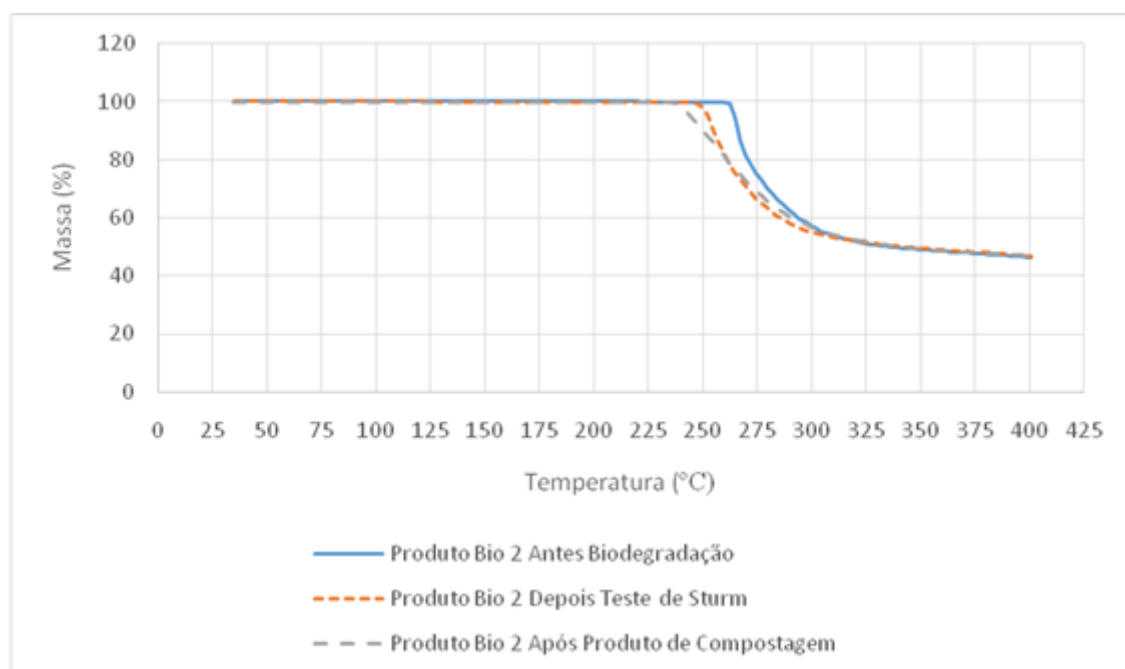


Figura 4.14-Representação gráfica dos termogramas obtidos para o produto bio 2. Antes e depois do teste de Sturm e compostagem

De acordo com as figuras 4.13 e 4.14, verifica-se que a presença do plastificante e outros aditivos influencia no comportamento térmico do produto, uma vez que as temperaturas de início de perda de massa (*Tonset*) para os dois produtos são menores comparativamente aos PVC individuais.

Podemos observar nos gráfico de TG, que nos estudos pelo teste de *Sturm* e enterro em produto de compostagem, comparando os valores antes e depois dos ensaios de biodegradação, o produto Bio 2 apresenta uma variação significativa nas temperaturas *onset* enquanto que no produto Bio 1 as diferenças são inferiores.

Os valores das temperaturas de início de perda de massa (*Tonset*) e temperaturas de fim de perda de massa (*Tendset*), estão apresentadas com mais detalhes na tabela 4.12.

Tabela 4.13-Valores das temperaturas de início e fim de perda de massa para os produtos Bio 1 e Bio 2 no ensaio da termogravimetria (TG)

	Antes do teste de Sturm		Depois do teste de Sturm		Depois Enterro em Produto de Compostagem	
Amostra	<i>Tonset</i> (°C)	<i>Tendset</i> (°C)	<i>Tonset</i> (°C)	<i>Tendset</i> (°C)	<i>Tonset</i> (°C)	<i>Tendset</i> (°C)
Bio 1	230	305	235	308	233	303
Bio 2	265	310	250	305	240	310

A partir dos valores da tabela acima, é possível observar que o produto Bio 1 não apresenta diferenças significativas nas temperaturas de início e de fim da perda de massa nos diferentes ensaios realizados. A maior diferença observada é de 5 °C para *Tonset* (antes e após teste de *Sturm*) e cerca de 2 °C para *Tendset*. No caso do produto Bio 2, observa-se uma diferença muito significativa para os valores de temperatura de *Tonset*, com uma variação de 25 °C para *Tonset* (antes e após enterro em produto de compostagem) e de 15 °C (antes e após o teste de *Sturm*).

O deslocamento para temperaturas *onset* mais baixas justifica-se, provavelmente, pelo facto das ligações químicas no couro enfraquecerem após o ensaio de biodegradação, o que resulta numa menor estabilidade dos produtos. Pode-se concluir que há indícios de

biodegradação para os dois couros estudados, sendo o produto Bio 2, comparativamente, ao produto Bio 1 o que apresenta uma variação mais significativa.

Nas figuras 4.15 e 4.16, apresentam-se os resultados dos ensaios de calorimetria diferencial de varrimento (DSC) para os dois produtos Bio, antes e depois da biodegradação.

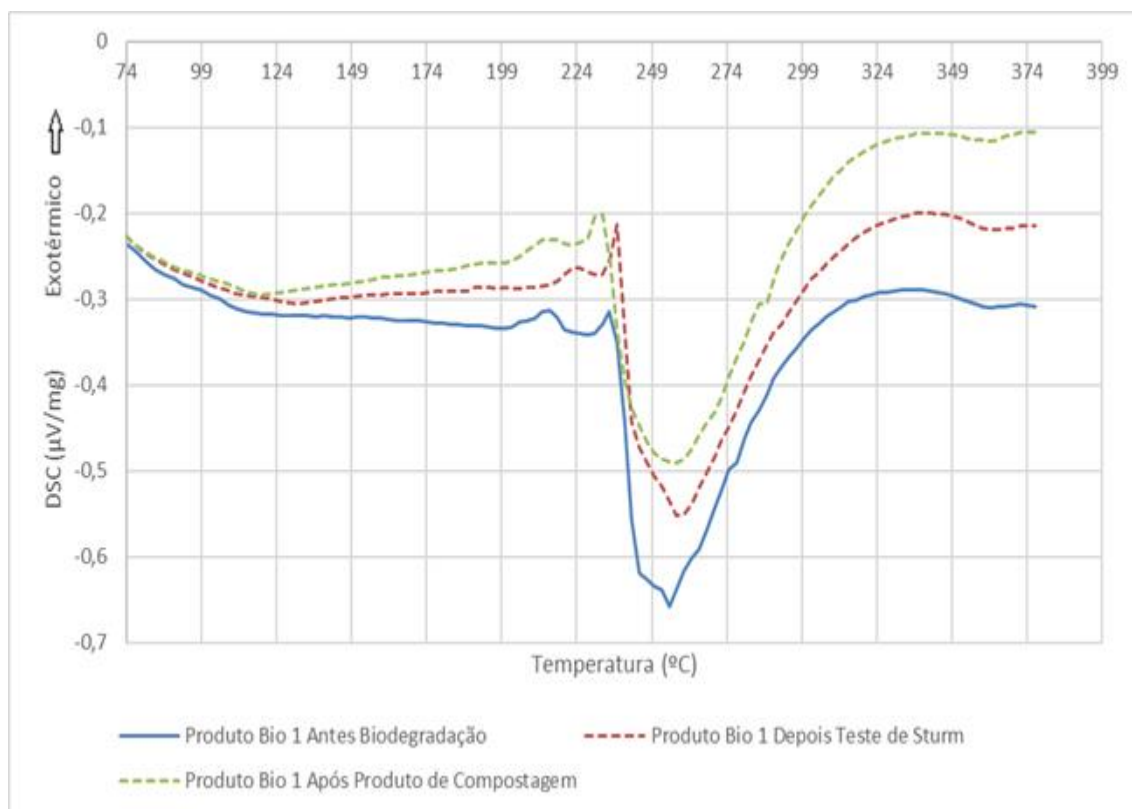


Figura 4.15-Representação gráfica do ensaio de calorimetria diferencial de varrimento (DSC) obtidos para o produto Bio 1 antes e depois do teste de Sturm e após enterro em produto de compostagem

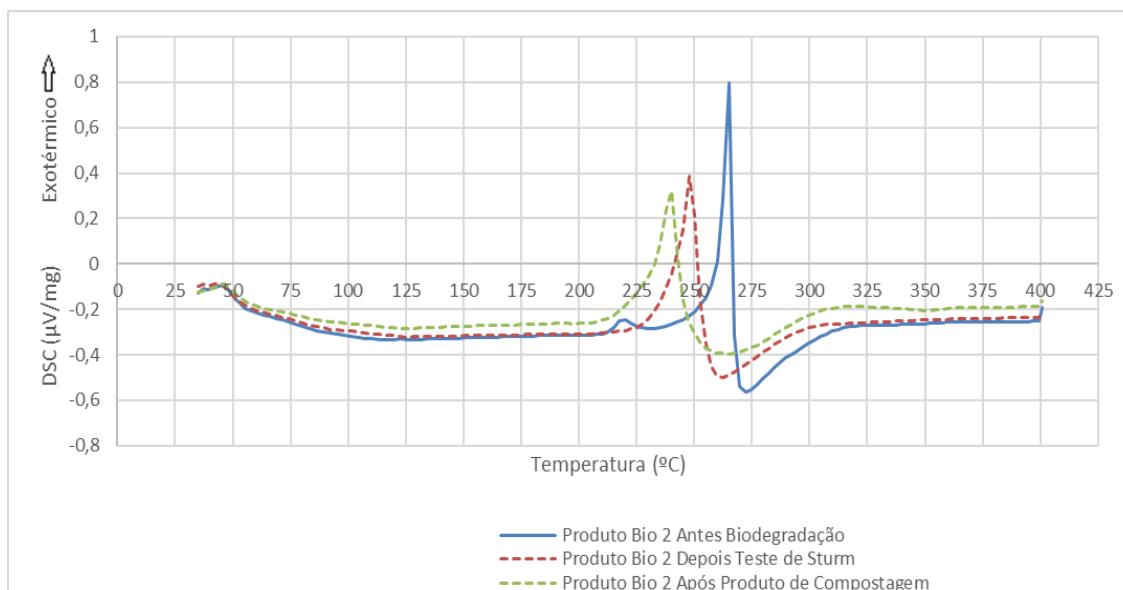


Figura 4.16-Representação gráfica do ensaio de calorimetria diferencial de varrimento (DSC) obtidos para o produto Bio 2 antes e depois do teste de Sturm e após enterro em produto de compostagem

Observa-se, na Figura 4.15, para o couro Bio 1 a formação de um pico mal resolvido e largo, com um valor de temperatura de pico de 257 °C, podendo ser o resultado de mais que um processo térmico. Estas amostras apresentam um comportamento térmico semelhante ao plastificante que lhe foi incorporado.

No entanto, para o couro Bio 2, com o plastificante usado não apresenta qualquer pico na zona estudada, o comportamento térmico deste produto é próximo do observado para as resinas de PVC.

Uma outra observação feita através das figuras 4.15 e 4.16 está na diferença das temperaturas de início (*onset*) e de fim (*endset*) antes e depois dos ensaios de biodegradação.

Tabela 4.14-Valores das temperaturas de início e fim de perda de massa para os produtos Bio 1 e Bio 2 no ensaio da calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

	Antes do teste de <i>Sturm</i>			Depois Teste de <i>Sturm</i>			Após enterro em Produto Compostagem		
Amostra	Tonset (°C)	Tendset (°C)	Tpico (°C)	Tonset (°C)	Tendset (°C)	Tpico (°C)	Tonset (°C)	Tendset (°C)	Tpico (°C)
Bio 1	232	310	255	238	317	257	230	319	253
Bio 2	255	305	265;272	230	295	252;257	220	305	240;253

De acordo com a tabela 4.13, verifica-se que para o produto Bio 1, a temperatura *onset* é de 232 °C, com uma diferença máxima de 6 °C entre os testes antes e depois o teste de *Sturm* e de 2 °C antes e após o enterro em produto de compostagem.

No caso do produto Bio 2 na tabela 4.13, observa-se uma variação da temperatura de 25 °C na *Tonset* (antes e após o teste de *Sturm*) e de 35 °C na *Tonset* (antes e após o enterro em produto de compostagem).

Na temperatura *endset*, observa-se que no produto Bio 1 houve uma variação de 9 °C antes e depois testes de biodegradação e que no produto Bio 2 a diferença foi de até 10 °C antes e depois os testes de biodegradação.

Pode-se concluir que ocorreram, de facto, alterações nos dois produtos, mas que no caso do produto Bio 2 as diferenças foram mais significativas, o que pode sugerir uma maior percentagem de biodegradação em relação ao produto Bio 1, resultados estes que podem ser confirmados através da perda de massa dos dois produtos.

5. Conclusão e Sugestão para Trabalhos Futuros

Desenvolveu-se, neste trabalho, dois couros artificiais para aplicação em estofos destinados a espaços públicos. Para o efeito, procedeu-se a algumas alterações na formulação do produto convencional, tendo-se substituído o *masterbatch* de azodicarbonamida pelo *masterbatch* de amido e água e o plastificante ftálico pelo plastificante citrato de acetiltributílo (produto Bio 1) ou pelo plastificante designado Bio 2.

Nos estudos realizados verificou-se que a substituição da azodicarbonamida pelo *masterbatch* de amido, não permite atingir o mesmo grau de expansão do produto convencional, resultados estes que estão de acordo com os valores obtidos em trabalhos anteriores [2].

Relativamente aos ensaios físico-mecânicos, concluiu-se que as duas versões produzidas apresentavam resultados próximos, mas inferiores às especificações, devido à ausência do suporte. A remoção do suporte permitiu um estudo mais objetivo quanto à biodegradação das pastas de PVC. Adicionalmente, existem outras aplicações possíveis para estes produtos, que cumprem com as especificações, como por exemplo para aplicações em marroquinaria.

No estudo da biodegradabilidade, pelo teste de *Sturm*, observou-se que os dois produtos apresentavam, com base na taxa de dióxido de carbono produzido, comportamentos semelhantes não se tendo registado um crescimento microbiano significativo durante o período estudado (57 dias). Os valores de variação de perda de massa foram de 7,13 % e 8,30 %, para o produto Bio 1 e Bio 2, respetivamente. Nos ensaios realizados na Lipor registaram-se variações de massa compreendidas entre 0,65 e 11,9%.

No que concerne aos ensaios por TG, observou-se que a variação no valor da temperatura de início de perda de massa (*Tonset*) do produto Bio 1 foi inferior à obtida para o produto Bio 2. A temperatura de início de perda de massa, para o produto Bio 2, diminuiu 15 °C, após o teste de *Sturm*, e 25 °C após o enterro em produto de compostagem. Para o produto Bio 1, as diferenças foram de 5 °C e 2 °C, respetivamente.

Nos ensaios de DSC, constatou-se que para o produto Bio 1 a *Tonset* apresentou uma diferença máxima de 6 °C, no teste de *Sturm*, e de 2 °C no produto de compostagem. O produto Bio 2 registou uma variação de 25 °C, na *Tonset*, no teste de *Sturm*, e de 35 °C no ensaio em produto de compostagem.

Como propostas, para trabalho futuro, sugere-se a utilização da fibra de acetato de celulose como suporte têxtil, que apresente resistência à chama e carácter biodegradável [73,74,75]. Propõem-se, ainda, o desenvolvimento de novos produtos com amido modificado, nomeadamente o acetato de amido, por apresentar melhores propriedades mecânicas e ser biodegradável [76,77]. Sugere-se, também, a utilização de um solo que apresente uma razão C:N próxima de 30:1, de maneira a contribuir para um melhor crescimento dos microrganismos e aumentar a velocidade do processo de biodegradação.

6. Bibliografia

- [1] Plastics Europe, «Plastics – the Facts 2018 An analysis of European plastics production, demand and waste data». 2018.
- [2] Sofia Neves de Sousa, «Desenvolvimento de Revestimento Biodegradável para Estofos Contract», Instituto Superior de Engenharia do Porto, 2018.
- [3] SIA Lda., «Estudo do Impacte Ambiental . Volume I – Resumo Não Técnico do Projeto de Licenciamento Industrial da Monteiro, Ribas - Revestimentos, S.A.» Fev-2014.
- [4] C. Leão, «Auditoria à gestão de Resíduos Industriais, Tese de Mestrado em Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia do Porto, 5-9 pp». Jul-2014.
- [5] Kompass, «Monteiro, Ribas - Revestimentos, S.a., Estrada Da Circunvalação ..., N. FISCAL 508396387». [Em linha]. Disponível em: <https://pt.kompass.com/c/monteiro-ribas-revestimentos-s-a/pt063133/>. [Acedido: 24-Set-2019].
- [6] Bizearch, «Monteiro, Ribas - Industrias, S. A.» [Em linha]. Disponível em: http://www.bizearch.com/company/Monteiro_Ribas_Industrias_S_A_214587.htm. [Acedido: 24-Set-2019].
- [7] Monteiro,Ribas- Indústria, «Guia de Acolhimento da Monteiro, Ribas- Indústria». .
- [8] International Council of Tanners, «“O que é couro | ICT Leather”». .
- [9] Comissão Europeia, «The leather industry in the EU», *Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs - European Commission*, 05-Jul-2016. [Em linha]. Disponível em: https://ec.europa.eu/growth/sectors/fashion/leather/eu-industry_en. [Acedido: 21-Ago-2019].
- [10] euroleather, «Social and Environmental Report the European leather industry». 2012.
- [11] «leather | History & Facts | Britannica.com». [Em linha]. Disponível em: <https://www.britannica.com/topic/leather>. [Acedido: 21-Ago-2019].
- [12] Grand View Research, «Synthetic Leather Market Size & Share | Industry Trends Report, 2025». [Em linha]. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/synthetic-leather-market>. [Acedido: 24-Ago-2019].
- [13] Market Research Future, «Artificial Leather Market Research Report - Forecast 2022 | MRFR». [Em linha]. Disponível em:

- <https://www.marketresearchfuture.com/reports/artificial-leather-market-2426>.
[Acedido: 21-Ago-2019].
- [14] Bitang Karunia Abadi, «PU Leather vs PVC Leather - What's The Difference?», *Bintang Karunia Abadi*, 11-Mar-2018. .
- [15] Markets and Markets, «Synthetic Leather (Artificial Leather) Market by Type, End-Use Industry & by Geography - 2021 | MarketsandMarkets | Last Updated on August-2019». [Em linha]. Disponível em: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/synthetic-leather-market-6616309.html>. [Acedido: 21-Ago-2019].
- [16] S. Marceneiro e R. Alves, «Effects of Poly (vinyl chloride) Morphological Properties on the Rheology/Aging of Plastisols and on the Thermal/Leaching Properties of Films Formulated Using Nonconventional Plasticizers», vol. Industrial & Engineering Chemistry Research, pp. 1454–1467, Jan. 2018.
- [17] A. Rodolfo, L. Nunes, e W. Ormanji, *Tecnologia do PVC. 2ª Edição. Pro-Editores – Bakrem. Brasil (São Paulo)*. 2006.
- [18] Tizazu Mekonnen e Dr Mussone, «Progress in bio-based plastics and plasticizing modifications», *J. Mater. Chem. A*, pp. 13379–13398, 2013.
- [19] M. Vieira e M. Silva, «Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review», *Sci. Direct Eur. Polym. J.*, pp. 254–263, 2011.
- [20] «PVC. Final Report. Life Cycle Assessment of PVC and of principal competing materials. Production. Resource extraction. Use. Disposal / Recycling - PDF». [Em linha]. Disponível em: <https://docplayer.net/1670482-Pvc-final-report-life-cycle-assessment-of-pvc-and-of-principal-competing-materials-production-resource-extraction-use-disposal-recycling.html>. [Acedido: 26-Abr-2019].
- [21] R. S. Banegas, «Estudos em filmes formados por PVC e agentes plastificantes: Estabilidade, morfologia, propriedades térmicas e mecânicas.», Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.
- [22] Puyou Jia, Haoyu Xia, e Kehan Tang, «Plasticizers Derived from Biomass Resources: A Short Review». 24-Nov-2018.
- [23] S. Kumar, «Recent Developments of Biobased Plasticizers and Their Effect on Mechanical and Thermal Properties of Poly (vinyl chloride): A Review», *Ind. Eng. Chem. Res.*, pp. 11659–11672.

- [24] «CAS No : 77-90-7, Product Name : Acetyltributyl Citrate - API, Chemical Name : Acetyltributyl Citrate», <https://www.pharmaffiliates.com/en>. [Em linha]. Disponível em: <https://www.pharmaffiliates.com/en/pa2889000.html>. [Acedido: 09-Jul-2019].
- [25] P. Jia e H. Xia, «Plasticizers Derived from Biomass Resources: A short Review», *polymers*, pp. 1–27, Nov. 2018.
- [26] Liliana Martinho, «Revestidos de PVC para estofos – Causas da formação de fissuras e identificação do mecanismo de falha», Universidade do Minho- Escola de Engenharia, 2013.
- [27] «Spausdinami kvilai arklių dirbtinė oda». [Em linha]. Disponível em: <http://lt.globalpvcleather.com/pu-leather/crazy-horse-synthetic-leather/printed-crazy-horse-artificial-leather.html>. [Acedido: 12-Jan-2019].
- [28] A. Shah e F. Hasan, «Biological degradation of plastics: A comprehensive review», *Sci. Direct*, n. 246–265, 2008.
- [29] Alka Kumari e Doongar R. Chaudhary, «Destabilization of polyethylene and polyvinylchloride structure by marine bacterial strain», *Springer-Verl. GmbH Ger.*, pp. 1507–1516, Nov. 2018.
- [30] «Azodicarbonamide», *American Chemical Society*. [Em linha]. Disponível em: <https://www.acs.org/content/acs/en/molecule-of-the-week/archive/a/azodicarbonamide.html>. [Acedido: 09-Jul-2019].
- [31] R. Cary, S. Dobson, e E. Ball, *Azodicarbonamide*. Geneva: World Health Organization, 1999.
- [32] C. C. Denardin e L. P. da Silva, «Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas», *Ciênc. Rural*, vol. 39, n. 3, pp. 945–954, Jan. 2009.
- [33] L. G. Carr, «Desenvolvimento de Embalagem Biodegradável tipo Espuma a partir de Fécula de Mandioca.», Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (Brasil), 2007.
- [34] «Plastics-Vocabulary». International Standards- ISO 472:2013, 2013.
- [35] Camila Fernanda de Paula Oliveira, «Obtenção e caracterização do amido termoplástico e de suas misturas com polipropileno», Universidade de São Paulo, 2015.

- [36] T. Ahmed e M. Shahid, «Biodegradation of plastics: current scenario and future prospects for environmental safety», *Environ. Sci. Pollut. Res.*, Jan. 2018.
- [37] «(8) (PDF) Avaliação da biodegradação em compósitos com fibras naturais através de perda de massa e produção de CO₂», *ResearchGate*. [Em linha]. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/307963091_Avaliacao_da_biodegradacao_em_compositos_com_fibras_naturais_atraves_de_perda_de_massa_e_producao_de_CO2. [Acedido: 12-Jan-2019].
- [38] P. T. Srinivasan e T. Viraraghavan, «An analysis of the 'Modified Sturm Test' data», *Chemosphere*, pp. 99–102, Jun. 1999.
- [39] Calil, M.R e Gaboardi, F, «Comparison of the biodegradation of poly(ϵ -caprolactone), cellulose acetate and their blends by the Sturm test and selected cultured fungi. *Polymer Testing*». 2006.
- [40] Andreas Lendlein e Dr. Adam Sisson, «Analytical Methods for Monitoring Biodegradation Processes of Environmentally Degradable Polymers», 2011.
- [41] Anna C. Palmisano e Morton A. Barlaz, *Microbiology on solid waste*. .
- [42] Gaurav Kale e Rafael Auras, «compostability of bioplastic packing materials: An Overview», *Macromol. Biosci.*, vol. 7, pp. 255–277, 2007.
- [43] «Pilha de compostagem - microbewiki». [Em linha]. Disponível em: https://microbewiki.kenyon.edu/index.php/Compost_pile. [Acedido: 22-Ago-2019].
- [44] C. Sempiterno, «Compostagem», p. 3, 2016.
- [45] Muhammad Ishtiaq Ali e Safia Ahmed, «Isolation and molecular characterization of polyvinyl chloride (PVC) plastic degrading fungal isolates», *J. Basic Microbiol.*, pp. 18–27, Set. 2012.
- [46] H. A. Sabev, P. S. Handley, e G. D. Robson, «Fungal colonization of soil-buried plasticized polyvinyl chloride (pPVC) and the impact of incorporated biocides», *Microbiol. Read. Engl.*, vol. 152, n. Pt 6, pp. 1731–1739, Jun. 2006.
- [47] Lipor, «Descrição do Processo de Compostagem na Lipor». .
- [48] «Instituto Pedro Nunes». [Em linha]. Disponível em: <https://www.ipn.pt/laboratorio/LEDMAT/ensaio/2>. [Acedido: 09-Jul-2019].
- [49] Gabriela Bueno Denari e Éder Tadeu Gomes Cavalheiro, «Princípios e aplicações de análise térmica», Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, 2012.

- [50] Doris Cecilia Farfan Del Carpio, «Degradação Físico-química do PVC causada por derivados do petróleo», Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – Mestrado em Engenharia dos Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos, 2009.
- [51] K. Aouachria e V. Massardier, «Evaluation of the Effects of Acetyl Tributyl Citrate as Bio-Based Plasticizers on the Physical, Thermal, and Dynamical Mechanical Properties of Poly (vinyl chloride)/ Polymethyl Methacrylate», *J. Vinyl Addit. Technol.*, pp. E73–E82, 2019.
- [52] International Organization for Standardization, «ISO 2286-2:2016 Rubber- or plastics-coated fabrics -- Determination of roll characteristics -- Part 2: Methods for determination of total mass per unit area, mass per unit area of coating and mass per unit area of substrate», *ISO*. [Em linha]. Disponível em: <http://www.iso.org/cms/render/live/en/sites/isoorg/contents/data/standard/06/55/65590.html>. [Acedido: 12-Set-2019].
- [53] International Organization for Standardization, «ISO 2286-3:2016 Rubber- or plastics-coated fabrics -- Determination of roll characteristics -- Part 3: Method for determination of thickness», *ISO*. [Em linha]. Disponível em: <http://www.iso.org/cms/render/live/en/sites/isoorg/contents/data/standard/06/55/65591.html>. [Acedido: 12-Set-2019].
- [54] Fire Testing Technology, «FMVSS 302 The Federal Motor Vehicle Safety Standard No. 302». .
- [55] International Organization for Standardization, «ISO 2555:1989 Plastics -- Resins in the liquid state or as emulsions or dispersions -- Determination of apparent viscosity by the Brookfield Test method», *ISO*. [Em linha]. Disponível em: <http://www.iso.org/cms/render/live/en/sites/isoorg/contents/data/standard/00/75/7504.html>. [Acedido: 12-Set-2019].
- [56] International Organization for Standardization, «ISO 1421:2016 Rubber- or plastics-coated fabrics -- Determination of tensile strength and elongation at break», *ISO*. [Em linha]. Disponível em: <http://www.iso.org/cms/render/live/en/sites/isoorg/contents/data/standard/06/55/65588.html>. [Acedido: 12-Set-2019].
- [57] International Organization for Standardization, «ISO 4674-1:2016 Rubber- or plastics-coated fabrics -- Determination of tear resistance -- Part 1: Constant rate of

- tear methods», *ISO*. [Em linha]. Disponível em: <http://www.iso.org/cms/render/live/en/sites/isoorg/contents/data/standard/06/55/65592.html>. [Acedido: 12-Set-2019].
- [58] International Organization for Standardization, «ISO 5402-1:2017 Leather — Determination of flex resistance — Part 1: Flexometer method», *ISO*. [Em linha]. Disponível em: <http://www.iso.org/cms/render/live/en/sites/isoorg/contents/data/standard/06/71/67103.html>. [Acedido: 12-Set-2019].
- [59] International Organization for Standardization, «ISO 5470-2:2003 Rubber- or plastics-coated fabrics — Determination of abrasion resistance — Part 2: Martindale abrader», *ISO*. [Em linha]. Disponível em: <http://www.iso.org/cms/render/live/en/sites/isoorg/contents/data/standard/03/78/37847.html>. [Acedido: 12-Set-2019].
- [60] International Organization for Standardization, «ISO 2411:2017 Rubber- or plastics-coated fabrics -- Determination of coating adhesion», *ISO*. [Em linha]. Disponível em: <http://www.iso.org/cms/render/live/en/sites/isoorg/contents/data/standard/07/02/70220.html>. [Acedido: 12-Set-2019].
- [61] International Organization for Standardization, «ISO 105-B02:2013 Textiles -- Tests for colour fastness -- Part B02: Colour fastness to artificial light: Xenon arc fading lamp test», *ISO*. [Em linha]. Disponível em: <http://www.iso.org/cms/render/live/en/sites/isoorg/contents/data/standard/04/13/41372.html>. [Acedido: 12-Set-2019].
- [62] Cem Aydemir e Semiha Yenidoğan, «Light fastness of printing inks: A review», *J. Graph. Eng. Des.*, vol. 9, pp. 37–43.
- [63] ASTM International, «ASTM D 5338-98 Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials Under Controlled Composting Conditions». .
- [64] Victor Derammelaere, «Biodegradatio of Wet White leather and the Optimization of Installation set up of Sturm Test Biodegradation», Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP), 2018.
- [65] NSAI Standadrs, «EN 14774-3:2009 Solid biofuels - Determination of moisture content - Oven dry method - Part 3: Moisture in general analysis sample». .

- [66] PanReac AppliChem, ITW Reagents, «Nitrogen Determination by Kjedahl Method». .
- [67] Maria Aurora de Silva, «Extração por Solvente In Pulp de solos contaminados com compostos orgânicos», Universidade do Porto, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP), 2003.
- [68] ASTM International, «ASTM D4972-01 Standard Test Method for pH of Soils». .
- [69] Nélia de Fátima Rocha Ferreira, «Potencial de nitrificação líquida em solos da ilha Terceira», Universidade dos Açores Departamento de Ciências Agrárias, 2011.
- [70] Azevedo, J. B. e Carvalho, L. H., «Avaliação da Biodegradação em Compósitos com Fibras Naturais através de Perda de Massa e Produção de CO₂», pp. 1115–1129, Ago. 2016.
- [71] Rodolfo, A., Mei, L., «Mecanismos de Degradação e Estabilização Térmica do PVC. Polímeros: Ciência e Tecnologia», *Polímeros Ciênc. E Tecnol.*, vol. 17, n. 3, pp. 263–275.
- [72] «Como interpretar curvas de TGA e DSC - Análise Térmica». [Em linha]. Disponível em: <http://www.analisestermicas.com.br/como-interpretar-curvas-de-tga-e-dsc/>. [Acedido: 07-Out-2019].
- [73] F. Selcen Kilinc, *Handbook of Fire Resistant Textiles*, 1º. Woodhead Publishing Limited, 2013.
- [74] Raymond E. Donaldson e Charles C. White, «Flameproof Cellulose Acetate Fabrics», US308212.
- [75] Hageun Suh, Kermit Ducketti, e Gajanan Bhat, «Biodegradable and Tensile Properties of Cotton/Cellulose Acetate Nonwovens», *Text. Res. J.*, pp. 230–237, 1996.
- [76] S. Mali e M. Grossmann, «Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização», *Semina Ciênc. Agrár. Londrina*, pp. 137–156, 2010.
- [77] S. C. Alcázar-Alay, M. A. A. Meireles, S. C. Alcázar-Alay, e M. A. A. Meireles, «Physicochemical properties, modifications and applications of starches from different botanical sources», *Food Sci. Technol.*, vol. 35, n. 2, pp. 215–236, Jun. 2015.

7. Anexos

A. Formulação do Produto Convencional

Na tabela A.1 é apresentada a constituição de cada uma das três camadas de plastisol presentes no produto selecionado para estudo, sendo importante referir que o agente de expansão mencionado corresponde ao *masterbatch* de azodicarbonamida.

Tabela A.1-Composição das camadas de plastisol preparadas no artigo convencional e respetiva

Camada	Constituintes	Quantidade (g)
Top	Resina de PVC	100.00
	Plastificante Convencional	67.00
	Agente Estabilizante 1	3.00
	Agente Estabilizante 2	2.00
	Carga	15.00
Espuma	Resina de PVC	100.00
	Plastificante Convencional	50.00
	Retardante de chama 1	10.00
	Retardante de chama 2	15.00
	Carga	30.00
Adesiva	Agente de expansão	4.00
	Resina de PVC	100.00
	Plastificante Convencional	55.00
	Retardante de chama 1	10.00
	Retardante de chama 2	15.00
	Agente de expansão	2.00
	Catalisador	1.00

B. Produção do Dióxido de Carbono do Teste de Sturm

Apresentam-se, na tabela B.1 os valores obtidos para a produção do dióxido de carbono (CO₂) no teste de Sturm

Tabela B.1-Resultados obtidos no teste de Sturm para determinação do dióxido de carbono CO₂ formado pelos microrganismos

Amostra	Dia	Data	Massa média CO ₂ (g)
Branco	1	07/05/2019 [15:00]	0,141
Bio 1			0,695
Bio 2			0,028
Branco	2	08/05/2019 [16:00]	1,527
Bio 1			0,806
Bio 2			1,066
Branco	3	09/05/2019 [12:00]	0,488
Bio 1			0,191
Bio 2			0,671
Branco	4	10/05/2019 [12:15]	0,670
Bio 1			0,297
Bio 2			0,255
Branco	7	13/05/2019 [12:40]	0,701
Bio 1			0,317
Bio 2			0,743
Branco	9	15/05/2019 [15:15]	0,437
Bio 1			0,161
Bio 2			0,209
Branco	11	17/05/2018 [14:00]	0,405
Bio 1			0,285
Bio 2			0,104
Branco	14	20/05/2019 [15:15]	0,788
Bio 1			0,528
Bio 2			0,533
Branco	16	22/05/2019 [13:30]	0,402
Bio 1			0,411
Bio 2			0,176
Branco	18	24/05/2019 [12:30]	0,277
Bio1			0,399
Bio 2			0,263

Amostra	Dia	Data	Massa média CO ₂ (g)
Branco	21	27/05/2019 [12:30]	0,266
Bio 1			0,571
Bio 2			0,314
Branco	24	30/05/2019 [10:55]	0,353
Bio 1			0,644
Bio 2			0,332
Branco	25	31/05/2019 [14:30]	0,243
Bio 1			0,385
Bio 2			0,141
Branco	28	03/06/2019 [16:45]	0,440
Bio 1			0,538
Bio 2			0,327
Branco	30	05/06/2019 [10:45]	0,243
Bio 1			0,295
Bio 2			0,241
Branco	32	07/06/2019 [12:30]	0,219
Bio 1			0,286
Bio 2			0,269
Branco	36	11/06/2019 [12:40]	0,257
Bio 1			0,373
Bio 2			0,443
Branco	38	13/06/2019 [11:40]	0,069
Bio 1			0,164
Bio 2			0,244
Branco	39	14/06/2019 [10:50]	0,044
Bio 1			0,073
Bio 2			0,131
Branco	43	18/06/2019 [14:50]	0,126
Bio 1			0,290
Bio 2			0,488
Branco	46	21/06/2019 [10:35]	0,002
Bio 1			0,159
Bio 2			0,237
Branco	50	25/06/2019 [14:30]	0,451
Bio 1			0,492
Bio 2			0,619
Branco	53	28/06/2019 [14:30]	0,296
Bio 1			0,448
Bio 2			0,438
Branco	57	02/07/2019 [11:40]	0,369
Bio 1			0,551
Bio 2			0,709