



# Desenvolvimento de Couro Artificial Biodegradável

**RITA VALENTE OLIVEIRA SOARES**

Setembro de 2022

POLITÉCNICO DO PORTO  
INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO

---

# DESENVOLVIMENTO DE COURO ARTIFICIAL BIODEGRADÁVEL

---

Rita Valente Oliveira Soares

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



DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

Setembro, 2022



**Candidato:** Rita Valente Oliveira Soares, N° 1161215,  
1161215@isep.ipp.pt

**Orientação Científica:** Ermelinda Manuela Garrido, emg@isep.ipp.pt  
Salomé Teixeira, slt@isep.ipp.pt

**Empresa:** Monteiro Fabrics

**Orientadores:** Gisela Ferreira, gisela.ferreira@monteirofabrics.com  
Patrícia Caetano, patricia.caetano@monteirofabrics.com



DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

Setembro, 2022



# Agradecimentos

Chegando por fim à última fase do meu percurso académico, resta-me agradecer a todos aqueles que contribuíram para o meu sucesso pessoal e profissional.

À Engenheira Ermelinda Manuela Garrido e à Engenheira Salomé Teixeira, orientadoras no Instituto Superior de Engenharia do Porto, por toda a disponibilidade, empenho, apoio e dedicação, prestados sempre com simpatia.

À Engenheira Gisela Ferreira e à Engenheira Patrícia Caetano, orientadoras na Monteiro Ribas – Revestimentos, por me terem acolhido, na empresa, da melhor maneira possível, por todos os conhecimentos transmitidos, pelo voto de confiança e disponibilidade, durante estes meses.

À Monteiro Ribas – Revestimentos pela oportunidade de realizar a dissertação em ambiente industrial, e a todos os trabalhadores por toda a ajuda e disponibilidade, sempre que necessitei.

À equipa do ISEP e do CIETI, pela disponibilidade e apoio à realização dos ensaios de biodegradação e caracterização do solo.

Aos meus pais, a quem estarei eternamente grata por todas as oportunidades que me proporcionaram ao longo deste percurso, por todo o amor, apoio e dedicação incondicionais.

Ao meu irmão, Vasco, por toda a paciência, preocupação, apoio e motivação.

Ao meu namorado, Luís, por todo o amor, dedicação, apoio e principalmente, por toda a motivação durante estes anos de estudo.

À Inês e à Bruna, por terem sido as melhores colegas de casa e por estarem presentes em todos os momentos.

Às Terroristas e à Beatriz, por terem partilhado comigo este percurso e pela amizade incondicional.

Aos restante familiares e amigos, por terem acreditado em mim, pelo apoio e por estarem presentes nas fases importantes da minha vida.



# Resumo

Em trabalhos anteriores, foram desenvolvidos dois produtos, Produto 1 e Produto 2, que apresentam na sua constituição, respetivamente, 60,72 % e 57,39 % de matérias-primas de origem renovável, biológica ou sustentável, cumprindo assim o objetivo proposto de produzir um produto que contenha no mínimo 50 % deste tipo de matéria-prima na sua composição. No entanto, apenas o Produto 1 se encontra aprovado e em comercialização, enquanto o Produto 2 ainda se encontra em fase de estudo.

Partindo do Produto 1, que comparativamente ao produto convencional apresenta na sua formulação um plastificante biodegradável de citrato de acetiltributilo (ATBC) em vez do plastificante convencional de ftalato de diisononilo, um agente de expansão que consiste numa *masterbatch* de amido com água em substituição da azodicarbonamida (ADCA), uma carga de resíduos de castanha em vez de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), e um suporte 100% de algodão biológico espesso em alternativa ao suporte convencional constituído por 65% poliéster e 35% algodão, desenvolveram-se novos produtos por alteração da respetiva formulação.

As alterações efetuadas consistiram na eliminação da *masterbatch* de amido com água, na substituição da carga resíduos de castanha por fibra de coco e na substituição dos retardantes de chama convencionais por hidróxido de alumínio natural e por celulose de cânhamo. Além destas modificações também foi feita a análise da *performance* dos retardantes de chama mencionados na presença de borato de zinco em 5 *phr*.

Quanto ao estudo da eliminação da *masterbatch* de amido com água, em paralelo com substituição do suporte convencional por um algodão espesso, observou-se que o valor da espessura se apresenta dentro do intervalo de valores de especificação. Por outro lado, a substituição dos resíduos de castanha por fibra de coco não se mostrou eficiente uma vez que, a fibra de coco não permitiu a obtenção de uma camada uniforme.

No que diz respeito ao estudo da alteração dos retardantes de chama, destaca-se a substituição dos retardantes convencionais por celulose de cânhamo, uma vez que o produto final apresenta uma baixa taxa de combustão, bom desempenho relativamente às suas propriedades físico-mecânicas, e o conjunto de alterações resultaram num produto final com uma percentagem de constituintes renováveis, biológicos e sustentáveis de 62,57 %. Além desta substituição, evidencia-se também a alteração dos retardantes convencionais por uma mistura de hidróxido de alumínio natural com 5 *phr* de borato de zinco, pois o produto final foi classificado como auto extingüível e apresenta uma percentagem de 62,02 % de constituintes alternativos naturais.

Além dos estudos das alterações na formulação do Produto 1, foram realizados ensaios de biodegradabilidade a este produto e ao Produto 2, que diferem no tipo de plastificante utilizado na sua formulação. No Produto 2 o plastificante utilizado está em

fase de patenteação e apenas se sabe que é formado por um subproduto do bioetanol e óleo de soja.

Através dos ensaios de biodegradabilidade verificou-se que a decomposição do Produto 1 registou uma perda de massa de 9,24 % e uma variação nos valores  $T_{onset}$  entre os ensaios realizados depois e antes do ensaio de biodegradação de 7,40 °C, enquanto o Produto 2 obteve uma perda de massa de 12,27 % e uma variação nos valores  $T_{onset}$  de 17,79 °C. Sendo que, em ambos os produtos, o valor de temperatura de decomposição é inferior no ensaio pós biodegradação, comparativamente ao valor registado no início do estudo. Assim considerou-se o Produto 2, mais biodegradável.

**Palavras-chaves:** Couro artificial, Biodegradabilidade, Policloreto de vinilo, Cargas, Retardantes de chama.

# Abstract

In previous works, two products have already been developed, Product 1 and Product 2. They present in their constitution, respectively, 60,72% and 57,39% of raw materials of renewable, biological or sustainable origin, fulfilling this way the proposed goal of developing a product that contains at least 50% of this type of raw material in its composition. However, despite this, only Product 1 is approved and commercialized, while Product 2 is still under study.

Compared to the conventional product, Product 1 presents in its formulation a biodegradable plasticizer of acetyltributyl citrate (ATBC) instead of the conventional plasticizer of diisononyl phthalate, a blowing agent, which consists of a masterbatch of starch with water, instead of that of azodicarbonamide (ADCA), a chesnut residue filler instead of calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ), and a thick 100% organic cotton support instead of the conventional support consisting of 65% polyester and 35% cotton.

Starting from this product, some changes were made. The starch masterbatch with water was eliminated, the chesnut residue filler was replaced by coconut fiber and the conventional flame retardants were replaced by natural aluminum hydroxide and hemp cellulose. In addition to these changes, an analysis of the performance of the mentioned flame retardants in the presence of zinc borate at 5 phr was also carried out.

As for the study of the elimination of the starch masterbatch with water, alongside the substitution of the conventional support by another of a thicker cotton, it was noted that the thickness value is in the specification value range. In addition, the use of the 100% thick cotton compensates, partially, the function of this additive. On the other hand, the replacement of chesnut residues with coconut fiber was not efficient since this fiber did not allow to obtain a uniform layer.

Regarding the study of the modification of flame retardants, the replacement of conventional ones with hemp cellulose stands out, as the final product has a low combustion rate, good performance in terms of its physical-mechanical properties and a percentage of renewable, biological and sustainable constituents of 62,57%. At the same time, it should also be noted the replacement of the conventional flame retardants with a mixture of natural aluminum hydroxide with 5 phr of zinc borate, as the final product was classified as self-extinguishing and with a percentage of 62,02% of natural alternative constituents.

Aside from studies of changes in Product 1 formulation, biodegradability tests were carried out for this product and for Product 2, which differ in the type of plasticizer used in its formulation. In Product 2, the plasticizer in use is still in the patenting phase and it is only known that it is formed by a subproduct of bioethanol and soybean oil.

Through the biodegradability tests it was verified that the decomposition of Product 1 registered a mass loss of 9,24% and a variation in the  $T_{onset}$  values, between the tests performed after and before the biodegradation, of 7,40°C. In parallel, Product 2 obtained a mass loss of 12,27% and a variation in the  $T_{onset}$  values of 17,79°C. However, in both products, the value of decomposition temperature is lower in the post biodegradation test, compared to the value obtained at the beginning of the study. Thus, Product 2 was considered to be more biodegradable.

**Keywords:** Artificial leather, Biodegradability, Polyvinyl chloride, Fillers, Flame retardants.

# Índice

<b>1. Introdução .....</b>	<b>1</b>
1.1. Enquadramento .....	1
1.2. Objetivo do Trabalho .....	2
1.3. Apresentação da Empresa .....	2
1.4. Organização da Dissertação .....	4
<b>2. O Couro Artificial .....</b>	<b>5</b>
2.1. Pastas de PVC .....	7
2.2. Aditivos .....	9
2.2.1. Plastificantes .....	10
2.2.2. Estabilizantes .....	12
2.2.3. Pigmentos .....	14
2.2.4. Agentes de Expansão .....	15
2.2.5. Cargas .....	16
2.2.6. Retardantes de Chama .....	17
<b>3. Alternativas Sustentáveis aos Componentes Convencionais .....</b>	<b>21</b>
3.1. Alternativas à Carga .....	23
3.2. Alternativas ao Retardante de Chamas .....	26
<b>4. A Biodegradabilidade .....</b>	<b>31</b>
4.1. Biodegradabilidade dos Plásticos .....	32
4.2. Mecanismo de Biodegradação .....	32
4.3. Tipos de Estudo da Biodegradabilidade .....	33
<b>5. Processo Produtivo do Couro Artificial .....</b>	<b>37</b>
5.1. Preparação da Pasta de PVC .....	38
5.2. Recobrimento .....	39
5.3. Acabamento .....	41

<b>6. Metodologia Experimental.....</b>	<b>45</b>
6.1. Desenvolvimento de Produtos Alternativos .....	46
6.1.1. Ensaios à Escala Laboratorial e à Escala Piloto.....	46
6.1.2. Pré-tratamento dos aditivos alternativos .....	47
6.1.3. Caracterização Físico-Mecânica .....	47
6.2. Ensaio de Biodegradabilidade .....	48
6.2.1. Caracterização do Solo.....	50
6.2.2. Caracterização das amostras antes e após ensaios de biodegradação	51
<b>7. Resultados e Discussão .....</b>	<b>53</b>
7.1. Produtos Alternativos Desenvolvidos .....	53
7.1.1. Caracterização Físico-Mecânica dos Produtos Alternativos.....	57
7.2. Análise dos Ensaios de Biodegradabilidade.....	62
7.2.1. Estudo e Caracterização do Solo.....	63
7.2.2. Estudo e Caracterização das Amostras.....	63
<b>8. Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros .....</b>	<b>75</b>
<b>Bibliografia.....</b>	<b>79</b>
<b>A. Formulações dos Produtos à Escala Piloto .....</b>	<b>85</b>
<b>B. Percentagem de Constituintes Naturais.....</b>	<b>87</b>
<b>C. Especificações da Caracterização Físico-Mecânica .....</b>	<b>91</b>
<b>D. Viscosidade das Pastas de PVC .....</b>	<b>93</b>
<b>E. Resultados da Caracterização do Solo .....</b>	<b>95</b>
E.1 Determinação da Humidade .....	95
E.2 Determinação do pH.....	96
E.3 Determinação do Teor de Matéria Orgânica .....	96
E.4 Determinação do Teor de Nitrogênio .....	97

<b>F.</b>	<b>Resultados da Caracterização das Amostras .....</b>	<b>99</b>
F.1	Determinação da Perda de Massa.....	99
F.2	Análises Térmicas.....	102
F.3	Caracterização Físico-Mecânica dos Produtos 1 e 2 .....	105



# Índice de Figuras

<b>Figura 1.1</b> – Logótipo atual da empresa Monteiro Ribas (Monteiro Ribas, 2020). ..	3
<b>Figura 2.2</b> – Estrutura química do ftalato (Jr., Nunes, & Ormanjo, 2006).....	11
<b>Figura 2.3</b> – Estrutura química do DINP (Jr., Nunes, & Ormanjo, 2006).....	12
<b>Figura 2.4</b> – Mecanismo de degradação do PVC (Folarin & Sadiku, 2011).....	12
<b>Figura 2.5</b> – Estrutura química do óleo de soja epoxidado (Kanade, 2020). .....	14
<b>Figura 2.6</b> – Estrutura química da azodicarbonamida (Jr., Nunes, & Ormanjo, 2006). .....	16
<b>Figura 2.7</b> – Índice de oxigénio para diferentes formulações de PVC (Weil, Levchil, & Moy, 2005). .....	19
<b>Figura 3.1</b> - Perfil TGA da hidromagnesite natural, da huntite e de uma mistura de hidromagnesite com huntite com uma relação mássica de 60:40 (Hull & Hollingbery, 2010).....	29
<b>Figura 5.1</b> - Etapas gerais do processo industrial para a produção de couro artificial de PVC.....	38
<b>Figura 5.2</b> - Esquema de homogeneizador de alta velocidade (Jr., Nunes, & Ormanjo, 2006).....	39
<b>Figura 5.3</b> - Esquema de moinho tricilindrico (Jr., Nunes, & Ormanjo, 2006).....	39
<b>Figura 5.4</b> - Evolução da pasta de PVC durante a gelificação e fusão (Jr., Nunes, & Ormanjo, 2006).....	40
<b>Figura 5.5</b> - Esquema da máquina de recobrimento com três estufas (Jr., Nunes, & Ormanjo, 2006).....	40
<b>Figura 5.6</b> - Couros artificiais com diferentes texturas (Monteiro Fabrics, 2022). .	42
<b>Figura 5.7</b> - Esquema do processo de rotogravura com rolos (Castro, 2016). .....	42
<b>Figura 6.1</b> - Distribuição das amostras por camadas, no gobelet. ....	49

<b>Figura 6.2</b> - Esquema da montagem completa do ensaio de biodegradabilidade, para os dois produtos a analisar.....	50
<b>Figura 7.1</b> – Resíduos de castanha pós pré-tratamento. ....	54
<b>Figura 7.2</b> - Esquema de produtos alternativos desenvolvidos. ....	55
<b>Figura 7.3</b> - Camada top do Produto 1'1. ....	56
<b>Figura 7.4</b> – Produto 2 após ensaio de resistência à flexão com 50 000 ciclos.....	60
<b>Figura 7.5</b> – Produto 2 após ensaio de resistência à tração e alongamento de rotura. ....	60
<b>Figura 7.6</b> – a) Amostra do Produto 2 para ensaio de tração e alongamento, no sentido trama, após ensaio de biodegradação; b) Amostra do Produto 2 para ensaio de rasgamento, no sentido teia, após ensaio de biodegradação. ....	65
<b>Figura 7.7</b> – a) Suporte têxtil, após ensaio de biodegradação, numa amostra do Produto 1; b) Suporte têxtil, após ensaio de biodegradação, numa amostra do Produto 2. ....	65
<b>Figura 7.8</b> – Amostra de algodão após ensaio de biodegradação. ....	66
<b>Figura 7.9</b> - Representação gráfica dos termogramas obtidos para o Produto 2 antes e depois de ser submetido ao ensaio de biodegradação. ....	67
<b>Figura 7.10</b> – Representação gráfica dos termogramas obtidos para o Produto 2 antes e depois de ser submetido ao ensaio de biodegradação. ....	67
<b>Figura 7.11</b> – Representação gráfica dos ensaios de DSC obtidos para o Produto 1 pré e pós ensaio de biodegradação. ....	69
<b>Figura 7.12</b> - Representação gráfica dos ensaios de DSC obtidos para o Produto 2 pré e pós ensaio de biodegradação.....	69
<b>Figura 7.13</b> – a) Amostra do Produto 2 pré ensaio de biodegradação, após ensaio de resistência à tração; b) Amostra do Produto 2 pós ensaio de biodegradação, após ensaio de resistência à tração. ....	73
<b>Figura F.1</b> – Termograma do Produto 1 pré biodegradação e respetivas tangentes. ....	102
<b>Figura F.2</b> – Termograma do Produto 1 pós biodegradação e respetivas tangentes. ....	102
<b>Figura F.3</b> - Termograma do Produto 2 pré biodegradação e respetivas tangentes. ....	103

<b>Figura F.4 - Termograma do Produto 2 pós biodegradação e respectivas tangentes.</b> .....	103
<b>Figura F.5 – Ampliação da representação gráfica dos ensaios de DSC obtidos para o Produto 1 antes e depois de ser submetido ao ensaio de biodegradação, na zona de degradação.</b> .....	104
<b>Figura F.6 - Ampliação da representação gráfica dos ensaios de DSC obtidos para o Produto 2 antes e depois de ser submetido ao ensaio de biodegradação, na zona de degradação.</b> .....	104



# Índice de Tabelas

<b>Tabela 2.1</b> – Vantagens e Desvantagens do Couro Natural (Capstone, 2021).....	6
<b>Tabela 2.2</b> – Aditivos necessário à preparação de pastas de PVC e respetiva função (Jr., Nunes, & Ormanjo, 2006; Silva, Materiais e aplicações - Aditivos em polímeros, 2022).....	10
<b>Tabela 3.1</b> - Constituintes alterados do couro artificial convencional para o Produto 1 e Produto 2.....	22
<b>Tabela 3.2</b> – Resultados do estudo da influência da alcalinização dos resíduos de castanha, usado como carga num material compósito de poliéster (Borazan, Gokdai, Acikgoz, & Adiguzel, 2017).....	24
<b>Tabela 3.3</b> - Resultados do estudo da influência da alcalinização da fibra de coco e juta, usados como carga num material compósito de polipropileno (Siddika, Mansura, Mahbub, & Hassan, 2013).....	25
<b>Tabela 3.4</b> - Resultados do estudo do uso do caroço de azeitona como carga na da presença e ausência do PBCC (Ali, Althobaiti, El-Rafey, & Gad, 2021). ....	26
<b>Tabela 4.1</b> – Fatores ambientais que afetam a degradação de polímeros (Kjeldsen, Price, Lilley, & Guzniczak, 2018).....	34
<b>Tabela 4. 2</b> - Métodos de análise dos ensaios de biodegradação de polímeros (Kjeldsen, Price, Lilley, & Guzniczak, 2018). ....	35
<b>Tabela 6.1</b> – Ensaios efetuados para a caracterização físico-mecânica, respetivas normas e equipamentos. ....	48
<b>Tabela 6.2</b> - Parâmetros a avaliar para a caracterização do solo e respetivo método. ....	50
<b>Tabela 7.1</b> - Alterações realizadas nos novos produtos desenvolvidos, tendo por base o Produto 1. ....	55
<b>Tabela 7.2</b> - Resultados da caracterização físico-mecânica do Produto 2, do Produto 1' e do Produto 1'2. ....	58
<b>Tabela 7.3</b> - Resultados da caracterização físico-mecânica do Produto 1'2.1, do Produto 1'3 e do Produto 1'3.1. ....	59

<b>Tabela 7.4</b> – Resultados das análises ao solo. ....	63
<b>Tabela 7.5</b> – Perda de massa verificada, após o ensaio de biodegradabilidade, para as amostras dos Produtos 1 e 2. ....	64
<b>Tabela 7.6</b> – Temperatura inicial ( $T_{onset}$ ) e final ( $T_{offset}$ ) de perda de massa, registadas nas análises TGA, para o Produto 1 e para o Produto 2, antes e depois do ensaio de biodegradação. ....	68
<b>Tabela 7.7</b> – Registos das temperaturas correspondentes aos picos máximos de biodegradação dos Produtos 1 e 2, pré e pós biodegradação, obtidos através das análises de DSC e diferenças obtidas nos respetivos ensaios. ....	70
<b>Tabela 7.8</b> - Resultados dos ensaios físico-mecânicos realizados ao Produto 1, média, desvio padrão e coeficiente de variação, antes e depois dos ensaios de biodegradação e diferença percentual, entre os mesmos. ....	71
<b>Tabela 7.9</b> – Resultados dos ensaios físico-mecânicos realizados ao Produto 2 antes e depois dos ensaios de biodegradação e diferença entre os mesmos. ....	72
<b>Tabela A.1</b> - Constituintes das pastas de PVC para a produção dos diferentes couros desenvolvidos. ....	85
<b>Tabela B.1</b> - Percentagem de matéria-prima de origem renovável, biológica ou sustentável, no artigo final por produto. ....	89
<b>Tabela C.1</b> - Limites de especificação para análise dos ensaios físico-mecânicos. ....	91
<b>Tabela D. 1</b> – Viscosidade (cps) em função da taxa de cisalhamento (rpm) para as pastas de PVC das diferentes camadas constituintes do Produto 1 e dos produtos desenvolvidos. ....	93
<b>Tabela E.1</b> – Valores de massa registados na determinação de humidade do solo e valor de humidade obtido. ....	95
<b>Tabela E.2</b> – Valores de pH registados com medidor de pH.....	96
<b>Tabela E.3</b> – Valores de massa registados na determinação de matéria orgânica do solo e valor do teor de matéria orgânica obtido.....	96
<b>Tabela E.4</b> – Valores de massa registados na determinação de nitrogénio do solo e valor do teor de nitrogénio obtido. ....	97
<b>Tabela F.1</b> – Perda de massa verificada para cada conjunto de amostras do Produto 1. ....	100
<b>Tabela F.2</b> – Perda de massa verificada para cada conjunto de amostras do Produto 2. ....	101
<b>Tabela F.3</b> - Perda de massa verificada para o conjunto de amostras de algodão. ....	101

# Lista de Acrónimos

<u>Sigla</u>	<u>Descrição</u>
<i>phr</i>	<i>Parts per hundred resin</i>
ADCA	Azodicarbonamida
AE	Auto extingüível
ATBC	Citrato de acetiltributilo
DEHP	Ftalato de di(2-etilhexil)
DINP	Ftalato de diisononilo
DSC	Calorimetria Diferencial de Varrimento
NR	Não resiste
PVC	Policloreto de Vinilo
PU	Poliuretano
R	Resiste
RC	Retardante de Chamas
Tg	Temperatura de Transição Vítrea
TGA	Termogravimetria
UV	Ultravioleta



# Capítulo 1

## Introdução

Neste capítulo apresenta-se o enquadramento e os objetivos do trabalho proposto. Para além disso, é também feita uma breve apresentação da empresa na qual o estágio foi concretizado para a realização desta dissertação de mestrado e, por fim, é exposta a organização da dissertação.

### 1.1. Enquadramento

Este trabalho foi realizado no âmbito da unidade curricular Dissertação/Estágio do curso de Mestrado em Engenharia Química do Instituto Superior de Engenharia do Porto, em parceria com a empresa Monteiro, Ribas – Revestimentos, S.A., sendo o tema proposto “Desenvolvimento de Couro Artificial Biodegradável”.

O couro natural, proveniente da pele de animais, é um produto duradouro, de elevada flexibilidade, resistente à água, ligeiramente resistente ao fogo e que permite a circulação do ar, por isso não cria fungos facilmente. No entanto, este produto apresenta algumas desvantagens, tais como, o fator preço, pois apesar da elevada qualidade do produto o custo deste é também bastante elevado, um processo de restauração complexo quando danificado, e o impacto ambiental negativo associado à produção do mesmo, uma vez que a indústria do couro natural leva à formação de resíduos sólidos e efluentes que contêm produtos químicos tóxicos e perigosos (Leathersight, 2020).

Devido a estas desvantagens, a indústria sentiu a necessidade de reinventar este produto, e daí surge o couro artificial, feito à base de polímeros como por exemplo policloreto de vinilo (PVC), sendo este um produto mais económico e que se assemelha bastante ao couro natural, tanto a nível de aparência, como das suas propriedades. Todavia, também apresenta algumas desvantagens, como o facto de ser produzido a partir de recursos não renováveis e a sua decomposição no meio ambiente ser extremamente complexa, promovendo a poluição (Capstone, 2021).

Tendo em conta os problemas ambientais atuais e a crescente preocupação com o planeta, a procura por produtos mais sustentáveis e de origem em recursos renováveis tem vindo a aumentar, assim como o estudo sobre a produção destes produtos alternativos, que contribuem para um planeta mais sustentável. O couro artificial biodegradável, é um exemplo deste tipo de produtos, pois é *animal friendly* e contribui para uma menor poluição ambiental, devido ao facto de ser constituído por matérias-primas de carácter renovável.

## 1.2. Objetivo do Trabalho

O presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de um couro artificial biodegradável, em PVC tendo como base um produto já comercializado, designado por Produto 1. Este produto apresenta na sua constituição uma *masterbatch* de amido com água, um suporte 100% de algodão biológico espesso, resíduos de castanha como carga, e um plastificante biodegradável de citrato de acetiltributílo (ATBC).

Com o objetivo de tornar o Produto 1 mais biodegradável, procedeu-se à substituição dos retardantes de chamas atuais, trióxido de antimónio e borato de zinco, e à substituição do agente de carga atual, resíduos de castanha, por outras alternativas sustentáveis, verificando a *performance* dos produto desenvolvidos.

Realizaram-se ainda ensaios de biodegradabilidade ao Produto 1 e a um segundo couro artificial, Produto 2, ainda em desenvolvimento. Estes dois produtos distinguem-se, essencialmente, no plastificante. Sendo que, no Produto 2 o plastificante está em fase de patenteação, tratando-se de um subproduto do bioetanol e óleo de soja.

## 1.3. Apresentação da Empresa

O grupo Monteiro Ribas, cujo logótipo está representado na Figura 1.1, foi fundado em 1937, pelos sócios Manuel Alves Monteiro e António de Bessa Ribas, sendo que conta, atualmente, com elementos da 4ª geração de descendentes dos fundadores. A sua localização reside no Norte do país, mais especificamente na Circunvalação, 9020, 4250-140, Porto, e cinto com um total de 632 colaboradores (Monteiro Ribas, 2020).



**Figura 1.1** – Logótipo atual da empresa Monteiro Ribas (Monteiro Ribas, 2020).

Esta empresa apresenta uma perspetiva sustentável e defende valores como (Monteiro Ribas, 2020):

- O longo prazo – não impondo um limite as suas ambições, reinventando e superando-se constantemente;
- Cidadania empresarial – assumindo uma responsabilidade a todos os níveis da organização e partilhando um sentimento de realização pessoal;
- Respeito mútuo – tratando com dignidade e respeito, e privilegiando as pessoas e a qualidade das suas interações;
- Segurança e compromisso social – encarando a segurança e o bem-estar da Comunidade da qual fazem parte, como o centro das preocupações.

Inicialmente, a empresa estava direcionada para a área dos curtumes, sendo, nos anos 50, reconhecida como líder desta indústria, no mercado nacional. Atualmente, devido à necessidade de se reinventar, esta abrange diversas áreas de negócio, tais como, embalagens flexíveis, revestimentos, placas de borracha para o setor do calçado e peças técnicas em borracha para vários setores industriais (Monteiro Ribas, 2020).

A Monteiro Ribas - Revestimentos (Monteiro Fabrics) foi constituída em 1967, sendo especializada na produção de tecidos revestidos, começou como fábrica de curtumes e nos anos 60 iniciou a produção de tecidos revestidos de vinil, e mais tarde, nos anos 70, lançou o primeiro tecido revestido de poliuretano (PU). Atualmente esta empresa tem a capacidade de produzir tecidos revestidos em PVC e PU, com diversas cores, texturas, performances inovadoras e ainda coleções com características únicas. Os produtos fabricados são indicados para a produção de estofos, calçado, artigos de marroquinaria e artigos de escritório (Monteiro Fabrics, 2022).

A Monteiro Fabrics é certificada de acordo com as normas ISO 9001:2015 e 14001:2015, e procura, continuamente, eliminar a sua pegada ambiental. Para tal, opta por processos de produção mais ecológicos e eficientes, realiza um aproveitamento energético eficiente e contém um programa de gestão de resíduos (Monteiro Fabrics, 2022).

## **1.4. Organização da Dissertação**

O presente relatório encontra-se dividido em 8 capítulos. Neste capítulo 1, Introdução, consta um breve enquadramento do tema desenvolvido, os objetivos do trabalho e uma sucinta apresentação da empresa onde foi realizada a dissertação.

No capítulo 2, O couro Artificial, é feita uma breve introdução do couro natural e do couro artificial e são ainda apresentados os constituintes do couro artificial.

De seguida, no capítulo 3, Alternativas Sustentáveis aos Componentes Convencionais, destacam-se os componentes sustentáveis do Produto 1 e do Produto 2 e são apresentadas algumas das possíveis alternativas aos aditivos em estudo nesta dissertação, isto é, alternativas sustentáveis à carga e aos retardantes de chama convencionais.

A biodegradação dos plásticos e alguns dos métodos que permitem o seu estudo são abordados no capítulo 4.

No capítulo seguinte, capítulo 5, Processo Produtivo do Couro Artificial, encontra-se uma descrição do processo industrial da produção de couro artificial utilizado na empresa onde esta dissertação foi desenvolvida.

De seguida, no capítulo 6, Metodologia Experimental, são relatados os métodos de ensaio para o desenvolvimento de novos produtos alternativos e para o estudo da biodegradabilidade dos produtos desenvolvidos em anos anteriores, Produto 1 e Produto 2.

No capítulo 7, Resultados e Discussão, apresentam-se os resultados obtidos e a análise dos mesmos.

Por fim, no capítulo 8, Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros, destacam-se os principais resultados deste estudo e apresentam-se algumas sugestões com o intuito de melhorar o produto final.

## Capítulo 2

# O Couro Artificial

O presente capítulo tem como objetivo fazer uma breve abordagem do couro natural e do couro artificial, destacando-se a principal matéria-prima para a obtenção do produto em estudo, o policloreto de vinilo. São ainda abordados os diferentes tipos de aditivos presentes neste produto, sendo que para complementar alguma da informação, teses anteriores a esta podem ser consultadas, nomeadamente, a dissertação desenvolvida por Andrea Neves, de título “Desenvolvimento de Couro Artificial Biodegradável”, desenvolvida no ano de 2021.

O couro foi uma das primeiras descobertas do homem, tendo desempenhado um papel crucial no desenvolvimento da civilização, permanecendo desde os tempos primitivos, onde era utilizado como forma de proteção de condições atmosféricas adversas, até à atualidade, destacando-se na área do *design* e da moda (The Editors of Encyclopaedia Britannica, 2022).

Este material é proveniente da pele de animais, como bovinos, caprinos, suínos, entre outros, que posteriormente é tratada, através do curtimento, de modo a preservá-la e torná-la adequada para o uso sob a forma de roupa, calçado, malas, e muito mais (The Editors of Encyclopaedia Britannica, 2022).

O produto em questão apresenta inúmeras vantagens e desvantagens, referidas na Tabela 2.1.

**Tabela 2.1** – Vantagens e Desvantagens do Couro Natural (Capstone, 2021).

<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>· Durabilidade, devido à elevada quantidade de fibras finas entrelaçadas;</li> <li>· Diversidade, uma vez que existem diversos tipos couros;</li> <li>· Capacidade de respiração, pois apresenta uma enorme aptidão para absorver água e expulsá-la sob a forma de vapor;</li> <li>· Flexibilidade;</li> <li>· Facilidade de limpeza;</li> <li>· Cheiro.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>· Preço elevado;</li> <li>· Exige inúmeros cuidados de manutenção;</li> <li>· Risco ambiental, devido à utilização de químicos.</li> </ul>

A União Europeia apresenta-se como fonte de alguns dos couros de maior valor, em termos de matéria-prima, e o grande fornecedor mundial deste material. No entanto existem duas grandes entraves comerciais, sendo estas a exportação do couro acabado, uma vez que alguns países não pertencentes à União Europeia mantêm a restrição a esta ação, e a limitação de acesso à matéria-prima, devido ao decréscimo da produção e abate de animais para a produção da mesma. Estes obstáculos representam uma grande ameaça para esta indústria (Comissão Europeia, 2022).

As desvantagens mencionadas, juntamente com as ameaças referidas, levaram à procura de novas soluções, surgindo a substituição do couro natural por couro artificial.

O couro artificial, também conhecido como couro falso ou sintético, é um tecido têxtil revestido, produzido a partir de polímeros termoplásticos como o policloreto de vinilo (PVC) ou o poliuretano (PU), que sofrem diversos tratamentos até alcançar um aspeto visual semelhante ao do couro natural, assim como propriedades físicas e mecânicas (Caetano, 2010).

A primeira referência a este material, surgiu em 1825, no entanto, o couro artificial conhecido na atualidade, teve registo no ano de 1937, caracterizando-se como um material poroso, flexível e com boa capacidade de adsorção e dessorção de vapor de água, propriedades que o assemelham a um couro natural. De um modo geral, o couro artificial

é constituído por uma base fibrosa, geralmente um poliéster, um revestimento superficial, com características microporosas, e um adesivo, que permite a ligação do revestimento à base (Caetano, 2010).

Comparando os couros artificiais produzidos com PU e PVC, constatam-se algumas diferenças, principalmente quanto à flexibilidade do produto, uma vez que os artigos de PU, por norma, contêm menos camadas tornando-o mais flexível. Além disso, o couro produzido com PU apresenta elevada resistência à fadiga, à tração, ao rasgamento, à abrasão e elevada porosidade, sendo que este último também se pode tornar numa desvantagem, pois passa a ser mais susceptível à absorção de manchas e outras substâncias indesejadas. Já o couro produzido com PVC, apresenta menor flexibilidade, e consequentemente menor resistência às propriedades referidas, é mais difícil de limpar, contém uma menor porosidade, o que limita a passagem de ar através do mesmo, mas diminui a absorção de partículas indesejáveis, e apresenta ainda uma maior durabilidade, uma vez que contém um maior número de camadas (Caetano, 2010).

Devido aos factos enumerados, a utilização do couro de PU é mais indicado para produção de calçado e marroquinaria, enquanto o couro de PVC é mais apropriado para produção de estofos e componentes automóveis.

Tal como o couro natural, também o couro artificial apresenta inúmeras vantagens e desvantagens, sendo que algumas destas permitem diferenciar estes dois tipos de couros. Como desvantagens do couro artificial destaca-se a duração, sendo que o couro natural apresenta maior durabilidade, e a sustentabilidade do produto, pois tanto o PVC como o PU, são materiais provenientes de petróleo e outros recursos não renováveis, o que torna o produto não amigo do ambiente. Adicionalmente, é ainda difícil de reciclar o couro artificial devido à dificuldade em separar a parte de tecido do revestimento plástico, no entanto, este ponto negativo pode ser amenizado através da escolha de matérias-primas mais sustentáveis para a sua produção. Como vantagens enfatiza-se, ainda quanto à sustentabilidade, o facto de o couro artificial evidenciar-se como *animal friendly*, e o fator preço, que é bastante mais baixo do que o couro natural, uma vez que o couro natural é feito de pele e é mais difícil de fabricar (Kiley, 2022; Capstone, 2021).

## 2.1. Pastas de PVC

Tendo em conta que esta dissertação é realizada em continuidade do estudo da produção de couro artificial biodegradável para estofos, e sendo o PVC a matéria-prima destacada para a produção dos mesmos, segue-se uma descrição da obtenção do PVC e das suas propriedades, assim como da respetiva pasta.

O policloreto de vinilo (PVC), é um polímero sintético cujas matérias-primas que lhe dão origem são sais e petróleo e é um dos polímeros mais consumidos mundialmente e pertence ao grupo dos termoplásticos. Os termoplásticos são plásticos característicos por poderem ser moldados e alterados quando atingem a temperatura de fusão, uma vez que se tornam materiais altamente viscosos a essa temperatura. Além disso estes podem ser fundidos, arrefecidos e aquecidos novamente sem que haja uma degradação significativa,

pois liquefazem-se, em vez de arder, ao contrário dos polímeros termoendurecíveis que não podem ser reaquecidos nem refundidos (Saeki & Emura, 2001).

No que diz respeito aos processos de polimerização, existem cinco processos diferentes que permitem a obtenção do PVC, sendo estes a polimerização em suspensão, em emulsão, em micro suspensão, em massa ou em solução. Dos processos referidos destaca-se a polimerização em suspensão, uma vez que representa cerca de 80 % da produção mundial de PVC, enquanto a polimerização em emulsão e em micro suspensão representam 15 %, e a restante percentagem é alusiva aos outros dois tipos de polimerização, em massa e em solução. Conforme o processo de polimerização utilizado obtém-se produtos com propriedades diferentes, destacando-se a viscosidade, sendo que quanto maior, maior é a dificuldade de processamento (Jr., Nunes, & Ormanjo, 2006).

De um modo geral, quanto às propriedades deste polímero, destaca-se a sua versatilidade, o baixo custo, as boas propriedades como isolante elétrico, a elevada durabilidade devido à resistência à água, corrosão, choque e abrasão, a boa resistência às chamas, uma vez que apresenta alto teor de cloro sendo capaz de se autoextinguir, as propriedades mecânicas e a resistência química, mais especificamente a químicos inorgânicos (Omnexus, 2021; Johnson, 2020).

As pastas de PVC, também denominadas de plastisol, resultam da dispersão do PVC num plastificante. Estas pastas apresentam-se, originalmente, no estado líquido, o que permite que sejam moldadas a temperatura ambiente, e em comparação com o PVC apresentam menor viscosidade, devido à presença do plastificante. Para a produção de couro artificial as pastas de PVC devem ser constituídas por partículas de PVC com baixa porosidade, película emulsificante, pequenas dimensões e formato esférico regular.

Características como baixa porosidade e película emulsificante impedem a absorção precoce do plastificante à temperatura ambiente, enquanto partículas com pequenas dimensões e formato esférico regular permitem que a área de contacto com o plastificante seja menor, o que dificulta a penetração do plastificante nas partículas de PVC. Estas características permitem que a pasta de PVC solidifique apenas quando é aquecida, e não à temperatura ambiente (Jr., Nunes, & Ormanjo, 2006).

Para obter partículas de PVC com as propriedades referidas, é necessário recorrer a um processo de polimerização em emulsão ou em micro suspensão. Para a polimerização em emulsão num reator com agitação interna são adicionados, o monómero, o solvente (geralmente água), o indicador e o emulsionante, formando-se três fases distintas, a fase solvente, a fase monómero e a fase polímero, pois o monómero e o polímero são insolúveis no solvente. As fases polímero e monómero são estabilizadas na forma de pequenas partículas ou gotas, por ação do emulsionante, e assim o monómero, parcialmente solúvel no polímero, migra da gota de monómero para a partícula de polímero, permitindo que ocorra a reação de polimerização. Quanto ao processo em micro suspensão, este é bastante semelhante à polimerização em emulsão, no entanto, neste processo o indicador utilizado é solúvel no monómero, enquanto no processo em emulsão não, e a dimensão das partículas obtidas é ligeiramente maior (Jr., Nunes, & Ormanjo,

2006; Silva, Materiais e aplicações - Física e química dos polímeros, 2022; Saeki & Emura, 2001).

## **2.2. Aditivos**

Consoante o produto final pretendido, para além do plastificante, podem ser adicionados diversos aditivos à pasta. Os aditivos são elementos utilizados em pequenas quantidades, com o intuito de modificar propriedades, como flexibilidade, resistências, entre outros, ou até mesmo facilitar o processamento e diminuir o custo do produto. Estes devem apresentar alguns requisitos, tais como, eficiência na sua função, estabilidade durante o processamento, boa dispersão no polímero, estabilidade nas condições de serviço, não migrarem, serem atóxicos, não conterem sabor ou odor, apresentarem baixo custo e não afetarem negativamente as propriedades do polímero (Silva, Materiais e aplicações - Aditivos em polímeros, 2022).

Na Tabela 2.2 estão listados os aditivos indispensáveis à preparação das pastas de PVC e a respetiva função.

**Tabela 2.2** – Aditivos necessário à preparação de pastas de PVC e respetiva função (Jr., Nunes, & Ormanjo, 2006; Silva, Materiais e aplicações - Aditivos em polímeros, 2022)

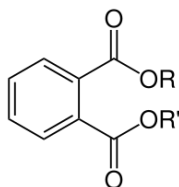
<b>Aditivo</b>	<b>Função</b>
Plastificante	Diminuir a viscosidade, aumentando a mobilidade das macromoléculas. Melhorar o processamento e a flexibilidade dos produtos acabados.
Estabilizante	Aumentar a vida útil e a resistência do produto.
Pigmento	Alterar o comprimento de onda da luz refletida ou transmitida por materiais acabados, conferindo cor ao produto.
Agente de expansão	Diminuir a densidade do material, através da sua expansão, resultante da libertação de gases durante o processamento. Melhorar propriedades dielétricas, isolamento térmico e acústico.
Retardante de chamas	Aumentar o tempo que um material leva a iniciar o processo de combustão ou tornar a propagação da chama mais lenta.
Carga	Diminuir custo do produto. Alterar propriedades mecânicas, como resistência a tração e alongamento na rutura. Alterar propriedades específicas, como condutividade elétrica ou condutividade térmica.

### **2.2.1. Plastificantes**

Os plastificantes são aditivos incorporados num material com o propósito de melhorar a sua flexibilidade, o seu processamento e até mesmo a sua densidade. No geral, os plastificantes fazem com que seja mais fácil de trabalhar o material, uma vez que diminuem a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do mesmo, sendo que esta temperatura corresponde à mudança de estado vítreo para estado dúctil, sem que haja mudança estrutural (ALTINDAĞ, 2019).

Estes aditivos podem ser classificados como primários ou secundários, consoante a sua afinidade para com a matriz polimérica. Os plastificantes primários apresentam uma elevada compatibilidade, não têm necessidade de serem misturados com outros plastificantes e podem ser utilizados em grandes quantidades. Por outro lado, os plastificantes secundários possuem uma menor compatibilidade e são utilizados em mistura com plastificantes primários, pois apresentam uma menor eficiência na sua função, contudo estes reduzem o custo de formulação, e por essa razão, muitas vezes opta-se por esta mistura (Jr., Nunes, & Ormanjo, 2006).

Dos diversos tipos de plastificantes, os ftalatos destacam-se como os mais utilizados e os mais importantes, na indústria do PVC, sendo classificados como plastificantes primários devido à sua elevada compatibilidade para com a matriz de PVC. Os ftalatos, cuja estrutura química está representada na Figura 2.2, são ésteres de ácido ftálico e grande parte destes é constituída por oito carbonos, sendo caracterizados como líquidos incolores (Jr., Nunes, & Ormanjo, 2006; Murphy, 2003).



**Figura 2.1** – Estrutura química do ftalato (Jr., Nunes, & Ormanjo, 2006).

Dentro do grupo dos ftalatos, o ftalato de di(2-etilhexilo) (DEHP), é o que se evidencia, uma vez que continua a prevalecer desde a sua descoberta. No entanto, tanto este como outros ftalatos têm vindo a alarmar quanto ao seu desempenho no ambiente e na saúde humana. Pois apesar da elevada eficiência como plastificante, os ftalatos não estabelecem ligações covalentes, o que leva à migração do plastificante pelo filme de PVC, fazendo com que fique acumulado na superfície do revestimento. Deste modo, este composto conseguirá penetrar superfícies, deteriorando-as, e ser absorvido pelo corpo humano, podendo provocar inúmeras doenças como cancro, promover defeitos em fetos, no sistema reprodutivo masculino, entre outras (Dutta, Haggerty, Rappolee, & Ruden, 2020; Proposition 65, 2017).

Ainda dentro do grupo dos ftalatos, o ftalato de diisononilo (DINP), plastificante utilizado na formulação do couro artificial convencional, é uma solução para a substituição do DEHP, uma vez que tem maior peso molecular, e a sua solubilidade e taxa de deslocamento é inferior, o que dificulta a penetração deste, em superfícies e no corpo humano. A adicionar a estas vantagens, o DINP, cuja estrutura química está representada na Figura 2.3, apresenta excelente compatibilidade com o PVC, baixa volatilidade, resistência à água e baixo custo. Porém, apesar de aliviar o impacto negativo no ambiente e na saúde humana, quando comparado ao DHEP, não o anula na totalidade (Chiang & Flaws, 2019).

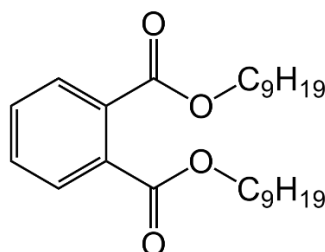


Figura 2.2 – Estrutura química do DINP (Jr., Nunes, & Ormanjo, 2006).

### 2.2.2. Estabilizantes

Os estabilizantes são fundamentais para a estabilização de um produto no decorrer do seu processamento, a elevadas temperaturas, e durante a sua utilização, impedindo a sua oxidação, o que irá aumentar o tempo de vida útil do produto (Murphy, 2003).

O PVC quando exposto a agentes oxidantes, calor ou radiações fortes torna-se suscetível a reações de degradação, o que irá afetar as suas propriedades. Tendo em conta a elevada quantidade de cloro presente no PVC, o facto de o seu processamento ocorrer a temperaturas elevadas e na presença de oxigénio, é inevitável não ocorrer degradação (Jr., Nunes, & Ormanjo, 2006).

O mecanismo de degradação do PVC, resumidamente, inicia-se com a quebra da ligação C-Cl, levando à formação de radicais livres de cloro. Este radical livre ativo capta um hidrogénio vizinho, formando-se assim uma molécula de cloreto de hidrogénio (HCl), e os dois carbonos estabelecem uma ligação dupla entre si, tal como se pode ver pela Figura 2.4. A este fenómeno, formação de uma molécula de HCl, dá-se o nome de desidrocloração, e esta irá ocorrer continuamente, provocando uma rápida degradação na molécula polimérica, fazendo com que passe a conter sequências de polienos. Esta degradação pode ser detetada pelo aspeto visual do produto, pois provoca uma mudança de cor no mesmo (Folarin & Sadiku, 2011).

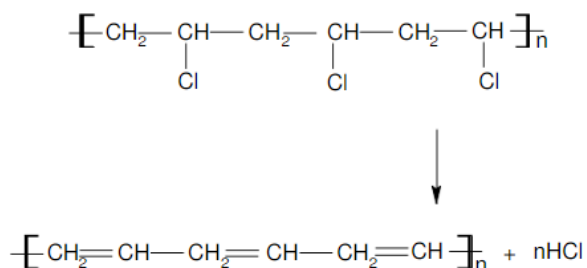


Figura 2.3 – Mecanismo de degradação do PVC (Folarin & Sadiku, 2011).

De modo a tornar o produto mais estável, são adicionados estabilizantes, sendo que estes se dividem em diversas classes, consoante o seu modo de atuação, podendo ser térmicos, antioxidantes ou fotoestabilizantes (Silva, Materiais e aplicações - Aditivos em polímeros, 2022).

Os estabilizantes térmicos não impedem diretamente a reação de degradação do PVC, mas controlam a formação de HCl, isto é, têm a capacidade de atuar na molécula de PVC estabilizando os radicais de cloro formados, impedindo que a reação de degradação tome proporções prejudiciais ao produto final (Jr., Nunes, & Ormanjo, 2006).

Quanto aos antioxidantes, estes são usados para retardar ou suprimir as alterações químicas que ocorrem por reações de oxidação, na presença de oxigénio, podendo ser primários, quando atuam sobre os primeiros produtos formados após a quebra das primeiras ligações, ou secundários quando atuam como decompositores de hidroperóxidos, formando derivados quimicamente inativos (Silva, Materiais e aplicações - Aditivos em polímeros, 2022).

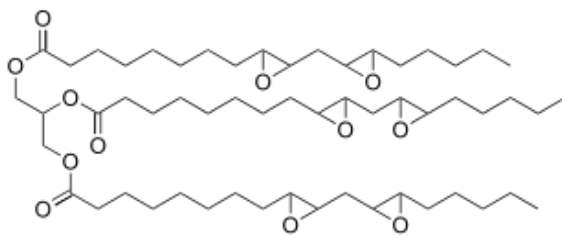
Em relação aos fotoestabilizantes, ou absorvedores de radiação ultravioleta (UV), estes agem absorvendo a energia luminosa na região UV, dissipando-a sob a forma de energia térmica, evitando que esta radiação cause danos no produto (Jr., Nunes, & Ormanjo, 2006).

Embora existam diversas categorias de estabilizantes, todos devem possuir algumas características, tais como boa estabilidade térmica e à radiação, baixa toxicidade, serem pós ou líquidos de fácil mistura com a pasta de PVC, baixa volatilidade e não proporcionar cor ao material (Silva, Materiais e aplicações - Aditivos em polímeros, 2022).

No produto convencional são utilizados dois estabilizantes, sendo estes o líquido bário-zinco e o óleo de soja.

O líquido bário-zinco, é um dos estabilizantes mais utilizados no PVC devido à sua elevada eficiência a elevadas temperaturas, sendo responsável pela captura do HCl formado durante a reação de degradação. No entanto, o uso deste é limitado devido ao seu elevado custo e à presença de bário que está associada a riscos de saúde, não podendo ser utilizado em artigos médicos, de comida, ou brinquedos. Pelo que, se deve optar pela presença de um estabilizante secundário de modo a diminuir a quantidade deste (Folarin & Sadiku, 2011; Commodity Thermoplastics, 2014).

Quanto ao óleo de soja, estabilizante secundário, quando utilizado como estabilizante apresenta-se sob a sua forma epoxidada. Para tal os ácidos gordos insaturados que o constituem sofrem reações de epoxidação, que podem ocorrer através de rearranjos da cadeia ou por hidrogenação, na presença de um catalisador, como por exemplo o ácido sulfúrico. Na Figura 2.5, encontra-se a estrutura do óleo de soja epoxidado (Hosney, Nadiem, Ashour, Mustafa, & El-Shibiny, 2018; Kanade, 2020).



**Figura 2.4** – Estrutura química do óleo de soja epoxidado (Kanade, 2020).

Este aditivo é utilizado como estabilizante secundário podendo atuar através de dois mecanismos. Um dos mecanismos consiste na neutralização do HCl, quando o PVC se começa a degradar, os anéis epoxidados reagem com as moléculas de HCl formadas durante a reação. O segundo mecanismo traduz-se na substituição dos átomos de cloro instáveis, na cadeia polimérica de PVC. Para tal o anel epoxidado é quebrado, e o átomo de cloro instável estabelece ligação com o carbono do ácido gordo, e a molécula de PVC liga-se ao átomo de oxigénio. Assim é possível prevenir a desidrocloração do PVC (Kanade, 2020; Folarin & Sadiku, 2011)

O uso combinado o óleo de soja epoxidado com o líquido bário-zinco, origina uma mistura que apresenta um efeito sinérgico.

### 2.2.3. Pigmentos

Os pigmentos são aditivos utilizados por razões estéticas, tendo como principal função dar cor ao produto. Pigmento e corantes não são exatamente a mesma coisa, pois os corantes atribuem cor ao produto, mas mantendo-o transparente, e são solúveis no polímero, enquanto os pigmentos podem tornar o produto opaco (Silva, *Materiais e aplicações - Aditivos em polímeros*, 2022).

Estes aditivos podem ser utilizados sob diferentes formas, sendo mais frequente utilizá-los como um pó fino e seco, e podem ser classificados como orgânicos ou inorgânicos. As partículas de pigmento orgânico permitem a obtenção de vivacidade na cor, no entanto apresentam alguma dificuldade de dispersão no produto, formando aglomerados, o que diminui a qualidade de acabamento do produto, uma vez que, deixa marcas e manchas indesejadas, e normalmente são solúveis no polímero fundido. Pelo contrário, as partículas de pigmentos inorgânicos apresentam uma boa dispersão, e normalmente são insolúveis. Por esta razão, os pigmentos inorgânicos, como por exemplo óxido de titânio e óxido de ferro, são preferidos aos pigmentos orgânicos. Além disso os pigmentos inorgânicos apresentam menor custo. (SpecialChem, 2018; Meghmani, 2021).

Apesar da dispersão dos pigmentos inorgânicos sob a forma de pó fino e seco ser relativamente boa, esta pode ser melhorada quando são incorporados na formulação sob a forma de *masterbatch*, onde todos os pigmentos se encontram pré-dispersos, normalmente em plastificante. Isto é, há um dessegregamento prévio das partículas que leva à formação da cor. Para além de melhorar a dispersão, o uso de pigmentos sob a forma de *masterbatch* também confere maior precisão de dosagem e maior facilidade de limpeza (Jr., Nunes, & Ormanjo, 2006).

Para a escolha de um pigmento a usar em formulações de PVC, deve-se ter em conta alguns fatores como, a cor desejada, temperatura máxima de exposição, resistência ao meio ácido, afinidade para com os aditivos, resistência a radiações, custo, entre outros (Jr., Nunes, & Ormanjo, 2006).

#### 2.2.4. Agentes de Expansão

Os agentes de expansão são aditivos capazes de produzir uma certa estrutura molecular, através de um processo de formação de espuma, irreversível, em materiais que sofrem endurecimento ou mudança de fase. Por norma, estes são adicionados quando o material a expandir se encontra em estado líquido, e podem ser classificados como físicos ou químicos, sendo que em ambos os grupos o dióxido de carbono e o azoto são os gases mais frequentemente utilizados para provocar a expansão (Silva, Materiais e aplicações - Aditivos em polímeros, 2022).

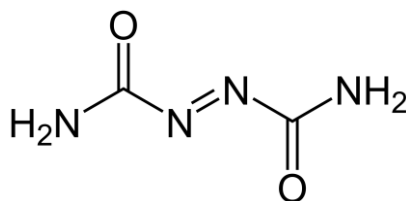
No que diz respeito aos agentes de expansão físicos, estes apresentam-se no estado gasoso ou líquido, são solúveis no polímero fundido, sob pressão, e durante a despressurização expandem-se formando uma estrutura celular (Silva, Materiais e aplicações - Aditivos em polímeros, 2022).

Quanto aos agentes de expansão químicos, estes são substâncias orgânicas ou inorgânicas sólidas que permitem a obtenção de uma estrutura celular através de reações químicas e térmicas, irreversíveis. Durante o processamento, os agentes de expansão químicos decompõem-se originando gases que provocam a expansão do polímero fundido e a formação de espuma (Silva, Materiais e aplicações - Aditivos em polímeros, 2022).

Algumas das características que permitem distinguir os agentes químicos orgânicos dos inorgânicos são a temperatura de decomposição, que é mais elevada nos agentes orgânicos, e a uniformidade da estrutura celular, sendo que os agentes orgânicos são os que apresentam uma estrutura mais organizada. Além disso, os agentes de expansão químicos orgânicos, podem apresentar dupla funcionalidade, sendo que durante a sua decomposição exotérmica atuam como agentes de nucleação, originando poros mais uniformes, o que promove a organização da célula (Neves, 2021).

É de notar que a escolha deste aditivo, apresenta elevada importância, tanto no processamento do produto como no seu desempenho final, mais especificamente, este aditivo é de certa forma responsável pela morfologia das células e densidade do produto.

No couro artificial convencional, é utilizada a azodicarbonamida (ADCA), um agente expensor químico orgânico que promove a célula fechada, cuja estrutura química está representada na Figura 2.6. Este agente expensor consiste num pó cristalino, de cor amarela alaranjada e é o mais utilizado em formulações de PVC, sendo que em compostos granulados de PVC, este é utilizado sob a forma de *masterbatch* (Jr., Nunes, & Ormanjo, 2006).



**Figura 2.5** – Estrutura química da azodicarbonamida (Jr., Nunes, & Ormanjo, 2006).

A azodicarbonamida é considerado um agente expensor com elevada eficiência na sua função, uma vez que reduz significativamente a densidade do produto, produz uma elevada quantidade de gás que permite a sua expansão, e possibilita a obtenção de uma estrutura celular uniforme. No entanto, quando utilizado em elevadas concentrações pode levar ao colapso das células e alterar a cor das espumas, além disso também pode causar infeções respiratórias, sendo por isso considerada uma substância de elevada preocupação, pela Agência Europeia dos Produtos Químicos (Eaves, 2004).

Este composto apresenta uma temperatura de decomposição entre 200 e 250 °C, sendo esta considerada elevada. No entanto, pode apresentar valores de temperatura mais baixos, quando na presença de compostos derivados de chumbo, cádmio, zinco e magnésio, denominados de *kickers* ou ativadores, passando a apresentar uma temperatura de decomposição entre 150 e 230 °C. Os *kickers* além de beneficiarem a temperatura de decomposição, também promovem o aumento do volume de gás e atuam como estabilizantes térmicos. Outro parâmetro que se deve ter em conta é o tamanho médio das partículas do agente expensor, sendo que quanto menor, melhor é a distribuição dos gases de decomposição e, conseqüentemente, melhores as características do produto final (Jr., Nunes, & Ormanjo, 2006).

### 2.2.5. Cargas

As cargas, também conhecidas como *fillers*, são materiais sólidos e insolúveis, adicionados aos polímeros durante o processamento. Estas são classificadas de acordo com a sua função, existindo assim três tipos de carga, as de enchimento, de reforço, ou funcionais, sendo que algumas destas podem apresentar mais do que uma característica. Relativamente às cargas de enchimento, estas reduzem o custo do produto, uma vez que diminuem o teor de PVC que apresenta um valor económico superior às cargas. Quanto às cargas de reforço estas alteram as propriedades mecânicas, como resistência à tração e alongamento de rutura. Por fim, as cargas funcionais alteram propriedades específicas do produto, como condutividade elétrica ou condutividade térmica (Silva, Materiais e aplicações - Aditivos em polímeros, 2022; Borazan, Gokdai, Acikgoz, & Adiguzel, 2017).

As cargas podem ainda ser classificada quanto à sua origem como inorgânicas, como é o caso das fibras de vidro; orgânicas, como por exemplo o negro de fumo e fibras vegetais; ou ainda metálicas, como fibras ou partículas metálicas (Silva, Materiais e aplicações - Aditivos em polímeros, 2022).

Quanto à forma física das cargas, esta depende da sua origem e do processo de fabricação, sendo possível encontrar diversas formas e tamanhos de grão, parâmetros que afetam as propriedades mecânicas e reológicas do produto, uma vez que condicionam a área de contacto entre os componentes de formulação. Já a natureza química irá definir a compatibilidade e adesão de carga à matriz polimérica, uma vez que está relacionada com a energia livre superficial, molhabilidade e presença de grupos químicos superficiais (Silva, Materiais e aplicações - Aditivos em polímeros, 2022).

O carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) é a carga com mais importância na indústria de PVC, sendo esta a carga utilizada no couro artificial convencional. Este aditivo pode ser obtido naturalmente ou quimicamente. Quando natural, é obtido através da moagem de minerais como calcite, calcário ou mármore. Por outro lado, pode ser obtido através de processos químicos, como precipitação, dos quais resulta um carbonato de cálcio precipitado (Jr., Nunes, & Ormanjo, 2006).

Quanto às características do carbonato de cálcio, deve-se ter em atenção o tamanho das partículas, a pureza, a cor e a capacidade de absorção de plastificante. Relativamente às partículas, estas devem apresentar um tamanho uniforme para uma melhor distribuição na pasta de PVC, e quanto menor o tamanho da partícula, melhor será o acabamento superficial do produto, assim como as propriedades mecânicas. Todavia, é necessário encontrar um equilíbrio para o seu tamanho, pois partículas demasiado pequenas afetam a viscosidade das pastas, aumentando-a, o que será problemático para o processamento. Outro aspeto a ter em conta é o grau de pureza, sendo que quanto menos puro, maior será a sua dureza, o que poderá provocar desgaste de equipamentos. Quanto à cor, quanto mais branco for o carbonato de cálcio, melhor a cor do composto final. Por último, no que diz respeito à capacidade de absorção de plastificante, este aditivo é característico pela baixa absorção de plastificante (Jr., Nunes, & Ormanjo, 2006).

### **2.2.6. Retardantes de Chama**

Os retardantes de chama são, provavelmente, os aditivos mais procurados atualmente, pois além de serem essenciais à segurança do utilizador do produto, devem também poder satisfazer os requisitos ambientais estabelecidos (Murphy, 2003).

O PVC é um polímero característico pela sua elevada resistência à combustão, tal se deve à presença de cloro na matriz polimérica e à formação de um produto carbonizado proveniente da rápida evolução do cloreto de hidrogénio. A formação de cloreto de hidrogénio é proveniente da reação de degradação durante a etapa de pirólise, e faz com que se formem estruturas conjugadas e reticuladas, na cadeia polimérica, protegendo-a de arder. Este acontecimento é facilmente detetável devido ao odor que surge com a formação de cloreto de hidrogénio, mesmo em baixas concentrações, servindo como um alarme no caso de incêndio (Çetin, Erzençin, & Alp, 2019; Jr., Nunes, & Ormanjo, 2006).

No entanto, o polímero em questão não é considerado um material seguro, uma vez que, durante a combustão liberta fumos, gases tóxicos prejudiciais à saúde e corrosivos, como compostos aromáticos, cloro e benzeno. Além disso a adição de aditivos como plastificantes diminuem a sua resistência às chamas, tornando-se necessário a adição de um ou mais retardantes de chama (Çetin, Erzengin, & Alp, 2019).

Os retardantes de chama devem apresentar algumas propriedades, tais como fácil incorporação, não provocar corrosão dos equipamentos, não afetar negativamente as propriedades mecânicas do polímero, não se decompor ou reagir com o polímero durante o processamento, não migrar, não alterar estabilidade do polímero, não apresentar toxicidade, nem gerar fumos (Silva, Materiais e aplicações - Aditivos em polímeros, 2022).

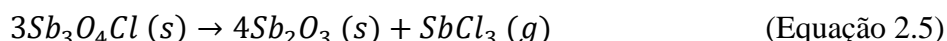
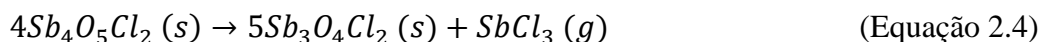
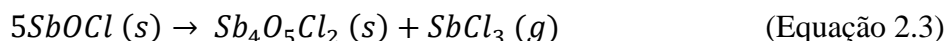
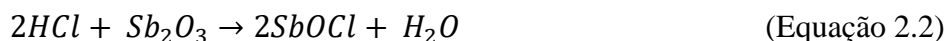
Quanto ao mecanismo de ação destes aditivos, este pode variar dependendo da fase de atuação durante a reação de combustão. Assim, o retardante de chamas pode interferir quimicamente com o mecanismo de propagação da chama, produzir elevadas quantidades de gases incombustíveis que diluem o oxigénio disponível, reagir, decompor ou mudar de estado endotermicamente, ou ainda formar um revestimento impermeável ao fogo evitando o acesso de oxigénio ao polímero e dificultando a troca de calor (Silva, Materiais e aplicações - Aditivos em polímeros, 2022).

Para o PVC, por norma, tem-se preferência por retardantes como, ligas metálicas, compostos orgânicos ou inorgânicos. Como retardantes inorgânicos destacam-se hidróxido de alumínio (ATH), o hidróxido de magnésio (MH), o borato de zinco (ZB) e o trióxido de antimónio (ATO). Quanto ao hidróxido de alumínio e hidróxido de magnésio, estes funcionam como retardantes e como reforço mineral, são relativamente baratos e não tóxicos, no entanto provocam problemas no processamento. Relativamente ao borato de zinco, este apresenta vantagens como a formação de uma camada vítrea protetora na fase dos condensados que impede o contacto da fase não queimada do polímero com a chama. Já o trióxido de antimónio não apresenta grande eficiência quando usado isoladamente em pequenas quantidades, no entanto em conjunto com outros retardantes de chama apresenta um efeito sinérgico forte (Çetin, Erzengin, & Alp, 2019).

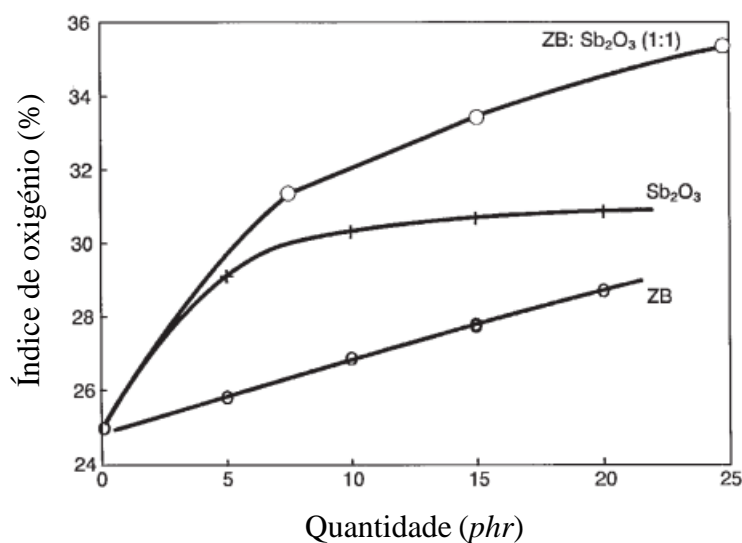
No couro artificial convencional, os retardantes utilizados são o trióxido de antimónio combinado com borato de zinco. Relativamente ao trióxido de antimónio, quando usado em PVC, reage com o HCl proveniente da reação de degradação, o que leva à formação de tricloreto de antimónio ( $SbCl_3$ ), composto volátil capaz de retardar a chama, através da seguinte sequência (Weil, Levchil, & Moy, 2005; Nihons Eiko, 2003):

1. Interrupção da reação de decomposição térmica, através da captura do radical livre;
2. Impermeabilização do oxigénio em fase gasosa;
3. Formação de um resíduo carbonado sólido.

Da Equação 2.1 à Equação 2.5, estão representadas as reações que ocorrem para se formar o tricloreto de antimônio, durante a combustão do material (Nihons Eiko, 2003).



Contudo, o trióxido de antimônio quando utilizado com borato de zinco, torna-se um retardante ainda mais eficiente. Na Figura 2.7, encontra-se um gráfico que compara o índice de oxigênio quando se usa borato de zinco e trióxido de antimônio como retardantes de chama individuais, e quando se usa uma mistura dos mesmos, onde as quantidades dos aditivos estão representadas em partes por 100 g de PVC (*phr*). O índice de oxigênio representa uma medida parcial da inflamabilidade dos materiais, ou seja, a capacidade de o material sofrer ignição na condição limite de escassez de oxigênio, sendo que quanto maior este índice, melhor é o desempenho do retardante.



**Figura 2.6** – Índice de oxigênio para diferentes formulações de PVC (Weil, Levchil, & Moy, 2005).

A eficiência destes retardantes aumenta quando misturados, pois, além da formação do tricloreto de antimônio, o borato de zinco quando se decompõe por ação do calor, absorve grande parte da energia fornecida pela chama e liberta vapor de água, o que leva à diluição do oxigênio necessário à combustão bem como os gases de combustão formados. Além disso ao usar a mistura de dois retardantes diferentes, a quantidade de trióxido de antimônio a usar é menor, o que é um aspeto positivo, uma vez que este químico está associado a inúmeras doenças (National Research Council, 2000; Jr., Nunes, & Ormanjo, 2006).



## **Capítulo 3**

# **Alternativas Sustentáveis aos Componentes Convencionais**

No presente capítulo é apresentada a composição dos dois produtos já desenvolvidos, Produto 1 que já se encontra em comercialização, e Produto 2 que está em fase de estudo. É também feita uma revisão bibliográfica dos componentes alternativos considerados sustentáveis, renováveis e biológicos, que possam substituir a carga e os retardantes de chama convencionais.

Com o intuito de potenciar a biodegradabilidade e sustentabilidade do couro artificial convencional foram, anteriormente, desenvolvidos dois produtos que apresentam, fundamentalmente 4 alterações, nomeadamente o plastificante, o agente expansor, a carga e o suporte têxtil. Assim em estudos efetuados nos anos anteriores, procedeu-se à substituição dos aditivos mencionados, obtendo-se o Produto 1 e o Produto 2, que diferem no plastificante utilizado.

Na Tabela 3.1 estão destacados os aditivos e o suporte têxtil utilizados no produto convencional, e as respetivas alternativas no Produto 1 e no Produto 2, sendo que os componentes não mencionados, permaneceram iguais ao convencional. No entanto, é de ter em conta que tanto no Produto 1 como no Produto 2, a *masterbatch* de ADCA é substituída e assim sendo, não é necessário o *kicker*, pelo que a presença dos estabilizantes térmicos, no lugar deste, é indispensável.

**Tabela 3.1** - Constituintes alterados do couro artificial convencional para o Produto 1 e Produto 2.

	<b>Convencional</b>	<b>Produto 1</b>	<b>Produto 2</b>
<b>Plastificante</b>	DINP	ATBC	Plastificante constituído por um subproduto do bioetanol e óleo de soja
<b>Carga</b>	Carbonato de cálcio	Resíduos de castanha	Resíduos de castanha
<b>Agente expensor</b>	<i>Masterbatch</i> de ADCA	<i>Masterbatch</i> de amido com água	<i>Masterbatch</i> de amido com água
<b>Suporte têxtil</b>	Suporte 65 % poliéster e 35 % algodão	Suporte 100 % algodão biológico	Suporte 100 % algodão biológico

De um modo sucinto, o ATBC apresenta uma elevada compatibilidade com o PVC, é considerado biodegradável e apresenta um menor risco para o ambiente e para o operador, enquanto o plastificante em fase de patenteação, promete uma boa biodegradação e sobre a sua constituição apenas se sabe que este apresenta um subproduto do bioetanol e óleo de soja, sendo que o óleo de soja, de origem vegetal, é bastante utilizado na indústria do couro sintético como plastificante secundário. Para complementar a informação sobre o ATBC, do óleo de soja, um dos constituintes do plastificante em fase de patenteação, a dissertação “Desenvolvimento de Couro Artificial Biodegradável” desenvolvida por Andrea Neves em 2021, apresenta uma descrição detalhada dos mesmos.

No que diz respeito ao suporte têxtil, no produto convencional devido à presença de 35 % de fibras de algodão, este é considerado parcialmente biodegradável. Todavia, foi feita a substituição deste por um suporte 100 % algodão biológico, característico por apresentar uma textura mais macia, ser hipoalergénico e duradouro, contribuir para a proteção do ecossistema em que se insere, para um menor consumo de água, e não ser tão prejudicial à saúde dos trabalhadores. Além disso, este suporte apresenta uma espessura particularmente elevada, o que permite melhorar as propriedades físicas e mecânicas do produto final, mais especificamente a resistência à tração, alongamento à rotura e resistência ao rasgamento. Na dissertação “Desenvolvimento de Couro Sintético

Biodegradável” desenvolvida por Cláudia Cruz em 2020, é possível encontrar uma descrição mais detalhada do suporte 100 % algodão biológico.

Quanto à *masterbatch* de amido com água, a informação sobre esta também pode ser consultada na dissertação “Desenvolvimento de Couro Artificial Biodegradável” desenvolvida por Andrea Neves em 2021. Contudo, nesta dissertação, este tema não será abordado uma vez que a *masterbatch* foi eliminada.

### 3.1. Alternativas à Carga

De modo a obter um produto mais biodegradável e sustentável, a substituição do carbonato de cálcio, carga utilizada no produto convencional, por fibras vegetais, como sementes, cascas, farelo, entre outros, é uma boa aposta, uma vez que estas apresentam uma resistência mecânica semelhante a algumas fibras sintéticas. Atualmente, já são utilizadas diversas cargas alternativas de origem biológica e que constituem subprodutos de outros setores produtivos, no desenvolvimento de polímeros sintéticos, tais como, resíduos de cortiça, casca de ovo, farelo de trigo, resíduos de café, cascas e caroços de diversos frutos, como amêndoa, pêsego, pistáchio, abacate, nozes, entre outros (Majewskia & Cunha, 2018; Ng, 2016)

O uso de fibras vegetais como cargas, em polímeros, apresenta inúmeras vantagens, tais como, baixo custo, baixa densidade, origem renovável, grande variabilidade de estruturas, superfície reativa, elevado módulo de elasticidade, provoca menor desgaste nas máquinas, uma vez que não são, de um modo geral, abrasivas. No entanto, é necessário ter em conta que o uso de cargas de origem vegetal podem apresentar um grande problema/desafio, sendo este a adesão, normalmente, incompleta entre a fase da matriz polimérica e a carga lenhocelulósica. Isto verifica-se devido à incompatibilidade do carácter hidrofílico das fibras naturais com as propriedades hidrofóbicas de uma matriz polimérica, e por isso os parâmetros mecânicos desejados não são, muitas vezes atingidos. O problema apresentado pode ser solucionado através de modificações químicas ou físicas dos componentes em questão, ou do uso de um agente de acoplamento que visa potencializar a interação entre as fases referidas (Ali, Althobaiti, El-Rafey, & Gad, 2021; Borazan, Gokdai, Acikgoz, & Adiguzel, 2017).

Em anos anteriores, optou-se pela substituição da carga convencional por resíduos de castanha, sendo que esta demonstrou um bom desempenho no produto final. A castanha é um fruto muito produzido em Portugal, sendo que em 2021 se registou uma produção de 35.000 toneladas. Durante a produção da castanha, elevadas quantidades de resíduos como cascas e castanhas podres são gerados, que levam ao aumento de insetos nas zonas de cultivo tornando-se prejudiciais ao fruto, e quando queimados levam à emissão de gases com impacto negativo no ambiente. De modo a contornar estes problemas, os resíduos podem ser aproveitados para produção de ração animal, fertilizantes, geração de energia sob a forma de calor através da queima, entre outros (Amaral, 2020; Instituto Nacional de Estatística, 2022).

Além das alternativas já existentes tem sido estudada a aplicabilidade deste tipo de resíduos como cargas. O amido é um dos principais componentes, em base seca, da castanha, sendo este o composto que atua como carga. De acordo com a literatura, a forma e o tamanho da partícula, a percentagem de amilopectina e o comprimento das cadeias poliméricas, são parâmetros que influenciam o desempenho do amido como carga, mais especificamente na permeabilidade e propriedades mecânicas. Sendo que elevadas percentagens de amilopectina estão associadas a piores propriedades mecânicas, e pelo contrário, elevadas percentagens de amilose promovem melhores propriedades mecânicas (Amaral, 2020).

Segundo estudos efetuados, constatou-se que o produto final apresenta melhores propriedades físicas e mecânicas quando reforçado com fibra de castanha previamente tratada. Assim a *performance* deste aditivo pode ser melhorada quando este sofre um pré-tratamento, antes de ser incorporado na formulação (Borazan, Gokdai, Acikgoz, & Adiguzel, 2017).

O tratamento em questão é denominado de alcalinização e tem como objetivo diminuir a capacidade de absorção de água, a remoção de certas quantidade de cera, lenhina, óleos e outras impurezas, e ainda a decomposição da celulose, para que se consiga obter uma superfície com melhor aspeto visual, e por sua vez melhores propriedades mecânicas (Adeniyi, Onifade, Ighalo, & Adeoye, 2019; Amaral, 2020).

Na Tabela 3.2 constam resultados de um estudo do uso de resíduos de castanha, como carga, com e sem o pré-tratamento referido, quando incorporados em poliéster.

**Tabela 3.2** – Resultados do estudo da influência da alcalinização dos resíduos de castanha, usado como carga num material compósito de poliéster (Borazan, Gokdai, Acikgoz, & Adiguzel, 2017).

	<b>Resíduos de castanha sem pré-tratamento</b>	<b>Resíduos de castanha com pré-tratamento</b>
Tensão máxima (N)	128,13	131,25
Resistência à flexão (N/mm <sup>2</sup> )	72,20	70,90
Módulo de elasticidade (MPa)	3369,73	3669,24
Resistência ao impacto (J/mm <sup>2</sup> )	5,30	6,89
Dureza, método Shore-D	88	91

Outro substituinte considerado nesta dissertação foi a fibra de coco. Esta fibra é proveniente dos resíduos do cultivo do coco, e ao contrário das outras alternativas apresentadas, não é uma matéria-prima de grande cultivo em Portugal. O fruto que dá origem a estes resíduos tem origem em países tropicais, no entanto a casca deste representa um grande desperdício, por isso também estudos do aproveitamento deste

desperdício têm sido desenvolvidos, destacando-se o seu potencial como carga para materiais poliméricos (Adeniyi, Onifade, Ighalo, & Adeoye, 2019).

Esta fibra, quanto à sua composição química, é constituída por celulose, hemicelulose e lenhina, sendo que estes possuem grupos hidroxilo fortemente polarizados, tornando a fibra hidrofílica. O caráter hidrofílico, juntamente com a afinidade para com a matriz polimérica, pode limitar o seu uso como carga. No entanto, tal como para a castanha, existem tratamentos, sendo a alcalinização um deles, que permitem contornar este problema, e melhorar a eficiência da fibra (Adeniyi, Onifade, Ighalo, & Adeoye, 2019).

Na Tabela 3.3 são apresentados os resultados de um estudo do uso da fibra de coco juntamente com juta, como carga, com e sem alcalinização, quando incorporados em compósito de polipropileno.

**Tabela 3.3** - Resultados do estudo da influência da alcalinização da fibra de coco e juta, usados como carga num material compósito de polipropileno (Siddika, Mansura, Mahbub, & Hassan, 2013).

	<b>Fibra de coco sem pré-tratamento</b>	<b>Fibra de coco com pré-tratamento</b>
Resistência à tração (MPa)	21,63	22,32
Módulo de elasticidade (MPa)	1,25	1,26
Resistência à flexão (MPa)	31,97	32,60
Módulo de flexão (GPa)	1,44	1,50
Dureza, método Shore-A	98,70	99,70

Uma alternativa bastante sugerida na literatura, e que aparenta ser uma carga eficiente quando usado numa matriz de PVC, podendo ser um bom substituto da carga convencional é o caroço de azeitona. Este aditivo é um resíduo proveniente da plantaçãõ de azeitona para produção de azeite e outros fins. A Europa é considerada a maior produtora de azeite, sendo que Portugal é responsável por 5 % desta produção, e em 2020 registou um total de 715.000 toneladas de azeitonas produzidas (Valvez, Maceiras, Santos, & Reis, 2021).

Tal como nas outras alternativas apresentadas, também o caroço de azeitona, tem vindo a ser alvo de estudo para a produção de cargas para plásticos, uma vez que também esta matéria-prima é constituída, maioritariamente, por celulose e hemicelulose, lenhina, sendo que a celulose, em particular, tem grande influência nas propriedades mecânicas do produto final (Valvez, Maceiras, Santos, & Reis, 2021).

Com base na literatura, as propriedades do produto final são influenciadas pela adesão da carga vegetal à matriz polimérica, sendo que uma elevada quantidade de carga pode ter um impacto negativo nesta ação. No entanto, a eficiência do caroço de azeitona pode

ser melhorada na presença de um agente de acoplamento, mais especificamente, precipitado bio de carbonato de cálcio (PBCC), que pode ser obtido através de casca de ovo. Este composto apresenta uma boa distribuição na mistura de PVC com caroço de azeitona, o que promove uma elevada estabilidade térmica e uma maior dureza, devido a restrição de carga na cadeia polimérica (Valvez, Maceiras, Santos, & Reis, 2021; Ali, Althobaiti, El-Rafey, & Gad, 2021).

Comparando o produto de PVC com caroço de azeitona, com e sem PBCC, observa-se que na presença deste agente de acoplamento a superfície é homogénea e consistente, enquanto na sua ausência constata-se um grande número de vazios devido à má adesão entre os constituintes referidos. (Ali, Althobaiti, El-Rafey, & Gad, 2021).

Na Tabela 3.4 é possível comparar os resultados da influência, nas propriedades de um material compósito de PVC, da presença e ausência de um PBCC, usando caroço de azeitona como carga.

**Tabela 3.4** - Resultados do estudo do uso do caroço de azeitona como carga na da presença e ausência do PBCC (Ali, Althobaiti, El-Rafey, & Gad, 2021).

	<b>Caroço de azeitona na ausência de PBCC</b>	<b>Caroço de azeitona na presença de PBCC</b>
Resistência à tração (MPa)	22,78	29,21
Módulo de elasticidade (MPa)	1455	2198
Tensão de rotura (%)	2,97	3,11
Resistência ao impacto (J/m)	44,62	54,10
Resistência à flexão (MPa)	44,74	51,89
Dureza, método Shore-D	79	82

Assim, tendo em conta as alternativas apresentadas e a disponibilidade de matéria-prima, nesta dissertação pretende-se substituir os resíduos de castanha por resíduos de castanha pré-tratados e por fibra de coco, comparando a eficiência de cada uma das sugestões.

### **3.2. Alternativas ao Retardante de Chamas**

Pode-se afirmar que devido ao facto dos materiais à base de PVC apresentarem diversas formulações, uma vez que pode conter vários e diferentes aditivos, o estudo do uso de retardantes de chamas neste material é bastante complexo. No entanto, existem alguns retardantes de chama de origem natural que prometem um bom desempenho e uma

boa supressão dos fumos, tendo a capacidade de substituir os aditivos utilizados no produto convencional. Estes retardantes podem ser de origem mineral ou base vegetal (Çetin, Erzengin, & Alp, 2019; LKAB Minerals, 2021; Hobbs, 2019).

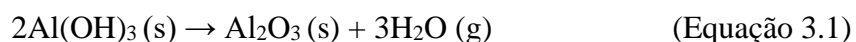
Os retardantes de chama, provenientes de plantas, devem apresentar alguns compostos característicos, tais como, ácido tânico, ácido fítico, ácido difenólico, ácido desoxirribonucleico, lenhina ou ciclodextrina. De um modo geral, estes compostos funcionam como retardantes de chama, uma vez que, durante a reação de queima, promovem a formação de uma camada de carbonizado o que impede que a chama se alastre (Mensah, et al., 2022; Hobbs, 2019).

No presente capítulo, o hidróxido de alumínio natural, a celulose de cânhamo e o mineral de hidromagnesite e huntite, serão apresentados, mais detalhadamente, como alternativas aos retardantes de chama convencionais

O hidróxido de alumínio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) é proveniente de um mineral, a bauxite. Este composto pode ser obtido por diferentes processos, que o classificam ou não como produto natural. O processo mais comum é um processo químico complexo, denominado de processo de Bayer, sendo o hidróxido de alumínio um subproduto do mesmo, no entanto para a purificação deste composto é necessário recorrer a uma reação de precipitação com soda cáustica, pelo que o subproduto em questão é considerado sintético. Por outro lado, a obtenção o hidróxido de alumínio natural resulta de um processo simples, que consiste na moagem da bauxite, não envolvendo processos químicos (Nuova Sima, s.d.).

Esta substância classifica-se como um retardante de natureza inorgânica, especificamente hidróxidos metálicos, que são frequentemente utilizados como retardantes de chamas. Sendo necessária, de acordo com a bibliografia, uma quantidade de pelo menos 60 % (m/m) para que se obtenha um produto com boas propriedades de resistência ao fogo. No entanto, valores muito elevados deste retardante tornam-se numa desvantagem, uma vez que afetam negativamente as propriedades mecânicas do produto (Hull & Hollingbery, 2010).

Relativamente à temperatura de decomposição do hidróxido de alumínio, esta encontra-se entre os 180 e os 200 °C, dependendo do tamanho e forma das partículas, e assim que se inicia a respetiva reação, dá-se a libertação de vapor de água obtendo-se um resíduo inorgânico estável. A reação está representada na Equação 3.1 (Hull & Hollingbery, 2010).



No que diz respeito à fibra de cânhamo, esta é obtida a partir da planta *Cannabis sativa*, sendo maioritariamente constituída por celulose, daí a denominação de celulose de cânhamo a este aditivo. Atualmente, França é o principal produtor desta planta. No entanto, a plantação desta tem vindo a aumentar em Portugal, sendo que no Alentejo encontra-se a maior plantação de cânabis da Europa, para fins medicinais (National Geographic, 2020).

A cultura do cânhamo está associada a termos como versatilidade, uma vez que este é utilizado em diferentes indústrias, como plásticos, cosmética, construção, setor energético, entre outros (Ahmed, Islam, Mahmud, Sarker, & Islam, 2022).

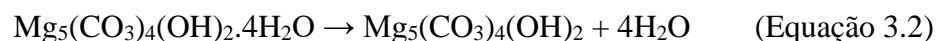
O uso de uma fibra natural como retardante de chama pode parecer dúbio, uma vez que este é constituído por celulose, hemicelulose, lenhina e outros, sendo que a celulose, tende a aumentar a flamabilidade dos produtos. No entanto, esta apresenta uma temperatura de decomposição entre os 260 e os 350 °C, e desta reação resulta algum carbonizado. Quanto à hemicelulose a sua temperatura de decomposição é mais baixa, mas forma menos gases combustíveis. Já a lenhina, é o elemento que mais contribui para a formação de carbonizado, pois devido à sua estrutura aromática, quando entra em decomposição forma uma camada de carbonizado, que funciona como barreira de proteção e retardante de chama (Hassabo & Mohamed, 2015; Zheng, Li, & Ek, 2019).

Este recurso renovável tem então vindo a ser estudado como retardante de chama, pois apesar de, naturalmente, reduzir a estabilidade térmica e o tempo de ignição dos materiais poliméricos, a incorporação deste aditivo promove o aumento da barreira de carbonizado formada, sendo que esta camada favorece a resistência térmica. Além disso, diminui a libertação de gases inflamáveis, devido à decomposição da hemicelulose que atrasa a ignição do plástico (Naughton, Fan, & Bregulla, 2014; Zhao, et al., 2017).

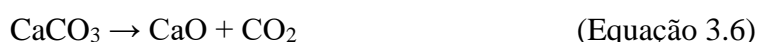
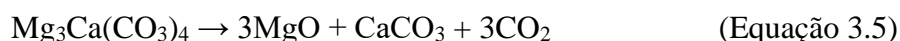
Quanto ao mineral de hidromagnesite e huntite, este retardante natural não contém halogéneos, apresentando assim um menor impacto ambiental e uma menor toxicidade, e quando adicionado à formulação do PVC faz com que a inflamabilidade do produto seja reduzida, assim como a emissão de fumos e gases ácidos, uma vez que o oxigénio próximo da superfície em chamas é diluído. Além disso, aumenta o índice de oxigénio e absorve o cloreto de hidrogénio, proveniente da reação de decomposição do PVC, levando a uma melhor estabilidade térmica (Çetin, Erzengin, & Alp, 2019; LKAB Minerals, 2021; Hull & Hollingbery, 2010; Karlsson, Lundgren, Jungqvist, & Hjertberg, 2009).

Passando a uma explicação mais detalhada, a hidromagnesite é um mineral que se encontra em depósitos de huntite, e daí o interesse do uso destes minerais sob a forma de mistura, e não individualmente (Hull & Hollingbery, 2010).

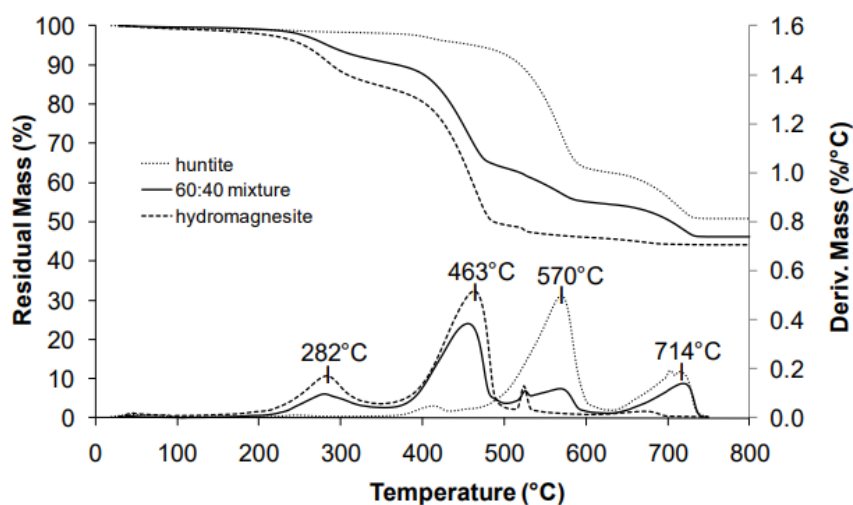
A hidromagnesite apresenta uma temperatura de decomposição de 220 °C e durante esta ocorrem duas perdas de massa significativas. Primeiro, ocorre a perda de água, seguida da decomposição do ião de hidróxido e por fim ocorre a decomposição do ião de carbonato, tal como representado da Equação 3.2 à 3.4. Relativamente à decomposição do carbonato de magnésio em óxido de magnésio, esta pode ocorrer através de diversos mecanismos dependendo da pressão parcial do dióxido de carbono na atmosfera, pois a presença do dióxido de carbono e temperaturas mais elevadas fazem com que carbonato de magnésio cristalize exotermicamente, em vez de se dar a decomposição direta. Assim a hidromagnesite quando usada como retardante de chama, decompõe-se pelo mecanismo de cristalização do carbonato de magnésio (Hull & Hollingbery, 2010).



No caso da huntite, esta inicia a sua decomposição a 450 °C e apresenta duas perdas de massa significativas. Inicialmente, dá-se a sua decomposição em óxido de magnésio, carbonato de cálcio e dióxido de carbono e de seguida, ocorre a decomposição do carbonato de cálcio em óxido de cálcio e dióxido de carbono, tal como representado nas equações seguintes (Hull & Hollingbery, 2010):



Na Figura 3.1, encontra-se uma análise termogravimétrica destes minerais, sendo que quando juntos a sua decomposição inicia-se aos 220 °C e termina aos 740 °C. Assim, durante estas reações de decomposição verifica-se uma perda de massa, sob a forma de água e dióxido de carbono, de 54%, o que torna esta mistura bastante interessante como retardante de chama (Hull & Hollingbery, 2010).



**Figura 3.1** - Perfil TGA da hidromagnesite natural, da huntite e de uma mistura de hidromagnesite com huntite com uma relação mássica de 60:40 (Hull & Hollingbery, 2010).

Com base nas alternativas expostas e no acesso às mesmas, neste trabalho pretende-se avaliar a *performance* da celulose de cânhamo e do hidróxido de alumínio natural.



## **Capítulo 4**

# **A Biodegradabilidade**

O capítulo que se apresenta, tem como intuito dar a conhecer o conceito de biodegradabilidade e os ensaios que permitem o estudo deste fenómeno nos materiais plásticos, uma vez que um dos focos desta dissertação é a análise da biodegradabilidade de dois produtos desenvolvidos em anos anteriores, Produto 1 e Produto 2.

Um produto considerado biodegradável, apresenta grandes vantagens, uma vez que contribui para um menor poluição e toxicidade, pois este é considerado biodegradável quando se degrada devido à ação de microrganismos vivos, sem provocar danos no planeta. Atualmente, o termo biodegradabilidade encontra-se associado a um dos tópicos de maior preocupação, sendo este a poluição causada pelos plásticos devido à excessiva produção de resíduos proveniente do fabrico destes materiais que são cada vez mais duradouros. Assim, este conceito pode ser uma resposta a esta grande preocupação, desafiando as empresas a diminuírem o seu impacto ambiental, através da alteração dos seus produtos e do modo de fabrico, contribuindo assim para produção de plásticos mais sustentáveis e seguros (Group of Chief Scientific Advisors - SAM, EGE, 2020).

Eventualmente, todos os materiais acabam por se degradar, no entanto enquanto alguns podem demorar cerca de 6 meses a degradarem, outros podem demorar 200 ou mais anos. Os materiais feitos a partir de plantas ou pele de animais, são materiais característicos por apresentarem, de um modo geral, uma habilidade intrínseca de biodegradar mais rapidamente, ao contrário dos materiais sintéticos (Première Vision, 2022).

No entanto, mesmo estes produtos considerados naturais podem ser mais apresentar dificuldades em degradar ou libertar substâncias tóxicas, para o ambiente, quando lhes são adicionados tratamentos, revestimentos, corantes, entre outros. Deste modo, a biodegradabilidade de um material deve ter em conta o produto finalizado (Première Vision, 2022).

## **4.1. Biodegradabilidade dos Plásticos**

Como é de conhecimento geral, os materiais plásticos são, maioritariamente, provenientes de combustíveis fósseis e podem levar centenas de anos a desaparecer. Este tipo de plásticos pode ser considerado não biodegradável, uma vez que apresentam elevada estabilidade e não entram no ciclo de degradação da biosfera. Além disso, a degradação parcial que se verifica neste material ocorre muito lentamente. O PVC é um exemplo de plástico classificado como não biodegradável (Ahmed, et al., 2018).

Por outro lado, existem plásticos que são classificados como biodegradáveis, uma vez que apresentam uma boa taxa de biodegradação e assimilação microbiana. A maior parte deste tipo de plásticos são de origem bio, no entanto, plásticos com origem em combustíveis fósseis também podem ser considerados biodegradáveis, como é o caso do Polietileno de succinato (PES) e da Policaprolactona (PCL) (Ahmed, et al., 2018).

Sendo que a maioria dos plásticos de origem em combustíveis fósseis pertence à classe dos plásticos não biodegradáveis, uma vez que as enzimas e os microrganismos comuns no meio ambiente não têm a capacidade de degradar estes materiais eficientemente, têm vindo a ser desenvolvidas tecnologias que permitem a redução do período de degradação destes (Ahmed, et al., 2018; Première Vision, 2022).

Além das soluções tecnológicas, o desenvolvimento de materiais sintéticos totalmente biodegradáveis tem vindo a aumentar, porém grande parte dos materiais sintéticos biodegradáveis, produzidos atualmente, apenas se conseguem decompor na totalidade sob condições específicas, que permitem a aceleração deste processo (Première Vision, 2022).

## **4.2. Mecanismo de Biodegradação**

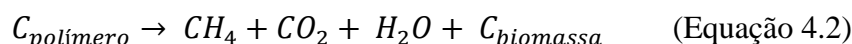
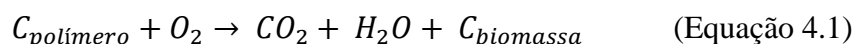
Quimicamente a biodegradação é definida como um processo no qual os materiais sofrem diversas mudanças químicas, devido à ação de enzimas segregadas por organismos vivos como, bactérias, fungos, entre outros. Este processo pode dividir-se

em duas fases, a fase inicial e a fase secundária (Muniyasamy, Anstey, Reddy, Misra, & Mohanty, 2013).

Na fase inicial, biodegradação primária, o polímero sofre uma perda de massa significativa e redução do peso molecular, degradando-se em compostos de baixo peso molecular, devido à presença de microrganismos, tornando-se mais suscetível à biodegradação por enzimas (Muniyasamy, Anstey, Reddy, Misra, & Mohanty, 2013).

Na fase secundária, biodegradação final, devido à atividade enzimática, dá-se a conversão dos compostos de baixo peso molecular obtidos na fase inicial em CO<sub>2</sub>, água e biomassa celular, se a biodegradação ocorrer em condições aeróbias, ou CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e biomassa celular, no caso de condições anaeróbias (Muniyasamy, Anstey, Reddy, Misra, & Mohanty, 2013).

Nas equações 4.1 e 4.2, encontram-se as reações de biodegradação em condições aeróbia e anaeróbia, respetivamente (Muniyasamy, Anstey, Reddy, Misra, & Mohanty, 2013).



Dependendo do tipo de ligações estabelecidas no material polimérico, a reação de biodegradação pode ocorrer a diferentes velocidades. Sendo que os polímeros com elevado número de ligações C-C tendem a degradar muito lentamente na fase inicial, uma vez que estas ligações são do tipo covalente e não quebram facilmente por ação abiótica ou enzimática. Enquanto polímeros constituídos por heteroátomos apresentam maior facilidade em decompor-se por ação enzimática (Group of Chief Scientific Advisors - SAM, EGE, 2020).

É ainda de notar que a natureza e a atividade catalítica das enzimas, que permitem a biodegradação dos plásticos, varia consoante o produto a degradar, isto é, diferentes microrganismos têm a capacidade de sintetizar diferentes estruturas químicas. Por exemplo, as bactérias *Bacillus spp* e *Brevibacillus spp* tem a capacidade de produzir proteases capazes de degradar polímeros, enquanto fungos que contenham lacases tem a capacidade de degradar a lenhina. Além disso, o crescimento de diferentes microrganismos é influenciado por diversas condições ambientais como temperatura, humidade, pH e nutrientes, que consequentemente irão afetar a biodegradação (Ahmed, et al., 2018; Group of Chief Scientific Advisors - SAM, EGE, 2020).

### 4.3. Tipos de Estudo da Biodegradabilidade

Para efetuar o estudo da biodegradabilidade dos polímeros, dos fatores com influência neste processo, destacam-se as propriedades físicas e químicas dos mesmos e o meio onde se dá a biodegradação.

No que diz respeito às propriedades, estas apresentam elevada importância pois os mecanismos de degradação podem ser muito variados, devido à diferença de fatores

químicos e estruturais de polímero para polímero. Algumas das propriedades dos polímeros que influenciam a biodegradação são a área de superfície, as propriedades hidrofílicas e hidrofóbicas, a estrutura química, o peso molecular, a temperatura de transição vítrea, a temperatura de fusão, o módulo de elasticidade e a cristalinidade (Kjeldsen, Price, Lilley, & Guzniczak, 2018).

Quanto ao meio onde ocorre a biodegradação dos polímeros, este desempenha um papel de grande importância no processo, podendo ser aquoso, solo, aterro ou compostagem, sendo que consoante o tipo de meio podemos ter diferentes microrganismos e condições ambientais. Na Tabela 4.1, é indicado o tipo de degradação que pode ocorrer nos diferentes meios (Kjeldsen, Price, Lilley, & Guzniczak, 2018).

**Tabela 4.1** – Fatores ambientais que afetam a degradação de polímeros (Kjeldsen, Price, Lilley, & Guzniczak, 2018).

Meio	Degradação
Aquoso	Os polímeros ao flutuar à superfície da água, são expostos a certas temperaturas, radiação UV e oxigênio, o que pode levar a uma degradação mas, maioritariamente, <u>sem origem em microrganismos</u> .
Solo	Os polímeros enterrados no solo não têm acesso a luz solar, pelo que a sua degradação é, maioritariamente, <u>resultante da ação de microrganismos naturais</u> , que podem variar consoante o tipo de solo.
Aterro	Os polímeros, neste meio, têm pouco acesso à luz e ao oxigênio, o que irá aumentar a emissão de gases com efeito de estufa.
Compostagem	Os polímeros são <u>degradados por microrganismos em condições otimizadas</u> , uma vez que as bactérias se alimentam preferencialmente de nutrientes solúveis, não presentes nos plásticos.

Nota: Quanto maior a profundidade, relativamente à superfície dos meios, menor é o acesso ao oxigênio o que pode limitar a degradação química.

Além das propriedades dos polímeros e do meio onde ocorre a reação de degradação, também a temperatura, a origem dos microrganismos, a presença de oxigênio, o pH e as radiações incidentes, são fatores a terem em conta num estudo de biodegradabilidade. (Muniyasamy, Anstey, Reddy, Misra, & Mohanty, 2013; Pischedda, Tosin, & Degli-Innocenti, 2019).

Assim, existe uma grande diversidade de ensaios que permitem o estudo da biodegradabilidade de plásticos, podendo estes serem avaliados com diferentes métodos, destacados na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2** - Métodos de análise dos ensaios de biodegradação de polímeros (*Kjeldsen, Price, Lilley, & Guzniczak, 2018*).

<b>Método</b>	
Aspeto visual	Método subjetivo.
Perda de massa	Método simples, comum em amostras de maiores dimensões e apenas possível na fase inicial da degradação.
Formação de gás (CO <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub> )	Método que permite a análise da gases formados, dependendo da presença ou ausência de oxigénio.
Crescimento da biomassa	Método realizado em ambientes altamente controlados e utilizado quando o polímero em estudo é a única fonte de carbono.
Análise do solo	Método analítico, de custo elevado e demorado, que permite analisar os microplásticos gerados.

Deste modo, é possível ficar com alguma noção da diversidade de ensaios existentes para a determinação da biodegradação de materiais plásticos, sendo que no presente trabalho o ensaio de biodegradabilidade resultou da combinação e adaptação de alguns dos ensaios já existentes.



## Capítulo 5

# Processo Produtivo do Couro Artificial

Para uma melhor compreensão do processo de produção do couro artificial, no presente capítulo é feita uma descrição das diversas etapas efetuadas na empresa Monteiro, Ribas – Revestimentos, S.A, que permitem a obtenção do mesmo.

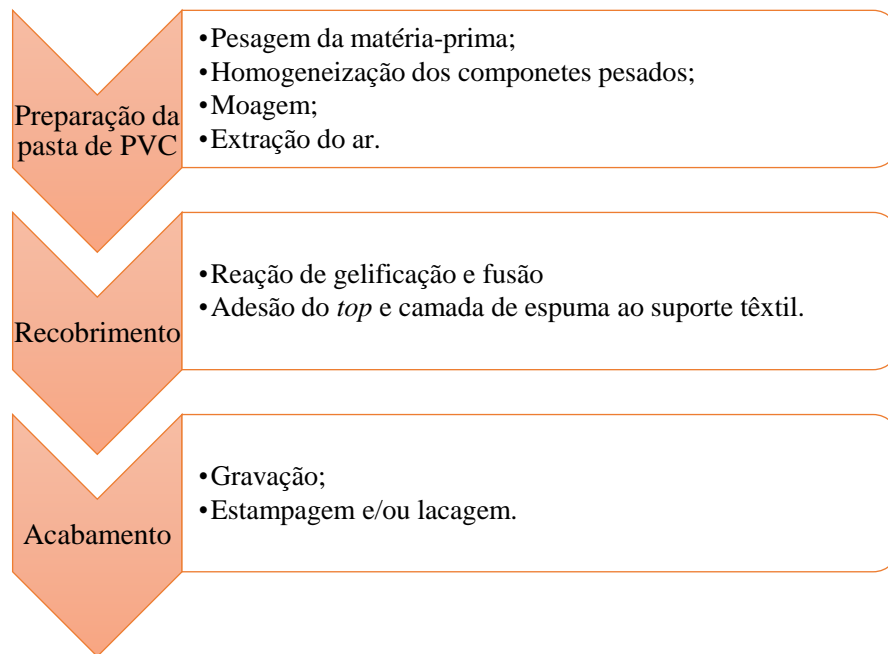
O couro artificial de PVC apresenta, no mínimo, três camadas distintas que se denominam de camada compacta ou *top*, camada de espuma, e camada de laminação ou adesiva.

A camada compacta (*top*) é a camada mais superficial do produto, e corresponde à face onde são aplicados relevos, padrões, ou outros efeitos requeridos pelo cliente, sendo a camada responsável pelo aspeto visual do produto final.

Quanto à segunda camada, camada de espuma, esta é uma camada mais espessa que confere determinadas propriedades ao produto, como flexibilidade e carácter esponjoso, devido à ação do agente expansor.

Por fim, a camada de laminação ou adesiva, tal como o nome indica, permite a adesão de um suporte têxtil fibroso às camadas referidas acima.

No que diz respeito ao processo industrial da produção de revestimentos, este compreende três etapas, a preparação da pasta, o recobrimento e por último o acabamento. Na Figura 5.1 é possível observar um esquema com as etapas referidas.



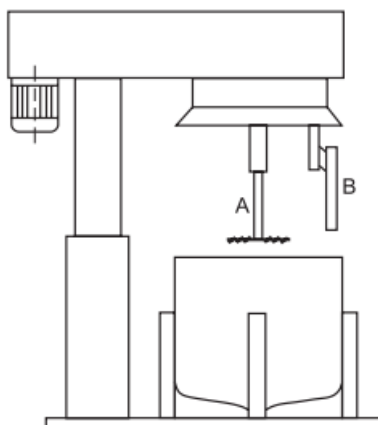
**Figura 5.1** - Etapas gerais do processo industrial para a produção de couro artificial de PVC.

De modo a perceber melhor o que acontece em cada uma das três etapas, segue-se uma explicação mais detalhada de cada.

## 5.1. Preparação da Pasta de PVC

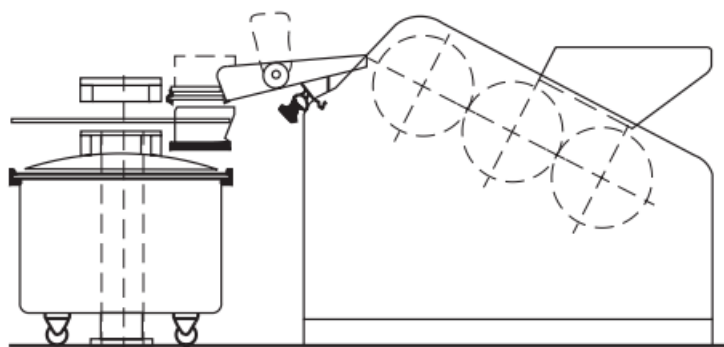
Para dar início à preparação da pasta, numa cuba, faz-se a pesagem das matérias-primas necessárias a mesma. Sendo que, primeiro pesa-se os componentes líquidos, tais como, plastificante e estabilizante, em seguida são pesados os compostos em *masterbatch*, e por fim os componentes em pó, como é o caso do PVC, da carga, ou do retardante de chama.

Após a pesagem dos componentes necessários à produção do couro artificial, segue-se uma etapa de homogeneização a alta velocidade, o que permite obter uma mistura sob a forma de pasta. Na Figura 5.2 está representado, em esquema, um homogeneizador de alta velocidade.



**Figura 5.2** - Esquema de homogeneizador de alta velocidade (Jr., Nunes, & Ormanjo, 2006).

Uma vez formada a pasta de PVC, é necessário proceder à eliminação de possíveis grumos existentes. Para tal faz-se passar a pasta por um moinho tricilindrico, cuja distância entre rolos vai diminuindo conforme a sua proximidade à saída, o que permite a redução de aglomerados por quebra. A este processo dá-se o nome de moagem, na Figura 5.3 está representado um esquema do equipamento em questão.



**Figura 5.3** - Esquema de moinho tricilindrico (Jr., Nunes, & Ormanjo, 2006).

Terminada a moagem, a pasta segue para uma etapa de extração de ar, que tem como finalidade a eliminação de bolhas que possam prejudicar a porosidade no produto final, assim como o seu acabamento, propriedades mecânicas e transparência. Sendo que, esta etapa é maioritariamente aplicada em pastas de camada *top*.

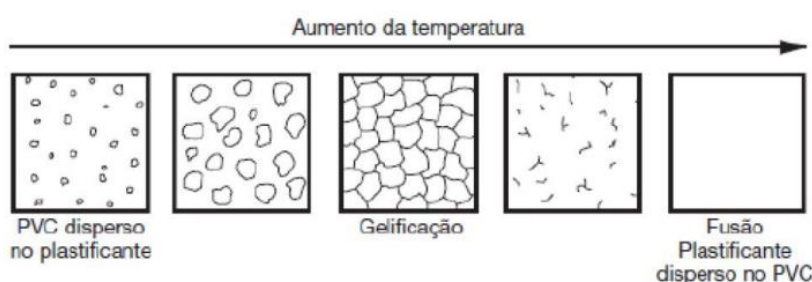
Cumprindo todas estas etapas, a pasta de PVC está pronta para ser encaminhada para o recobrimento.

## 5.2. Recobrimento

As pastas de PVC, durante o processamento, sofrem dois fenómenos, a gelificação e a fusão. Estes ocorrem no recobrimento e permitem que a pasta passe do estado líquido ao estado sólido, por ação do calor.

A gelificação é definida pelo momento em que um líquido viscoso passa, rapidamente, a um gel elástico, aumentando significativamente a massa molecular do produto e alterando as suas propriedades físicas e mecânicas. As propriedades do produto final são influenciadas pelo grau de gelificação, e no caso do PVC, este apresenta um bom desempenho com graus de gelificação não muito elevados, entre os 60 e 70 %. Após esta reação o PVC torna-se fundível e processável. Quanto à fusão, esta ocorre a uma temperatura superior e permite obter um meio homogêneo, devido à interdifusão das macromoléculas que provocam a destruição do gel (Alves & Jr, 2006).

Na Figura 5.4, é possível observar a evolução da pasta de PVC durante a gelificação e fusão, verificando-se uma destruição progressiva dos grãos.

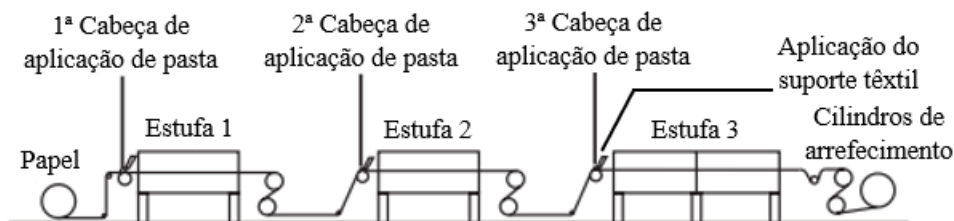


**Figura 5.4** - Evolução da pasta de PVC durante a gelificação e fusão (Jr., Nunes, & Ormanjo, 2006).

Após a fusão, é possível obter uma rede tridimensional de cadeias entrelaçadas com zonas ordenadas, através de um arrefecimento, denominado de cristalização secundária. Assim o PVC obtido após gelificação, fusão e arrefecimento, quando comparado ao PVC original, apresenta um menor grau de cristalinidade (Alves & Jr, 2006).

Uma vez que é necessária a ação do calor para que ocorram as reações de gelificação e de fusão, faz-se passar a pasta por uma máquina de recobrimento com três estufas, cujo esquema está representado na Figura 5.5. Esta pode ser dividida em três unidades principais:

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



**Figura 5.5** - Esquema da máquina de recobrimento com três estufas (Jr., Nunes, & Ormanjo, 2006).

Este processo inicia-se com a deposição da camada compacta (*top*), sobre um papel siliconado, com ou sem textura, que irá percorrer toda a máquina. De modo a dispersar a pasta no papel, posiciona-se uma faca contra o cilindro, com o intuito de que esta adquira uma determinada espessura e peso, previamente definidos.

Após passar pela 1ª cabeça de aplicação, o papel com a pasta dispersa, segue para a estufa 1, que é dividida em duas zonas, na primeira ocorre a gelificação a uma temperatura entre 60 e 90 °C, e na segunda dá-se a fusão a 150 °C. Obtém-se assim, um filme de PVC que é direcionado para um sistema de cilindros rotacionais que permite o arrefecimento do mesmo.

De seguida, o processo volta a repetir-se, mas desta vez é aplicada a camada de espuma sobre o *top*, já solidificado. A camada de espuma dispersa, juntamente com o papel e com o *top* solidificado, seguem para a estufa 2, onde se dá uma pré-expansão a 150 °C. Após passar pela estufa, o filme obtido, passa novamente por um sistema de arrefecimento.

Por último, faz-se a deposição da terceira camada, a camada adesiva, por cima das anteriores, e logo de seguida é aplicado o suporte têxtil com recurso a um cilindro de pressão, que permite a adesão do suporte à camada adesiva. Após o suporte têxtil estar colocado, este juntamente com o filme anterior e a camada adesiva, seguem para a estufa 3, que se encontra a uma temperatura de 200 °C, permitindo a fusão, expansão e adesão. À saída da estufa o produto é separado do papel, passa pelo sistema de arrefecimento final, e dá-se, então, por terminado o recobrimento, obtendo-se assim o couro artificial.

### 5.3. Acabamento

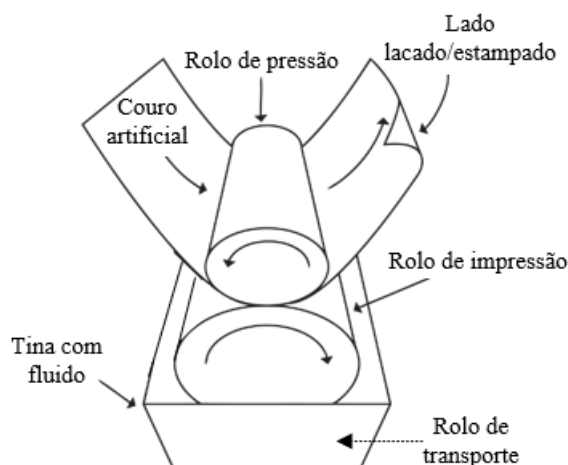
No fim da etapa de recobrimento, a maioria dos produtos necessita de um acabamento, podendo ser ele gravação, estampagem e/ou lacagem. Esta etapa é realizada na superfície do produto, ou seja, na camada *top*, consoante a aplicação ou aspeto visual pretendido.

No que diz respeito à gravação, esta resulta da ação da temperatura, juntamente com a pressão, exercida sob couro artificial, contra um rolo com uma determinada textura. O artigo é primeiramente aquecido, passando por um rolo a elevada temperatura, seguindo para uma zona de calor fornecido por radiação infravermelha, tornando-se assim moldável. De seguida o produto aquecido, passa por dois cilindros, um de borracha e outro com a textura pretendida, exercendo-se uma pressão sob o mesmo e dando-se um choque térmico, uma vez que o cilindro com textura contém no seu interior um fluido de arrefecimento. Assim é possível obter couros artificiais com diversas texturas, como se pode verificar pela Figura 5.6.



**Figura 5.6** - Couros artificiais com diferentes texturas (Monteiro Fabrics, 2022).

Quanto à lacagem e à estampagem, estes processos são baseados no conceito de rotogravura, que consiste na transferência de um fluido, presente num rolo de impressão, para o couro artificial. Para tal, são necessários três rolos um de pressão, um de impressão e um de transporte, representados na Figura 5.7. O rolo de transporte, que se encontra abaixo dos outros dois rolos, passa por uma tina, que contém o fluido, a ser transferido para o rolo de impressão. Assim, o couro artificial, que se encontra envolta do rolo de pressão, que por sua vez está acima do rolo de impressão, entra em contacto com o fluido presente no rolo de impressão que é transferido para o mesmo, por ação de pressão, e de seguida é encaminhado para uma estufa onde se dá a sua secagem.



**Figura 5.7** - Esquema do processo de rotogravura com rolos (Castro, 2016).

Tanto na lacagem como na estampagem, o fluido utilizado é a laca, podendo ser de base solvente ou aquosa. Contudo, no processo de lacagem a laca utilizada é incolor, enquanto no processo de estampagem a laca aplicada é designada de tinta, uma vez que é tingida com cor.

As tintas têm como função modificar o aspeto final do artigo, através da alteração da cor, enquanto as lacas apresentam outras funcionalidades, tais como, reduzir a migração do plastificante para a superfície, aumentar a tenacidade, dureza superficial e resistência a agentes atmosféricos, e alterar o tato e o brilho do artigo, além disso ainda apresenta boa compatibilidade com outros aditivos e excelente adesão à superfície do couro artificial (Castro, 2016).

No entanto, apesar das boas características que as lacas apresentam, estas também têm as suas desvantagens, das quais se destacam o odor, a inflamabilidade e toxicidade, sendo que estes pontos negativos estão mais evidenciados nas lacas de base de solventes, do que nas lacas de base aquosa (Castro, 2016).

As lacas de base de solventes, apresentam grandes problemas com o odor, devido à elevada quantidade de solventes com baixa taxa de evaporação. Além da desvantagem do odor, estes solventes não se dispersam rapidamente na solução e libertam componentes orgânicos voláteis que prejudicam o ambiente e a saúde humana. No entanto, estes ainda são muitas vezes escolhidos devido às suas vantagens, como boa fluidez, fácil aplicação e rápida secagem (Castro, 2016; Moreira & Teixeira, 2003).

Quanto à inflamabilidade e toxicidade, estes problemas obrigam a certos cuidados de manuseamento, devido a solventes tóxicos e com baixos pontos de inflamabilidade, sendo que alguns solventes têm sido banidos por prejudicarem a saúde e o meio ambiente (Moreira & Teixeira, 2003).

A ordem dos processos de acabamento, deve ser tida em conta com base nas temperaturas dos processos e do tipo de lacas e tintas usadas, para que não ocorra a degradação ou combustão das mesmas.



## Capítulo 6

# Metodologia Experimental

No presente capítulo encontram-se descritos os materiais e métodos experimentais utilizados, quer à escala laboratorial, quer à escala industrial, assim como a metodologia experimental para a realização da caracterização físico-mecânica e do ensaio de biodegradabilidade.

De modo a tornar mais fácil a compreensão do que foi efetuado, este capítulo encontra-se dividido em dois subcapítulos. O primeiro corresponde aos ensaios realizados para a produção dos produtos alternativos desenvolvidos na presente dissertação. Enquanto no segundo capítulo é abordada a metodologia experimental que permitiu o estudo da biodegradabilidade dos produtos desenvolvidos em anos anteriores, Produto 1 e Produto 2, sendo que a única diferença nos constituintes utilizados para formular estes dois couros está no tipo de plastificante utilizado. O Produto 1 é um produto já comercializado na empresa com uma percentagem de constituintes naturais de 60,72% e usa como plastificante citrato de acetiltributílo (ATBC). Enquanto o Produto 2 é constituído por um plastificante em fase de patenteação, apresenta uma percentagem de constituintes naturais de 57,39%, mas ainda não cumpre as especificações de aceitação, estando ainda em processo de desenvolvimento.

## 6.1. Desenvolvimento de Produtos Alternativos

Neste subcapítulo são abordados os ensaios efetuados à escala laboratorial e piloto, os pré-tratamentos efetuados aos aditivos alternativos e as normas que foram seguidas para a realização da caracterização físico-mecânica, sendo estes os ensaios essenciais para aceitação dos produtos desenvolvidos.

### 6.1.1. Ensaios à Escala Laboratorial e à Escala Piloto

Os ensaios à escala laboratorial, permitem avaliar o aspeto físico, a adesão ao suporte, o peso e a espessura. Nestes ensaios, tal como no processo produtivo, é feita a pesagem da matéria-prima, seguida de homogeneização e moagem, quando necessário, de modo a obter as pastas de PVC.

Tendo as pastas prontas, realizou-se a produção dos diferentes artigos, de dimensão A4, com o auxílio do equipamento disponível no laboratório, designado por *W. Mathis AG*. Cada camada sofre as reações de gelificação e fusão dentro da estufa a uma temperatura de 170 °C durante 50 segundos. É de notar que a temperatura definida é ligeiramente inferior à temperatura comumente utilizada para o produto de PVC convencional (200 °C), devido à presença de constituintes bio mais fáceis de degradar termicamente.

O equipamento apresentado é constituído, essencialmente, por dois elementos, sendo estes um suporte para o papel siliconado, onde são aplicadas as pastas, e a estufa. Assim, é necessário introduzir o papel requerido no respetivo suporte e levar este conjunto à estufa, com o intuito de eliminar alguma humidade que possa estar presente. Após isto, coloca-se a faca, responsável pelo espalhamento da pasta, e galga-se consoante o peso e espessura requeridos. Aplica-se em primeiro lugar a camada *top* e faz-se com que a faca se mova longitudinalmente pelo papel, para que esta camada seja espalhada, seguindo para a estufa, onde se dão as reações já indicadas. Tendo a primeira camada, o peso e a espessura da mesma são verificados, com o intuito de realizar os ajustes necessários. Este processo vai se repetindo até se obter as três camadas do revestimento, aplicando as camadas seguintes por cima das anteriores.

Além dos parâmetros avaliados nos ensaios à escala laboratorial é também necessário estudar as propriedades físico-mecânicas dos produtos desenvolvidos. Para tal, recorre-se à produção à escala piloto, sendo que esta apresenta um procedimento muito semelhante à escala industrial, diferindo na máquina utilizada e na quantidade de artigo produzido, sendo que é menor e, por isso, mais indicado para produtos em fase de desenvolvimento, diminuindo o desperdício.

A máquina piloto funciona de forma idêntica à máquina de recobrimento industrial, sendo a grande diferença entre estas o número de estufas, uma vez que a máquina piloto é constituída por apenas uma estufa responsável pelas reações de todas as camadas, assim a deposição de camadas não é contínua, isto é, quando termina o arrefecimento pós

passagem pela estufa, o papel com a camada depositada é rebobinado para que se possa fazer a aplicação da camada seguinte, e assim sucessivamente até se aplicarem as três camadas.

No Anexo A, consta a listagem dos componentes que permitem a obtenção dos produtos desenvolvidos à escala piloto.

### **6.1.2. Pré-tratamento dos aditivos alternativos**

De modo a melhorar a *performance* das cargas de origem vegetal estudadas, e a adesão das mesmas à matriz polimérica, com base numa pesquisa bibliográfica, apresentada no capítulo 3.1, foi realizado um pré-tratamento com hidróxido de sódio (NaOH), denominado de alcalinização, aos resíduos de castanha. O uso da fibra de coco como carga foi descartado após o ensaio à escala laboratorial, pelo que o seu pré-tratamento ficou sem efeito.

Para a realização deste tratamento a carga seca, moída e peneirada, segue então para a alcalinização, que consiste na imersão do aditivo numa solução de NaOH. Nesta dissertação, a solução utilizada apresentava uma concentração de 5 % (m/v), e a imersão dos resíduos de castanha nesta foi feita numa proporção de sólido:líquido de 1 g para 20 ml, mantendo-se na solução durante 5 dias.

Após este tratamento, a solução obtida foi centrifugada, separando-se a fase sólida da fase líquida, e o processo de centrifugação foi-se repetindo, adicionando água desionizada à fase sólida, até se obter uma fase líquida incolor. Em seguida, a fase sólida foi seca a 70 °C e posteriormente foi, novamente, moída. (Adeniyi, Onifade, Ighalo, & Adeoye, 2019; Amaral, 2020; Borazan, Gokdai, Acikgoz, & Adiguzel, 2017).

### **6.1.3. Caracterização Físico-Mecânica**

A caracterização físico-mecânica apresenta elevada importância, pois permite avaliar a conformidade dos produtos para com as especificações estabelecidas. Deste modo, neste subcapítulo são apresentadas as normas que permitem a realização desta caracterização.

Na Tabela 6.1 são indicados todos os ensaios que permitem a caracterização físico-mecânica, as respectivas normas e os equipamentos utilizados.

**Tabela 6.1** – Ensaios efetuados para a caracterização físico-mecânica, respectivas normas e equipamentos.

<b>Ensaio</b>	<b>Norma</b>	<b>Equipamento</b>
Viscosidade de <i>Brookfield</i>	ISO 2555:1989	Viscosímetro de <i>Brookfield DV-II</i>
Peso por unidade de superfície	ISO 2286-2	Balança decimal OHAUS PA4102C
Espessura	ISO 2286-3	Medidor de espessura <i>Mitutoyo</i>
Resistência à tração	ISO 1421	Dinamómetro <i>Shimadzu EZ-LX</i>
Alongamento à rotura	ISO 1421	Dinamómetro <i>Shimadzu EZ-LX</i>
Resistência ao rasgamento	ISO 4674 – Parte 1	Dinamómetro <i>Shimadzu EZ-LX</i>
Resistência à adesão do revestimento	ISO 2411	Dinamómetro <i>Shimadzu EZ-LX</i>
Resistência à flexão a 23°C	ISO 5402 – Parte 1	Flexómetro <i>Bally G140</i>
Resistência à abrasão	ISO 5470-2	Abrasímetro <i>Martindale</i>
Solidez da cor à luz	ISO 105/B02	Câmara de luz de radiação UV <i>Ara-luz</i>
Solidez da cor à fricção	ISO 105-X12	<i>Crockmeter</i> ; <i>Veslic</i>
Combustibilidade horizontal	FMVSS 302	Câmara de combustão

## 6.2. Ensaio de Biodegradabilidade

Neste subcapítulo é descrito o método de ensaio de biodegradabilidade e os ensaios efetuados para a caracterização do solo e das amostras. Os Produtos 1 e 2 são os alvos de estudo deste ensaio sendo que um já comercializado e outro em desenvolvimento, como já referido anteriormente. Além destes, foi também analisada a biodegradabilidade do suporte têxtil, algodão biológico.

Para a realização deste ensaio, utilizou-se um método anaeróbio, no qual as amostras em estudo foram imersas num solo enriquecido com uma solução salina, sendo esta constituída por 0,2 g de dihidrogenofosfato de potássio (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>), 0,1 g de sulfato de

magnésio ( $\text{MgSO}_4$ ), 0,4 de nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ), 0,2 g de ureia e 0,4 g de cloreto de amónio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), por kg de solo.

O número de amostras em estudo para o Produto 1 e para o Produto 2, correspondeu ao número de amostras necessárias para a realização dos ensaios físico-mecânicos de tração e alongamento, rasgamento, adesão, flexão e abrasão, destacados no capítulo 6.1.3. Enquanto para a análise do suporte têxtil foram cortadas 4 amostras com dimensões aleatórias.

Com o solo estar preparado e as amostras dos produtos referidos, previamente estabilizadas a peso constante, colocaram-se em gobelets as amostras intercaladas com solo, e no centro de cada gobelet foi colocado um tubo de arejamento. É de notar que os tubos responsáveis pelo arejamento devem estar em contacto com a base dos gobelets, para que o ar consiga percorrer todo o solo, sendo, por isso, necessário inseri-los em primeiro lugar.

Na Figura 6.1, é possível observar um exemplo de um gobelet com o tubo de arejamento e a distribuição por camadas de amostras e solo.



**Figura 6.1** - Distribuição das amostras por camadas, no gobelet.

Preparados os gobelets com as amostras, solo e tubo de arejamento, estes foram imersos num banho-maria a 30 °C, temperatura que favorece o crescimento de microrganismos mesófilos, que permite condições ótimas de oxigénio e humidade, e que não provoca degradação térmica. Posteriormente, foi feita a ligação entre as tubagens e a bomba de ar, pré-definida para um funcionamento de períodos de 2 h, 4 vezes por dia, e o banho-maria foi tapado com uma proteção de esferovite para prevenir a evaporação da água do banho (Pischedda, Tosin, & Degli-Innocenti, 2019).

Uma vez que foram analisados dois produtos distintos, com o intuito de não os misturar, recorreu-se a banhos-maria, com 3 gobelets cada, sendo que num dos banhos colocaram-se todas as amostras do Produto 1, e no outro todas as amostras do Produto 2. Na Figura 6.2 é possível observar a montagem efetuada para a realização deste ensaio.



**Figura 6.2** - Esquema da montagem completa do ensaio de biodegradabilidade, para os dois produtos a analisar.

De modo a controlar as condições do ensaio, após a montagem foi feito um controlo diário da humidade e do pH do solo, com um medidor dos respetivos parâmetros, assim como do nível da água do banho, adicionando-se água e solução salina quando necessário.

Relativamente aos valores de humidade e do pH, foi estabelecido que estes deveriam ser de aproximadamente, 20 % e 7, respetivamente. O período de imersão das amostras no solo, correspondeu a 3 meses.

### 6.2.1. Caracterização do Solo

O solo utilizado para a realização do estudo da biodegradabilidade foi um solo de agricultura enriquecido com solução salina, contendo assim microrganismos responsáveis pela biodegradação das amostras. Para efetuar a caracterização do solo foram avaliados diversos parâmetros. Na Tabela 6.2 estão destacados esses parâmetros e o respetivo método de avaliação.

**Tabela 6.2** - Parâmetros a avaliar para a caracterização do solo e respetivo método.

Parâmetro	Método/Norma
Humidade (%)	EN 14774-3
pH	ISO 10390
Tamanho do grão (mm)	--
Teor de matéria orgânica (%)	EN 13039:2011
Teor de Nitrogénio (%)	<i>Kjeldah</i>

Para a avaliação de humidade, três cadinhos com cerca de 5 g de solo foram levados à estufa com uma temperatura de  $105 \pm 2$  °C, até se obter um peso constante. No fim, foi feita a diferença das massas final e inicial do solo.

Quanto à análise de pH do solo, com o auxílio de um medidor de pH e papel indicador de pH, foi estudada uma massa de 10 g de solo em 50 ml de água destilada e em 50 ml de cloreto de cálcio com uma concentração de 0,01 mol/L. A medição destas duas misturas foi realizada após 1 hora de repouso e o ensaio foi efetuado em triplicado, para cada uma das misturas.

A granulometria foi feita com o auxílio de peneiros com poros de 4 mm, 2 mm e 1,25 mm, o que permite então determinar o tamanho das partículas do solo.

No que concerne à determinação do teor de matéria orgânica, três amostras de solo com uma massa entre os 0,5 a 1 g, foram aquecidas, numa estufa, a uma temperatura de 600 °C, durante 6 h. No fim, foi feita a diferença das massas final e inicial do solo (SIST, 2011).

Para a determinação do teor de nitrogénio, foram necessárias três etapas e o ensaio foi realizado em triplicado. Na primeira etapa, denominada de digestão, 1 g de solo foi pesada rigorosamente, para seis tubos de vidro, aos quais se adicionou 25 ml de ácido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4$ ) e duas pastilhas de catalisador. Após a realização desta mistura, os tubos de vidro foram encaminhados para o equipamento de digestão, no qual permaneceram 2 h. Na etapa seguinte, denominada de destilação, 75 ml de água desionizada foram adicionados a cada tubo de vidro e ligou-se ao equipamento de destilação *Kjeldahl*, enquanto, no mesmo equipamento, foi colocado um matraz contendo 25 mL de ácido bórico ( $H_3BO_3$ ) e 3 gotas de indicador misto. Posteriormente, iniciou-se a destilação por cinco minutos. A última etapa consistiu numa titulação de retorno com ácido clorídrico (HCl), anotando-se o volume de solução gasto até a solução contida no matraz passar de coloração verde a coloração rosa/roxa.

É de notar que nos parâmetros avaliados por diferença de massa, os cadinhos devem ser levados a peso constante, antes de se efetuar a pesagem de solo nos mesmos.

### **6.2.2. Caracterização das amostras antes e após ensaios de biodegradação**

De modo a comparar os dois produtos e analisar a biodegradação dos mesmos é feita uma caracterização das amostras, com base na perda de massa, análises físico-mecânicas e análises térmicas. Todos estes ensaios foram realizados antes e após ensaio de biodegradação.

Com o propósito de levar a peso constante as amostras, antes de iniciar o estudo de biodegradabilidade, estas foram colocadas numa estufa a 80 °C, durante 3 dias, sem ocorrer degradação térmica.

Após ensaio de biodegradação, as mesmas amostras foram muito bem lavadas com água desionizada, para remover resíduos de solo, e voltou-se a repetir o processo até peso constante.

De modo a verificar as alterações nas propriedades físicas e mecânicas, foram feitas análises físico-mecânicas, antes e depois do estudo de biodegradação, sendo que os ensaios selecionados foram a tração e alongamento, o rasgamento, a adesão, a flexão e a abrasão, seguindo os procedimentos referidos no capítulo 6.1.3, para os respetivos ensaios.

Por último, realizaram-se também análises térmicas, mais especificamente, a calorimetria diferencial de varrimento (DSC) e a termogravimetria (TGA). Para a realização destas, utilizou-se o equipamento *Netzsch STA 449 F3 Jupiter*. Assim, amostras com cerca de 5 mg, foram aquecidas dos 35 aos 400 °C, a uma taxa de 10 °C/min, numa atmosfera de azoto.

## Capítulo 7

# Resultados e Discussão

No decorrer deste capítulo são analisados e discutidos todos os resultados obtidos em relação a novos produtos desenvolvidos, assim como os resultados referentes ao ensaio de biodegradabilidade de dois produtos já desenvolvidos em anos anteriores.

### 7.1. Produtos Alternativos Desenvolvidos

Para que seja possível uma melhor compreensão da caracterização e análise dos produtos alternativos desenvolvidos, no corrente subcapítulo são apresentados todos estes produtos, tendo por base o *Produto 1*, e os resultados obtidos após os ensaios à escala laboratorial. Relembrando que o *Produto 1* apresenta na sua constituição ATBC como plastificante, resíduos de castanha como carga, uma *masterbatch* de amido com água como agente expensor e um suporte têxtil 100 % algodão biodegradável espesso.

Inicialmente, fez-se um estudo da necessidade do agente expansor mencionado no respetivo **Produto 1**, pois a *masterbatch* de amido com água, não apresenta grande efeito de espuma e o seu contributo para a percentagem bio do produto é apenas de 0,41 %. Após isto, o estudo foi continuado com o **Produto 1** sem agente expansor, passando a ser identificado como **Produto 1'**, e neste foram realizadas algumas alterações.

Assim, a partir do Produto 1', fez-se o estudo da substituição da carga resíduos de castanha por fibra de coco. Analisou-se também a substituição dos retardantes de chama convencionais, trióxido de antimónio (RC1) e borato de zinco (RC2), por hidróxido de alumínio e celulose de cânhamo. Procedeu-se ainda à análise do comportamento, respetivamente, da mistura destes retardantes de chama alternativos com RC2, uma vez que este é menos prejudicial para o ambiente do que o RC1.

Além das alterações mencionadas, inicialmente, tinha-se considerado efetuar um produto com a mesma formulação do Produto 1', mas usando como carga os resíduos de castanha pré-tratados, de modo a verificar se o pré-tratamento melhorava ou não as propriedades do produto final. No entanto, no pré-tratamento apresentado no capítulo 6.1.2 a quantidade obtida, após a etapa de secagem, foi bastante inferior à necessária para conseguir realizar a produção à escala piloto. Além disso, após esta etapa a carga obtida tornou-se extremamente seca e difícil de moer, o que impediu a obtenção de um tamanho de grão que permitisse a realização dos ensaios. Assim, esta análise ficou sem efeito.

Na Figura 7.1, é possível observar os resíduos de castanha pré-tratados, após secagem e tentativa de moagem.



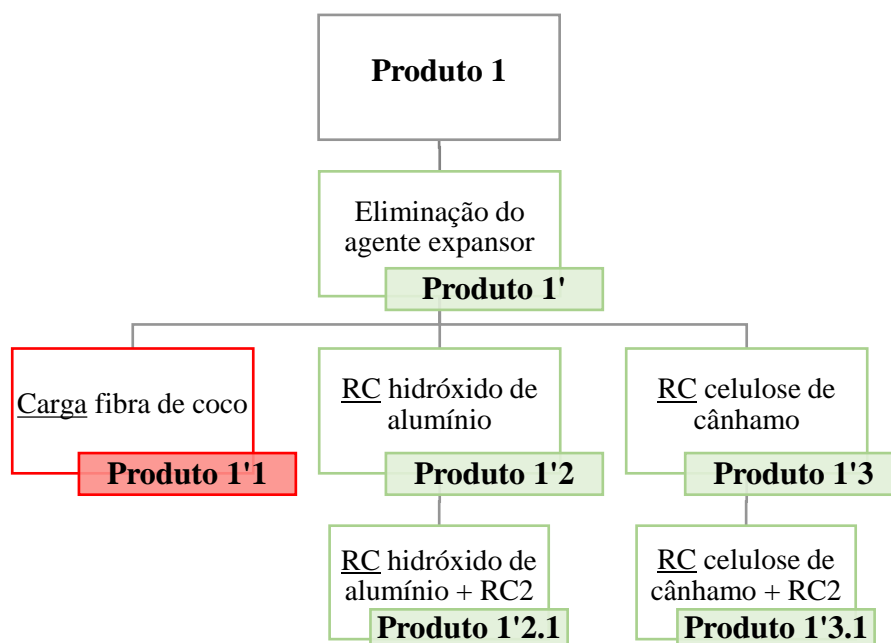
**Figura 7.1** – Resíduos de castanha pós pré-tratamento.

Na Tabela 7.1, são apresentadas as alterações efetuadas no produtos alternativos desenvolvidos.

**Tabela 7.1** - Alterações realizadas nos novos produtos desenvolvidos, tendo por base o Produto 1.

	<b>Plastificante</b>	<b>Carga</b>	<b>RC</b>	<b>Suporte têxtil</b>
<b>Produto 1'</b>		Resíduos de castanha	RC1 + RC2	
<b>Produto 1'1</b>		Fibra de coco	RC1 + RC2	
<b>Produto 1'2</b>	ATBC	Resíduos de castanha	Hidróxido de alumínio	Suporte 100 % algodão biológico espesso
<b>Produto 1'2.1</b>		Resíduos de castanha	Hidróxido de alumínio + RC2	
<b>Produto 1'3</b>		Resíduos de castanha	Celulose de cânhamo	
<b>Produto 1'3.1</b>		Resíduos de castanha	Celulose de cânhamo + RC2	

Para auxiliar a tabela apresentada anteriormente, na Figura 7.2 encontra-se um esquema dos produtos desenvolvidos, destacando apenas as diferenças relativamente ao Produto 1', sendo que os apresentados a cor vermelha foram descartados após o ensaio laboratorial, enquanto os apresentados a cor verde foram produzidos à escala piloto e a sua caracterização e análise consta nos seguintes capítulos.



**Figura 7.2** - Esquema de produtos alternativos desenvolvidos.

O primeiro produto alternativo desenvolvido nesta dissertação foi o Produto 1', que apenas difere, como já referido, do Produto 1 na ausência de agente expensor, *masterbatch* de amido e água. Com este, concluiu-se que o agente expensor apresenta pouca eficiência, não influenciando, significativamente, o peso e a espessura do produto final, pelo que os restantes produtos foram efetuados sem a presença de agente expensor. Este facto constatou-se através de ensaios realizados em escala laboratorial, prevalecendo após os ensaios realizados à escala piloto.

O Produto 1'1 apresenta uma formulação igual ao Produto 1', com exceção do tipo de carga utilizada, sendo os resíduos de castanha substituídos por fibra de coco, na mesma quantidade. Este produto foi descartado, pois ao aplicar a camada *top*, verificou-se que a fibra de coco provocou uma elevada quantidade de riscos, impedindo a produção de uma camada uniforme, tal como se pode constatar na Figura 7.3. Deste modo, os ensaios físico-mecânicos do Produto 1'1 não foram realizados.



**Figura 7.3** - Camada *top* do Produto 1'1.

Quanto aos Produtos 1'2 e 1'3, estes diferem na formulação do Produto 1', devido ao retardante de chamas utilizado. Assim, o Produto 1'2 e o Produto 1'3 apresentam uma quantidade de hidróxido de alumínio e de celulose de cânhamo igual à soma dos dois retardantes utilizados no Produto 1', respetivamente.

Após a realização dos ensaios de combustibilidade aos dois produtos referidos anteriormente, verificou-se uma significativa emissão de fumos. Por essa razão, procedeu-se à realização dos Produtos 1'2.1 e 1'3.1, que diferiram do Produto 1'2 e do Produto 1'3, respetivamente, devido à adição do RC2 (borato de zinco) em 5 *phr*.

No Anexo A é possível consultar os compostos presentes na formulação dos produtos desenvolvidos à escala piloto e no Anexo B consta o teor de constituintes naturais de cada produto.

### **7.1.1. Caracterização Físico-Mecânica dos Produtos Alternativos**

Relembrando que em anos anteriores foram desenvolvidos dois produtos, Produto 1 e Produto 2, que diferem no tipo de plastificante utilizado. E que apenas o Produto 1 se encontra caracterizado e analisado, uma vez que já se encontra em comercialização, neste capítulo além de ser feita a caracterização físico-mecânica dos produtos desenvolvidos à escala piloto no decorrer desta dissertação (Produto 1', o Produto 1'2, o Produto 1'2.1, o Produto 1'3 e o Produto 1'3.1), é também efetuada a caracterização do Produto 2, que ainda se encontra em fase de estudo.

Nas Tabelas 7.2 e 7.3 são apresentados os valores médios dos resultados dos ensaios efetuados segundo as normas referidas no capítulo 6.1.3, juntamente com o seu desvio padrão e coeficiente de variação. A vermelho são destacados os valores que não cumprem a especificação indicada no Anexo C.

Tabela 7.2 - Resultados da caracterização físico-mecânica do Produto 2, do Produto 1' e do Produto 1'2.

	Produto 2		Produto 1'		Produto 1'2	
	Teia	Trama	Teia	Trama	Teia	Trama
Peso (g/m <sup>2</sup> )	<b>893</b> ± 9 (1)		790 ± 8 (1)		775 ± 4 (1)	
Espessura (mm)	1,34 ± 0,01 (0,70)		1,11 ± 0,03 (2,55)		1,26 ± 0,01 (0,75)	
Resistência à tração (N)	564 ± 19 (3)	<b>98</b> ± 4 (4)	532 ± 59 (11)	264 ± 3 (1)	486 ± 4 (1)	278 ± 14 (5)
Alongamento à rotura (%)	66 ± 2 (3)	<b>103</b> ± 4 (4)	60 ± 0,4 (1)	187 ± 2 (1)	62 ± 0,1 (0,2)	230 ± 9 (4)
Resistência ao rasgamento (N)	42 ± 2 (5)	41 ± 2 (6)	26 ± 1 (3)	31 ± 1 (4)	37 ± 2 (6)	40 ± 5 (13)
Resistência à adesão (N)	34 ± 1 (2)	37 ± 1 (2)	36 ± 1 (2)	42 ± 1 (2)	<b>18</b> ± 1 (3)	<b>21</b> ± 0,4 (2)
Resistência à flexão (ciclos + R/NR)	<b>50 000</b> <b>NR</b>	<b>50 000</b> <b>NR</b>	150 000 R	150 000 R	150 000 R	150 000 R
Combustibilidade horizontal (mm/min)	AE	AE	AE	AE	43	33
Resistência à abrasão (ciclos)	150 000 Grau 2		150 000 Grau 2		150 000 Grau 2	
Solidez da cor à luz (escala dos azuis)	7		7		7	
Solidez da cor à fricção (escala dos cinzas)	4 - 5		4 - 5		4 - 5	

R – resiste; NR – não resiste; AE – auto extingüível

**Tabela 7.3** - Resultados da caracterização físico-mecânica do Produto 1'2.1, do Produto 1'3 e do Produto 1'3.1.

	<b>Produto 1'2.1</b>		<b>Produto 1'3</b>		<b>Produto 1'3.1</b>	
	Teia	Trama	Teia	Trama	Teia	Trama
Peso (g/m <sup>2</sup> )	798 ± 11 (1)		750 ± 27 (4)		796 ± 6 (1)	
Espessura (mm)	1,23 ± 0,00 (0,38)		1,28 ± 0,01 (0,64)		1,27 ± 0,01 (0,98)	
Resistência à tração (N)	469 ± 14 (3)	285 ± 7 (3)	548 ± 27 (5)	280 ± 3 (1)	503 ± 6 (1)	288 ± 5 (2)
Alongamento à rotura (%)	71 ± 1 (1)	185 ± 3 (2)	64 ± 0,4 (1)	229 ± 3 (1)	70 ± 2 (3)	180 ± 2 (1)
Resistência ao rasgamento (N)	29 ± 1 (2)	33 ± 4 (11)	39 ± 2 (5)	37 ± 8 (21)	29 ± 1 (5)	28 ± 2 (8)
Resistência à adesão (N)	<b>22 ± 1 (3)</b>	34 ± 1 (4)	<b>16 ± 0,4 (3)</b>	<b>21 ± 1 (4)</b>	<b>28 ± 1 (3)</b>	30 ± 1 (3)
Resistência à flexão (ciclos + R/NR)	150 000 R	150 000 R	150 000 R	150 000 R	150 000 R	150 000 R
Combustibilidade horizontal (mm/min)	AE	AE	42	29	36	41
Resistência à abrasão (ciclos)	150 000 Grau 2		150 000 Grau 2		150 000 Grau 2	
Solidez da cor à luz (escala dos azuis)	7		7		7	
Solidez da cor à fricção (escala dos cinzas)	4 - 5		4 - 5		4 - 5	

R – resiste; NR – não resiste; AE – auto extingüível

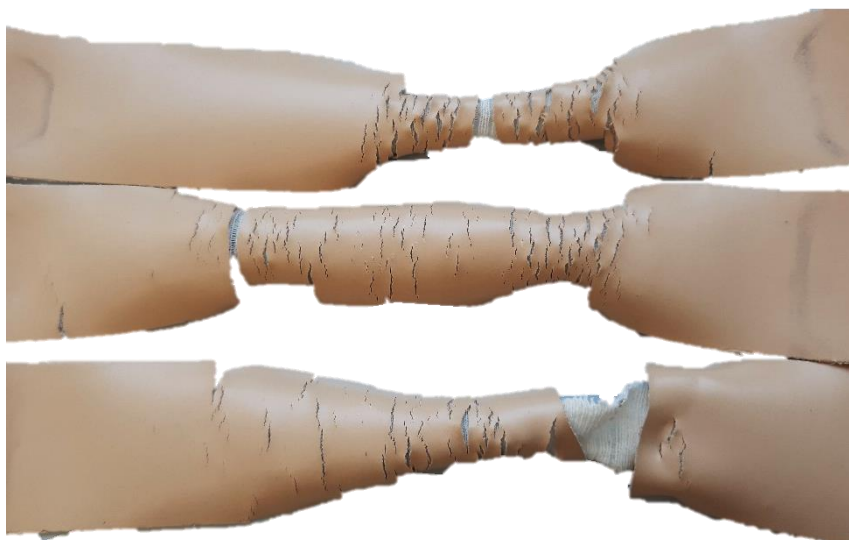
Por observação da Tabela 7.2 é possível constatar que o Produto 2 apresenta vários valores que não cumprem as especificações, nomeadamente no peso, resistência à tração, alongamento à rotura e resistência à flexão. Na figura 7.4, apresenta-se o Produto 2 após os ensaios de resistência à flexão, onde foi sujeito a 50 000 ciclos.



**Figura 7.4** – Produto 2 após ensaio de resistência à flexão com 50 000 ciclos.

Através da figura apresentada é possível verificar que o conjunto formado pelas três camadas, top, espuma e adesiva, do Produto 2 apresentam pouca resistência, uma vez que ocorre a sua fratura, enquanto o suporte neste ensaio permaneceu ileso.

O mesmo verificou-se nos ensaios de resistência à tração e alongamento à rotura, no sentido da trama, tal como se pode verificar na Figura 7.5, pelo que o valor apresentado corresponde à força máxima e deslocamento de rotura da camada de revestimento, pois não chegou a ocorrer a rotura do suporte têxtil, uma vez que neste sentido o suporte tende a esticar e por essa razão é necessária uma maior força para que ocorra a rotura do mesmo.



**Figura 7.5** – Produto 2 após ensaio de resistência à tração e alongamento de rotura.

Deste modo, o Produto 2 ainda não é uma boa alternativa quando comparado ao Produto 1, que se encontra atualmente aprovado e em comercialização.

No que concerne ao Produto 1', é possível afirmar que o agente expensor é dispensável, uma vez que os resultados obtidos para o peso e espessura, permanecem dentro da especificação, sendo estes dois parâmetros os mais importantes para a avaliação da eficiência do aditivo referido. Além disso os restantes ensaios apresentam valores de acordo com a especificação, pelo que se considerou a eliminação da *masterbatch* de amido com água, um resultado positivo.

Deste modo, os restantes produtos alternativos, foram desenvolvidos tendo por base o Produto 1', sendo que as únicas alterações efetuadas foram no tipo de retardante de chama utilizado.

Relativamente aos produtos onde se substituíram os retardantes de chamas, verifica-se que todos os testes apresentam resultados dentro das especificações, com exceção dos ensaios de resistência à adesão, o que se pode justificar pela baixa viscosidade da camada adesiva, pois quanto menos viscosa é a pasta, mais facilmente esta é absorvida pelo suporte têxtil, o que limita a quantidade de pasta na superfície de contacto entre o suporte e as camadas de PVC, e conseqüentemente diminui a adesão. No Anexo D constam os valores das viscosidades da pasta adesiva, registados para os Produtos 1'2, 1'2.2, 1'3 e 1'3.1.

Ainda, relativamente à resistência à adesão é de notar que o Produto 1'2.1 e o Produto 1'3.1, quando comparados aos respetivos produtos antecedentes, Produto 1'2 e Produto 1'3, apresentam uma melhor resistência. Isto verifica-se, pois tanto a camada adesiva do Produto 1'2.1, como a do Produto 1'3.1, apresentam viscosidades ligeiramente superiores às camadas adesivas dos Produtos 1'2 e 1'3, respetivamente. Além disso após a execução dos ensaios físico-mecânicos dos Produtos 1'2 e 1'3, decidiu-se aumentar o aperto no cilindro responsável pela colagem do suporte têxtil ao produto, no recobrimento dos Produtos 1'2.1 e 1'3.1.

No que concerne aos ensaios de combustibilidade, sendo este um ensaio de extrema importância uma vez que, os aditivos em estudo são os retardantes de chama, a substituição dos retardantes de chama convencionais (RC1 e RC2) por hidróxido de alumínio, no Produto 1'2, e celulose de cânhamo, no Produto 1'3, teve como principal consequência um aumento na taxa de combustibilidade, não sendo considerados auto extingüíveis.

Quando comparados os Produtos 1'2 e 1'3, verifica-se que estes apresentam valores para a taxa de combustão próximos. No entanto, o Produto 1'3 destaca-se positivamente, face ao Produto 1'2, uma vez que os valores dos ensaios de resistências foram maioritariamente superiores, destacando-se o resultado da resistência à tração no sentido da teia.

Com o intuito de melhorar a performance dos retardantes de chama naturais estudados, às formulações dos Produtos 1'2 e 1'3 adicionou-se 5 *phr* do RC2 (borato de zinco), obtendo-se assim os Produtos 1'2.1 e 1'3.1. Comparando o Produto 1'2.1 com o Produto 1'2, verifica-se uma melhoria expressiva, dado que o Produto 1'2.1 é auto extingüível. Por outro lado, esta melhoria não ocorre com o Produto 1'3.1, pois verifica-se um aumento mais significativo na taxa de combustão no sentido da trama, do que a diminuição registada do sentido da teia.

Deste modo, é possível constatar que o couro em que se utilizou a mistura de hidróxido de alumínio com RC2 (borato de zinco) apresenta um melhor desempenho comparativamente ao couro onde se utilizou a mistura de celulose de cânhamo com RC2. Em forma de conclusão, quando não for requerido um produto auto extingüível, o Produto 1'3 deve ser destacado, pois quando comparado com o Produto 1'2.1, apresenta, de um modo geral, valores mais elevados para os ensaios de resistência, visto que ainda pode melhorar a adesão se, tal como para os Produtos 1'2.1 e 1'3.1, se der um maior aperto no cilindro, durante o recobrimento.

Por fim, tal como era esperado, os ensaios de resistência à abrasão, solidez da cor à luz e solidez da cor à fricção, apresentaram resultados idênticos uma vez que a camada *top*, camada que sofre alterações durante os ensaios referidos, é igual nos Produtos 1', 1'2, 1'2.1, 1'3 e 1'3.1.

## **7.2. Análise dos Ensaios de Biodegradabilidade**

Como já foi referido, em anos anteriores foram desenvolvidos dois produtos, Produto 1 e Produto 2, que diferem somente no tipo de plastificante utilizado, sendo o ATBC o plastificante aplicado no Produto 1 e um plastificante em fase de patenteação, o plastificante presente no Produto 2. Sendo que o Produto 1 já se encontra comercializado e o Produto 2 apresenta-se em fase de estudo.

De modo a verificar a influência dos dois plastificantes na biodegradação, foram realizados ensaios de biodegradabilidade aos dois produtos. Assim, no presente capítulo constam os resultados destes ensaios. Após a caracterização do Produto 2, concluiu-se que este não cumpre as especificações de aceitação, no entanto foi realizado o seu estudo em paralelo com o Produto 1, que serviu não só como confirmação da indicação de biodegradabilidade do plastificante aplicado no Produto 2, de acordo com as informações do fornecedor, mas também como controlo positivo do método usado.

### 7.2.1. Estudo e Caracterização do Solo

Tendo em conta que os ensaios de biodegradabilidade foram realizados num solo de cultivo próprio, em repouso, fez-se a sua caracterização.

Na Tabela 7.4, são apresentados os resultados dos ensaios efetuados para a caracterização do solo, antes de ser condicionado para o ensaio de biodegradação, e no Anexo E constam os cálculos que permitiram chegar ao valor apresentado.

**Tabela 7.4** – Resultados das análises ao solo.

<b>Parâmetro</b>	
Humidade (%)	1,22 ± 0,02 (1,98)
pH em água desionizada	4,92 ± 0,36 (7,27)
pH em solução de cloreto de cálcio	4,04 ± 0,03 (0,65)
Tamanho do grão (mm)	≤ 1,25
Teor de matéria orgânica (%)	6,05 ± 0,07 (1,18)
Teor de Nitrogénio (%)	0,096 ± 0,003 (3,34)

Os valores referidos na Tabela 7.4 são apresentados a título informativo, para comparação de ensaios de biodegradabilidade futuros, com o intuito de perceber a influência do solo, mais especificamente dos parâmetros apresentados, na biodegradação dos produtos em estudo.

### 7.2.2. Estudo e Caracterização das Amostras

Os Produtos 1 e 2 são os alvos de estudo do ensaio de biodegradabilidade, no entanto, além destes, foi também analisado o suporte têxtil, algodão biológico, uma vez que este material é natural e por essa razão apresenta uma elevada biodegradabilidade. Assim, será possível perceber se a degradação dos Produtos 1 e 2 se deve maioritariamente à degradação do suporte têxtil ou não.

Um dos métodos de análise do estudo da biodegradabilidade consistiu na determinação da perda de massa das amostras, num período de 3 meses. Na Tabela 7.5, constam os valores percentuais das perdas de massa determinadas para o Produto 1, Produto 2 e respetivas médias. No Anexo F.1, encontram-se as massas registadas e os cálculos que permitiram chegar a estes resultados.

**Tabela 7.5** – Perda de massa verificada, após o ensaio de biodegradabilidade, para as amostras dos Produtos 1 e 2.

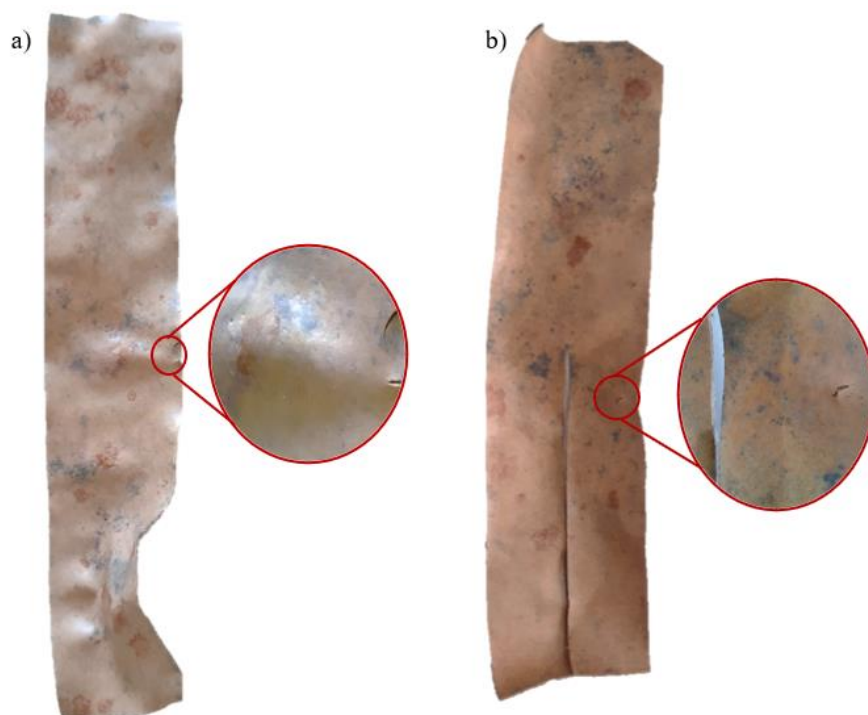
Amostras	<b>Perda de Massa (%)</b>			
	<b>Produto 1</b>		<b>Produto 2</b>	
	Teia	Trama	Teia	Trama
Tração e Alongamento	10,04	9,84	11,45	14,84
Rasgamento	15,28	3,69	15,54	14,06
Adesão	8,07	7,58	6,83	11,20
Flexão	10,17	12,15	13,32	8,44
Abrasão	6,33		14,78	
Média	9,24 ± 3,36 (36,33)		12,27 ± 3,04 (24,77)	

Relativamente aos produtos em estudo, pela Tabela 7.5, verifica-se que o Produto 1 apresenta em média uma perda de massa de 9,24 % e o Produto 2 de 12,27 %.

Quando comparadas com as amostras dos Produto 1 e 2, é possível constatar que as amostras do Produto 2 sofreram uma maior perda de massa, com exceção das amostras de adesão no sentido da teia e das amostras de flexão no sentido da trama. No entanto, é de salientar que o valor de perda de massa apresentado para as amostras de rasgamento no sentido da trama do Produto 1, afasta-se consideravelmente dos valores registados para o mesmo tipo de amostras, não havendo uma justificação concreta para tal acontecimento.

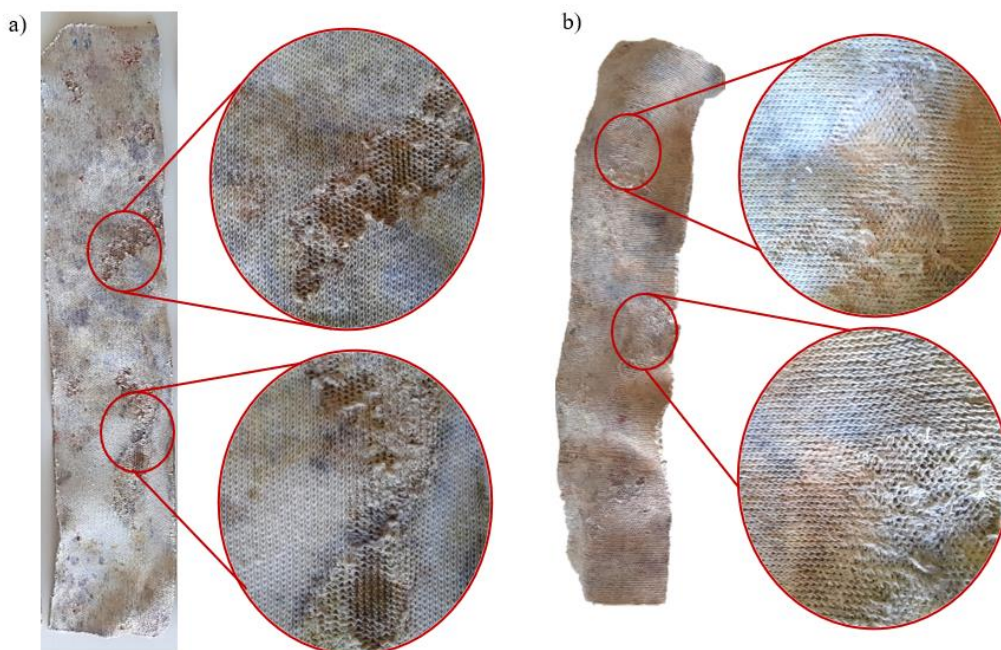
As amostras do Produto 2, quando retiradas do solo, apresentaram algumas fissuras e diminuíram substancialmente a sua flexibilidade, ao toque, o que pode indiciar que houve ocorrência de (bio)degradação do plastificante, uma vez que a função principal deste é tornar o produto mais flexível.

Na Figura 7.6 é possível observar algumas das fissuras verificadas nas amostras do Produto 2, após o ensaio de biodegradação.



**Figura 7.6** – a) Amostra do Produto 2 para ensaio de tração e alongamento, no sentido trama, após ensaio de biodegradação; b) Amostra do Produto 2 para ensaio de rasgamento, no sentido teia, após ensaio de biodegradação.

É ainda de notar que tanto o Produto 1, como o Produto 2 apresentaram uma degradação visível no suporte têxtil, tal como se pode verificar pela Figura 7.7, pelo que a variação de perda de massa registada é em parte devida à biodegradação do algodão.



**Figura 7.7** – a) Suporte têxtil, após ensaio de biodegradação, numa amostra do Produto 1;  
b) Suporte têxtil, após ensaio de biodegradação, numa amostra do Produto 2.

Contudo, a degradação do suporte têxtil nos Produtos 1 e 2 foi menos significativa, quando comparada à degradação das amostras de algodão, que obteve em média uma perda de massa de 45,93 %, sendo que o cálculo deste valor consta no Anexo F.1. Na Figura 7.8, é possível constatar algumas das amostras de algodão no fim do ensaio de biodegradabilidade.



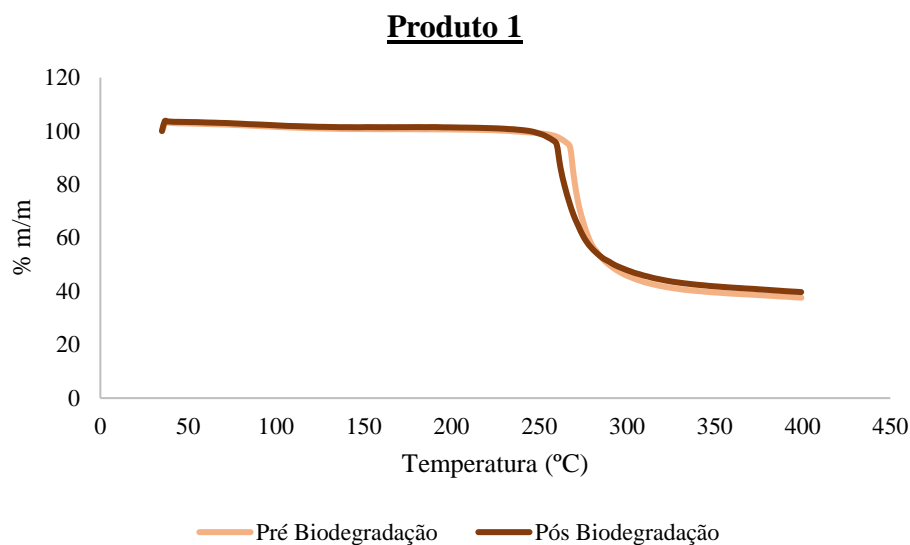
**Figura 7.8** – Amostra de algodão após ensaio de biodegradação.

Este resultado pode ser justificado com o facto de o algodão presente nos Produtos 1 e 2 apresentar uma menor área de contacto com o solo, pois apenas um lado do suporte esteve em contacto com a terra. Enquanto as amostras de algodão analisadas, por serem mais finas, são mais fáceis de submergir e por isso encontravam-se totalmente envolvidas pelo solo, o que pode ter facilitado a degradação das mesmas.

Todavia, não é possível relacionar diretamente a perda de massa do suporte de algodão com a perda de massa dos produtos, dado que os provetes cortados não têm a mesma forma e dimensão dos provetes dos produtos.

Além do estudo da perda de massa, foram feitas análises térmicas, TGA e DSC, às amostras do Produto 1 e do Produto 2, antes e após o ensaio de biodegradação.

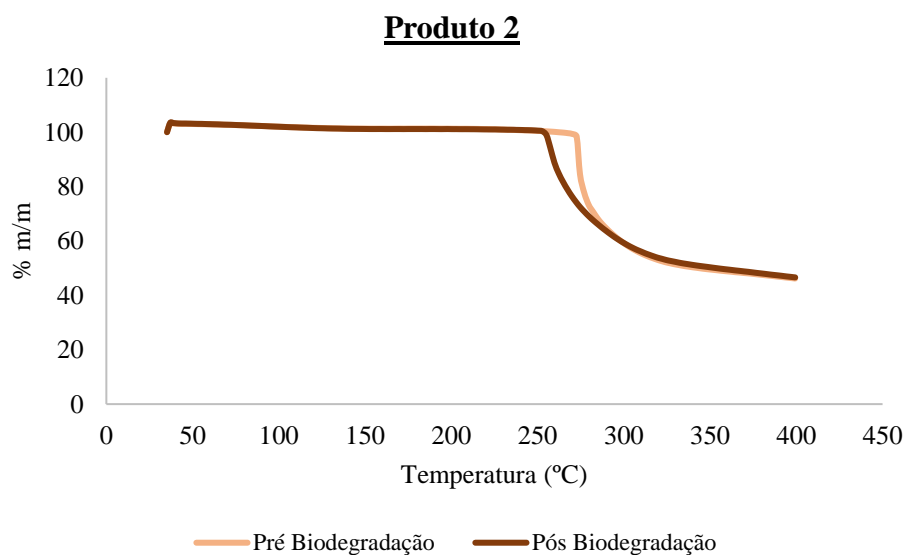
Na Figura 7.9 consta o gráfico obtido por análise de TGA para o Produto 1, antes e depois da biodegradação.



**Figura 7.9** - Representação gráfica dos termogramas obtidos para o Produto 2 antes e depois de ser submetido ao ensaio de biodegradação.

Por observação da Figura 7.9, é possível verificar que o Produto 1 pós biodegradação apresenta um valor de *Tonset* ligeiramente inferior à do Produto 1 pré biodegradação, o que indica que o produto após ser submetido ao ensaio de biodegradação se encontrava termicamente menos estável, indicando que tenha ocorrido (bio)degradação.

Também para o Produto 2 foi feita a análise TGA, sendo que o gráfico obtido para este se encontra representado na Figura 7.10.



**Figura 7.10** – Representação gráfica dos termogramas obtidos para o Produto 2 antes e depois de ser submetido ao ensaio de biodegradação.

À semelhança do Produto 1, também o Produto 2 pós biodegradação apresenta um valor de  $T_{onset}$  inferior à do Produto 2 pré biodegradação. No entanto, no Produto 2 verifica-se que esta variação de temperatura nos valores de  $T_{onset}$  é maior do que no Produto 1.

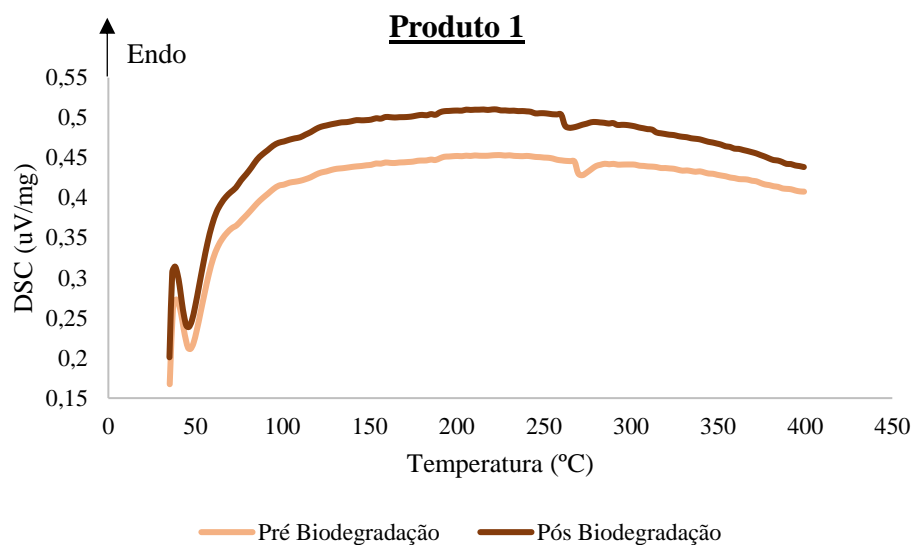
Na Tabela 7.6 são destacadas as  $T_{onset}$  e  $T_{offset}$  do Produto 1 e do Produto 2, determinadas com base nos termogramas obtidos, e ainda a diferença obtida entre os ensaios realizados antes e após a biodegradação. No Anexo F.2 encontram-se os gráficos com as respetivas tangentes, que permitiram chegar aos valores apresentados.

**Tabela 7.6** – Temperatura inicial ( $T_{onset}$ ) e final ( $T_{offset}$ ) de perda de massa, registadas nas análises TGA, para o Produto 1 e para o Produto 2, antes e depois do ensaio de biodegradação.

	<b><u>Produto 1</u></b>		<b><u>Produto 2</u></b>	
	$T_{onset}$ (°C)	$T_{offset}$ (°C)	$T_{onset}$ (°C)	$T_{offset}$ (°C)
Ensaio pré biodegradação	263,32	285,67	268,91	289,41
Ensaio pós biodegradação	255,92	280,63	251,12	286,01
$ \Delta T $	7,40	5,04	17,79	3,40

Analisando a tabela apresentada acima, confirma-se que o Produto 2 registou uma diferença na  $T_{onset}$  muito superior à do Produto 1. Com base nestes valores e nos termogramas apresentados, pode-se afirmar que o Produto 2 sofreu uma maior alteração no período de análise, o que está de acordo com o observado nos ensaios de perda de massa.

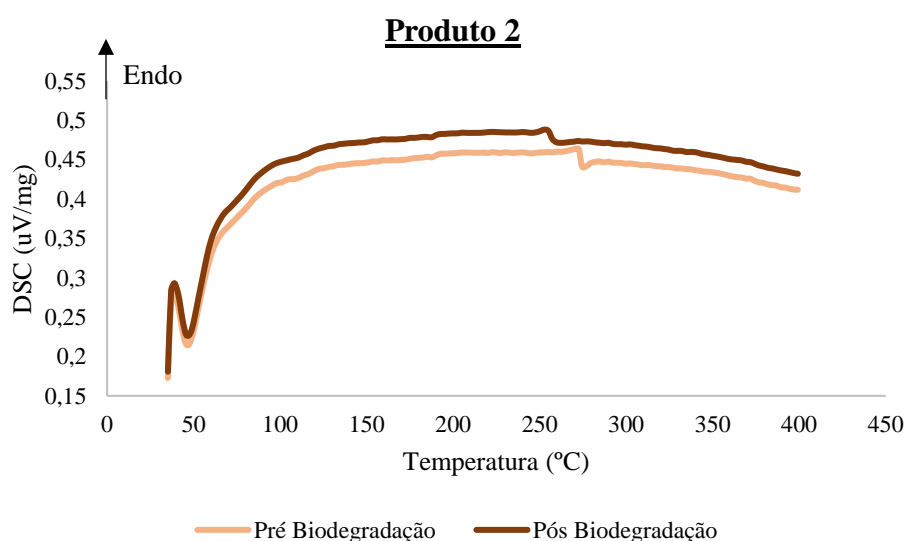
Quanto aos resultados obtidos da análise do DSC, na Figura 7.11 encontram-se os gráficos relativos às análises do Produto 1, pré e pós ensaio de biodegradação, sendo que no Anexo F.2 consta uma ampliação do gráfico com a zona correspondente à degradação.



**Figura 7.11** – Representação gráfica dos ensaios de DSC obtidos para o Produto 1 pré e pós ensaio de biodegradação.

Observando a Figura 7.11, verifica-se um primeiro pico, na zona dos 40 °C, tanto na análise efetuada ao Produto 1 pré biodegradação, como na pós biodegradação, sendo que este pico corresponde a perda de água. Além deste, destaca-se um segundo pico que corresponde à degradação térmica do produto, sendo que esta é visivelmente inferior na análise do Produto 1 pós biodegradação, o que indica que este se encontrava menos estável termicamente, podendo ter (bio)degradado, tal como observado na análise TGA.

Na Figura 7.12 constam os gráficos relativos às análises DSC do Produto 2, pré e pós ensaio de biodegradação. No Anexo F.2 é apresentada a ampliação do gráfico com a zona correspondente à degradação térmica do produto em questão.



**Figura 7.12** - Representação gráfica dos ensaios de DSC obtidos para o Produto 2 pré e pós ensaio de biodegradação.

À semelhança do Produto 1, também o Produto 2 pré e pós biodegradação, apresenta um pico na zona dos 40 °C correspondente à perda de água e de seguida verifica-se também uma diferença na temperatura correspondente ao pico de degradação do produto apresentado, entre as análises pré e pós ensaio de biodegradação, o que indica a ocorrência de degradação do Produto 2. Porém, é notório que esta diferença é mais acentuada no Produto 2 do que no Produto 1.

Na Tabela 7.7, são destacadas as temperaturas correspondentes ao pico de degradação dos dois produtos em estudo, com base nos gráficos DSC apresentados anteriormente.

**Tabela 7.7** – Registos das temperaturas correspondentes aos picos máximos de biodegradação dos Produtos 1 e 2, pré e pós biodegradação, obtidos através das análises de DSC e diferenças obtidas nos respetivos ensaios.

	<u>Produto 1</u>	<u>Produto 2</u>
	T (°C)	T (°C)
Ensaio pré biodegradação	267,59	272,66
Ensaio pós biodegradação	259,52	255,17
$ \Delta T $	8,07	17,49

Observando a tabela acima, verifica-se que houve um decréscimo na temperatura correspondente ao pico de degradação, do ensaio pré biodegradação para o ensaio pós biodegradação, nos dois produtos, sendo que o Produto 2 registou uma maior diferença, equivalente a 17,49 °C, comparativamente ao Produto 1, que registou uma diminuição de 8,07 °C.

Por fim, foram efetuados alguns ensaios físico-mecânicos, ao Produto 1 e ao Produto 2, antes e depois de serem submetidos ao ensaio de biodegradação. Os ensaios realizados foram a resistência à tração, ao rasgamento, à adesão, à flexão, à abrasão e o alongamento à rotura.

Na Tabela 7.8, encontram-se os valores dos ensaios físico-mecânicos, realizados antes e depois do ensaio de biodegradabilidade, para o Produtos 1, juntamente com o seu desvio padrão e coeficiente de variação, evidenciando a vermelho os resultados que não cumprem a especificação destacada no Anexo C, e a diferença percentual verificada entre os dois ensaios efetuados, cujo exemplo de cálculo consta no Anexo F.3.

**Tabela 7.8-** Resultados dos ensaios físico-mecânicos realizados ao Produto 1, média, desvio padrão e coeficiente de variação, antes e depois dos ensaios de biodegradação e diferença percentual, entre os mesmos.

	Produto 1 pré ensaio de biodegradação		Produto 1 pós ensaio de biodegradação		Diferença de Resistência (%)	
	Teia	Trama	Teia	Trama	Teia	Trama
Resistência à tração (N)	514 ± 20 (4)	301 ± 5 (2)	<b>156 ± 38 (24)</b>	<b>136 ± 24 (6)</b>	70	55
Alongamento à rotura (%)	68 ± 1 (1)	207 ± 4 (2)	57 ± 3 (6)	<b>148 ± 15 (10)</b>	16	28
Resistência ao rasgamento (N)	32 ± 2 (6)	35 ± 7 (19)	<b>6 ± 0,5 (8)</b>	<b>21 ± 3 (14)</b>	80	39
Resistência à adesão (N)	41 ± 0,5 (1)	44 ± 2 (4)	--	--	--	--
Resistência à flexão (ciclos + R/NR)	150 000 R	150 000 R	150 000 R	150 000 R	0,00	0,00
Resistência à abrasão (ciclos)		150 000 Grau 2		150 000 Grau 2		0,00

A partir da Tabela 7.8 verifica-se que o Produto 1 após o ensaio de biodegradação apresenta uma menor resistência a todos os ensaios efetuados e apenas o alongamento à rotura no sentido da teia continua a permanecer dentro das especificações. Relativamente ao ensaio de resistência à adesão, o mesmo não foi possível efetuar após o ensaio de biodegradação, uma vez que o suporte têxtil se encontrava demasiado degradado e partia, antes de começar a descolar das camadas de PVC, tal como se pode verificar na Figura 7.8.

O facto deste produto apresentar uma diferença significativa nos resultados dos ensaios realizados antes e após a biodegradação, vem sustentar as análises referidas anteriormente, perda de massa e análises térmicas.

À semelhança do Produto 1, também foram realizados ensaios físico-mecânicos para o Produto 2, antes e depois deste ser submetido ao ensaio de biodegradação. Na Tabela 7.9, encontra-se o registo dos valores obtidos nesses ensaios, respetivo desvio padrão e coeficiente de variação, destacando a vermelho aqueles que não cumprem a especificação apresentada no Anexo C, e a diferença percentual entre os mesmos, em módulo.

**Tabela 7.9** – Resultados dos ensaios físico-mecânicos realizados ao Produto 2 antes e depois dos ensaios de biodegradação e diferença entre os mesmos.

	Produto 2 pré ensaio de biodegradação		Produto 2 pós ensaio de biodegradação		Diferença de Resistência (%)	
	Teia	Trama	Teia	Trama	Teia	Trama
Resistência à tração (N)	564 ± 19 (3)	<b>98 ± 4 (4)</b>	<b>253 ± 25 (10)</b>	<b>197 ± 24 (12)</b>	55	100
Alongamento à rotura (%)	66 ± 2 (3)	<b>103 ± 39 (38)</b>	<b>27 ± 5 (19)</b>	<b>13 ± 3 (22)</b>	59	87
Resistência ao rasgamento (N)	42 ± 2 (5)	41 ± 2 (6)	<b>9 ± 3 (37)</b>	<b>11 ± 5 (47)</b>	78	74
Resistência à adesão (N)	34 ± 1 (1)	37 ± 2 (2)	--	--	--	--
Resistência à flexão (ciclos + R/NR)	<b>≤ 50 000 NR</b>	<b>≤ 50 000 NR</b>	<b>≤ 50 000 NR</b>	<b>≤ 50 000 NR</b>	0,00	0,00
Resistência à abrasão (ciclos)	150 000 Grau 2		150 000 Grau 2		0,00	

Como já foi referido e analisado no Capítulo 7.1.1, o Produto 2, apresenta alguns valores que não cumprem a especificação, apresentada no Anexo C. E após o produto ser submetido ao ensaio de biodegradação estes valores, diminuem significativamente.

Contudo, os resultados da resistência à tração no sentido da trama, pré e pós ensaio de biodegradação, apresentam um valor discrepante, uma vez que foi o único ensaio onde se registou um aumento de resistência e não decréscimo da mesma. No entanto, isto verificou-se porque o Produto 2 depois do ensaio de biodegradação apresentou uma menor flexibilidade e significativa degradação do suporte têxtil. Assim, quando foi submetido a este ensaio partiu na totalidade, enquanto no ensaio realizado antes da biodegradação o mesmo não se verificou, pois ocorre a quebra da camada de revestimento antecedente à quebra do suporte, tal como foi explicado no Capítulo 7.1.1.

Na Figura 7.13 é possível visualizar duas amostras do Produto 2, uma pré e outra pós ensaio de biodegradação, após a realização do ensaio de resistência à tração, onde se verifica a rotura da amostra completa, no caso da amostra pós ensaio de biodegradação, e a rotura do revestimento sem quebra do suporte, no caso da amostra pré ensaio de biodegradação.



**Figura 7.13** – a) Amostra do Produto 2 pré ensaio de biodegradação, após ensaio de resistência à tração; b) Amostra do Produto 2 pós ensaio de biodegradação, após ensaio de resistência à tração.

Deste modo, também os ensaios físico-mecânicos realizados ao Produto 2 permitem sustentar a afirmação de ocorrência de (bio)degradação, sendo esta mais acentuada que no Produto 1.



## Capítulo 8

# Conclusões e Sugestões para Trabalho Futuro

A presente dissertação é realizada em continuação de estudos prévios, tendo como objetivo principal a obtenção de um artigo, couro artificial, constituído por, pelo menos, 50 % de matéria-prima de origem renovável, biológica ou sustentável.

Assim, o projeto apresentado, teve como ponto de partida dois produtos desenvolvidos em anos anteriores, Produto 1 e Produto 2, que apresentavam na sua constituição, respetivamente, 60,72 % e 57,39 % de matérias-primas de origem renovável, biológica ou sustentável, cumprindo assim o objetivo proposto. No entanto, apenas o Produto 1 se encontra em comercialização, enquanto o Produto 2 ainda se encontra em fase de estudo.

Com o intuito de melhorar o Produto 1 quanto à sua percentagem de matéria-prima sustentável e à sua *performance*, foram feitas, anteriormente, algumas alterações na sua formulação. O Produto 1 apresenta na sua formulação um plastificante biodegradável de citrato de acetiltributilo (ATBC) em vez do plastificante convencional de ftalato de diisononilo, um agente de expansão que consiste numa *masterbatch* de amido com água em vez de o azodicarbonamida (ADCA), uma carga de resíduos de castanha em vez de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), e um suporte 100% de algodão biológico espesso em vez do suporte convencional constituído por 65% poliéster e 35% algodão.

Inicialmente, estudou-se a influência da *masterbatch* de amido com água, concluindo-se que o agente expensor não influencia, significativamente, a espessura do produto final, pelo que as restantes alternativas desenvolvidas foram feitas sem a presença de agente expensor. A este produto atribui-se a denominação de **Produto 1'**.

Após a eliminação da *masterbatch* de amido com água, realizou-se a substituição da carga de resíduos de castanha por fibra de coco, sendo que esta hipótese foi descartada após os ensaios laboratoriais uma vez que esta carga não permitiu a obtenção de um produto uniforme.

De seguida, partindo do **Produto 1'** efetuou-se o estudo da substituição dos retardantes de chama convencionais por hidróxido de alumínio natural, **Produto 1'2**, e por celulose de cânhamo, **Produto 1'3**. Além destas alterações também foi feita a análise da *performance* dos retardantes de chama mencionados na presença de borato de zinco em 5 *phr*, **Produto 1'2.1** e **Produto 1'3.1**, respetivamente.

Comparando os Produtos 1'2 e 1'3, o produto constituído por celulose de cânhamo, Produto 1'3, destaca-se positivamente, pois apresenta resultados aos ensaios físico-mecânicos ligeiramente melhores, realçando-se o valor de resistência à tração no sentido da teia. Assim o conjunto de alterações resultaram num produto final com uma percentagem de constituintes renováveis, biológicos e sustentáveis de 62,57 %.

Por outro lado, quando analisados os produtos desenvolvidos com 5 *phr* de borato de zinco, destaca-se o produto constituído por hidróxido de alumínio natural, Produto 1'2.1, uma vez que a combinação destes dois retardantes de chama resulta num produto auto extingüível, sendo que este produto apresenta uma percentagem de 62,02 % de constituintes alternativos naturais.

Deste modo, quando for essencial a autoextinção do produto deve-se optar pelo Produto 1'2.1. Caso este não seja um parâmetro requerido deve-se ter em conta o Produto 1'3, uma vez que apresenta propriedades físico-mecânicas e uma percentagem de constituintes naturais ligeiramente melhores. É de notar que os resultados dos ensaios de resistência à adesão não são tidos em conta, uma vez que a produção destes dois produtos foi feita com diferentes apertos na etapa de colagem do suporte têxtil.

Além dos estudos da alteração da formulação do Produto 1, foram realizados ensaios de biodegradabilidade, a este produto e ao Produto 2, que difere do Produto 1 pelo plastificante presente na sua constituição, sendo que este é um plastificante em fase de patenteação onde apenas se sabe que é formado por um subproduto do bioetanol e óleo de soja.

Através da determinação de perda de massa, análises térmicas e ensaios físico-mecânicos verificou-se que a (bio)degradação, no solo a uma temperatura de 30 °C, foi superior no Produto 2 do que no Produto 1, uma vez que a média das perdas de massa registadas foi de 9,24 % no Produto 1 e de 12,27 % no Produto 2, e a diferença da  $T_{onset}$  após e antes o ensaio de degradação realizado aos Produtos 1 e 2, foi de 7,40 °C e 17,79 °C, respetivamente.

Contudo, o Produto 2 não se encontra em conformidade com as especificações e, por essa razão, este não é, nesta fase, uma boa alternativa para substituição do Produto 1.

Como proposta de trabalho futuros, quanto ao ensaio de biodegradabilidade, propõe-se a avaliação do conjunto de camadas *top*, espuma e adesiva em separado do suporte têxtil e a avaliação dos produtos alternativos desenvolvidos em comparação com o produto convencional, mas este último também com suporte têxtil de algodão espesso 100% biológico, para que seja possível avaliar a influencia do suporte têxtil na degradação do produto final. Além disso, será também interessante avaliar a

biodegradação dos produtos desenvolvidos em diferentes solos e efetuar ensaios com maior duração temporal.

No que concerne ao desenvolvimento de novos produtos sugere-se o estudo do comportamento dos retardantes de chama hidróxido de alumínio e celulose de cânhamo com um *phr* de 20 e o uso dos mesmos em simultâneo. Propõem-se também a otimização da formulação do Produto 2, uma vez que os estudos indicaram ser o mais biodegradável dos produtos testados. Sugere-se ainda, o estudo de alguns aditivos alternativos mencionados na introdução teórica, como por exemplo o caroço de azeitona como carga e o mineral de hidromagnesite e huntite como retardante de chama.



## Bibliografia

- Adeniyi, A. G., Onifade, D. V., Ighalo, J., & Adeoye, A. S. (2019). A review of coir fiber reinforced polymer composites. *Composites Part B*, 176:107305, 1-10.
- Ahmed, F., Islam, Z., Mahmud, S., Sarker, E., & Islam, R. (2022). Hemp as a potential raw material toward a sustainable world: A review. *Heliyon*, 8 (30), 1-31.
- Ahmed, T., Shahid, M., Azeem, F., Rasul, I., Shah, A. A., Noman, M., . . . Muhammad, S. (2018). Biodegradation of plastics: current scenario and future prospects for environmental safety. (E. C. Society, Ed.) *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 7287–7298.
- Ali, S. F., Althobaiti, I. O., El-Rafey, E., & Gad, E. S. (2021). Wooden Polymer Composites of Poly(vinyl chloride), Olive Pits Flour, and Precipitated Bio-Calcium Carbonate. (K. Ganesh, & D. Zhang, Edits.) *ACS Omega*, 6 (37), 23924–23933.
- ALTINDAĞ, İ. A. (2019). *Obtaining and characterization of artificial leather using different types of plasticizers*. Graduation dissertation, İzmir Institute of Technology, Dep. Materials Science and Engineering.
- Alves, J., & Jr, A. R. (2006). Análise do Processo de Gelificação de Resinase Compostos de PVC Suspensão. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 16 (2), 165-173.
- Amaral, L. J. (2020). *Desenvolvimento de filmes poliméricos biodegradáveis com polissacarídeos da casca de castanha (Castanea sativa)*. Dissertação de mestrado, ISEP, Dep. Engenharia Química, ramo Qualidade, Porto.
- Borazan, A. A., Gokdai, D., Acikgoz, C., & Adiguzel, G. A. (2017). The Influence of Chemically Pre-treated Chestnut Waste and Pinecone Filler Content on the Properties of Polyester Composites. *Environment and Ecology Research*, 5 (3), 235-243.
- Caetano, A. F. (2011). *Estudos de Plastificação do PVC com Componentes*. UA, Dep. Química. Aveiro: Universidade de Aveiro.
- Caetano, M. (2010). *Couro Sintético*. Obtido em 11 de março de 2022, de Ciência e Tecnologia da Borracha: <https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/aplicacoes/calçado/materiais-para-o-fabrico-de-calçado/couro-sintetico/>
- Capstone, G. (2021). Navigating The Pros And Cons Of The Leather Industry. *Grady Newsource*. Obtido em 7 de fevereiro de 2022, de <https://gradynewsources.uga.edu/navigating-the-pros-and-cons-of-the-leather-industry/>

- Castro, T. G. (2016). *Desenvolvimento de um Filme de PVC/PU Resistente ao Manchamento pela Ganga*. Dissertação de mestrado, ISEP, Dep. Engenharia Química, Porto.
- Çetin, A., Erzengin, S., & Alp, F. (2019). Various Combinations of Flame Retardants for Poly (vinyl chloride). (J. Plumet, Ed.) *Open Chemistry*, 17 (1), 980-987.
- Chiang, C., & Flaws, J. (2019). Subchronic Exposure to Di(2-ethylhexyl) Phthalate and Diisononyl Phthalate During Adulthood Has Immediate and Long-Term Reproductive Consequences in Female Mice. *Toxicological sciences: an official journal of the Society of Toxicology*, 168 (2), 620–631.
- Comissão Europeia. (2022). *The EU leather industry*. Obtido em 8 de março de 2022, de Comissão Europeia: [https://ec.europa.eu/growth/sectors/fashion/leather-industry/eu-leather-industry\\_pt](https://ec.europa.eu/growth/sectors/fashion/leather-industry/eu-leather-industry_pt)
- Cruz, C. P. (2020). *Desenvolvimento de Couro Sintético Biodegradável*. Dissertação de mestrado, ISEP, Dep. Engenharia Química, ramo Energia e Biorrefinaria, Porto.
- Dutta, S., Haggerty, D., Rappolee, D., & Ruden, D. (2020). Phthalate Exposure and Long-Term Epigenomic Consequences: A Review. *Frontiers in genetics*, 11:405.
- Eaves, D. (2004). *Handbook of Polymer Foams*. UK: Rapra Technology Limited.
- Fire Testing Technology FMVSS No. 302. (1998). *The Federal Motor Vehicle Safety Standard*.
- Folarin, O. M., & Sadiku, E. R. (2011). Thermal stabilizers for poly(vinyl chloride): A review. *Journal of the Physical Sciences*, 6 (18), 4323-4330.
- Group of Chief Scientific Advisors - SAM, EGE. (2020). *Biodegradability of Plastics in the Open Environment*. European Commission. Bruxelas: SAPEA.
- Hassabo, A., & Mohamed, A. (2015). Flame Retardant of Cellulosic Materials and Their Composites. Em P. Visakh, & Y. Arao (Edits.), *Flame retardants* (1 ed.). Springer.
- Hobbs, C. (2019). Recent Advances in Bio-Based Flame Retardant Additives for Synthetic Polymeric Materials. *Polymers (Basel)*, 11 (2):224.
- Hosney, H., Nadiem, B., Ashour, I., Mustafa, I., & El-Shibiny, A. (2018). Epoxidized vegetable oil and bio-based materials as PVC plasticizer. *Applied Polymer Science*, 135 (20):46270.
- Hull, T. R., & Hollingbery, L. A. (2010). The Fire Retardant Behaviour of Huntite and Hydromagnesite – A Review. *Polymer Degradation and Stability*, 95 (12), 2213-2225.
- Instituto Nacional de Estatística. (2022). *Estatísticas Agrícolas 2021*. Lisboa: Instituto Nacional de Estatística, I. P.

- International Organization for Standardization. (2003). Norma ISO 5470-2. *Rubber – or plastics-coated fabrics – Determination of abrasion resistance – Part 2: Martindale abrader*.
- International Organization for Standardization. (2013). Norma ISO 105/B02. *Textiles – Tests for colour fastness Part B02: Colour fastness to artificial light*.
- International Organization for Standardization. (2016). Norma ISO 105-X12. *Tests for colour fastness – Part X12: Colour fastness to rubbing*.
- International Organization for Standardization. (2016). Norma ISO 1421. *Rubber – or plastics-coated fabrics – Determination of tensile strength and elongation at break*.
- International Organization for Standardization. (2016). Norma ISO 4674-1. *Rubber – or plastics-coated fabrics – Determination of tear resistance - Part 1: Constant rate of tear methods*.
- International Organization for Standardization. (2017). Norma ISO 2411. *Rubber – or plastics-coated fabrics – Determination of coating adhesion*.
- International Organization for Standardization. (2017). Norma ISO 5402-1. *Leather – Determination of flex resistance – Part 1: Flexometer method*.
- Johnson, T. (2020). *PVC Plastics: Polyvinyl Chloride*. Obtido em 23 de março de 2022, de ThoughtCo.: <https://www.thoughtco.com/what-is-pvc-plastics-820366>
- Jr., A. R., Nunes, L. R., & Ormanjo, W. (2006). *Tecnologia do PVC* (2ª ed.). (V. Wissenbach, Ed.) São Paulo: pro editores.
- Kanade, Y. (2020). *Contribution of Epoxidized Soybean Oil in PVC Processing and Product Performance*. Obtido de linkdin: <https://www.linkedin.com/pulse/contribution-epoxidized-soybean-oil-pvc-processing-product-kanade>
- Karlsson, L., Lundgren, A., Jungqvist, J., & Hjertberg, T. (2009). Influence of melt behaviour on the flame retardant properties of ethylene copolymers modified with calcium carbonate and silicone elastomer. *Polymer Degradation and Stability*, 94 (4), 527-532.
- Kiley, T. (2022). *6 Differences Between Real Vs. Bonded Vs. Faux Leather*. Obtido em 11 de março de 2022, de Btod: <https://www.btod.com/blog/real-vs-bonded-vs-faux-leather/>
- Kjeldsen, A., Price, M., Lilley, C., & Guzniczak, E. (2018). *A review of standards for biodegradable plastics*. IBioIC.
- Lawrence Hunt. (2019). *History of Polyester Fabrics*. Obtido em 12 de abril de 2022, de Lawrence Hunt: <https://www.lawrencehuntfashion.com/blogs/news/history-of-polyester-fabrics>

- Leathersight. (2020). *The Advantages and Disadvantages of Leather*. Obtido em 6 de dezembro de 2021, de leathersight: <https://leathersight.com/advantages-and-disadvantages-of-leather/>
- LKAB Minerals. (2021). *Natural fire retardant for PVC compounds*. Obtido em 21 de dezembro de 2021, de LKAB Minerals: <https://www.lkabminerals.com/en/industry-uses/polymers/pvc-compounds/>
- Majewska, Ł., & Cunha, A. G. (2018). Evaluation of Suitability of Wheat Bran as a Natural Filler in Polymer Processing. *BioResources*, 13(3), 7037-7052.
- Meghmani. (2021). *Organic vs Inorganic Pigments*. Obtido em 25 de março de 2022, de Meghmani: <https://www.meghmaniglobal.com/organic-vs-inorganic-pigments/>
- Mensah, R. A., Shanmugam, V., Narayanan, S., Renner, J. S., Babu, K., Neisiany, R. E., . . . Das, O. (2022). A review of sustainable and environment-friendly flame retardants used in plastics. *Polymer Testing*, 108:107511, 1-14.
- Monteiro Fabrics. (2022). *Sobre*. Obtido em 14 de dezembro de 2021, de Monteiro Fabrics: <https://www.monteirofabrics.com/pt/>
- Monteiro Ribas. (2020). *Quem somos*. Obtido em 14 de dezembro de 2021, de Monteiro Ribas: <https://www.monteioribas.com/pt/quem-somos/>
- Moreira, M., & Teixeira, R. (2003). *Estado da Arte Tecnológico em Processamento do Couro: Revisão Bibliográfica no âmbito Internacional*. CNTL. Porto Alegre: FINEP.
- Muniasamy, S., Anstey, A., Reddy, M. M., Misra, M., & Mohanty, A. (2013). Biodegradability and Compostability of Lignocellulosic Based Composite Materials. *Journal Of Renewable Materials*, 1(4), 253-272.
- Murphy, J. (2003). *Additives for Plastics* (2nd ed.). Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford, UK: Elsevier.
- National Geographic. (2020). *Maior Plantação Europeia de Canábis Medicinal Fica no Alentejo*. *National Geographic*. Obtido em 10 de abril de 2022, de <https://www.natgeo.pt/ciencia/2020/12/maior-plantacao-europeia-de-canabis-medicinal-fica-no-alentejo>
- National Research Council. (2000). *Toxicological Risks of Selected Flame-Retardant Chemicals*. Washington, DC: National Academies Press.
- Naughton, A., Fan, M., & Bregulla, J. (2014). Fire resistance characterisation of hemp fibre reinforced polyester.
- Neves, A. S. (2021). *Desenvolvimento de Couro Artificial Biodegradável*. Dissertação de mestrado, ISEP, Dep. Engenharia Química, ramo Energia e Biorreginaria, Porto.

- Ng, T. (2016). *Development of New Bio-filler for Thermoplastic from Mimosa Elengi Seed Shell Powder*. Project report, Universiti Tunku Abdul Rahman, Dep. Engineering and Green Technology, Bandar Barat.
- Nihons Eiko. (2003). *Flame Retardant Mechanism of Antimony Trioxide*. Obtido em 28 de março de 2022, de nihons eiko: <https://www.nihonseiko.co.jp/en/products/technical/flame-retardant/>
- Nuova Sima. (s.d.). *Alufy*. Obtido em 08 de abril de 2022, de Nuova Sima: <https://www.nuovasima.it/en/products/alufy/>
- Omnexus. (2021). *Comprehensive Guide on Polyvinyl Chloride (PVC)*. Obtido em 23 de março de 2022, de Omnexus - SpecialChem: <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyvinyl-chloride-pvc-plastic>
- Pischedda, A., Tosin, M., & Degli-Innocenti, F. (2019). Biodegradation of plastics in soil: The effect of temperature. *Polymer Degradation and Stability*, 170:10917, 1-7.
- Première Vision. (2022). *White Paper - Fashion & Sustainability*. Obtido em 20 de abril de 2022, de Première Vision: <https://www.premierevision.com/en/white-paper-fashion-sustainability-1/>
- Proposition 65. (2017). *Di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP)*. Obtido em 24 de março de 2022, de Proposition 65: <https://www.p65warnings.ca.gov/fact-sheets/di2-ethylhexylphthalate-dehp>
- Saeki, Y., & Emura, T. (2001). Technical progresses for PVC production. *Progress in Polymer Science*, 27, 2055-2131.
- Siddika, S., Mansura, F., Mahbub, H., & Hassan, A. (2013). Effect of Reinforcement and Chemical Treatment of Fiber on the Properties of Jute-Coir Fiber Reinforced Hybrid Polypropylene Composites. *Fibers and Polymers*, 15, 1023–1028.
- Silva, P. (2022). *Materiais e aplicações - Aditivos em polímeros*. ISEP, Dep. Engenharia Química, Porto.
- Silva, P. (2022). *Materiais e aplicações - Física e química dos polímeros*. ISEP, Dep. Engenharia Química, Porto.
- SIST. (2011). EN 13039:2011. *Soil improvers and growing media - Determination of organic matter content and ash*.
- SpecialChem. (2018). *Pigments for Plastics: Complete Technical Guide*. Obtido em 25 de março de 2022, de SpecialChem The material selection platform: <https://polymer-additives.specialchem.com/selection-guide/pigments-for-plastics>
- The Editors of Encyclopaedia Britannica. (2022). *Leather animal product*. Obtido em 8 de março de 2022, de Britannica: <https://www.britannica.com/topic/leather>
- Valvez, S., Maceiras, A., Santos, P., & Reis, P. (2021). Olive Stones as Filler for Polymer-Based Composites: A Review. (A. Sorrentino, Ed.) *Materials (Basel)*, 14(4):845.

- Weil, E., Levchil, S., & Moy, P. (2005). Flame and Smoke Retardants in Vinyl Chloride Polymers – Commercial Usage and Current Developments. *Journal of Fire Sciences*, 24 (3), 211-236.
- Zhao, W., Hu, Q., Zhang, N., Wei, Y., Zhao, Q., Zhang, Y., . . . Hu, W. (2017). In situ inorganic flame retardant modified hemp and its polypropylene composites. *RSC Advances*, 7 (51), 32236-32245.
- Zheng, C., Li, D., & Ek, M. (2019). Improving fire retardancy of cellulosic thermal insulating materials by coating with bio-based fire retardants. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 34 (1), 96–106.

## Anexo A

# Formulações dos Produtos à Escala Piloto

Neste anexo, são listados os componentes presentes nas formulações dos produtos alternativos desenvolvidos à escala piloto e do Produto 1, uma vez que este foi o produto base.

**Tabela A.1** - Constituintes das pastas de PVC para a produção dos diferentes couros desenvolvidos.

<b>Componentes</b>	<b>Produto 1</b>	<b>Produto 1'</b>	<b>Produto 1.2</b>	<b>Produto 1.2.1</b>	<b>Produto 1.3</b>	<b>Produto 1.3.1</b>
Resinas	PVC 1 + PVC 2					
Plastificante	ATBC					
Estabilizantes térmicos	Óleo de soja + Mistura de bário e zinco					
Carga	Resíduos de castanha					
Retardantes de chamas	Trióxido de antimónio + Borato de zinco	Trióxido de antimónio + Borato de zinco	Hidróxido de alumínio	Hidróxido de alumínio + Borato de zinco	Celulose de cânhamo	Celulose de cânhamo + Borato de zinco
Agente de expansão	<i>Masterbatch</i> de amido			--		



## Anexo B

# Percentagem de Constituintes Naturais

No anexo que se segue apresenta-se um exemplo de cálculo da percentagem de matérias-primas de origem renovável, biológica ou sustentável, presentes num dos produtos alternativos.

De modo a ser possível determinar as percentagens de constituintes de origem natural, é necessário efetuar uma análise camada a camada, de modo a obter a percentagem mássica de cada componente. Assim é necessário conhecer a percentagem de cada camada no artigo final, sendo que:

- A camada *top* apresenta 210 g/m<sup>2</sup>, correspondendo a 26 % do artigo;
- A camada espuma apresenta 270 g/m<sup>2</sup>, correspondendo a 34 % do artigo;
- A camada adesiva apresenta 100 g/m<sup>2</sup>, correspondendo a 13 % do artigo;
- O suporte têxtil apresenta 220 g/m<sup>2</sup>, correspondendo a 28 % do artigo;

Na Equação B.1, segue a equação que permite o cálculo da percentagem de cada camada, no artigo final.

$$\% \text{ camada}_x = \frac{\text{peso da camada}_x}{\text{peso do artigo final}} \times 100 \quad (\text{Equação B.1})$$

Assim, segue-se um exemplo de cálculo da percentagem de camada *top* no artigo final:

$$\% \text{ top no artigo final} = \frac{210}{800} \times 100 = 26 \%$$

Para completar os cálculos é necessário conhecer a quantidade de cada componente presente por cada camada.

A partir da Equação B.2 é possível obter a % de um determinado componente por camada.

$$\% \text{ componente}_i \text{ na camada}_x = \frac{\text{quantidade componente}_i \text{ na pasta da camada}_x}{\text{quantidade total de pasta da camada}_x} \times \% \text{ camada}_i \text{ (Equação B.2)}$$

Na Equação B.3, consta a fórmula que permite obter a % de um determinado componente no artigo final.

$$\% \text{ componente}_i \text{ no artigo final} = \sum \% \text{ componente}_i \text{ na camada}_x \text{ (Equação B.3)}$$

Utilizou-se como exemplo o Produto 1', recordando que neste é feita apenas uma alteração, relativamente ao Produto 1, que é a eliminação do agente expensor, *masterbatch* de amido e água. Como matéria-prima considerada renovável biológica ou sustentável, temos, na sua composição, o plastificante ATBC, o estabilizante óleo de soja e a carga resíduos de castanha.

Assim, segue-se um exemplo de cálculo da percentagem de resíduos de castanha no Produto 1':

$$\% \text{ casca de castanha no top} = \frac{0,160}{2} \times 26 = 2,1 \%$$

$$\% \text{ casca de castanha na espuma} = \frac{0,282}{2} \times 34 = 4,8 \%$$

$$\% \text{ casca de castanha na adesiva} = \frac{0}{2} \times 13 = 0 \%$$

$$\% \text{ casca de castanha total} = 2,1 + 4,8 + 0 = 6,9 \%$$

Este cálculo é repetido para as restantes matérias-primas consideradas naturais, sendo que o plastificante representa 24,4 % do artigo final e óleo de soja 1,5 %. Assim a formulação do Produto 1' apresenta 33 % de constituintes naturais e somando a este valor a percentagem do suporte têxtil, 28 %, obtém-se a percentagem total de matéria-prima de origem renovável, biológica ou sustentável, no artigo final, sendo esta de 60 %.

Na Tabela B.1, estão indicadas as percentagens totais de constituintes naturais dos produtos relevantes para a realização desta dissertação.

**Tabela B.1** - Percentagem de matéria-prima de origem renovável, biológica ou sustentável, no artigo final por produto.

<b>Produto</b>	<b>% Matéria-prima de origem renovável, biológica ou sustentável, no artigo final</b>
Produto 1	60,72 %
Produto 2	57,39 %
Produto 1'	60,31 %
Produto 1'2	62,57 %
Produto 1'2.1	62,02 %
Produto 1'3	62,57 %
Produto 1.3.1	62,02 %



## Anexo C

# Especificações da Caracterização Físico-Mecânica

Este anexo apresenta as especificações da caracterização físico-mecânica, para possível análise dos produtos desenvolvidos em anos anteriores, Produto 1 e Produto 2, e dos produtos desenvolvidos na corrente dissertação.

Na Tabela C.1, encontram-se os limites permitidos para cada ensaio físico-mecânico.

**Tabela C.1** - Limites de especificação para análise dos ensaios físico-mecânicos.

	<b>Limite</b>	
	Teia	Trama
Peso (g/m <sup>2</sup> )	760 – 840	
Espessura (mm)	1,00 – 1,30	
Resistência à tração (N)	≥ 450	≥ 200
Alongamento à rotura (%)	≥ 50	≥ 150
Resistência ao rasgamento (N)	≥ 25	≥ 25
Resistência à adesão (N)	≥ 30	≥ 30
Resistência à flexão (ciclos)	150 000	
Combustibilidade horizontal (mm/min)	≤ 100	
Resistência à abrasão (ciclos)	150 000 - Grau 2	
Solidez da cor à luz (escala dos azuis)	≥ 5	
Solidez da cor à fricção (escala dos cinzas)	≥ 4	



## Anexo D

# Viscosidade das Pastas de PVC

Neste anexo, encontram-se as viscosidades, em *centipoises* (cps), das pastas de PVC em função da taxa de cisalhamento, em rotações por minuto (rpm), determinada com o auxílio da haste 7, no viscosímetro de *Brookfield*.

Na Tabela D.1 encontram-se as viscosidades da camada adesiva das pastas de PVC registradas para os Produtos 1.2, 1.2.1, 1.3 e 1.3.1, desenvolvidos à escala piloto, após 24h de preparação das pastas.

**Tabela D. 1** – Viscosidade (cps) em função da taxa de cisalhamento (rpm) para as pastas de PVC das diferentes camadas constituintes do Produto 1 e dos produtos desenvolvidos.

Camada	Taxa de Cisalhamento (rpm)	Viscosidade (cps)			
		Produto 1'2	Produto 1'2.1	Produto 1'3	Produto 1'3.1
Adesiva	0,5	48,0×10 <sup>3</sup>	72,0×10 <sup>3</sup>	104×10 <sup>3</sup>	112×10 <sup>3</sup>
	1	32,0×10 <sup>3</sup>	52,0×10 <sup>3</sup>	72,0×10 <sup>3</sup>	80,0×10 <sup>3</sup>
	2,5	19,2×10 <sup>3</sup>	30,4×10 <sup>3</sup>	46,4×10 <sup>3</sup>	51,2×10 <sup>3</sup>
	5	15,2×10 <sup>3</sup>	22,4×10 <sup>3</sup>	34,4×10 <sup>3</sup>	38,4×10 <sup>3</sup>
	10	11,6×10 <sup>3</sup>	17,2×10 <sup>3</sup>	26,8×10 <sup>3</sup>	28,4×10 <sup>3</sup>
	20	9,20×10 <sup>3</sup>	13,8×10 <sup>3</sup>	21,4×10 <sup>3</sup>	22,4×10 <sup>3</sup>
	50	7,36×10 <sup>3</sup>	10,8×10 <sup>3</sup>	16,6×10 <sup>3</sup>	17,1×10 <sup>3</sup>
	100	6,32×10 <sup>3</sup>	7,88×10 <sup>3</sup>	13,6×10 <sup>3</sup>	14,2×10 <sup>3</sup>



## Anexo E

# Resultados da Caracterização do Solo

No decorrer deste anexo destacam-se os resultados dos ensaios realizados ao solo e os exemplos de cálculo necessários para obter os mesmos.

### E.1 Determinação da Humidade

Na Tabela E.1 são apresentados os valores obtidos para a determinação da humidade do solo.

**Tabela E.1** – Valores de massa registados na determinação de humidade do solo e valor de humidade obtido.

<b>Ensaio</b>	<b>m<sub>cadinho</sub> (g)</b>	<b>m<sub>solo</sub> (g)</b>	<b>m<sub>cadinho + solo</sub> (g)</b>	<b>m<sub>cadinho + solo seco</sub> (g)</b>	<b>Humidade (%)</b>	<b>Média (%)</b>
1	56,1391	5,0087	61,1478	61,0855	1,24	
2	57,6664	5,0035	62,6699	62,6099	1,20	1,22
3	60,4854	5,0011	65,4865	65,4262	1,21	

Para obter o resultado da humidade (%) recorreu-se à equação E.1.

$$\text{Humidade (\%)} = \frac{m_{\text{cadinho+solo}} - m_{\text{cadinho+solo seco}}}{m_{\text{solo}}} \times 100 \quad (\text{Equação E.1})$$

## E.2 Determinação do pH

Na Tabela E.2 são apresentados os valores registados para a determinação do pH com água desionizada e com solução de cloreto de cálcio 0,01 mol/L.

**Tabela E.2** – Valores de pH registados com medidor de pH.

Ensaio	pH com Água Desionizada	pH com Cloreto de Cálcio
1	5,33	4,01
2	4,67	4,06
3	4,76	4,05
<b>Média</b>	4,92	4,04

## E.3 Determinação do Teor de Matéria Orgânica

Na Tabela E.1 são apresentados os valores obtidos para a determinação do teor de matéria orgânica no solo.

**Tabela E.3** – Valores de massa registados na determinação de matéria orgânica do solo e valor do teor de matéria orgânica obtido.

Ensaio	m <sub>cadinho</sub> (g)	m <sub>solo</sub> (g)	m <sub>cadinho + solo</sub> (g)	m <sub>cadinho + solo seco</sub> (g)	Matéria Orgânica (%)	Média (%)
1	56,1186	0,5122	56,6308	56,5999	6,03	
2	57,8778	0,5023	58,3801	58,3493	6,13	6,05
3	59,4097	0,5106	59,9203	59,8897	5,99	

Para obter o teor de matéria orgânica (%) recorreu-se à equação E.2.

$$\text{Matéria Orgânica (\%)} = \frac{m_{\text{cadinho+solo}} - m_{\text{cadinho+solo seco}}}{m_{\text{solo}}} \times 100 \text{ (Equação E.2)}$$

## E.4 Determinação do Teor de Nitrogênio

Na Tabela E.4 são apresentados os valores obtidos para a determinação do teor de nitrogênio no solo.

**Tabela E.4** – Valores de massa registados na determinação de nitrogénio do solo e valor do teor de nitrogénio obtido.

Ensaio	m <sub>solo</sub> (g)	ΔV (ml)	Nitrogénio (%)	Média (%)
1	1,0580	7,10	0,094	
2	0,9920	6,75	0,095	0,096
3	1,0401	7,50	0,100	

Para obter o teor de nitrogénio (%) recorreu-se à equação E.3.

$$\text{Nitrogénio (\%)} = \frac{\Delta V \times 10^{-3} \times c_{HCl} \times MM_N}{m_{solo}} \times 100 \quad (\text{Equação E.3})$$

Onde:

$$c_{HCl} = 0,0100 \text{ mol/L}$$

$$MM_N = 14,007 \text{ g/mol}$$



## **Anexo F**

# **Resultados da Caracterização das Amostras**

No presente anexo encontram-se os resultados que permitiram a caracterização do Produto 1 e do Produto 2, quanto à sua biodegradabilidade.

### **F.1 Determinação da Perda de Massa**

Para a determinação da perda de massa (%), utilizou-se a equação F.1.

$$Perda\ de\ massa\ (\%) = \frac{\Delta m}{m_{inicial}} = \frac{m_{inicial} - m_{final}}{m_{inicial}} \quad (\text{Equação F.1})$$

Na Tabela F.1, encontra-se a perda de massa (%) determinada após o ensaio de biodegradabilidade, para o Produto 1, sendo que cada massa registada corresponde à média de amostras necessárias a cada ensaio e respetivo sentido.

**Tabela F.1** – Perda de massa verificada para cada conjunto de amostras do Produto 1.

		<b>m inicial (g)</b>	<b>m final (g)</b>	<b><math>\Delta m</math> (g)</b>	<b>Perda de massa (%)</b>
Tração e Alongamento	Teia	27,5618 ± 0,016 (0,057)	24,7954 ± 0,006 (0,022)	2,7664	10,04
	Trama	27,3470 ± 0,010 (0,038)	24,6568 ± 0,004 (0,015)	2,6902	9,84
Rasgamento	Teia	21,5232 ± 0,007 (0,032)	18,2344 ± 0,004 (0,020)	3,2888	15,28
	Trama	21,6411 ± 0,009 (0,043)	20,8423 ± 0,004 (0,021)	0,7989	3,69
Adesão	Teia	21,5004 ± 0,008 (0,039)	19,7650 ± 0,005 (0,024)	1,7354	8,07
	Trama	21,6821 ± 0,006 (0,029)	20,0384 ± 0,004 (0,021)	1,6437	7,58
Flexão	Teia	4,5294 ± 0,004 (0,079)	4,0689 ± 0,042 (1,023)	0,4605	10,17
	Trama	4,6186 ± 0,003 (0,058)	4,0574 ± 0,002 (0,040)	0,5612	12,15
Abrasão		1,7674 ± 0,001 (0,033)	1,6555 ± 0,001 (0,048)	0,1120	6,33

Na Tabela F.2, é possível verificar a perda de massa (%) para cada conjunto de amostras, organizadas conforme o tipo de ensaio físico-mecânico e sentido de corte, do Produto 2.

**Tabela F.2** – Perda de massa verificada para cada conjunto de amostras do Produto 2.

		<b>m inicial (g)</b>	<b>m final (g)</b>	<b><math>\Delta m</math> (g)</b>	<b>Perda de massa (%)</b>
Tração e Alongamento	Teia	32,7312 ± 0,005 (0,014)	28,9821 ± 0,004 (0,012)	3,7492	11,45
	Trama	32,6064 ± 0,008 (0,023)	27,7697 ± 0,003 (0,011)	4,8367	14,83
Rasgamento	Teia	26,0157 ± 0,006 (0,024)	21,9726 ± 0,006 (0,028)	4,0431	15,54
	Trama	26,5851 ± 0,007 (0,027)	22,8459 ± 0,003 (0,015)	3,7392	14,07
Adesão	Teia	25,4152 ± 0,004 (0,017)	23,6784 ± 0,003 (0,011)	1,7368	6,83
	Trama	26,3790 ± 0,005 (0,019)	23,4239 ± 0,003 (0,013)	2,9551	11,20
Flexão	Teia	5,6508 ± 0,002 (0,032)	4,8977 ± 0,001 (0,023)	0,7531	13,33
	Trama	5,7101 ± 0,001 (0,022)	5,2284 ± 0,001 (0,020)	0,4817	8,44
Abrasão		2,0773 ± 0,001 (0,033)	1,7703 ± 0,000 (0,025)	0,3069	14,78

Na Tabela F.3, encontram-se os valores de perda de massa (%) verificados para as amostras de algodão analisadas.

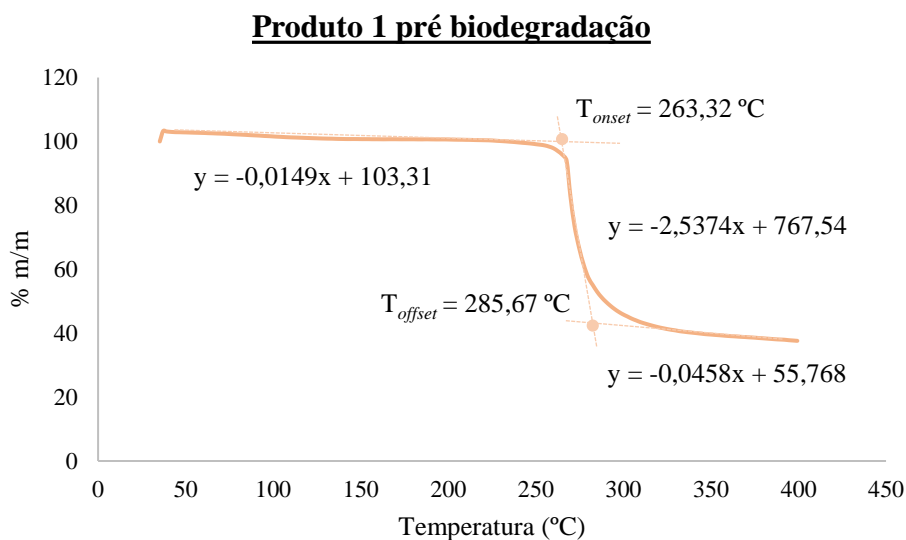
**Tabela F.3** - Perda de massa verificada para o conjunto de amostras de algodão.

<b>m inicial (g)</b>	<b>m final (g)</b>	<b><math>\Delta m</math> (g)</b>	<b>Perda de massa (%)</b>
3,4870 ± 0,006 (0,180)	1,8853 ± 0,001 (0,057)	1,6018	45,93

## F.2 Análises Térmicas

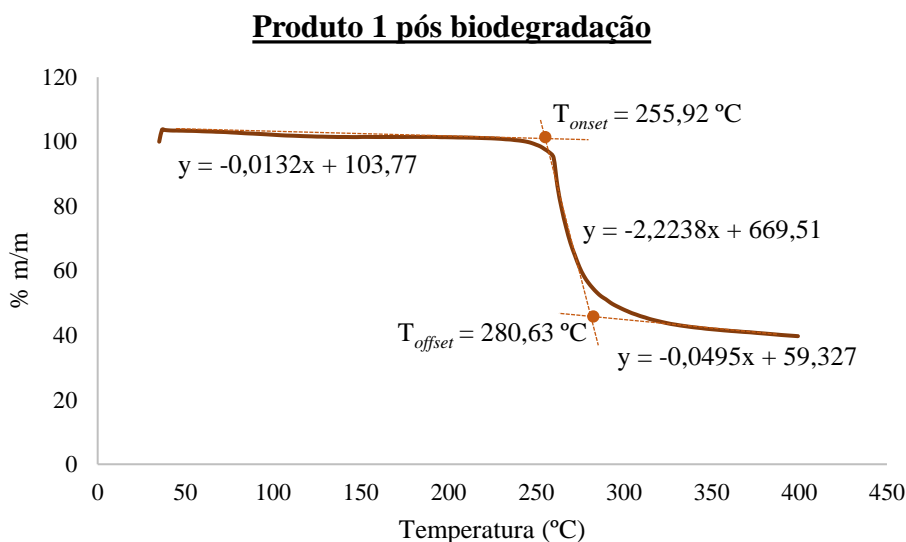
Para a determinação das  $T_{onset}$  e  $T_{offset}$ , obtidos nas análises TGA, é necessário conhecer as retas tangentes dos termogramas obtidos.

Na Figura F.1, encontra-se o termograma do Produto 1 pré biodegradação e as respectivas tangentes.



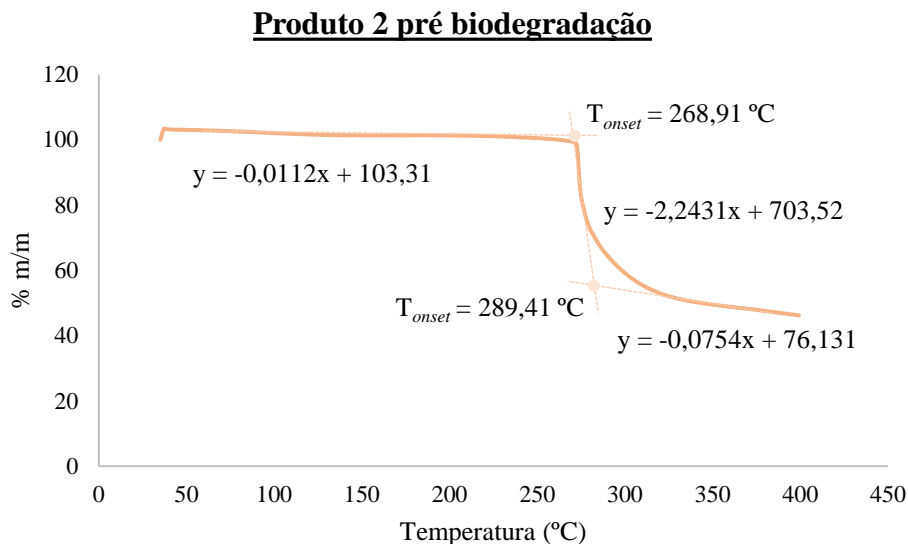
**Figura F.1** – Termograma do Produto 1 pré biodegradação e respectivas tangentes.

Na Figura F.2, está representado graficamente o termograma do Produto 1 pós biodegradação e as respectivas tangentes.



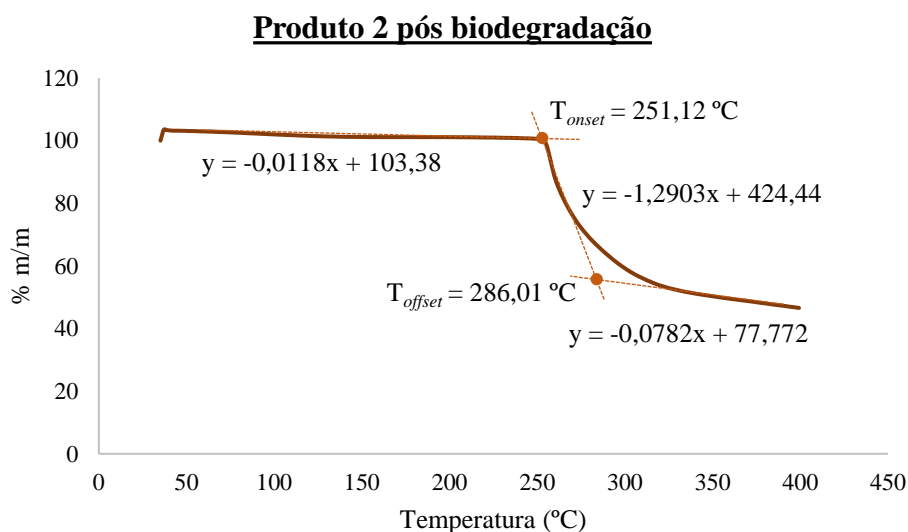
**Figura F.2** – Termograma do Produto 1 pós biodegradação e respectivas tangentes.

O termograma do Produto 2 pré biodegradação e as respectivas tangentes encontram-se na Figura F.3.



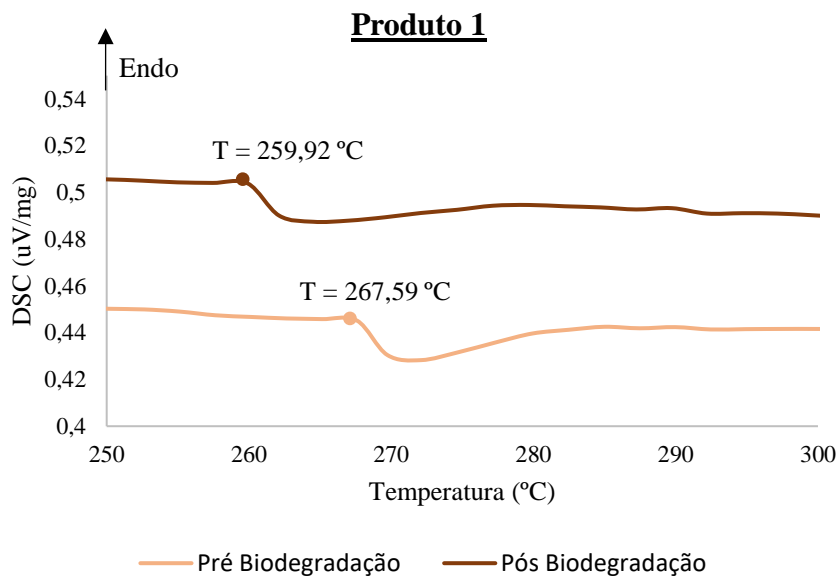
**Figura F.3** - Termograma do Produto 2 pré biodegradação e respectivas tangentes.

Na Figura F.4, encontra-se representado o termograma do Produto 2 pós biodegradação e as respectivas tangentes.



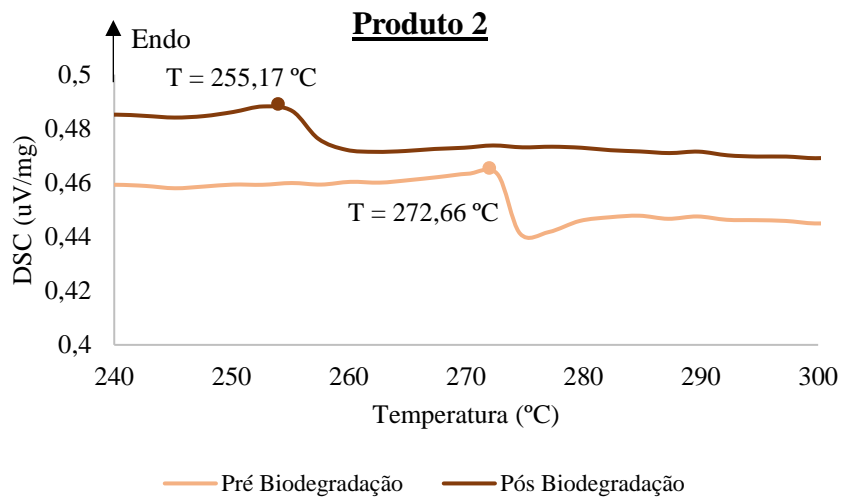
**Figura F.4** - Termograma do Produto 2 pós biodegradação e respectivas tangentes.

Quanto às análises DSC, na Figura F.5 encontra-se uma ampliação dos gráficos obtidos no estudo do Produto 1, pré e pós ensaio de biodegradação, de modo a facilitar a visualização da temperatura máxima de início de degradação deste produto.



**Figura F.5** – Ampliação da representação gráfica dos ensaios de DSC obtidos para o Produto 1 antes e depois de ser submetido ao ensaio de biodegradação, na zona de degradação.

Na Figura F.6 apresenta-se a ampliação dos gráficos obtidos nas análises DSC do Produto 2, pré e pós ensaio de biodegradação.



**Figura F.6** - Ampliação da representação gráfica dos ensaios de DSC obtidos para o Produto 2 antes e depois de ser submetido ao ensaio de biodegradação, na zona de degradação.

### F.3 Caracterização Físico-Mecânica dos Produtos 1 e 2

Para a determinação da diferença de resistência (%), utilizou-se a equação F.2.

$$\text{Diferença de resistência (\%)} = \left| 100 - \frac{\text{resistência}_{\text{pós biodegradação}} - \text{resistência}_{\text{pré biodegradação}}}{\text{resistência}_{\text{pré biodegradação}}} \right|$$

(Equação F.2)

Segue o exemplo de cálculo para a resistência à tração no sentido teia, do Produto 1:

$$\text{Diferença de resistência (\%)} = \left| 100 - \frac{156,15 - 514,15}{514,15} \right| = 69,63 \%$$