INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Desenvolvimento de Revestimento Biodegradável para Estofos Contract

SOFIA NEVES DE SOUSA

Setembro de 2018

POLITÉCNICO
DO PORTO

Agradecimentos

A realização deste projeto contou com vários apoios, sendo todos eles importantes e merecedores de reconhecimento, sem os quais não teria conseguido realizar este percurso. A todos eles estou eternamente grata.

À minha orientadora na Monteiro, Ribas – Revestimentos, S.A., a Engenheira Gisela Ferreira, por me ter concedido a possibilidade de realizar a minha dissertação de mestrado na área de desenvolvimento de produto, pela orientação, por todos os conhecimentos partilhados, bem como a sua dedicação e motivação depositada em mim e neste projeto para alcançar os objetivos.

À minha orientadora no ISEP, a Engenheira Manuela Garrido, pela orientação, dedicação, disponibilidade, conselhos e paciência que sempre demonstrou para que alcançasse os objetivos propostos.

Ao Engenheiro Alfredo Crispim, pela disponibilidade e interesse na realização deste estudo.

Ao Engenheiro Jorge Fernandes, por acompanhar diretamente o meu trabalho, pela total disponibilidade para me transmitir os seus conhecimentos e esclarecer dúvidas.

A todos os trabalhadores da Monteiro, Ribas – Revestimentos, S.A., por toda a disponibilidade para me ajudarem no manuseamento de equipamentos, para me transmitirem os seus conhecimentos e pela sua boa disposição que em muito me facilitou a integração na equipa.

Ao ISEP e ao CIETI, nomeadamente, à Engenheira Paula Vendas, à Engenheira Aurora Silva e à Engenheira Vânia Silva, por toda a ajuda disponibilizada para realizar os ensaios de biodegradação, assim como todos os ensaios de caracterização do solo e ensaios físicos.

Aos meus amigos por serem sempre um “porto de abrigo”, pelo apoio incondicional e por terem suportado a minha falta de paciência ao longo destes meses.

Aos meus pais, por acreditarem em mim e por nunca terem baixado os braços para que eu concretizasse os meus sonhos e os meus objetivos, por serem o melhor da minha vida.

Resumo

Atualmente, o policloreto de vinilo (PVC) é um dos plásticos mais utilizados pelo Homem devido à sua versatilidade, permitindo o seu uso nas mais diversas aplicações. Contudo, a sua degradação lenta acaba por gerar um grande impacto ambiental. Assim, tornou-se necessário encontrar uma alternativa surgindo os plásticos biodegradáveis.

Neste sentido, surgiu este projeto que consistiu no desenvolvimento de um revestimento de estofos *contract* com carácter mais biodegradável. Este trabalho foi dividido em duas fases. A primeira fase compreendeu o desenvolvimento do produto e respetiva caracterização física e a segunda fase compreendeu o estudo da biodegradação do mesmo.

Na primeira fase, foi realizada a substituição do plastificante utilizado por um com carácter mais biológico e a substituição da azodicarbonamida, agente expansor, por amido. Após as substituições foram realizados três estudos à escala laboratorial: estudo da substituição da carga por amido, estudo do *masterbatch* de amido e estudo da quantidade de *masterbatch* na formulação em diferentes percentagens em peso.

Os estudos realizados permitiram concluir que o uso de um *masterbatch* contendo uma proporção, em peso, de 70:55:25 de amido/plastificante biológico/água, conduz à formação de uma película sem defeitos e há uma boa adesão ao revestimento. Concluiu-se também que o grau de expansão obtido com as substituições efetuadas é inferior ao do produto convencional. Com este resultado, produziu-se à escala piloto o produto bio versão 16.1., e o produto convencional e fez-se a sua caracterização física.

Quanto à caracterização física, concluiu-se que as modificações efetuadas originaram um produto com características mecânicas idênticas às do produto convencional, cumprindo as especificações impostas para estofos *contract*. Apenas se verificou uma exceção no ensaio de resistência ao rasgamento em que o valor obtido foi inferior em 22,0 % ao valor especificado.

A segunda fase deste trabalho consistiu no estudo da biodegradabilidade dos produtos convencional e bio versão 16.1., através da realização do teste de *Sturm*. Nestes produtos foram ainda realizadas análises de perda de massa e análises por termogravimetria (TG) e calorimetria diferencial de varrimento (DSC) antes e depois do ensaio de biodegradação. Nesta fase foi ainda realizada a caracterização do solo utilizado no teste de *Sturm*.

Relativamente à caracterização do solo, esta avaliou quatro parâmetros: razão carbono/azoto, matéria orgânica, pH e humidade. Quanto à razão C:N obteve-se uma razão igual a 41:1, sendo esta razão considerada elevada, logo os microrganismos tenderão a ter um crescimento mais lento, conduzindo a uma degradação mais demorada. Para o teor de matéria orgânica obteve-se 38,82 %, o que é considerado benéfico para este estudo. Quanto ao pH

obteve-se um valor de 6,07 unidades de Sorensen e uma percentagem de humidade de 53,2 % que, de acordo com a literatura corresponde aos valores ótimos para este estudo.

No teste de *Sturm*, da análise do comportamento relativo à libertação de dióxido de carbono (CO_2) em função do tempo verificou-se que ambos produtos e o branco apresentavam a mesma tendência, isto é, ocorreu um crescimento da produção de dióxido de carbono nos primeiros dias para um valor de 1,20 gramas, mas na etapa seguinte há uma diminuição desse valor para 0,20 gramas. Deste modo, concluiu-se que os microrganismos, possivelmente, se encontram num período de adaptação ao meio, daí a produção de dióxido de carbono se manter constante sem nunca atingir valores nulos. Esta adaptação pode ser justificada através dos valores obtidos para a caracterização do solo.

Através do ensaio de perda de massa, verificou-se que o produto convencional apresentou a menor perda de massa, correspondente a 1,93 % e o produto bio versão 16.1. apresentou uma perda de massa mais elevada correspondente a 6,50 %.

Nos resultados obtidos nas análises termogravimétricas realizadas ao produto convencional e ao produto bio versão 16.1. antes e depois do teste de Sturm verificou-se que, a temperatura de início de perda de massa (T_{onset}), para o produto convencional sofreu um aumento pouco significativo comparativamente ao valor obtido antes do ensaio. Pelo contrário, no produto bio versão 16.1., esta diferença já é mais significativa, tendo-se verificado que a (T_{onset}), diminuiu aproximadamente 5°C após o ensaio de biodegradação. Estes resultados foram também confirmados com as análises de calorimetria diferencial de varrimento (DSC), em que se verificam diferenças nas T_{onset} e T_{offset}.

Em síntese, os resultados obtidos ao longo deste trabalho permitem concluir que a substituição do plastificante utilizado por um plastificante mais biológico e que a substituição do *masterbatch* de azodicarbonamida por um *masterbatch* de amido/plastificante/água origina um produto com indícios de biodegradabilidade e que cumpre especificações exigidas para revestimentos de estofos *contract*, embora não apresente o mesmo grau de expansão que o produto convencional.

Palavras-chave: revestimento, amido, teste de *Sturm*, biodegradabilidade

Abstract

Currently, polyvinyl chloride (PVC) is one of the most used plastics by the human being mainly because of its versatility, allowing its use in the most diverse applications. However, their slow degradation generates a great environmental impact. Therefore, it became necessary to find an alternative occurring this way the biodegradable plastics.

In this way, has emerged this project, which consisted in the development of a contract mat coating with a more biodegradable character. This work was divided into two phases. The first phase consisted in the development of the product and its physical characterization and the second phase consisted in the study of the biodegradation of the same.

In the first phase, was made the substitution of the plasticizer used by one with a more biological character and the substitution of the azodicarbonamide, the blowing agent, by starch. After the substitutions, three laboratory-scale studies were carried out: the substitution of the filler to starch, the study of the starch masterbatch and the study of the amount of masterbatch in the formulation in different weight percentages.

The results showed that the use of a masterbatch containing a weight ratio of 70:55:25 of starch / biological plasticizer / water leads to good results in terms of aesthetic appearance, that is, there are no defects in the film and also good adhesion to the coating. It was also concluded that the degree of expansion obtained with the substitutions made is lower than the conventional product. With this result, the bio product version 16.1., and the conventional product were produced at pilot scale and it was made their physical characterization.

As for the physical characterization, it was concluded that the modifications made originated a product with mechanical characteristics identical to those of the conventional product, fulfilling the specifications imposed for contract upholstery. Only one exception was found in the tear strength test where the value obtained was lower in about 22,0 % than the value specified.

The second phase of this work consisted in the study of the biodegradability of conventional and bio version 16.1 products, and it was realized by the Sturm test. In this products were also realized mass loss analysis and thermogravimetric (TG) and differential scanning calorimetry (DSC) analysis. In this phase was additionally made the characterization of the soil used in the Sturm test.

Regarding the soil characterization, it evaluated four parameters: carbon/nitrogen ratio, organic matter, pH and humidity. As for the C:N ratio, a ratio of 41: 1 was obtained, and this ratio was considered high, so the microorganisms will tend to have a slower growth, leading to a more time-consuming degradation. The organic matter content was 38.82%, which is

considered beneficial for this study. As for pH, a value of 6.07 units in the Sorensen scale and a percentage of humidity of 53,2 % which in the literature corresponds to the ideal values for this study.

In the Sturm test, the analysis of the behavior related to the release of carbon dioxide (CO_2) as a function of time showed that both products showed the same tendency, that is, there was a increase of carbon dioxide production in the first days to a value of 1.20 grams, but in the following step there is a decrease of that value to 0.20 grams. So, it was concluded that the microorganisms are possibly in a period of adaptation to the environment, hence the production of carbon dioxide remains constant without ever reaching zero values. This adaptation can be justified by the values obtained for soil characterization.

Through the mass loss test, it was found that the conventional product had the lowest mass loss corresponding to 1.93% and the bio product version 16.1. presented a higher mass loss corresponding to 6.50%.

In the results obtained through the thermogravimetric analyzes, realized on conventional and bio version 16.1. products, before and after the Sturm test, it was verified that the temperature of the beginning of mass loss (T_{onset}) for the conventional product showed a slight increase compared to the value obtained before the test. In contrast, in the bio version 16.1. product, this difference is already more significant and it has been found that the T_{onset} decreased by approximately 5°C after the biodegradation test. These results were also confirmed with differential scanning calorimetry (DSC) analyzes, where differences in the T_{onset} and T_{offset} were observed.

In summary, the results obtained in this work allow to conclude that the replacement of the plasticizer used by a more biological plasticizer and that the substitution of azodicarbonamide masterbatch by a masterbatch of starch / plasticizer / water gives rise to a product with indications of biodegradability and that it complies specifications required for contract upholstery coatings, although it does not exhibit the same degree of expansion as the conventional product.

Keywords: coating, starch, Sturm test, biodegradability

Índice

Agradecimentos i

Resumo iii

Abstract v

Índice de Figuras xi

Índice de Tabelas xiii

Lista de Siglas xv

1. Introdução 1

1.1. Enquadramento 1

1.2. Objetivo do Trabalho 1

1.3. Apresentação da Empresa e Local de Estágio 2

1.4. Organização da Dissertação 3

2. Estado da Arte 5

2.1. Síntese de Policloreto de Vinilo (PVC) 5

2.1.1. Evolução Histórica do PVC 5

2.1.2. Policloreto de Vinilo (PVC) 6

2.1.3. Pastas de PVC 8

2.1.4. Processo Industrial 11

2.2. Polímeros Biodegradáveis 13

2.2.1. Formulação Convencional *versus* Biodegradação 14

2.2.1.1. Azodicarbonamida 14

2.2.1.2. Plastificante Convencional 17

2.2.2. Desenvolvimento de Novos Produtos 18

2.2.3. Substituintes na Formulação Original 19

2.2.3.1. Amido 19

2.2.3.2. Plastificante Biológico 22

2.3. Caracterização do Produto Desenvolvido 22

2.3.1. Características Físicas 22

2.3.2. Biodegradabilidade 23

2.3.2.1. Teste de *Sturm* 24

2.3.2.2. Análises Térmicas 25

3. Metodologia Experimental 27

3.1. Ensaios para Obtenção de Novos Produtos 27

3.1.1. Estudo da Substituição da Carga por Amido 28

3.1.2. Estudo de diferentes proporções de amido : plastificante no *Masterbatch* 29

3.1.3. Estudo de diferentes proporções de amido : água : plastificante no *Masterbatch* 30

3.1.4. Estudo da Quantidade de *Masterbatch* na Formulação 30

3.1.5. Ensaios à Escala Piloto 32

3.2. Caracterização do Produto Final 32

3.2.1. Peso e Espessura 32

3.2.2. Viscosidade de *Brookfield* 33

3.2.3. Resistência à Tração e ao Rasgamento 33

3.2.4. Resistência da Adesão do Revestimento 34

3.2.5. Resistência à Flexão a 23 °C 35

3.2.6. Combustibilidade 35

3.2.7. Resistência à Abrasão 36

3.2.8. Resistência à Luz 37

3.2.9. Biodegradabilidade 37

3.2.9.1. Teste de *Sturm* 37

3.2.9.2. Perda de Massa 39

3.2.9.3. Caracterização do Solo 39

3.2.9.4. Análises Térmicas 41

4. Resultados e Discussão 43

4.1. Ensaios para Obtenção de Novos Produtos 43

4.1.1. Estudo da Substituição da Carga por Amido 44

4.1.2. Estudo de diferentes proporções de amido : plastificante no *Masterbatch* 44

4.1.3. Estudo de diferentes proporções de amido : água : plastificante no *Masterbatch* 47

4.1.4. Estudo da Quantidade de *Masterbatch* na Formulação 48

4.2. Caracterização do Produto Final 49

4.2.1. Viscosidade de *Brookfield* 49

4.2.2. Resistência à Tração e ao Rasgamento 50

4.2.3. Resistência à Adesão do Revestimento..... 51

4.2.4. Flexão a 23 °C 52

4.2.5. Combustibilidade 52

4.2.6. Resistência à Abrasão..... 53

4.2.7. Resistência à Luz..... 53

4.2.8. Biodegradabilidade 54

4.2.8.1. Caracterização do Solo 54

4.2.8.2. Teste de *Sturm* 56

4.2.8.3. Perda de Massa 58

4.2.8.4. Análises Térmicas 60

5. Conclusões e Sugestões para Trabalho Futuro 73

Bibliografia 77

Anexos 80

A. Formulações 80

A.1. Formulação do Produto Convencional..... 80

A.2. Formulação do Produto Bio Versão 1 80

A.3. Formulação do Produto Bio Versão 2, 3 e 4 81

B. Viscosidades das Versões Realizadas 83

C. Caracterização do Solo 85

C.1. Determinação da Humidade 85

C.2. Determinação do Nitrogénio..... 85

C.3. Determinação do Carbono 86

C.4. Determinação do pH 87

C.5. Determinação da Matéria Orgânica 87

D. Produção de Dióxido de Carbono no Teste de *Sturm* 88

Índice de Figuras

Figura 2. 1. – Estrutura química do policloreto de vinilo (PVC)[6]..... 7
Figura 2. 2. – Mecanismo de polimerização do policloreto de vinilo (PVC)[5]..... 8
Figura 2. 3. – Mecanismo de atuação do plastificante no policloreto de vinilo (PVC)[5]..... 9
Figura 2. 4. – Processo industrial da produção de um revestimento..... 11
Figura 2.5. – Representação esquemática de uma linha de produção com três unidades. 12
Figura 2.6. - Representação esquemática dos processos de gelificação e fusão[6]..... 13
Figura 2. 7. – Estrutura química da azodicarbonamida[5]..... 14
Figura 2. 8. – a) Reações de decomposição da azodicarbonamida; b) Sub-produtos ou resíduos sólidos de reações secundárias da azodicarbonamida[10]. 16
Figura 2.9. – Estrutura química dos ftalatos[5]. 18
Figura 2. 10. - Representação esquemática do processo de desenvolvimento e otimização de produtos. 19
Figura 2. 11. – Estrutura química do amido[13]..... 20
Figura 2. 12. – Estrutura química do plastificante biológico. 22
Figura 2. 13. - Esquema representativo da montagem experimental do teste Sturm[17]. 24
Figura 3. 1. - Viscosímetro de Brookfield utilizado para medição da viscosidade das pastas. ... 33
Figura 3. 2. – Dinamómetro utilizado para realização de ensaios mecânicos e físicos..... 34
Figura 3. 3. – Flexómetro de Bally. 35
Figura 3. 4. – a) Provetes no sentido da trama e no sentido da teia para ensaios de combustibilidade. b) Câmara de Combustão para ensaio de combustibilidade. 36
Figura 3. 5. - Abrasímetro “Martindale”. 36
Figura 3. 6. – Montagem Experimental para o ensaio de biodegradabilidade. 37
Figura 3. 7. – Representação fotográfica da montagem experimental utilizada no estudo de biodegradação. 39
Figura 4. 1. – Amostra do produto bio versão 1 com defeitos de película. 43
Figura 4. 2. – Amostra do produto com substituição do plastificante convencional por plastificante biológico. 45
Figura 4. 3. – Observação das duas fases no masterbatch da versão bio 8. 46
Figura 4. 4. – Defeitos de película com o aumento da quantidade de masterbatch de amido com água. 49
Figura 4. 5. – Representação gráfica da evolução do dióxido de carbono (CO_2), em gramas, em função do tempo, em dias, para os ensaios branco, produto convencional e produto bio versão 16.1..... 56

Figura 4. 6. – Diferenças observadas entre as amostras antes e depois do ensaio de biodegradação. 58
Figura 4. 7. – Representação gráfica dos termogramas obtidos para o produto convencional antes e depois do ensaio de biodegradação. 60
Figura 4. 8. – Representação gráfica dos termogramas obtidos para o produto bio versão 16.1. antes e depois do ensaio de biodegradação. 61
Figura 4. 9. – Exemplo da determinação da T_{onset} a partir das linhas de tendência. 62
Figura 4. 10. - Representação gráfica do ensaio de calorimetria diferencial de varrimento (DSC) obtidos para o produto convencional antes e depois do ensaio de biodegradação. 63
Figura 4. 11. - Representação gráfica do ensaio de calorimetria diferencial de varrimento (DSC) obtidos para o produto bio versão 16.1. antes e depois do ensaio de biodegradação. 64
Figura 4. 12.- Representação gráfica do termograma obtido para a resina de PVC 1. 65
Figura 4. 13. - Representação gráfica do ensaio de calorimetria diferencial de varrimento (DSC) obtido para a resina de PVC 1. 66
Figura 4. 14. - Representação gráfica do termograma obtido para a resina de PVC 2. 66
Figura 4. 15. - Representação gráfica do ensaio de calorimetria diferencial de varrimento (DSC) obtido para a resina de PVC 2. 67
Figura 4. 16. - Representação gráfica do termograma obtido para o plastificante convencional. 68
Figura 4. 17. -Representação gráfica da calorimetria diferencial de varrimento (DSC) para o plastificante convencional. 69
Figura 4. 18. Representação gráfica do termograma para o plastificante biológico. 69
Figura 4. 19. - Representação gráfica da calorimetria diferencial de varrimento (DSC) para o plastificante biológico. 70
Figura 4. 20. - Representação gráfica da termograma para a azodicarbonamida. 71
Figura 4. 21. – Representação gráfica do ensaio de calorimetria diferencial de varrimento (DSC) para a azodicarbonamida. 71

Índice de Tabelas

Tabela 2. 1. - Principais aditivos usados na produção de pastas e respetivas funções[5]..... 10
Tabela 3. 1. – Quantidades de amido e plastificante, em gramas, utilizadas nas diferentes versões realizadas para a alternativa I e II. 29
Tabela 3. 2. - Quantidades de amido, plastificante e água, em gramas, utilizadas nas diferentes versões realizadas para o estudo do masterbatch..... 30
Tabela 3. 3. - Quantidades de masterbatch de amido e masterbatch de amido com água, em gramas, utilizadas nas diferentes versões realizadas para o estudo da quantidade masterbatch presente na formulação. 31
Tabela 3. 4. - Composição do meio de Saboraud preparado em 1L de água desionizada..... 38
Tabela 4. 1. – Valores obtidos para a espessura, em milímetros, das diferentes versões realizadas..... 48
Tabela 4. 2. – Valores obtidos para os ensaios de resistência à tração e resistência ao rasgamento das versões realizadas à escala piloto..... 50
Tabela 4. 3. - Valores obtidos para o ensaio de resistência à adesão do revestimento das versões realizadas à escala piloto. 51
Tabela 4. 4.- Valores obtidos para o ensaio de flexão a 23 °C das versões realizadas à escala piloto. 52
Tabela 4. 5. - Valores obtidos para o ensaio de combustibilidade das versões realizadas à escala piloto. 52
Tabela 4. 6. - Valores obtidos para o ensaio de resistência à abrasão das versões realizadas à escala piloto. 53
Tabela 4. 7. - Valores obtidos para o ensaio de resistência à luz das versões realizadas à escala piloto. 53
Tabela 4. 8. - Valores obtidos para os diferentes parâmetros analisados na caracterização do solo. 54
Tabela 4. 9. - Resultados obtidos das pesagens, em gramas, para os produtos testados, antes e depois do ensaio de biodegradação, assim como a respetiva perda de massa, em percentagem. 58
Tabela 4. 10. – Valores médios obtidos de três ensaios para as temperaturas de início e fim de perda de massa para os produtos convencional e bio versão 16.1. no ensaio de termogravimetria (TG). 62

Tabela 4. 11. - Valores médios obtidos de três ensaios para as temperaturas de início e fim de perda de massa para os produtos convencional e bio versão 16. no ensaio de calorimetria diferencial de varrimento (DSC). 64
Tabela A. 1. - Composição das camadas de plastisol preparadas no artigo convencional e respetiva quantidade em gramas (g). 80
Tabela A. 2. - Composição das camadas de plastisol preparadas no produto bio versão 1 e respetiva quantidade em gramas (g). 80
Tabela A. 3. - Composição das camadas de plastisol preparadas nas versões 2, 3 e 4 e respetiva quantidade em gramas (g). 81
Tabela B. 1. - Valores da viscosidade das pastas obtidas, em centipoises (cps), em função da taxa de cisalhamento aplicada, em rotações por minuto (rpm). 83
Tabela C. 1. – Valores obtidos das pesagens do solo e dos cadinhos para o ensaio de determinação da humidade. 85
Tabela C. 2. - Valores obtidos das pesagens do solo e dos volumes gastos para o ensaio de determinação do nitrogénio. 85
Tabela C. 3. - Valores obtidos das pesagens do solo e dos volumes gastos para o ensaio de determinação do carbono. 86
Tabela C. 4. - Valores obtidos da medição do pH através do papel indicador de pH e através do medidor de pH. 87
Tabela C. 5. - Valores obtidos das pesagens do solo e dos cadinhos para o ensaio de determinação da matéria orgânica. 87
Tabela D. 1. – Valores obtidos para os volumes gastos na titulação do hidróxido de bário, assim como respetiva quantidade de dióxido de carbono obtida, em gramas, para o ensaio em branco. 88
Tabela D. 2. - Valores obtidos para os volumes gastos na titulação do hidróxido de bário, assim como respetiva quantidade de dióxido de carbono obtida, em gramas, para o ensaio do produto bio versão 16.1... 90
Tabela D. 3. - Valores obtidos para os volumes gastos na titulação do hidróxido de bário, assim como respetiva quantidade de dióxido de carbono obtida, em gramas, para o ensaio do produto convencional. 93

Lista de Siglas

ADCA Azodicarbonamida

CIETI Centro de Investigação em Engenharia e Tecnologia Industrial

DSC Calorimetria Diferencial de Varrimento

DTA Análise Térmica Diferencial

ECHA *European Chemical Agency* - Agência Química Europeia

Estofos *Contract* – estofos para espaços públicos como hotéis ou restaurantes

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

PVC Policloreto de Vinilo

REACH *Registration, Evaluation, and Authorisation of Chemicals* - Registo, Avaliação e Autorização de Substâncias Químicas

SVHC *Candidate List of substances of very high concern for Authorisation* – Lista de Candidatos de Substâncias de Elevada Preocupação

TG Termogravimetria

1. Introdução

1.1. Enquadramento

A indústria transformadora dos plásticos é, atualmente, uma das mais preponderantes indústrias à escala mundial, sendo responsável pela produção de inúmeros produtos acabados ou semiacabados que podem ser aplicados nas mais diversas áreas presentes no nosso quotidiano.

Em 2015, estima-se que este setor da indústria tenha produzido cerca de 322 milhões de toneladas, aumentando este valor no ano de 2016, para cerca de 335 milhões de toneladas. Este valor corresponde maioritariamente ao continente asiático (50%), que se mantém como o maior produtor mundial, seguindo-se da Europa (19%) e dos Estados Unidos da América (18%)[1].

Com o aumento da produção e consumo deste tipo de produtos, ao longo dos anos, houve também um aumento do número de resíduos gerados por este setor industrial, o que levou a uma crescente preocupação. Esta preocupação advém do facto que a maioria dos plásticos produzidos atualmente têm origem petroquímica e são depositados em aterros sanitários. Como estes possuem uma elevada resistência à degradação, a sua decomposição pode demorar muitos anos, gerando um grande impacto ambiental[2].

Neste sentido, as indústrias têm procurado alternativas para minimizar o impacto ambiental causado por estes produtos. Assim, tem-se procurado não só consciencializar o produtor e o consumidor que é necessário haver um tratamento de resíduos adequado, como também implementar práticas de reaproveitamento e reciclagem. Contudo, estas alternativas nem sempre são vantajosas, uma vez que não podem ser aplicadas a todos os plásticos e não permitem a recuperação das propriedades iniciais do material. Deste modo, mais recentemente, a indústria tem-se preocupado com o desenvolvimento de produtos mais biodegradáveis, que devido à sua viabilidade técnica e económica, apresentam um grande potencial.

1.2. Objetivo do Trabalho

Este trabalho foi realizado no âmbito da unidade curricular Dissertação/Estágio, do 2º ano do Mestrado em Engenharia Química, no ramo de Qualidade, do Instituto Superior de Engenharia do Porto e teve como principal objetivo o desenvolvimento de revestimentos de estofos *contract* com carácter mais biodegradável.

Para tal, numa primeira fase estudou-se a função de cada composto na formulação usada para a produção de um revestimentos de estofos *contract*, no sentido de procurar substituir os compostos tradicionais presentes na mesma por outros compostos com um

carácter mais ecológico. Numa segunda fase caracterizou-se o produto final desenvolvido ao nível das suas propriedades físicas e químicas e da sua biodegradabilidade. A primeira fase foi realizada na unidade de revestimentos da empresa Monteiro, Ribas – Revestimentos, S.A. e a segunda fase foi realizada no Centro de Investigação em Engenharia e Tecnologia Industrial (CIETI), no Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP).

O princípio deste estudo teve como base os resultados obtidos na dissertação de mestrado "Estudos de Biodegradabilidade em Couro Artificial", realizada no ano letivo de 2016/2017.

1.3. Apresentação da Empresa e Local de Estágio

O grupo Monteiro, Ribas é uma empresa familiar sediada na cidade do Porto. Esta empresa foi fundada, em 1937, pelos sócios Manuel Alves Monteiro e António de Bessa Ribas, sendo, atualmente detida maioritariamente pelos descendentes dos sócios fundadores[3].

Inicialmente, este grupo empresarial apenas desenvolvia a atividade dos curtumes, sendo denominada por Fábrica Portuense de Curtumes[3].

Na década de 60, inicia-se uma fase de expansão para outras áreas de negócio motivada pelo surgimento de novas matérias-primas derivadas do petróleo que podiam substituir os produtos de couro. Assim, surgem três novas unidades de produção: a unidade de couro sintético, a unidade de plásticos e a unidade das borrachas. Estas unidades permitiram à empresa servir clientes de diferentes áreas tais como: alimentar, calçado, marroquinaria, vestuário, estofos, automóvel, ferroviária, eletrodomésticos e construção civil. Ainda nesta década, foi criada uma unidade de cogeração de energia a fim de suprir as necessidades energéticas da empresa devido ao seu crescimento exponencial[3].

Na década de 70, este grupo empresarial passa a ser designado Monteiro, Ribas – Indústria, S.A., e adota como logótipo o "cavalo rampante"[3].

Nas décadas de 80 e 90, a empresa preocupa-se com a internacionalização dos seus produtos, permitindo à mesma tornar-se uma empresa reconhecida a nível nacional. Ainda por meados da década de 90, é inaugurada uma unidade de curtumes em Alcanena, passando a fábrica do Porto a ficar apenas encarregue de acabamentos em peles. Em 2004, ocorre uma reestruturação da fábrica e, a unidade de Alcanena passa a ocupar-se totalmente dos curtumes, sendo encerrada a unidade de curtumes da fábrica sediada no Porto[3].

A unidade de revestimentos, criada em 1967, destina-se à produção de artigos de couro artificial para aplicação nas indústrias de estofos, calçado, marroquinaria e automóvel.

Atualmente, esta empresa designa-se por Monteiro, Ribas – Revestimentos, S.A., e emprega cerca de 72 trabalhadores e 90% da sua produção é exportada para a Europa[3].

1.4. Organização da Dissertação

Esta dissertação encontra-se dividida em cinco capítulos.

No capítulo 1 estabelece-se o enquadramento da presente dissertação e aborda-se a importância do desenvolvimento de polímeros biodegradáveis de modo a diminuir o impacto ambiental desta indústria. Neste capítulo é ainda abordado o tema e objetivo do trabalho, assim como é realizada uma apresentação da empresa onde decorreu este projeto e a sua atividade no mercado.

No capítulo 2 são introduzidos os fundamentos teóricos inerentes ao projeto em causa, isto é, neste capítulo aborda-se a evolução histórica do policloreto de vinilo (PVC), assim como a produção de pastas do mesmo que conduzem ao processo industrial de produção de revestimentos. Neste capítulo há ainda uma referência aos problemas do produto em estudo, e alternativas para esses problemas. Por fim, tem-se ainda uma breve referência à caracterização do produto desenvolvido, nomeadamente ao conceito de biodegradação.

No capítulo 3 são expostos os materiais e métodos experimentais utilizados, desde a preparação das pastas à seleção do produto e às técnicas de caracterização utilizadas. A estratégia adotada para a resolução do problema também pode ser consultada neste capítulo.

No capítulo 4 são inumerados os resultados obtidos para os diversos ensaios realizados e é feita uma discussão dos mesmos.

Por fim, no capítulo 5 são apresentadas as conclusões resultantes do desenvolvimento deste projeto e são propostas algumas sugestões para trabalho futuro.

2. Estado da Arte

Atualmente, a maioria dos materiais presentes na sociedade são materiais poliméricos ou também denominados comummente por materiais plásticos. A utilização deste tipo de materiais advém essencialmente das suas inúmeras propriedades tais como a versatilidade, o baixo peso, a maior facilidade de manuseamento, o menor custo de produção, entre outros.

Um polímero ou plástico é uma substância macromolecular constituída por unidades estruturais repetitivas (monómero), unidas entre si por ligações covalentes. Em alguns casos, as ligações conduzem a cadeias lineares (com ou sem ramificações), e noutros, a cadeias ligadas entre si que formam estruturas tridimensionais. Assim, conclui-se que há uma grande diversidade de estruturas que as macromoléculas podem apresentar, originando diferentes polímeros[4].

Os polímeros mais utilizados ou produzidos são os polímeros sintéticos, que correspondem àqueles que são produzidos através de processos de transformação, principalmente, através da refinação do petróleo e, portanto, não são provenientes de fontes renováveis. Os polímeros naturais correspondem aqueles que podem ser extraídos diretamente da natureza, ou seja, através de fontes renováveis, como a celulose extraída da madeira ou o algodão[4].

Recentemente, surgiu uma nova classe de polímeros denominada por polímeros biodegradáveis. Os polímeros biodegradáveis são polímeros nos quais a degradação resulta da ação de microrganismos como bactérias, fungos e algas, podendo ser consumidos num determinado espaço de tempo sob condições favoráveis de biodegradação. Estes polímeros podem ser provenientes de fontes renováveis como a batata, a cana-de-açúcar ou a celulose; serem sintetizados por bactérias a partir de pequenas moléculas; serem derivados de fonte animal como a quitina ou as proteínas e, por fim, podem ser obtidos através de fontes não renováveis como a mistura entre biomassa e petróleo, como as poliesteramidas[2].

2.1. Síntese de Policloreto de Vinilo (PVC)

2.1.1. Evolução Histórica do PVC

O desenvolvimento de resinas de PVC iniciou-se em 1835 com a descoberta do monómero de cloreto de vinilo, um gás à temperatura ambiente, por *Justus von Liebig*[5]. No entanto, o primeiro registro da polimerização deste monómero e obtenção do policloreto de vinilo (PVC) ocorreu apenas em 1872[5].

Mais tarde, em 1912, *Fritz Klatte* descobriu um meio de produção do monómero de cloreto de vinilo por intermédio da reação do acetileno com o cloreto de hidrogénio. Deste modo, surgiu o primeiro procedimento básico da produção comercial do PVC na indústria alemã *Chemische Fabrik Griesheim-Elektron*. *Klatte* descobriu ainda, em 1915, a polimerização do mesmo monómero via radicais livres, por meio de iniciadores tipo peróxidos orgânicos[5].

De 1912 a 1926, a indústria alemã *Chemische Fabrik Griesheim-Elektron* não obteve sucesso na tentativa de construir equipamentos capazes de processar o PVC devido à sua instabilidade térmica. Deste modo, ocorreu a suspensão de diversas patentes editadas, abrindo caminho para outras empresas produzirem este polímero tão desejado[5].

Finalmente, em 1926, *W. Semon*, investigador da *B. F. Goodrich*, descobriu que a partir da mistura do PVC com tricresil fosfato ou dibutilftlalato – hoje denominados como plastificantes -, era possível processar este polímero e torná-lo mais flexível. Assim, surgiu o primeiro elastómero termoplástico que adquiriu extrema importância ao longo da crise da borracha ocorrida durante a 2ª Guerra Mundial, uma vez que atuou como substituinte no recobrimento de fios e cabos elétricos. Ainda nesta década, foi finalmente resolvido o problema da instabilidade ao calor com o desenvolvimento de um conjunto de compostos organometálicos e sais baseados em elementos químicos como o chumbo, cádmio, bário, zinco, cálcio, entre outros, que atuam como estabilizantes impedindo a degradação térmica. Mais tarde, estes compostos vieram a ser denominados como aditivos estabilizantes, sendo hoje em dia, considerados indispensáveis nas indústrias que utilizam o PVC[5].

Com estes desenvolvimentos, surgiu então a primeira produção comercial do PVC, nos Estados Unidos da América, em 1930, na *B. F. Goodrich*, perpetuando até à atualidade[5].

2.1.2. Policloreto de Vinilo (PVC)

O policloreto de vinilo (PVC), pertencente ao grupo dos plásticos de cloreto de vinilo, é um dos polímeros mais versáteis e com maior importância comercial. A sua versatilidade advém da incorporação de diferentes aditivos podendo obter-se desse modo uma larga faixa de características em função da aplicação desejada. É também considerado um polímero termoplástico amorfo que pode ser encontrado em produtos tanto na forma rígida como na forma flexível[6].

O PVC apresenta como monómero o cloreto de vinilo, como representado na Figura 2.1., sendo ***n*** o grau de polimerização da molécula ou o número de vezes que o monómero se repete ao longo da molécula.

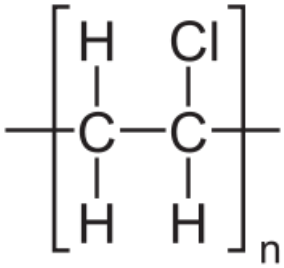


Figura 2. 1. – Estrutura química do policloreto de vinilo (PVC)[6].

O átomo de cloro presente na estrutura química do PVC, torna-o resistente à propagação de chama, sendo desejável para aplicações em que a retardância à chama é uma especificação. Ao mesmo tempo, a presença deste átomo torna a estrutura molecular do PVC polar, aumentando a sua afinidade com outras moléculas e, por consequente, possibilita que este polímero se misture facilmente com uma ampla gama de aditivos comparativamente a outros termoplásticos[6]. Deste modo, é possível preparar formulações com características e propriedades adequadas a cada finalidade.

As matérias-primas necessárias para a produção do PVC são o cloro e o eteno (ou etileno)[7]. A obtenção do monómero de PVC ocorre em duas fases. Na primeira fase, denominada cloração direta do eteno, ocorre a reação entre o etileno e o cloro em determinadas condições de temperatura e pressão. Desta reação, resultam subprodutos indesejados, especialmente o dicloroetileno. Após esta primeira reação, procede-se a segunda fase, onde ocorre a produção do monómero de PVC e ácido clorídrico[7].

Após a obtenção do monómero de PVC é então necessário proceder à polimerização, sendo que esta ocorre em três etapas. A primeira etapa designa-se por iniciação e nesta é adicionado um iniciador "i" altamente reativo, que ao ligar-se ao monómero faz com que este também se torne reativo, e se junte a outro monómero. Este processo vai-se repetindo sucessivamente, denominando-se esta etapa por propagação. Por fim, ocorre a etapa de terminação, em que há a estabilização da cadeia, obtendo-se um polímero de PVC[8]. Na Figura 2.2. encontra-se representado o mecanismo de polimerização do PVC.

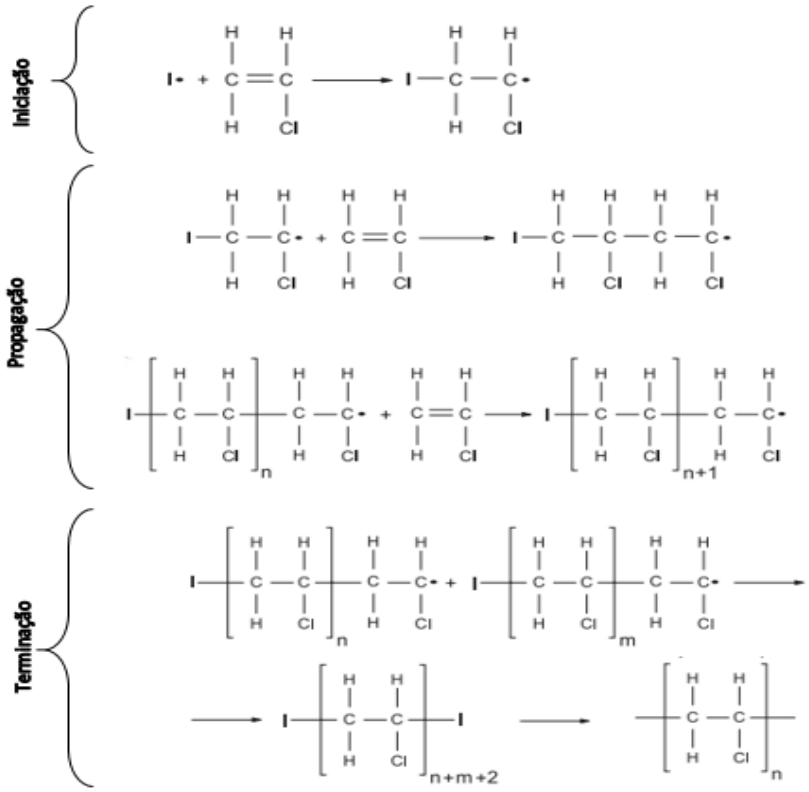


Figura 2. 2. – Mecanismo de polimerização do policloreto de vinilo (PVC)[5].

As resinas de PVC podem ser produzidas por diferentes processos de polimerização: suspensão, emulsão, micro suspensão, massa e solução. No entanto, a maioria do PVC consumido a nível mundial é produzido por polimerização por suspensão (cerca de 80 %). Os restantes 20 % são produzidos por processos de emulsão e micro suspensão[9].

Embora o PVC seja um polímero vantajoso em vários aspetos, apresenta uma vertente negativa. Como é um plástico muito resistente às condições ambientais demora anos a deteriorar-se para além de que durante a sua produção ocorrem reações que geram toxinas altamente nocivas, capazes de provocar doenças nos humanos[7].

2.1.3. Pastas de PVC

As pastas de PVC, depois denominadas por plastisol, consistem numa dispersão de resina de PVC no plastificante, juntamente com vários aditivos (estabilizantes, retardantes de chama, cargas, agentes expansores, entre outros), que conferem diversas características ao produto final[9].

No caso específico da produção de revestimentos de couro sintético, a resina de PVC tem de respeitar certos requisitos para que possa ser utilizada na produção de pastas, tais como:

- Deve possuir baixa porosidade e película emulsificante de modo a não permitir a absorção de plastificante à temperatura ambiente;
- Deve ter reduzidas dimensões e formato regular e esférico, uma vez que deste modo permite uma menor área superficial, logo há menor área de contacto com o plastificante e, consequentemente, este tem maior dificuldade em penetrar nas partículas de PVC[6].

Estas características só podem ser obtidas através da polimerização por emulsão ou micro suspensão. Deste modo, dependendo destas características as pastas podem apresentar diversos comportamentos reológicos, assim como diferente comportamento de dispersão no plastificante.

Se por um lado é importante salientar o PVC e as suas características na produção de pastas, por outro é importante salientar também o papel dos plastificantes nas mesmas. Os plastificantes podem ser definidos como substâncias incorporadas em polímeros com o objetivo de aumentar a sua flexibilidade, processamento ou capacidade de alongamento.

A molécula de PVC possui átomos de cloro que apresentam maior densidade eletrónica, ou seja, efeito indutivo negativo, e grupos etilo com menor densidade eletrónica, ou seja, efeito indutivo positivo. Esta diferença de eletronegatividade, entre átomos pertencentes a diferentes cadeias, resulta em ligações de *Van der Waals* ou ligações dipolo-dipolo. Apesar desta ligação ser fraca, como ocorre em toda a cadeia polimérica, torna a macromolécula rígida. Quando o plastificante se junta ao polímero de PVC, este irá atuar sobre as ligações referidas anteriormente, isto é, reage com as cadeias poliméricas, posicionando-se entre elas e afastando-as, diminuindo a sua rigidez[6]. Na Figura 2.3. encontra-se representado este mecanismo de atuação do plastificante no PVC.

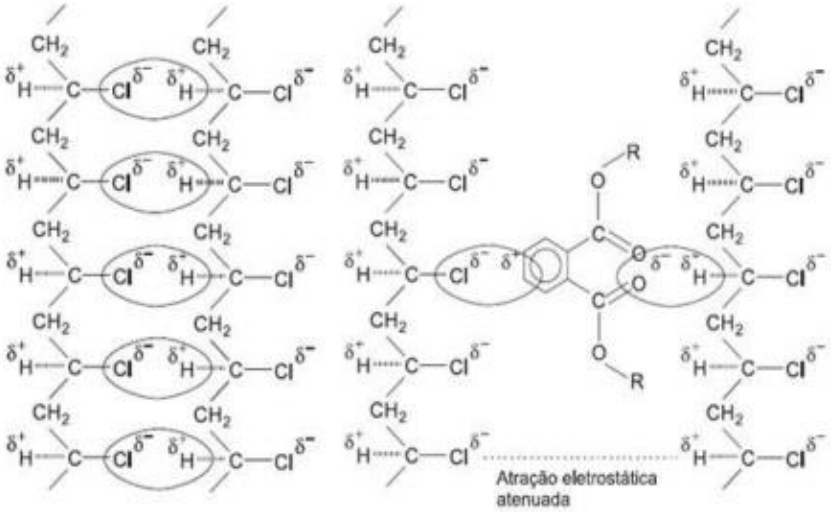


Figura 2. 3. – Mecanismo de atuação do plastificante no policloreto de vinilo (PVC)[5].

Para além do plastificante, já referido anteriormente, existem outros aditivos usados na produção de pastas. A Tabela 2.1. resume os principais aditivos usados e a sua função.

Tabela 2. 1. - Principais aditivos usados na produção de pastas e respetivas funções[5].

ADITIVOS	FUNÇÃO NA FORMULAÇÃO
Estabilizantes	Controlar os diferentes mecanismos que conduzem à degradação do material tanto no processamento, como durante a sua vida útil.
Cargas	Reforçar a resistência à chama e reduzir os custos do produto.
Retardantes de Chama	Reduzir a capacidade de propagação da chama e aumentar a tendência para a autoextinção.
Espessantes	Aumentar a viscosidade das pastas de modo a evitar problemas de escorrimento no processamento.
Agentes de Expansão	Atribuir uma morfologia "esponjosa" ao produto.
Pigmentos	Atribuir a coloração desejada ao produto final.

2.1.4. Processo Industrial

O processo industrial da produção de um revestimento passa por várias fases como se encontra representado no esquema da Figura 2.4..

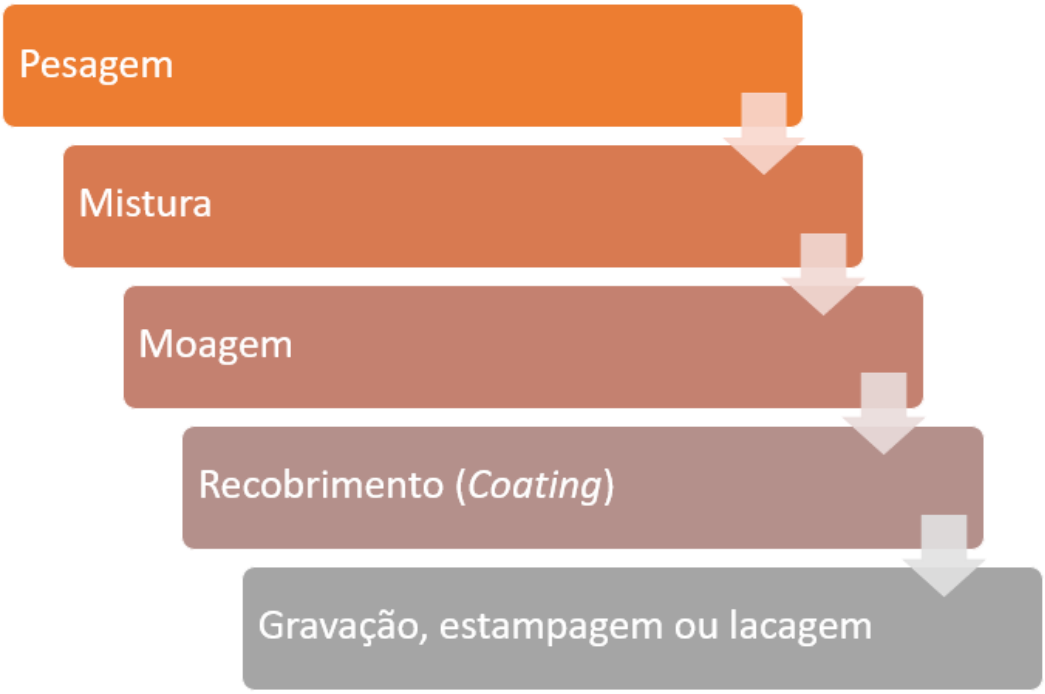


Figura 2. 4. – Processo industrial da produção de um revestimento.

Na formação da pasta, a primeira fase consiste na pesagem das matérias-primas. Primeiro, são introduzidos os componentes líquidos como os plastificantes e os estabilizantes na cuba de mistura. De seguida, são adicionados todos os componentes em pó, como o PVC, a carga ou o retardante de chama.

Após todas as matérias-primas já terem sido pesadas, estas são homogeneizadas com recurso a um misturador de alta velocidade até se obter uma pasta uniforme. Após esta etapa, segue-se então para a etapa de moagem, que consiste na passagem da pasta por um moinho tricilíndrico, e que tem como principal objetivo a eliminação de grumos formados durante as etapas anteriores, bem como a homogeneização da pasta. Eventualmente, pode-se sujeitar a pasta a outra etapa não mencionada na Figura 2.4., a extração de ar, que depende do tipo de pasta e do produto final pretendido. Esta operação é fundamental para extrair o ar de pastas que devido à sua viscosidade não o conseguem libertar *per si*, evitando assim problemas aquando do recobrimento.

A pasta de PVC está então pronta para ser transformada num filme. O processo que permite esta transformação é o recobrimento (*coating* indireto). Para se realizar esta etapa, recorre-se a uma máquina de recobrimento, como a representada na Figura 2.5. que pode ser dividida em três unidades principais[6]:

- Unidade de cabeça e rolo onde se deposita a pasta;
- Unidade de gelificação e fusão da pasta;
- Unidade de arrefecimento[6].

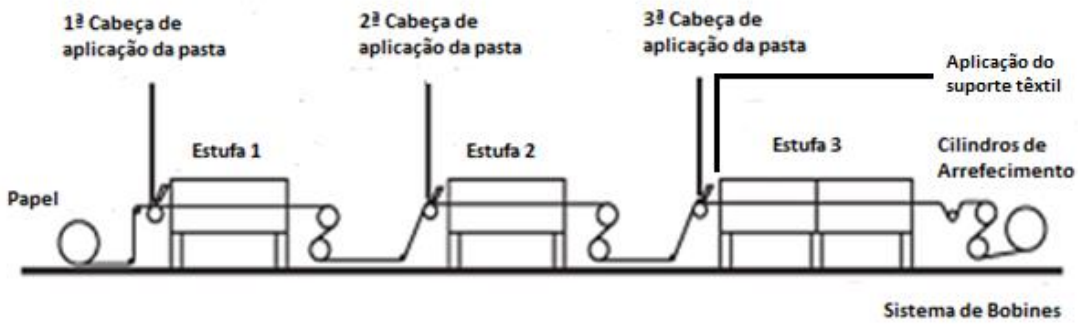


Figura 2.5. – Representação esquemática de uma linha de produção com três unidades.

Numa primeira fase, a pasta é depositada sobre uma superfície de papel, gravado ou liso. Esta camada designada por ***top*** é dispersa sobre o papel através de uma faca ou contra um cilindro numa espessura e peso definido previamente. Esta camada segue então para a estufa 1, onde é aquecida até aproximadamente 60-90 °C, tornando-se numa camada pré-gelificada. Após sair do forno, passa através de um sistema de cilindros rotacionais para arrefecimento do filme formado. De seguida, repete-se o mesmo processo para a segunda camada designada por ***espuma***, que solidifica e arrefece por cima da primeira camada, no entanto, a temperatura utilizada nesta etapa é superior à anterior, isto é, aproximadamente 150 °C.

Por último, é depositada a terceira camada, designada por ***adesiva,*** por cima das anteriores e logo de seguida é aplicado o suporte têxtil com recurso a um cilindro. Só após o suporte têxtil estar colocado é que esta camada segue para o forno, que se encontra a uma temperatura de aproximadamente 200 °C, permitindo a secagem, expansão do artigo e adesão ao suporte têxtil. Assim, dá-se por concluído o recobrimento.

Dentro do processo de recobrimento, é importante ter em atenção, principalmente, o processo que ocorre dentro do forno, isto é, os processos de pré-gelificação, gelificação, fusão parcial e fusão[6]. O processo de gelificação é considerado um processo irreversível e consiste no aquecimento contínuo do plastisol, que leva à penetração do plastificante nos grãos da resina e consequente inchamento dos mesmos, fazendo aumentar a viscosidade da pasta. O processo

de fusão corresponde ao desaparecimento das fronteiras entre os grãos da resina, o que conduz à obtenção de um meio homogéneo[6]. Estes dois processos estão representados esquematicamente na Figura 2.6..

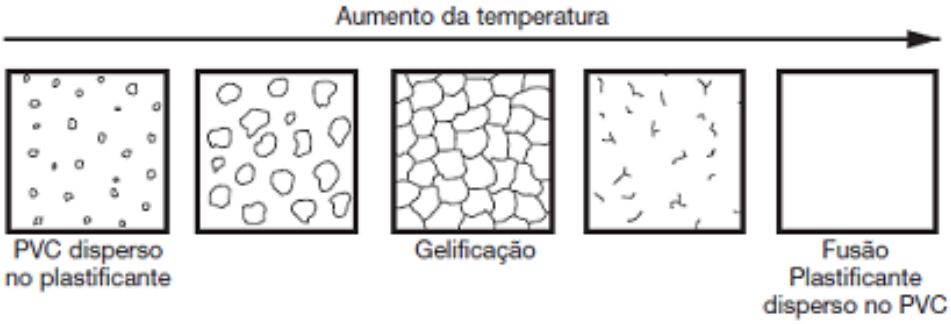


Figura 2.6. - Representação esquemática dos processos de gelificação e fusão[6].

Tendo em conta o referido no parágrafo anterior, pode-se admitir então que com o aumento da temperatura ocorrem várias alterações na pasta de PVC. As partículas da pasta de PVC possuem duas regiões: região amorfa e região cristalina, sendo esta última denominada usualmente por cristalinidade primária[6].

Na região amorfa, quando se atinge a temperatura de transição vítrea (Tg) há um aumento da mobilidade molecular das cadeiras do polímero e, consequentemente, uma maior interação entre o plastificante e a resina, ocorrendo a absorção inicial do plastificante e tornando-se a pasta mais sólida. Acima desta temperatura, há a absorção total do plastificante e o material adquire uma consistência sólida, no entanto, não tem coesão devido às fracas propriedades mecânicas. A região cristalina é fundida com o aumento da temperatura. Assim, durante o arrefecimento há a formação de uma nova região cristalina que pode ter diferente grau de extensão, denominando esse mesmo grau por grau de gelificação[6].

Em certos casos, é necessário conferir um acabamento diferente à superfície do revestimento e, portanto, a linha de produção pode ainda ter unidades de gravação, estampagem ou lacagem. No final de qualquer linha, existe um sistema de bobines que enrola o produto final.

2.2. Polímeros Biodegradáveis

Tal como já foi referido no capítulo 1.1., a grande maioria dos materiais poliméricos sintéticos têm uma elevada resistência à degradação no meio ambiente, demorando mais de cem anos para que ocorra a sua degradação total. Esta resistência à degradação advém principalmente da elevada massa molecular destes materiais, assim como da sua elevada

hidrofobicidade que dificulta a ação enzimática dos microrganismos na superfície do polímero. Estes problemas de resistência à degradação causam um grande impacto ambiental, logo há necessidade de procurar uma alternativa a estes produtos, ou seja, desenvolver materiais poliméricos biodegradáveis.

Os polímeros biodegradáveis são polímeros nos quais a degradação resulta da ação de microrganismos como bactérias, fungos e algas, podendo ser consumidos num determinado espaço de tempo sob condições favoráveis de biodegradação. Deste modo, nos últimos anos cada vez mais as indústrias procuram apostar no desenvolvimento de polímeros biodegradáveis que, para além de promoverem a preservação do meio ambiente, contribuem também para a diminuição da dependência do petróleo que estas indústrias apresentam, uma vez que os polímeros biodegradáveis podem ser obtidos a partir de fontes naturais, como por exemplo, celulose ou o amido.

2.2.1. Formulação Convencional *versus* Biodegradação

A formulação original do produto em estudo nesta dissertação consiste numa dispersão de resina de PVC num plastificante, juntamente com vários aditivos, originando uma pasta denominada por pasta de PVC.

O PVC é uma molécula que apresenta uma estrutura química pouco complexa, o que pode induzir em erro, levando a admitir que por esta simplicidade, então seria um polímero mais facilmente degradado pelos microrganismos. No entanto, tal não acontece uma vez que este polímero possui ligações muito fortes que não conseguem ser degradadas pelas enzimas que os microrganismos possuem, logo este polímero não é considerado biodegradável.

Nos capítulos 2.2.1.1. e 2.2.1.2. são então apresentadas algumas razões que conduzem à fraca biodegrabilidade do produto mencionado.

2.2.1.1. Azodicarbonamida

A azodicarbonamida (ADCA) é um agente químico expansor que foi sintetizado pela primeira vez em 1892, mas só começou a ser usado na produção de polímeros contendo PVC a partir de 1930[10,11]. A estrutura química da azodicarbonamida encontra-se representada na Figura 2.7..

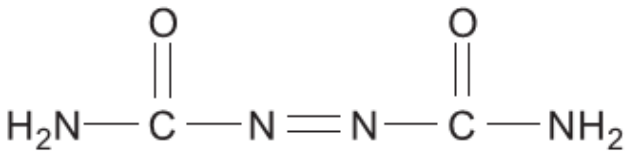


Figura 2. 7. – Estrutura química da azodicarbonamida[5].

Os agentes expansores têm como função promover a formação de uma estrutura celular nos produtos de PVC rígidos e flexíveis. Existem diversos modos de induzir a formação destas células cheias no produto, das quais se pode destacar, a incorporação de um composto químico, como por exemplo a azodicarbonamida, que se decompõe numa fase do processo de transformação do PVC, formando compostos gasosos por meio de reações químicas em altas temperaturas[5].

Os agentes expansores químicos têm alguns requisitos obrigatórios para poderem ser utilizados em pastas de PVC tais como:

- estabilidade à temperatura ambiente;
- afinidade com os demais aditivos utilizados na formulação da pasta;
- facilidade de dispersão e homogeneização;
- grande evolução de gás em pequenos intervalos de temperatura, dentro da faixa de temperatura de processamento do PVC;
- produção de gases inócuos;
- baixa libertação de calor na decomposição;
- atoxicidade do agente de expansão, de seus gases e dos subprodutos da decomposição. Esses subprodutos devem também ser compatíveis com os demais componentes da formulação, de modo que não sofram migração para a superfície, nem afetem cor e odor[5].

A azodicarbonamida, agente expansor utilizado no produto em estudo, é utilizada pré-dispersa na forma de pasta uma vez que deste modo há uma melhor dispersão e homogeneização, evitando uma elevada expansão em pontos isolados do produto final[10,11].

Este agente expansor sofre decomposição numa gama de temperatura entre 150 e 230 °C. A reação de decomposição da azodicarbonamida é complexa e ocorre na forma de cascata, ou seja, a azodicarbonamida pura decompõe-se por ação da temperatura, libertando azoto (62%), monóxido de carbono (35%) e na presença de água, amónia e dióxido de carbono (3%). Ao mesmo tempo, pode ocorrer a formação de ácido isociânico e, este por sua vez, pode reagir formando resíduos sólidos como a hidrozodicarbonamida (biureia) ou, na ausência de água, formar tautómeros como o ácido isocianúrico e a ciamelida[10]. Estas reações são apresentadas na Figura 2.8..

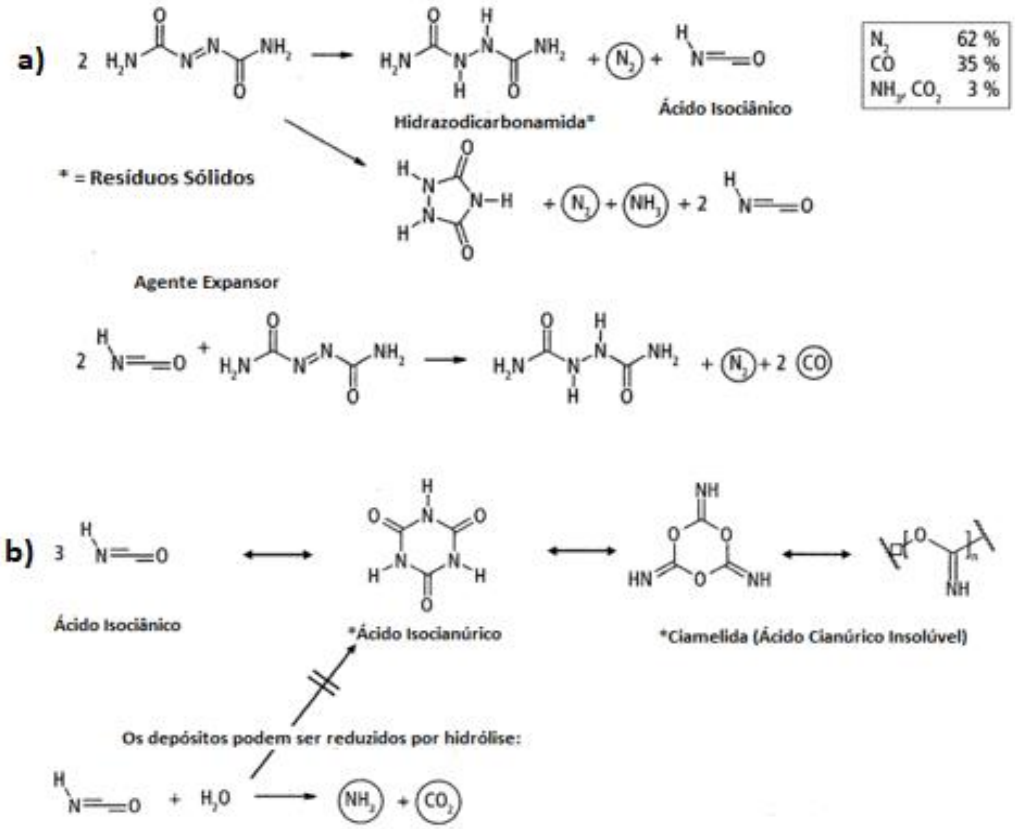


Figura 2. 8. – a) Reações de decomposição da azodicarbonamida; b) Sub-produtos ou resíduos sólidos de reações secundárias da azodicarbonamida[10].

A azodicarbonamida é um dos agentes expansores mais utilizado nas indústrias de materiais derivados do PVC, porém, em 1994, a azodicarbonamida foi categorizada como um substância alergénica e perigosa a nível respiratório após um estudo realizado em trabalhadores de uma indústria revelar um aumento de casos de asma quando expostos a esta substância, em diferentes intervalos de tempo[10].

Em 2012, a Agência Química Europeia (ECHA) incluiu esta substância na Lista de Candidatos de Substâncias de Elevada Preocupação (SVHC), que contém substâncias como o crómio, cádmio, arsénio, assim como outros compostos considerados cancerígenos, tóxicos e bioacumuláveis que podem provocar efeitos graves na saúde humana e/ou ambiente. Com a possibilidade desta substância entrar efetivamente nesta lista, a ECHA preocupou-se também em colocar a mesma no Anexo XIV – Lista de Autorização. Caso esta substância entre neste anexo, significa que todos os utilizadores da mesma, assim como fornecedores têm de ter uma autorização para utilizar este produto, levando ao aumento do seu custo. Por outro lado, há também uma elevada possibilidade desta substância entrar no Regulamento de Registo, Avaliação e Autorização de Substâncias Químicas (REACH), um regulamento que permite às

entidades competentes registar, avaliar, autorizar e restringir o uso de determinadas substâncias químicas[10].

Assim, é necessário encontrar alternativas para a azodicarbonamida no processamento de filmes de PVC.

2.2.1.2. Plastificante Convencional

Tal como já foi referido no capítulo 2.1.3. um dos constituintes mais importantes presentes neste tipo de produtos são os plastificantes. Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), os plastificantes são definidos como "substâncias incorporadas a plásticos ou elastómeros com a finalidade de aumentar a sua flexibilidade, processamento ou capacidade de alongamento. Por outras palavras, este aditivo pode reduzir a viscosidade, diminuir a temperatura de transição vítrea ou ainda diminuir o módulo de elasticidade[5].

A maioria dos plastificantes comercializados, atualmente, são líquidos incolores, insolúveis em água, sem odor que possuem uma baixa volatilidade. No geral são considerados ésteres ou poliésteres, incluindo outros que têm como estrutura base ácidos adípicos, sebáceos, trimetílicos ou azeláticos[5].

Para que uma substância seja considerada um bom plastificante, esta deve possuir algumas propriedades, tais como:

- Permanência: relaciona-se com a volatilidade e com a resistência à extração por água, óleos, solventes, combustíveis, entre outros;
- Compatibilidade: depende da polaridade das moléculas que constituem o plastificante e da sua configuração molecular;
- Eficiência: quanto maior o poder de solvatação do plastificante, maior a capacidade de flexibilização do polímero, ou seja, para se alcançar determinada dureza, tanto menor será a quantidade de plastificante necessária quanto maior for a sua eficiência ou poder de solvatação;
- Baixa inflamabilidade,
- Baixa toxicidade;
- Ausência de odor e cor;
- Elevada resistência térmica e à radiação ultravioleta[5].

Existem no mercado diversas classes e tipos de plastificantes, cada qual com suas características e propriedades particulares. O plastificante convencional utilizado neste produto

denomina-se por éster di-isononílico do ácido 1,2-benzenodicarboxílico, mais conhecido por ftalato de diisononila. Este plastificante pertence então à classe dos ftalatos[5].

Os ftalatos são os plastificantes mais importantes e mais utilizados na indústria do PVC, sendo a maioria de uso geral e do tipo C_8, ou seja, em média com 8 átomos de carbono em cada molécula[5]. A estrutura geral dessa classe de plastificantes encontra-se representada na Figura 2.9. onde R é um radical alifático com um número variável de átomos de carbono.

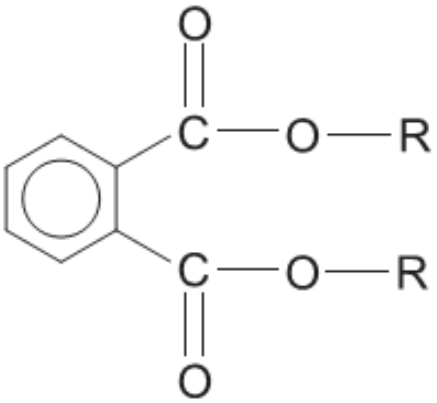


Figura 2.9. – Estrutura química dos ftalatos[5].

Alguns ftalatos utilizados como plastificantes têm vindo a demonstrar, segundo estudos, efeitos adversos na saúde ambiental e humana, podendo considerar-se cancerígenos e com elevada perigosidade. Para além deste fator, é necessário ainda ter em consideração que estes compostos, diminuem a biodegradabilidade do produto final. No contexto do produto em estudo, o tipo de ftalato usado não é considerado perigoso, no entanto, não contribui para o aumento da biodegradabilidade do mesmo.

2.2.2. Desenvolvimento de Novos Produtos

Com base no que foi referido no capítulo 2.2.1., torna-se necessário desenvolver um novo produto com as mesmas características mas que seja considerado menos perigoso e mais biodegradável.

No desenvolvimento de um novo produto, a estratégia experimental adotada envolve várias etapas que são realizadas de forma sequencial até chegar a um produto otimizado.

Inicialmente, define-se o objetivo, por exemplo, neste caso, o desenvolvimento de um revestimento de couro sintético mais biodegradável. De seguida, definem-se as propriedades e características que serão necessárias controlar para cumprir o objetivo delineado. Após uma análise cuidada de todos os parâmetros, faz-se o planeamento, isto é, definem-se as formulações a testar assim como os ensaios a realizar para avaliar o produto. Depois passa-se à

fase de produção à escala piloto, seguida do controlo de qualidade para se avaliar as suas propriedades e características. Por fim, realizam-se ensaios para avaliar o desempenho do produto. Se o novo produto não cumprir os objetivos propostos para a sua função volta-se à fase de planeamento[12].

Na Figura 2.10. encontra-se um esquema representativo do processo de desenvolvimento de um novo produto.

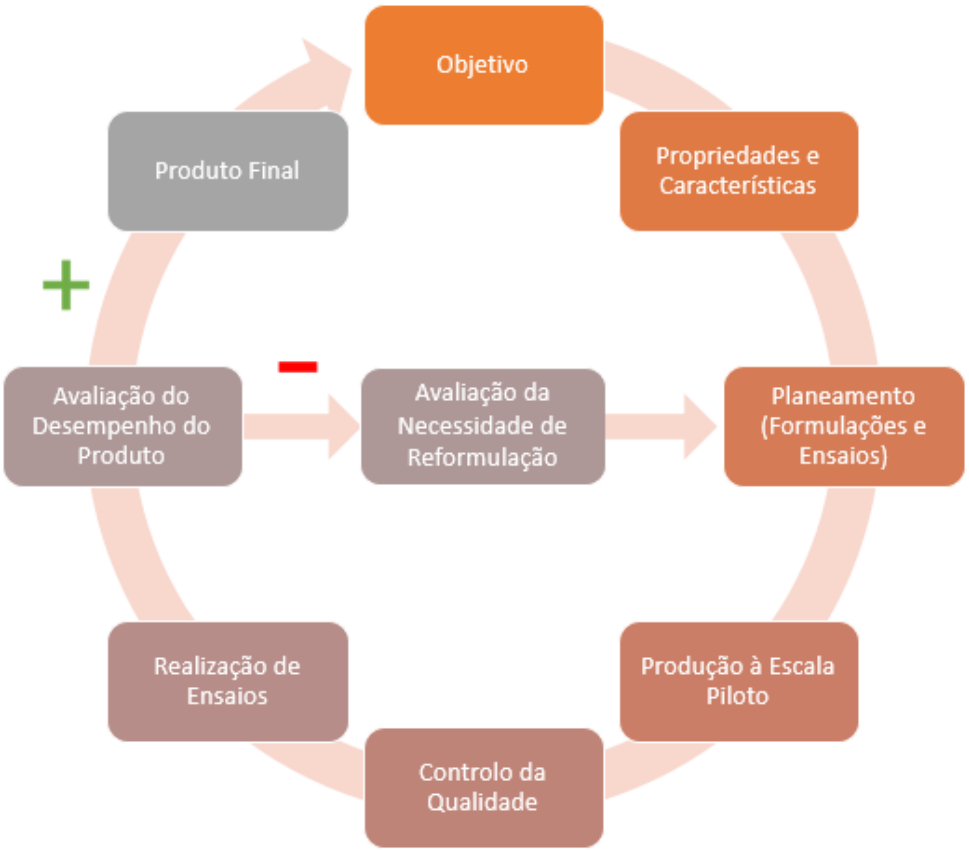


Figura 2. 10. - Representação esquemática do processo de desenvolvimento e otimização de produtos.

2.2.3. Substituintes na Formulação Original

2.2.3.1. Amido

O amido é um polímero presente essencialmente em plantas. As principais culturas utilizadas para a sua produção incluem tubérculos (batata), raízes e grão (arroz). Em todas estas plantas, o amido é produzido na forma de grânulos, que variam em tamanho e na sua composição dependendo da planta do qual é extraído[13].

Este polímero natural é constituído principalmente por duas unidades estruturais, isto é, dois polissacarídeos: a amilose e a amilopectina. A amilose representa cerca de 20 a 30 %

desta molécula e é um polímero linear, constituído por unidades de anidroglicose unidas entre si por ligações α (1-4), tendo uma elevada solubilidade em água. A amilopectina representa cerca de 70 a 80 % desta molécula e, tal como a amilose, é constituída por unidades de anidroglicose, no entanto, cerca de 4 a 5 % destas unidades estão ligadas entre si por ligações α (1-6), tornando-a um polímero ramificado, considerado insolúvel em água[13]. A Figura 2.11. representa a estrutura química da molécula de amido.

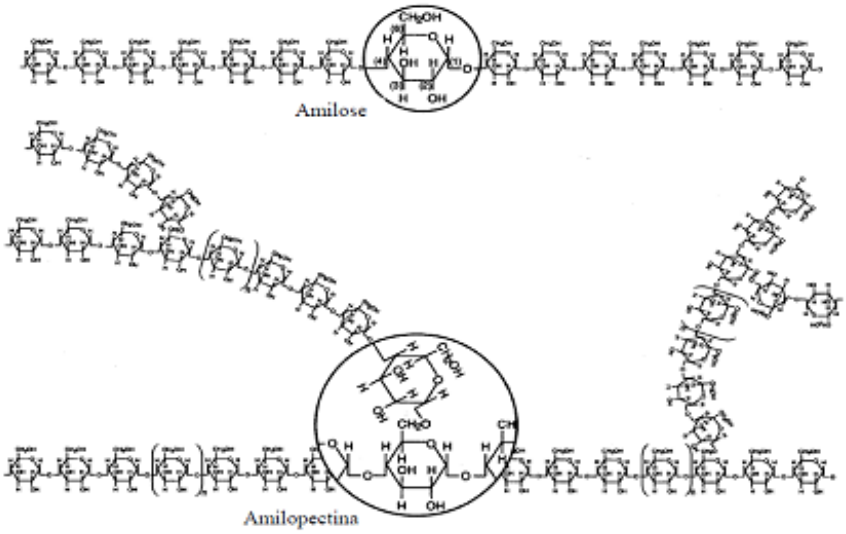


Figura 2. 11. – Estrutura química do amido[13].

O amido foi um dos primeiros materiais a ser investigado como polímero biodegradável. Os primeiros estudos foram realizados no final da década de 70, sendo o amido nesta época utilizado na forma de grânulos e a sua composição no polímero final era apenas 10 % em peso de modo a não prejudicar as propriedades mecânicas do mesmo. Já na década de 90, com a realização de novos estudos foi possível empregar o amido praticamente puro como material principal. Atualmente, o amido é um dos biopolímeros mais utilizados para compor materiais biodegradáveis pelo seu custo e disponibilidade[14].

A aplicação de amido na produção de polímeros baseia-se, essencialmente, nos processos de gelatinização/fusão e retrogradação. Estes processos são muito importantes uma vez que influenciam o comportamento do produto.

O amido devido à sua estrutura molecular é considerado insolúvel em água fria, podendo absorver até 30 % do seu peso. Contudo, quando aquecido e na presença de excesso de água, as ligações mais fracas das pontes de hidrogénio entre as cadeias de amilose e amilopectina são quebradas e os grãos de amido absorvem água, aumentando o volume dos grãos. Deste modo, o amido perde a sua estrutura molecular e, consequentemente, as suas

propriedades transformando-se numa pasta com comportamento pseudoplástico. Este processo denomina-se por gelatinização[14].

Por outro lado, o amido também pode ser aquecido na presença de pouca quantidade de água. Neste caso, ocorrem duas etapas: primeiro o amido sofre o processo de gelatinização e depois, sob temperaturas elevadas e sob efeito de forças, ocorre a total destruição da estrutura cristalina originando um material amorfo[14].

Após a gelatinização ou fusão, as moléculas de amido podem reassociar-se através da formação de pontes de hidrogénio, favorecendo a formação de uma estrutura mais ordenada que, em condições favoráveis, origina uma estrutura cristalina. Este processo denomina-se por retrogradação ou recristalização[14].

Outro parâmetro que pode influenciar é o tipo de plastificante usado no revestimento, isto é, sendo o amido um polímero natural e biodegradável, devem ser usados plastificantes na formulação que possuam um maior teor de biodegradabilidade. Ao mesmo tempo, a quantidade de plastificante empregue na formulação pode alterar as propriedades mecânicas do revestimento isto porque, geralmente, os revestimentos à base de amido são considerados rígidos e quebradiços e com o uso de plastificantes tornam-se mais flexíveis e deformáveis[15].

Por último, os tipos de amido utilizados para este fim podem ser os naturais, obtidos de diversas fontes vegetais, ou os modificados. A modificação do amido é considerada uma técnica vantajosa na medida em que confere maior estabilidade às condições de armazenamento, embora o custo seja ligeiramente superior comparativamente ao amido sem modificações. Ao mesmo tempo, os amidos modificados favorecem a biodegradação parcial do produto final, assim como provocam melhorias na resistência à tração, flexibilidade e resistência ao contacto com a água[15].

Por outro lado, a proporção entre as unidades estruturais do amido, isto é, a proporção entre a amilopectina e a amilose e as suas estruturas e propriedades resultam em grãos de amido com propriedades físico-químicas e funcionais muito diferentes, condicionando as suas aplicações industriais. Os revestimentos de amido com maior teor de amilose apresentam menor alongamento que os demais, ou seja, pode-se admitir que os revestimentos à base de amido apresentam propriedades mecânicas favoráveis mesmo que sejam inferiores às dos revestimentos sem amido[15].

Deste modo, pode-se concluir que a adição do amido pode ser considerada uma alternativa viável para acelerar o processo de biodegradação, ainda que parcial, uma vez que os microrganismos consomem o amido presente, levando à perda da integridade estrutural e consequente perda das propriedades mecânicas. Contudo, os revestimentos contendo amido não possuem uma *performance* tão elevada como os revestimentos contendo apenas PVC.

2.2.3.2. Plastificante Biológico

Tal como já foi mencionado no capítulo 2.2.1.2., o plastificante é um constituinte muito importante na produção de revestimentos e, como o plastificante usado no produto apresenta alguns perigos então torna-se necessário encontrar uma alternativa. Atualmente, começam a introduzir-se no mercado os denominados plastificantes biológicos. Um dos plastificantes biológicos utilizados mais recentemente é o citrato de acetiltributilo ($C_{20}H_{34}O_8$), cuja estrutura química se encontra representada na Figura 2.12..

Este plastificante apresenta-se no estado líquido incolor e apresenta um odor a citrinos. É um produto classificado como não perigoso, no entanto, pode causar irritação das vias respiratórios e é considerado levemente irritante quando em contacto com os olhos e/ou pele. Assim, devem ser aplicadas as prevenções habituais no seu manuseamento. Ao mesmo tempo é considerada um produto intrinsecamente biodegradável e com fraco potencial de bioacumulação, tornando-o uma alternativa viável para substituição do plastificante convencional.

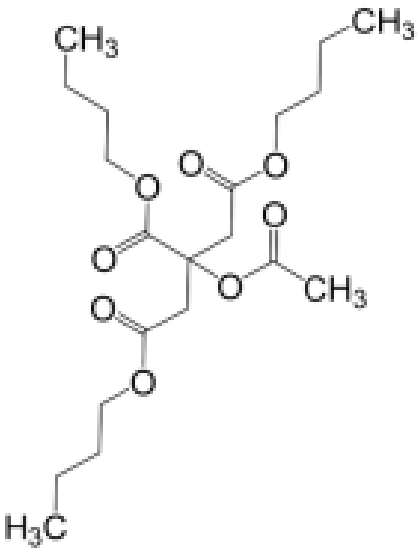


Figura 2. 12. – Estrutura química do plastificante biológico.

2.3. Caracterização do Produto Desenvolvido

2.3.1. Características Físicas

Neste trabalho desenvolveram-se novos revestimentos com vista a melhorar a sua biodegradabilidade e, deste modo, torna-se necessário caracterizar fisicamente o produto.

A viscosidade da pasta utilizada para chegar ao produto final é um dos parâmetros mais importantes na caracterização de um produto. A viscosidade é uma propriedade que define o comportamento reológico das pastas e, por consequente, permite verificar a possibilidade das mesmas serem aplicados nos equipamentos utilizados na produção. Se a pasta for muito fluida, irá escorrer para fora do substrato, pelo contrário, se for muito viscosa, tornará difícil a dispersão da camada durante a etapa de recobrimento.

Outros dois parâmetros que afetam diretamente o comportamento do revestimento obtido são a espessura e o peso por área. Estes dois parâmetros são regulados durante a etapa de colocação da pasta na máquina de recobrimento e na etapa de colocação do suporte têxtil e, normalmente, são controlados após a passagem pelo forno.

Por último, são ainda avaliados parâmetros físicos como a resistência à tração, resistência ao rasgamento, resistência à luz, adesão, resistência à abrasão, flexão, fricção a seco e húmido, combustibilidade, entre outros. Estes testes físicos são realizados no produto final e têm como objetivo simular as diversas situações às quais o produto irá ser submetido ao longo do seu ciclo de vida, isto é, estes testes permitem avaliar a capacidade do produto no seu uso quotidiano.

2.3.2. Biodegradabilidade

A biodegradação pode ser definida como o processo de degradação de uma material orgânico causado pela atividade biológica, principalmente pela ação enzimática dos microrganismos. Assim, um material sofre biodegradação quando o mesmo é usado como nutriente por um determinado conjunto de microrganismos (bactérias, fungos ou algas) que possuem enzimas adequadas para quebrar algumas ligações das cadeias do polímero. Este processo pode ser influenciado pela temperatura, humidade, pH e disponibilidade de oxigénio[2].

O processo de biodegradação pode ocorrer tanto na presença como na ausência de oxigénio, isto é, biodegradação aeróbica e anaeróbica respetivamente. As reações que ocorrem nestes processo encontram-se representadas nas equações 1 e 2[2].

$$Biodegradação\ Aeróbica:\ C_{polímero} + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + C_{resíduo} + C_{biomassa} \qquad \text{(equação 1)}$$

$$Biodegradação\ Anaeróbica:\ C_{polímero} \rightarrow CH_4 + CO_2 + H_2O + C_{resíduo} + C_{biomassa} \qquad \text{(equação 2)}$$

Segundo a literatura, existem vários métodos para avaliar a biodegradabilidade de um produto. No entanto, todos estes métodos apresentam uma base comum, isto é, todos se

baseiam na monitorização do crescimento de microrganismos, no consumo de substrato, na libertação de CO_2 e na alteração das propriedades do polímero[2]. Um dos métodos mais utilizados para avaliar a biodegradabilidade é o teste de *Sturm*.

2.3.2.1. Teste de *Sturm*

O teste de *Sturm* é um método aeróbio que consiste na exposição de um produto a um determinado tipo de solo contendo microrganismos. Neste teste avalia-se a biodegradabilidade do produto através da produção de CO_2 por parte dos microrganismos presentes no solo, sendo o mesmo quantificado por meio de uma titulação ácido-base[16]. Na Figura 2.13. encontra-se um esquema representativo da montagem experimental usada por Calil, M.R., Gaboardi, F. e Guedes, C.G.F. Rosa, D.S. no teste de *Sturm* [17]. No entanto, existem outros trabalhos em que são usadas outras montagens experimentais, contudo, os princípios básicos são os mesmos, como, por exemplo, a utilização do respirómetro de *Bartha* por Alves, D.A.[17].

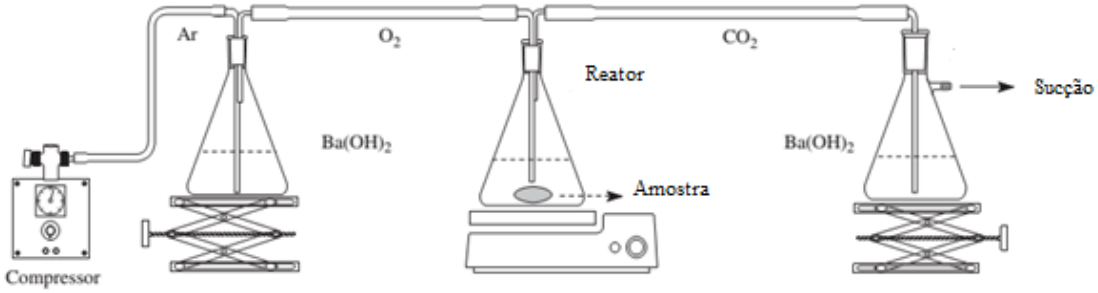


Figura 2. 13. - Esquema representativo da montagem experimental do teste Sturm[17].

A Figura 2.13., consiste numa montagem experimental de três matrazes, ligados entre si através de tubos de vidro e adaptadores.

O primeiro matraz contém solução de hidróxido de bário, $Ba(OH)_2$, que ao entrar em contacto com o ar proveniente da bomba injetora, leva à precipitação do dióxido de carbono (CO_2) presente sob a forma de carbonato de bário ($BaCO_3$), segundo a equação 3.

$$Ba(OH)_2\ (aq) + CO_2 \rightarrow BaCO_3\ (s) + H_2O\ (l) \qquad \text{(equação 3)}$$

Deste modo, é assegurado que o dióxido de carbono proveniente do ar é absorvido no primeiro matraz e não passa para o matraz seguinte, denominado como reator. O reator contém 3 elementos essenciais: o meio de cultura - meio de *Saboraud* - que é a fonte de nutrientes para o desenvolvimento microbiano, o inóculo de microrganismos e a amostra que se pretende degradar. Ao longo do processo metabólico, os microrganismos aeróbios presentes neste

matraz produzem dióxido de carbono que será capturado no último matraz e, posteriormente, quantificado por titulação ácido-base.

Este último matraz contém, tal como o primeiro, solução de hidróxido de bário em excesso que ao reagir com o dióxido de carbono proveniente do reator forma um precipitado de carbonato de bário. Através da titulação do excesso de hidróxido de bário com ácido clorídrico, representada na equação 4, pode-se então quantificar o dióxido de carbono formado no sistema ao longo do tempo.

$$Ba(OH)_2\ (aq) + 2\ HCl\ (aq) \rightarrow BaCl_2\ (aq) + 2\ H_2O\ (l) \qquad \text{(equação 4)}$$

2.3.2.2. Análises Térmicas

O termo análise térmica é frequentemente utilizado para descrever as técnicas analíticas que estudam o comportamento de uma propriedade de uma amostra em função do tempo, ou seja, quando uma amostra de um determinado material é sujeita a uma variação de temperatura, esta pode sofrer alterações físicas e/ou químicas ou até mesmo reagir com outros componentes, e a maioria dessas transformações são acompanhadas pela perda ou ganho de energia calorífica. De entre as técnicas mais utilizadas pode-se mencionar a análise térmica diferencial (DTA), a termogravimetria (TG) e a calorimetria diferencial de varrimento (DSC).[18]

A TG é uma técnica termoanalítica que mede a variação de massa (ganho ou perda) de uma amostra em função do tempo, temperatura ou atmosfera em que se encontra a amostra, em condições controladas pelo operador. Esta técnica é utilizada para determinar a composição de materiais e para estimar a estabilidade térmica do mesmo. Com esta técnica é possível caracterizar um material que tenha perda/ganho de massa devido a adsorção/dessorção de voláteis, decomposição, combustão, oxidação e redução[18].

A DSC é uma técnica de análise térmica que regista o fluxo de energia calorífica libertado em função da temperatura, para um dado material. É um método de variação entálpica, no qual a diferença no fornecimento de energia calorífica entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura, enquanto a substância em estudo e a referência são submetidas a um mesmo programa de temperatura rigorosamente controlado. Os resultados obtidos por esta técnica fornecem dados qualitativos e quantitativos em processos endotérmicos e exotérmicos, permitindo obter informações relativamente a alterações de propriedades físicas e/ou químicas como: temperaturas características (temperatura de fusão, cristalização, transição vítrea), grau de cristalinidade de um polímero, estabilidade térmicas e oxidativa, grau de pureza, entre outras[18].

3. Metodologia Experimental

Para o desenvolvimento deste trabalho foi necessário, inicialmente, compreender como são desenvolvidas as pastas de PVC e o processo industrial para produção de revestimentos na fábrica da Monteiro, Ribas – Revestimentos, S.A.. Após uma visita à fábrica para compreensão do funcionamento de cada unidade de produção e com base na dissertação de mestrado realizada no ano passado no âmbito deste tema, foi apresentado o produto selecionado para o estudo de biodegradabilidade.

O produto selecionado para o estudo continha 3 camadas poliméricas. A primeira camada, mais superficial, designada por ***top*** é a camada onde podem ser aplicados relevos, padrões ou outro tipo de efeitos requisitados pelo cliente. A segunda camada, designada por ***espuma***, confere um carácter flexível e esponjoso ao produto. A terceira camada, designada por ***laminação*** ou ***adesiva***, tem como função permitir a adesão entre a camada espuma e o suporte têxtil que será colocado na parte posterior do produto. Cada uma destas camadas apresentava diferentes constituintes e quantidades na sua composição, como pode ser consultado no Anexo A.1..

Após estudar o produto selecionado, definiu-se quais as alterações a realizar no mesmo quer a nível de substituição de constituintes, como alteração das quantidades dos mesmos, de modo a que contribuíssem para a biodegradabilidade do produto. Assim, foram realizadas diferentes versões do artigo à escala laboratorial e à escala piloto e, de seguida, foram efetuados ensaios físicos para verificar se as alterações induzidas conduziram a um produto com características semelhantes às do produto convencional.

Posteriormente, o produto convencional e o produto desenvolvido foram sujeitos a um ensaio de biodegradabilidade no laboratório do CIETI, com vista a verificar se efetivamente se obteve um produto mais biodegradável.

3.1. Ensaios para Obtenção de Novos Produtos

Na continuidade da dissertação de mestrado "Estudos de Biodegradabilidade em Couro Artificial"[19] realizada no ano anterior subjacente a este tema, e de modo a encontrar um ponto de partida para este trabalho, optou-se por repetir a última versão realizada no ano anterior, que pode ser consultada no Anexo A.2..

Esta versão, designada por produto bio versão 1, já continha amido como agente expansor e como substituto parcial da resina de PVC e a substituição do plastificante convencional por um plastificante biológico. É importante referir que o agente expansor se

apresentava sob a forma de um *masterbatch* contendo uma proporção em peso de amido/plastificante de 90:50 e que, uma vez que já não se estava a utilizar o *masterbatch* de azodicarbonamida, então também não se utilizou o catalisador uma vez que este é específico para aquele composto.

Esta versão voltou a ser realizada e tendo em conta a avaliação da mesma que já referia que o produto apresentava defeitos na superfície do filme ("bolhas") que promoviam uma má adesão ao suporte e que a expansão obtida não atingia os valores obtidos para o produto convencional, verificou-se que seria importante considerar outras opções. Deste modo, decidiu-se então realizar os seguintes estudos: substituição da carga por amido, estudo do *masterbatch* de amido, estudo do *masterbatch* de amido com água e ainda o estudo da quantidade do *masterbatch* na formulação. Todos os estudos referidos anteriormente foram realizados apenas na camada espuma, não existindo alterações nas outras camadas. A metodologia utilizada para estes estudos encontra-se mencionada dos capítulos 3.1.1. a 3.1.4..

Para realização dos estudos previamente mencionados foi necessário reproduzir o processo à escala laboratorial. Para tal, inicialmente todas as matérias-primas necessárias foram pesadas para um recipiente e, posteriormente, foram homogeneizadas até se obter uma pasta. Uma vez produzida a pasta, realizou-se a produção do artigo em si. Para tal, foi utilizado o equipamento disponível no laboratório, designado por *W. Mathis AG*. Este equipamento simula o processo produtivo que ocorre à escala industrial, pelo que foram utilizadas as mesmas temperaturas e tempo de permanência que no processo industrial, e permite obter amostras de dimensão A4 para avaliar/realizar alguns testes se necessário.

Este equipamento é composto por duas partes essenciais: uma estrutura com um papel acoplado onde é colocada a pasta e a estufa que permite a gelificação do pasta. Assim, primeiramente, foi colocado o papel pretendido para a produção do artigo na referida estrutura e, de seguida, foi introduzida na estufa de modo a eliminar qualquer vestígio de humidade. Depois deste passo, foi colocada a galga na posição adequada e foi ajustada a espessura e o peso. Após ter estes parâmetros controlados, aplicou-se a pasta movendo longitudinalmente a faca. Por fim, retirou-se a faca e introduziu-se a estrutura na estufa por um determinado período de tempo. Este processo foi repetido até se obter as três camadas do revestimento.

3.1.1. Estudo da Substituição da Carga por Amido

No trabalho realizado anteriormente, com a substituição parcial do amido na resina de PVC, verificou-se que havia a formação de defeitos na película como já referido. Deste modo, pode-se concluir que a substituição do amido na resina de PVC não era uma opção viável.

As cargas são substâncias sólidas, insolúveis, que são adicionados aos polímeros durante o processamento em quantidades suficientes para diminuir o custo final ou para alterar de forma controlada algumas das suas propriedades físicas. O amido possui algumas destas características e, portanto, decidiu-se realizar ensaios de modo a verificar se a substituição de amido na carga traria resultados favoráveis.

Assim, foram realizados ensaios em que ocorreu a substituição de 10 %, 50 % e 100 % da carga por amido. As versões mencionadas anteriormente, designadas por produto bio versão 2, 3 e 4 podem ser consultadas no Anexo A.3..

3.1.2. Estudo de diferentes proporções de amido : plastificante no *Masterbatch*

Na versão, designada por produto bio versão 1, o agente expansor apresentava-se sob a forma de um *masterbatch* contendo uma proporção em peso de plastificante/amido de 90:50. De modo a tornar o produto mais biodegradável, o primeiro passo realizado no âmbito deste estudo foi alterar o plastificante utilizado no *masterbatch*, ou seja, foi substituído o plastificante convencional pelo plastificante biológico.

Ainda relativamente a este estudo, decidiu-se estudar a proporção do plastificante/amido utilizada para se otimizar o *masterbatch*, isto é, decidiu-se alterar as quantidades do mesmo no *masterbatch* até se atingir uma proporção otimizada. Neste sentido, foram adotadas duas alternativas: a primeira alternativa consistiu em manter a quantidade do plastificante e alterar a quantidade de amido; a segunda alternativa consistiu em manter a quantidade de amido e alterar a quantidade de plastificante. Na Tabela 3.1. apresentam-se as quantidades usadas nas diferentes versões formuladas para as duas alternativas.

Tabela 3. 1. – Quantidades de amido e plastificante, em gramas, utilizadas nas diferentes versões realizadas para a alternativa I e II.

Formulações	Amido (g)	Plastificante (g)
	Alternativa I	
5	120	50
6	100	
7	70	
8	50	
9	20	
	Alternativa II	

10		120
11		100
12	90	90
13		70
14		20

3.1.3. Estudo de diferentes proporções de amido : água : plastificante no *Masterbatch*

Segundo a literatura, a mistura em proporções adequadas de amido, água e plastificante forma uma solução homogénea que pode ser designada de *masterbatch*[20]. Esta solução quando introduzida numa pasta, após sofrer um processo de gelatinização, origina um polímero com um determinado grau de expansão. Deste modo, decidiu-se realizar um ensaio com a proporção, em peso, indicada na literatura que correspondia a 62:5:48 de amido/plastificante/água[20].

Com base no resultado obtido com o ensaio mencionado no parágrafo anterior decidiu-se realizar ensaios com diferentes proporções, em peso, de plastificante e água, a fim de avaliar se a sua diminuição ou aumento influenciavam as características do produto final. É importante mencionar que a quantidade de amido foi mantida constante ao longo de todos os ensaios. As versões formuladas para este estudo encontram-se mencionadas na Tabela 3.2..

Tabela 3. 2. - Quantidades de amido, plastificante e água, em gramas, utilizadas nas diferentes versões realizadas para o estudo do masterbatch.

	Quantidade (g)		
Versão	**Amido**	**Plastificante**	**Água**
15		25	25
16		25	55
17	70	55	25
18		0	50
19		10	55
20		5	55

3.1.4. Estudo da Quantidade de *Masterbatch* na Formulação

A fim de verificar a influência do *masterbatch* na expansão do produto, foram realizados ensaios com maiores quantidades do mesmo, uma vez que, dependendo dos componentes que

constituem o *masterbatch* pode existir a necessidade da formulação apresentar maior quantidade para se verificar a expansão do produto.

Este estudo foi realizado tanto para o *masterbatch* de amido como para o *masterbatch* de amido com água. Na Tabela 3.3., como se pode observar o valor deste composto para o produto convencional correspondia a 4,00 g. Para os ensaios do *masterbatch* de amido, este valor foi aumentado para o dobro e o triplo. Para o *masterbatch* de amido com água este valor foi aumentado para o dobro, o triplo e o quádruplo.

Tabela 3. 3. - Quantidades de masterbatch de amido e masterbatch de amido com água, em gramas, utilizadas nas diferentes versões realizadas para o estudo da quantidade masterbatch presente na formulação.

Quantidade do Masterbatch na Formulação da Camada Espuma (g)	
Versão	***Masterbatch* de Amido**
21	8,00
22	10,00
23	12,00
Versão	***Masterbatch* de Amido com Água**
24	8,00
25	12,00
26	16,00

Ainda relativamente a este estudo foi realizado um ensaio sem *masterbatch* presente na formulação. Este ensaio foi realizado com o intuito de verificar como seria o produto a nível visual sem a presença do mesmo e para ser mais fácil comparar visualmente se ocorriam alterações a nível de expansão nas versões referidas anteriormente.

Para além deste ensaio, foi ainda realizado um ensaio com uma proporção, em peso, de 50:50 de *masterbatch* de azodicarbonamida/ *masterbatch* de amido. Este ensaio teve como objetivo verificar se com a presença parcial da azodicarbonamida ocorria uma maior expansão do produto. É importante salientar que neste ensaio foi utilizado um catalisador (*kicker*) para o masterbatch de azodicarbonamida para promover a rapidez da reação de decomposição da mesma.

3.1.5. Ensaios à Escala Piloto

Os produtos que foram realizados à escala laboratorial permitiram tirar algumas conclusões comparativas de propriedades mecânicas, expansão do produto e aspeto visual e estético do mesmo uma vez que foram realizados nas mesmas condições. No entanto, para existir uma avaliação correta das propriedades mecânicas e físicas dos produtos formulados é recomendado que estes sejam produzidos à escala piloto porque nesta, as condições de tempo de residência na estufa e as temperaturas de gelificação, assim como o próprio método e equipamentos usados se aproximam mais do processo realizado à escala industrial.

Deste modo, com base nos resultados obtidos dos estudos realizados, decidiu-se realizar três produtos à escala piloto:

- **Produto Bio Versão 16.1** - continha *masterbatch* de amido com água na proporção de 70:25:55, em peso, de amido/plastificante/água, sendo que o plastificante usado nesta versão corresponde ao plastificante biológico. Nesta mesma versão foi utlizado um suporte têxtil de algodão com o intuito de aumentar a biodegradabilidade do produto;
- **Produto Bio Versão 16.2** - continha *masterbatch* de amido com água na proporção de 70:25:55, em peso, de amido/plastificante/água, sendo que o plastificante usado nesta versão corresponde ao plastificante biológico. Nesta mesma versão foi utlizado um suporte têxtil igual ao utilizado no produto convencional;
- **Produto Convencional** – esta versão foi realizada com o objetivo de ser utilizada como objeto de comparação com os produto bio versão 16.1 e 16.2..

3.2. Caracterização do Produto Final

Após a produção de cada produto à escala piloto tornou-se necessário caracterizá-lo. Deste modo, é importante referir os ensaios físicos realizados, assim como os equipamentos utilizados para esse fim. Os procedimentos e respetivas normas para tal, encontram-se detalhados desde o capítulo 3.2.1. até ao capítulo 3.2.11..

3.2.1. Peso e Espessura

A determinação do peso e da espessura seguem, respetivamente, as normas ISO 2286-2 e ISO 2286-3. O peso define-se como o quociente entre a massa da amostra e a superfície da mesma e a espessura como a distância entre a face e o verso da amostra.

Para a determinação do peso, tomou-se uma tira de toda a largura do rolo e cortaram-se 3 amostras: uma amostra no centro da tira e duas amostras nas extremidades a uma distância de 5 cm das bordas. De seguida, pesou-se cada uma destas amostras e registou-se o valor obtido.

Para a determinação da espessura, repetiu-se exatamente o mesmo processo referido no parágrafo anterior. Contudo, em vez de se pesar as amostras, utilizou-se um medidor de espessuras para verificar a espessura de cada amostra.

3.2.2. Viscosidade de *Brookfield*

A viscosidade de *Brookfield* é medida segunda a norma ISO 2555:1989, usando um viscosímetro de *Brookfield*. Para este ensaio, recolheu-se uma amostra da pasta em estudo e colocou-se na plataforma do viscosímetro, o qual tem um mecanismo que aciona uma haste, provocando uma força de cisalhamento na pasta. Esta propriedade é muito importante uma vez que define o comportamento reológico das pastas obtidas e, consequentemente, permite determinar a possibilidade de aplicação das mesmas nos equipamentos disponíveis. Na Figura 3.1., encontra-se uma representação fotográfica do instrumento utilizado para medição, o viscosímetro *Brookfield DV-II*.

Figura 3. 1. - Viscosímetro de Brookfield utilizado para medição da viscosidade das pastas.

3.2.3. Resistência à Tração e ao Rasgamento

A resistência à tração é definida como a força necessária para provocar a rotura de uma amostra quando sujeita a uma carga ou força de tração. A resistência ao rasgamento é definida como a força média necessária para realizar o rasgamento de uma amostra. Para os ensaios de resistência à tração e ao rasgamento recorreu-se a um dinamómetro, *Shimadzu* , representado na Figura 3.2..

Para os ensaios foram preparados 6 provetes por cada versão ensaiada com dimensões de 25 cm por 5 cm, sendo os provetes cortados tanto no sentido da trama como no sentido da teia, ou seja, no sentido vertical e horizontal da malha do suporte. Os provetes para os ensaios de resistência ao rasgamento possuíam ainda um corte de 10 cm no sentido da largura. Depois, os provetes foram colocados no dinamómetro e procedeu-se à realização do ensaio com base nas normas de resistência à tração e resistência ao rasgamento, sendo respetivamente, a norma ISO 1421 e a norma ISO 4674-1.

Figura 3. 2. – Dinamómetro utilizado para realização de ensaios mecânicos e físicos.

3.2.4. Resistência da Adesão do Revestimento

O ensaio de adesão tem como objetivo testar a força que é necessário exercer, pelo dinamómetro, para separar a camada polimérica do suporte têxtil usado no produto.

Para tal, foram preparados 6 provetes correspondentes a cada uma das versões ensaiadas com dimensões de 5 cm por 20 cm, sendo os provetes cortados tanto no sentido da trama como no sentido da teia. Posteriormente, os provetes foram colocados num recipiente contendo acetato de etilo, de forma a ficarem completamente molhados até cerca de metade do seu comprimento. Após este processo, a metade que continha acetato de etilo foi separada manualmente do suporte têxtil e deixaram-se os provetes secar à temperatura ambiente. De

seguida, os provetes foram colocados no dinamómetro e procedeu-se à realização do ensaio com base na norma de adesão ao revestimento, a norma ISO 2411.

3.2.5. Resistência à Flexão a 23 °C

O ensaio de resistência à flexão consiste na flexão da amostra durante um determinado número de ciclos a uma dada temperatura.

Para tal, foram preparados 3 provetes com dimensões de 4,5 cm por 7 cm, sendo os provetes cortados tanto no sentido da trama como no sentido da teia que, posteriormente, foram apertados com dobra formada e colocados em movimento basculante provocado pelo movimento axial de um dos grampos. O número de ciclos para cada ensaio correspondeu a 150 000 e a temperatura utilizada para todos os ensaios foi de 23 °C. Este ensaio é realizado recorrendo ao equipamento flexómetro de *Bally*, que se encontra representado na Figura 3.3., e baseia-se na norma ISO 5402.

Figura 3. 3. – Flexómetro de Bally.

3.2.6. Combustibilidade

O ensaio de combustibilidade tem como objetivo avaliar se o produto resiste à chama, isto é, permite avaliar a velocidade de combustão de um produto podendo o mesmo ser considerado auto extinguível ou não. A realização deste ensaio tem por base a norma FMVSS 302.

Para tal, foram preparados 2 provetes por cada versão realizada com dimensões de 10 cm por 35 cm, sendo os provetes cortados tanto no sentido da trama como no sentido da teia e, de seguida, estes foram marcados com 3,8 cm a partir das bordas, como se encontra representado na Figura 3.4. a). Depois, os provetes foram colocados na câmara de combustão, representada na Figura 3.4. b), e com recurso a um bico de *Bunsen* foi induzida a queima do

provete. A partir do momento em que a chama entrou em contacto com o provete foram cronometrados 20 segundos. Se nestes 20 segundos, o provete queimou até à marca estabelecida então o produto foi considerado auto extinguível. Pelo contrário, se o provete continuou a queimar após a marca estabelecida então deve-se continuar a cronometrar o tempo total que o provete demorou a queimar.

Figura 3. 4. – a) Provetes no sentido da trama e no sentido da teia para ensaios de combustibilidade. b) Câmara de Combustão para ensaio de combustibilidade.

3.2.7. Resistência à Abrasão

O ensaio de resistência à abrasão tem como objetivo avaliar o desgaste provocado numa amostra de produto quando sujeito a um movimento rotativo provocado por pesos. Para este ensaio foram preparados 3 provetes com formato circular que, posteriormente, foram colocados no equipamento abrasímetro *"Martindale"*, representado na Figura 3.5., e foram sujeitas a 150 000 ciclos de abrasão, a seco. No final dos ciclos, os provetes foram avaliados segundo uma escala de 0 a 5, ou seja, sem modificações ou modificações muito graves. Este ensaio baseia-se na norma ISO 5470-2.

Figura 3. 5. - Abrasímetro "Martindale".

3.2.8. Resistência à Luz

O ensaio de resistência à luz tem como objetivo avaliar o comportamento de um produto quando sujeito à luz durante um determinado período de tempo.

Para este ensaio foram preparados 3 provetes, correspondentes a cada uma das versões ensaiadas, com dimensões de 3 cm por 12 cm. Estes provetes foram colocados no equipamento *ARA-LUX*, com recurso a um suporte metálico, por 168 horas consecutivas. No final deste tempo, os provetes foram retirados do equipamento e avaliados a partir de uma escala denominada por escala dos azuis, que estabelece a diferença de cor entre um provete antes e depois de ter estado sujeito à luz, sendo que esta escala vai de 0 a 8. Este ensaio baseia-se na norma ISO 105-B02.

3.2.9. Biodegradabilidade

3.2.9.1. Teste de *Sturm*

Para a avaliação da biodegradabilidade foi adotado o teste de *Sturm*, já descrito no capítulo 2.3.2.. No decorrer deste estudo foram testados dois produtos: produto convencional e produto bio versão 16.1.. O produto convencional consiste num artigo que contém a composição do plastisol convencional usado na empresa e o produto bio versão 16.1. que consiste num artigo em que ocorreu a substituição do plastificante tradicionalmente usado por um plastificante biológico e também a substituição do *masterbatch* de azodicarbonamida por um *masterbatch* contendo amido, água e plastificante numa proporção de 70:55:25 em peso.

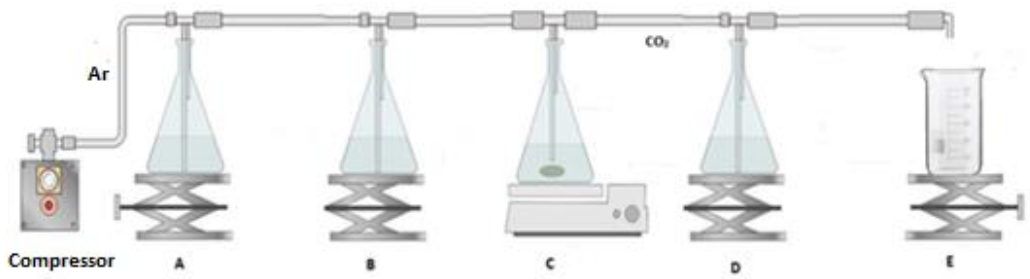


Figura 3. 6. – Montagem Experimental para o ensaio de biodegradabilidade.

O ensaio de biodegradabilidade consiste numa montagem experimental constituída por quatro matrazes, como representado na Figura 3.6..

Nos matrazes A e B, foram colocados 400 mL de hidróxido de potássio (KOH) a 5 mol/L e estes matrazes tiveram como função absorver o dióxido de carbono (CO_2) proveniente do ar produzido pela bomba de aquário, da marca e modelo *BOYU S-2000A*.

No matraz C, denominado como reator, foram colocados 250 mL de meio de cultura *Saboraud*, cuja composição pode ser consultada na Tabela 3.4., 12 g de amostra do produto a testar e 60 g de solo. Este matraz foi mantido à temperatura ambiente e sujeito a agitação mecânica por meio de um agitador magnético.

Tabela 3. 4. - Composição do meio de Saboraud preparado em 1L de água desionizada.

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

No matraz D foram colocados 200 mL de hidróxido de bário [$Ba(OH)_2$] a 0,15 mol/L e este matraz teve como função aprisionar o dióxido de carbono (CO_2) proveniente dos matrazes anteriores.

A cada 48 horas, este matraz foi retirado da instalação e o seu conteúdo foi titulado com uma solução padrão de ácido clorídrico (HCl) a 0,15 mol/L, quantificando-se desse modo o dióxido de carbono formado no sistema ao longo do tempo. Aquando o momento de retirar o matraz da instalação foi necessário colocar outro no seu lugar, sendo que este novo matraz foi colocado previamente em ácido nítrico (HNO_3) a 0,1 mol/L e água desionizada para lavagem e, de seguida, foi esterilizado em autoclave *AJC Uniclave 88* por aproximadamente 20 minutos a 120 °C. Este procedimento foi realizado a todos os materiais utilizados na instalação experimental tais como matrazes, tubos, adaptadores, entre outros.

Paralelamente aos ensaios realizados aos dois produtos selecionados para este estudo foi ainda realizado um ensaio em branco, ou seja, no matraz C (reator) foram colocados todos os componentes necessários à exceção da amostra. Este ensaio teve como intuito perceber em que momento a concentração de microrganismos começou a diminuir por falta de nutrientes no solo e, ao mesmo tempo, nos ensaios contendo as amostras, se se manteve o crescimento e produção de dióxido de carbono, isto é, se ocorreu crescimento biológico. Na Figura 3.7. encontra-se uma representação fotográfica da montagem experimental utilizada durante este estudo.

Figura 3. 7. – Representação fotográfica da montagem experimental utilizada no estudo de biodegradação.

3.2.9.2. Perda de Massa

Previamente ao ensaio de biodegradabilidade foi necessário eliminar a humidade presente nas amostras. Deste modo, as amostras foram colocadas na estufa *Binder FED* a 80 °C até peso constante. Após o estudo da biodegradação, as amostras foram lavadas com água desionizada para retirar vestígios de solo e voltou-se a repetir a etapa referida anteriormente. Assim, foi permitido avaliar a perda de massa no processo de biodegradação.

3.2.9.3. Caracterização do Solo

O solo contendo os microrganismos desejados para a biodegradação das amostras em estudo consistia numa mistura fertilizante para plantas contendo turfa, terra franca e fertilizante orgânico de origem animal. Previamente aos ensaios de biodegradabilidade foi realizada a

caracterização do solo sendo realizados os ensaios enunciados do capítulo 3.2.10.1.1. até ao capítulo 3.2.10.1.5..

i. Determinação da Humidade

A realização deste ensaio teve por base a norma EN 14774-3:2009. Deste modo, foram colocados três cadinhos vazios na estufa a 105 ± 2 °C até que fosse atingido peso constante. De seguida, pesou-se os cadinhos vazios e pesou-se aproximadamente 5 g de solo para cada cadinho. Depois os cadinhos foram colocados na estufa a 105 ± 2 °C até peso constante.

ii. Determinação do Teor de Nitrogénio

Para a realização deste ensaio foi adotado o método de *Kjeldahl*[22]. Este método baseia-se na oxidação dos compostos orgânicos através da adição de ácido sulfúrico concentrado e divide-se em três etapas.

Na primeira etapa, denominada por digestão, pesou-se rigorosamente cerca de 1,0000 g de solo para seis tubos de vidro. De seguida, adicionou-se 25 mL de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) e duas pastilhas de catalisador. Após este passo, os tubos de vidro foram colocados no equipamento de digestão por aproximadamente duas horas.

Na segunda etapa, denominada como destilação, adicionou-se 75 mL de água desionizada a cada um dos tubos e conectou-se ao equipamento de destilação *Kjeldahl*. Ao mesmo tempo, foi colocado um matraz no mesmo equipamento contendo 25 mL de ácido bórico (H_3BO_3) e 3 gotas de indicador. De seguida, iniciou-se a destilação por cinco minutos.

Por último, realizou-se uma titulação de retorno com ácido clorídrico até a solução contida no matraz passar de coloração verde a coloração rosa/roxa e anotou-se o volume gasto de solução de ácido clorídrico. Este ensaio foi realizado em triplicado.

iii. Determinação do Teor de Carbono

Para a determinação do carbono presente no solo recorreu-se ao método de *Mebius*[22]. Para tal, pesou-se rigorosamente cerca 0,0500 g de solo para um tubo e adicionou-se 10,00 mL de solução de dicromato de potássio 0,0167 mol/L e 20 mL de ácido sulfúrico concentrado. De seguida, colocou-se o tubo no equipamento de digestão durante 30 minutos a 100 °C. Findo este tempo, o conteúdo contido no tubo foi transferido para um matraz de 500 mL ao qual se adicionou 200 mL de água desionizada, 10 mL de ácido fosfórico concentrado e 4 a 5 gotas de indicador difenilamina sulfonato de sódio. Por fim, realizou-se a titulação do conteúdo resultante com sulfato ferroso amoniacal até mudança de cor. Este ensaio foi realizado em triplicado.

iv. Determinação do pH

A realização deste ensaio teve por base a norma D 4972 – 01. Para tal, foram pesadas 10 g de solo para um gobelé ao qual foram adicionados 10 mL de água destilada. De seguida, misturou-se o conteúdo do gobelé e deixou-se repousar por 1 hora. Ao final deste tempo, mediu-se o pH da solução através de um medidor de pH e através de papel indicador de pH. Depois, repetiu-se exatamente o mesmo procedimento utilizando solução de cloreto de cálcio 0,01 mol/L. Este ensaio foi realizado em triplicado.

v. Determinação do Teor de Matéria Orgânica

O teor de matéria orgânica foi determinado por diferença de massa após sujeitar 3 amostras de solo a um aquecimento à temperatura de 600 °C durante 6 horas. Para tal, foram pesadas 3 amostras de solo entre 0,5 a 1 g e colocadas na mufla à temperatura mencionada. Após o tempo estipulado foram retiradas e pesadas novamente[23]. Este ensaio foi realizado em triplicado.

3.2.9.4. Análises Térmicas

A análise térmica teve como objetivo comparar as amostras de dois produtos , isto é, o produto convencional e o produto bio versão 16.1., quanto às suas propriedades térmicas antes e depois do ensaio de biodegradabilidade.

Para tal, recorreu-se a um calorímetro *Netzsch STA 449 F3 Jupiter* Este ensaio foi realizado por meio de um aquecimento num intervalo de temperaturas entre 35 e 400 °C. A sua taxa de aquecimento foi de 10 °C/min numa atmosfera de azoto e a massa de cada amostra correspondeu a aproximadamente 5 mg para o produto convencional e para o produto bio versão 16.1. Com este ensaio foi possível obter a temperatura de início de perda de massa (T_{onset}) e a temperatura de fim de perda de massa (T_{endset}).

4. Resultados e Discussão

Este capítulo está dividido em duas partes. No capítulo 4.1. são apresentados os resultados obtidos quanto aos ensaios realizados à escala laboratorial e à escala piloto para os vários estudos realizados ao longo deste trabalho. No capítulo 4.2. são apresentados os resultados obtidos para as versões que foram selecionadas para a produção à escala piloto.

4.1. Ensaios para Obtenção de Novos Produtos

Como já foi referido no capítulo 3.1., a primeira etapa consistiu na repetição do último produto obtido na dissertação de mestrado anterior, ou seja, a versão designada por produto bio versão 1. Esta versão continha amido como agente expansor e como substituto parcial da resina de PVC e a substituição do plastificante convencional por um plastificante biológico.

Após obter uma amostra à escala laboratorial, observou-se que esta amostra apresentava defeitos de película, ou seja, apresentava "bolhas" como se pode verificar na Figura 4.1..

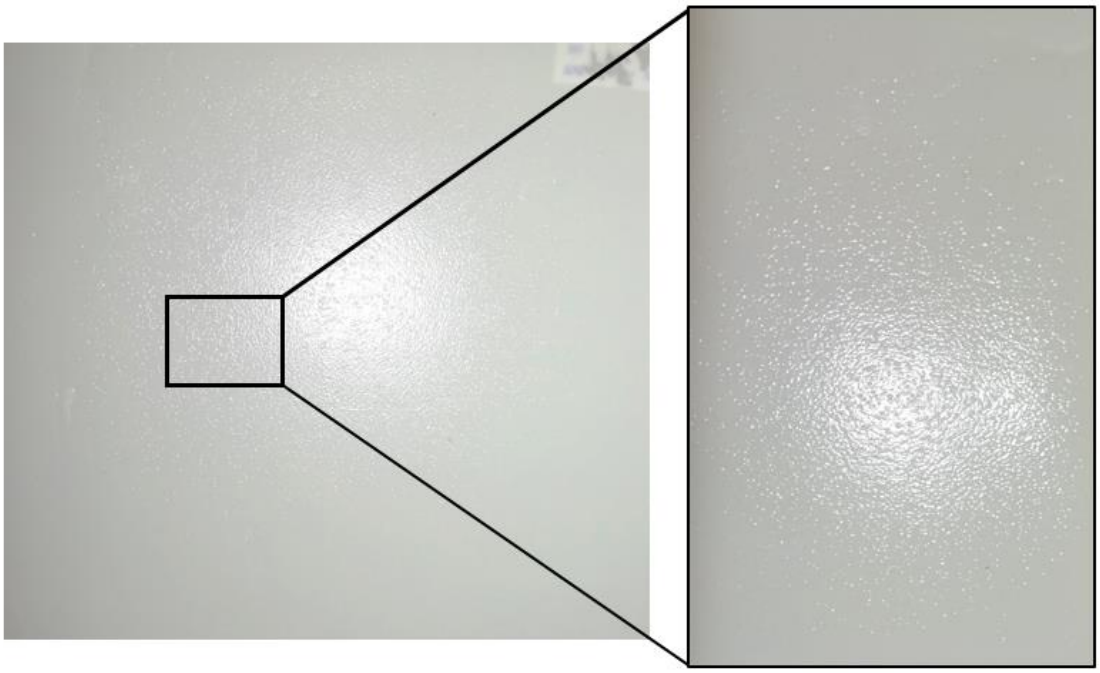


Figura 4. 1. – Amostra do produto bio versão 1 com defeitos de película.

Estes defeitos de película promoviam uma má adesão ao suporte têxtil, que contribuía para um desempenho inferior ao do produto convencional a nível de ensaios físicos. Por outro lado, não atingia a expansão pretendida comparativamente ao produto convencional sem suporte têxtil, sendo que se obteve uma espessura de 0,53 mm comparativamente à espessura

de 0,90 mm do produto convencional. Com este ensaio conclui-se que utilizar amido como substituto da resina de PVC não é uma boa opção.

Há vários parâmetros que influenciam o uso de uma substância como resina como o tamanho médio e a distribuição de partículas, assim como a porosidade e a capacidade de absorção de plastificantes e outros aditivos. Assim, o resultado obtido pode ser justificado pelo facto de o amido utilizado não possuir um tamanho e distribuição de partículas adequada ao processamento do produto ou também pelo facto de este não possuir uma porosidade uniforme.

4.1.1. Estudo da Substituição da Carga por Amido

Para este estudo pretendia-se a realização de ensaios em que ocorria a substituição de 10 %, 50 % e 100 % da carga por amido.

Com a realização da versão 10, em que ocorria a substituição de 10 % da carga por amido, verificou-se que também ocorria a formação de bolhas na película, conferindo um aspeto pouco estético e uma má adesão ao revestimento. Deste modo, não se procedeu à realização das versões 9 e 11 uma vez que com o aumento da quantidade de amido como substituto da carga, provavelmente o resultado obtido seria ainda mais prejudicial.

Através deste estudo, concluiu-se que utilizar amido como substituto de carga nesta formulação não é benéfico. Para utilizar uma substância como carga deve-se ter em conta alguns aspetos tais como: aspeto e forma física (tamanho e distribuição do tamanho das partículas), natureza química da superfície das partículas, pureza química, higroscopicidade, entre outros. A justificação para o resultado obtido pode dever-se à presença de contaminantes, que no caso de serem orgânicos, podem volatilizar-se durante o processamento provocando a formação de bolhas.

4.1.2. Estudo de diferentes proporções de amido : plastificante no *Masterbatch*

A primeira etapa deste estudo consistiu na alteração do plastificante convencional utilizado no *masterbatch* de amido, por um plastificante biológico. Pela Figura 4.2., pode-se comprovar que com esta primeira etapa do estudo, a amostra resultante não apresentava defeitos na película, indicando que a substituição pelo novo plastificante resulta num produto sem defeitos estéticos.

A segunda etapa consistiu no estudo da proporção do plastificante/amido utilizada no *masterbatch* e foram selecionadas duas alternativas. É importante salientar que um *masterbatch* é considerada uma mistura de uma substância em pó, neste caso o amido, com um

plastificante, neste caso o plastificante biológico. Para uma solução ser considerada *masterbatch* deve possuir um aspeto homogéneo, sem separação de fases e consistente.

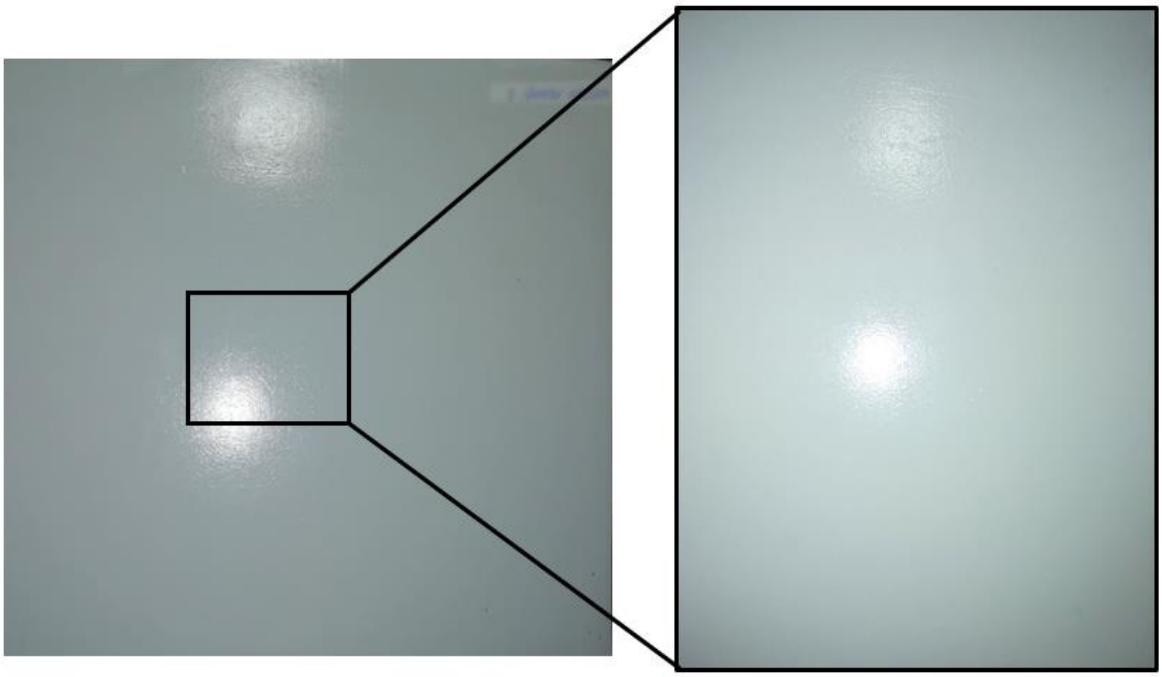


Figura 4. 2. – Amostra do produto com substituição do plastificante convencional por plastificante biológico.

Na Alternativa I (Tabela 3.1.) verificou-se que, para a versão 5 e 6, a quantidade de amido era demasiado elevada em relação à quantidade de plastificante, formando uma solução em que o amido não se dissolvia no plastificante. Deste modo, embora possa ser considerado um *masterbatch*, este não apresentava as características necessárias para ser implementado na formulação do produto. A versão 9 apresentou um comportamento semelhante na medida em que a quantidade de plastificante presente era demasiado elevada comparativamente à quantidade de amido, formando uma solução demasiado líquida que também não possuía as características necessárias para ser implementado na formulação do produto.

Quanto à versão 8 observou-se que ocorria a formação de uma solução, contudo, o amido não se dissolvia totalmente no plastificante, conduzindo à formação de duas fases distintas, ou seja, não havia homogeneidade. Este problema pode ser observado na Figura 4.3.. Deste modo, esta versão não tinha as características necessárias para ser empregue na formulação.

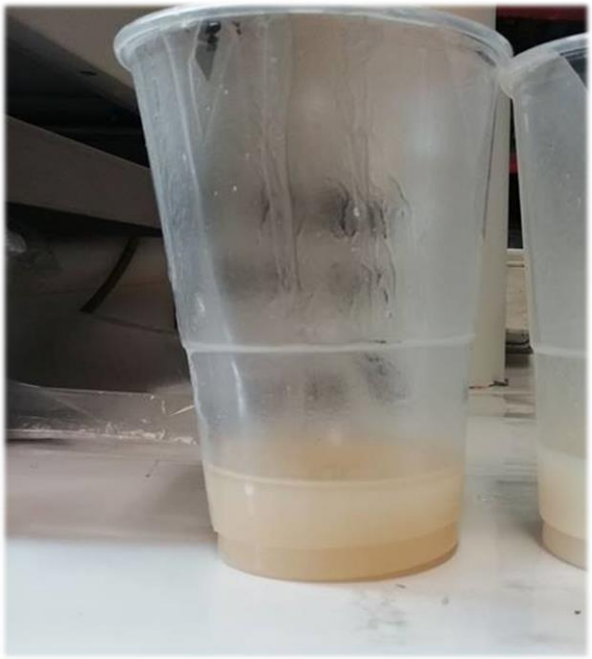


Figura 4. 3. – Observação das duas fases no masterbatch da versão bio 8.

Por último, a versão 7 foi a única versão da Alternativa I em que se verificou que ocorria a formação de uma solução em que o amido se dissolvia totalmente no plastificante, obtendo-se uma solução homogénea e consistente, sendo considerado um *masterbatch* adequado à formulação.

Na Alternativa II (Tabela 3.1.), verificou-se que as versões 10 e 11 apresentavam um comportamento idêntico à versão 9 da Alternativa I, isto é, como a quantidade de plastificante é muito superior comparativamente à do amido, forma-se uma solução que não tem as características adequadas à sua aplicação na formulação. A versão 14 possui um comportamento semelhante às versões 5 e 6 da Alternativa I. Assim, na Alternativa II obteve-se duas alternativas viáveis para aplicação na formulação do produto que corresponderam às versões 12 e 13. Nestas versões houve a formação de uma mistura homogénea e consistente, sem formação de duas fases.

A partir da Alternativa I, foi possível concluir que se a quantidade de amido for mantida constante e se ocorrer o aumento do plastificante, nas versões com menor concentração de amido, há uma menor formação de defeitos de película, ou seja, menor quantidade de bolhas. Tal pode ser justificado pela menor quantidade de amido o que produz na sua degradação uma menor quantidade de "bolhas". O mesmo comportamento ocorre na Alternativa II, podendo afirmar-se que é benéfico para o produto diminuir à quantidade de amido presente no *masterbatch*.

4.1.3. Estudo de diferentes proporções de amido : água : plastificante no *Masterbatch*

Neste estudo foram realizados ensaios com diferentes proporções, em peso, de amido, plastificante e água, a fim de avaliar a sua influência no produto final.

Nas versões 15 e 17 (Tabela 3.2.), em que a quantidade de amido foi constante e que a quantidade de plastificante era igual e superior à de água, respetivamente, verificou-se que ocorria a formação de uma solução em que o amido não se dissolvia no plastificante, formando uma pasta espessa. Deste modo, embora possa ser considerado um *masterbatch*, este não apresentava as características necessárias para ser implementado na formulação do produto.

Na versão 17 em que a quantidade de água era inferior à do plastificante, observou-se que havia a formação de uma mistura homogénea, sem formação de duas fases distintas. Deste modo, conduziu a um *masterbatch* possível de ser aplicado na formulação. Na aplicação desta versão, verificou-se que a utilização da água numa percentagem pequena comparativamente ao plastificante conduz a um produto final sem defeitos de película.

Tendo em conta este resultado, foram realizadas as versões 18, 19 e 20 (Tabela 3.2.). Com estas versões foi possível concluir que não se beneficiou da diminuição do plastificante ou ausência, uma vez que se verifica que há formação de defeitos severos na película, aumentando os mesmos com a diminuição do plastificante. Estes defeitos na película impedem a adesão ao suporte têxtil logo esta não é uma opção viável para o produto em causa.

Contudo, este estudo não resolveu o problema de expansão do produto uma vez que todas as versões realizadas apresentaram uma espessura de 0,45 mm, ou seja, muito inferior comparativamente ao produto convencional que apresenta uma espessura de 0,90 mm. Estas espessuras foram medidas sem a aplicação do suporte têxtil.

O resultado obtido na versão 17 (Tabela 3.2.) pode ser possivelmente justificado pela interação entre o amido e água. O amido na presença de água e quando sujeito a temperaturas elevadas, leva à quebra das ligações mais fracas das pontes de hidrogénio entre as cadeias de amilose e amilopectina. Deste modo, os grãos de amido absorvem água, aumentando o seu volume. Deste modo, o amido perde a sua estrutura molecular e, consequentemente, as suas propriedades transformando-se numa pasta com comportamento pseudoplástico. Este processo denomina-se por gelatinização[14].

4.1.4. Estudo da Quantidade de *Masterbatch* na Formulação

Este estudo foi realizado para verificar a influência do *masterbatch* na expansão do produto, tendo sido realizados ensaios com maiores quantidades do mesmo. Este estudo foi realizado tanto para o *masterbatch* de amido como para o *masterbatch* de amido com água. A expansão do produto foi verificada através da medição das espessura das amostras obtidas nas diferentes versões. É importante salientar que estes ensaios foram realizados para uma temperatura de 200 °C e um tempo de residência de 1 minuto.

Para as versões realizadas neste estudo verificou-se que com o aumento da quantidade de *masterbatch* na formulação, não ocorreu o aumento da expansão do produto. Na Tabela 4.1. encontram-se os resultados de expansão obtidos para as diferentes versões realizadas e também para o produto convencional.

Tabela 4. 1. – Valores obtidos para a espessura, em milímetros, das diferentes versões realizadas.

Versão	Espessura (mm)
Convencional	0,90
21	0,45
22	0,45
23	0,48
24	0,52
25	0,52
26	0,52

Através dos valores obtidos na Tabela 4.1., verifica-se que nestes estudos,, as espessuras obtidas são idênticas e, portanto, pode-se admitir que o aumento *do masterbatch* não provoca nenhuma diferença na espessura do produto. Por outro lado, todas as espessuras obtidas são inferiores à espessura do produto convencional.

Ainda relativamente a este estudo, verificou-se que com o aumento da quantidade de *masterbatch* ocorre um aumento significativo de defeitos na película que conferem um aspeto pouco estético ao produto. Na Figura 4.4. pode-se observar este resultado.

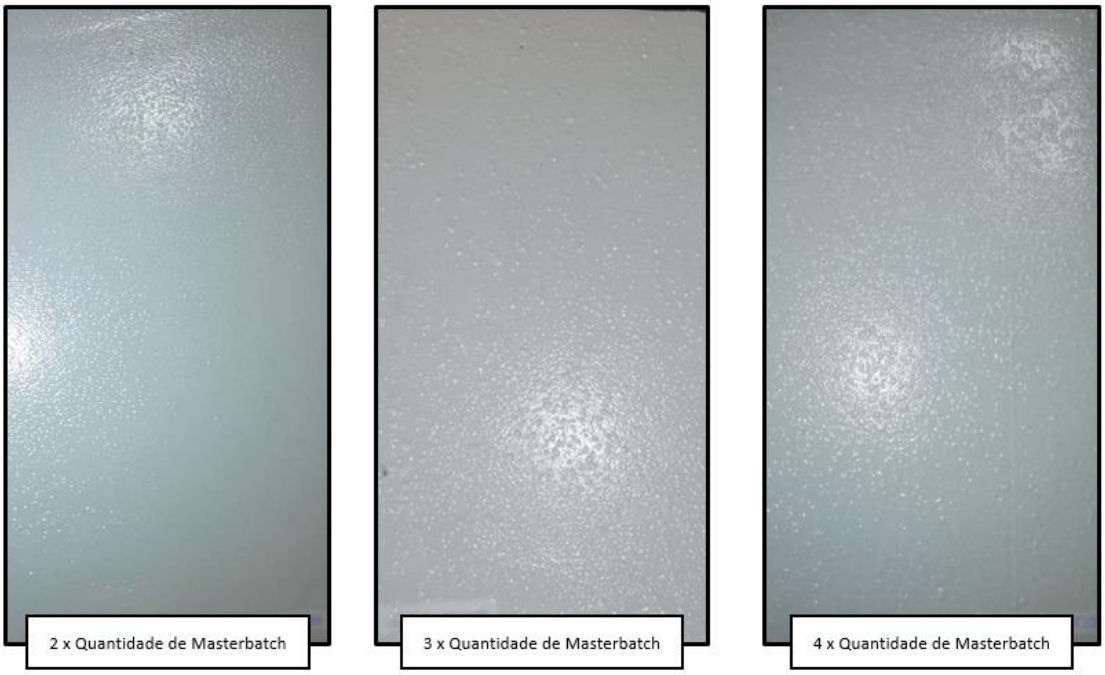


Figura 4. 4. – Defeitos de película com o aumento da quantidade de masterbatch de amido com água.

Ainda relativamente a este estudo foram realizadas duas versões: um ensaio sem *masterbatch* presente na formulação e um ensaio com uma proporção, em peso, de 50:50 de *masterbatch* de azodicarbonamida/*masterbatch* de amido. Em ambos os ensaios verificou-se que não ocorreram diferenças na expansão do produto.

Com este estudo pode-se concluir que a quantidade de masterbatch não tem influência na expansão do produto e que, a espessura obtida com a substituição da azodicarbonamida por amido nunca atinge valores iguais aos do produto convencional.

4.2. Caracterização do Produto Final

Os ensaios para a caracterização do produto final foram realizados no produto convencional, produto bio versão 16.1. e produto bio versão 16.2., à exceção da viscosidade de *Brookfield* que foi medida nas diferentes versões formuladas.

4.2.1. Viscosidade de *Brookfield*

Os resultados da medição da viscosidade (cps) em função de cada uma das taxas de deformação em rotações por minuto (rpm) foram realizados para todos os estudos mencionados

no capítulo 4.1., à exceção do estudo da substituição da carga por amido. Os resultados obtidos para a viscosidade encontram-se no Anexo B.

Quanto à determinação da viscosidade é importante salientar que esta característica foi medida no sentido de verificar a possibilidade das pastas produzidas nas diferentes versões, poderem ser aplicadas nos equipamentos usados na produção.

No entanto, com base nas dissertações de mestrado realizadas no âmbito deste tema, pode-se admitir que as várias versões realizadas assumem um comportamento reológico de um pseudoplástico, ou seja, a viscosidade diminui com o aumento da taxa de deformação e, a viscosidade das pastas, aumenta consideravelmente com o tempo, ou seja, o plastisol vai ficando mais espesso até atingir um limite, mantendo-se constante após o mesmo – envelhecimento da pasta.

4.2.2. Resistência à Tração e ao Rasgamento

Os resultados dos ensaios de resistência à tração, alongamento na rotura e resistência ao rasgamento encontram-se na Tabela 4.2..

Tabela 4. 2. – Valores obtidos para os ensaios de resistência à tração e resistência ao rasgamento das versões realizadas à escala piloto.

Ensaios	Direção do Suporte	Produto Convencional	Produto Bio Versão 16.1.	Produto Bio Versão 16.2.	Especificação
Resistência à Tração (N)	Teia	504,7	422,3	497,5	>=300
	Trama	280,1	322,9	314,3	>=200
Resistência ao Rasgamento (N)	Teia	48,8	23,3	57,9	>=30
	Trama	32,1	26,4	34,8	>=30

Pela observação da Tabela 4.2., verifica-se que todos os valores obtidos nos diferentes ensaios para os produtos convencional, bio versão 16.1. e bio versão 16.2. se encontram todos acima do valor da especificação e da mesma ordem de grandeza, à exceção do produto bio versão 16.1. no ensaio de resistência ao rasgamento.

No ensaio de resistência à tração, verifica-se que os valores obtidos para o produto bio versão 16.1. e o produto bio versão 16.2. são muito idênticos, podendo afirmar-se que a

substituição do suporte sintético por um suporte de algodão não afeta negativamente o comportamento do produto.

Quanto ao ensaio de resistência ao rasgamento, pode-se observar que os valores obtidos para o produto bio versão 16.1. são inferiores não só relativamente ao valor da especificação, como também comparativamente ao produto bio versão 16.2.. Deste modo, pode-se afirmar que o uso do suporte de algodão, embora benéfico no ensaio de resistência à tração, não teve o mesmo resultado no ensaio de resistência ao rasgamento, uma vez que a resistência ao rasgamento depende de outros fatores como a viscosidade da pasta de laminação ou o aperto do rolo de laminação.

4.2.3. Resistência à Adesão do Revestimento

Os resultados dos ensaios de resistência à adesão do revestimento encontram-se na Tabela 4.3..

Tabela 4. 3. - Valores obtidos para o ensaio de resistência à adesão do revestimento das versões realizadas à escala piloto.

Ensaio	Direção do Suporte	Produto Convencional	Produto Bio Versão 16.1.	Produto Bio Versão 16.2.	Especificação
Resistência à Adesão do Revestimento (N/5 cm)	Teia	43,1	72,3	45,6	>=40
	Trama	32,0	33,2	24,0	>=30

Através dos resultados obtidos na Tabela 4.3., verifica-se que à exceção do valor na trama no produto bio versão 16.2., todos os valores obtidos se encontram de acordo com os valores estabelecidos como especificação.

Os valores obtidos para o produto convencional e para o produto bio versão 16.2. são muito semelhantes, logo pode-se concluir que a alteração do plastificante convencional para o plastificante biológico não alterou a adesão do produto final. Assim, pode-se admitir que a interação entre o plastificante biológico e o amido pode ser benéfica na medida em que não influenciam negativamente a adesão do revestimento.

Os valores obtidos para o produto bio versão 16.1. são ligeiramente superiores comparativamente aos valores obtidos para o produto convencional e para o produto bio versão 16.2., principalmente no sentido da teia. Este resultado pode ser justificado pelo uso de um suporte diferente na versão 16.1. e, portanto, pode-se inferir que o facto de se usar um suporte de algodão pode ser benéfico na adesão do revestimento.

4.2.4. Flexão a 23 °C

Os resultados dos ensaios de flexão a 23 °C encontram-se na Tabela 4.4..

Tabela 4. 4.- Valores obtidos para o ensaio de flexão a 23 °C das versões realizadas à escala piloto.

Ensaio	Direção do Suporte	Produto Convencional	Produto Bio Versão 16.1.	Produto Bio Versão 16.2.	Especificação
Flexão a 23 °C (ciclos)	Teia	150 000	150 000	150 000	100 000
	Trama	150 000	150 000	150 000	100 000

Pela observação dos resultados obtidos, conclui-se que tanto o produto convencional, como os produtos bio versão 16.1. e versão 16.2. apresentam um resultado acima do valor estabelecido como especificação. Deste modo, pode-se afirmar que as alterações realizadas nas diferentes versões não apresentaram um efeito negativo quanto à flexão no produto final.

4.2.5. Combustibilidade

Os resultados dos ensaios de combustibilidade encontram-se na Tabela 4.5..

Tabela 4. 5. - Valores obtidos para o ensaio de combustibilidade das versões realizadas à escala piloto.

Ensaio	Direção do Suporte	Produto Convencional	Produto Bio Versão 16.1.	Produto Bio Versão 16.2.	Especificação
Combustibilidade	Teia	Auto extinguível	Auto extinguível	Auto extinguível	Auto extinguível
	Trama	Auto extinguível	Auto extinguível	Auto extinguível	Auto extinguível

Pela Tabela 4.5., pode-se confirmar que todos os produtos obtidos nas diferentes versões obedeciam à especificação e eram considerados auto extinguíveis. Este resultado pode ser justificado parcialmente pela presença de retardantes de chama na formulação das diferentes versões. Como estes não foram alterados relativamente ao produto convencional, o resultado permanece igual. Ao mesmo tempo, pode-se concluir que nenhuma das matérias-primas introduzidas parece influenciar esta propriedade.

4.2.6. Resistência à Abrasão

Os resultados dos ensaios de resistência à abrasão encontram-se na Tabela 4.6..

Tabela 4. 6. - Valores obtidos para o ensaio de resistência à abrasão das versões realizadas à escala piloto.

Ensaio	Produto Convencional	Produto Bio Versão 16.1.	Produto Bio Versão 16.2.	Especificação
Resistência à Abrasão (ciclos)	150000 - Grau 1	150 000 - Grau 1	150 000 - Grau 1	150 000 – Grau 1

Relativamente a este ensaio, verificou-se que todos os produtos realizados cumpriam a especificação, ou seja, são resistentes a 150 000 ciclos de abrasão e que há uma ligeira modificação do brilho do produto, contudo, não há alterações físicas na camada *top*. Com este resultado, conclui-se que as alterações introduzidas no produto convencional, não alteraram o resultado da resistência à abrasão, comparativamente ao produto convencional.

4.2.7. Resistência à Luz

Os resultados dos ensaios de resistência à luz encontram-se na Tabela 4.7..

Tabela 4. 7. - Valores obtidos para o ensaio de resistência à luz das versões realizadas à escala piloto.

Ensaio	Produto Convencional	Produto Bio Versão 16.1.	Produto Bio Versão 16.2.	Especificação
Resistência à Luz (escala de azuis)	>=6	>=6	>=6	>=6

Quanto à resistência a luz, verificou-se que todos os produtos realizados apresentavam um valor igual ao da especificação. Assim, verifica-se que, após 168 horas consecutivas de exposição a raios UV, os produtos realizados apresentavam uma diferença de cor pouco significativa em relação ao produto antes do ensaio. Deste modo, pode-se admitir que as alterações induzidas nos produtos não prejudicaram o produto final quanto à resistência à luz.

4.2.8. Biodegradabilidade

4.2.8.1. Caracterização do Solo

A caraterização do solo realizada permitiu obter os resultados enunciados na Tabela 4.8. Os valores das pesagens das amostra de solo, assim como os cálculos realizados para obtenção dos valores apresentados encontram-se no Anexo C.

Tabela 4. 8. - Valores obtidos para os diferentes parâmetros analisados na caracterização do solo.

Parâmetro	Quantidade
Humidade (%)	53,20
Nitrogénio (%)	0,858
Carbono (%)	35,54
pH em Água Desionizada	6,07
Matéria Orgânica (%)	38,82

A caracterização do solo tem uma elevada importância no âmbito do teste de *Sturm*, uma vez que as amostras foram colocadas no solo juntamente com um meio de cultura.

O nitrogénio ou azoto e o carbono, constituem a razão carbono/azoto (razão C:N), e, estes dois elementos, juntamente com outros nutrientes, são necessário aos microrganismos que decompõem a amostra. Se o solo possuir uma razão C:N elevada, os microrganismos tenderão a ter um crescimento mais lento e, consequentemente, a degradação das amostras torna-se mais demorada. Pelo contrário, se o solo possuir uma razão C:N pequena, o processo de decomposição é menos demorado, contudo, o oxigénio presente no meio é gasto mais rapidamente, conduzindo a zonas anaeróbias no sistema[24].

O solo analisado apresentava uma razão C:N correspondente a 41:1, sendo esta razão considerada elevada, isto é, há uma maior quantidade de carbono comparativamente ao azoto presente no solo. Como a razão é elevada, os microrganismos tenderão a ter um crescimento mais lento, conduzindo a uma degradação mais demorada. Assim, pode-se concluir que um solo que possui uma razão C:N elevada pode não ser o mais indicado para o ensaio realizado, uma vez que, com o tempo estipulado para o ensaio, os microrganismos crescem lentamente e a biodegradação da amostra é mais lenta.

A matéria orgânica corresponde ao conjunto de compostos químicos formados por moléculas orgânicas, ou seja, os restos de animais, plantas e resíduos presentes no ambiente. O teor de matéria orgânica é importante uma vez que fornece nutrientes e promove a atividade microbiana do solo. Assim, solos com níveis elevados de matéria orgânica apresentam

populações microbianas mais elevadas, logo há uma maior atividade biótica com efeitos diretos e indiretos na disponibilização de nutrientes[24]. O solo analisado apresentava uma teor de matéria orgânica correspondente a 38,82 %, o que é considerado benéfico para o estudo em causa.

O solo analisado apresentava um pH de 6,07. Os microrganismos presentes no solo funcionam de forma mais eficiente para valores de pH entre 6,00 e 8,00, sendo nesta faixa que os nutrientes essenciais estão mais disponíveis. Para valores de pH inferior a 4,50, a sua atividade é inibida, assim como para valores de pH superiores a 8,50[24]. Deste modo, pode-se concluir que o pH apresentou um valor benéfico para o ensaio realizado.

O solo apresentava 53,20 % de humidade. Para níveis de humidade relativamente baixos, há uma redução da taxa de decomposição, podendo mesmo ocorrer impedimento da atividade microbiana. Já níveis de humidade demasiado elevados, podem alterar o processo decomposição, passando este de aeróbio a anaeróbio[24]. Assim, pode-se concluir que o solo utilizado no ensaio em causa, apresentava um valor intermédio entre os dois cenários apresentados.

4.2.8.2. Teste de *Sturm*

A monitorização da produção de dióxido de carbono (CO_2) no teste de *Sturm* realizado nas três instalações (branco, produto bio versão 16.1. e produto convencional) permitiu obter os resultados que se encontram no Anexo D, a partir do qual foi possível construir a representação gráfica da Figura 4.5.. Esta representação gráfica apresenta a evolução da quantidade de dióxido de carbono produzido em função do tempo, em dias, do ensaio.

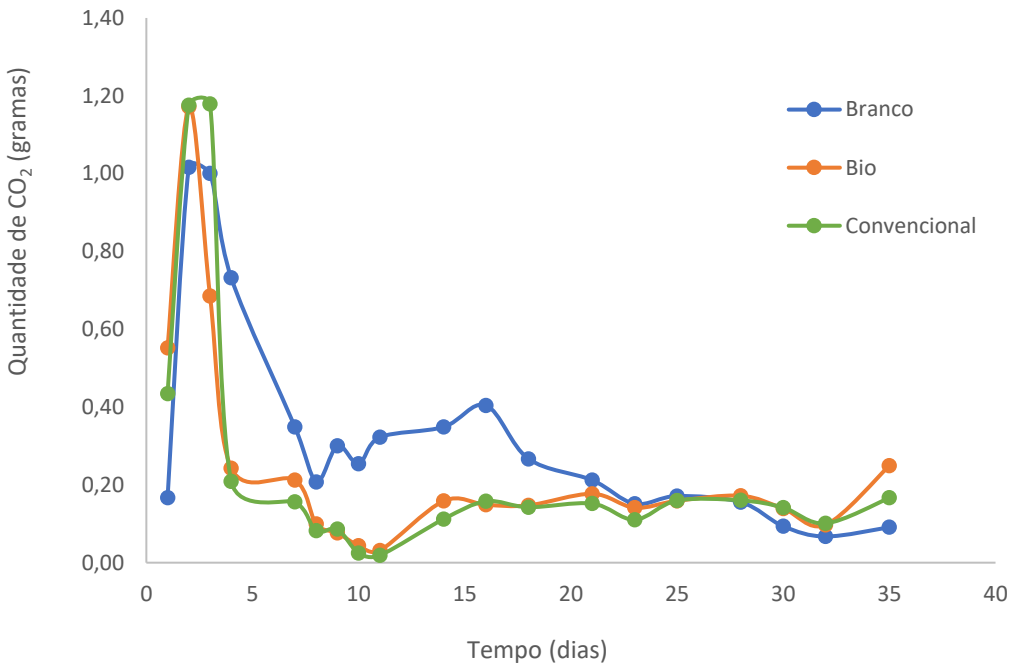


Figura 4. 5. – Representação gráfica da evolução do dióxido de carbono (CO_2), em gramas, em função do tempo, em dias, para os ensaios branco, produto convencional e produto bio versão 16.1..

No comportamento teórico do gráfico *quantidade de dióxido de carbono produzido (gramas) vs tempo (dias)*, verifica-se que, numa primeira fase, ocorre uma maior produção de dióxido de carbono nos primeiros dias, tanto no ensaio em branco, como nos ensaios das amostras. Este comportamento inicial pode ser justificado pelo consumo de glicose presente no meio, proveniente do meio de cultura *Saboraud*.

Após esta etapa de crescimento abrupto, deverá ocorrer uma diminuição da produção de dióxido de carbono, proveniente da diminuição da glicose no meio. Assim, os microrganismos iniciam uma etapa de adaptação às condições do meio, consumindo o carbono do solo e, portanto, a produção de dióxido de carbono mantém-se constante. Quando a maioria do carbono proveniente do solo se esgota, os microrganismos procuram uma fonte alternativa de

carbono, consumindo a amostra progressivamente. Deste modo, a produção de dióxido de carbono aumenta novamente, atingindo valores próximos de zero quando toda a amostra se encontra degradada e os microrganismos já não têm uma fonte de alimentação.

Pela observação da Figura 4.5., há de facto um crescimento da produção de dióxido de carbono nos primeiros dias, tanto no ensaio em branco, como nos ensaios do produto bio e do produto convencional, mas na etapa seguinte há uma estabilização da quantidade de dióxido de carbono produzido.

Assim, pode-se concluir que os microrganismos, possivelmente, se encontram num período de adaptação ao meio, daí a produção de dióxido de carbono se manter constante sem nunca atingir valores nulos. Esta conclusão pode ser justificada pela presença de uma razão elevada de carbono/azoto que conduz a que os microrganismos consumam o carbono presente no solo, não tendo ainda a necessidade de encontrar uma fonte alternativa de carbono para o seu crescimento.

Como se pode observar na Figura 4.5., verifica-se também que o ensaio em branco assumiu o mesmo comportamento que os ensaios do produto bio e do produto convencional, à exceção de um aumento pouco acentuado da produção de dióxido de carbono entre o nono e o décimo sexto dia do ensaio. Este aumento da produção de dióxido de carbono pode ser justificado pelo aparecimento de fungos no matraz.

Contudo, estes resultados não são suficientes para afirmar que não ocorreu biodegradação uma vez, segundo estudos realizados em misturas de polímeros contendo amido, a taxa de biodegradação das mesmas, só se torna evidente a partir dos 110 dias[25]. Com os resultados obtidos neste teste, não se pode concluir se o produto bio comparativamente ao convencional pode ser considerado biodegradável. Para tal, foram realizados outros ensaios para verificar se há indícios de biodegradabilidade.

4.2.8.3. Perda de Massa

Na Tabela 4.9. apresentam-se os valores das massas (determinadas após peso constante) de cada amostra antes e depois do teste de *Sturm*.

Tabela 4. 9. - Resultados obtidos das pesagens, em gramas, para os produtos testados, antes e depois do ensaio de biodegradação, assim como a respetiva perda de massa, em percentagem.

Amostra	Massa pesada antes do teste de *Sturm* (g)	Massa pesada depois do teste de *Sturm* (g)	Perda de massa (g)	Perda de massa (%)
Produto Bio Versão 16.1.	12,0844	11,2979	0,7865	6,50
Produto Convencional	12,0225	11,7900	0,2625	1,93

Pela análise da Tabela 4.9., verifica-se que o produto convencional apresenta a menor perda de massa, correspondente a 1,93 %. Pelo contrário, o produto bio versão 16.1. apresenta uma perda de massa mais elevada correspondente a 6,50 %.

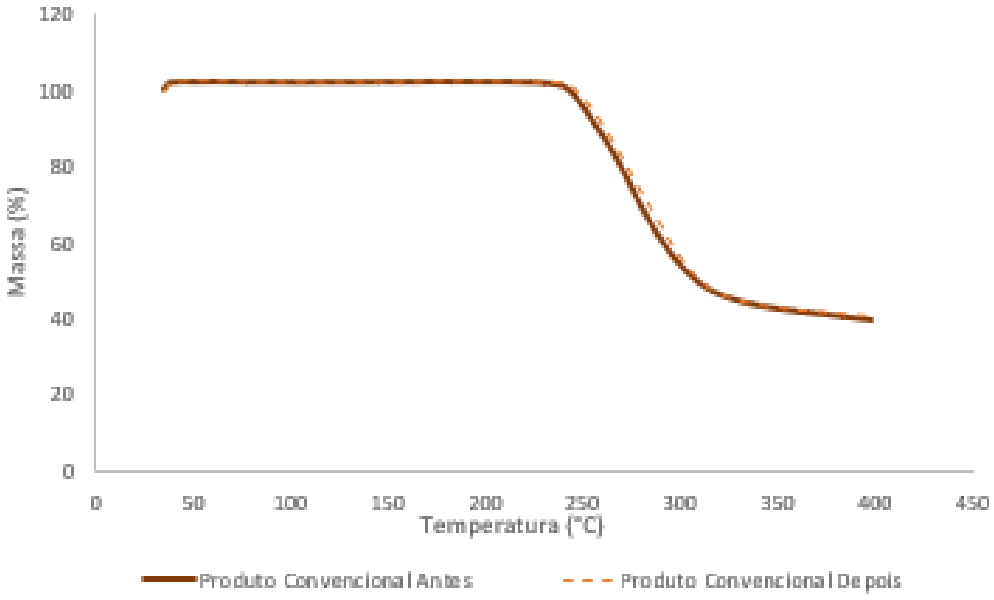
As amostras sujeitas a este ensaio apresentavam, inicialmente, uma cor amarelada. Com o decorrer do ensaio, as amostras adquiriram uma coloração acastanhada proveniente, possivelmente, do solo. Para além das alterações a nível de cor, não foi possível verificar qualquer tipo de indício que indicasse a biodegradação das amostras. Na Figura 4.6., pode-se observar as modificações entre as amostras antes e após o ensaio.

Figura 4. 6. – Diferenças observadas entre as amostras antes e depois do ensaio de biodegradação.

Com base neste ensaio, foi possível concluir que as modificações induzidas no produto bio versão 16.1., ou seja, a alteração do plastificante para um mais biológico, a alteração do suporte sintético para um suporte de algodão e as alterações realizadas no *masterbatch* substituindo a azodicarbonamida por uma mistura de amido e água, sugerem que há indícios de biodegradabilidade. Este resultado indica que a biodegradação pode ter ocorrido parcialmente, ou seja, as ligações glicosídicas presentes no amido (ligações α 1-6) podem ter sido hidrolisadas e, consequentemente, aumentam a biodegradabilidade do produto. Para verificar se ocorreram estas alterações morfológicas, tornando mais eficaz a biodegradabilidade do produto, este foi sujeito, posteriormente, a uma análise térmica.

4.2.8.4. Análises Térmicas

As análises térmicas tiveram como objetivo comparar as amostras de dois produtos, isto é, o produto convencional e o produto bio versão 16.1., quanto às suas propriedades térmicas antes e depois do ensaio de biodegradabilidade. Nas Figuras 4.7. e 4.8. podem ser observados os comportamentos dos produtos convencional e bio versão 16.1. comparativamente à análise termogravimétrica antes e depois do ensaio de biodegradabilidade.



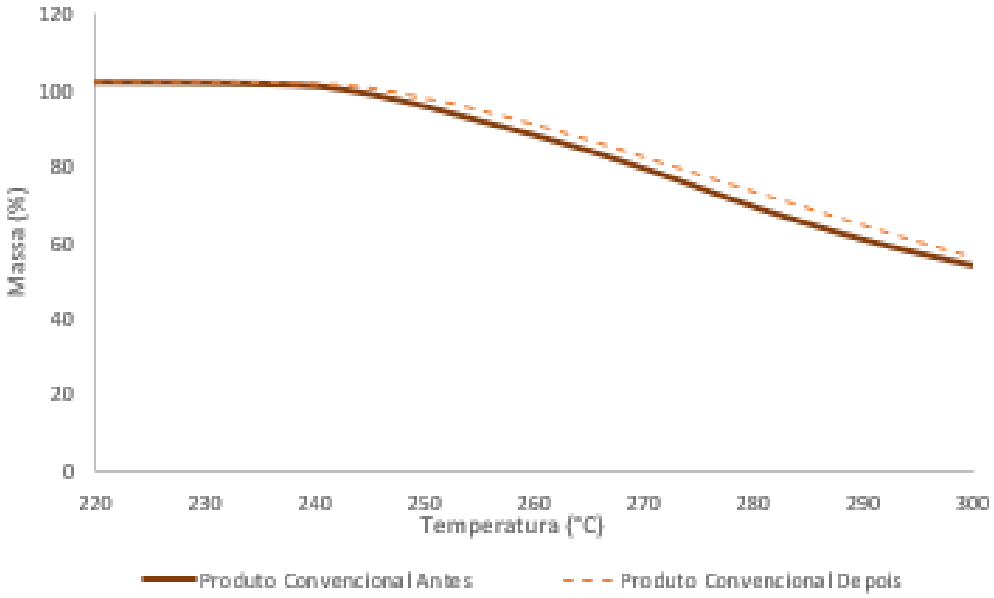
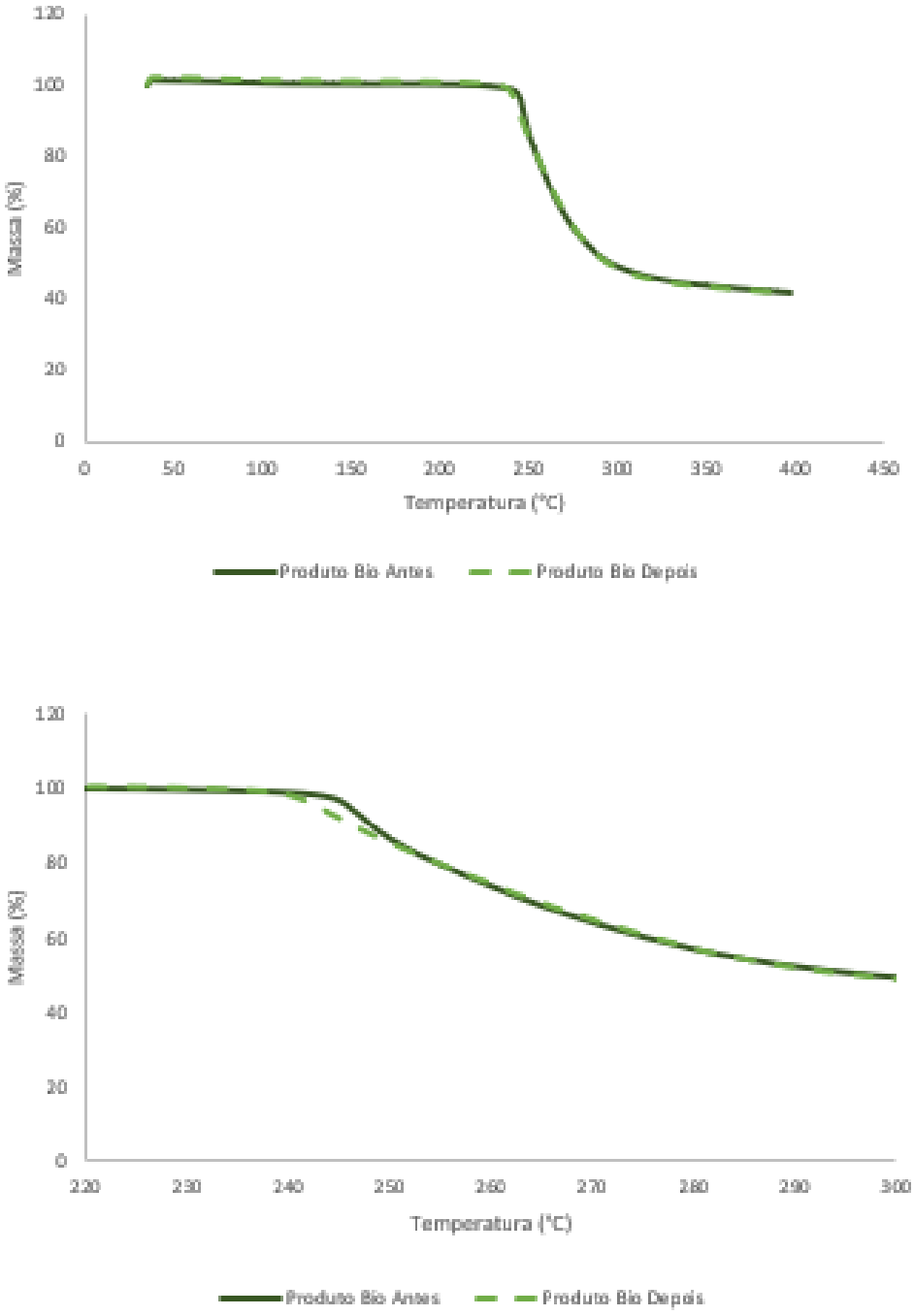


Figura 4. 7. – Representação gráfica dos termogramas obtidos para o produto convencional antes e depois do ensaio de biodegradação.



.

Figura 4. 8. – Representação gráfica dos termogramas obtidos para o produto bio versão 16.1. antes e depois do ensaio de biodegradação.

Pela observação dos termogramas, pode-se afirmar que tanto o produto convencional, como o produto bio versão 16.1. apresentam um comportamento idêntico antes e depois do ensaio de biodegradabilidade. Determinou-se as temperaturas de início de perda de massa (T_{onset}) e a temperatura de fim de perda de massa (T_{offset}), sendo os seus valores determinados a

partir da interseção entre as linhas de tendência das etapas de degradação térmica, tal como exemplificado na Figura 4.9..

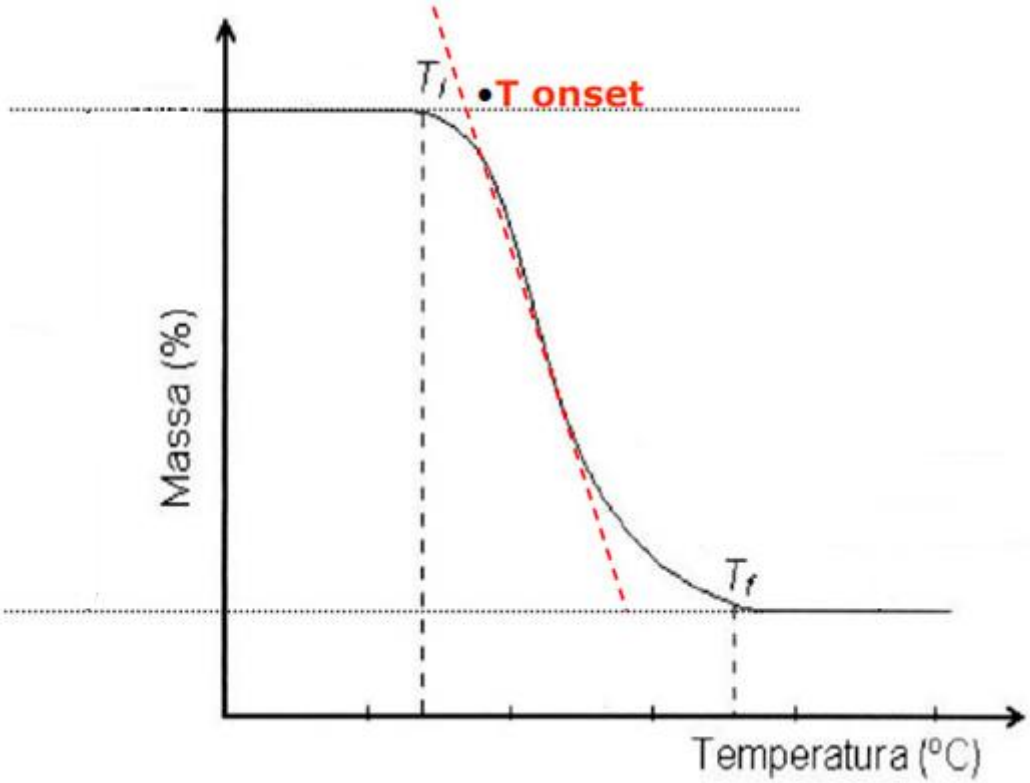


Figura 4. 9. – Exemplo da determinação da T_{onset} a partir das linhas de tendência.

Deste modo, obteve-se os resultados que se encontram na Tabela 4.10..

Tabela 4. 10. – Valores médios obtidos de três ensaios para as temperaturas de início e fim de perda de massa para os produtos convencional e bio versão 16.1. no ensaio de termogravimetria (TG).

Versões	Antes do Ensaio de Biodegradação				Depois do Ensaio de Biodegradação			
	T_{onset} (°C)	Desvio Padrão	T_{offset} (°C)	Desvio Padrão	T_{onset} (°C)	Desvio Padrão	T_{offset} (°C)	Desvio Padrão
Produto Convencional	248,5	0,76	309,6	0,50	250,4	0,57	311,5	0,21
Produto Bio Versão 16.1.	245,2	0,21	284,4	0,46	239,5	0,40	283,5	0,15

O produto convencional comparativamente ao produto bio versão 16.1., antes do ensaio de biodegradação, apresenta valores relativamente próximos de temperatura de início de perda de massa (T_{onset}). Contudo, esta mesma temperatura apresenta uma diferença de

aproximadamente 10°C entre os dois produtos analisados após o ensaio de biodegradação. Quanto à temperatura de fim de perda de massa (T_{offset}) antes do ensaio de biodegradação, verifica-se uma diferença de aproximadamente 25°C entre os produtos convencional e bio versão 16.1.. Esta diferença mantém-se após o ensaio de biodegradação.

Relativamente aos valores obtidos após o ensaio de biodegradação, pode-se observar que a T_{onset} para o produto convencional sofreu um aumento pouco significativo comparativamente ao valor obtido antes do ensaio. Pelo contrário, no produto bio versão 16.1., esta diferença já é mais significativa, tendo-se verificado que há uma diminuição de aproximadamente 5°C após o ensaio de biodegradação. Relativamente à temperatura de fim de perda de massa (T_{offset}), no produto convencional pode-se observar que há um ligeiro aumento da temperatura após o ensaio de biodegradação. Já no produto bio versão 16.1. verifica-se a situação contrária, ocorrendo uma ligeira diminuição desta temperatura depois do ensaio.

Deste modo, verifica-se que no produto bio versão 16.1., a diminuição das temperaturas de início e fim de perda de massa antes e depois do ensaio de biodegradabilidade sugerem que ocorreram alterações nas ligações que diminuíram a estabilidade térmica do mesmo.

Nas Figuras 4.10. e 4.11. encontram-se os gráficos resultantes do ensaio de calorimetria diferencial de varrimento (DSC) para os produtos convencional e bio versão 16.1. antes e depois do ensaio de biodegradabilidade.

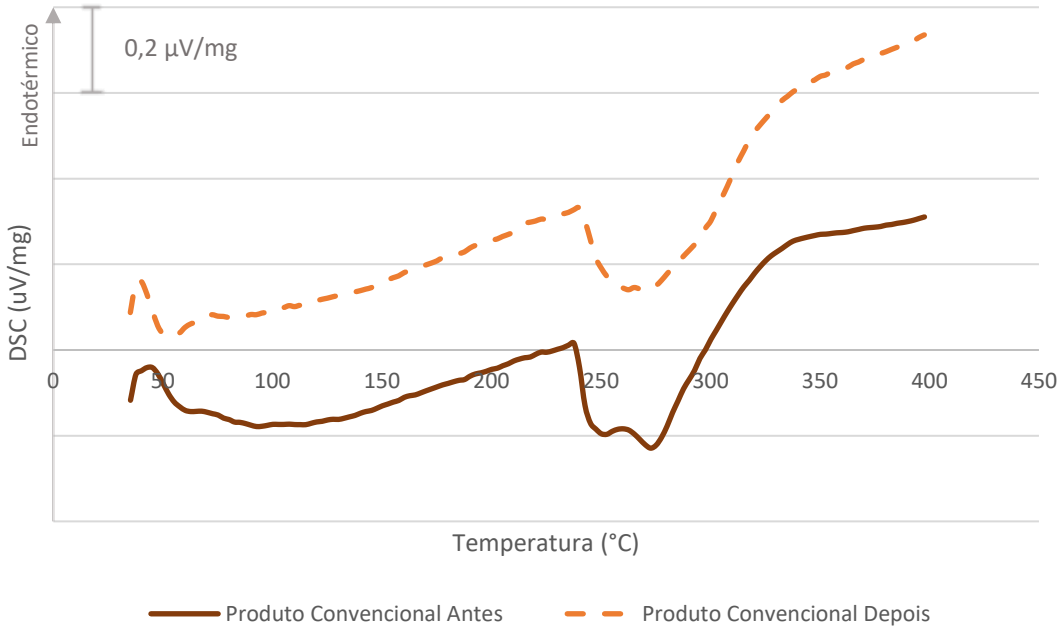


Figura 4. 10. - Representação gráfica do ensaio de calorimetria diferencial de varrimento (DSC) obtidos para o produto convencional antes e depois do ensaio de biodegradação.

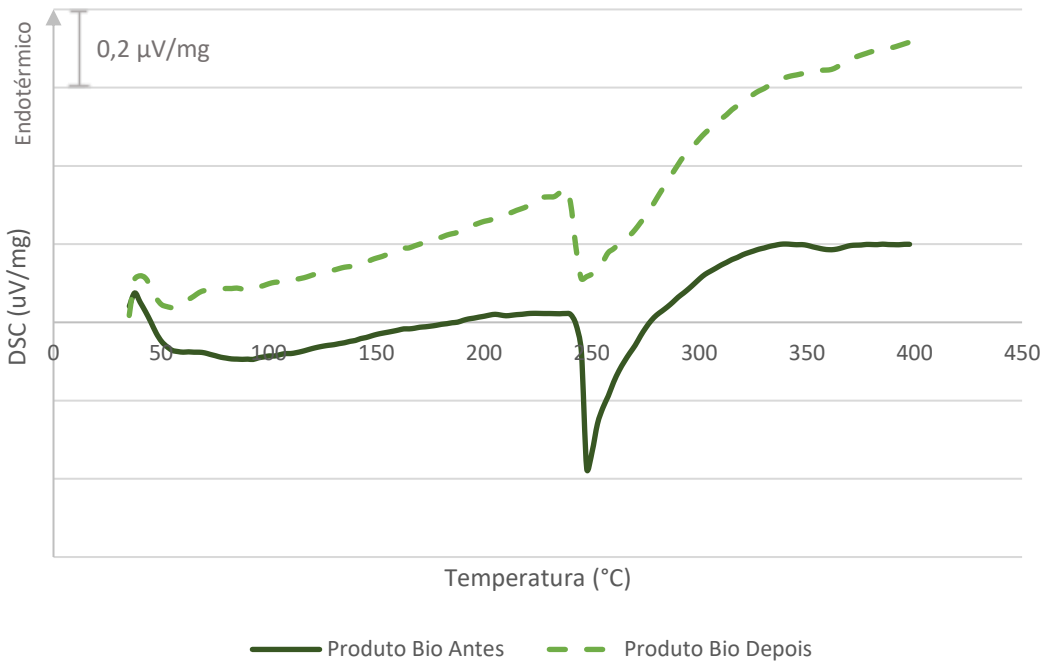


Figura 4. 11. - Representação gráfica do ensaio de calorimetria diferencial de varrimento (DSC) obtidos para o produto bio versão 16.1. antes e depois do ensaio de biodegradação.

Na Tabela 4.11.., encontram-se os resultados obtidos para as temperaturas de início de perda de massa (T_{onset}) e de fim de perda de massa (T_{offset}) para o ensaio de calorimetria diferencial de varrimento (DSC).

Tabela 4. 11. - Valores médios obtidos de três ensaios para as temperaturas de início e fim de perda de massa para os produtos convencional e bio versão 16. no ensaio de calorimetria diferencial de varrimento (DSC).

Versões	**Antes do Ensaio de Biodegradação**				**Depois do Ensaio de Biodegradação**			
	T_{onset} (°C)	Desvio Padrão	T_{offset} (°C)	Desvio Padrão	T_{onset} (°C)	Desvio Padrão	T_{offset} (°C)	Desvio Padrão
Produto Convencional	247,7	0,21	314,8	0,25	248,6	0,15	314,8	0,25
Produto Bio Versão 16.1.	249,1	0,35	272,6	0,36	246,6	0,15	300,1	0,35

Pela observação da Figura 4.10. e da Tabela 4.11., verifica-se que para o produto convencional, a decomposição ocorre para uma gama de temperaturas entre 245 e 315 °C. A gama de temperaturas de decomposição é semelhante para o produto convencional antes e depois do ensaio de biodegradação.

Do mesmo modo, na Figura 4.11., correspondente ao produto bio versão 16.1., verifica-se que ocorre decomposição do produto a uma temperatura de aproximadamente 250 °C. Ao contrário do que se pode observar na Figura 4.10, no produto bio versão 16.1., a temperatura de decomposição corresponde a um pico bem definido. A temperatura de decomposição tem um valor idêntico antes e depois do ensaio de biodegradação.

Pela observação da Tabela 4.11, verifica-se que a T_{onset} para o produto convencional sofreu um aumento pouco significativo comparativamente ao valor obtido antes do ensaio. No produto bio versão 16.1., pelo contrário, há uma diminuição de aproximadamente 3 °C após o ensaio de biodegradação. Relativamente à temperatura de fim de perda de massa (T_{offset}), no produto convencional pode-se observar que esta se manteve constante antes e depois do ensaio de biodegradação. Já no produto bio versão 16.1. verifica-se um ligeiro aumento desta temperatura depois do ensaio.

Para ser possível compreender melhor os gráficos obtidos para os produtos convencional e bio versão 16.1. foi ainda realizada a análise térmica individual de alguns dos componentes utilizados na sua formulação. Os componentes analisados foram as resinas de PVC, os plastificantes convencional e biológico e a azodicarbonamida.

Nas Figura 4.12. a 4.15 apresentam-se os gráficos obtidos da análise termogravimétrica (TG) e da análise por calorimetria diferencial de varrimento (DSC) para as resinas de PVC utilizadas em ambos os produtos analisados previamente.

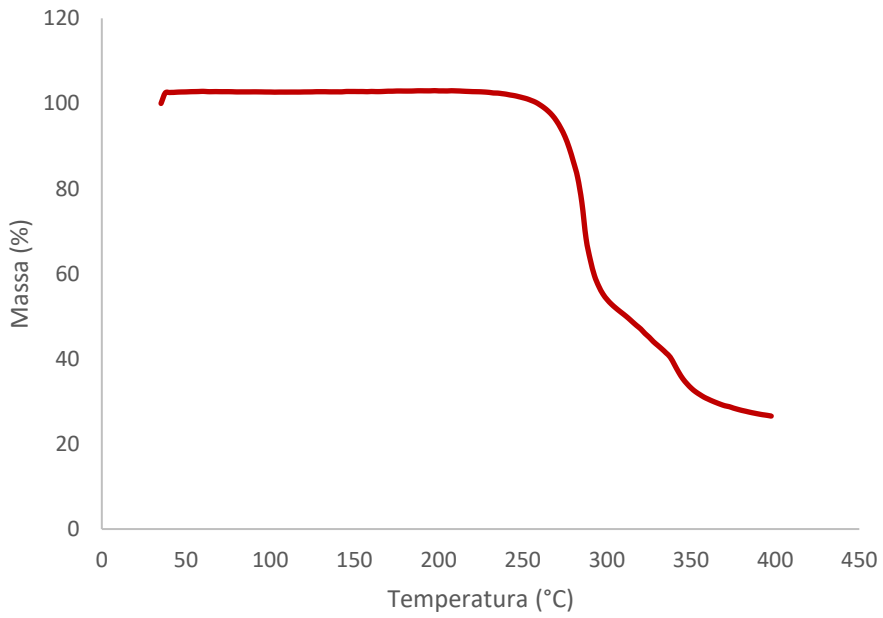


Figura 4. 12.- Representação gráfica do termograma obtido para a resina de PVC 1.

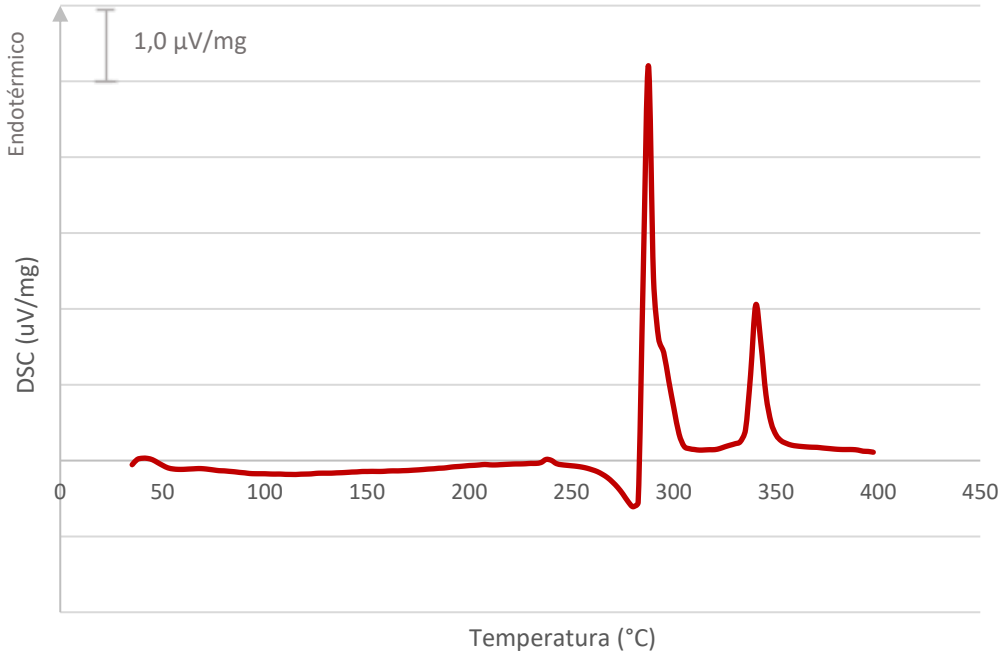


Figura 4. 13. - Representação gráfica do ensaio de calorimetria diferencial de varrimento (DSC) obtido para a resina de PVC 1.

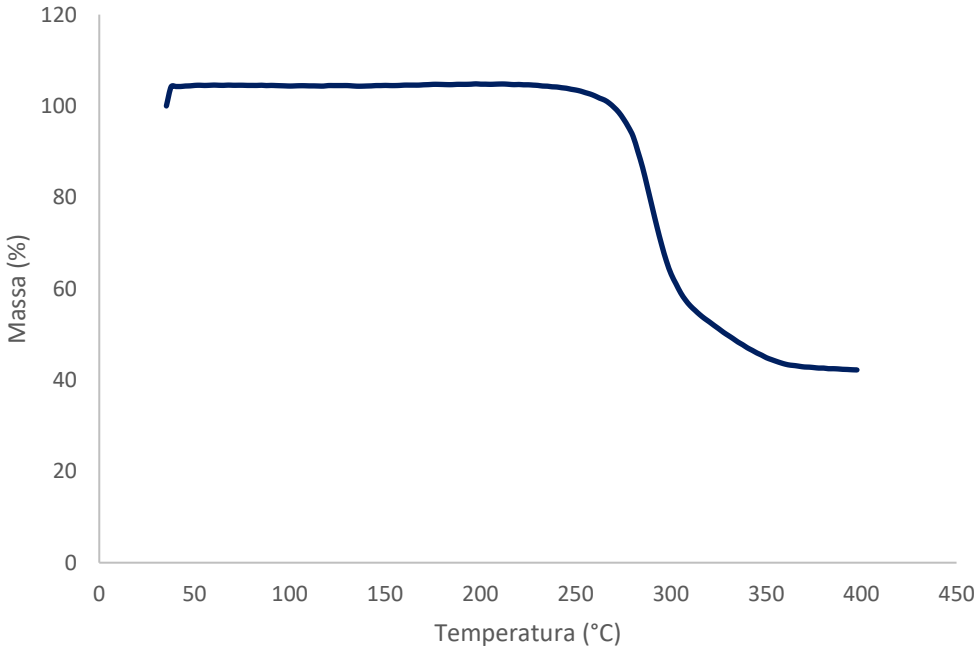


Figura 4. 14. - Representação gráfica do termograma obtido para a resina de PVC 2.

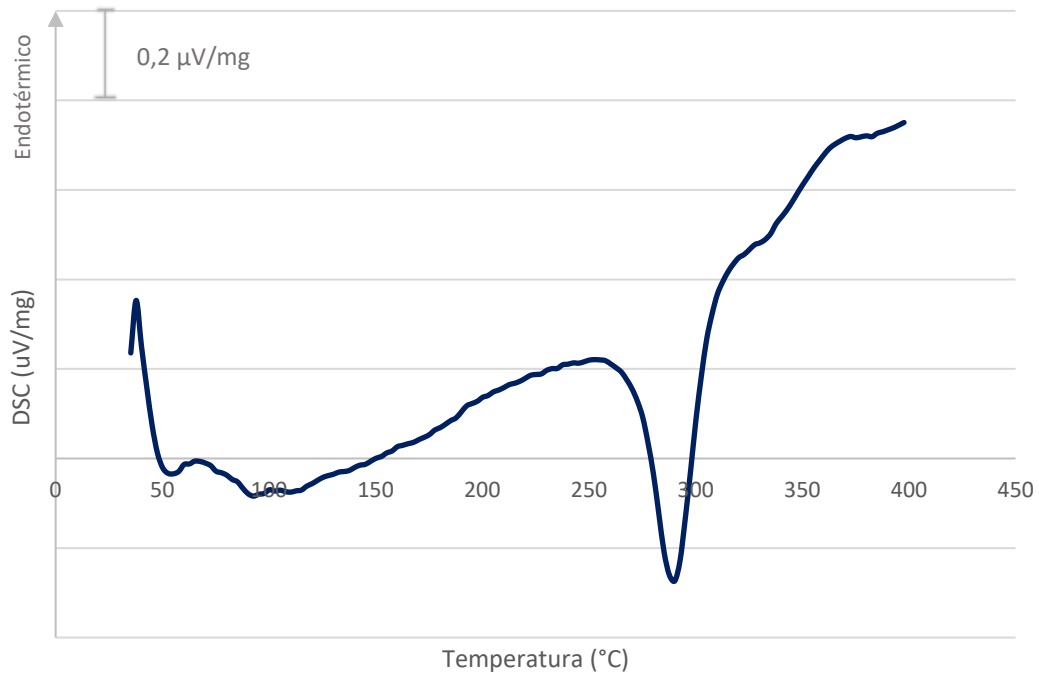


Figura 4. 15. - Representação gráfica do ensaio de calorimetria diferencial de varrimento (DSC) obtido para a resina de PVC 2.

O PVC é considerado um material termicamente instável, principalmente sob elevadas temperaturas, sendo que essa instabilidade é acelerada pela presença de oxigénio e humidade[26].

A decomposição do PVC embora estudada há bastante tempo, apresenta alguns aspetos discordantes na literatura. Contudo, esta baseia-se essencialmente em duas etapas. A primeira etapa corresponde à dehidrocloração do polímero com subsequente formação de polienos e sequências de ligações duplas (-C=C-) e ainda libertação de pequenas quantidades de hidrocarbonetos. A segunda etapa corresponde à cisão das sequências de polienos formados anteriormente[26].

Pela análise do termograma da Figura 4.12., verifica-se que há duas etapas de perda de massa, sendo que a primeira ocorre a uma temperatura de aproximadamente 260 °C e a segunda para uma temperatura de aproximadamente de 345°C, aproximando-se do resultado descrito na literatura. No caso do termograma da Figura 4.14., verifica-se que há apenas uma etapa de perda de massa a uma temperatura perto de 280 °C.

Pela análise dos gráficos das Figuras 4.13 e 4.15. pode-se observar que no caso da resina de PVC 1 há a formação de um pico exotérmico e dois picos endotérmicos. No caso da resina de PVC 2 há a formação de apenas um pico exotérmico. Estes picos correspondem precisamente às perdas de massa obtidos para os respetivos termogramas.

A existência de picos no sentido endotérmico e exotérmico pode ser explicada pela suscetibilidade à degradação térmica do PVC, isto é, há diversos parâmetros que a influenciam. Um dos parâmetros mais importantes é o processo de polimerização, sendo que polímeros obtidos pelo processo de polimerização em massa apresentam maior estabilidade térmica que polímeros obtidos pelo processo de polimerização em suspensão e polimerização por emulsão, como o caso das resinas mencionadas. Geralmente, essa instabilidade térmica é atribuída à quantidade de impurezas presentes no polímero final, particularmente no caso dos polímeros obtidos pelo processo de polimerização em emulsão, que possuem traços de agentes emulsionantes. Ao mesmo tempo, a temperatura a que ocorre a polimerização também pode afetar os resultados obtidos[27].

Há ainda outros parâmetros que podem ter conduzido a estes resultados como a massa molar, ou seja, polímeros de maior massa molar são mais resistentes à degradação térmica comparativamente aos que apresentam menor massa molar, sendo que o mesmo acontece relativamente à granulometria. A estereoconfiguração da molécula de PVC também pode afetar o resultado final obtido nestas análises[27].

Nas Figura 4.16 a 4.19. são apresentados os gráficos de termogravimetria (TG) e calorimetria diferencial de varrimento (DSC) para o plastificante convencional e para o plastificante biológico utilizados nos produtos convencional e bio versão 16.1..

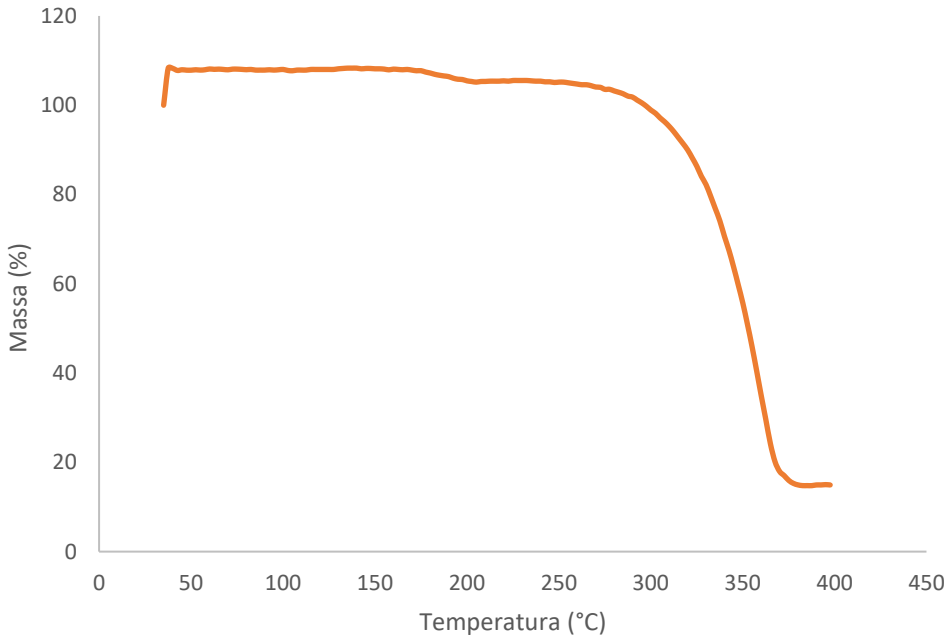


Figura 4. 16. - Representação gráfica do termograma obtido para o plastificante convencional.

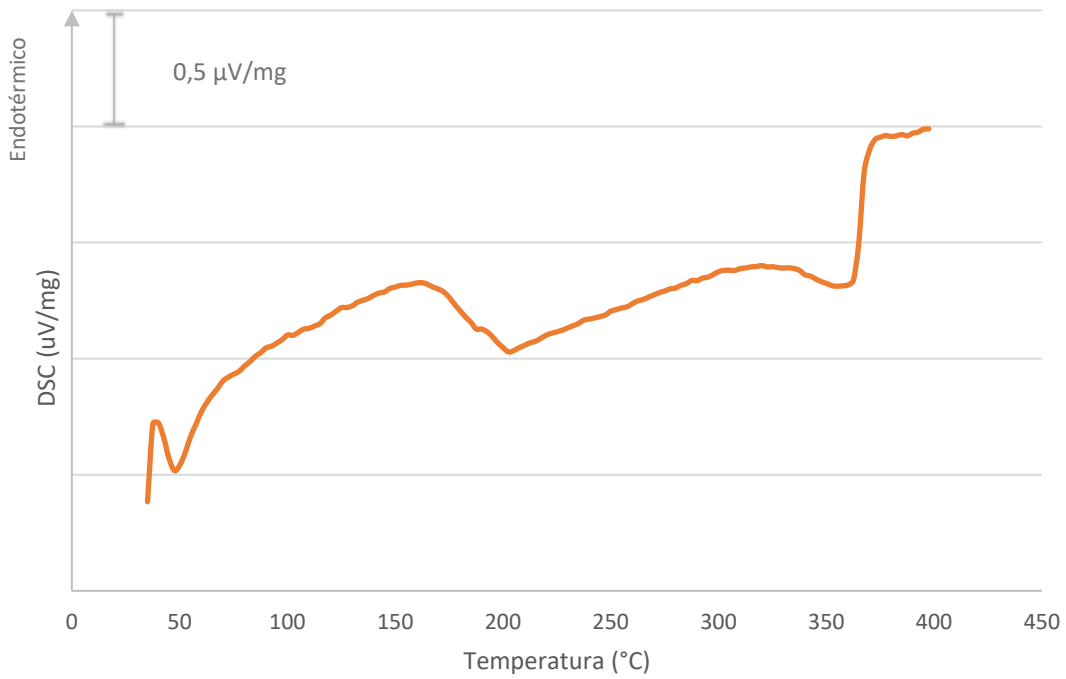


Figura 4. 17. -Representação gráfica da calorimetria diferencial de varrimento (DSC) para o plastificante convencional.

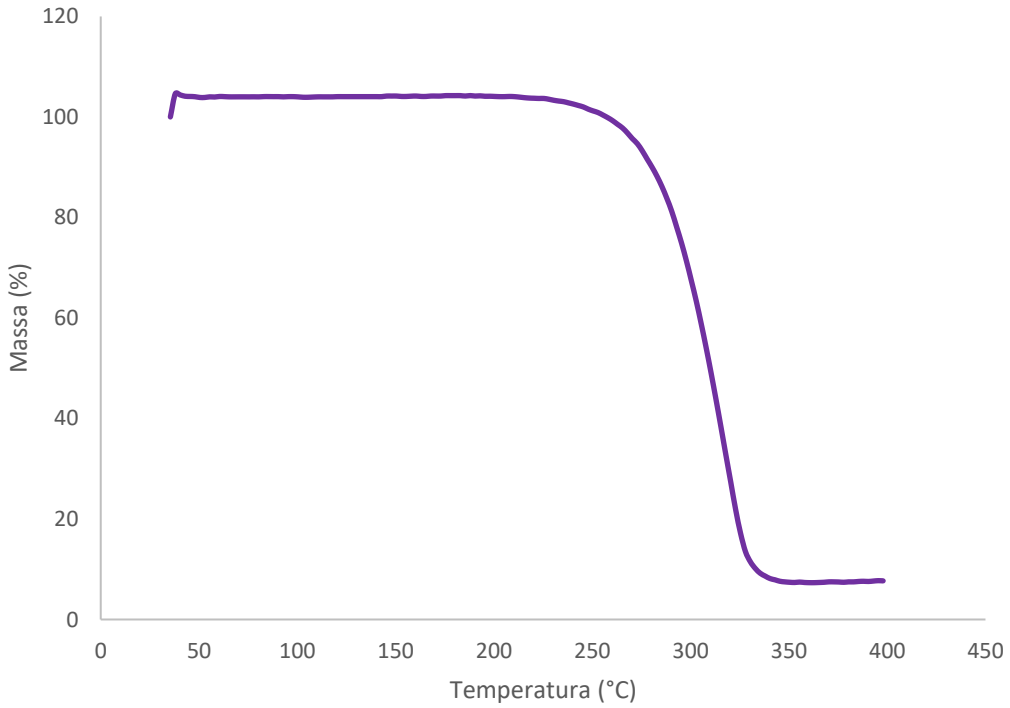


Figura 4. 18. Representação gráfica do termograma para o plastificante biológico.

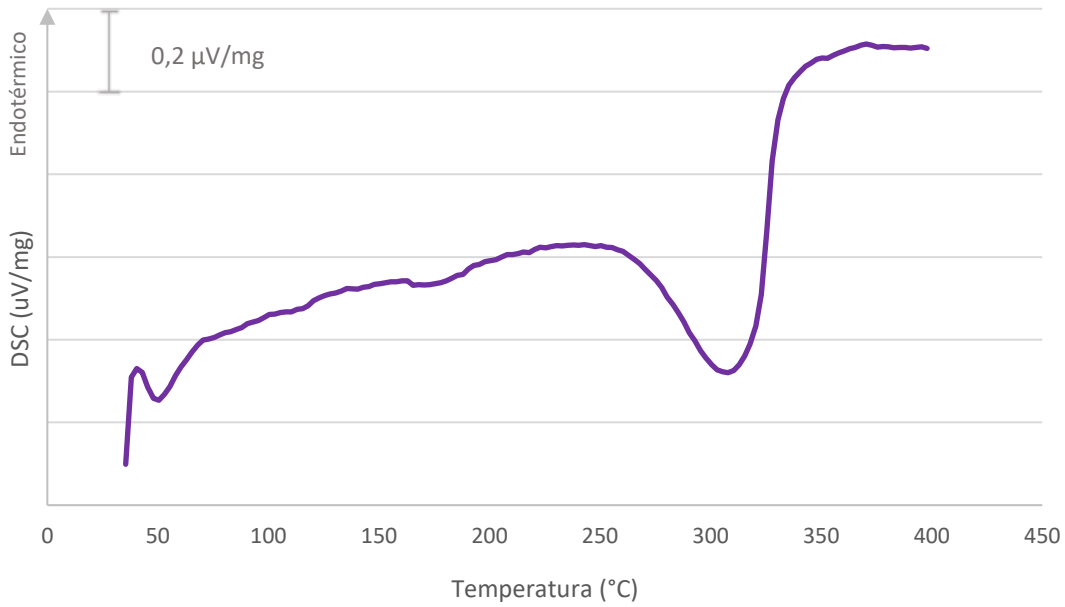


Figura 4. 19. - Representação gráfica da calorimetria diferencial de varrimento (DSC) para o plastificante biológico.

Pela análise dos gráficos obtidos verifica-se que para o plastificante convencional há uma perda de massa entre 290 e 380 °C e para o plasitficante biológico uma perda de massa entre 290 °C e 350 °C. Para o plastificante biológico verficia-se o aparecimento de um pico exotérmico a aproximadamente 325 °C podendo indicar que este seja a temperatura de decomposição deste material.

Nas Figuras 4.20 e 4.21. são apresentados os gráficos correspondentes aos ensaios de termogravimetria (TG) e calorimetria diferencial de varrimento (DSC) para a azodicarbonamida.

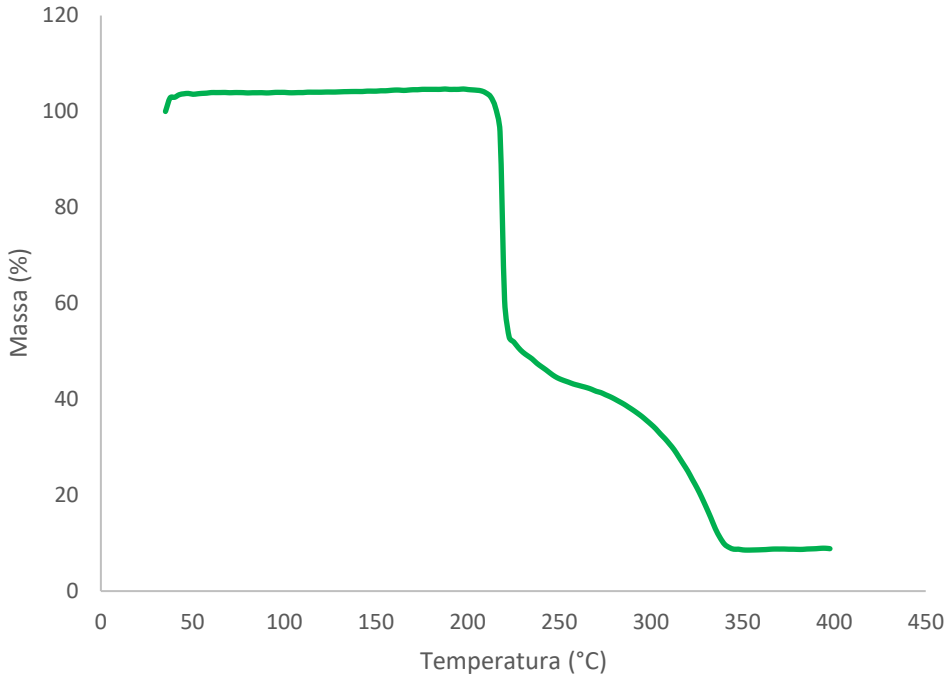


Figura 4. 20. - Representação gráfica da termograma para a azodicarbonamida.

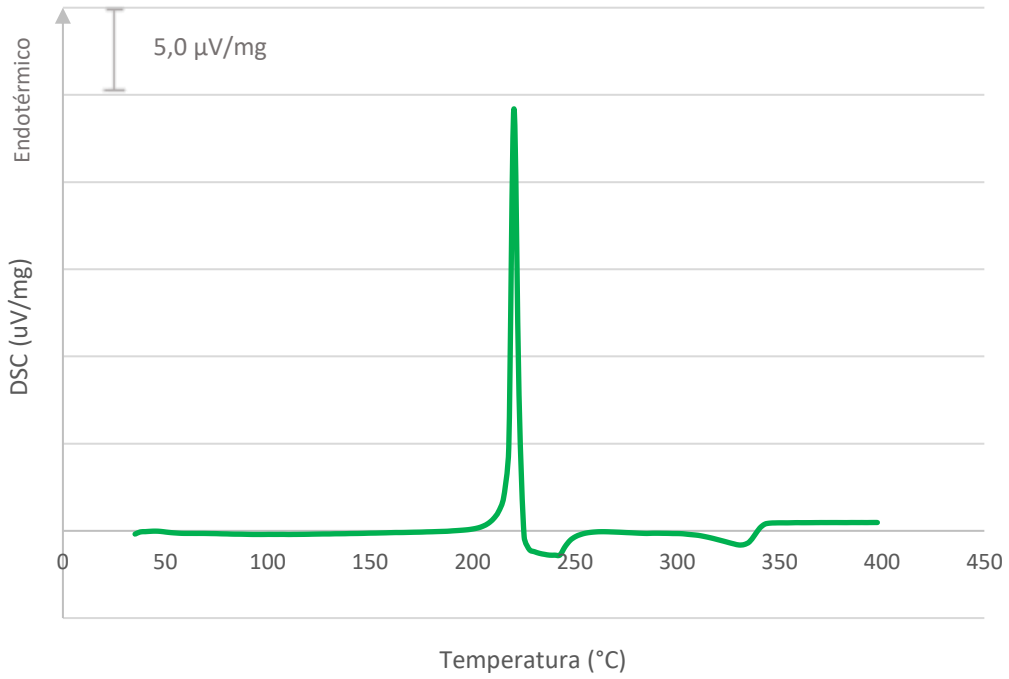


Figura 4. 21. – Representação gráfica do ensaio de calorimetria diferencial de varrimento (DSC) para a azodicarbonamida.

Pela análise do termograma obtido para a azodicarbonamida verifica-se que a degradação do agente expansor inicia-se a aproximadamente 200°C, e a maior intensidade de perda de massa ocorre a 220 °C. Esta primeira etapa é caracterizada por quebra de ligações que originam uma perda de massa correspondente à libertação de nitrogénio (N_2). A segunda etapa de degradação ocorre a 240 °C e refere-se à libertação do amoníaco (NH_3). A última etapa ocorre a aproximadamente 300 °C e corresponde à quebras de ligações que originam a libertação do monóxido de carbono (CO)[28].

Pela análise do gráfico de termogravimetria diferencial de varrimento (DSC) verifica-se o aparecimento de um pico definido por volta dos 220 °C, provavelmente correspondente à maior perda de massa da decomposição da azodicarbonamida.

Com a análise dos componentes individuais pode-se concluir que possivelmente os picos exotérmicos que podem ser observados nas Figuras 4.10. e 4.11. resultam da interação entre estes componentes, principalmente dos plastificantes com as resinas de PVC, que conduzem aos deslocamento dos seus picos individuais para um só pico a temperaturas inferiores.

5. Conclusões e Sugestões para Trabalho Futuro

Este projeto teve como principal objetivo o desenvolvimento de um revestimento de estofos *contract* com um carácter mais biodegradável. Neste sentido, realizou-se a substituição do agente expansor utilizado por amido e a substituição do plastificante convencional por um plastificante biológico. Pretendeu-se ainda a obtenção de um grau de expansão adequado ao uso final do produto.

Para tal, foram realizados três estudos, à escala laboratorial: estudo da substituição da carga por amido, estudo do *masterbatch* de amido e estudo da quantidade de *masterbatch* na formulação.

A partir do estudo da substituição da carga por amido foi possível concluir que o uso de amido como carga conduz a um resultado pouco benéfico uma vez que o produto final apresenta defeitos de película que promovem má adesão do suporte têxtil. Quanto ao estudo do *masterbatch* de amido obteve-se duas conclusões: a diminuição da quantidade de amido em relação ao plastificante leva a uma menor formação de defeitos de película e na mistura de amido com água conclui-se que o uso de água numa quantidade superior à de plastificante conduz a um resultado positivo, eliminando os defeitos na película. Por fim, com o estudo da quantidade de *masterbatch* na formulação, verificou-se que o aumento da quantidade de *masterbatch* na formulação aumenta a quantidade de defeitos na película, isto é, maior formação de bolhas.

Com estes estudos, também se concluiu que as alterações induzidas na formulação não permitiram a obtenção de um grau de expansão igual ao do produto convencional, ou seja, em todos os estudos realizados a espessura obtida foi de aproximadamente 0,45 mm enquanto que a espessura do produto convencional atinge os 0,90 mm. Contudo, conseguiu-se substituir o agente expansor utilizado por um produto menos perigoso, atingindo um dos objetivos do projeto.

Relativamente aos ensaios físicos e químicos, pode-se concluir que os três produtos analisados obedecem maioritariamente aos valores indicados como especificação. Quanto a estes ensaios inferiu-se que o uso de um suporte de algodão apresenta um resultado benéfico quanto à resistência à tração. Quanto ao ensaio de resistência à adesão conclui-se que a alteração do plastificante e a alteração do suporte têxtil conduziram a melhores resultados, ou seja, a um aumento da adesão do revestimento. Por fim, os ensaios de combustabilidade, resistência à luz, resistência à abrasão e flexão obtiveram os mesmos resultados que no produto convencional, concluindo-se que as alterações induzidas não prejudicaram o produto final.

No que toca ao ensaio de biodegradabilidade, foram testados apenas o produto convencional e o produto bio versão 16.1.. A partir do teste de *Sturm*, conclui-se que ambos os produtos apresentavam o mesmo comportamento, no que diz respeito à taxa de dióxido de carbono libertado durante os 35 dias em que decorreu a análise. Após o teste, foram realizados ensaios de perda de massa e análises térmicas. A partir destes ensaios verificou-se que o produto convencional e o produto bio versão 16.1. apresentavam 1,93 % e 6,50 % de perda de massa, respetivamente.

Por termogravimetria, verificou-se que, a temperatura de início de perda de massa (T_{onset}), para o produto convencional sofreu um aumento pouco significativo comparativamente ao valor obtido antes do ensaio. Pelo contrário, no produto bio versão 16.1., a temperatura de início de perda de massa diminuiu aproximadamente 5°C após o ensaio de biodegradação. Relativamente à temperatura de fim de perda de massa (T_{offset}), no produto convencional pode-se observar que há um ligeiro aumento da temperatura após o ensaio de biodegradação. Já no produto bio versão 16.1. verifica-se a situação contrária, ocorrendo uma ligeira diminuição desta temperatura depois do ensaio. A variação observada entre a T_{onset} antes e depois do estudo de biodegradação no produto bio versão 16.1., sugere que ocorreram alterações, nomeadamente enfraquecimento de ligações que diminuíram a estabilidade térmica do mesmo. Estes resultados foram confirmados com as análises de calorimetria diferencial de varrimento (DSC), em que se verificam pequenas diferenças nas T_{onset} e T_{offset} tal como anteriormente verificado, com a existência de picos exotérmicos que indicam decomposição dos produtos.

Em suma, os resultados obtidos ao longo deste trabalho permitem afirmar que o produto bio versão 16.1., em que há a substituição do plastificante utilizado por um plastificante mais biológico e a substituição do *masterbatch* de azodicarbonamida por um *masterbatch* de amido/plastificante/água leva a um produto em que há indícios biodegradabilidade. Ao mesmo tempo, este produto desenvolvido apresenta resultados acima das especificações exigidas para revestimentos de estofos de automóveis, embora não apresenta o mesmo grau de expansão que o produto convencional.

Como proposta de trabalho futuro, sugere-se o desenvolvimento de novos produtos com amido modificado, nomeadamente o acetato de amido, uma vez que estudos realizados referem que este conduz a melhores propriedades mecânicas e aumenta a biodegradabilidade[13,15]. Ao mesmo tempo, também se sugere o desenvolvimento de novos produtos contendo ácido poliláctico (PLA) e amido, na medida, em que este polímero comercializado na forma de resina, é considerado biodegradável[29].

Por outro lado, futuramente, deveria ser estudada a proporção de amilose e amilopectina presente no amido utilizado, na medida, em que a sua proporção influencia as

propriedades finais do produto a nível mecânico e, portanto, o seu estudo pode levar a uma otimização do produto desenvolvido[15].

Bibliografia

[1] PlasticsEurope – Association of Plastics Manufacters. Acesso online: http://www.plasticseurope.org/en/resources/market-data [consultado em 7 de março de 2018]

[2] Brito, G. F., Agrawal, P., Araújo, E.M., Mélo, T. J. A. (2011). Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. Revista Eletrónica de Materiais e Processos, v.6.2 pp 127-139

[3] Monteiro, Ribas – Indústrias, S.A. Acesso online: http://www.mri.pt [consultado em 6 de Março de 2018]

[4] Challa G., (1993). Polymer Chemistry – An Introduction. Londres.

[5] Rodolfo, A., Nunes, L, Ormanji, W..(2006). Tecnologia do PVC. 2ªEdição. Pro-Editores – Bakrem. Brasil (São Paulo).

[6] Martinho, L.. (2013). Revestidos de PVC para estofos – Causas da formação de fissuras e identificação do mecanismo de falha. Universidade do Minho – Escola de Engenharia.

[7] Pereira, A. Fernandes, C. Pedroso, B. Silva, D. Andrade, C. Sampaio, E. Rebelo, C.(2013), Cloreto de Vinilo e PVC. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP).

[8] Silva, P. (2016), Polímeros-Materiais e Corrosão (MACOR), Departamento de Engenharia Química – Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP).

[9] Pereira, M. (2013). Estudo da homogeneização da cor em plastissóis. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP).

[10] Stehr, J. (2016). Chemical blowing agents in the rubber industry. Past – present – and future?. International Polymer Science and Technology, 43, Nº 1.

[11] Q., Stephen. (2001). Chemical blowing agents: providing production, economic and physical improvements to a wide range of polymers. Bayer.

[12] Fernandes, I., (2008), Dispersões Aquosas de Poliuretano e Poliuretano-ureia. Conceção do Produto e Metodologias de Caracterização. Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Bragança.

[13] Rustgi, C.R.R. (1998). Biodegrable Polymers. Department of Polymer Technology and Applied Chemistry, Delhi College of Engineering, Delhi-110006, Índia.

[14] Carr, L.G.. (2007). Desenvolvimento de Embalagem Biodegradável tipo Espuma a partir de Fécula de Mandioca. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (Brasil).

[15] Mali, S. Grossmann, M. V. E. Yamashita, F. (2010). Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. Semina: Ciências Agrárias, Londrina, v. 31, nº 1, p. 137-156.

[16] Calmon, A. Dusserre-Bresson, L. Bellon-Maurel, V. Feuiloley, P. Silvestre, F. (2000). An automated test for measuring polymer biodegradation. Chemosphere 41, p. 645-651.

[17] Calil, M.R. Gaboardi, F., Guedes, C.G.F. Rosa, D.S. (2006) . Comparison of the biodegradation of poly(e-caprolactone), cellulose acetate and their blends by the Sturm test and selected cultured fungi. Polymer Testing 25 p. 597–604.

[18] Casimiro, M. Leal, J.. Gil, M.. Castro, C. A., Análise Calorimétrica aplicada a Polímeros Biológica – Parte I: Fundamentos Teóricos.

[19] Santos, A. C.. (2017). Estudo de Biodegradabilidade em Couro Artificial. Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP)

[20] Bergel, B. F. Luz, L. M. Santana, R. M. (2018). Effect of poly(lactic acid) coating on mechanical and physical properties of thermoplastic starch foams from potato starch. Polymeric Materials Lab, Materials Engineering Department, Federal University of Rio Grande do Sul.

[21] Sousa, S. Koehler, H. (2005-2006) Protocolo de determinação do azoto proteico pelo método Kjeldahl. Departamento de Engenharia Química – Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP).

[22] Sato, J. H. Figueiredo, C. C. Marchão, R. L. Madari, B. E. Benedito, L. E. Busato, J. G. Souza, D. M. (2014). Methods of soil organic carbon determination in Brazilian Savannah soils. Scientia Agricola. v.71, nº 4, p.302-308.

[23] Silva, A. (2003) Extração por solventes *In-Pulp* de solos contaminados com compostos orgânicos. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP).

[24] Ferreira, N. F. R. (2011). Potencial de nitrificação líquida em solos da ilha Terceira. Universidade dos Açores - Mestrado em Engenharia.

[25] Azevedo, J. B.; Carvalho, L. H.; Canedo, E. L.; Barbosa, J. D. V.; Silva, M. W. S. (2016) Avaliação da Biodegradação em Compósitos com Fibras Naturais através de Perda de Massa e Produção de CO_2. Revista Virtual Química, pp 1115-1129.

[26] Carpio, D. (2009). Degradação Físico-química do PVC causada por derivados do petróleo. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – Mestrado em Engenharia dos Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos.

[27] Rodolfo, A., Mei, L.. (2007). Mecanismos de Degradação e Estabilização Térmica do PVC. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 17, nº 3, p. 263-275.

[28] Nelissa, G., Garcia, A., Reis, E.. Estudo da decomposição dos agentes expansores (azodicarbonamida e toluenosulfohidrazina) na produção do compósito expandido. Faculdade de Ciências e Tecnologia – Engenharia Ambiental.

[29] Nofar, M., Park, C. B.,. (2014). Poly (lactic acid) foaming. Microcellular Plastics Manufacturing Laboratory, Department of Mechanical and Industrial Engineering, University of Toronto, Progress in Polymer Science 39 pp 1721–1741.

Anexos

A. Formulações

A.1. Formulação do Produto Convencional

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

Tabela A. 1. - Composição das camadas de plastisol preparadas no artigo convencional e respetiva quantidade em gramas (g).

Camada	Constituintes	Quantidade (g)
Top	Resina de PVC	100,00
	Plastificante Convencional	67,00
	Agente Estabilizante 1	3,00
	Agente Estabilizante 2	2,00
	Carga	15,00
Espuma	Resina de PVC	100,00
	Plastificante Convencional	50,00
	Carga	30,00
	Catalisador	2,00
	Retardante de Chama 1	10,00
	Retardante de Chama 2	15,00
	Agente de Expansão	4,00
Adesiva/Laminação	Resina de PVC	100,00
	Plastificante Convencional	55,00
	Catalisador	1,00
	Retardante de Chama 1	10,00
	Retardante de Chama 2	15,00
	Agente de Expansão	2,00

A.2. Formulação do Produto Bio Versão 1

Na tabela A.2. é apresentada a constituição de cada uma das três camadas de plastisol presentes no produto referente à versão 1.

Tabela A. 2. - Composição das camadas de plastisol preparadas no produto bio versão 1 e respetiva quantidade em gramas (g).

Camada	Constituintes	Quantidade (g)
Top	Resina de PVC	100,00
	Plastificante Biológico	67,00
	Agente Estabilizante 1	3,00

	Agente Estabilizante 2	2,00
	Carga	15,00
Espuma	Resina de PVC	90,000
	Plastificante Biológico	50,00
	Carga	30,00
	Amido	10,00
	Catalisador	-
	Retardante de Chama 1	10,00
	Retardante de Chama 2	15,00
	Agente de Expansão	4,00
Adesiva/Laminação	Resina de PVC	100,00
	Plastificante Biológico	55,00
	Catalisador	-
	Retardante de Chama 1	10,00
	Retardante de Chama 2	15,00
	Agente de Expansão	-

A.3. Formulação do Produto Bio Versão 2, 3 e 4

Na tabela A.3. é apresentada a constituição de cada uma das três camadas de plastisol presentes no produto referente às versão 2, 3 e 4 que se relacionam com o estudo da substituição da carga por amido.

Tabela A. 3. - Composição das camadas de plastisol preparadas nas versões 2, 3 e 4 e respetiva quantidade em gramas (g).

Camada	**Constituintes**	**Quantidades (g)**		
		Versão 2	**Versão 3**	**Versão 4**
Top	Resina de PVC	100,00	100,00	100,00
	Plastificante Biológico	67,00	67,00	67,00
	Agente Estabilizante 1	3,00	3,00	3,00
	Agente Estabilizante 2	2,00	2,00	2,00
	Carga	15,00	15,00	15,00
Espuma	Resina de PVC	100,00	100,00	100,00
	Plastificante Biológico	50,00	50,00	50,00
	Carga	20,00	15,00	-
	Amido	10,00	15,00	30,00
	Catalisador	-	-	-
	Retardante de Chama 1	10,00	10,00	10,00
	Retardante de Chama 2	15,00	15,00	15,00
	Agente de Expansão	4,00	4,00	4,00
Adesiva/Laminação	Resina de PVC	100,00	100,00	100,00
	Plastificante Biológico	55,00	55,00	55,00
	Catalisador	-	-	-

	Retardante de Chama 1	10,00	10,00	10,00
	Retardante de Chama 2	15,00	15,00	15,00
	Agente de Expansão	-	-	-

B. Viscosidades das Versões Realizadas

A tabela B.1 mostra os resultados obtidos da viscosidade das camadas top, espuma e adesiva para as duas taxas de cisalhamento (5 e 50 rpm) para as diferentes versões realizadas ao longo deste projeto. Para todas as versões foi usada a haste 7 do viscosímetro de *Brookfield*.

Tabela B. 1. - Valores da viscosidade das pastas obtidas, em centipoises (cps), em função da taxa de cisalhamento aplicada, em rotações por minuto (rpm).

Versão	Pasta	Haste	Taxa de cisalhamento (rpm)	Viscosidade (cps)
Produto Bio Versão 1	Top	7	5	21 600
			50	13 000
	Espuma		5	16 000
			50	8080
	Adesiva		5	13 100
			50	28 400
Produto com *Masterbatch* de Amido com substituição de plastificante convencional por plastificante biológico	Espuma	7	5	13 600
			50	7360
Produto Bio Versão 7	Espuma	7	5	15 200
			50	8720
Produto Bio Versão 13	Espuma	7	5	20 000
			50	11 800
Produto Bio Versão 12	Espuma	7	5	19 200
			50	12 100
Produto sem *Masterbatch* de Amido	Espuma	7	5	14 400
			50	8880
Produto com 50:50 *Masterbatch* Amido/*Masterbatch* de Azodicarbonamida	Espuma	7	5	16 800
			50	11 000
Produto Bio Versão 16	Espuma	7	5	26 400
			50	8080
Produto Bio Versão 19	Espuma	7	5	24 800
			50	7760
Produto Bio Versão 20	Espuma	7	5	34 400
			50	11 100
Produto Bio Versão 21	Espuma	7	5	50 400
			50	20 200
Produto Bio Versão 22	Espuma	7	5	40 000
			50	17 500
Produto Bio Versão 23	Espuma	7	5	38 400

			50	17 400
Produto Bio Versão 24	Espuma	7	5	33 600
			50	10 500
Produto Bio Versão 25	Espuma	7	5	27 200
			50	8880
Produto Bio Versão 26	Espuma	7	5	24 800
			50	8400
Produto Convencional à Escala Piloto	Top	7	5	96 000
			50	21 400
	Espuma	7	5	119 000
			50	24 600
	Adesiva	7	5	222 000
			50	36 200
Produto Bio Versão 16 a Escala Piloto	Top	7	5	59 200
			50	22 000
	Espuma	7	5	42 400
			50	12 500
	Adesiva	7	5	320 000
			50	50 300

C. Caracterização do Solo

C.1. Determinação da Humidade

Na tabela C.1. encontram-se os valores obtidos para a determinação da humidade do solo.

Tabela C. 1. – Valores obtidos das pesagens do solo e dos cadinhos para o ensaio de determinação da humidade.

Amostra	Massa cadinho (g)	Massa cadinho + solo húmido (g)	Massa cadinho + solo seco (g)	Humidade (%)	Humidade Média (%)
1	53,8642	58,9282	56,1130	55,60	53,20
2	53,4427	58,4977	55,8243	52,90	
3	53,1394	58,1585	55,5930	51,10	

O cálculo para a determinação da humidade é dado pela equação 5.

$$Humidade\ (\%) = \frac{(m\ cadinho + solo\ húmido - m\ cadinho + solo\ seco)}{(m\ cadinho + solo\ húmido - m\ cadinho)} \times 100 \qquad \text{(equação 5)}$$

C.2. Determinação do Nitrogénio

Na tabela C.2. encontram-se os valores obtidos para a determinação do nitrogénio do solo.

Tabela C. 2. - Valores obtidos das pesagens do solo e dos volumes gastos para o ensaio de determinação do nitrogénio.

Amostra	Massa Solo (g)	Volume Inicial (mL)	Volume Final (mL)	ΔV (mL)	Concentração de HCl (mol/L)	Nitrogénio (%)	Nitrogénio Médio (%)
1	1,0001	1,80	5,00	3,20	0,1862	0,835	0,858
2	1,0145	5,00	8,50	3,50		0,900	
3	1,0398	8,50	12,00	3,50		0,878	
4	1,0166	12,00	15,20	3,20		0,821	

O cálculo para a determinação do nitrogénio é dado pela equação 6.

$$Nitrogénio\ (\%) = \frac{\Delta\ Volume \times 10^{-3} \times c\ HCl \times MM\ nitrogénio}{m\ solo} \times 100 \qquad \text{(equação 6)}$$

Considerando que:

MM nitrogénio corresponde à massa molar do nitrogénio e é igual a 14,007 g/mol.

C.3. Determinação do Carbono

Na tabela C.3. encontram-se os valores obtidos para a determinação do carbono do solo.

Tabela C. 3. - Valores obtidos das pesagens do solo e dos volumes gastos para o ensaio de determinação do carbono..

Amostra	Massa Solo (g)	Volume Inicial (mL)	Volume Final (mL)	ΔV (mL)	ΔV médio do Branco (mL)	Teor de Carbono (%)	Teor de Carbono Médio (%)
Branco 1	-	0,50	25,90	25,40	25,45	-	35,54
Branco 2	-	7,60	33,10	25,50		-	
1	0,0516	0,90	12,20	11,30		36,84	
2	0,0511	0,70	13,50	12,80		33,26	
3	0,0580	13,5	23,5	10,00		35,79	
4	0,0520	23,5	34,9	11,40		36,30	

O cálculo para a determinação do carbono é dado pela equação 7.

$$Carbono\ (\%) = \frac{(\Delta V\ Branco\ Médio - \Delta V\ Amostra) \times c\ SFA \times 3 \times 10^{-3}}{*m\ solo} \times 100 \qquad \text{(equação 7)}$$

Considerando que:

- Concentração da Solução de Sulfato de Amoniacal (c SFA) = 0,4478 mol/L;
- 3 x 10^{-3} é o equivalente de carbono (em gramas).

C.4. Determinação do pH

Na tabela C.4. encontram-se os valores obtidos para a determinação do pH do solo.

Tabela C. 4. - Valores obtidos da medição do pH através do papel indicador de pH e através do medidor de pH.

	Valor medido em Água (H_2O)			Valor medido em Cloreto de Cálcio ($CaCl_2$)		
Amostra	1	2	3	1	2	3
pH medidor	6,07	6,07	6,07	5,63	5,64	5,63
Média		6,07			5,63	

O cálculo para a determinação do pH é dado pela equação 8.

$$pH = \frac{pH\ Amostra\ 1 + pH\ Amostra\ 2 + pH\ Amostra\ 3}{3} \qquad \text{(equação 8)}$$

C.5. Determinação da Matéria Orgânica

Na tabela C.5. encontram-se os valores obtidos para a determinação da matéria orgânica do solo.

Tabela C. 5. - Valores obtidos das pesagens do solo e dos cadinhos para o ensaio de determinação da matéria orgânica.

Amostra	Massa cadinho (g)	Massa cadinho + solo inicial (g)	Massa cadinho + solo final (g)	Teor de Matéria Orgânica (%)	Teor de Matéria Orgânica Médio (%)
1	38,4400	39,2458	38,7995	44,61	38,82
2	36,7411	37,5506	37,0160	33,96	
3	39,8227	40,6301	40,1286	37,89	

O cálculo para a determinação da matéria orgânica é dado pela equação 9.

$$Matéria\ Orgânica\ (\%) = \left(1 - \frac{(m\ cadinho + solo\ inicial - m\ cadinho) - (m\ cadinho + solo\ final - m\ cadinho)}{(m\ cadinho + solo\ inicial - m\ cadinho)}\right) \times 100 \qquad \text{(equação9)}$$

D. Produção de Dióxido de Carbono no Teste de *Sturm*

Na Tabela D.1. são apresentados os resultados obtidos para a produção de dióxido de carbono (CO_2) no ensaio em branco.

Tabela D. 1. – Valores obtidos para os volumes gastos na titulação do hidróxido de bário, assim como respetiva quantidade de dióxido de carbono obtida, em gramas, para o ensaio em branco.

Data	Dias	Volume Inicial (mL)	Volume Final (mL)	Δ Volume (mL)	$[Ba(OH)_2]$ Excesso (mol/L)	$Ba(OH)_2$ Excesso (moles)	CO_2 (moles)	Massa de CO_2 (gramas)	Massa de CO_2 Média (gramas)
12/06/2018 (14h:45min)	1	1,00	13,70	12,70	0,1182	0,0236	0,003	0,15	0,17
		0,40	12,90	12,50	0,1164	0,0233	0,004	0,17	
		0,80	13,10	12,30	0,1145	0,0229	0,004	0,18	
13/06/2018 (14h:50min)	2	0,80	3,00	2,20	0,0205	0,0041	0,023	1,01	1,02
		3,00	5,10	2,10	0,0196	0,0039	0,023	1,02	
		5,10	7,20	2,10	0,0196	0,0039	0,023	1,02	
14/06/2018 (16h:30min)	3	0,80	5,45	4,65	0,0216	0,0043	0,023	1,00	1,00
		5,45	10,00	4,55	0,0212	0,0042	0,023	1,00	
		10,00	14,75	4,75	0,0221	0,0044	0,023	1,00	
15/06/2018 (15h:25min)	4	1,00	12,40	11,40	0,0531	0,0106	0,016	0,72	0,73
		2,20	13,30	11,10	0,0517	0,0103	0,017	0,74	
		2,10	13,20	11,10	0,0517	0,0103	0,017	0,74	
18/06/2018 (14h:00min)	7	0,30	2,10	1,80	0,0168	0,0034	0,024	1,04	0,35
		2,10	3,80	1,70	0,0158	0,0032	0,024	1,05	
		3,80	5,60	1,80	0,0168	0,0034	0,024	1,04	
19/06/2018 (14h:00min)	8	0,20	12,40	12,20	0,1136	0,0227	0,004	0,19	0,21
		11,20	23,30	12,10	0,1127	0,0225	0,005	0,20	

		0,40	12,10	11,70	0,1089	0,0218	0,005	0,23	
20/06/2018 (14h:00min)	9	0,60	11,50	10,90	0,1015	0,0203	0,007	0,30	0,30
		11,50	22,40	10,90	0,1015	0,0203	0,007	0,30	
		0,40	11,20	10,80	0,1005	0,0201	0,007	0,31	
21/06/2018 (14h:35min)	10	0,70	12,30	11,60	0,1080	0,0216	0,005	0,24	0,25
		0,40	11,80	11,40	0,1061	0,0212	0,006	0,26	
		0,60	11,90	11,30	0,1052	0,0210	0,006	0,26	
22/06/2018 (14h:05min)	11	0,60	11,20	10,60	0,0987	0,0197	0,007	0,32	0,32
		11,20	21,80	10,60	0,0987	0,0197	0,007	0,32	
		0,90	11,50	10,60	0,0987	0,0197	0,007	0,32	
25/06/2018 (15h:45min)	14	0,80	2,60	1,80	0,0168	0,0034	0,024	1,04	0,35
		2,60	4,40	1,80	0,0168	0,0034	0,024	1,04	
		4,40	6,10	1,70	0,0158	0,0032	0,024	1,05	
27/06/2018 (14h:50min)	16	0,40	9,60	9,20	0,0857	0,0171	0,018	0,79	0,40
		9,60	18,40	8,80	0,0819	0,0164	0,019	0,82	
		0,30	9,10	8,80	0,0819	0,0164	0,019	0,82	
29/06/2018 (10h:50min)	18	0,30	12,65	12,35	0,1150	0,0230	0,012	0,53	0,27
		0,20	12,40	12,20	0,1136	0,0227	0,012	0,54	
		0,10	12,40	12,30	0,1145	0,0229	0,012	0,53	
02/07/2018 (9h:40min)	21	0,50	11,50	11,00	0,1024	0,0205	0,015	0,64	0,21
		11,50	22,50	11,00	0,1024	0,0205	0,015	0,64	
		0,40	11,50	11,10	0,1033	0,0207	0,014	0,63	
04/07/2018 (9h:40min)	23	0,45	15,25	14,80	0,1378	0,0276	0,006	0,27	0,15
		0,25	14,50	14,25	0,1327	0,0265	0,007	0,32	
		0,45	14,70	14,25	0,1327	0,0265	0,007	0,32	
06/07/2018 (14h:00min)	25	0,30	14,50	14,20	0,1322	0,0264	0,007	0,32	0,17
		0,50	14,30	13,80	0,1285	0,0257	0,008	0,35	

		0,25	14,10	13,85	0,1289	0,0258	0,008	0,35	
09/07/2018 (11h:30min)	28	0,50	13,00	12,50	0,1164	0,0233	0,010	0,46	0,16
		13,00	25,50	12,50	0,1164	0,0233	0,010	0,46	
		25,50	37,80	12,30	0,1145	0,0229	0,011	0,48	
11/07/2018 (15h:05min)	30	0,60	15,50	14,90	0,1387	0,0277	0,006	0,26	0,09
		15,50	30,10	14,60	0,1359	0,0272	0,007	0,29	
		30,10	44,70	14,60	0,1359	0,0272	0,007	0,29	
13/07/2018 (11h:00min)	32	0,40	16,00	15,60	0,1452	0,0290	0,005	0,21	0,07
		16,00	31,80	15,80	0,1471	0,0294	0,004	0,19	
		31,80	47,40	15,60	0,1452	0,0290	0,005	0,21	
16/07/2018 (11h:00min)	35	0,20	10,20	10,00	0,0931	0,0186	0,006	0,26	0,09
		10,20	20,00	9,80	0,0912	0,0182	0,006	0,28	
		20,00	29,90	9,90	0,0922	0,0184	0,006	0,27	

Na Tabela D.2. são apresentados os resultados obtidos para a produção de dióxido de carbono (CO_2) no ensaio do produto bio versão 16.1..

.

Tabela D. 2. - Valores obtidos para os volumes gastos na titulação do hidróxido de bário, assim como respetiva quantidade de dióxido de carbono obtida, em gramas, para o ensaio do produto bio versão 16.1...

Data	Dias	Volume Inicial (mL)	Volume Final (mL)	Δ Volume (mL)	$[Ba(OH)_2]$ Excesso (mol/L)	$Ba(OH)_2$ Excesso (moles)	CO_2 (moles)	Massa de CO_2 (gramas)	Massa de CO_2 Média (gramas)
12/06/2018 (14h:45min)	1	0,80	8,65	7,85	0,0731	0,0146	0,012	0,55	0,55
		8,65	16,40	7,75	0,0722	0,0144	0,013	0,56	
		0,60	8,40	7,80	0,0726	0,0145	0,013	0,55	

13/06/2018 (14h:50min)	2	7,10	7,30	0,20	0,0019	0,0004	0,027	1,17	1,17
		7,30	7,60	0,30	0,0028	0,0006	0,027	1,17	
		7,60	7,80	0,20	0,0019	0,0004	0,027	1,17	
14/06/2018 (16h:30min)	3	1,10	13,40	12,30	0,0573	0,0115	0,016	0,69	0,69
		0,60	13,00	12,40	0,0577	0,0115	0,016	0,68	
		3,30	15,60	12,30	0,0573	0,0115	0,016	0,69	
15/06/2018 (15h:25min)	4	1,10	24,40	23,30	0,1085	0,0217	0,005	0,24	0,24
		0,60	23,70	23,10	0,1075	0,0215	0,006	0,24	
		0,70	23,70	23,00	0,1071	0,0214	0,006	0,25	
18/06/2018 (14h:00min)	7	0,50	7,20	6,70	0,0624	0,0125	0,015	0,64	0,21
		7,20	14,00	6,80	0,0633	0,0127	0,014	0,63	
		0,70	7,50	6,80	0,0633	0,0127	0,014	0,63	
19/06/2018 (14h:00min)	8	0,50	13,70	13,20	0,1229	0,0246	0,002	0,11	0,10
		4,20	17,60	13,40	0,1248	0,0250	0,002	0,09	
		0,55	13,90	13,35	0,1243	0,0249	0,002	0,10	
20/06/2018 (14h:00min)	9	0,30	14,00	13,70	0,1275	0,0255	0,002	0,07	0,08
		11,50	25,00	13,50	0,1257	0,0251	0,002	0,08	
		2,80	16,40	13,60	0,1266	0,0253	0,002	0,08	
21/06/2018 (14h:35min)	10	0,60	14,40	13,80	0,1285	0,0257	0,001	0,06	0,04
		0,30	14,40	14,10	0,1313	0,0263	0,001	0,04	
		0,40	14,50	14,10	0,1313	0,0263	0,001	0,04	
22/06/2018 (14h:05min)	11	0,50	14,70	14,20	0,1322	0,0264	0,001	0,03	0,03
		0,50	14,60	14,10	0,1313	0,0263	0,001	0,04	
		8,15	22,30	14,15	0,1317	0,0263	0,001	0,03	
25/06/2018 (15h:45min)	14	0,60	9,40	8,80	0,0819	0,0164	0,011	0,47	0,16
		9,40	18,10	8,70	0,0810	0,0162	0,011	0,48	
		0,50	9,20	8,70	0,0810	0,0162	0,011	0,48	

27/06/2018 (14h:50min)	16	0,50	15,60	15,10	0,1406	0,0281	0,007	0,30	0,15
		0,50	15,80	15,30	0,1424	0,0285	0,007	0,29	
		0,40	15,50	15,10	0,1406	0,0281	0,007	0,30	
29/06/2018 (10h:50min)	18	0,40	15,60	15,20	0,1415	0,0283	0,007	0,29	0,15
		0,40	15,60	15,20	0,1415	0,0283	0,007	0,29	
		6,00	21,20	15,20	0,1415	0,0283	0,007	0,29	
02/07/2018 (9h:40min)	21	0,55	12,60	12,05	0,1122	0,0224	0,013	0,55	0,18
		0,20	12,70	12,50	0,1164	0,0233	0,012	0,52	
		0,35	12,75	12,40	0,1154	0,0231	0,012	0,52	
04/07/2018 (9h:40min)	23	0,10	14,80	14,70	0,1369	0,0274	0,006	0,28	0,14
		0,45	15,10	14,65	0,1364	0,0273	0,006	0,29	
		0,20	14,90	14,70	0,1369	0,0274	0,006	0,28	
06/07/2018 (14h:00min)	25	0,50	14,50	14,00	0,1303	0,0261	0,008	0,34	0,16
		0,55	14,60	14,05	0,1308	0,0262	0,008	0,33	
		0,20	0,50	14,70	0,1369	0,0274	0,006	0,28	
09/07/2018 (11h:30min)	28	0,40	12,20	11,80	0,1099	0,0220	0,012	0,52	0,17
		12,20	24,60	12,40	0,1154	0,0231	0,011	0,47	
		24,60	35,90	11,30	0,1052	0,0210	0,013	0,56	
11/07/2018 (15h:05min)	30	0,40	13,30	12,90	0,1201	0,0240	0,010	0,43	0,14
		13,30	26,50	13,20	0,1229	0,0246	0,009	0,40	
		26,50	39,50	13,00	0,1210	0,0242	0,010	0,42	
13/07/2018 (11h:00min)	32	0,30	14,80	14,50	0,1350	0,0270	0,007	0,30	0,10
		14,80	29,30	14,50	0,1350	0,0270	0,007	0,30	
		29,30	44,00	14,70	0,1369	0,0274	0,006	0,28	
16/07/2018 (11h:00min)	35	1,50	10,20	8,70	0,0810	0,0162	0,018	0,77	0,25
		10,20	19,40	9,20	0,0857	0,0171	0,017	0,73	
		19,40	28,50	9,10	0,0847	0,0169	0,017	0,74	

Na Tabela D.3. são apresentados os resultados obtidos para a produção de dióxido de carbono (CO_2) no ensaio do produto convencional.

Tabela D. 3. - Valores obtidos para os volumes gastos na titulação do hidróxido de bário, assim como respetiva quantidade de dióxido de carbono obtida, em gramas, para o ensaio do produto convencional.

Data	Dias	Volume Inicial (mL)	Volume Final (mL)	Δ Volume (mL)	$[Ba(OH)_2]$ Excesso (mol/L)	$Ba(OH)_2$ Excesso (moles)	CO_2 (moles)	Massa de CO_2 (gramas)	Massa de CO_2 Média (gramas)
12/06/2018 (14h:45min)	1	0,80	9,90	9,10	0,0847	0,0169	0,010	0,45	0,43
		9,90	19,20	9,30	0,0866	0,0173	0,010	0,43	
		8,90	18,20	9,30	0,0866	0,0173	0,010	0,43	
13/06/2018 (14h:50min)	2	7,80	7,90	0,10	0,0009	0,0002	0,027	1,18	1,18
		7,90	8,20	0,30	0,0028	0,0006	0,027	1,17	
		8,20	8,35	0,15	0,0014	0,0003	0,027	1,18	
14/06/2018 (16h:30min)	3	1,50	1,80	0,30	0,0014	0,0003	0,027	1,18	1,18
		1,80	2,10	0,30	0,0014	0,0003	0,027	1,18	
		2,10	2,40	0,30	0,0014	0,0003	0,027	1,18	
15/06/2018 (15h:25min)	4	0,65	24,55	23,90	0,1113	0,0223	0,005	0,21	0,21
		0,60	24,60	24,00	0,1117	0,0223	0,005	0,21	
		0,40	24,40	24,00	0,1117	0,0223	0,005	0,21	
18/06/2018 (14h:00min)	7	1,10	9,80	8,70	0,0810	0,0162	0,011	0,48	0,16
		9,80	18,85	9,05	0,0843	0,0169	0,010	0,45	
		1,10	9,80	8,70	0,0810	0,0162	0,011	0,48	
19/06/2018 (14h:00min)	8	0,30	13,50	13,20	0,1229	0,0246	0,002	0,11	0,08
		0,80	14,10	13,30	0,1238	0,0248	0,002	0,10	
		0,40	14,50	14,10	0,1313	0,0263	0,001	0,04	

20/06/2018 (14h:00min)	9	0,20	13,70	13,50	0,1257	0,0251	0,002	0,08	0,09
		0,40	13,85	13,45	0,1252	0,0250	0,002	0,09	
		0,50	14,00	13,50	0,1257	0,0251	0,002	0,08	
21/06/2018 (14h:35min)	10	0,50	14,60	14,10	0,1313	0,0263	0,001	0,04	0,02
		0,30	14,60	14,30	0,1331	0,0266	0,000	0,02	
		0,50	14,80	14,30	0,1331	0,0266	0,000	0,02	
22/06/2018 (14h:05min)	11	0,40	14,70	14,30	0,1331	0,0266	0,000	0,02	0,02
		0,50	14,80	14,30	0,1331	0,0266	0,000	0,02	
		0,50	14,80	14,30	0,1331	0,0266	0,000	0,02	
25/06/2018 (15h:45min)	14	0,60	10,80	10,20	0,0950	0,0190	0,008	0,36	0,11
		10,80	21,40	10,60	0,0987	0,0197	0,007	0,32	
		6,90	17,40	10,50	0,0978	0,0196	0,008	0,33	
27/06/2018 (14h:50min)	16	0,45	15,20	14,75	0,1373	0,0275	0,008	0,33	0,16
		0,40	15,50	15,10	0,1406	0,0281	0,007	0,30	
		0,50	15,50	15,00	0,1396	0,0279	0,007	0,31	
29/06/2018 (10h:50min)	18	0,45	15,60	15,15	0,1410	0,0282	0,007	0,30	0,14
		0,20	15,60	15,40	0,1434	0,0287	0,006	0,28	
		6,70	22,10	15,40	0,1434	0,0287	0,006	0,28	
02/07/2018 (9h:40min)	21	0,55	13,50	12,95	0,1206	0,0241	0,011	0,48	0,15
		0,60	13,90	13,30	0,1238	0,0248	0,010	0,45	
		0,55	14,00	13,45	0,1252	0,0250	0,010	0,44	
04/07/2018 (9h:40min)	23	0,65	16,10	15,45	0,1438	0,0288	0,005	0,22	0,11
		0,55	15,85	15,30	0,1424	0,0285	0,005	0,23	
		0,35	15,90	15,55	0,1448	0,0290	0,005	0,21	
06/07/2018 (14h:00min)	25	0,50	14,70	14,20	0,1322	0,0264	0,007	0,32	0,16
		0,30	14,65	14,35	0,1336	0,0267	0,007	0,31	
		0,60	14,75	14,15	0,1317	0,0263	0,007	0,33	

09/07/2018 (11h:30min)	28	0,40	12,60	12,20	0,1136	0,0227	0,011	0,49	0,16
		12,60	25,00	12,40	0,1154	0,0231	0,011	0,47	
		25,00	37,20	12,20	0,1136	0,0227	0,011	0,49	
11/07/2018 (15h:05min)	30	0,25	13,20	12,95	0,1206	0,0241	0,010	0,42	0,14
		13,20	26,20	13,00	0,1210	0,0242	0,010	0,42	
		26,20	39,10	12,90	0,1201	0,0240	0,010	0,43	
13/07/2018 (11h:00min)	32	0,60	15,20	14,60	0,1359	0,0272	0,007	0,29	0,10
		15,20	29,60	14,40	0,1341	0,0268	0,007	0,31	
		29,60	43,90	14,30	0,1331	0,0266	0,007	0,31	
16/07/2018 (11h:00min)	35	0,40	12,80	12,40	0,1154	0,0231	0,011	0,47	0,17
		12,80	24,80	12,00	0,1117	0,0223	0,011	0,50	
		24,80	36,50	11,70	0,1089	0,0218	0,012	0,53	