



## **Desenvolvimento de um revestimento biodegradável**

**DANIELA VILAÇA ARAÚJO**

Novembro de 2016

# Desenvolvimento de um revestimento biodegradável

**Daniela Vilaça Araújo**

Novembro 2016

**Orientação:** Engenheira Manuela Garrido (Departamento Engenharia Química)  
**Co-Orientação:** Engenheira Sandra Gomes



# Agradecimentos

Agradeço aos meus pais em primeiro lugar, por sempre me incentivarem a lutar pela concretização do meu sonho e o possibilitarem de todas as formas.

À minha orientadora, Eng.<sup>a</sup> Manuela Garrido que sempre se mostrou disposta a ajudar quando necessário e motivada para a realização de um bom trabalho.

Ao Eng.<sup>o</sup> Alfredo Crispim que desde o primeiro dia demonstrou preocupação e interesse no acompanhamento deste estudo.

À Eng.<sup>a</sup> Sandra Gomes, pela oportunidade de realizar parte deste estudo na Monteiro, Ribas e sempre se mostrar disponível a esclarecer dúvidas e partilhar o seu enorme conhecimento na área.

À Eng.<sup>a</sup> Paula Vendas que se disponibilizou a realizar os ensaios no calorímetro e microscópio ótico.

Por último, a todos os meus amigos, familiares e à minha “cara-metade”, agradeço a paciência e força nesta etapa importante da minha vida, muito obrigada por tudo!



# Resumo

Os plásticos e a sua descarga no meio ambiente após uso são um dos principais problemas da atualidade. A incorporação de compostos provenientes de fontes renováveis e biodegradáveis são uma mais-valia de forma a contornar a questão do impacto causado por estes materiais.

O amido é um polímero natural, que tem recentemente chamado à atenção pelo facto de ser um bom substituto parcial de polímeros sintéticos, ideal para uso em biofilmes.

Neste trabalho foi feito um estudo dos componentes das pastas de PVC tradicionalmente usadas e as respetivas funções, e substituídos alguns desses compostos por outros, obtendo-se novos produtos.

Os novos produtos desenvolvidos foram um artigo contendo o plastificante sintético substituído por um de origem vegetal, designado por *Green*, e outro com parte da resina de PVC e o agente expensor substituídos por amido. Foi ainda usado em todos os artigos testados um suporte de algodão no lugar do de poliéster-algodão tradicionalmente usado.

Após produção destes artigos, foram testados a nível físico-mecânico para averiguar se poderiam ter a mesma aplicação final dos artigos convencionais. Foi também feito o estudo da biodegradabilidade dos novos produtos através da análise da perda de massa durante o teste de *Sturm*, análise microscópia e termogravimétrica (TG) antes e depois desse teste

A nível de propriedades físico-mecânicas foi testada a resistência à rotura (ou tração), resistência ao rasgamento, e adesão ao suporte nos artigos recobertos à escala piloto, que neste caso foi o artigo contendo amido para ser possível o ensaio de adesão ao suporte e o convencional, para efeitos comparativos com o artigo de amido.

Inicialmente foi testado o suporte de algodão comparando para isso um artigo convencional com o suporte em estudo e outro com suporte sintético tradicionalmente usado. Conclui-se que todos os valores dos parâmetros testados se encontravam dentro dos limites aceitáveis, pelo que, foi utilizado em todos os novos produtos desenvolvidos.

No caso do artigo contendo plastificante vegetal, *Green*, obtiveram-se os valores de tração e resistência ao rasgamento, na teia e trama, respetivamente de: 367,0 N; 286,7 N e 18,9 N; 19,7 N. Apenas o valor de 18,9 N (resistência ao rasgamento na teia) se encontra fora do limite mínimo aceitável (20,0 N).

Em relação ao artigo contendo amido, os valores para os mesmos parâmetros foram de 338,0 N; 238,0 N e 39,0 N; 28,9 N para resistência à tração e ao rasgamento na teia e trama respetivamente. Para além disso realizou-se ainda o ensaio de adesão ao revestimento obtendo-se para a teia e trama respetivamente os valores de 46,3 N/5cm e 19,4 N/5cm. No caso deste artigo apenas o valor 19,4 N/5cm correspondente à adesão no sentido da trama se encontra abaixo dos 25 N/5cm propostos como limite mínimo aceitável para esta gama de artigos.

No que toca ao teste de *Sturm*, obtiveram-se perdas de massa de 4,996%, 9,472% e 11,856% para os artigos Normal, *Green* e Amido respetivamente.

A análise termogravimétrica permitiu aferir que o artigo de amido sofreu maior alteração durante o teste de biodegradabilidade.

Provou-se então que os artigos produzidos perderam mais massa que o artigo convencional, principalmente o de amido contornando ainda, no caso deste produto, a questão da toxicidade associada ao agente expensor tradicionalmente usado, a azodicarbonamida. Embora os artigos tenham alguns parâmetros abaixo da gama aceitável para aplicação em estofos de automóveis, estes encontram-se muito próximos deste limite e poderiam talvez ser utilizados em aplicações como por exemplo marroquinaria ou calçado, se as gamas dos parâmetros assim o permitirem.

**Palavras-chave:** Biofilmes, amido, couro sintético, teste de *Sturm*, biodegradabilidade.

# Abstract

Plastics and their discharge into the environment after being used, are one of the most controversial issues nowadays. Including renewable compounds into the formula of the materials are an advantage when it comes to go round the impact caused by them.

Starch is a natural polymer which has been very used recently, given that it is a good substitute of synthetic polymers and, ideal to be used in the making of biofilms.

In this study, was made a study of the compounds and each function in the formula of PVC plastisols and replaced some of them by others components, producing new materials.

After producing these materials, they were tested mechanically to see if they could have the same application as the traditional products that were being used. The biodegradability of the new materials was also tested by weight loss during the *Sturm* test as well as by microscopic and thermogravimetric analysis, both before and after this test.

The new materials developed were a coating containing a vegetable plasticizer instead of the synthetic one, called *Green* and another one with part of the PVC resin and the blowing agent replaced by potato starch. In both coatings was used cotton fabric and not the polyester-cotton that was traditionally used.

Considering the mechanical properties, was tested the tensile strength, tear strength, and coating adhesion in coatings produced in pilot scale, which in this case, was the starch one, so that the coating adhesion test was made, and the traditional one, to be compared to the starch coating.

Initially was tested the cotton fabric, comparing it with another coating but with synthetic fabric (polyester-cotton). The mechanical properties showed that every parameter tested was above the minimum requested value and so, it was used in the new materials produced.

When it comes to the *Green* material, the results obtained considering tensile strength and tear strength, in the warp and weft, respectively were: : 367,0 N; 286,7 N and 18,9 N; 19,7 N. Only the value 18,9 N (tear strength in warp) was out of the range acceptable (20,0 N).

Regarding the coating containing starch, the results of the same parameters were: 338,0 N; 238,0 N and 39,0 N; 28,9 N considering tensile strength and tear strength, both in warp and weft, respectively. Besides those tests, the coating adhesion was also experimented and was equal to 46,3 N/5cm and 19,4 N/5cm in warp and weft. The only result that was below the minimum limit, 25 N/5cm, was the coating adhesion in the weft (19,4 N/5cm).

Considering the *Sturm* test, the weight losses verified in the new materials studied were 4,996%, 9,472% and 11,856% regarding the Normal, *Green* and Starch coatings.

The thermogravimetric analysis proved that the starch coating suffered the most changes during the biodegradability test.

To sum up, it was proved that the products developed indeed had a bigger weight loss than the traditional one, especially the starch coating that surpassed another problem related with the toxicity of the blowing agent previously used, azodicarbonamide.



Although the materials produced had some properties out of the proposed range for automotive application, those values were very closed to the limits and could eventually be used in other proposals, such as leatherwork or shoe application, if the criteria allows so.

**Key-words:** Biofilms, starch, synthetic leather, *Sturm* test, biodegradability

# Índice

1.	Introdução .....	1
1.1-	Contextualização ambiental .....	1
1.2-	Objetivo do trabalho .....	2
1.3-	A Monteiro, Ribas .....	2
2.	Estado da Arte .....	5
2.1-	Síntese do PVC.....	5
2.1.1-	Constituintes dos plastissóis .....	8
2.1.2-	Espalmagem .....	11
2.2-	Polímeros biodegradáveis .....	12
2.2.1-	O amido .....	13
2.2.2-	Obtenção de novos produtos.....	15
2.3-	Caraterização do produto.....	15
2.3.1-	Caraterísticas físicas .....	15
2.3.2-	Biodegradabilidade.....	16
2.3.3-	Análises térmicas.....	18
3.	Descrição experimental.....	19
3.1-	Metodologia .....	19
3.2-	Ensaio efetuados.....	20
3.3-	Caraterização do produto.....	22
3.3.1-	Caraterísticas físico-mecânicas.....	23
3.3.2-	Microscopia ótica invertida.....	27
3.3.3-	Biodegradabilidade.....	28
3.3.4-	Análises térmicas.....	34
4.	Resultados e discussão .....	35
4.1-	Caraterísticas físico-mecânicas .....	35
4.1.1-	Viscosidade.....	35
4.1.2-	Resistência à tração, resistência ao rasgamento e adesão ao revestimento.....	39
4.1.3-	Observação da espuma e laminação por microscopia ótica invertida.....	44
4.1.4-	Expansão térmica .....	47
4.2-	Biodegradabilidade.....	52
4.2.1-	Teste de <i>Sturm</i> .....	53
4.2.2-	Análise termogravimétrica.....	56

4.2.3- Microscopia ótica invertida.....	60
4.3- Resumo de resultados.....	62
5. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros.....	63
Bibliografia.....	65
Anexos.....	67
A. Cálculos.....	67
A.1. Constituição das camadas de plastisol preparadas.....	67
A.2. Preparação das soluções de hidróxido de bário.....	68
B. Ensaio.....	69
B.1. Viscosidade das pastas realizadas.....	69
B.2. Características Físicas.....	72
C. Resultados obtidos.....	75
C.1- Caracterização do solo contendo os microorganismos.....	75
C.2- Massa das amostras.....	76
C.3- Produção de CO <sub>2</sub> no teste de <i>Sturm</i> .....	77

# Índice de figuras

Figura 2.1 – Estrutura química do PVC.....	6
Figura 2.2 – Representação esquemática de uma linha de produção com três cabeças de espalmagem. ....	12
Figura 2.3 – Estrutura química do amido. ....	13
Figura 2.4 – Esquema representativo da montagem experimental do teste <i>Sturm</i> . ....	17
Figura 3.1 – Forno ou estufa de endução, utilizada para recobrimento de amostras à escala laboratorial. ....	23
Figura 3.2 – Viscosímetro de Brookfield utilizado para medição da viscosidade dos plastissóis. ....	24
Figura 3.3 – Dinamómetro utilizado para realização dos testes físico-mecânicos. ....	25
Figura 3.4 – Espuma obtida no teste de expansão térmica nas condições de 150 °C por 1 minuto e 200 °C por 2 minutos, e as respetivas espessuras medidas nos pontos assinalados.....	27
Figura 3.5 – Microscópio ótico invertido utilizado.....	28
Figura 3.6 – Estufa utilizada para secagem e desidratação das amostras. ....	30
Figura 3.7 – Mufla utilizada para obtenção da matéria orgânica e mineral na caracterização do solo. ....	31
Figura 3.8 – Analisador de gases de escape utilizado para monitorização diária do CO <sub>2</sub> no teste de <i>Sturm</i> . ....	31
Figura 3.9 – Instalação utilizada para o teste de <i>Sturm</i> . ....	33
Figura 3.10 – Autoclave utilizado para esterilização das soluções e material de vidro. ....	33
Figura 3.11 – Calorímetro utilizado para as análises térmicas das amostras em estudo. ....	34
Figura 4.1 – Representação gráfica do comportamento da viscosidade em função da taxa de cisalhamento, 3h após preparação das pastas, para a camada top convencional assim como para a mesma camada com as cinco proporções de <i>Green</i> .....	35
Figura 4.2 – Representação gráfica do comportamento da viscosidade em função da taxa de cisalhamento, 72h após preparação das pastas, para a camada top convencional assim como para a mesma camada com as cinco proporções de <i>Green</i> .....	36
Figura 4.3 – Representação gráfica do comportamento da viscosidade em função da taxa de cisalhamento, 3h após preparação das pastas espuma convencional e espuma de amido assim como para a laminação convencional, e a laminação de amido.....	38
Figura 4.4 – Fenómeno de descolagem do suporte têxtil ao conjunto de camadas de plastisol. ....	42
Figura 4.5 – Irregularidades na superfície do revestimento obtido.....	42
Figura 4.6 – a) Imagem obtida por microscopia a uma resolução de 20x da camada espuma convencional, do lado inferior do filme. b) Imagem obtida por microscopia a uma resolução de 20x da camada espuma convencional, do lado superior do filme. ....	45
Figura 4.7 – a) Imagem obtida por microscopia a uma resolução de 20x da camada espuma contendo amido, do lado inferior do filme. b) Imagem obtida por microscopia a uma resolução de 20x da camada espuma contendo amido, do lado superior do filme. ....	45
Figura 4.8 – a) Imagem obtida por microscopia a uma resolução de 20x da camada laminação convencional, do lado inferior do filme. b) Imagem obtida por microscopia a uma resolução de 20x da camada laminação convencional, do lado superior do filme.....	46
Figura 4.9 – a) Imagem obtida por microscopia a uma resolução de 20x da camada laminação contendo amido, do lado inferior do filme. b) Imagem obtida por microscopia a uma resolução de 20x da camada laminação convencional, do lado superior do filme. ....	46
Figura 4.10 – Superfície da espuma de amido obtida a 150 °C por 1 minuto no forno de endução. ...	49

Figura 4.11 – Superfície da espuma de amido obtida a 200 °C por 2 minutos no forno de endução. .	49
Figura 4.12 – Evolução da concentração de CO <sub>2</sub> ao longo do tempo, para o reator contendo a amostra normal em estudo, e o seu branco. ....	55
Figura 4.13 – Variação da massa (%) com a temperatura (°C) para a amostra de artigo Normal, antes e depois do teste de <i>Sturm</i> , assim como a Tonset (°C) e Tendset (°C). ....	57
Figura 4.14 – Variação da massa (%) com a temperatura (°C) para a amostra de artigo <i>Green</i> , antes e depois do teste de <i>Sturm</i> . ....	58
Figura 4.15 – Variação da massa (%) com a temperatura (°C) para a amostra de artigo de Amido, antes e depois do teste de <i>Sturm</i> . ....	58
Figura 4.16 – a) Imagem obtida por microscopia a uma resolução de 100x da amostra do revestimento normal antes do teste de <i>Sturm</i> . b) Imagem obtida por microscopia a uma resolução de 100x da amostra do revestimento normal depois do teste de <i>Sturm</i> . ....	60
Figura 4.17 – a) Imagem obtida por microscopia a uma resolução de 100x da amostra do revestimento contendo plastificante <i>Green</i> , antes do teste de <i>Sturm</i> . b) Imagem obtida por microscopia a uma resolução de 100x da amostra do revestimento contendo plastificante <i>Green</i> , depois do teste de <i>Sturm</i> . ....	61
Figura 4.18 – a) Imagem obtida por microscopia a uma resolução de 100x da amostra do revestimento de amido, antes do teste de <i>Sturm</i> . b) Imagem obtida por microscopia a uma resolução de 100x da amostra do revestimento de amido, depois do teste de <i>Sturm</i> . ....	61

# Índice de tabelas

Tabela 2.1 – Características principais de alguns grupos de plastificantes [6].	9
Tabela 3.1 – Relação éster/triglicerídeo de cada uma das cinco proporções em estudo.	21
Tabela 3.2 – Composição do meio de Saboraud preparado em 1L de água desionizada.	29
Tabela 4.1 – Resultados obtidos para os testes de resistência à tração (N) e resistência ao rasgamento (N) no artigo convencional e no contendo suporte de algodão, assim como a diferença percentual entre ambos.	39
Tabela 4.2 – Resultados obtidos para os testes de resistência à tração (N) e resistência ao rasgamento (N) no artigo com plastificante <i>Plast</i> e no contendo plastificante <i>Green</i> , assim como o diferença percentual entre ambos.	40
Tabela 4.3 – Critérios mínimos de aceitação para cada um dos testes em estudo, para artigos destinados a utilização em estofos automóveis.	40
Tabela 4.4 – Resultados obtidos para os testes de resistência à tração (N) e resistência ao rasgamento (N) no artigo com 10% da totalidade da resina de PVC substituída por amido de batata, assim como o desvio percentual em relação aos valores limite aceitáveis.	41
Tabela 4.5 – Resultados obtidos para os testes de resistência à tração (N), resistência ao rasgamento (N) e resistência à adesão (N/5cm) no artigo com 10% da totalidade da resina de PVC e agente expensor substituídos por amido, assim como no artigo convencional.	43
Tabela 4.6 – Valores das espessuras (mm) obtidas em vários pontos da camada espuma convencional e de amido nas condições de 150 °C por 1 minuto na estufa e 200 °C por 2 minutos.	48
Tabela 4.7 – Espessuras (mm) obtidas em função do peso (g/100 cm <sup>2</sup> ), para as condições de temperatura de 200 °C e 40 segundos no forno, para as espumas convencional e de amido.	50
Tabela 4.8 – Espessuras (mm) obtidas em função da temperatura de funcionamento do forno, para a espuma de amido com 9,02 g/100 cm <sup>2</sup> e 1 minuto de estadia no forno.	51
Tabela 4.9 – Espessura (mm) obtida em função do tempo de residência no forno (s) para temperatura de 200 °C e peso de cerca de 265 g/100cm <sup>2</sup> .	52
Tabela 4.10 – Quantidades pesadas de cada um dos constituintes do meio <i>Saboraud</i> , diluídas em 1 L de água desionizada.	53
Tabela 4.11 – Resultados obtidos na caracterização do solo (matéria orgânica e mineral e humidade).	53
Tabela 4.12 – Húmus contendo o consórcio de microorganismos pesado e respectivas amostras colocadas em cada reator antes e depois de submetidas ao teste de <i>Sturm</i> , nas 4 instalações montadas.	54
Tabela 4.13 – Resultados das pesagens (g) para as amostras testadas, antes e depois do teste de <i>Sturm</i> , assim como a respectiva perda de massa percentual.	56
Tabela 4.14 – Tonset (°C) e Tendset (°C) para os artigos Normal, <i>Green</i> e de Amido antes e depois do teste de <i>Sturm</i> , assim como as perdas de massa na primeira e segunda etapa de perda de massa nos termogramas.	59
Tabela 4.15 – Resultados obtidos para os testes físicos de resistência à tração, rasgamento e adesão, na teia e trama, assim como a perda de massa durante o teste de <i>Sturm</i> .	62
Tabela A.1 – Composição das camadas de plastisol preparadas no artigo Normal, <i>Green</i> e de Amido, assim como as respectivas quantidades (%).	67
Tabela B.1 – Medição da viscosidade das pastas obtidas em função da taxa de cisalhamento aplicada.	69
Tabela B.2 – Medição da viscosidade em função da taxa de cisalhamento aplicada.	71

Tabela B.3 – Resultados obtidos para os testes de resistência à tração (N) e resistência ao rasgamento (N) no artigo contendo suporte convencional e de algodão. ....	72
Tabela B.4 – Resultados obtidos para os testes de resistência à tração (N) e resistência ao rasgamento (N) no artigo contendo <i>Plast</i> e no contendo <i>Green</i> . ....	72
Tabela B.5 – Resultados obtidos para os testes de resistência à tração (N) e resistência ao rasgamento (N) no artigo contendo 10% de amido. ....	72
Tabela B.6 – Resultados obtidos para os testes de resistência à tração (N), resistência ao rasgamento (N) e adesão ao revestimento (N/5cm) no artigo Normal e no de amido. ....	73
Tabela C.1 – Resultados obtidos das pesagens das amostras (g) e respectivos valores médios (g) para a caracterização do solo. ....	75
Tabela C.2 – Massas obtidas no processo de pesagem a peso constante das amostras em estudo, antes e depois do teste de <i>Sturm</i> . ....	76
Tabela C.3 – Valores lidos da concentração (v/v) de dióxido de carbono no reator contendo o branco e no contendo a amostra em estudo, para cada dia da monitorização. ....	77

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1- CONTEXTUALIZAÇÃO AMBIENTAL

A indústria transformadora de materiais plásticos é composta por empresas que se destinam a produzir produtos acabados ou semi-acabados que poderão ser posteriormente utilizados no sector automobilístico, agrícola, eletrónico, entre muitos outros. Em 2012 a China foi considerado o maior produtor mundial de plásticos (23%), seguido da Europa, Estados Unidos e Ásia (21%, 20% e 16% respetivamente) [1]. O consumo *per capita* em 2015, de plásticos encontrava-se nos 45 kg a nível mundial, passando a um valor consideravelmente superior (136 kg) quando se leva em conta apenas a Europa Ocidental.

O policloreto de vinil, PVC, é dos polímeros mais consumido no Mundo, tal como o polipropileno e os polietilenos, em particular o polietileno tereftalato ou como é mais conhecido, PET [2].

A questão que se verifica neste setor da indústria é que, após a utilização de um produto pelo consumidor, este material é depositado em aterros sanitários. O tratamento de resíduos plásticos pode ser feito recorrendo a incineração do material, ou enquanto ainda for viável, a sua reciclagem. A incineração é realizada antes da deposição do material em aterro, e embora seja um processo bastante eficiente, na medida em que diminui em cerca de 80% o volume do composto, implica custos elevados associados aos fornos utilizados para o efeito. Para além disso não é uma solução ecológica uma vez que liberta elevadas quantidades de gases tóxicos como compostos orgânicos voláteis, para o meio ambiente. A reciclagem por sua vez, embora tenha a vantagem de possibilitar a reentrada do produto no ciclo produtivo, tem os inconvenientes de não poder ser aplicada a todos os materiais, ser dispendiosa e não permitir a recuperação de todas as propriedades do polímero [2]. Assim sendo, a solução mais sustentável é o desenvolvimento de novos materiais. O conceito de sustentabilidade e conceção ecológica ou *ecodesign* assenta acima de tudo, em desenvolver produtos recicláveis, assim como o uso de recursos renováveis. Por estas razões, de forma a minimizar o impacto que os materiais poliméricos tem durante o seu ciclo de vida, tem-se vindo cada vez mais a apostar em integrar compostos biodegradáveis nas suas formulações.



## 1.2- OBJETIVO DO TRABALHO

Neste trabalho foi testada o uso de compostos com carácter ecológico, tais como um óleo de origem vegetal, um polímero natural, o amido de batata e um têxtil de algodão, na composição de revestimentos de couro sintético. A substituição de um ou vários elementos constituintes das pastas para conceção do artigo final, por outros de origem biodegradável irá, de uma forma global, contribuir para uma diminuição do seu impacto ambiental, sendo apenas impregnados e testada a biodegradabilidade do artigo se não forem comprometidas as características e funcionalidades de um revestimento de couro sintético convencional. O estudo dividiu-se nos seguintes ensaios:

- Estudo da formulação de pastas de PVC convencionais;
- Estudo da função de cada composto nas pastas;
- Substituição de compostos tradicionais por outros mais ecológicos;
- Caracterização dos revestimentos desenvolvidos.

## 1.3- A MONTEIRO, RIBAS

A Monteiro, Ribas é uma empresa familiar fundada em 1937, detida maioritariamente por descendentes dos sócios fundadores, Manuel Alves Monteiro e António de Bessa Ribas. Inicialmente a atividade desenvolvida era a dos curtumes, quando foram adquiridas as instalações da Companhia Portuguesa de Cortumes, tendo sido adotado na altura o nome de Fabrica Portuense de Curtumes [3].

A partir dos finais da década de 50, esta sociedade encarou o aparecimento de matérias-primas de derivados petrolíferos que poderiam ser substitutos do couro, como uma oportunidade para se diversificar num maior número de áreas de negócio. Assim, foi criada em 1967 a unidade de couro sintético trabalhando com clientes nas áreas do calçado, marroquinaria e estofos automóveis. Também na década de 60 foram criadas as fábricas de plástico, para produção de películas de aplicação na indústria alimentar, e o setor da borracha, destinado à indústria automóvel e construção civil, nomeadamente. Também a unidade de cogeração de energia, foi criada com o intuito de satisfazer as necessidades energéticas da empresa, aproveitando a energia térmica gerada. Na década de 70 o nome do grupo é alterado para simplesmente Monteiro, Ribas-Indústrias, S.A., e como logótipo o conhecido cavalo rampante. Os anos 80 e 90 são marcados pela internacionalização, com

percentagens de exportações de cerca de 40% dos volumes de negócio, colocando a empresa nas 100 maiores a nível nacional. Em 1993 é inaugurada uma unidade em Alcanena de curtumes, ficando a fábrica do Porto apenas encarregue de acabamentos das peles. Recentemente, em 2004 verificou-se uma reestruturação da empresa com o encerramento da unidade de curtumes da fábrica localizada no Porto, mantendo-se apenas em laboração a unidade em Alcanena [3].

A unidade de Revestimentos dedica-se à produção de artigos de couro sintético destinados a aplicação em estofos de automóveis, marroquinaria e calçado. Atualmente 80% da produção é destinada a mercados estrangeiros espalhados maioritariamente pela Europa e América do Sul [3].

A política e valores da empresa levam em conta o impacto ambiental dos seus produtos pelo que, apostam na conceção de artigos sem substâncias nocivas ao Homem e ambiente assim como na otimização energética e material durante os processos produtivos [3].



## 2. ESTADO DA ARTE

Os materiais plásticos são fundamentais na nossa sociedade uma vez que possibilitam continuamente inovações na qualidade de vida das comunidades. Contudo, a sua produção implica extração de recursos não renováveis assim como gastos elevados no seu tratamento após término do ciclo de vida.

As resinas plásticas, composto principal no material polimérico, podem ter origem em fontes não renováveis (refinação do petróleo) e ser obtidas através de reações químicas, sendo o produto final designado por plástico sintético, ou provenientes de elementos naturais como a cana-de-açúcar, latex, algodão, etc., sendo estas últimas, consideradas naturais. É importante salientar contudo, que o facto de um plástico ter sido produzido a partir de materiais existentes na natureza, como a cana-de-açúcar, não significa propriamente que seja biodegradável. Contudo, o facto de ter origem numa fonte renovável como a cana-de-açúcar diminui significativamente a pegada ecológica do produto [4].

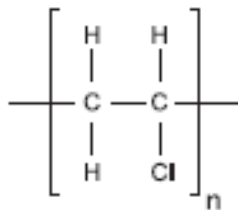
Os biopolímeros são uma classe recente de plásticos que tem recebido especial atenção por poderem ter origem em fontes renováveis e/ou serem biodegradáveis, sendo neste caso, mais facilmente degradados em ambiente microbiológico, quando comparados com os polímeros convencionais. Os polímeros biodegradáveis sofrem uma quebra na sua cadeia polimérica com mineralização por parte dos microorganismos e assimilação no meio recetor de uma forma mais rápida, pelo facto de na estrutura química se encontrarem moléculas com configurações mais simples, cujos constituintes as tornam mais apelativas aos microorganismos [5].

### 2.1- SÍNTESE DO PVC

Polímero é o nome dado a uma macromolécula cujas unidades estruturais constituintes (monómeros) se repetem ao longo da cadeia molecular. Estes compostos são diferenciados uns dos outros consoante o tipo de ligação intra e intermolecular, tamanho, estrutura química, etc. Existem polímeros naturais, que existem nos seres vivos como os hidratos de carbono, lípidos e proteínas, e os sintéticos, que têm origem em reações químicas de síntese a partir por exemplo, do petróleo. Para além da classificação dos polímeros consoante a sua natureza, também é possível agrupar estes materiais em função da

estrutura química observada (linear, ramificada ou reticulada), quanto ao modo de polimerização, no caso de polímeros sintéticos (emulsão, suspensão, micro-suspensão, massa ou em solução) ou ainda consoante o comportamento mecânico (dilatantes, não-newtonianos, pseudoplásticos, etc.) [5].

O PVC é um termoplástico, o que significa que o seu comportamento depende da temperatura, podendo ser alternadamente resfriado, ficando rígido, e aquecido, amolecendo. É o segundo polímero mais consumido no mundo, o que se deve em grande parte à satisfatória relação custo/benefício oferecida, e pelo facto de ser o mais versátil, podendo ser aplicado em quase todas as áreas do nosso quotidiano. Recorrendo ao processo de revestimento por transferência, ou espalmagem, obtêm-se um polímero laminado, amplamente utilizado na conceção de revestimentos para imitações de couro ou ainda para pavimentos. Pode-se também utilizar o PVC para produção de calçado, embalagens, acessórios médico-hospitalares, brinquedos ou filmes, dependendo da escolha de aditivos e processos para a sua transformação. É apresentado normalmente sob a forma do seu monómero, repetido “n” vezes consoante o grau de polimerização que este sofreu. O valor de “n” está diretamente relacionado com o peso molecular do polímero, sendo igual ao quociente do peso molecular do composto pelo peso individual de cada monómero. Na figura 2.1, mostra-se a unidade estrutural constituinte do PVC [6].



**Figura 2.1** – Estrutura química do PVC.

Este polímero é obtido a partir de sal marinho (57%), e etileno (43%) proveniente da indústria petroquímica.

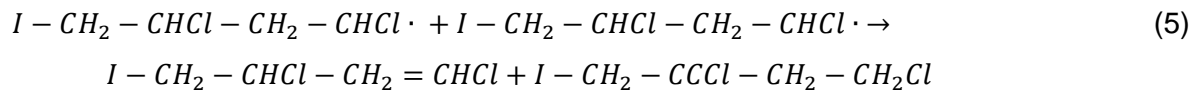
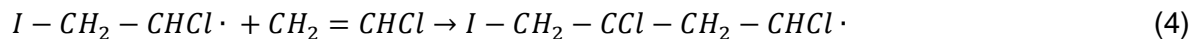
O etileno, ou eteno como por vezes também é designado, é obtido a partir de gás natural, petróleo ou etanol. A primeira fase do processo de obtenção do monómero de PVC chama-se cloração direta. Consiste na reação direta, como o nome indica, entre o etileno e o cloro sob certas condições de temperatura e pressão, dependendo da fase em que se encontram (equação 1) [7]:



Desta reação resulta um composto intermediário designado por 1,2-dicloroetano, ou EDC. Após obtenção do EDC parte-se para a seguinte fase, produzindo o monómero desejado e ácido clorídrico (equação 2):



Tendo o monómero do PVC, obtêm-se o polímero propriamente dito, recorrendo a diversas opções de polimerização. Na primeira etapa, designada por iniciação, adiciona-se um iniciador "I", que após ter sido decomposto por aquecimento fica altamente reativo. Este radical livre, liga-se ao mero e faz com que este por sua vez fique também reativo necessitando de se juntar a outro monómero e assim sucessivamente. Esta etapa é conhecida por propagação e termina na terceira fase, terminação, com a estabilização da cadeia. A sequência deste mecanismo é ilustrada nas equações 3, 4 e 5 respetivamente.



A polimerização por suspensão é a mais utilizada, (80% do PVC). A micro-suspensão e emulsão tratam apenas de 10 a 15% dos polímeros de PVC e os restantes são polimerizados por massa ou solução, tendo estas últimas duas pouca representatividade [8].

A polimerização por suspensão consiste na dispersão do monómero do PVC em gotas, através de agitação contínua na presença de um agente de suspensão, ou dispersante, cuja escolha, influencia o tamanho das partículas assim como a morfologia interna da resina. No reator são colocados aditivos de polimerização, um iniciador solúvel no monómero de forma a permitir que ocorra polimerização no seio das gotículas de PVC, dispersantes e água desmineralizada. É também feito o vácuo para minimizar a interferência do oxigénio no produto final e, de seguida é adicionado o monómero de PVC. Relativamente à polimerização por emulsão, o procedimento é semelhante ao anteriormente descrito, diferindo nas condições operatórias, taxas de conversão obtidas, de o iniciador não ser solúvel no monómero mas sim em água e no facto de se utilizar um emulsionante no lugar do dispersante. A polimerização por micro-suspensão por sua vez segue praticamente o

mesmo procedimento que a por emulsão, diferindo apenas no facto de o iniciador ser solúvel no monómero tal como acontece na polimerização por suspensão. Na polimerização em massa não há uso de água ou solventes para resfriamento do meio como se verifica nos processos anteriores, mas sim de cilindros rotativos contendo esferas de aço. Este processo dificulta o controlo do tamanho das partículas geradas assim como da temperatura e por essa razão, já não é uma técnica muito utilizada. Contudo, no que toca à pureza, transparência e estabilidade térmica da resina obtida pode-se afirmar que este é o tipo mais eficiente. Por fim, a polimerização em solução é um tipo particular destinado apenas à produção de algumas tintas e vernizes. Este processo pode ser realizado em reatores individuais ou múltiplos, sendo a resina no final seca por evaporação do solvente inicialmente adicionado, num atomizador [6, 8].

Não existe uma diferença significativa nas propriedades do produto final obtido por emulsão e suspensão (considerando apenas as polimerizações mais utilizadas). Apenas se verificam diferenças a nível da estrutura das partículas necessitando de condições de processamento diferentes. Contudo, para requisitos de boas propriedades elétricas, deve ser escolhido um polímero por suspensão [9,10].

### **2.1.1- Constituintes dos plastissóis**

Plastisol é o nome que se dá à dispersão da resina de um polímero no plastificante, juntamente com aditivos (estabilizantes, agentes expansores, cargas, etc.), cujas funções serão responsáveis pela atribuição de diversas características ao produto final. A maioria das resinas utilizadas na formulação das pastas de PVC são provenientes do processo por emulsão, apresentando um comportamento reológico de pseudoplástico.

Os plastificantes são substâncias neutras líquidas que quando adicionados ao polímero, inserem-se entre as ligações de *Van der Waals* existentes na resina, enfraquecendo-as e tornando o plastisol resultante num composto mais flexível e moldável. As propriedades requeridas do plastificante dependem do que é esperado para o produto final mas, em todas as situações é necessário que este seja compatível com a resina [10]. É importante que seja pouco volátil, não-inflamável, estável à luz solar e ao calor, não tóxico, etc. Os plastificantes são normalmente agrupados consoante a sua estrutura química e funções que desempenham. Na tabela 2.1 que se segue mostra-se, de uma forma resumida, alguns exemplos de plastificantes, assim como as suas características mais importantes.

**Tabela 2.1** – Características principais de alguns grupos de plastificantes [6].

<b>Grupo</b>	<b>Exemplo</b>	<b>Caraterística</b>
<b>Ftalatos</b>	DOP (dioctil ftalato)	Resistência a baixa temperatura; boas propriedades elétricas
<b>Fosfatos</b>	TTP (tricresil fosfato)	Retardante de chama
<b>Sebacatos</b>	DBS (dibutil sebacato)	Resistência a baixas temperaturas
<b>Poliméricos</b>	PPA (polipropileno adipato)	Resistência à extração e migração; baixa volatilidade
<b>Óleos epoxidados</b>	Óleo de soja	Estabilidade térmica
<b>Diésteres alifáticos</b>	DOA (dioctil alipato)	Elevada taxa de transferência de oxigênio; boas propriedades a baixas temperaturas
<b>Parafinas cloradas</b>	Cereclor 42 (*)	Baixa inflamabilidade; baixo custo

(\*)- Designação comercial

Poderão ainda fazer parte da constituição do plastisol, estabilizantes que têm como função proteger o produto final de fenómenos como a degradação térmica e fotoquímica. A exposição a estas reações adversas faz com que ocorra libertação de cloreto de hidrogénio (HCl) resultando em ligações cruzadas na cadeia polimérica e consequente degradação do artigo, dependendo da intensidade e duração da exposição a estes agentes (luz, calor, humidade, etc.). Alguns exemplos de estabilizantes térmicos são compostos à base de chumbo como o carbonato básico de chumbo (recentemente já não usados tão frequentemente devido à sua toxicidade), de estanho como mercaptídeos, lauratos e maleatos, ou à base de cálcio, zinco, bário, entre outros.

As cargas são compostos adicionados ao plastisol com o intuito de dar peso ao produto, melhorando propriedades mecânicas do fluído, e reduzindo os custos consequentemente. As melhorias verificam-se a nível da rigidez, tenacidade, dureza e até mesmo das propriedades elétricas. Os materiais mais utilizados passam por carbonato de cálcio, alumina trihidratada, sílica ou talco.

Os retardantes de chama são largamente utilizados uma vez que, alteram as características do produto, que incluem formação de uma camada protetora na superfície do material, possibilitando que este se auto-extinga quando em contacto com fogo. Exemplos



destes aditivos são compostos à base de antimônio (trióxido e pentóxido de antimônio), compostos fosfatados, boratos, entre outros [6].

Os espessantes são modificadores da viscosidade, aumentando-a para baixos valores de taxas de cisalhamento. Conferem elevado caráter pseudoplástico ao plastisol, o que significa que o produto terá uma elevada viscosidade quando em repouso ou sujeito a baixas taxas de cisalhamento, contudo, para valores continuamente maiores, a viscosidade já é menor. Este efeito permite que a pasta seja aplicada facilmente, não escorrendo. Exemplos de espessantes são por exemplo, sílicas e estearatos de alumínio. Pelo contrário, as resinas *blending* obtidas pelo processo de polimerização por suspensão são responsáveis pela atribuição de baixa viscosidade do plastisol. Isto acontece porque as suas partículas tem diâmetros inferiores aos das resinas convencionais, fazendo com que o plastificante (com baixa viscosidade) adicionado tenha menor área superficial para aderir, ficando disponível para circular no plastisol.

Os agentes de expansão surgem pela necessidade de por vezes se atribuir uma morfologia “esponjosa” ao material, adicionando para isso, bolhas que o tornam menos rígido. O agente expensor mais utilizado é a azodicarbonamida que, para temperaturas na ordem dos 200 °C, se decompõem maioritariamente em monóxido de carbono, azoto, dióxido de carbono e gases azotados que, ao se libertarem do polímero, lhe conferem o aspeto esponjoso [6].

Este composto é produzido através da reação entre o sulfato de dihidrazina e a ureia sob condições de temperatura e pressão elevadas. O produto obtido tem uma consistência pastosa que após centrifugado e seco apresenta-se sob a forma de um pó. A exposição contínua à azodicarbonamida pode trazer consigo problemas relacionados com o trato respiratório assim como, com menor frequência, irritações da pele e olhos. Existem casos de indivíduos que apresentaram dermatites após contacto direto com o agente expensor em questão. Ainda que não se possa concluir muito em relação aos estudos com mamíferos, é certo que o contacto da pele com a azodicarbonamida causa problemas dermatológicos e a constante inalação do seu pó, problemas respiratórios, nomeadamente do tipo asmático [11].

Os pigmentos por sua vez são responsáveis pela cor que se observa num produto. Para além desta função, alguns pigmentos são responsáveis também pela atribuição de características como retardamento de chama, resistência à radiação UV ou à migração do plastificante, entre outros, já não sendo necessário por isso, a impregnação de aditivos para esse efeito. O dióxido de titânio por exemplo é um pigmento branco responsável pelo espalhamento da luz visível. A maioria dos pigmentos é adicionada sob a forma de

*masterbatches*. Os *masterbatches* são dispersões dos aditivos de cor num meio solvente, como plastificantes, podendo contudo também servir para dispersão de agentes expansores em pó, ficando estes disponíveis para uso em forma de pasta [6].

Pode-se verificar ainda na formulação de uma pasta, a presença de biocidas para combate de microorganismos, como por exemplo derivados de arsénio, ou outros aditivos como solventes, anti-estáticos, etc.

### **2.1.2- Espalmagem**

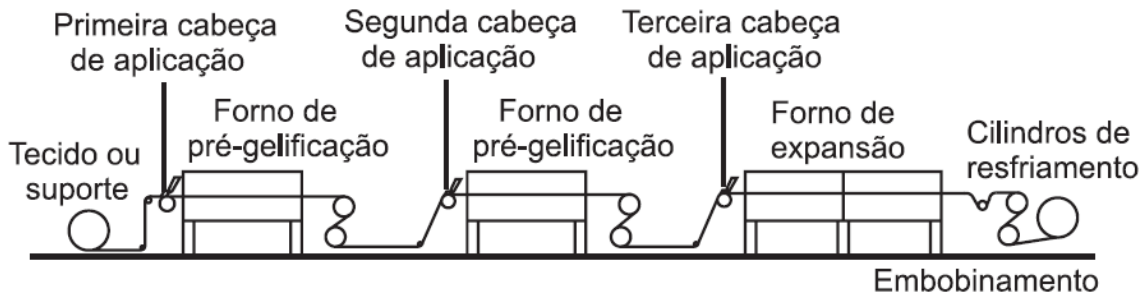
Existem várias técnicas de moldagem dependendo da finalidade do produto desejada. A mais usada é a moldagem por extrusão, consistindo em forçar a passagem da pasta num cilindro aquecido promovendo a homogeneização do material. De seguida, há compressão do plastisol contra um molde de formato desejado, obtendo o artigo final. Para além desta técnica destacam-se ainda as técnicas por injeção, sopro, calandragem, espalmagem, imersão, etc. [9].

O caso em concreto que se irá detalhar é a espalmagem reversa, conhecida também por método indireto ou *transfer coating*, mais direcionada para a conceção de revestimentos de couro sintético. Esta técnica é também usualmente aplicada para confeção de lonas, papéis de parede e calçado por exemplo.

Neste processo há deposição do material polimérico numa superfície, gravada ou lisa, que poderá ser papel ou tecido. A primeira camada da pasta (top) colocada nessa superfície, que dará relevo semelhante ao couro ao filme obtido, é dispersa por uma faca ou cilíndrico, com uma distância fixa até à superfície de deposição, que conferirá a espessura e peso desejado à camada. De seguida, esta camada entra num forno onde é aquecida e consequentemente fica sólida e resistente, passando por um sistema de cilindros rotacionais para arrefecimento. Depois, será aplicada uma segunda camada com agentes de expansão, para conferir caráter mais resistente e esponjoso ao artigo final. O processo é igual ao anterior, havendo deposição da segunda camada por cima da primeira, já solidificada e arrefecida, que posteriormente será novamente encaminhada para um forno onde é solidificada e arrefecida. Por fim, para aplicação do tecido que confere acabamento final ao revestimento, é necessária a aplicação de uma terceira camada adesiva, ou também referida por vezes como laminação, que tem como fundamento fazer a adesão entre a camada anterior (espuma) e o tecido a colocar. É então disposta esta adesiva por cima da segunda camada e de seguida é colocado o suporte de tecido, que após tensão aplicada por um cilindro para melhor penetração desta camada no tecido, é novamente conduzida

para o forno, para secagem e adesão ao têxtil. Para além deste sistema poderá ainda ser adicionado à linha de produção, ou então, feito numa unidade separada, um sistema de gravação, estampagem ou lacagem para conferir o acabamento desejado à superfície do revestimento. Dispõe-se ainda de um sistema de bobinagem na parte final da linha, que enrolará o artigo final [9].

Um esquema sucinto deste processo encontra-se representado na figura 2.2:



**Figura 2.2** – Representação esquemática de uma linha de produção com três cabeças de espalmagem.

A espalmagem é influenciada pelo tipo de suporte usado (papel, tecido, etc.) e sua composição (algodão, poliéster, etc.), a viscosidade e composição do plastisol e pela distância fixada entre faca, ou outro elemento de espalmagem, e o substrato assim como a tensão aplicada no espalhamento da pasta. Para este tipo de técnica de moldagem, é desejável o uso de pastas com comportamento de pseudoplástico uma vez que apresentam baixa viscosidade a altas taxas de cisalhamento o que significa que serão fácil e uniformemente espalhadas sobre o papel.

## 2.2- POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Dentro da classe dos plásticos biodegradáveis distinguem-se os naturais biodegradáveis, como os polissacarídeos, lípidos ou as diversas proteínas que existem na constituição celular dos seres vivos. Podem também existir os sintéticos biodegradáveis, obtidos por reações de síntese originando moléculas com baixo peso molecular como os poliésteres alifáticos ou o polietileno adipato, e a associação de naturais e sintéticos, como as misturas de polietileno e amido [5].

A biodegradação resulta de ações elaboradas e complexas por parte dos microorganismos para que ocorra degradação molecular de um material enquanto que, a

biodegradabilidade reflete a capacidade de um material sofrer essa biodegradação, conduzindo à sua fragmentação e desintegração.

### 2.2.1- O amido

Um dos polímeros naturais vegetais mais utilizados para produção de artigos biodegradáveis é o amido, uma vez que é um plástico ambientalmente degradável, barato e facilmente encontrado, podendo ser extraído de inúmeras fontes vegetais como o pinhão, batata, milho ou mandioca, etc. É um material de reserva encontrado em grãos, tubérculos ou raízes, contendo na maioria dos vegetais, um teor de 20 a 30% de amilose e 70 a 80% de amilopectina, dependendo da sua origem botânica. As suas ligações começam a sofrer quebra para valores de temperatura superiores a 150 °C, e os seus grânulos colapsam completamente para valores na ordem dos 250 °C [5, 12].

A figura 2.3 mostra a estrutura química da molécula de amido, com as suas unidades estruturais constituintes, amilose e amilopectina.

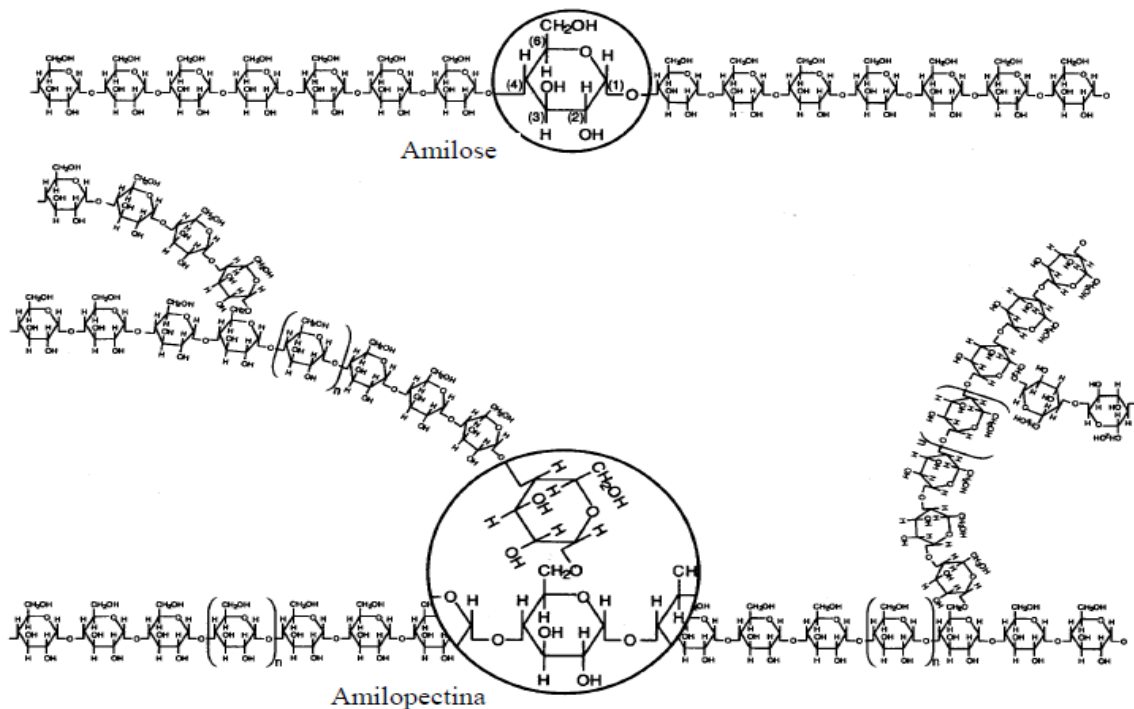


Figura 2.3 – Estrutura química do amido.

A simplicidade da estrutura do PVC pode erradamente induzir-nos a pensar que, sendo mais simples, seria mais facilmente degradada pelos microorganismos, o que não acontece.

Na verdade, polímeros como o PVC não são biodegradáveis pelo facto de possuírem ligações que não conseguem ser degradadas pelas enzimas que os microorganismos possuem. Pelo contrário, o amido por exemplo, é um polímero natural cujas ligações podem ser degradadas pelas enzimas dos seres vivos, como a amilase. Para além disso, este composto possui dois grupos importantes na sua constituição: o grupo –OH suscetível de reações de substituição e as ligações da cadeias C-O-C propensas a ruturas [5].

De uma forma geral as características mecânicas de um polímero obtido à base de amido são inferiores às requeridas a um material feito com polímeros sintéticos. Por essa razão é importante recorrer a acertos na quantidade de certos aditivos para melhorar a performance do plastisol. Por exemplo, as pastas obtidas com biopolímeros como o amido, são normalmente muito rígidas, o que pode ser contornado recorrendo a maiores quantidades de plastificante na sua formulação. A mistura de polímeros, neste caso de um polímero natural, o amido, e o PVC, polímero petroquímico, é uma hipótese economicamente viável para melhorar as propriedades dos materiais poliméricos já existentes. A adição do amido é considerada como alternativa viável para acelerar o ataque de microorganismos e garantir pelo menos uma biodegradação parcial, uma vez que estes consomem o amido presente na composição do produto, perdendo o polímero a sua integridade estrutural. Esse processo faz com que haja deterioração das propriedades mecânicas, facilitando a quebra do material por outros mecanismos de degradação [13].

Também é possível obter um polímero biodegradável recorrendo à substituição de outro composto na sua formulação. O plastificante por exemplo, é um dos constituintes que normalmente se encontra em grandes quantidades no plastisol, conseqüentemente, a sua substituição por um de origem vegetal poderá contribuir para um aumento da sua biodegradabilidade.

Para além da substituição de compostos no plastisol, também é interessante fazer um estudo da biodegradabilidade do suporte utilizado na conceção dos revestimentos. Maioritariamente recorrem-se a fibras sintéticas como poliéster mas fibras naturais como linho ou algodão também são impregnadas por vezes, dependendo do destino final do artigo produzido.

## **2.2.2- Obtenção de novos produtos**

Para a preparação dos biofilmes recorre-se a técnicas de dispersão do composto orgânico selecionado, num plastificante (sintético ou natural) e adição de aditivos que se considerem pertinentes para as características do artigo final, obtendo-se a dispersão filmogénica [14].

No caso mais simples da substituição do plastificante por outro de origem natural, por exemplo, o processo resume-se ao que se faz convencionalmente, juntando a resina do polímero de PVC com o plastificante selecionado e adicionando, consoante a camada, os aditivos necessários ao seu correto funcionamento.

Para o caso onde é testada a substituição do próprio polímero, é necessário primeiro, no caso do amido, selecionar o composto vegetal do qual será extraído. Partindo daqui, será feita uma moagem para aumento da área superficial do composto, seguida de lavagem com água e peneiração do composto obtido. O retido no filtro após nova lavagem e filtração será seco em estufa, para posteriormente ser utilizado como matéria-prima principal na formulação do biopolímero.

Tendo o biopolímero e/ou o plastificante biodegradáveis, faz-se a mistura através de um agitador, juntamente com os aditivos necessários a cada camada e por fim é aplicado o plastisol segundo o processo de espalmagem anteriormente explicado.

## **2.3- CARATERIZAÇÃO DO PRODUTO**

### **2.3.1- Características físicas**

A viscosidade do plastisol é um parâmetro importante para se controlar nas pastas preparadas na medida em que permite aferir a possibilidade da sua aplicação nos equipamentos de produção. Se a pasta for muito fluída haverá escorrimento da mesma para fora do substrato, por outro lado, se for muito viscosa a sua consistência tornará difícil a dispersão da camada durante a espalmagem.

A espessura e peso por área são dois fatores que são regulados durante o espalhamento do plastisol no recobrimento e controlados após a sua solidificação. Estes parâmetros são importantes uma vez que afetam diretamente o comportamento do revestimento obtido.

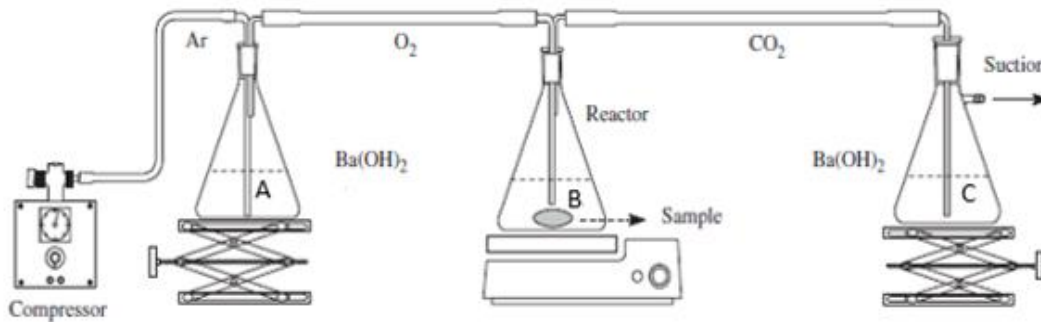
Os testes físicos mais comuns para a caracterização de um produto recoberto são a tensão de rutura, ou resistência à tração como também é conhecido, resistência ao rasgamento e adesão ao revestimento. Estes testes têm como finalidade simular diversas situações às quais os artigos produzidos são submetidos no seu ciclo de uso, e avaliar a capacidade de os mesmos as superarem.

### **2.3.2- Biodegradabilidade**

A degradação de um polímero pode ocorrer por interferência química do material com uma espécie ocorrendo cisão da cadeia, por exemplo (degradação química). Pode também ocorrer degradação térmica, quando o material é submetido a altas temperaturas, degradação radiativa, provocada por radiações altamente energéticas como raios X ou gama, e a degradação microbiológica ou biodegradação [15].

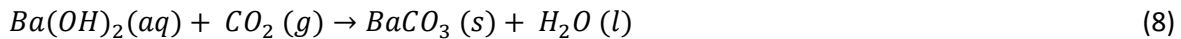
A biodegradação de um produto ocorre quando este é usado como nutriente por microorganismos (bactérias, fungos, etc.) que existem no meio onde o material se vai depositar. Alguns dos fatores que influenciam a biodegradação são a temperatura, pH, humidade e disponibilidade de oxigénio. A escala de tempo à qual ocorre a biodegradação é uma das variáveis mais importantes a serem consideradas. De um modo geral, a escala de tempo adequada para correta avaliação da biodegradabilidade depende do teste podendo se basear na perda de massa do material, no consumo de oxigénio, produção de dióxido de carbono ou análise termogravimétrica da estrutura química do composto, entre outros.

Existem vários testes direcionados para a determinação da potencial biodegradabilidade de um polímero. Um destes, o teste de *Sturm*, é um teste aeróbio que consiste na exposição do material polimérico em estudo a um tipo de solo contendo microorganismos. É um dos testes mais usados para avaliação da biodegradabilidade, fazendo-se a monitorização da biodegradabilidade, através da produção de CO<sub>2</sub> por parte dos seres vivos presentes no solo [15]. Um esquema representativo da montagem experimental deste teste encontra-se na figura 2.4.



**Figura 2.4** – Esquema representativo da montagem experimental do teste *Sturm*.

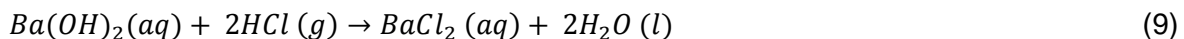
Este teste consiste numa montagem experimental de três matrizes, ligados entre si por tubos de vidro e adaptadores. No primeiro matraz encontra-se solução de hidróxido de bário,  $Ba(OH)_2$ , que quando entra em contacto com o ar proveniente da bomba injetora, contendo eventual  $CO_2$  precipita sob a forma de  $BaCO_3$ , segundo a reação 8 que se segue:



Desta forma nenhum  $CO_2$  passa para o matraz seguinte, o reator. Neste, encontra-se um meio de cultura, meio de *Saboraud*, fonte de nutrientes para desenvolvimento microbiano, o inóculo de microorganismos e a amostra a degradar. Durante o processo metabólico há produção de  $CO_2$  por parte dos microorganismos aeróbios presentes que será quantificado por titulação do conteúdo do último matraz.

Neste, existe excesso de solução de hidróxido de bário que, quando reage com o  $CO_2$  proveniente do processo respirométrico, forma o precipitado de carbonato de bário. Titulando o excesso de hidróxido de bário com ácido clorídrico, é possível quantificar a quantidade de dióxido de carbono formada [16].

A reação química envolvida na titulação encontra-se representada pela equação 9:





### **2.3.3- Análises térmicas**

Análise térmica pode ser definida como uma técnica onde se analisa o comportamento de um dado parâmetro de uma amostra em função da temperatura, numa atmosfera controlada.

A termogravimetria, ou análise termogravimétrica, TG, é uma técnica de análise térmica onde se analisa a perda da massa da amostra em função da temperatura aplicada. A perda de massa observada pode dever-se à perda de moléculas de água, degradação da amostra, etc. Este método é amplamente utilizado para determinação da humidade, volatilidade e composição das cinzas de um material, identificação de novos polímeros, entre outros [17].

### 3. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

#### 3.1- METODOLOGIA

O estudo proposto neste trabalho iniciou-se com uma visita e acompanhamento à fábrica para compreensão do funcionamento de cada unidade, desde o desenvolvimento das pastas, à produção do revestimento para o produto final. Foram observadas as formas de preparação de pastas, os seus constituintes e respectivas funções no plastisol. Foi ainda observada a forma de aplicação das camadas de plastissóis juntamente com o suporte (tecido) para elaboração do artigo desejado.

Após seleção dos compostos a substituir, foram discutidos possíveis substitutos biodegradáveis. Desta forma, podem-se preparar as diversas camadas que compõem o artigo final, e testa-lo, a fim de avaliar os resultados dos ensaios físico-mecânicos e a sua proximidade aos obtidos com as pastas convencionais.

Os ensaios físicos de tração, alongamento na rutura, entre outros, de revestimentos convencionais de PVC foram feitos à escala laboratorial e piloto, para poderem ser comparados nas mesmas condições, com revestimentos contendo compostos biodegradáveis. Desta forma é possível fazer uma avaliação dos novos produtos e, ponderar se será viável e vantajoso (caso não se verifiquem diferenças significativas nas suas propriedades físicas) a substituição de alguns dos compostos das pastas utilizadas, por outros com função idêntica mas caráter mais ecológico.

O revestimento tradicionalmente produzido na empresa, assim como os desenvolvidos com compostos, à partida, mais biodegradáveis foram posteriormente submetidos a um teste de biodegradabilidade. Para tal realizou-se o teste de *Sturm*, no laboratório do grupo CIETI. Neste foram testadas três amostras de revestimentos, uma contendo o plastificante sintético tradicionalmente usado, outro substituindo o plastificante sintético do artigo por um de origem vegetal e um último com parte da resina de PVC e o agente expensor substituídos por um polímero natural, o amido.

O teste de *Sturm* analisa a biodegradação do material em questão, através da quantificação da produção de dióxido de carbono por parte dos microorganismos presentes num solo onde o artigo é colocado. Através desta técnica, é possível verificar se apenas com as modificações feitas nas pastas convencionais, existe um comportamento realmente biodegradável do polímero, quando simulada a fase terminal do seu ciclo de vida.

Foi também feita uma análise térmica usando a técnica de termogravimetria (TG). Foi ainda analisada a perda de massa das amostras por comparação do valor do peso antes e depois de realizado o teste de *Sturm*, e analisada a superfície das mesmas amostras através de um microscópio ótico, para observar a superfície das amostras.

### 3.2- ENSAIOS EFETUADOS

Para a produção dos filmes convencionais e modificados foi utilizada uma formulação tipo de uma pasta vulgarmente utilizada na Monteiro, Ribas, substituindo-se os compostos convencionais sintéticos de um artigo, por outros de carácter mais ecológico. O intuito foi de averiguar a combinação de compostos adicionais e convencionais que tornam o filme mais biodegradável sem comprometer as propriedades requeridas para o artigo final.

O artigo selecionado para estudar e alterar a formulação, foi um artigo que continha 3 camadas poliméricas: A primeira, mais superficial, na qual o relevo é impresso por contacto com papel gravado, designada por top. A segunda camada confere carácter resistente e esponjoso ao artigo, é mais espessa geralmente, a espuma, e uma terceira designada por adesiva ou laminação que, como o nome sugere, faz a adesão entre a camada anterior, espuma, e o suporte (têxtil) que será colocado na parte posterior do produto. As três camadas do artigo testado continham composições diferentes, cujos aditivos e respetivas percentagens utilizadas, se encontram na tabela A.1 do Anexo A.1.

Inicialmente estudou-se um plastificante de origem vegetal, fornecido por uma empresa de produção de reagentes químicos com a qual a Monteiro e Ribas tinha contacto. Este plastificante era composto por ésteres metílicos de um óleo vegetal quimicamente modificado e triglicerídeos. O plastificante era originalmente composto apenas pelos ésteres do óleo vegetal mas, de forma a aumentar a sua viscosidade, foi adicionado em partes, o triglicerídeo que lhes deu origem. Numa primeira abordagem foram testadas cinco proporções diferentes dos óleos no plastificante (ésteres e triglicerídeos), preparando para isso, cinco camadas top para análise da influência de cada proporção na viscosidade da pasta. A partir deste ponto será designado o plastificante biodegradável composto por ésteres e triglicerídeos por *Green*, que irá substituir o plastificante sintético utilizado na formulação da pasta, designado por *Plast*. A avaliação das cinco proporções serviu para testar a que se ajustava mais ao comportamento reológico do *Plast*, e como tal, a que seria escolhida para o substituir nas formulações das camadas do artigo escolhido. As cinco proporções serão, neste trabalho, designadas por #1, #2, #3, #4 e #5 sendo a primeira mais

rica no triglicerídeo e a quinta em ésteres metílicos. Na tabela 3.1 encontra-se a relação em partes éster/triglicerídeo para cada uma das proporções em estudo.

**Tabela 3.1** – Relação éster/triglicerídeo de cada uma das cinco proporções em estudo.

Proporção	Partes (éster/triglicerídeo)
#1	5/95
#2	10/90
#3	15/85
#4	20/80
#5	25/75

A avaliação da viscosidade, como já referido, tem apenas como fundamento, verificar a possibilidade de aplicação das pastas nos equipamentos disponíveis, não afetando a qualidade e propriedades dos artigos produzidos.

Após escolhida a proporção que mais se ajustava ao comportamento mecânico da pasta tradicional, seguiu-se com essa composição do *Green* para preparação das pastas pertencentes ao artigo *standard*. Juntamente com os plastissóis preparados, recorreu-se a um suporte de algodão, mais ecológico e biodegradável à partida que o tradicionalmente usado de poliéster e algodão, para produção das amostras deste artigo. De seguida, este artigo foi recoberto à escala laboratorial e submetido, tal como o convencional, a testes físico-mecânicos para avaliação das funcionalidades requeridas para o produto final, assim como ao estudo da sua biodegradabilidade.

Para além do desenvolvimento de um revestimento com um plastificante vegetal que corresponda às necessidades de um artigo convencional de couro sintético, foi desenvolvido um filme, recorrendo não só ao uso de resina de um polímero natural, o amido, mas também à substituição do agente expensor utilizado, a azodicarbonamida, que como já referido, tem um carácter muito tóxico. Desta forma, contornam-se as duas questões cruciais neste estudo: o desenvolvimento de novos produtos, a partir da substituição do PVC e do plastificante por compostos mais ecológicos, e ainda, a substituição de um composto altamente tóxico, a azodicarbonamida por outro mais inóculo. Foi também medida a viscosidade das camadas contendo blendas de resina de PVC com amido e *masterbatch* de amido, que substituí o do agente expensor tradicionalmente usado.

Os artigos recobertos à escala laboratorial são direccionados para análise da cor e de despiste no que toca a ensaios físicos. De qualquer forma estes resultados permitem tirar

algumas conclusões comparativas de propriedades mecânicas, uma vez que todas as amostras comparadas foram feitas nas mesmas condições. Contudo, para correta avaliação das propriedades físicas efetivas dos artigos, é recomendada a produção dos mesmos à escala piloto uma vez que nesta, as condições de tempo de residência na estufa e temperaturas de gelificação assim como o próprio método de moldagem e equipamentos usados, são mais próximos dos do processo à escala produtiva. Assim sendo, foram reproduzidas as amostras do revestimento contendo parte do polímero e agente expansor substituídos por amido, à escala piloto, dado que havia pouca adesão ao suporte quando feito à escala laboratorial, e poderia afetar a veracidade dos resultados deste teste. Para além disso, recobriu-se também à escala piloto o artigo convencional de forma a ser comparável com o revestimento de amido, nas mesmas condições.

### **3.3- CARATERIZAÇÃO DO PRODUTO**

Todas as amostras dos revestimentos produzidos foram tiradas no equipamento disponível no laboratório de cor, *W. Mathis AG* (figura 3.1). Este equipamento, designado na literatura por endução [7], simula o processo produtivo, permitindo a obtenção de amostras de dimensão A4 para avaliar a cor dos artigos e realizar alguns testes se necessário. O equipamento consiste num quadro com um papel, que confere relevo à camada caso seja gravado. É neste quadro que é fixado o material, fazendo ainda parte do equipamento, uma estufa/forno, onde as camadas de plastisol gelificam. Tal como na produção, existe também uma faca que aplica a camada, cuja espessura é controlada, regulando a altura da mesma em relação ao papel. Para homogeneização do plastisol, existe também um agitador mecânico que uniformiza a pasta evitando o aparecimento de defeitos na camada solidificada como grumos ou bolhas de ar.



**Figura 3.1** – Forno ou estufa de endução, utilizada para recobrimento de amostras à escala laboratorial.

Para todos os artigos e suas camadas constituintes foi usado a mesma galga no equipamento de endução, de forma a originar camadas com o mesmo peso e espessura no artigo convencional, no que continha plastificante *Green* e no de amido, para serem comparáveis.

### 3.3.1- Características físico-mecânicas

Nos pontos que se seguem detalham-se os ensaios físico-mecânicos realizados e outras avaliações ao produto, como por exemplo a microscopia, assim como as normas seguidas e as condições e equipamentos utilizados. A viscosidade foi um parâmetro controlado em todas as pastas preparadas ao longo deste estudo, de forma a avaliar sempre o perfil reológico do plastisol e averiguar a possibilidade da sua aplicação nos equipamentos.

De forma a verificar se as propriedades físico-mecânicas dos novos produtos se aproximam das do revestimento convencional, realizaram-se os ensaios de resistência à tração, alongamento na rotura e resistência ao rasgamento, em ambos os sentidos da malha do suporte: teia (longitudinais) e trama (transversais). Os testes de resistência à tração e rasgamento foram realizados em amostras produzidas à escala laboratorial e piloto. O ensaio da adesão ao revestimento foi apenas aplicado a amostras recobertas à escala

piloto, uma vez que este parâmetro é diretamente influenciado pela pressão de aplicação do suporte na camada adesiva.

### 3.3.1.1- VISCOSIDADE DE BROOKFIELD

A viscosidade de Brookfield é uma propriedade importante dado que define o comportamento reológico de pastas obtidas e permite aferir a possibilidade de aplicação nos equipamentos disponíveis. O instrumento utilizado para a medição foi o viscosímetro *Brookfield DV-II*, figura 3.2, no qual uma mistura de PVC/plastificante é submetida ao cisalhamento provocado por uma haste rotativa. O método de ensaio que define as condições básicas de teste é a norma ISO 2555: 1989.



**Figura 3.2** – Viscosímetro de Brookfield utilizado para medição da viscosidade dos plastissóis.

### 3.3.1.2- RESISTÊNCIA À TRAÇÃO E AO RASGAMENTO

A resistência à tração é a força necessária para provocar a rotura da amostra quando sujeita à força de tração. Por sua vez, a resistência ao rasgamento é a força média necessária para prosseguir o rasgo de uma amostra.

Para os ensaios de tração e resistência ao rasgamento recorreu-se a um dinamómetro, *Hounsfield H5000M*, figura 3.3. Para o primeiro teste foram preparados 3 provetes de 25 cm por 5 cm e, tal como em todos os testes feitos, foram preparados provetes na teia e trama, isto é, no sentido vertical e horizontal do sentido da malha do suporte. Os provetes para o teste de rasgamento tinham ainda um corte de 10 cm, no sentido da largura.



**Figura 3.3** – Dinamómetro utilizado para realização dos testes físico-mecânicos.

A norma que rege o teste da tração é a ISO 1421 e a da resistência ao rasgamento, ISO 4674-1.

### 3.3.1.3- ADESÃO AO REVESTIMENTO

O teste da adesão pretende testar a força necessária exercer pelo dinamómetro para separar a camada plástica do suporte têxtil usado. Como referido, é usado um dinamómetro tal como nos testes anteriores, e os provetes tem dimensões de 200 mm de comprimento por 50 mm de largura. A norma que rege este teste é a ISO 2411.



#### 3.3.1.4- EXPANSÃO TÉRMICA

A expansão térmica é um teste que consiste em avaliar a percentagem de expansão que um dado agente expensor com catalisador (kicker) ou sem catalisador confere a uma camada. Para isso, recorre-se a um forno/estufa de endução e espalha-se uma camada de pasta em estudo com uma espessura de cerca de 1 mm. Antes de a gelificar no forno, faz-se um corte com a ajuda de uma espátula de forma a separar o filme em dois. Este vai ao forno por um tempo e temperaturas desejados e após sair, retira-se uma das partes separadas e leva-se novamente a restante ao forno, mas desta vez a uma temperatura e tempo com os quais se preveja que ocorrerá expansão da camada. De seguida, após solidificadas as amostras da camada, marcam-se pontos em ambas as partes e medem-se as espessuras obtidas, e com estas, a respetiva percentagem de expansão obtida. Realizou-se apenas este teste para o único revestimento que continha um *masterbatch* que se pretendia avaliar, o *masterbatch* de amido e para o artigo convencional, para comparação. Na figura 3.4 mostra-se as partes da camada de espuma contendo amido, onde se gelificou a 150 °C por 1 minuto (parte superior) e depois se expandiu a 200°C por 2 minutos (parte inferior).



**Figura 3.4** – Espuma obtida no teste de expansão térmica nas condições de 150 °C por 1minuto e 200 °C por 2 minutos, e as respectivas espessuras medidas nos pontos assinalados.

### 3.3.2- Microscopia ótica invertida

Para a observação microscópica da superfície das amostras recorreu-se ao microscópio ótico invertido *Nikon eclipse MA100*, que se encontra na figura 3.5. Este microscópio possibilita obter imagens numa gama de ampliação de 5x até 100x. O nosso objetivo era observar os revestimentos antes e depois do teste de *Sturm* e verificar se existia alguma alteração visível com esta gama de ampliação.



**Figura 3.5** – Microscópio óptico invertido utilizado.

### 3.3.3- Biodegradabilidade

O teste de biodegradabilidade adotado foi o teste de *Sturm*, modificado no que toca à forma como foi feita a monitorização do CO<sub>2</sub>. [15,16]. No decorrer deste estudo foram testados os três artigos em estudo: um contendo a composição do plastisol convencional, outro substituindo-se o plastificante tradicionalmente usado pelo plastificante de origem vegetal (*Green*), e um com parte da resina de PVC e a azodicarbonamida (agente expensor), substituídos por amido. Antes e depois da introdução das amostras no solo contendo o consórcio de microorganismos, estas foram pesadas, com o fundamento de se avaliar a perda de massa no processo de degradação.

Para este teste foi necessário um total de 4 instalações, sendo utilizadas duas de cada vez. As duas iniciais foram destinadas à análise do comportamento do artigo convencional (contendo *Plast*), simultaneamente com um branco. As duas restantes foram montadas quando terminou o período de estudo do primeiro produto, testando-se o artigo contendo *Green*, e simultaneamente a amostra do artigo de amido. Nos primeiros dois ensaios foi utilizado um analisador de gases de escape para monitorização da concentração de CO<sub>2</sub> no reator. Nos dois seguintes não se realizou a nenhuma monitorização diária da produção de CO<sub>2</sub>. O analisador de gases de escape

estava direcionado para análise de caudais com concentrações muito elevadas, resultando em variações dos valores muito baixas e, como tal, também não muito credíveis.

Em ambas as montagens, no reator (recipiente central) foram colocados 250 mL de um meio de crescimento adequado, meio *Saboraud*, cuja composição se encontra na tabela 3.2, juntamente com a amostra em estudo para cada caso, 10 g, e 60 g de solo contendo os microorganismos [16, 18] (mistura fertilizante *Delgarden*). As quantidades de húmus foram pesadas numa balança digital, *Acculab ATL*. As amostras dos revestimentos a colocar no reator foram pesadas numa balança analítica, *Kern ALJ 220-4NM*. Após preparação do meio *Saboraud*, a solução foi armazenada num frasco de vidro, previamente esterilizado em água fervida, e autoclavada por 20 minutos a 120 °C.

**Tabela 3.2** – Composição do meio de Saboraud preparado em 1L de água desionizada.

<b>Constituintes</b>	<b>Concentração (g/L)</b>
<b>Glicose</b>	40,0
<b>Peptona</b>	10,0
<b>Cloreto de sódio</b>	7,5
<b>Extrato de carne</b>	3,5

No caso do branco foi colocado tudo no reator exceto a amostra de revestimento em estudo, com o intuito de comparar os resultados da produção de CO<sub>2</sub>, com os que se obtinham quando existia para além do meio de cultura, a amostra. Desta forma seria possível perceber em que altura, a concentração de microorganismos começaria a decrescer por falta de nutrientes no branco e se, simultaneamente, na instalação contendo a amostra, o crescimento e produção de CO<sub>2</sub> permanecia, havendo consumo do revestimento por parte dos microorganismos presentes.

Após revolvimento do húmus, contendo os microorganismos, para sua homogeneização, foi adicionado ao meio de *Saboraud* preparado, e colocado no reator, juntamente com a amostra do polímero. O húmus contendo os microorganismos desejados para degradação das amostras em estudo foi caracterizado previamente. Este material consistia numa mistura fertilizante para plantas contendo

turfa, terra franca e fertilizante orgânico de origem animal, na sua composição teórica. A secagem da amostra foi realizada na estufa *Binder FED*, representada pela figura 3.6, a cerca de 105 °C até obtenção de peso constante, tal como feito em todas as amostras submetidas ao teste de *Sturm*.



**Figura 3.6** – Estufa utilizada para secagem e desidratação das amostras.

Para além disso, foi determinada a quantidade de matéria orgânica e mineral no solo. Para tal, recorreu-se a secagem numa mufla *Heraeus M110*, (figura 3.7) a 550 °C para determinação dos sólidos fixos e por diferença, dos voláteis. A matéria orgânica é dada pelo valor dos sólidos voláteis, uma vez que à temperatura de 550 °C qualquer matéria de carácter orgânico presente, se iria degradar. Por sua vez, o conteúdo mineral presente é dado pelo valor dos sólidos fixos.



**Figura 3.7** – Mufla utilizada para obtenção da matéria orgânica e mineral na caracterização do solo.

Como referido anteriormente, o teste de *Sturm* adotado para as duas primeiras instalações não foi o convencional. Contrariamente ao sugerido na literatura relativa ao teste de *Sturm*, não se monitorizou a produção de  $\text{CO}_2$  por titulação do conteúdo do matraz C, uma vez que para tal, seria necessário o funcionamento em contínuo de uma bomba de vácuo que sobreaquecia. Assim sendo optou-se por ler diretamente a concentração de dióxido de carbono no reatores contendo a amostra convencional e o branco. Para tal, recorreu-se a um medidor de gases de escape, *SUN mga-1500S* (figura 3.8).



**Figura 3.8** – Analisador de gases de escape utilizado para monitorização diária do  $\text{CO}_2$  no teste de *Sturm*.

Como não foi então seguida a metodologia convencional do teste de *Sturm*, tanto o matraz a montante como a jusante do reator contendo a amostra em degradação, serviam como meios de aprisionamento de dióxido de carbono ainda que provenientes de fontes diferentes (o primeiro matraz, A, isola o CO<sub>2</sub> proveniente do ar da bomba e o último, matraz C, do processo aeróbio no reator). O conteúdo destes recipientes era de 400 mL de solução de hidróxido de bário de concentração de cerca de 0,15 mol/L que se manteve até ao final dos testes. Estas soluções não foram padronizadas, ou seja, o seu valor de concentração não é rigoroso pelo facto de não se titular o seu conteúdo como tradicionalmente se faz no teste.

As soluções nos matrizes a montante e jusante do reator eram substituídas por novas de forma remover o carbonato formado e possibilitar a precipitação de novo, numa frequência de cerca de 24h, tal como o registo dos valores de concentração de CO<sub>2</sub> no reator.

Para preparação das soluções de Ba(OH)<sub>2</sub> dos matrizes A e C, primeiro e último respetivamente, foram feitas quantidades de 5L de cada vez, diluindo-se para isso, 142 g de Ba(OH)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O em cerca de 5L de água desionizada previamente fervida para garantir que não haveria formação de carbonatos. Os cálculos estequiométricos feitos para a primeira preparação das soluções, encontram-se no Anexo A.2.

O reator foi mantido à temperatura adequada ao crescimento dos microorganismos, temperatura ambiente e sujeito a agitação mecânica por um agitador magnético, *drogallega AGIMATIC-S*. A instalação utilizada no teste de *Sturm* encontra-se representada pela figura 3.9, onde se verifica a injeção de ar através de uma bomba de aquário, da marca e modelo *BOYU S-2000A*, para o primeiro matraz (direita), onde ocorre precipitação de eventual CO<sub>2</sub> proveniente do equipamento, em BaCO<sub>3</sub>. De seguida, formação de CO<sub>2</sub> no processo de respiração aeróbia (recipiente central) e precipitação do mesmo composto no último matraz (esquerda). A injeção de ar permite oxigenação do reator e simultaneamente um fluxo de escoamento que permita que o CO<sub>2</sub> que chega ao último matraz seja proveniente apenas do metabolismo no reator, registando-se a concentração deste gás diretamente no reator, com a sonda do medidor de gases usado.





**Figura 3.9** – Instalação utilizada para o teste de *Sturm*.

Todo o material de vidro como matrizes, tubos e adaptadores foi previamente colocado em ácido clorídrico diluído para lavagem e posteriormente realizou-se a sua esterilização em autoclave por cerca de 20 minutos a 120 °C. O autoclave utilizado, *AJC Uniclave 88*, encontra-se representado na figura 3.10.



**Figura 3.10** – Autoclave utilizado para esterilização das soluções e material de vidro.



Após término do teste de *Sturm* foram novamente lavadas as amostras e secas na estufa até obtenção de peso constante, para determinação da perda de massa, recorrendo ao equipamento existente no grupo CIETI, anteriormente referido (balança digital e estufa).

Para os testes de biodegradação nas duas amostras restantes (revestimento *Green* e de amido), não foi monitorizada a concentração de CO<sub>2</sub>, apenas se comparou o valor do peso constante final das amostras antes e após o teste de *Sturm*, assim como as análises por DSC e TG.

### 3.3.4- Análises térmicas

Para comparação das propriedades térmicas de cada amostra durante o teste de *Sturm*, recorreu-se a um calorímetro *Netzsch STA 449 F3 Jupiter*, que se encontra representado na figura 3.11. O aquecimento das amostras nesta técnica foi feito até cerca de 550°C.. A taxa de aquecimento foi de 20 °C/min numa atmosfera de azoto e a massa de cada amostra foi de cerca de 7 mg. Da análise termogravimétrica retirou-se a temperatura de início de perda de massa (Tonset) e de fim de perda de massa (Tendset).



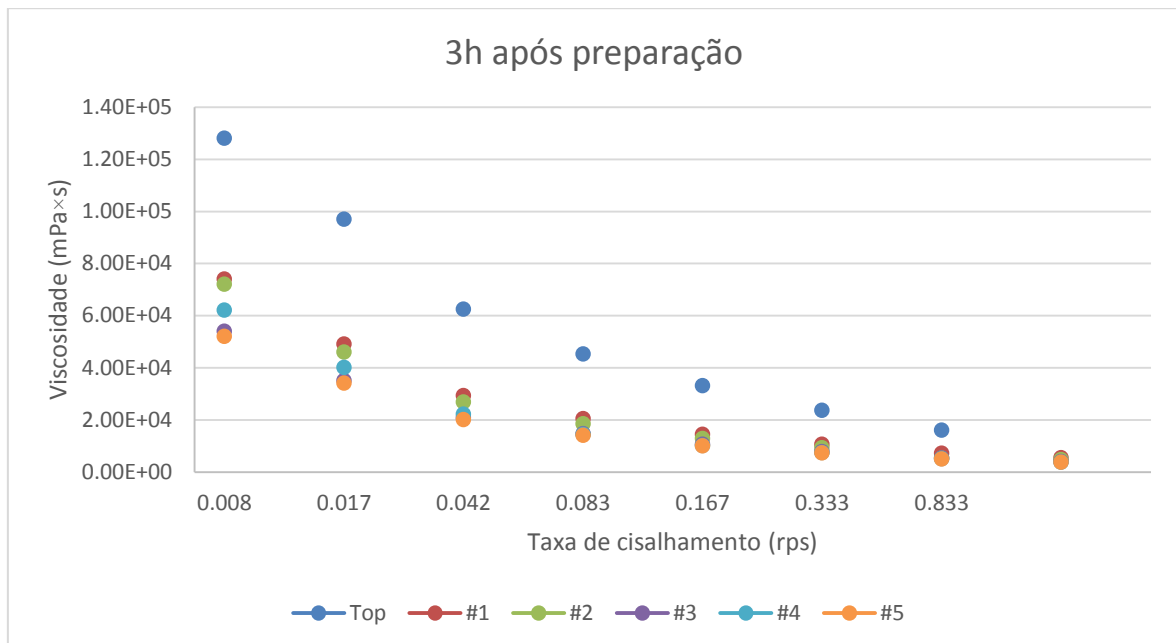
**Figura 3.11** – Calorímetro utilizado para as análises térmicas das amostras em estudo.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1- CARATERÍSTICAS FÍSICO-MECÂNICAS

#### 4.1.1- Viscosidade

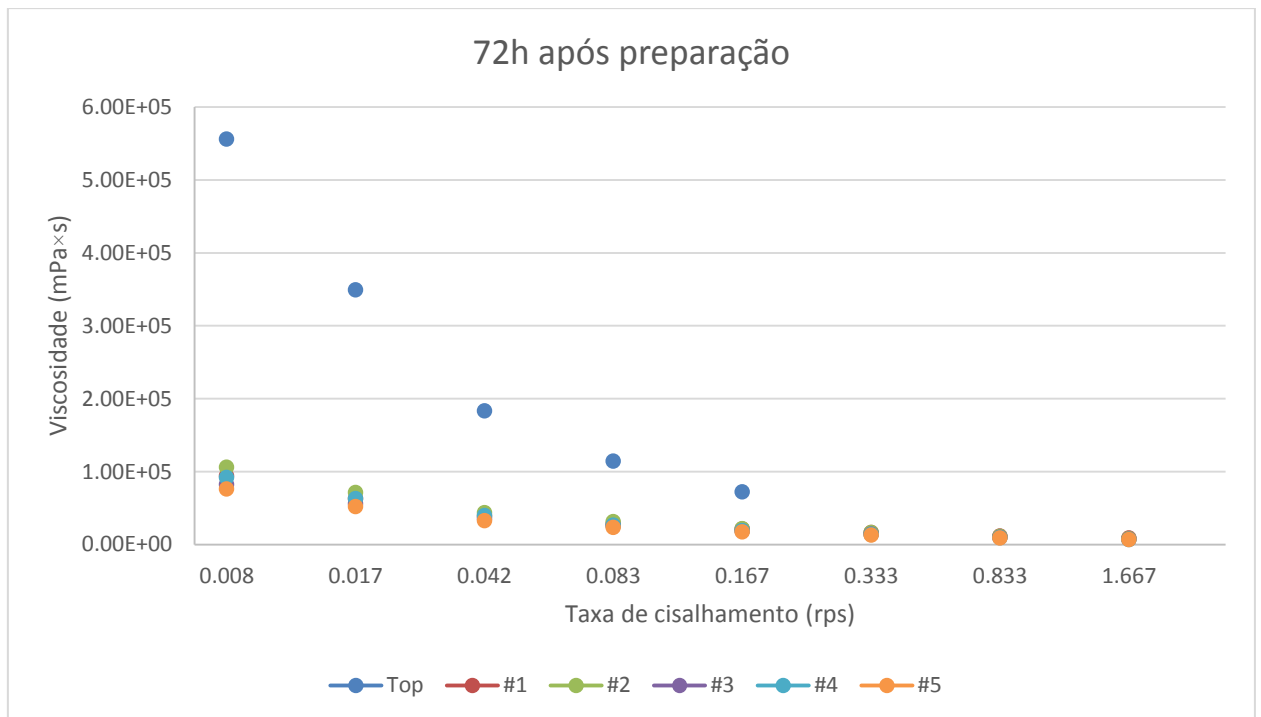
Os resultados da medição da viscosidade ( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ) em função de cada uma das taxas de cisalhamento em rotações por segundo (rps), das cinco proporções de plastificante *Green* na constituição da camada top, encontra-se na tabela B.1 do Anexo B.1. A partir destes valores foi possível construir as representações gráficas das figuras 4.1 e 4.2, onde se mostra a variação da viscosidade para as cinco proporções, de #1 a #5, assim como da pasta *standard*, designada apenas por top, 3h e 72h após a preparação das pastas, respetivamente.



**Figura 4.1** – Representação gráfica do comportamento da viscosidade em função da taxa de cisalhamento, 3h após preparação das pastas, para a camada top convencional assim como para a mesma camada com as cinco proporções de *Green*.

Pela análise da figura 4.1 verifica-se que o comportamento reológico das pastas preparadas é o mesmo. Este comportamento é o esperado para um pseudoplástico, dado que para altas taxas de cisalhamento a viscosidade é baixa, contrariamente ao

que se verifica para baixas taxas de cisalhamento. Constatase ainda que à medida que diminui o teor de triglicérido na constituição do *Green*, mais fluída a pasta é, (plastisol #5). Dado que as proporções de óleos neste plastificante são muito próximas umas das outras, as diferenças são pouco significativas nos valores da viscosidade. Os valores da viscosidade da pasta convencional top são superiores aos das cinco proporções do plastificante *Green* para baixas taxas de cisalhamento, mas com o aumento da velocidade de rotação constata-se que esta diferença começa a ser atenuada.



**Figura 4.2** – Representação gráfica do comportamento da viscosidade em função da taxa de cisalhamento, 72h após preparação das pastas, para a camada top convencional assim como para a mesma camada com as cinco proporções de *Green*.

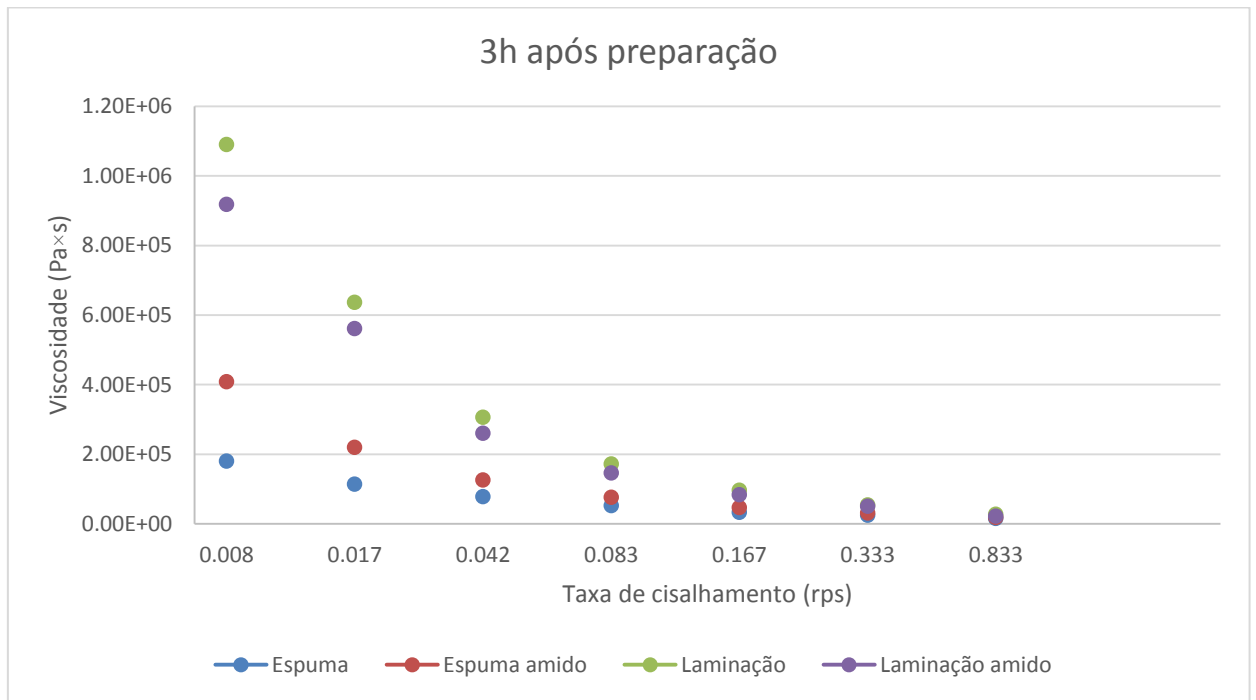
Quando se faz a mesma análise mas 3 dias depois, figura 4.2, verifica-se que o comportamento apresentado é praticamente o mesmo que no gráfico da figura 4.1, contudo, com o passar do tempo constatou-se que os valores da viscosidade são superiores, o que faz sentido uma vez que o plastisol vai espessando. Como para a camada top, apenas se conseguiram obter valores no viscosímetro para as cinco primeiras taxas de cisalhamento, uma vez que a pasta era muito viscosa para a haste em uso, só nestas é que foi possível fazer a comparação entre as pastas, ainda que, se consiga prever que o comportamento desta pasta seja de ir ao encontro dos valores

das restantes. A escolha da proporção do plastificante *Green* mais adequada aos restantes ensaios foi o #1 uma vez que, embora apresentasse um comportamento muito próximo dos outros plastissóis, pelo que se conclui pela análise das figuras 4.1 e 4.2, foi o que mostrou maior proximidade dos valores de viscosidade com a convencional. Contudo, é importante voltar a salientar que a escolha da proporção de triglicerídeo no plastificante não afeta o comportamento do artigo após produzido, apenas está relacionada com a aplicação da pasta no equipamento de endução. Para qualquer uma das proporções seria possível a sua aplicação, dado que foi consultado um documento com viscosidades de pastas normalmente produzidas na Monteiro Ribas e todas as proporções das pastas contendo plastificante *Green* apresentavam valores dentro da gama observada nesse documento.

Para o artigo de amido, inicialmente substituiu-se 10% do PVC de todas as camadas por amido, verificando-se que a camada top (superficial) apresentava irregularidades como bolhas de ar, visíveis a olho nu. De seguida optou-se então por não colocar amido na camada top e aumentar a percentagem de substituição da resina de PVC para 20% na camada espuma e laminação. Com esta percentagem de amido nas camadas do revestimento verificou-se que ocorria uma expansão superior à que ocorria quando só continha azodicarbonamida, agente expensor usado. Concluiu-se então que, como referido na literatura, o amido à temperatura de gelificação no forno de endução (200 °C) se degradaria, libertando gases que conferiam o carácter ainda mais esponjoso e expandido às camadas. No entanto, é referido na literatura, que a azodicarbonamida é um composto altamente tóxico e se encontra em vias de entrar no Reach, regulamento da União Europeia que visa proteger a saúde humana e ambiental face aos riscos de produtos químicos aos quais estão expostos, indicando as substâncias perigosas e suas características. Assim sendo, é vantajoso em termos económicos e ecológicos, encontrar um substituto eficaz da azodicarbonamida ambientalmente mais apelativo. Resolveu-se então manter os 10% de PVC substituídos por amido nas duas camadas centrais, assim como o *masterbatch* da azodicarbonamida por um *masterbatch* de amido, feito com 36 partes de plastificante *Plast* para 64 de amido de batata. Esta foi a formulação usada, a qual foi avaliada em termos reológicos pela viscosidade, e posteriormente submetida a ensaios físicos e de biodegradabilidade.

Foram produzidos cerca de 4 metros de revestimento à escala piloto com o intuito de aperfeiçoar os resultados dos testes físicos, nomeadamente, o ensaio de adesão. Como o *masterbatch* do agente expensor, azodicarbonamida, foi substituído assim

como 10% da resina de PVC, não se sabia como seria a viscosidade da pasta obtida, pois nunca tinha sido feita anteriormente. Decidiu-se então, controlar simultaneamente a viscosidade das pastas espuma e laminação tradicionais e as respectivas contendo amido. Os resultados obtidos da viscosidade encontram-se na tabela B.2 do Anexo B.1, e possibilitaram a construção da representação gráfica da figura 4.3.



**Figura 4.3** – Representação gráfica do comportamento da viscosidade em função da taxa de cisalhamento, 3h após preparação das pastas espuma convencional e espuma de amido assim como para a laminação convencional, e a laminação de amido.

Pela análise da figura 4.3, verifica-se que o comportamento reológico das quatro pastas preparadas é também de um pseudoplástico, pelas razões referidas na discussão da figura 4.1. Pode-se também constatar que as camadas de laminação apresentam uma viscosidade superior às espumas, o que se pode dever ao facto de as primeiras terem carga na sua constituição o que diminui a sua viscosidade. Comparando agora os plastissóis contendo amido com os convencionais da empresa, pode-se concluir que no caso das espumas, a contendo amido apresenta uma maior viscosidade, contrariamente ao comportamento das camadas de laminação, onde a tradicional se mostra mais espessa. Contudo, para elevadas taxas de cisalhamento o comportamento de todas elas é praticamente o mesmo, havendo coincidência de pontos para as últimas velocidades. Ambas as pastas de amido apresentam valores

de viscosidade próximos dos das pastas convencionais, o que então, não constituirá um problema na aplicação das mesmas no processo produtivo.

#### 4.1.2- Resistência à tração, resistência ao rasgamento e adesão ao revestimento

Após terem sido tiradas algumas amostras dos artigos preparados à escala laboratorial, fizeram-se inicialmente testes de tração, assim como o teste da resistência ao rasgamento, em ambos os casos, na teia e trama. A partir destes resultados tem-se uma ideia inicial das diferenças obtidas em relação à substituição dos constituintes convencionais (suporte sintético e plastificante *Plast*) pelo suporte de algodão e o plastificante *Green*. Os valores médios calculados para estes testes assim como a respetiva diferença percentual entre eles, encontram-se detalhados na tabela 4.1 para o estudo da influência do suporte, e na tabela 4.2 para verificação da influência do plastificante. Os valores obtidos para cada ensaio encontram-se nas tabelas B.3 e B.4 do Anexo B.2, respetivamente.

**Tabela 4.1** – Resultados obtidos para os testes de resistência à tração (N) e resistência ao rasgamento (N) no artigo convencional e no contendo suporte de algodão, assim como a diferença percentual entre ambos.

<i>Caraterística</i>	<i>Artigo</i>	Camadas	Camadas	Desvio (%)
		convencionais + suporte sintético	convencionais + suporte de algodão	
<i>Resistência à tração (N)</i>	Teia	436,0	369,0	15,37
	Trama	296,8	283,0	4,65
<i>Resistência ao rasgamento (N)</i>	Teia	35,9	26,2	27,02
	Trama	28,8	23,5	18,40

**Tabela 4.2** – Resultados obtidos para os testes de resistência à tração (N) e resistência ao rasgamento (N) no artigo com plastificante *Plast* e no contendo plastificante *Green*, assim como o diferença percentual entre ambos.

<i>Caraterística</i>	<i>Artigo</i>	Camadas com	Camadas com	Diferença entre amostras (%)
		plastificante <i>Plast</i> + suporte de algodão	plastificante <i>Green</i> + suporte de algodão	
<i>Resistência à tração (N)</i>	Teia	369,0	367,0	0,54
	Trama	283,0	286,7	1,29
<i>Resistência ao rasgamento (N)</i>	Teia	26,2	<b>18,9</b>	27,86
	Trama	23,5	19,7	16,17

Para concluirmos se os valores obtidos são realmente aceitáveis ou não, teremos de saber os limites aceitáveis dos testes para este artigo. O tipo de amostra em causa é destinado à utilização em estofos básicos e, para este tipo de artigo e testes feitos, os critérios de aceitação encontram-se detalhados na tabela 4.3.

**Tabela 4.3** – Critérios mínimos de aceitação para cada um dos testes em estudo, para artigos destinados a utilização em estofos automóveis.

<b>Ensaio</b>	<b>Unidade</b>	<b>Critério de aceitação</b>	
		Teia	Trama
<b>Resistência à tração</b>	N	≥300	≥200
<b>Resistência ao rasgamento</b>	N	≥20	≥15
<b>Adesão do revestimento</b>	N/5cm	≥30	≥25

Pela análise da tabela 4.1 constata-se que o uso do suporte de algodão influencia negativamente as propriedades mecânicas do artigo em estudo uma vez que todas, apresentam valores inferiores aos obtidos com o suporte sintético. Contudo como se pode verificar pela análise da tabela 4.3, todos os valores dos ensaios se encontram acima da gama aceitável, mesmo para o artigo com suporte de algodão.

Observando agora os resultados da tabela 4.2 verifica-se que as diferenças obtidas usando o *Green* no lugar do plastificante tradicional não são muito significativas, sendo inclusive superiores na resistência à tração na trama. O maior desvio aconteceu

quando se submeteram as amostras ao rasgamento na teia verificando-se no artigo contendo *Green*, uma força aplicada cerca de 28% inferior comparativamente ao convencional, para conseguir rasgar o artigo, cujo valor se encontra a negrito, ainda que muito próximo do limite aceitável. Esta diferença contudo não é muito significativa (cerca de 5% em relação ao limite), o que reforça a necessidade de se testarem novamente os artigos mas, produzidos à escala piloto. Tal não foi possível, contudo uma vez que para ensaios à escala piloto a quantidade de plastisol preparada teria de ser substancialmente superior e não havia plastificante *Green* disponível durante o período em que se realizou este estudo.

Relativamente ao primeiro revestimento de amido recoberto à escala laboratorial, com 10% da resina de PVC substituída por amido, em todas as camadas, foi mantido o suporte de algodão e o plastificante sintético, tendo-se obtido os resultados médios dos testes físicos realizados, que se encontram na tabela 4.4. Os valores obtidos para cada ensaio encontram-se na tabela B.5 do Anexo B.2.

**Tabela 4.4** – Resultados obtidos para os testes de resistência à tração (N) e resistência ao rasgamento (N) no artigo com 10% da totalidade da resina de PVC substituída por amido de batata, assim como o desvio percentual em relação aos valores limite aceitáveis.

<i>Caraterística</i>	<i>Artigo</i>	<b>Camadas com 10 % de amido de batata</b>	<b>Desvio (%)</b>
<i>Resistência à tração (N)</i>	Teia	352,0	14,77
	Trama	220,3	9,21
<i>Resistência ao rasgamento (N)</i>	<b>Teia</b>	<b>15,9</b>	<b>20,50</b>
	Trama	19,2	21,88

Como referido anteriormente, inicialmente substituiu-se apenas 10% da resina de PVC por amido, com o intuito de aumentar este valor caso os resultados dos ensaios físicos se mostrassem satisfatórios. Contudo, como se pode verificar pela análise da tabela 4.5, tal não se verificou em todos os ensaios. O valor da resistência ao rasgamento na trama, que se encontra a negrito, encontra-se 20,5% abaixo do limite imposto para a gama de valores para artigos aplicados em estofos de automóvel. A quantidade de amido substituída foi relativamente baixa, no que toca à quantidade



total de polímero sintético, e como a maioria dos parâmetros avaliados se encontra respeitado, optou-se por incrementar este valor para 20% e avaliar a sua performance.

Para uma substituição de 20% do PVC por amido de batata, constatou-se contudo que apareciam irregularidades como bolhas de ar associadas ao amido, na superfície do filme (figura 4.4) e que, como o mesmo se verificava na camada de laminação, a adesão ao suporte era muito baixa, como se pode verificar na figura 4.5.



**Figura 4.5** – Irregularidades na superfície do revestimento obtido.



**Figura 4.4** – Fenómeno de descolagem do suporte têxtil ao conjunto de camadas de plastisol.

Esta amostra de artigo não foi sequer sujeita a ensaios físicos uma vez que de certeza não traria conclusões satisfatórias. O caminho seguido passou então por substituir antes o agente expensor utilizado, a azodicarbonamida, uma vez que mais cedo ou mais tarde a sua substituição teria de ser feita, mantendo-se os 10% de amido nas camadas espuma e laminação.

Após a produção de amostras à escala laboratorial verificou-se que a textura era satisfatória, com um ligeiro relevo associado às bolhas provenientes da degradação térmica do amido, na parte posterior da segunda e terceira camadas, que se tornaria impercetível após deposição do suporte de algodão. Contudo, a adesão ao suporte aparentava ser melhor que o caso anterior (contendo 20% de amido nas respetivas camadas), mas como era feita manualmente, não era confiável e como tal não fazia sentido ser testada. Assim sendo, preparou-se uma maior quantidade dos plastissóis em estudo para se fazer um ensaio à escala piloto, e obter uma amostra de artigo preparada nas condições operatórias reais, assim como do artigo convencional com suporte de algodão também, para comparação. A partir desta amostra realizaram-se os ensaios de tração e resistência ao rasgamento, e para além disso, de adesão ao suporte. Os resultados médios calculados obtidos para o artigo de amido encontram-se na tabela 4.5, assim como os do artigo convencional, cujas preparações das pastas e respetivo recobrimento, foram feitas em simultâneo. Os valores obtidos para cada ensaio encontram-se na tabela B.6 do Anexo B.2.

**Tabela 4.5** – Resultados obtidos para os testes de resistência à tração (N), resistência ao rasgamento (N) e resistência à adesão (N/5cm) no artigo com 10% da totalidade da resina de PVC e agente expensor substituídos por amido, assim como no artigo convencional.

<i>Artigo</i>		<b>Amido</b>	<b>Convencional</b>
<b>Caraterística</b>			
<i>Resistência à tração (N)</i>	Teia	338	356
	Trama	238	241
<i>Resistência ao rasgamento (N)</i>	Teia	39,0	<b>18,7</b>
	Trama	28,9	22,5
<i>Adesão ao revestimento (N/5cm)</i>	Teia	46,3	68,1
	Trama	<b>19,4</b>	28,6

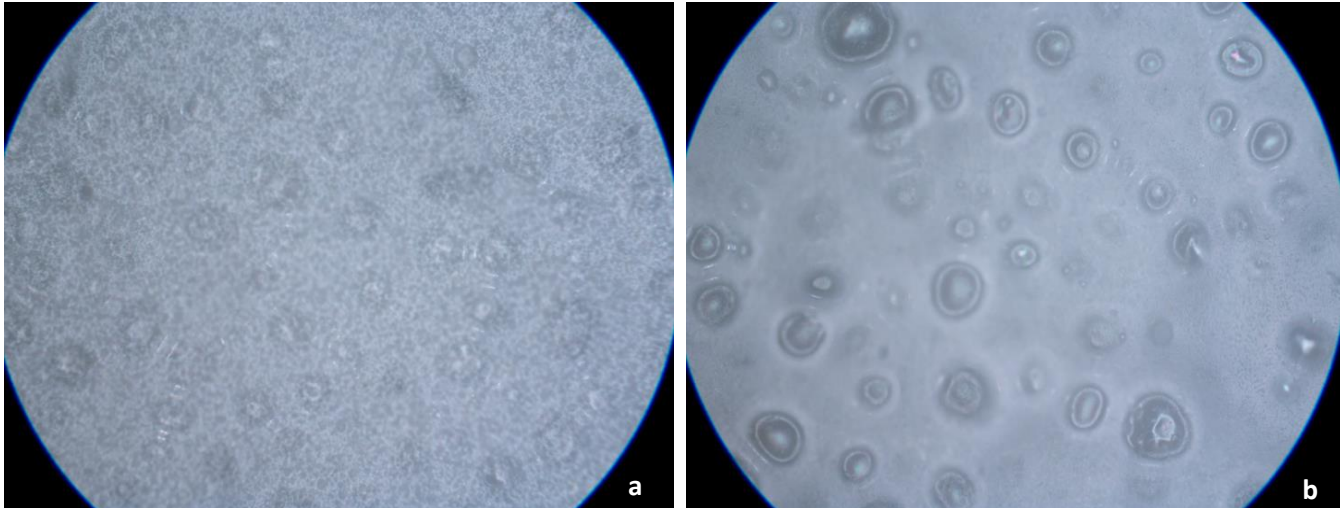
Como se pode concluir por análise da tabela 4.5, alguns parâmetros testados para o artigo de amido, encontram-se abaixo dos resultados para o artigo convencional, contudo outros são superiores. Comparando os resultados de ambos os artigos com os valores limite presentes na tabela 4.3, conclui-se que o artigo contendo amido, apresenta todos os valores dentro da gama aceitável para fins de aplicação em estofos automóveis, à exceção da adesão ao revestimento na trama, que se encontra 22,4% abaixo do limite inferior aceitável. Este desvio poderá estar relacionado com o suporte utilizado e certamente à fraca adesão do suporte ao revestimento causada pelas bolhas de ar da laminação e espuma que tornam a superfície irregular e como tal, menos propensa a uma correta adesão. Verifica-se ainda que para o artigo convencional, o parâmetro de resistência ao rasgamento na teia se encontra 6,5% abaixo do limite para este ensaio físico, o que poderá estar relacionado com o suporte de algodão utilizado não ser o proposto para este artigo.

#### **4.1.3- Observação da espuma e laminação por microscopia ótica invertida**

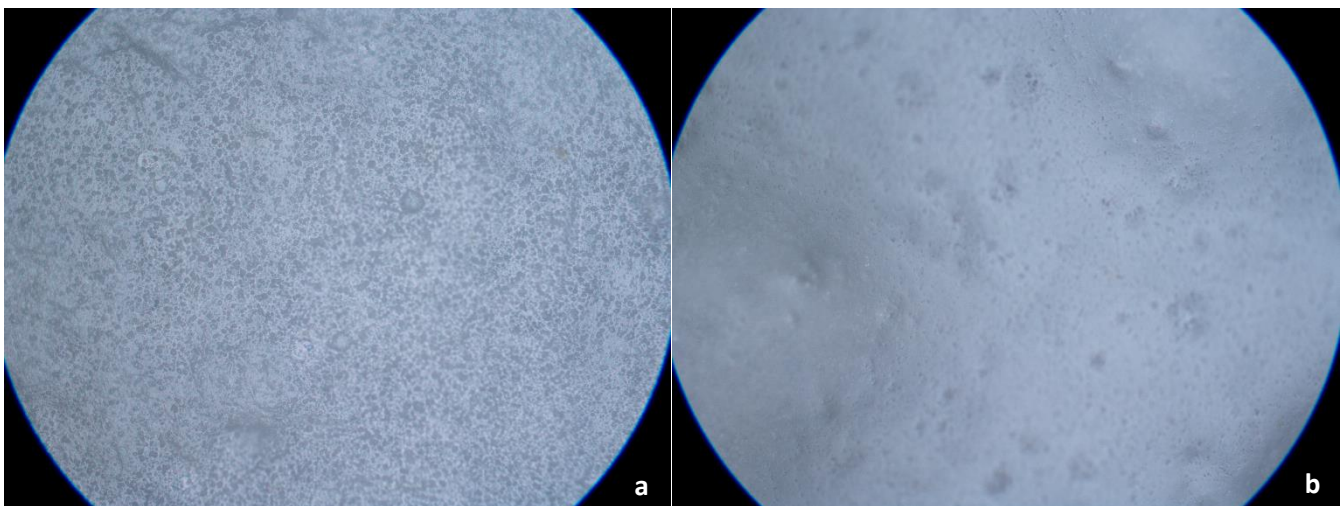
Como referido ao longo deste capítulo, aquando da realização dos ensaios mecânicos, constatou-se que a superfície dos artigos com amido apresentavam irregularidades associadas à formação de bolhas na degradação do amido a cerca de 150 °C e posterior rebentamento das mesmas, a temperaturas na ordem dos 200 °C às quais os fornos laboram. Assim sendo resolveu-se observar as superfícies das camadas espuma e laminação de produtos onde se substituiu 10% da resina de PVC e o agente expensor por amido de batata. Observaram-se também as mesmas camadas mas com a formulação convencional, para análise e comparação entre ambas.

Todas as camadas que se mostram em seguida foram gelificadas a 200 °C nos fornos de endução.

Nas figuras 4.6 a) e 4.6 b) mostram-se, respetivamente, as camadas de espuma convencional vista do lado “liso”, isto é, o lado inferior que fica aderido ao substrato de papel, e o lado que fica exposto à atmosfera do forno aquando da sua espalmagem, designado por superior. Nas figuras 4.7 a) e 4.7 b) mostram-se novamente os dois lados da camada espuma contendo 10% da resina de PVC substituída por amido e contendo *masterbatch* de amido como agente expensor.



**Figura 4.6 – a)** Imagem obtida por microscopia a uma resolução de 20x da camada espuma convencional, do lado inferior do filme. **b)** Imagem obtida por microscopia a uma resolução de 20x da camada espuma convencional, do lado superior do filme.



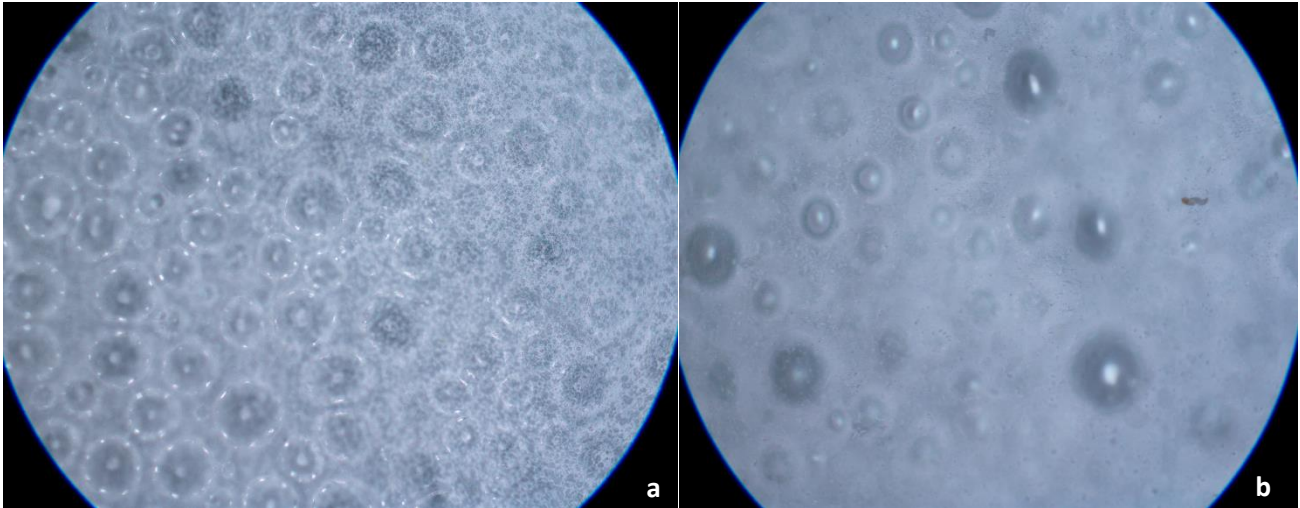
**Figura 4.7 – a)** Imagem obtida por microscopia a uma resolução de 20x da camada espuma contendo amido, do lado inferior do filme. **b)** Imagem obtida por microscopia a uma resolução de 20x da camada espuma contendo amido, do lado superior do filme.

Comparando cada uma das espumas do mesmo lado, por exemplo as figuras 4.6 a) e 4.7 a), verifica-se que a camada com amido apresenta, comparativamente com a camada convencional, uma quantidade de bolhas muito reduzida, à temperatura em que foi gelificada. A espuma convencional apresenta bolhas bem visíveis formadas na degradação do agente expansor à temperatura dos fornos, que são responsáveis pela atribuição do carácter esponjoso desejado (figura 4.6 b)). Como se constata, este fenómeno não se verifica na camada de amido. Este realmente pode degradar-se a

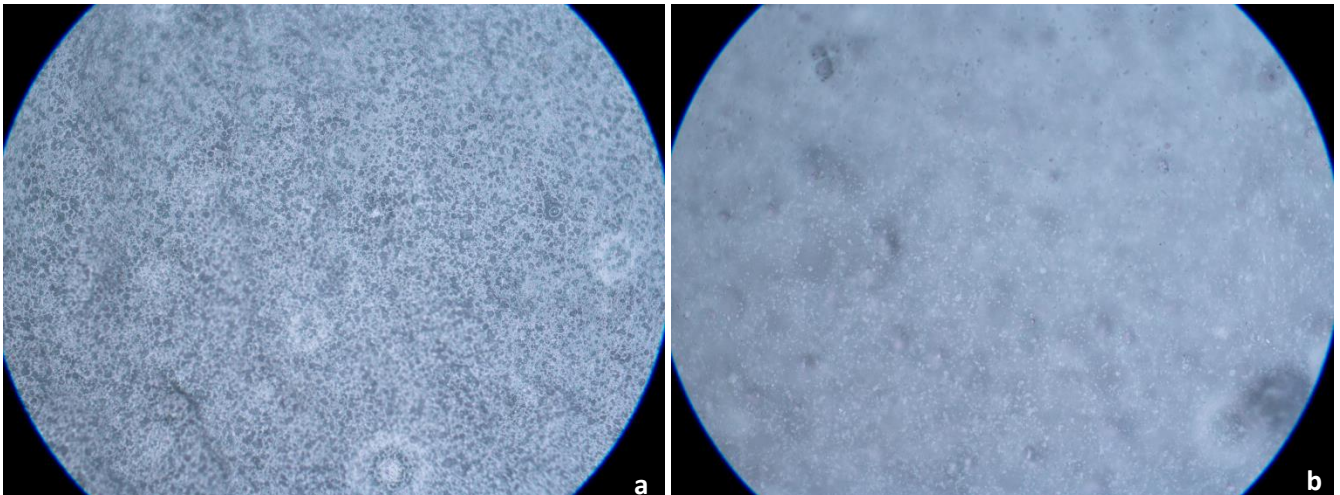


temperaturas na ordem dos 150 °C, mas à temperatura de funcionamento dos equipamentos de endução (200 °C), ocorre rebentamento das bolhas de ar, originando as “crateras” que se encontram na figura 4.7 b).

Nas figuras 4.8 a) e 4.8 b) mostram-se agora as camadas de laminação normal do lado inferior e no superior, e nas figuras 4.9 a) e 4.9 b) os mesmos lados, na camada adesiva contendo amido na mesma proporção que na espuma anteriormente referida.



**Figura 4.8 – a)** Imagem obtida por microscopia a uma resolução de 20x da camada laminação convencional, do lado inferior do filme. **b)** Imagem obtida por microscopia a uma resolução de 20x da camada laminação convencional, do lado superior do filme.



**Figura 4.9 – a)** Imagem obtida por microscopia a uma resolução de 20x da camada laminação contendo amido, do lado inferior do filme. **b)** Imagem obtida por microscopia a uma resolução de 20x da camada laminação convencional, do lado superior do filme.

Analogamente ao que se constatou nas imagens relativas às espumas, existe uma menor quantidade de irregularidades na camada contendo amido, pelo facto de as bolhas rebentarem à temperatura de funcionamento dos fornos. Na amostra convencional contudo, verifica-se na mesma a existência das bolhas de ar provenientes do processo de expansão com a azodicarbonamida, uma vez que a temperatura de degradação deste composto é superior à do amido.

De seguida realizaram-se testes de expansão térmica, de forma a entender as condições de tempo de residência e temperatura que possibilitam uma otimização da expansão devido à presença de amido.

#### **4.1.4- Expansão térmica**

Este teste foi apenas realizado nas camadas de espuma, tanto do artigo convencional, como no artigo de amido. O teste de expansão, como já referido pretende comparar os valores da expansão de cada espuma com os que o artigo convencional normalmente atinge.

O valor típico que se espera para uma expansão da espuma contendo azodicarbonamida, num teste com as condições operatórias de 150 °C por 1 minuto e de seguida 200°C por 2 minutos, é de cerca de 300%. Na tabela 4.6 encontram-se os valores obtidos das espessuras em vários pontos da camada a 150 °C por 1 minuto no forno e a 200°C por 2 minutos, para os dois artigos mencionados. Mostra-se também a respetiva percentagem média de expansão obtida.

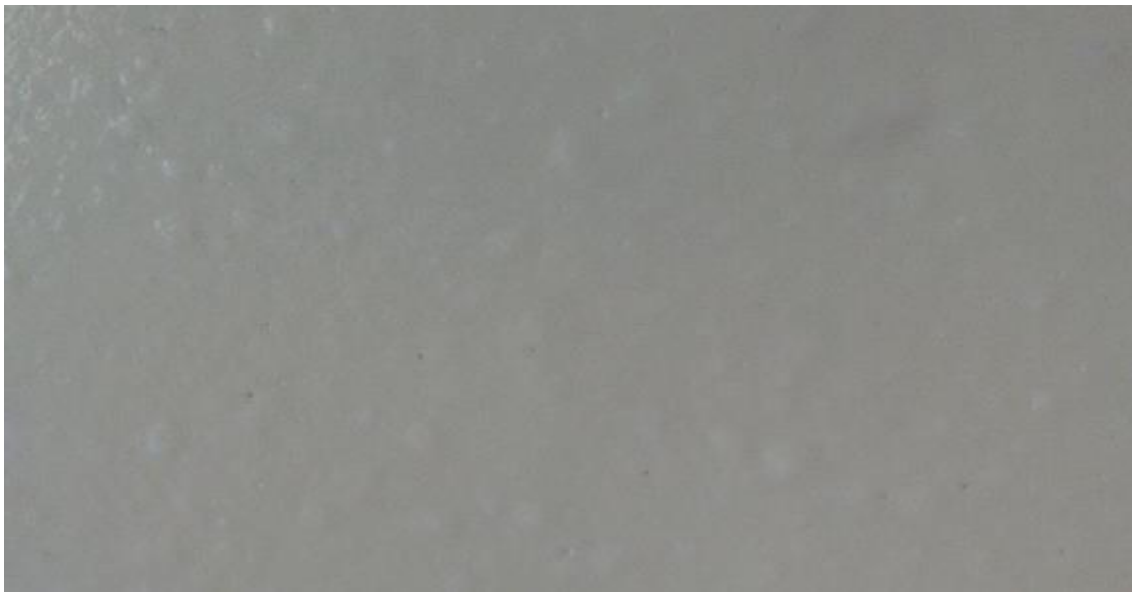
**Tabela 4.6** – Valores das espessuras (mm) obtidas em vários pontos da camada espuma convencional e de amido nas condições de 150 °C por 1 minuto na estufa e 200 °C por 2 minutos.

Espuma de amido			Espuma convencional		
Espessuras a 150 °C por 1min (mm)	Espessuras a 200 °C por 2min (mm)	Expansão (%)	Espessuras a 150 °C por 1min (mm)	Espessuras a 200 °C por 2min (mm)	Expansão (%)
1,00	0,75	-25,00	0,74	2,76	272,97
0,94	0,73	-22,34	0,78	2,88	269,23
0,95	0,75	-21,05	0,79	2,98	277,22
0,99	0,80	-19,19	0,78	2,93	275,64
0,98	0,72	-26,53	0,79	2,80	254,43
0,98	0,73	-25,51	0,75	2,65	253,33
<b>Expansão média (%)</b>		<b>-23,27</b>	<b>Expansão média (%)</b>		<b>267,14</b>

Pela análise da tabela 4.6, constata-se que a espuma convencional, como referido anteriormente, atinge percentagens de expansão para as condições em questão, de cerca de 270%. Contudo, para as mesmas condições, a espuma contendo amido não só não expande para os mesmos valores, como colapsa, apresentando diminuição das espessuras. Estes resultados vêm de encontro ao observado anteriormente na microscopia. Pelo facto de o amido ser um composto orgânico e se degradar a temperaturas na ordem dos 150 °C expandindo, mas, para valores superiores, perder as bolhas de ar e também o carácter esponjoso anteriormente conseguido. Na figura 4.10 e 4.11 mostram-se imagens do aspeto da superfície da camada de espuma a 150 °C por 1 minuto e a 200 °C por 2 minutos, respetivamente. É importante salientar que as imagens abaixo apresentadas (figuras 4.10 e 4.11) são visualizadas a “olho nu”, sem qualquer ampliação.



**Figura 4.10** – Superfície da espuma de amido obtida a 150 °C por 1 minuto no forno de endução.



**Figura 4.11** – Superfície da espuma de amido obtida a 200 °C por 2 minutos no forno de endução.



Como se pode verificar por análise das figuras anteriores, a 150 °C verifica-se a presença de várias bolhas provenientes da degradação do amido à temperatura em questão (figura 4.10). Contudo, analisando a figura 4.11, onde se submeteu a espuma a 200 °C por 2 minutos no teste de expansão térmica, as mesmas bolhas já não se encontram presentes em grande número e verificam-se umas crateras deixadas pelas bolhas após o seu rebentamento, como consequência da exposição do polímero a temperaturas elevadas.

No entanto, sabe-se que para efeitos produtivos, o que importa realmente é que a camada desenvolvida consiga obter a espessura típica para esse artigo. O valor típico de espessura da espuma no artigo convencional é de cerca de 0,50 mm. Este valor é obtido nas condições de 200 °C por 40 segundos na estufa. Assim sendo, decidiu-se verificar, se alterando as condições operatórias dos fornos se conseguiam atingir esses valores de espessura na espuma de amido.

Começou-se por verificar, para as condições de 200 °C e tempo de residência no forno de 40 segundos, a espessura e peso por 100 cm<sup>2</sup> da espuma convencional e, a partir deste daí, otimizar as condições para que a mesma espessura se verifique na espuma de amido.

Na tabela 4.7 mostram-se os valores de espessura obtida para as camadas em teste em função do peso da camada (obtido pela quantidade de pasta depositada) para as condições de temperatura de 200 °C e tempo de residência no forno de 40 segundos.

**Tabela 4.7** – Espessuras (mm) obtidas em função do peso (g/100 cm<sup>2</sup>), para as condições de temperatura de 200 °C e 40 segundos no forno, para as espumas convencional e de amido.

	<b>Espuma convencional</b>	<b>Espuma de amido</b>	<b>Espuma de amido</b>	<b>Espuma de amido</b>	<b>Espuma de amido</b>	<b>Espuma de amido</b>	<b>Espuma de amido</b>
<b>Peso (g/100cm<sup>2</sup>)</b>	2,65	2,64	3,43	4,46	5,02	5,81	6,56
<b>Espessura (mm)</b>	0,55	0,27	0,35	0,43	0,48	0,56	0,68

Analisando a tabela 4.7 verifica-se que, para as mesmas condições de temperatura e tempo de residência no forno de endução, aumentando a quantidade de pasta depositada (peso), aumenta conseqüentemente a espessura da camada. Os valores típicos de peso por 100 cm<sup>2</sup> para a espuma convencional são de cerca de 2,70 g, no caso em concreto testado, 2,65 g possibilitando, como referido, uma espessura de cerca 0,55 mm. Contudo, para que se consiga obter um valor próximo dessa espessura na espuma de amido (0,56 mm), é necessário um peso de 5,81 g/100cm<sup>2</sup>. Esta opção em termos económicos não parece muito viável, pois implicaria um gasto de espuma de cerca do dobro.

Optou-se então por verificar se alterando as condições de tempo de residência e temperatura do forno, se conseguiriam obter na mesma valores de espessura próximos dos da espuma convencional, não necessitando de tanta quantidade de pasta. Relativamente à temperatura, como se tinha constatado anteriormente pelo teste de expansão da espuma de amido, entre 150 °C e 200 °C ocorre rebentamento das bolhas que lhe conferiam o carácter esponjoso desejado. Assim sendo, fez-se um varrimento de temperaturas entre 150 °C e 200 °C e medição das respetivas espessuras.

Na tabela 4.8 mostra-se as espessuras obtidas em vários pontos da camada para cada temperatura testada, em todos os casos por 1 minuto de estadia no forno, e 9,02 g/100cm<sup>2</sup> de peso.

**Tabela 4.8** – Espessuras (mm) obtidas em função da temperatura de funcionamento do forno, para a espuma de amido com 9,02 g/100 cm<sup>2</sup> e 1 minuto de estadia no forno.

Espessuras a 150 °C (mm)	Espessuras a 160 °C (mm)	Espessuras a 170 °C (mm)	Espessuras a 180 °C (mm)	Espessuras a 190 °C (mm)	Espessuras a 200 °C (mm)
1,00	1,12	1,15	1,16	1,17	0,79
0,94	1,18	1,21	1,17	1,15	0,76
0,95	1,19	1,18	1,19	1,16	0,75
0,99	1,19	1,15	1,18	1,18	0,80
0,98	1,18	1,20	1,20	1,15	0,85
0,98	1,11	1,17	1,16	1,15	0,84

Como se verifica por análise da tabela 4.8, não houve alteração considerável nas espessuras da espuma de amido até aos 190 °C. Este facto leva-nos a assumir que o reventamento das bolhas ocorre realmente por volta dos 200 °C, mas também que, o facto de o teste de expansão ter sido feito por 2 minutos instigou ainda mais a queima do polímero. Assim sendo, testou-se posteriormente a influência do tempo de residência na espessura obtida da espuma de amido.

Na tabela 4.9 mostra-se a espessura obtida para 200 °C e cerca de 2,65 g/100cm<sup>2</sup>, em função do tempo de residência no forno.

**Tabela 4.9** – Espessura (mm) obtida em função do tempo de residência no forno (s) para temperatura de 200 °C e peso de cerca de 265 g/100cm<sup>2</sup>.

	15 (s)	20 (s)	30 (s)	40 (s)	50 (s)	60 (s)
<b>Espessura (mm)</b>	0,38	0,52	0,43	0,33	0,29	0,30

Pela análise da tabela 4.9 verifica-se que existe um valor a partir do qual a espessura é máxima (20 segundos) e se aproxima bastante do valor típico da espuma convencional. Constatou-se também que a partir deste, para a quantidade de pasta depositada (265 g/100 cm<sup>2</sup>), a espessura da espuma começa a diminuir, o que indica que é provavelmente que seja a partir deste valor (20 segundos) que se inicie o colapso das bolhas provenientes da degradação anteriormente ocorrida.

Em suma, os testes de expansão feitos permitiram constatar que a hipótese mais viável para que a camada de amido consiga atingir a espessura típica da espuma convencional passa por manter a temperatura de 200 °C durante o processo de espalmagem e aumentar a velocidade de passagem da espuma no forno para que o tempo de residência seja de apenas 20 segundos.

## 4.2- BIODEGRADABILIDADE

Após testadas as propriedades físico-mecânicas dos três artigos em estudo, e otimizadas as condições de temperatura e tempo de residência que permitem obter uma espessura da camada espuma contendo amido o mais próxima da do artigo contendo a azodicarbonamida, seguiu-se com a análise da sua biodegradabilidade.

#### 4.2.1- Teste de *Sturm*

As quantidades pesadas dos constituintes do meio *Saboraud* para os reatores das instalações encontram-se na tabela 4.10, tendo sido preparado inicialmente apenas 1L.

**Tabela 4.10** – Quantidades pesadas de cada um dos constituintes do meio *Saboraud*, diluídas em 1 L de água desionizada.

Constituinte	Quantidade para 1 L de água desionizada (g)
<b>Glicose</b>	40,04
<b>Peptona</b>	10,06
<b>Cloreto de sódio</b>	7,50
<b>Extrato de carne</b>	3,50

A caracterização do solo (húmus) permitiu obter as quantidades dos parâmetros controlados, que se mostram na tabela 4.11. As pesagens da amostra de solo, assim como os cálculos realizados para obtenção dos valores que se mostram, encontram-se na tabela C.1 do Anexo C.1.

**Tabela 4.11** – Resultados obtidos na caracterização do solo (matéria orgânica e mineral e humidade).

Característica	Quantidade (%)
<b>Humidade</b>	35,90
<b>Matéria orgânica</b>	27,27
<b>Matéria mineral</b>	36,63

Na tabela 4.12 apresentam-se os valores dos pesos relativos ao meio contendo os microorganismos e o valor da massa (determinada após peso constante) de cada amostra antes e depois do teste de *Sturm*. As amostras colocadas nos reatores consistiam em secções circulares do revestimento, com cerca de 2,5 cm de diâmetro (dimensão apropriada para posterior análise no microscópio ótico) perfazendo nos três casos cerca de 10 g.

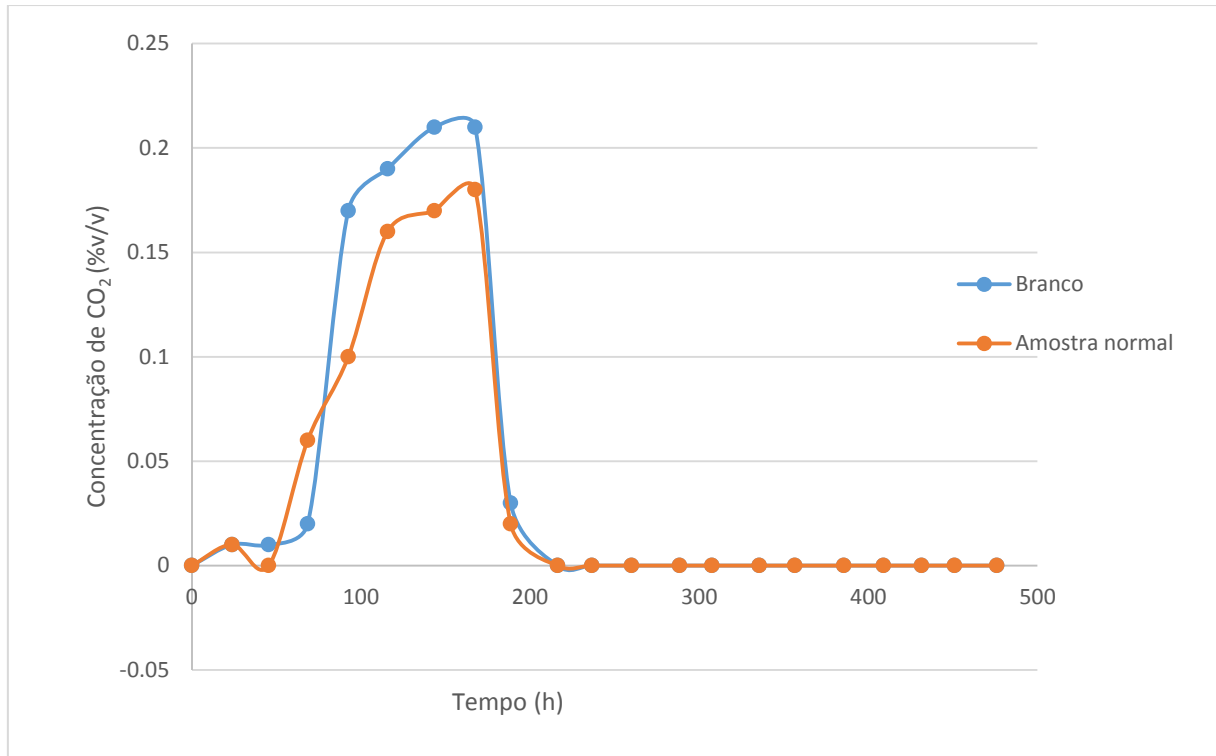
**Tabela 4.12** – Húmus contendo o consórcio de microorganismos pesado e respetivas amostras colocadas em cada reator antes e depois de submetidas ao teste de *Sturm*, nas 4 instalações montadas.

Reator	Material pesado	Peso antes do teste	Peso depois do teste
		<i>Sturm</i> (g)	<i>Sturm</i> (g)
<b>Branco</b>	Húmus	60,03	-
<b>Amostra convencional</b>	Húmus	60,07	-
	Amostra	9,4305	8,9594
<b>Amostra com <i>Green</i></b>	Húmus	60,01	-
	Amostra	8,7953	7,9622
<b>Amostra de amido</b>	Húmus	60,02	-
	Amostra	9,9676	8,7858

As amostras para os três reatores foram lavadas abundantemente com água desionizada antes de serem submetidas aos testes, secas na estufa a cerca de 105 °C e posteriormente arrefecidas no exsiccador, até obtenção de peso constante, como referido. Considerou-se que a amostra já não perdia mais humidade quando o desvio percentual ia diminuindo e se encontrava abaixo de 0,1%. Após término dos ensaios de *Sturm*, repetiu-se o procedimento anterior. Os valores das perdas de massa totais obtidas até peso constante, antes e depois do teste de *Sturm*, encontram-se na tabela C.2 do Anexo C.2.

#### 4.2-1.1. MONITORIZAÇÃO DO DIÓXIDO DE CARBONO

A monitorização da produção de dióxido de carbono no teste de *Sturm*, feito apenas nas duas primeiras instalações (branco e artigo convencional) permitiu obter os resultados que se encontram na tabela C.3 do Anexo C.3 e com os quais se construiu a representação gráfica da figura 4.13 que mostra a evolução da quantidade de CO<sub>2</sub> produzida ao longo do tempo.



**Figura 4.12** – Evolução da concentração de CO<sub>2</sub> ao longo do tempo, para o reator contendo a amostra normal em estudo, e o seu branco.

A representação gráfica da figura 4.12 mostra que houve um pico na produção de dióxido de carbono por volta do 7<sup>o</sup> dia do teste de *Sturm* para ambos os reatores (branco e amostra convencional), com imediata queda da sua concentração para valores quase nulos. Esta evidência muito provavelmente deve-se ao facto de, logo na primeira semana se ter esgotado a fonte de nutrientes dos quais os microorganismos se alimentavam, o meio *Sabouraud*, e como a amostra não apresenta à partida carácter biodegradável, não ter sido consumida pelo consórcio de microorganismos. Contudo, não é certo que a produção de CO<sub>2</sub> tenha decrescido abruptamente devido à ausência de fonte de energia. A monitorização da sua produção, tal como a substituição do conteúdo dos matrizes A e C era feita diariamente de segunda-feira a sábado. É importante realçar o facto de o equipamento utilizado para leitura da concentração de CO<sub>2</sub> não ser o mais adequado para o efeito, uma vez que, como referido, este estar direccionado para medição de gases que se encontram em concentrações substancialmente mais elevadas que as que seriam esperadas num reator biológico. Desta forma, a precisão da sua medição não é muito confiável.

#### 4.2-1.2. PERDA DE MASSA

Relativamente à perda de massa que as amostras sofreram durante o teste de *Sturm*, obtiveram-se os valores que se encontram na tabela 4.13 obtidos através da diferença entre os pesos antes e depois de decorridos os 28 dias do teste.

**Tabela 4.13** – Resultados das pesagens (g) para as amostras testadas, antes e depois do teste de *Sturm*, assim como a respetiva perda de massa percentual.

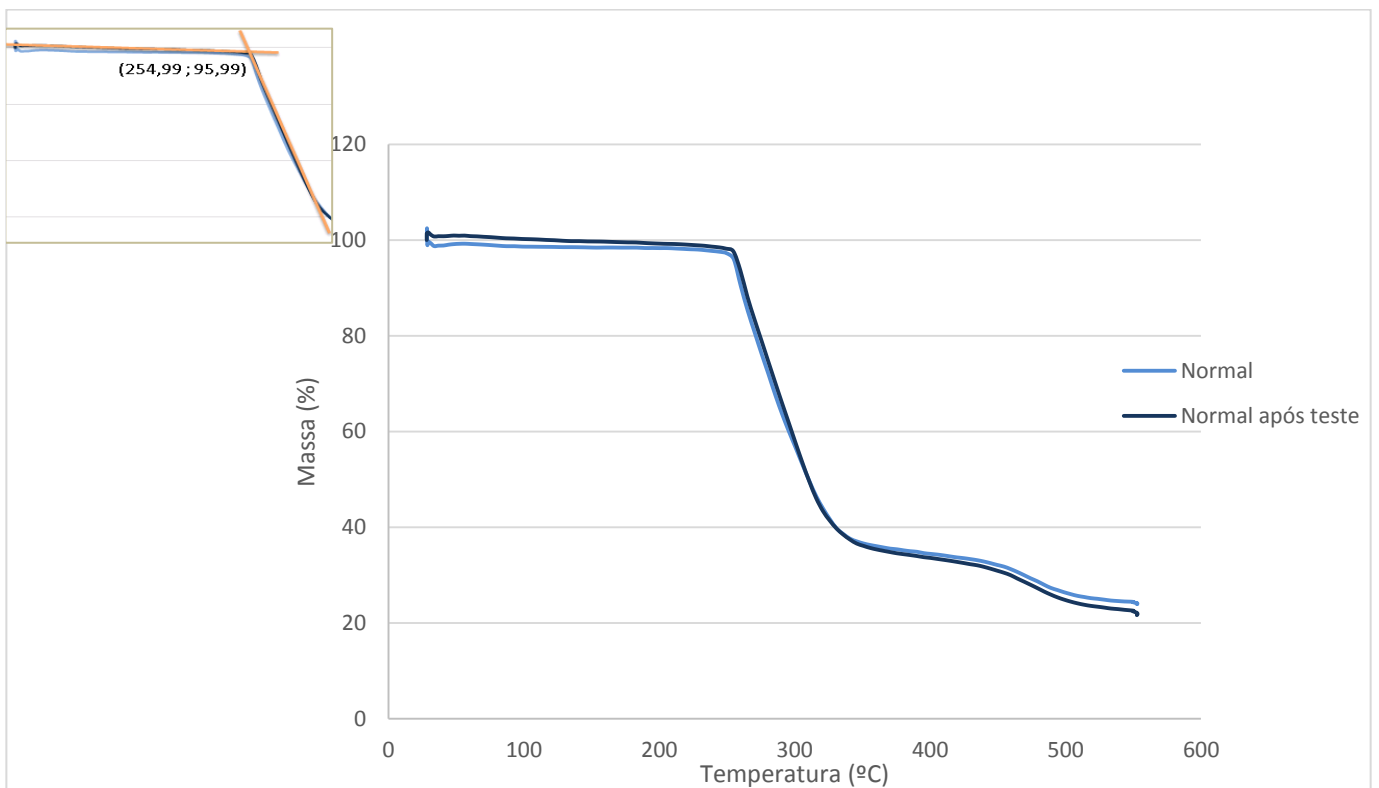
Amostra	Perda de massa (g)	Perda de massa (%)
<b>Normal</b>	0,4711	4,996
<b>Green</b>	0,8331	9,472
<b>Amido</b>	1,1818	11,856

Pela análise da tabela 4.13, constata-se que o artigo Normal, constituído por aditivos sintéticos, apresenta a menor perda de massa, 5%. De seguida, encontra-se o artigo *Green* diferindo do anterior apenas no facto de conter um plastificante vegetal na sua constituição, ao invés do sintético convencionalmente usado. Este perdeu 9,472% da sua massa durante o teste de *Sturm*. O artigo de amido, por sua vez apresentou a maior perda de massa em relação a todos os artigos testados. Verificou-se uma diminuição de 11,856% no teste de biodegradabilidade. Assim sendo, com estes resultados podemos sugerir que durante a biodegradação do artigo *Green* e do de Amido, deverá ocorrer uma alteração morfológica do seu material, tornando mais eficaz a sua biodegradabilidade.

#### 4.2.2- Análise termogravimétrica

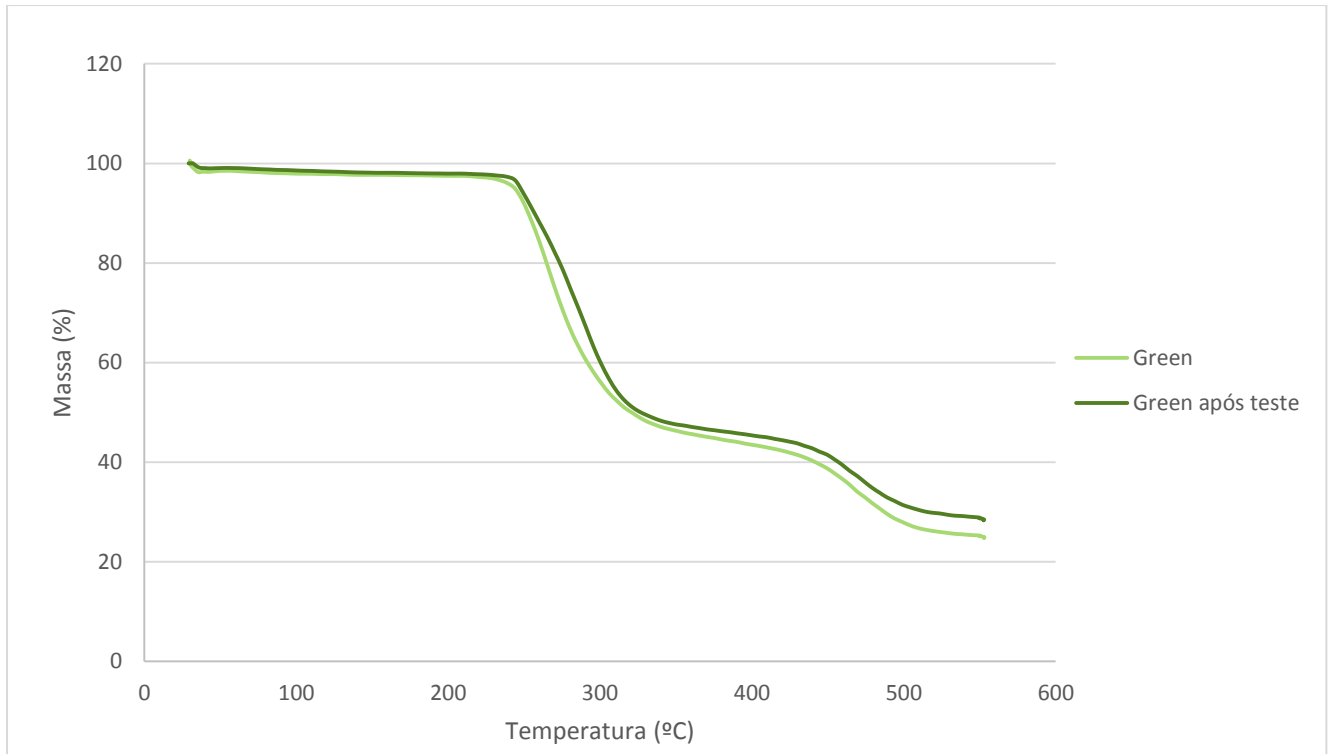
Realizou-se a análise por termogravimetria (TG) das amostras dos três artigos após submetidos por longos períodos de tempo na estufa para secagem e obtenção de peso constante, observando-se que os termogramas obtidos antes e após ida à estufa eram coincidentes e, como tal indicariam que não houve qualquer tipo de alteração do polímero.

Para complemento da informação obtida no teste de *Sturm* (produção de CO<sub>2</sub> e perda de massa do artigo), foi também feita uma análise termogravimétrica às amostras antes e depois do período decorrido do teste [19]. Nas figuras 4.13, 4.14 e 4.15 observa-se o comportamento das amostras dos revestimentos Normal, com o plastificante *Green* e no de amido, designadas por Normal, *Green* e Amido respetivamente, antes e após o teste de *Sturm*. As temperaturas de início e fim de perda de massa,  $T_{onset}$  e  $T_{endset}$  (°C), respectivamente, foram obtidas para cada série do gráfico de cada artigo através da interseção entre as linhas de tendência das etapas de degradação térmica, como se mostra como exemplo a  $T_{onset}$  da série “Normal após teste” para o artigo convencional, figura 4.13.

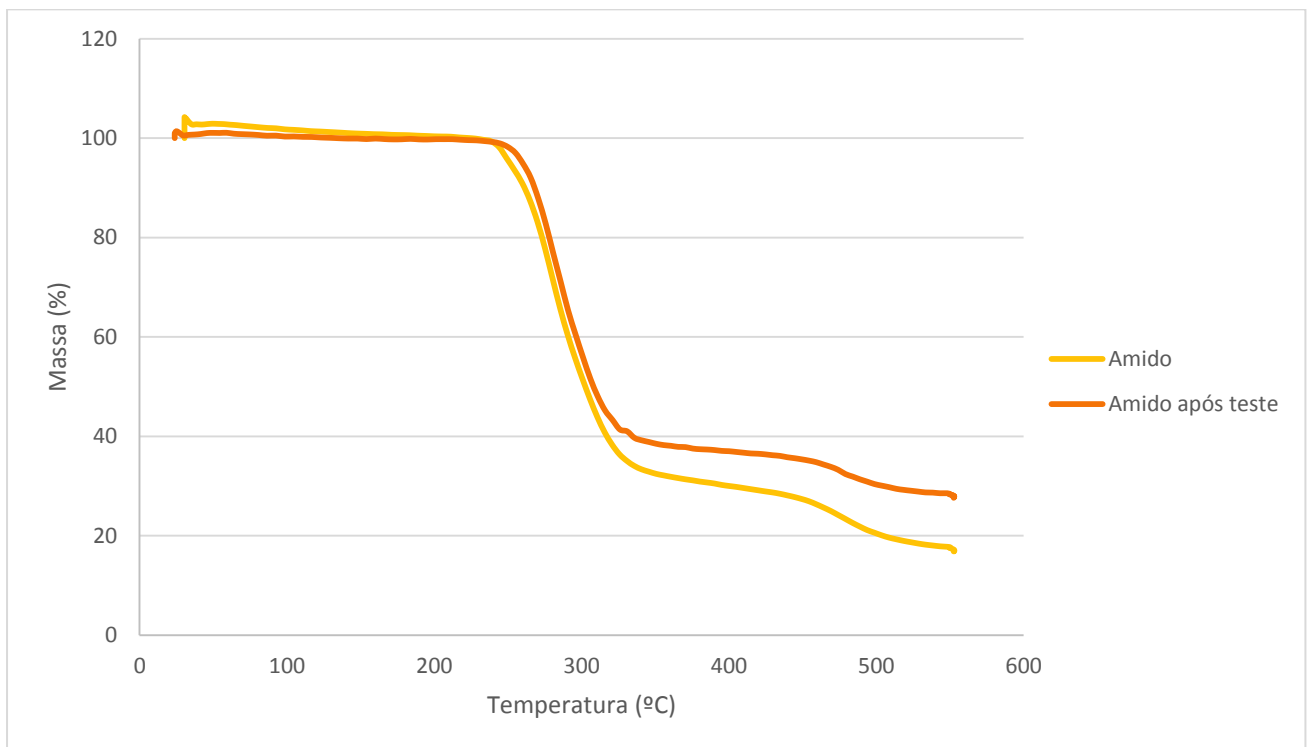


**Figura 4.13** – Variação da massa (%) com a temperatura (°C) para a amostra de artigo Normal, antes e depois do teste de *Sturm*, assim como a  $T_{onset}$  (°C) para a série “Normal após teste”.





**Figura 4.14** – Variação da massa (%) com a temperatura (°C) para a amostra de artigo *Green*, antes e depois do teste de *Sturm*.



**Figura 4.15** – Variação da massa (%) com a temperatura (°C) para a amostra de artigo de *Amido*, antes e depois do teste de *Sturm*.

De uma forma global, analisando os termogramas das figuras anteriores constata-se que todos eles apresentam uma perda de massa inicial acentuada a partir dos 250 °C, e uma outra perda, menos acentuada, a partir dos 450 °C.

No caso do artigo Normal (figura 4.13), o comportamento do artigo antes e depois do teste de *Sturm* é o mesmo, o que indica que o artigo não aparenta ter sofrido alteração. Relativamente à amostra *Green*, pode-se concluir, pela análise da figura 4.14 e comparando os valores da perda de massa com a temperatura antes e após a biodegradação, que são muito semelhantes. Neste caso, embora tenha ocorrido perda de massa durante o teste de *Sturm*, sugerindo que houve biodegradação, não afetou a Tonset do produto, ou seja, a sua estabilidade térmica. No artigo de Amido, por sua vez (figura 4.15), observou-se uma variação significativa nos valores de Tonset antes e depois do teste de *Sturm*. Estes resultados, associados à perda de massa (11%) levam a concluir que após a biodegradação, o material remanescente é mais estável, apresentando consequentemente uma temperatura de início de degradação térmica, superior.

Na tabela 4.14 mostra-se as temperaturas de início de perda de massa (Tonset), de fim de perda de massa (Tendset), antes e depois do teste de *Sturm*. Mostram-se ainda as perdas de massa (%) na primeira e segunda etapa de perda de massa dos respectivos termogramas, antes e depois do teste de *Sturm* para os artigos em estudo.

**Tabela 4.14** – Tonset (°C) e Tendset (°C) para os artigos Normal, *Green* e de Amido antes e depois do teste de *Sturm*, assim como as perdas de massa na primeira e segunda etapa de perda de massa nos termogramas.

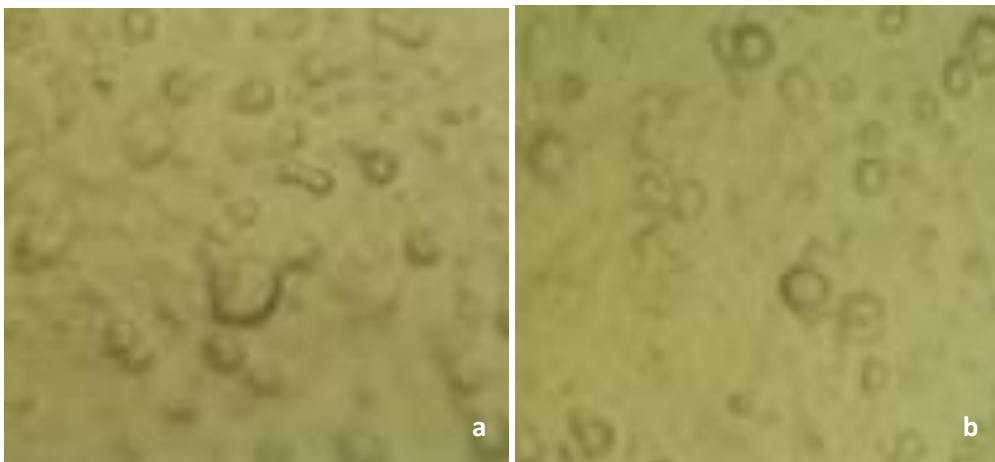
	Antes do teste				Depois do teste			
	Tonset (°C)	Tendset (°C)	Perda massa 1ª fase (%)	Perda massa 2ª fase (%)	Tonset (°C)	Tendset (°C)	Perda massa 1ª fase (%)	Perda massa 2ª fase (%)
Normal	255,0	345,9	59,0	6,6	254,7	345,8	61,1	6,7
<i>Green</i>	244,1	325,9	45,9	12,8	244,2	325,9	46,4	13,0
Amido	244,0	335,8	64,1	9,4	255,1	335,9	60,3	6.1

Pela análise da tabela 4.14, constata-se que comparando as temperaturas de início e fim de perda de massa entre os três revestimentos, há uma tendência para diminuição das temperaturas de início de perda de massa no sentido Normal-*Green*-

Amido. Esta evidência permite aferir que o artigo contendo amido é o que sofre degradação térmica a temperaturas mais baixas. Em relação às perdas de massa, pode-se observar que o artigo Amido após submetido ao teste de *Sturm* apresentou um total de perda de massa inferior ao que tinha antes do respectivo teste, apresentando-se mais estável. Em suma, pode-se aferir que o artigo contendo Amido, foi o que sofreu maior alteração após o teste de *Sturm*.

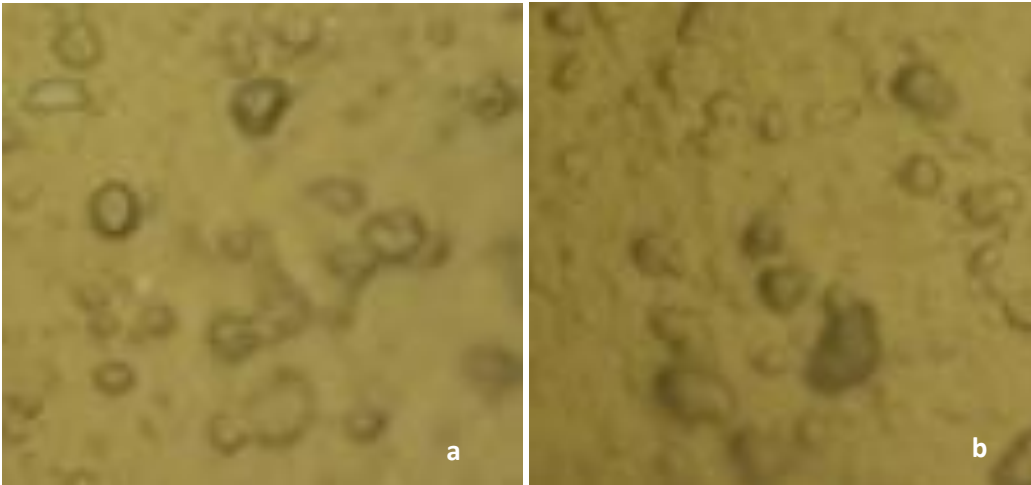
#### 4.2.3- Microscopia ótica invertida

Realizado o teste de *Sturm*, observou-se a superfície das amostras dos revestimentos em estudo, antes e depois do teste. Nas figuras 4.16 a) e 4.16 b) encontram-se imagens com uma resolução de 100x, dos revestimentos convencionais antes e depois do teste de *Sturm*, respetivamente.



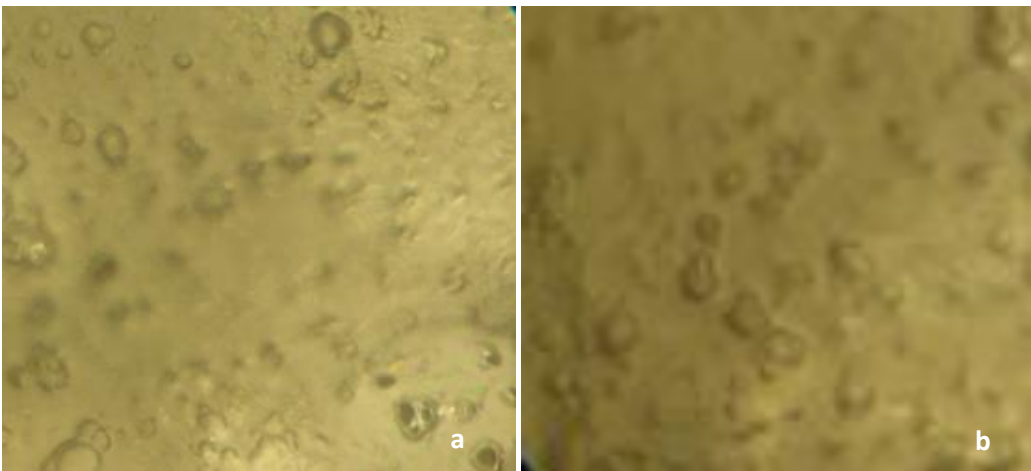
**Figura 4.16 – a)** Imagem obtida por microscopia a uma resolução de 100x da amostra do revestimento normal antes do teste de *Sturm*. **b)** Imagem obtida por microscopia a uma resolução de 100x da amostra do revestimento normal depois do teste de *Sturm*.

Nas figuras 4.17 a) e 4.17 b) mostram-se os artigos contendo o plastificante *Green*, também antes e depois do teste de *Sturm*, respetivamente.



**Figura 4.17 – a)** Imagem obtida por microscopia a uma resolução de 100x da amostra do revestimento contendo plastificante *Green*, antes do teste de *Sturm*. **b)** Imagem obtida por microscopia a uma resolução de 100x da amostra do revestimento contendo plastificante *Green*, depois do teste de *Sturm*.

Nas figuras 4.18 a) e 4.18 b) mostram-se agora as imagens dos revestimentos de amido antes e depois do teste de *Sturm*.



**Figura 4.18 – a)** Imagem obtida por microscopia a uma resolução de 100x da amostra do revestimento de amido, antes do teste de *Sturm*. **b)** Imagem obtida por microscopia a uma resolução de 100x da amostra do revestimento de amido, depois do teste de *Sturm*.

Observando isoladamente os conjuntos de imagens relativas aos revestimentos antes e depois do teste de *Sturm*, constata-se que nenhuma alteração nas suas superfícies é visível com o equipamento utilizado. Uma mais-valia para este tipo de análise teria sido recorrer ao SEM (microscopia ótica de varrimento) dado que possibilita uma gama de ampliação substancialmente superior, assim como

informação sobre a sua morfologia externa, composição química e estrutura cristalina [20].

### 4.3- RESUMO DE RESULTADOS

Para uma melhor compreensão e análise dos parâmetros testados nos revestimentos, apresenta-se de seguida na tabela 4.15 os resultados obtidos a nível das propriedades físico-mecânicas assim como a perda de massa durante o teste de *Sturm* para os 3 revestimentos estudados.

**Tabela 4.15** – Resultados obtidos para os testes físicos de resistência à tração, rasgamento e adesão, na teia e trama, assim como a perda de massa durante o teste de *Sturm*.

Artigo	Resistência à tração (N)		Resistência ao rasgamento (N)		Resistência à adesão (N/5cm)		Perda de massa (%)
	Teia	Trama	Teia	Trama	Teia	Trama	
<b>Normal</b>	356,0	241,0	<b>18,7</b>	22,5	68,1	28,6	4,996
<b>Green</b>	367,0	286,7	<b>18,9</b>	19,7	-	-	9,472
<b>Amido</b>	338	238	39,0	28,9	46,3	<b>19,4</b>	11,856

## 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Depois de analisadas todas as propriedades físico-mecânicas dos novos produtos contendo suportes de algodão, plastificante *Green* e parte da resina e agente expensor substituídos por amido, conclui-se que ambos apresentam valores das propriedades físico-mecânicas muito próximos do artigo convencional. No que toca à tração, o artigo convencional contendo suporte de algodão apresentou os valores de 369,0 N e 283,0 N e em relação à resistência ao rasgamento os valores 26,2 N e 23,5 N, em ambos no sentido da teia e trama, respetivamente. Todos estes resultados são inferiores aos que se obtiveram para o mesmo artigo com o suporte sintético, contudo estão dentro da gama aceitável para artigos destinados a aplicação automóvel. Em relação ao artigo *Green* todos os valores obtidos se encontravam acima do limite mínimo à exceção da resistência ao rasgamento no sentido longitudinal da malha, que se encontrava 20,5% abaixo do aceitável. No que toca ao artigo contendo amido, os resultados obtidos após recobrimento à escala piloto mostram que todas as propriedades físico-mecânicas se encontram respeitadas exceto a adesão ao suporte no sentido transversal da malha, com o valor de 19,4 N/5cm devendo ser superior a pelo menos 25 N/5cm.

Concluiu-se portanto que o uso de algodão no suporte afetou a globalidade das propriedades físico-mecânicas do artigo mas não fez com que ficassem desrespeitadas pelos limites impostos para a aplicação em questão. O artigo contendo amido apresentou apenas o valor da adesão ao suporte no sentido da trama fora da gama proposta, relacionado com as irregularidades (bolhas) presentes na laminação tendo contudo, apresentado valores superiores aos do artigo convencional como por exemplo, a resistência ao rasgamento.

No que toca à aplicação do suporte de algodão, pode-se afirmar então, que é uma mais-valia na medida em que não comprometeu significativamente as propriedades físico-mecânicas do artigo e provém de uma fonte natural.

Em relação ao uso de um plastificante vegetal, *Green*, houve indícios de um aumento da biodegradabilidade do artigo dado que perdeu mais massa durante o teste de *Sturm*, 9,472%, do que o artigo convencional que ficou por 4,996%, o que se deve sem dúvida à substituição de uma percentagem significativa de material sintético

(*Plast*) por outro proveniente de um fonte natural e mais facilmente assimilada pelos microorganismos.

A incorporação de amido na formulação das pastas, por sua vez, pela análise dos termogramas antes e depois do teste de *Sturm*, permitiu concluir que este artigo foi o que apresentou maior diferença entre os valores de  $T_{onset}$  antes e depois do respetivo teste. Também pela análise da perda de massa efectiva no teste de *Sturm* se pode afirmar que o uso de amido na constituição dos plastissóis fez com que o artigo perdesse mais massa e como tal aparentasse ser mais biodegradável que os demais.

Para além do artigo com amido apresentar resultados que demonstram o seu maior carácter biodegradável relativamente aos restantes, contornou-se ainda uma questão importante associada à toxicidade do agente expensor, a azodicarbonamida. É contudo necessário fazer-se um ajuste nas condições processuais para este artigo para que a espessura seja igual à de um artigo normal. Para isso o tempo de residência nos fornos de endução aquando do recobrimento da espuma deverá ser de 20 segundos apenas, e não cerca de 40 segundos como usualmente feito.

Como sugestões futuras propõe-se que se volte a testar um artigo combinando o uso de suporte de algodão, plastificante vegetal e parte da resina e agente expensor substituídos por um polímero natural como amido, mas fazendo um conjunto de ensaios repetidos para o mesmo teste de forma a obter resultados com maior significância estatística. Poderá também ser pertinente o estudo da biodegradabilidade de cada camada do artigo isoladamente para avaliar o efeito e características de cada assim como a realização do teste de *Sturm* convencional com monitorização da produção de  $CO_2$  através de um método e equipamento adequados ao efeito.

## BIBLIOGRAFIA

- [1]-Oliveira e Silva, M. et al. *A indústria de transformação de plásticos e seu desempenho recente*, BNDES Setorial 38. [Consultado em 9-03-2016]
- [2]-Chuwarten, A. et al, *Preparação de polímeros biodegradáveis*. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro
- [3]- <http://www.mri.pt>. [Consultado em 7-04-2016]
- [4]-Ministério do Meio Ambiente. *Uso racional de água, papel e copo na administração pública*. [Consultado em 12-03-2016]
- [5]-Ceolin de Bona, J., 2007. *Preparação e caracterização de filmes biodegradáveis a partir de blendas de amido com polietileno*. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis
- [6]-Rodolfo Jr, A. et al., 2006 *Tecnologia do PVC*, 2ª edição. São Paulo
- [7]- Dumont, A.,1991. *Le PVC et ses applications*, Nathan Editorial
- [8]- R.P.Salgado, F., 2005. *Controlo de Qualidade de Cor de Pastas de PVC e PU*, Universidade do Minho, Braga
- [9]-Penn, W.S. et al, 1971. *PVC Technology*, MacLaren & Sons Ltd, Londres.
- [10]-Sarvetnick, H. A., 1972. *Plastisols and Organosols*, Van Nostrand Reinhold Company, Nova Iorque
- [11]-Cary, R. et al, 1999. "Azodicarbonamide", World Health Organization, Geneva
- [12]- Menezes da Silva, E., 2011. *Produção e caracterização de filmes biodegradáveis de amido de pinhão*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre
- [13]-Martins de Sousa, G., 2012. *Desenvolvimento de filmes biodegradáveis ativos e aplicação na conserva alimentícia fresca*, Universidade Federal de Goiás, Goiás
- [14]-Henrique, C.M., et al, 2008. *Caraterísticas físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca*, Ciências e Tecnologia de Alimentos, Campinas
- [15]- Gonçalves Domingues Ferreira, F., 2007. *Fotodegradação e efeito combinado da radiação gama/biodegradação em blendas polietileno/amido*, Universidade Federal de Pernambuco, Recife
- [16]- Rosa, D.S. et al., 2002. *Avaliação da Biodegradação de Poli-β-(Hidroxibutirato), Poli-β-(Hidroxibutirato-co-valerato) e Poli-ε-(caprolactona) em Solo Compostado*, São Paulo
- [17]- Segovia, D.B., Emmerich Dutra, W., 2009. *Análise térmica- Termogravimetria (TGA), Análise térmica diferencial (DTA), Calorimetria exploratória diferencial (DSC)*, Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus



[18]- Moreira de Lima, S., 2005. *Estudo da capacidade biodegradadora de culturas mistas de fungos em blendas poliméricas biodegradáveis*, Universidade Federal de Pernambuco, Recife

[19]- Leite Cardoso, E., 2009. *Desenvolvimento de espumas a partir de misturas poliméricas a partir de polipropileno linear (PP) e polipropileno de alta resistência do fundido (HMSSP)*, Universidade de São Paulo, São Paulo

[20]- [http://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/SEM.html](http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html)  
[consultado a 9 de Setembro de 2016]

ANEXOS

A. CÁLCULOS

**A.1. CONSTITUIÇÃO DAS CAMADAS DE PLASTISOL PREPARADAS**

Na tabela A.1 mostra-se a constituição de cada uma das três camadas de plastisol presentes no artigo selecionado assim como o suporte usado, tanto para o artigo convencional, como para o contendo o plastificante de origem vegetal, *Green*, em estudo, e para o contendo amido.

**Tabela A.1** – Composição das camadas de plastisol preparadas no artigo Normal, *Green* e de Amido, assim como as respectivas quantidades (%)

Camada	Constituintes	Artigo		Quantidade (%)	Artigo Amido	Quantidade (%)
		Normal	<i>Green</i>			
Top	Polímero	Resina PVC	Resina PVC	53,48	Resina PVC	53,48
					Amido	-
	Plastificante	<i>Plast</i>	<i>Green</i>	35,83	<i>Plast</i>	35,83
	Carga	Carbonato de cálcio	Carbonato de cálcio	8,02	Carbonato de cálcio	8,02
	Aditivo	Estabilizador de temperatura	Estabilizador de temperatura	2,67	Estabilizador de temperatura	2,67
Espuma	Polímero	Resina PVC	Resina PVC	47,75	Resina PVC	43,39
					Amido	4,82
	Plastificante	<i>Plast</i>	<i>Green</i>	23,12	<i>Plast</i>	23,34
	Carga	Carbonato de cálcio	Carbonato de cálcio	14,33	Carbonato de cálcio	14,46
	Aditivo	Kicker (*)	Kicker	0,95	Kicker	-
	Aditivo	Retardante de chama	Retardante de chama	11,94	Retardante de chama	12,05
	Agente de expansão	Azodicarbonamida	Azodicarbonamida	1,91	<i>Masterbatch</i> de amido	1,93
Laminação	Polímero	Resina PVC	Resina PVC	54,64	Resina PVC	49,45
					Amido	5,49
	Plastificante	<i>Plast</i>	<i>Green</i>	30,06	<i>Plast</i>	30,22
	Aditivo	Kicker	Kicker	0,55	Kicker	-
	Aditivo	Retardante de chama	Retardante de chama	13,66	Retardante de chama	13,74
	Agente de expansão	Azodicarbonamida	Azodicarbonamida	1,09	<i>Masterbatch</i> de amido	1,10

(\*)-catalisador que diminui temperatura à qual o agente de expansão azodicarbonamida, expande.

**Nota:** O masterbatch de amido foi feito diluindo 90 g de amido de batata em 50 de plastificante *Plast*. O preparado foi homogeneizado num agitador mecânico posteriormente.

## **A.2. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE HIDRÓXIDO DE BÁRIO**

Para os matrizes A e C foi necessário um volume de 400 mL em cada utilização, que considerando recolha semanal diária, implicou preparação de cerca de 5 L semanalmente.

[Ba(OH)<sub>2</sub>] desejada=0,15 mol/L

Massa molecular de Ba(OH)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O=189,34 g/mol

Para 1 L são necessárias 0,15 moles para a concentração desejada, logo, para 5 L é preciso 0,75 moles, então:

Massa de hidróxido de bário (g) = Massa molecular (g/mol) × número de moles (mol) =  
189,34 g/mol × 0,75 mol= 142,005 g.

## B. ENSAIOS

### B.1. VISCOSIDADE DAS PASTAS REALIZADAS

A tabela B.1 mostra os resultados obtidos da viscosidade da camada top para as 8 taxas de cisalhamento, na pasta tradicional e nas cinco proporções de *Green*, 3h e 72h após preparação das pastas. Para todas foi usada a haste 6 do viscosímetro de Brookfield. A designação “EEE” significa que o aparelho não conseguiu devolver um valor para aquela taxa de cisalhamento aplicada.

**Tabela B.1** – Medição da viscosidade das pastas obtidas em função da taxa de cisalhamento aplicada.

Pasta	Taxa de cisalhamento (rpm)	Taxa de cisalhamento (rps)	Viscosidade 3h após preparação (Pa.s)	Viscosidade 72h após preparação (Pa.s)
<b>Top</b>	0,5	$8,33 \times 10^{-3}$	$128 \times 10^3$	$556 \times 10^3$
	1	$1,67 \times 10^{-2}$	$97,0 \times 10^3$	$349 \times 10^3$
	2,5	$4,17 \times 10^{-2}$	$62,4 \times 10^3$	$183 \times 10^3$
	5	$8,33 \times 10^{-2}$	$45,2 \times 10^3$	$114 \times 10^3$
	10	0,17	$33,0 \times 10^3$	$71,9 \times 10^3$
	20	0,33	$23,6 \times 10^3$	EEE
	50	0,83	$16,0 \times 10^3$	EEE
	100	1,67	EEE	EEE
<b>#1</b>	0,5	$8,33 \times 10^{-3}$	$74,0 \times 10^3$	$94,0 \times 10^3$
	1	$1,67 \times 10^{-2}$	$49,0 \times 10^3$	$63,0 \times 10^3$
	2,5	$4,17 \times 10^{-2}$	$29,2 \times 10^3$	$38,8 \times 10^3$
	5	$8,33 \times 10^{-2}$	$20,4 \times 10^3$	$28,2 \times 10^3$
	10	0,17	$14,4 \times 10^3$	$21,3 \times 10^3$
	20	0,33	$10,6 \times 10^3$	$16,2 \times 10^3$
	50	0,83	$7,14 \times 10^3$	$11,4 \times 10^3$
	100	1,67	$5,40 \times 10^3$	$8,64 \times 10^3$
<b>#2</b>	0,5	$8,33 \times 10^{-3}$	$72,0 \times 10^3$	$106 \times 10^3$
	1	$1,67 \times 10^{-2}$	$46,0 \times 10^3$	$71,0 \times 10^3$
	2,5	$4,17 \times 10^{-2}$	$26,8 \times 10^3$	$43,6 \times 10^3$
	5	$8,33 \times 10^{-2}$	$18,4 \times 10^3$	$31,0 \times 10^3$
	10	0,17	$12,8 \times 10^3$	$21,6 \times 10^3$
	20	0,33	$9,25 \times 10^3$	$16,2 \times 10^3$
	50	0,83	$5,32 \times 10^3$	$11,0 \times 10^3$
	100	1,67	$4,73 \times 10^3$	$8,05 \times 10^3$

<b>#3</b>	0,5	$8,33 \times 10^{-3}$	$54,0 \times 10^3$	$82,0 \times 10^3$
	1	$1,67 \times 10^{-2}$	$35,0 \times 10^3$	$56,0 \times 10^3$
	2,5	$4,17 \times 10^{-2}$	$20,8 \times 10^3$	$35,2 \times 10^3$
	5	$8,33 \times 10^{-2}$	$14,6 \times 10^3$	$25,4 \times 10^3$
	10	0,17	$10,6 \times 10^3$	$18,6 \times 10^3$
	20	0,33	$7,75 \times 10^3$	$13,9 \times 10^3$
	50	0,83	$5,32 \times 10^3$	$9,60 \times 10^3$
	100	1,67	$3,97 \times 10^3$	$7,04 \times 10^3$
<b>#4</b>	0,5	$8,33 \times 10^{-3}$	$62,0 \times 10^3$	$92,0 \times 10^3$
	1	$1,67 \times 10^{-2}$	$40,0 \times 10^3$	$63,0 \times 10^3$
	2,5	$4,17 \times 10^{-2}$	$22,1 \times 10^3$	$39,6 \times 10^3$
	5	$8,33 \times 10^{-2}$	$14,4 \times 10^3$	$26,6 \times 10^3$
	10	0,17	$10,1 \times 10^3$	$19,0 \times 10^3$
	20	0,33	$7,40 \times 10^3$	$13,7 \times 10^3$
	50	0,83	$5,04 \times 10^3$	$9,06 \times 10^3$
	100	1,67	$3,70 \times 10^3$	$6,80 \times 10^3$
<b>#5</b>	0,5	$8,33 \times 10^{-3}$	$52,0 \times 10^3$	$76,0 \times 10^3$
	1	$1,67 \times 10^{-2}$	$34,0 \times 10^3$	$52,0 \times 10^3$
	2,5	$4,17 \times 10^{-2}$	$20,0 \times 10^3$	$32,4 \times 10^3$
	5	$8,33 \times 10^{-2}$	$14,0 \times 10^3$	$23,4 \times 10^3$
	10	0,17	$10,0 \times 10^3$	$17,3 \times 10^3$
	20	0,33	$7,25 \times 10^3$	$12,7 \times 10^3$
	50	0,83	$4,88 \times 10^3$	$8,86 \times 10^3$
	100	1,67	$3,69 \times 10^3$	$6,62 \times 10^3$

A tabela B.2 mostra os resultados obtidos da viscosidade da camada top, da espuma e da laminação convencionais, assim como da espuma e laminação contendo 10% do PVC substituído por amido assim como o masterbatch de azodicarbonamida. Este controlo da viscosidade foi feito 10min, 3h, 24h e 48h após a preparação das pastas. Para todas foi usada a haste 7 do viscosímetro de Brookfield. A designação “EEE” significa que o aparelho não conseguiu devolver um valor para aquela taxa de cisalhamento aplicada.

Tabela B.2 – Medição da viscosidade em função da taxa de cisalhamento aplicada.

Pasta	Taxa de cisalhamento (rpm)	Taxa de cisalhamento (rps)	Viscosidade 10min após preparação (Pa.s)	Viscosidade 3h após preparação (Pa.s)	Viscosidade 24h após preparação (Pa.s)	Viscosidade 48h após preparação (Pa.s)
<b>Top</b>	0,5	$8,33 \times 10^{-3}$	$80,0 \times 10^3$	$154 \times 10^3$	$290 \times 10^3$	$520 \times 10^3$
	1	$1,67 \times 10^{-2}$	$54,0 \times 10^3$	$110 \times 10^3$	$196 \times 10^3$	$316 \times 10^3$
	2,5	$4,17 \times 10^{-2}$	$33,2 \times 10^3$	$72,8 \times 10^3$	$111 \times 10^3$	$181 \times 10^3$
	5	$8,33 \times 10^{-2}$	$23,6 \times 10^3$	$50,8 \times 10^3$	$71,8 \times 10^3$	$114 \times 10^3$
	10	0,17	$17,0 \times 10^3$	$34,6 \times 10^3$	$46,6 \times 10^3$	$72,8 \times 10^3$
	20	0,33	$12,6 \times 10^3$	$24,4 \times 10^3$	$31,0 \times 10^3$	$47,2 \times 10^3$
	50	0,83	$8,74 \times 10^3$	$15,6 \times 10^3$	$19,2 \times 10^3$	$27,4 \times 10^3$
	100	1,67	$6,47 \times 10^3$	EEE	EEE	$18,6 \times 10^3$
<b>Espuma</b>	0,5	$8,33 \times 10^{-3}$	$90,0 \times 10^3$	$180 \times 10^3$	$262 \times 10^3$	$368 \times 10^3$
	1	$1,67 \times 10^{-2}$	$64,0 \times 10^3$	$114 \times 10^3$	$180 \times 10^3$	$244 \times 10^3$
	2,5	$4,17 \times 10^{-2}$	$41,8 \times 10^3$	$78,0 \times 10^3$	$101 \times 10^3$	$142 \times 10^3$
	5	$8,33 \times 10^{-2}$	$28,2 \times 10^3$	$51,8 \times 10^3$	$63,8 \times 10^3$	$94,4 \times 10^3$
	10	0,17	$20,0 \times 10^3$	$32,8 \times 10^3$	$41,1 \times 10^3$	$60,0 \times 10^3$
	20	0,33	$14,5 \times 10^3$	$24,2 \times 10^3$	$27,0 \times 10^3$	$39,8 \times 10^3$
	50	0,83	$9,44 \times 10^3$	$15,0 \times 10^3$	$15,3 \times 10^3$	$23,2 \times 10^3$
	100	1,67	$7,55 \times 10^3$	EEE	EEE	$16,0 \times 10^3$
<b>Espuma de amido</b>	0,5	$8,33 \times 10^{-3}$	$254 \times 10^3$	$408 \times 10^3$	$485 \times 10^3$	$568 \times 10^3$
	1	$1,67 \times 10^{-2}$	$173 \times 10^3$	$220 \times 10^3$	$271 \times 10^3$	$388 \times 10^3$
	2,5	$4,17 \times 10^{-2}$	$94,8 \times 10^3$	$126 \times 10^3$	$150 \times 10^3$	$202 \times 10^3$
	5	$8,33 \times 10^{-2}$	$60,2 \times 10^3$	$76,4 \times 10^3$	$87,6 \times 10^3$	$124 \times 10^3$
	10	0,17	$38,0 \times 10^3$	$47,4 \times 10^3$	$54,5 \times 10^3$	$75,2 \times 10^3$
	20	0,33	$24,8 \times 10^3$	$30,6 \times 10^3$	$34,8 \times 10^3$	$46,8 \times 10^3$
	50	0,83	$14,6 \times 10^3$	$17,6 \times 10^3$	$20,3 \times 10^3$	$26,0 \times 10^3$
	100	1,67	EEE	EEE	EEE	$17,6 \times 10^3$
<b>Laminação</b>	0,5	$8,33 \times 10^{-3}$	$786 \times 10^3$	$1,09 \times 10^6$	$1,76 \times 10^6$	$1,95 \times 10^6$
	1	$1,67 \times 10^{-2}$	$473 \times 10^3$	$636 \times 10^3$	$945 \times 10^3$	$1,03 \times 10^6$
	2,5	$4,17 \times 10^{-2}$	$222 \times 10^3$	$306 \times 10^3$	$440 \times 10^3$	$480 \times 10^3$
	5	$8,33 \times 10^{-2}$	$120 \times 10^3$	$172 \times 10^3$	$232 \times 10^3$	$256 \times 10^3$
	10	0,17	$67,5 \times 10^3$	$96,7 \times 10^3$	$130 \times 10^3$	$142 \times 10^3$
	20	0,33	$39,0 \times 10^3$	$53,6 \times 10^3$	$75,0 \times 10^3$	$81,0 \times 10^3$
	50	0,83	$19,0 \times 10^3$	$27,9 \times 10^3$	$38,0 \times 10^3$	$40,2 \times 10^3$
	100	$8,33 \times 10^{-3}$	EEE	EEE	$23,6 \times 10^3$	$22,7 \times 10^3$
<b>Laminação de amido</b>	0,5	$1,67 \times 10^{-2}$	$768 \times 10^3$	$918 \times 10^3$	$1,22 \times 10^6$	$1,60 \times 10^6$
	1	$4,17 \times 10^{-2}$	$476 \times 10^3$	$561 \times 10^3$	$708 \times 10^3$	$680 \times 10^3$
	2,5	$8,33 \times 10^{-2}$	$247 \times 10^3$	$260 \times 10^3$	$350 \times 10^3$	$317 \times 10^3$
	5	0,17	$144 \times 10^3$	$146 \times 10^3$	$204 \times 10^3$	$187 \times 10^3$
	10	0,33	$83,4 \times 10^3$	$83,7 \times 10^3$	$115 \times 10^3$	$108 \times 10^3$
	20	0,83	$49,7 \times 10^3$	$50,6 \times 10^3$	$67,0 \times 10^3$	$65,5 \times 10^3$
	50	1,67	EEE	EEE	$34,1 \times 10^3$	$33,5 \times 10^3$
	100	$8,33 \times 10^{-3}$	EEE	EEE	$21,0 \times 10^3$	$20,9 \times 10^3$

## B.2. CARATERÍSTICAS FÍSICAS

**Tabela B.3** – Resultados obtidos para os testes de resistência à tração (N) e resistência ao rasgamento (N) no artigo contendo suporte convencional e de algodão.

Caraterística \ Artigo		Revestimento Normal + suporte convencional			Revestimento Normal + suporte de algodão		
Resistência à tração (N)	Teia	439,0	431,0	438,0	381,0	373,0	353,0
	Trama	297,5	295,0	298,0	273,0	292,0	284,0
Resistência ao rasgamento (N)	Teia	40,9	30,8	35,9	27,5	24,6	26,5
	Trama	25,8	32,0	28,5	24,1	24,4	22,0

**Tabela B.4** – Resultados obtidos para os testes de resistência à tração (N) e resistência ao rasgamento (N) no artigo contendo *Plast* e no contendo *Green*.

Caraterística \ Artigo		Revestimento com <i>Plast</i> + suporte algodão			Revestimento com <i>Green</i> + suporte de algodão		
Resistência à tração (N)	Teia	381,0	373,0	353,0	377,0	372,9	351
	Trama	273,0	292,0	284,0	295,0	288,0	277,2
Resistência ao rasgamento (N)	Teia	27,5	24,6	26,5	17,2	19,4	20,2
	Trama	24,1	24,4	22,0	18,7	19,3	21,0

**Tabela B.5** – Resultados obtidos para os testes de resistência à tração (N) e resistência ao rasgamento (N) no artigo contendo 10% de amido.

Caraterística \ Artigo		Amido		
Resistência à tração (N)	Teia	346,0	352,0	358,0
	Trama	218,0	222,0	221,0
Resistência ao rasgamento (N)	Teia	17,1	14,7	15,7
	Trama	21,5	17,5	18,5

**Tabela B.6** – Resultados obtidos para os testes de resistência à tração (N), resistência ao rasgamento (N) e adesão ao revestimento (N/5cm) no artigo Normal e no de amido.

<b>Artigo</b>		<b>Normal</b>			<b>Amido</b>		
<b>Caraterística</b>							
<b>Resistência à tração (N)</b>	Teia	344,0	344,0	381,0	335,0	349,0	330,0
	Trama	240,0	241,0	242,0	234,0	233,0	247,0
<b>Resistência ao rasgamento (N)</b>	Teia	17,4	19,9	18,9	38,2	39,9	39,0
	Trama	25,7	21,6	20,2	27,8	27,2	31,6
<b>Resistência à adesão (N/5cm)</b>	Teia	68,1	68,6	67,6	47,3	45,9	45,7
	Trama	26,3	29,1	30,4	21,2	17,6	19,3





## C. RESULTADOS OBTIDOS

### C.1- CARATERIZAÇÃO DO SOLO CONTENDO OS MICROORGANISMOS

**Tabela C.1** – Resultados obtidos das pesagens das amostras (g) e respetivos valores médios (g) para a caraterização do solo.

Característica	Amostras	Pesagem 1 (g)	Pesagem 2 (g)	Pesagem 3 (g)	Pesagem média (g)	Peso dos cadinhos (g)	Peso amostra (g)
<b>Massa húmida (amostra + cadinho)</b>	1	46,0326	46,0321	46,0330	46,0326	40,8182	5,2144
	2	42,1542	42,1537	42,1548	42,1542	36,8806	5,2736
	3	46,8080	46,8076	46,8083	46,8080	41,5939	5,2141
<b>Massa seca (amostra + cadinho)</b>	1	44,2048	44,2057	44,2063	44,2056	40,8182	3,3874
	2	40,2144	40,2149	40,2156	40,2150	36,8806	3,3344
	3	44,9358	44,9360	44,9363	44,9360	41,5939	3,3421
<b>Cinzas (amostra + cadinho)</b>	1	42,8252	42,8257	42,8257	42,8255	40,8182	2,0073
	2	38,7955	38,7958	38,7962	38,7958	36,8806	1,9152
	3	43,4525	43,4529	43,4529	43,4528	41,5939	1,8589

$$\text{Humidade (\%)} = \frac{\overline{\text{massa húmida}} - \overline{\text{massa seca}}}{\overline{\text{massa húmida}}} \times 100$$

$$\text{Amostra 1 (\%)} = \frac{5,2144 - 3,3874}{5,2144} \times 100 = 35,04$$

$$\text{Amostra 2 (\%)} = \frac{5,2736 - 3,3344}{5,2736} \times 100 = 36,77$$

$$\text{Amostra 3 (\%)} = \frac{5,2141 - 3,3421}{5,2141} \times 100 = 35,90$$

$$\overline{\text{Humidade (\%)}} = 35,90$$

$$\text{Massa amostra húmida (g)} = \frac{5,2144 + 5,2736 + 5,2141}{3} = 5,2340 \text{ g}$$

Matéria mineral = sólidos fixos totais =  $\frac{2,0073+1,9152+1,8589}{3} = 1,9171 \text{ g} = 36,63 \%$

Matéria orgânica = sólidos voláteis = sólidos totais – sólidos fixos

$$\text{Amostra 1 (g)} = 3,3874 - 2,0073 = 1,3801$$

$$\text{Amostra 2 (g)} = 3,3344 - 1,9152 = 1,4192$$

$$\text{Amostra 3 (g)} = 3,3421 - 1,8589 = 1,4832$$

Matéria orgânica = sólidos voláteis totais =  $\frac{1,3801+1,4192+1,4832}{3} = 1,4275 \text{ g} = 27,27 \%$

## C.2- MASSA DAS AMOSTRAS

Na tabela C.2 encontram-se os valores das perdas de massa obtidas para cada amostra testada antes e depois de submetidos ao teste de *Sturm*. Os respectivos resultados obtidos resultam da diferença entre o valor inicial e o final da massa após idas consecutivas à estufa e obtenção de peso constante das amostras.

**Tabela C.2** – Massas obtidas no processo de pesagem a peso constante das amostras em estudo, antes e depois do teste de *Sturm*.

Artigo	Normal	Green	Amido
Perda de massa até peso constante antes do teste <i>Sturm</i> (g)	4,1493	3,7430	0,2252
Perda de massa até peso constante depois do teste <i>Sturm</i> (g)	0,0598	0,1218	0,3488

### C.3- PRODUÇÃO DE CO<sub>2</sub> NO TESTE DE *STURM*

Na tabela C.3 que se segue mostram-se os resultados obtidos para a produção de CO<sub>2</sub> no reator do branco, e no contendo o revestimento convencional.

**Tabela C.3** – Valores lidos da concentração (v/v) de dióxido de carbono no reator contendo o branco e no contendo a amostra em estudo, para cada dia da monitorização.

<b>Data</b>	<b>Hora</b>	<b>CO<sub>2</sub> no branco (%)</b>	<b>CO<sub>2</sub> na amostra convencional (%)</b>
3/05/2016	15:00	0,00	0,00
4/05/2016	14:45	0,01	0,01
5/05/2016	12:30	0,01	0,00
6/05/2016	11:40	0,02	0,06
7/05/2016	11:30	0,17	0,10
9/05/2016	10:45	0,19	0,16
10/05/2016	14:30	0,21	0,17
11/05/2016	14:20	0,21	0,18
12/05/2016	11:20	0,03	0,02
13/05/2016	15:15	0,00	0,00
14/05/2016	11:30	0,00	0,00
16/05/2016	11:00	0,00	0,00
17/05/2016	15:20	0,00	0,00
19/05/2016	10:30	0,00	0,00
20/05/2016	14:20	0,00	0,00
21/05/2016	11:20	0,00	0,00
23/05/2016	16:30	0,00	0,00
24/05/2016	16:00	0,00	0,00
25/05/2016	14:30	0,00	0,00
27/05/2016	10:00	0,00	0,00
30/05/2016	11:00	0,00	0,00