



## **Estudos de biodegradabilidade em couro artificial**

**ANA CATARINA FONTÃO DOS SANTOS**

Novembro de 2017

# Agradecimentos

Quero agradecer a todas as pessoas que, ao longo do semestre, ajudaram-me a elaborar este trabalho, ora por acompanhamento progressivo ou por estarem lá na hora certa, no momento certo.

À Eng.<sup>a</sup> Manuela Garrido, gostaria de agradecer por toda a ajuda prestada e pelo seu interesse contagioso por este trabalho.

À Eng.<sup>a</sup> Sandra Gomes, por me ter possibilitado a realização deste estágio na Monteiro, Ribas e pela sua disponibilidade em esclarecer dúvidas e partilhar informações importantes para este trabalho.

Ao Eng.<sup>o</sup> Alfredo Crispim, pela disponibilidade e interesse no acompanhamento deste trabalho.

À Eng.<sup>a</sup> Paula Vendas, pela sua disponibilização em realizar os ensaios das análises térmicas.

Ao Eng.<sup>o</sup> Bruno Pereira, à Eng.<sup>a</sup> Aurora Silva, dos laboratórios do Edifício G e à Eng.<sup>a</sup> Vânia Silva, do CIETI, pelo auxílio prestado na elaboração da parte experimental do teste de biodegradação e no uso dos laboratórios.

Aos trabalhadores e engenheiros da unidade de revestimentos da Monteiro, Ribas, por toda a disponibilidade prestada para me ajudarem a realizar os artigos.

Aos meus amigos e colegas, por todo o apoio ao longo do mestrado e licenciatura.

E, finalmente, agradeço á minha família pela paciência e confiança nas minhas capacidades e por demonstrarem interesse no meu trabalho.



# Resumo

Este trabalho foi desenvolvido na unidade de revestimentos da Monteiro, Ribas – Indústrias, S.A., no âmbito da disciplina de Dissertação/Estágio (DIEST), para a conclusão do Mestrado em Engenharia Química, no ramo de Energia e Biorrefinaria.

O seu principal objetivo foi a alteração da formulação de couro sintético com compostos de origem vegetal (amido da batata) e um novo plastificante biológico, de modo a estudar a sua biodegradabilidade.

Sendo o agente expensor 001 um composto tóxico, começou-se por estudar a substituição do agente expensor *masterbatch* 001 na camada espuma por *masterbatch* 002 e amido, respetivamente, realizando testes de expansão térmica.

Depois, repetiram-se os estudos para camadas de espuma dos artigos com *masterbatch* de amido, variando o uso do catalisador (kicker) nas pastas dos artigos, designados por Amido A e Amido B.

Em seguida, além da substituição da 001, produziram-se dois artigos, onde substituiu-se 10 e 20% da resina de PVC por amido na camada espuma (Amido C e Amido D). Realizou-se um varrimento de temperaturas e tempos de residência, a fim de averiguar as melhores condições de trabalho para as espumas destes artigos. Concluiu-se que a melhor temperatura é de 200°C, com um tempo de residência de 20 segundos.

A nível de propriedades mecânicas foi testada a resistência à rotura, resistência ao rasgamento e adesão ao suporte nos artigos recobertos à escala piloto. Verificou-se que os resultados eram semelhantes ao artigo convencional, com exceção do valor inferior na aderência, no qual obteve-se melhores resultados para o artigo Amido C.

Posteriormente, com este ultimo artigo, testou-se a substituição do plastificante convencional por um plastificante biológico e avaliaram-se as suas características mecânicas. O artigo resultante foi nomeado Bio. Verificou-se que a substituição do plastificante melhorou a adesão do artigo, pelo que este foi considerado o melhor revestimento para testar a sua biodegradabilidade, juntamente com o artigo Convencional.

Relativamente ao teste de *Sturm* efetuado, realizou-se dois ensaios em que o produto para este estudo foi condicionado respetivamente com uma temperatura de 105°C e 80°C, obtendo-se uma perda de massa de 4,74% para o artigo Convencional (apenas testado no 1º ensaio), 7,33% para o artigo Bio testado no 1º ensaio e 16,56% no 2º ensaio.

As análises termogravimétricas permitiram aferir que o artigo Bio sofre degradação térmica a temperaturas ligeiramente inferiores que o Convencional. Relativamente aos valores de  $T_{\text{onset}}$  antes e depois do teste *Sturm* observaram-se variações entre 4,0°C-

5,0°C para o produto Bio, contra a variação de 1°C do artigo Convencional. Também se verifica nos valores da temperatura de fusão uma variação de aproximadamente 12,0°C para o artigo Bio nos dois ensaios e uma variação de temperatura de 0,5°C para o artigo Convencional.

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

# Abstract

This project was developed under the Dissertation / Internship (DIEST) class, in the Coatings' Unit of Monteiro, Ribas - Indústrias, S.A, for the conclusion of the Master degree in Chemical Engineering - Energy and Biorefinery.

The main goal was to alter the formulation of synthetic leather with compounds of plant origin (potato starch) and a new biological plasticizer and to study its biodegradability.

Since the blowing agent 001 is a toxic material, we began to study the replacement of 001 masterbatch in the foam layer with 002 masterbatch and starch masterbatch respectively, performing thermal expansion tests.

Afterward, the studies were repeated for foam layers of articles with masterbatch of starch, changing the use of the 001 catalyst (kicker) in the pastes (Amido A and Amido B).

Next, new articles were produced, where the Foam layer had a substitution of 10 and 20% of starch in the PVC resin (Amido C and Amido D). The temperature and residence time were tested to ascertain the best working conditions for the articles. It was settled that the best temperature is 200° C, with a residence time of 20 seconds.

At the mechanical properties level, the tensile strength, tear strength, and adhesion to the carrier were tested on the articles. The results were found to be similar, except for the adhesion. For this characteristic, we obtained better results for the article Amido C.

Then, with this last article, it was tested the substitution of the conventional plasticizer with a biological plasticizer and its mechanical characteristics were re-tested. The resulting article was named Bio. It was found that the substitution of the plasticizer improved the adhesion of the article, so it was considered the best coating to test its biodegradability, along with the Convencional article.

As to the *Sturm* test, it was experienced two tests in which the product was conditioned by a temperature of 105°C and 80°C, respectively, with the results of a mass loss of 4.74% for the article Convencional (only tested on the 1st test), 7.33% for the Bio article tested in the 1st test and 16.56% in the 2nd test.

The thermogravimetric analysis allowed us to verify that the Bio article undergoes thermal degradation at slightly lower temperatures than the Convencional. As to the  $T_{onset}$  results before and after *Sturm* test, it was observed a variation between 4,0°C-5,0°C for the Bio article, against a 1°C variation of the Convencional article. It is also noticed in the results for the fusion temperature a variation of approximately 12,0°C for the Bio article and 0,5°C for the Convencional article.

**Key words:** coating, starch, synthetic leather, *Sturm* test, biodegradability.

# Índice

1. Introdução.....	1
1.1. Enquadramento .....	1
1.2. Objetivo do trabalho.....	1
1.3. A Empresa.....	2
2. Estado de arte .....	3
2.1. Pastas de PVC .....	3
2.1.1. Agente expansor .....	4
2.1.2. Plastificante e outros constituintes.....	4
2.1.3. Processo industrial .....	5
2.2. Constituintes substituídos nas formulações originais .....	7
2.2.1. Amido .....	7
2.2.2. Plastificante biológico .....	8
2.3. Caracterização dos novos produtos.....	8
2.3.1. Ensaio físicos.....	8
2.3.2. Biodegradabilidade.....	9
2.3.3. Análises térmicas .....	10
3. Metodologia .....	13
3.1. Produção de novos produtos .....	13
3.1.1. Produto com substituição do agente expansor masterbatch 001 por masterbatch 002 nas camadas espuma e laminação .....	13
3.1.2. Sequência da modificação da alteração da constituição dos constituintes do polímero.....	13
3.1.3. Produtos com alteração do agente expansor 001, por masterbatch de amido nas camadas espuma e laminação .....	14
3.1.4. Produtos com alteração na resina de PVC na camada espuma .....	14
3.1.5. Produto com alteração na resina de PVC, do agente expansor e no plastificante em todas as camadas.....	15
3.2. Ensaio físicos.....	15
3.2.1. Expansão térmica.....	16
3.2.2. Viscosidade de Brookfield.....	16
3.2.3. Resistência à tração e ao rasgamento.....	16



3.2.4.	Adesão ao revestimento .....	16
3.3.	Biodegradabilidade .....	16
3.4.	Perda de massa .....	18
3.5.	Análises térmicas.....	18
4.	Resultados e discussão .....	19
4.1.	Produção de novos produtos com 002.....	19
4.2.	Produção de novos produtos com amido.....	21
4.2.1.	Substituição de masterbatch de 001 por masterbatch de amido apenas nas camadas espuma e laminação .....	21
4.2.2.	Produção de produtos com substituição na resina de PVC por uma parte de amido.....	22
4.3.	Produção de produtos com plastificante biológico .....	25
4.3.1.	Viscosidade .....	25
4.3.2.	Resistência à tração, resistência ao rasgamento e adesão ao revestimento	27
4.4.	Biodegradabilidade .....	28
4.4.1.	Teste de Sturm .....	28
4.4.2.	Monitorização do dióxido de carbono .....	29
4.4.3.	Perda de massa .....	31
4.4.4.	Análises térmicas .....	31
4.5.	Sinopse dos resultados obtidos .....	35
5.	Conclusão e sugestões futuras.....	37
	Bibliografia.....	39
	Anexos .....	41
A.	Formulação dos artigos .....	41
A.1.	Formulação dos artigos Convencional e Bio .....	41
A.2.	Formulação dos artigos Amido A, Amido B, Amido C e Amido D .....	42
A.3.	Meio de Saboraud.....	42
B.	Ensaio físicos.....	43
B.1.	Viscosidade das pastas realizadas ao artigo Bio.....	43
B.2.	Resistência à tração, resistência ao rasgamento e adesão ao revestimento a todos os artigos realizados.....	44

C. Produção de CO<sub>2</sub> no teste de Sturm ..... 48



# Índice de figuras

Figura 2.1 - Reação de polimerização do monómero de cloreto de vinilo, originando o PVC. ....	3
Figura 2.2 - Representação ilustrativa do processo de produção de um revestimento. ....	5
Figura 2.3 – Representação do processo de espalmagem de uma pasta PVC. ....	6
Figura 2.4 - Representação da macromolécula do amido.....	7
Figura 2.5 - Representação da estrutura química do plastificante biológico. ....	8
Figura 2.6 - Esquema representativo da montagem experimental do teste Sturm. ...	9
Figura 3.1 - Instalação do teste de Sturm para o estudo do artigo convencional (ensaio positivo), do branco e do produto Bio. ....	17
Figura 4.1 - Expansão térmica da camada de espuma com masterbatch 002 do fornecedor 1 a 150°C e a 200°C. ....	19
Figura 4.2 - Expansão térmica da espuma com masterbatch de 002 do fornecedor 1, a 160°C com tempo de residência de 2 minutos. ....	20
Figura 4.3 - Expansão térmica da espuma com masterbatch de 002 do fornecedor 2, a 180°C com tempo de residência de 3 minutos. ....	20
Figura 4.4 - Representação gráfica da viscosidade das pastas do artigo Bio, 4 horas após o seu fabrico. ....	26
Figura 4.5 - Representação gráfica da viscosidade das pastas do artigo Bio, 72 horas após o seu fabrico. ....	26
Figura 4.6 - Representação gráfica da viscosidade das pastas espuma do artigo Bio e do artigo Convencional, 72 horas após o seu fabrico.....	27
Figura 4.7 - Representação gráfica da evolução da concentração de CO <sub>2</sub> ao longo do tempo, para o reator contendo a amostra convencional, a amostra em estudo e o um branco. ....	29
Figura 4.8 - Representação gráfica da evolução da concentração de CO <sub>2</sub> ao longo do tempo, para o reator contendo a amostra em estudo e o um branco. ....	30
Figura 4.9 - Exemplo de determinação da T <sub>onset</sub> a partir das linhas de tendência. ...	32
Figura 4.10 - Representação gráfica da degradação térmica da amostra Bio, antes e depois do 1º ensaio. ....	32
Figura 4.11 - Representação gráfica da degradação térmica da amostra Bio, antes e depois do 2º ensaio. ....	32
Figura 4.12 - Representação gráfica da degradação térmica da amostra Convencional, antes e depois do teste de sturm.....	33

Figura 4.13 - Representação gráfica do DSC da amostra Bio, antes e depois do 1º ensaio do teste de Sturm. ....	33
Figura 4.14 - Representação gráfica do DSC da amostra Bio, antes e depois do 2º ensaio do teste de Sturm. ....	34
Figura 4.15 - Representação gráfica do DSC da amostra convencional. ....	34

# Índice de tabelas

Tabela 3.1 - Alterações realizadas na formulação dos polímeros produzidos.....	14
Tabela 4.1 - Expansão média (%) obtida para as espumas com masterbatch de 002 dos fornecedores 1 e 2. ....	19
Tabela 4.2 - Valores das espessuras obtidas (mm) em vários pontos das camadas de espuma de Amido C e Amido D, ao variar a temperatura (°C) do forno, para um tempo de residência de 1 min.....	22
Tabela 4.3 - Valores das espessuras obtidas (mm) em vários pontos das camadas de espuma de Amido C e Amido D, ao variar o tempo de residência (s) na estufa a 200°C.....	23
Tabela 4.4 - Valores obtidos das espessuras (mm) das pastas Amido C e Amido D e Convencional, e os seus respetivos pesos (g/100 cm <sup>2</sup> ) a 200°C, durante 1 min. ....	23
Tabela 4.5 - Resultados dos ensaios físicos aos artigos Amido C e Amido D para a resistência à tração (N), Resistência ao rasgamento (N) e a sua adesão (N/5cm).....	25
Tabela 4.6 - Resultados dos ensaios físicos aos artigos Bio e Bio Convencional para a resistência à tração (N), Resistência ao rasgamento (N) e a sua adesão (N/5cm)...	28
Tabela 4.7 - Resultados da perda de massa (g) e a perda percentual (%) das diferentes amostras, antes e depois da realização do teste de Sturm.....	31
Tabela 4.8 - T <sub>onset</sub> (°C), T <sub>offset</sub> (°C) e T <sub>fusão</sub> (°C) para os artigos Bio (1º e 2º ensaio) e Convencional, antes e depois do teste de sturm.....	35
Tabela 4.9 - Resultados obtidos para a resistência à tração (N), resistência ao rasgamento (N) e adesão (N/5cm) para os artigos Amido C, Amido D, Bio e Bio Convencional.....	36
Tabela 4.10 - Resultados obtidos para as T <sub>onset</sub> , T <sub>offset</sub> e T <sub>fusão</sub> (°C) e perda de massa (%) para o artigo Bio e para o artigo Convencional.....	36
Tabela A.1 - Composição dos plastisois Convencional e Bio e as suas respetivas quantidades (%).....	41
Tabela A.2 - Composição dos plastisois Amido A, Amido B, Amido C e Amido D e as suas respetivas quantidades (%). ....	42
Tabela A.3 - Constituintes do meio Saboraud e a sua respetiva concentração (g/L). ....	42
Tabela B.1 – Resultados da medição da viscosidade do artigo Bio, em função da taxa de cisalhamento aplicada. ....	43
Tabela B.2 - Resultados da medição da viscosidade da camada Espuma do artigo Convencional, em função da taxa de cisalhamento aplicada. ....	44

Tabela B.3 - Resultados obtidos para os testes de resistência à tração (N), resistência ao rasgamento (N), e aderência ao revestimento (N/5cm) para o artigo Amido A, bem como as gamas de resultados pretendidos.....	44
Tabela B.4 - Resultados obtidos para os testes de resistência à tração (N), resistência ao rasgamento (N), e aderência ao revestimento (N/5cm) para o artigo Amido B, bem como as gamas de resultados pretendidos.....	45
Tabela B.5 - Resultados obtidos para os testes de resistência à tração (N), resistência ao rasgamento (N), e aderência ao revestimento (N/5cm) para o artigo Amido C, bem como as gamas de resultados pretendidos.....	45
Tabela B.6 - Resultados obtidos para os testes de resistência à tração (N), resistência ao rasgamento (N), e aderência ao revestimento (N/5cm) para o artigo Amido D, bem como as gamas de resultados pretendidos.....	46
Tabela B.7 - Resultados obtidos para os testes de resistência à tração (N), resistência ao rasgamento (N), e aderência ao revestimento (N/5cm) para o artigo Bio, bem como as gamas de resultados pretendidos. ....	46
Tabela B.8 - Resultados obtidos para os testes de resistência à tração (N), resistência ao rasgamento (N), e aderência ao revestimento (N/5cm) para o artigo Bio Convencional, bem como as gamas de resultados pretendidos.....	47
Tabela B.9 - Resultados obtidos para os testes de resistência à tração (N), resistência ao rasgamento (N), e aderência ao revestimento (N/5cm) para o artigo Convencional, bem como as gamas de resultados pretendidos.....	47
Tabela C.1 - Valores lidos da concentração (%) de dióxido de carbono no reator contendo o branco, o artigo Bio e o artigo convencional. ....	48
Tabela C.2 - Valores lidos da concentração (%) de dióxido de carbono no reator contendo o branco e o artigo Bio. ....	49

# 1. Introdução

## 1.1. Enquadramento

O trabalho apresentado é a continuação do trabalho descrito na dissertação intitulada “Desenvolvimento de um filme biodegradável”, iniciada no ano letivo anterior. Este trabalho foi realizado no âmbito da unidade curricular de Dissertação/Estágio do segundo ano do Mestrado de Energia e Biorrefinarias, no Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP).

Foram produzidos artigos de couro sintético e testados nas suas características físicas na unidade de Revestimentos da empresa Monteiro, Ribas - Indústrias S.A., no Porto.

A fase final, o estudo de biodegradabilidade, foi realizada no ISEP, no Centro de Investigação em Engenharia e Tecnologia Industrial (CIETI).

## 1.2. Objetivo do trabalho

Para este trabalho foram estudados o uso de compostos de origem vegetal, como o amido da batata, na composição de couro sintético, de modo a aumentar a sua biodegradabilidade. Foi também testada a substituição do plastificante convencional por um mais biológico.

Esta substituição tem como finalidade reduzir o impacto ambiental provocado pela produção das pastas de couro sintético, mas sem comprometer as suas características e funcionalidades típicas.

Ao analisar a formulação dos filmes de PVC e os seus aditivos, verificou-se a presença de componentes tóxicos como a 001, que opera como agente expensor. Este tipo de componentes apresentam uma ameaça no que diz respeito ao seu manuseamento e provavelmente diminuem a capacidade destes produtos serem biodegradáveis. Como tal, foram estudadas outras alternativas de agente expensor.

O estudo da formulação das pastas de PVC convencionais e das funções dos seus compostos foi procedido a partir da substituição da 001 por um agente expensor alternativo e dos compostos convencionais usados (como a resina de PVC e plastificante) por compostos de origem vegetal (amido) e biológicos (plastificante), bem como da caracterização dos revestimentos desenvolvidos e da determinação da biodegradabilidade das pastas estudadas.



### 1.3. A Empresa

O grupo Monteiro, Ribas é um grupo empresarial cuja origem remonta a 1937. É uma empresa familiar, detida maioritariamente pelos descendentes dos dois sócios fundadores, Manuel Alves Monteiro e António de Bessa Ribas.

A sua atividade inicial foi a dos curtumes, tendo diversificado as suas atividades a partir da década de 60, iniciando-se em novas áreas de negócio. Atualmente opera em vários setores da indústria – embalagens, couro artificial, borracha e energia – competindo no mercado global e servindo clientes das áreas do setor alimentar, calçado, marroquinaria, vestuário, estofos, automóvel, ferroviária, eletrodomésticos e construção civil.

A unidade de revestimentos foi criada em 1967, emprega atualmente 72 trabalhadores e tem como finalidade produzir couro artificial com uma variada gama de produtos para as indústrias de estofos, calçado, marroquinaria e setor automóvel. A sua produção destina-se a cerca de 70% ao mercado de exportação, principalmente para países da União Europeia [1].

## 2. Estado de arte

Atualmente, existe uma maior preocupação pela preservação dos ecossistemas. A maioria dos polímeros sintéticos atuais são produzidos a partir de produtos petroquímicos, tendo a sua maioria uma durabilidade longa em comparação à vida útil do produto final, resultando na geração de fontes significativas de poluição ambiental quando dispersos na natureza.

Como tal, é necessário tomar medidas em produzir polímeros sintéticos que sejam menos poluentes para o meio ambiente [2].

O foco deste trabalho encontra-se na criação de um revestimento sintético biodegradável.

O PVC é o polímero mais versátil de todos os disponíveis na atualidade. É obtido a partir da sua polimerização do monómero cloreto de vinilo a partir da seguinte reação, representada na figura 2.1 [3].

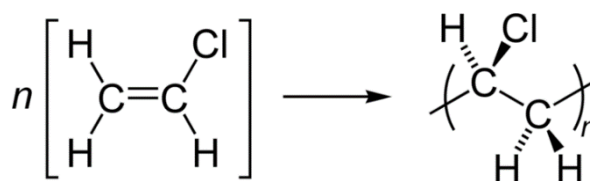


Figura 2.1 - Reação de polimerização do monómero de cloreto de vinilo, originando o PVC.

Devido à sua elevada resistência à corrosão, estabilidade química e compatibilidade com vários aditivos, pode ser usado para a manufatura de uma larga variedade de artigos rígidos e de elevada resistência, nomeadamente revestimentos para estofos de carros e artigos de marroquinaria [4].

### 2.1. Pastas de PVC

A maioria das pastas de PVC são consideradas plastisol, devido à dispersão de partículas de resinas de PVC de tamanho muito pequeno, obtidas pelo processo de polimerização em emulsão. Estas pastas podem apresentar vários comportamentos reológicos, dependendo da distribuição granulométrica das partículas da resina de PVC e a sua dispersão no plastificante.

As pastas de PVC fazem parte da categoria de fluidos não-Newtonianos, tendo algumas um comportamento reológico igual ao de um pseudoplástico. A viscosidade dos plastisols tende a aumentar até atingir um limite, onde fica constante. Isto é devido à interação entre o

plastificante e as partículas da resina de PVC e à dissolução das partículas muito pequenas do plastificante [5].

O couro sintético – produto final para estofos – e que serviu de base ao trabalho realizado nesta dissertação é constituído por três camadas: top, espuma e laminação.

A formulação das pastas varia consoante a sua função. A camada laminação tem como função unir um suporte de material fibroso às restantes camadas. A espuma é a camada de maior espessura, antes e depois da sua espalmagem – método de formação do filme - e é onde o agente expensor irá atuar ao conferir ao material um carácter esponjoso. A camada top é a “face” do revestimento e a parte do couro onde se aplica relevos, padrões ou outros efeitos desejados pelo cliente.

A seguir descrevem-se os diferentes constituintes das pastas e a sua função.

### 2.1.1. Agente expensor

Os agentes de expansão são aditivos que permitem a expansão das pastas de PVC e que são usados nas camadas de espuma e laminação. Podem ser divididos em dois grandes grupos, dependendo da forma como o processo ocorre termodinamicamente ou do tipo de agente introduzido no polímero. Podem ser físicos ou químicos. Num agente expensor físico, os gases ou líquidos são solúveis no polímero fundido sob pressão. Quando ocorre a depressurização, o agente expande-se até formar uma estrutura uniforme. Este processo é endotérmico e os agentes expansores mais utilizados são o CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, para além de pentano e butano.

Num agente expensor químico, há decomposição de um produto orgânico ou inorgânico durante o processamento, que é exotérmico e irreversível. Isto irá resultar na geração de produtos gasosos que irão expandir o polímero, ainda na forma fundida, de modo a formar a espuma.

Contudo, quando um agente expensor se trata de um sólido, só pode ser processado termicamente aquando a adição de um plastificante (*masterbatch*) [5,6].

### 2.1.2. Plastificante e outros constituintes

Os plastificantes são sólidos de baixo ponto de fusão ou líquidos orgânicos de elevado ponto de ebulição. Quimicamente, os plastificantes estão relacionados a solventes - mas são muito menos voláteis. São principalmente compostos orgânicos maioritariamente com grupos funcionais éster, geralmente de estrutura polar e com elevado peso molecular.

Os plastificantes são um auxiliar essencial no processamento da maioria das resinas de PVC. Sem o amaciamento proporcionado pelas quantidades de plastificante adicionadas, muitas resinas não poderiam ser fabricadas em películas, folhas ou artigos moldados. São utilizados para melhorar as características de processamento das resinas durante o fabrico do produto final e para conferir flexibilidade e resistência ao produto acabado. Também podem transmitir características especiais: flexibilidade a baixa temperatura, maior brilho, maior aderência, entre outros.

Mecanicamente, um plastificante reduz um pouco a resistência à tração e aumenta o alongamento e a elasticidade de uma resina [7].

Há vários tipos de aditivos que podem ser utilizados na formulação de pastas de PVC, como as cargas, retardantes de chama, estabilizantes térmicos, entre outros.

As cargas são compostos incorporados nas pastas de PVC com o intuito de reduzir o custo da formulação e melhorar algumas propriedades mecânicas, como a rigidez, a tenacidade e a dureza.

Os retardantes de chama dificultam a ação de queima, inibindo um ou mais dos seus mecanismos. Há uma grande variedade de aditivos retardantes de chama, cada um com uma aplicação específica, tendo estes mais comumente compostos fosforados na sua constituição [3,8].

### 2.1.3. Processo industrial

O processo industrial da produção de plastisois é dividido em várias fases, como pode ser observado na figura 2.2.

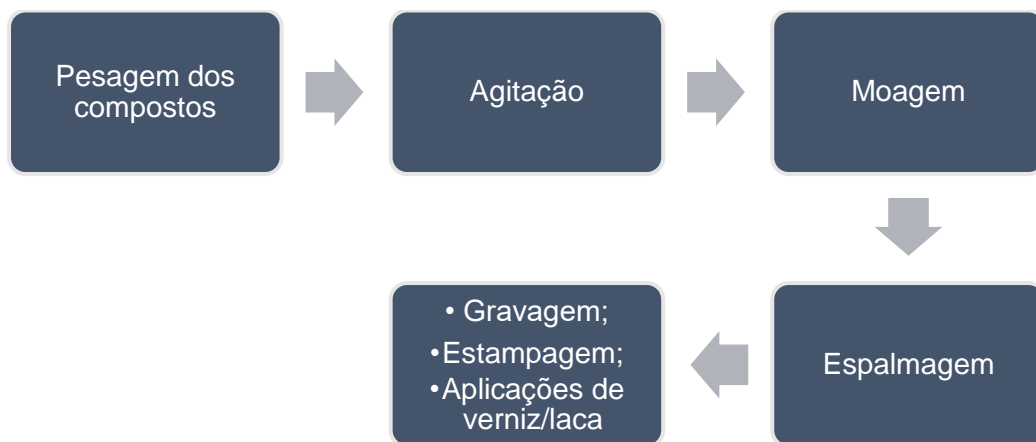


Figura 2.2 - Representação ilustrativa do processo de produção de um revestimento.

Primeiramente há a pesagem dos compostos necessários, incluindo a resina de PVC. Em seguida, a mistura segue para um agitador onde será homogeneizado até formar uma pasta uniforme. Depois, segue para a moagem, a fim de evitar o aparecimento de defeitos na camada solidificada como grumos ou bolhas de ar.

O plastisol está então pronto para ser transformado em filme. O processo que permite esta transformação é a espalmagem.

O processo de espalmagem pode ser considerado o mais importante para o mercado de pastas de PVC, e consiste em depositar uma fina superfície de plastisol sobre papel destacável, gravado ou não. A mistura é espalhada uniformemente com uma faca, que pode ser regulada a fim de obter uma espessura pré-definida. Depois, o plastisol segue para um forno de indução a aproximadamente 200°C, de forma semelhante à representada na figura 2.3.

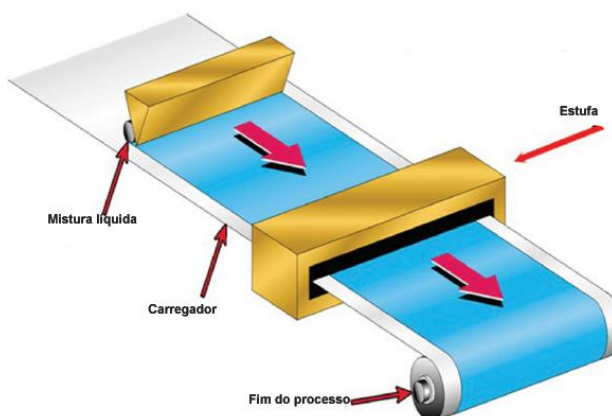


Figura 2.3 – Representação do processo de espalmagem de uma pasta PVC.

A espalmagem pode ser influenciada pela sua composição, pela sua viscosidade e composição do plastisol, distância fixada entre faca e papel ou até pelo tipo de suporte usado (papel, tecido, etc.) que no final do processo, pode ser reaproveitado.

O plastisol ideal para o processo de espalmagem deve, preferencialmente, apresentar baixa viscosidade sob altas taxas de cisalhamento, de modo a permitir o seu espalhamento uniforme sobre o papel e, conseqüentemente, uma expansão uniforme.

A linha de produção pode englobar mais que uma unidade de espalmagem, com os respectivos fornos de fusão apropriados. Em adição a estes equipamentos podem ser acoplados cilindros a fim de gravar relevo na pasta, estampagens ou aplicações de verniz em linha. Porém, estas adições podem ser realizadas posteriormente, em unidades separadas.

É também necessário um sistema de bobinagem no final do processo, que tem como objetivo enrolar o revestimento final para armazenamento [3].

Este processo pode ser simulado em pequena escala industrial designada por ensaio Piloto. Este setor que tem como principal objetivo reproduzir artigos de modo industrial, mas em menor quantidade, a fim de se realizarem testes às suas características antes da sua produção a grande escala.

## 2.2. Constituintes substituídos nas formulações originais

### 2.2.1. Amido

O uso de polímeros sintéticos tem provocado grandes problemas ambientais, devido ao fato dos seus resíduos demorarem centenas de anos a degradarem-se. Deste modo, tem-se prestado grande atenção a formas de combater este problema, como, por exemplo, a substituição de constituintes da formulação dos polímeros sintéticos por matérias-primas biodegradáveis. Exemplos destes últimos constituintes são o amido, o quitosano e a celulose.

No trabalho começou-se por usar o amido devido ao seu baixo custo e disponibilidade no mercado para uso em grande escala [9,10].

O amido é um polissacarídeo de reserva encontrado em grãos, tubérculos e raízes, constituído pela união das moléculas amilose e amilopectina. A molécula de amido tem dois importantes grupos funcionais: o grupo  $-OH$  que é suscetível a reações de substituição e a ligação glicosídica  $C-O-C$ , suscetível à quebra de cadeia. Estas relações podem ser observadas na figura 2.4 [11,12].

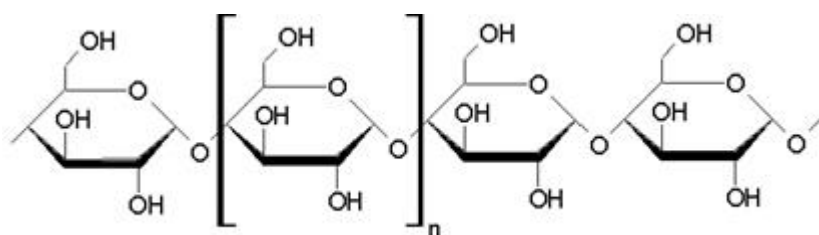


Figura 2.4 - Representação da macromolécula do amido.

A adição do amido é considerada uma alternativa viável para acelerar o ataque de microrganismos e garantir pelo menos uma biodegradação parcial. Os microrganismos consomem o amido circundante e o plástico perde sua integridade estrutural. Esse processo faz com que haja deterioração das propriedades mecânicas, facilitando a quebra do material por outros mecanismos de degradação [13,14].

Durante a gelatinização dos grânulos de amido, as moléculas de amilose e amilopectina são libertadas na solução. As moléculas de amilose e amilopectina libertadas interagem, formando pontes de hidrogénio. Sem plastificantes, a amilose e a amilopectina formariam um filme com uma estrutura bifásica, que teria uma fase rica em amilose e outra fase rica em amilopectina. As interações entre as moléculas de amilose e as da amilopectina podem ser tão fortes, que os filmes de amido se tornam quebradiços e rígidos. A existência dos plastificantes nos filmes de amido ajuda a interromper a formação de dupla hélice da amilose com fragmentos da amilopectina, reduzindo assim a interação entre a amilose e as moléculas da amilopectina, formando um filme flexível [15].

### 2.2.2. Plastificante biológico

Atualmente já existem no mercado plastificantes designados como biológicos.

O plastificante biológico utilizado para substituir o PVC foi o citrato de acetiltributilo, de fórmula química  $C_{20}H_{34}O_8$ , e a sua estrutura química pode ser observada na figura 2.5.

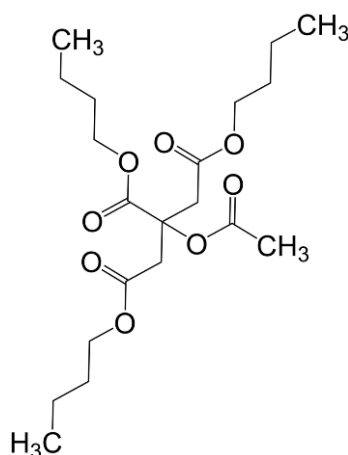


Figura 2.5 - Representação da estrutura química do plastificante biológico.

Apresenta-se como um líquido viscoso incolor com um ligeiro odor a citrinos. Não se aplicam precauções especiais no seu manuseamento para além das prevenções habituais.

## 2.3. Caracterização dos novos produtos

### 2.3.1. Ensaio físicos

Para a caracterização física dos revestimentos produzidos realizou-se ensaios de viscosidade de Brookfield, resistência à tração e ao rasgamento e adesão ao revestimento.

A viscosidade de Brookfield é uma propriedade que define o comportamento reológico das pastas e, deste modo, permite averiguar se podem ser aplicadas nos equipamentos disponíveis.

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

A adesão ao revestimento tem como finalidade testar a força necessária exercida pelo dinamómetro de modo a separar a camada plástica do suporte têxtil usado.

### 2.3.2. Biodegradabilidade

A biodegradação é um processo natural e complexo onde compostos orgânicos, por intermédio de mecanismos bioquímicos, são convertidos em compostos mineralizados, e então redistribuídos no meio ambiente, através do ciclo elementar, tal como o do carbono, azoto e enxofre. Em síntese, a biodegradação de um polímero é o processo pelo qual os microrganismos e as suas enzimas o consomem como fonte de nutrientes, em condições normais de humidade, temperatura e pressão. Teoricamente, os polímeros naturais são os que têm biodegradação completa, formando-se  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  [16,17].

Os métodos mais utilizados para avaliar a biodegradabilidade de um produto consistem na quantificação em tempo real do dióxido de carbono produzido por microrganismos sendo este, posteriormente, quantificado via titulação ácido-base [18]. Para atingir este fim, estes métodos podem utilizar o respirómetro de Bartha e Pramer ou a montagem utilizada no teste de *Sturm* [19]. Este consiste na mistura da amostra com uma cultura de microrganismos e a montagem utilizada é, no geral, muito semelhante à da figura 2.6.

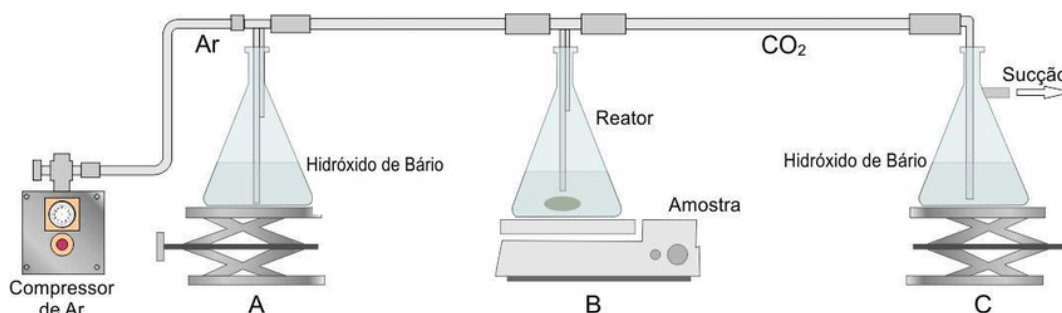
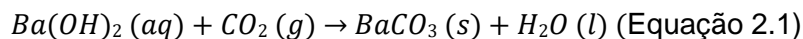


Figura 2.6 - Esquema representativo da montagem experimental do teste *Sturm*.

No primeiro matraz (C) encontra-se uma solução de hidróxido de bário,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , que quando entra em contacto com o ar proveniente da bomba injetora, aprisiona o  $\text{CO}_2$  precipitando-o sob a forma de  $\text{BaCO}_3$ , segundo a reação que se segue:

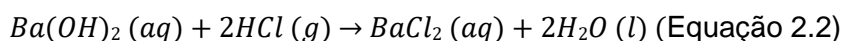




Desta forma nenhuma quantidade de CO<sub>2</sub> passa para o matraz seguinte. O matraz B será o reator, onde se encontra um meio de cultura - meio de Saboraud - fonte de nutrientes para o desenvolvimento microbiano, com microrganismos e a amostra a degradar. Durante o processo metabólico há produção de CO<sub>2</sub> por parte dos microrganismos aeróbios presentes que será quantificado por titulação do conteúdo do último matraz (A).

Neste último, há excesso de solução de hidróxido de bário que, quando reage com o CO<sub>2</sub> proveniente do meio, forma o precipitado de carbonato de bário.

A reação química envolvida na titulação encontra-se representada pela seguinte equação.



Titulando o excesso de hidróxido de bário com ácido clorídrico, é possível quantificar a quantidade de dióxido de carbono formada no sistema [19].

Este estudo é geralmente complementado com outros ensaios, no sentido de verificar ou confirmar se após o ensaio da biodegradabilidade observa-se alteração das características do polímero em estudo, nomeadamente a análises por métodos termoanalíticos e estudo da variação de massa das amostras de revestimento antes e depois dos ensaios de biodegradação.

### 2.3.3. Análises térmicas

De acordo com o Conselho da Confederação de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC), a análise térmica é o estudo da relação entre uma propriedade da amostra e a sua temperatura, enquanto a amostra é aquecida ou resfriada de maneira controlada [20].

A análise termogravimétrica (TG) é uma técnica de análise que mede a variação de massa da amostra em relação a temperatura e/ou tempo enquanto é submetido a uma programação de temperatura controlada. Este método permite conhecer a temperatura exata onde a amostra adquire uma composição química fixa, o comportamento do produto com a variação da temperatura no que diz respeito ao estudo de possíveis reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição, entre outros [22].

O calorímetro de varrimento diferencial (DSC) mede a energia calorífica absorvida ou libertada durante o aquecimento ou arrefecimento de uma substância a taxa constante, em relação a uma referência, permitindo caracterizar a estabilidade da substância [21]. É

bastante usado em aplicações industriais como um método de controlo de qualidade, devido à sua aplicabilidade na avaliação da pureza de polímeros [23].



## 3. Metodologia

### 3.1. Produção de novos produtos

De modo a atingir o principal objetivo deste trabalho, estudar a biodegradabilidade num artigo de couro artificial, é necessário estudar a formulação das pastas de PVC convencionais e efetuar alterações na sua composição na medida em que auxilie um posterior estudo de biodegradação.

As formulações dos artigos finais podem ser consultadas nos anexos, nas tabelas A.1 e A.2.

#### 3.1.1. Produto com substituição do agente expansor *masterbatch* 001 por *masterbatch* 002 nas camadas espuma e laminação

Em seguimento do trabalho do ano anterior e de modo a encontrar um ponto de partida para o desenvolvimento do filme biodegradável, analisou-se as características físicas e a capacidade de expansão do amido e do composto 002.

Primeiramente, e querendo verificar se o 002 seria uma alternativa ao uso do agente expansor 001, foram feitas pastas contendo um *masterbatch* de 002, tendo estas sido testadas a diferentes temperaturas e tempos de residência.

As temperaturas testadas foram as temperaturas aconselhadas pelos fornecedores, a 160°C e 180°C. Os tempos de residência foram de 1, 2 e 3 minutos.

#### 3.1.2. Sequência da modificação da alteração da constituição dos constituintes do polímero

Na tabela 3.1 apresenta-se a sequência das principais alterações realizadas na formulação, partindo como base o revestimento usado na empresa com o fim de ser usado em estofos de automóveis, resultando na produção de produtos distintos, como representado nos anexos A.1 e A.2.

Tabela 3.1 - Alterações realizadas na formulação dos polímeros produzidos.

Produtos	Alterações na formulação
Convencional	Sem alterações
Amido A	Substituição do agente expansor ( <i>Masterbatch</i> 001 por <i>masterbatch</i> de amido) nas camadas espuma e laminação
Amido B	Substituição do agente expansor ( <i>Masterbatch</i> 001 por <i>masterbatch</i> de amido) nas camadas espuma e laminação; Eliminação da carga (kicker)
Amido C	Alterações do Amido B; Substituição de 10% da resina de PVC por amido na camada espuma; Eliminação do <i>masterbatch</i> de amido na camada laminação
Amido D	Alterações do Amido B; Substituição de 20% da resina de PVC por amido na camada espuma; Eliminação do <i>masterbatch</i> de amido na camada laminação
Bio	Alterações do Amido C; Substituição do plastificante em todas as camadas
Bio Convencional	Substituição do plastificante em todas as camadas

### 3.1.3. Produtos com alteração do agente expansor 001, por *masterbatch* de amido nas camadas espuma e laminação

Para estudar uma outra possível alternativa ao agente expansor 001, substituiu-se o *masterbatch* 001 por um *masterbatch* de amido. Estas alterações foram efetuadas nas camadas onde se verifica presença de agente expansor: espuma e laminação.

Neste ponto produziram-se dois artigos, um com o kicker (catalisador usado para acelerar a decomposição do agente expansor 001) e outro sem este componente, designados respetivamente por Amido A e Amido B. Este último foi criado a afim de averiguar se o kicker poderia também influenciar a decomposição do amido.

### 3.1.4. Produtos com alteração na resina de PVC na camada espuma

Posteriormente, foram produzidos dois artigos semelhantes ao Amido B, onde a composição da resina de PVC foi substituída por 10% e 20% de amido, nomeados

respetivamente Amido C e Amido D. Como na etapa anterior observou-se uma má adesão do suporte de algodão à camada inferior, nesta fase eliminou-se o *masterbatch* de amido da camada de laminação, a fim de verificar se os resultados do teste da adesão melhorariam.

Para estes artigos não houve alteração na camada top, por esta não ter agente expensor na sua constituição e por ser uma desvantagem colocar amido nesta camada, visto que ocorre a formação de deformações esteticamente indesejáveis.

### 3.1.5. Produto com alteração na resina de PVC, do agente expensor e no plastificante em todas as camadas.

Em seguida, no artigo Amido C substituiu-se o plastificante convencional por um plastificante biológico em todas as camadas, sendo o produto resultante designado Bio.

Para comparação das suas propriedades, testou-se também a substituição do plastificante biológico no artigo convencional em todas as camadas, não sendo feitas qualquer outro tipo de alteração. Este artigo foi nomeado Bio Convencional.

Deste modo, produziram-se 4 metros destes últimos revestimentos à escala piloto para estudos posteriores. Como já foi referido, a sua constituição encontra-se no anexo A, nas tabelas A.1 e A.2 dos anexos A.1 e A.2.

Na camada de laminação, foi sempre utilizado o mesmo suporte de algodão.

Foi também produzido um artigo convencional à escala piloto, a fim de ser utilizado posteriormente para efeitos de comparação com os novos produtos.

## 3.2. Ensaios físicos

De modo a verificar se as pastas e os artigos produzidos obedeciam aos critérios definidos para os possíveis mercados da empresa, foram realizados ensaios às suas características físico-mecânicas após a produção dos artigos à escala piloto.

Todos os ensaios mecânicos foram executados nos dois sentidos da malha do suporte: teia (sentido do comprimento) e trama (sentido da largura).

### 3.2.1. Expansão térmica

Num ensaio de expansão térmica, espalha-se uma camada da pasta em estudo com uma espessura de cerca de 1 mm. Antes de a gelificar no forno, faz-se um corte com a ajuda de uma espátula de modo a dividir o filme em duas partes. O filme vai ao forno por 1 minuto a 150°C. Findo este tempo, retira-se uma das partes separadas, lendo a sua espessura em diferentes pontos. A outra parte da camada vai outra vez para dentro do forno, desta vez durante 2 minutos a 200°C. Passados os dois minutos, lê-se a espessura em diferentes pontos, comparando os resultados com os obtidos para a primeira parte da camada [3].

### 3.2.2. Viscosidade de Brookfield

Foi utilizado um viscosímetro *Brookfield DV-II*, no qual a pasta a analisar é submetida ao cisalhamento provocado por uma haste rotativa. O método de ensaio que define as condições básicas deste teste é a norma ISO 2555: 1989.

### 3.2.3. Resistência à tração e ao rasgamento

Para estes ensaios, recorreu-se a um dinamómetro, *Hounsfield H5000M*, usando provetes cortados no sentido da teia e da trama do suporte.

Os métodos de ensaio que define as condições básicas para os testes de resistência à tração e ao rasgamento é a norma ISO 1421 e a norma ISO 4674-1, respetivamente.

### 3.2.4. Adesão ao revestimento

Este ensaio consistiu no corte de amostras dos artigos. Em seguida, molha-se metade da amostra com acetato de etilo e separa-se o suporte das camadas. Deixa-se as amostras a secar antes de iniciar o teste.

A norma que rege este teste é a ISO 2411.

## 3.3. Biodegradabilidade

Neste estudo escolheu-se o produto Bio, pois foi o artigo que obteve as melhores características físicas para testar a sua biodegradabilidade.

Todos os materiais de vidro utilizado, como matrizes, tubos e adaptadores, foram previamente colocados em ácido nítrico 0,1 mol/L e água desionizada para lavagem e posteriormente realizou-se a sua esterilização em autoclave por cerca de 20 minutos a 120°C.

No primeiro ensaio fez-se simultaneamente a análise ao artigo convencional (ensaio positivo), análise do branco e a análise do produto Bio.

Na figura 3.1 está representada a montagem realizada, semelhante à representada anteriormente na figura 2.6.



Figura 3.1 - Instalação do teste de *Sturm* para o estudo do artigo convencional (ensaio positivo), do branco e do produto Bio.

O conteúdo dos matrizes A (esquerda) era de 400 mL e os C (direita) de 200 mL de solução de hidróxido de bário de concentração aproximada de 0,15 mol/L. As soluções nos matrizes C foram substituídas diariamente e o carbonato em excesso titulado com uma solução padrão de ácido clorídrico. Esta titulação permite determinar a produção de CO<sub>2</sub> por diferença, isto é, por determinação do Ba(OH)<sub>2</sub> em excesso e consequente obtenção de Ba(OH)<sub>2</sub> precipitado como BaCO<sub>3</sub>, que é diretamente proporcional ao CO<sub>2</sub> produzido.

O conteúdo dos matrizes A foram substituídos de dois em dois dias, não havendo necessidade de registar a sua concentração de CO<sub>2</sub>, dado que era só para absorver o dióxido de carbono proveniente do ar produzido pela bomba [21, 24].

Relativamente ao reator (matraz central), foram colocados 250 mL do meio de cultura, 12 g de amostra em estudo e 60 g de solo com microrganismo.

O reator foi mantido à temperatura ambiente e sujeito a agitação mecânica por um agitador magnético.

Posteriormente realizou-se um segundo ensaio, desta vez testando simultaneamente o branco e o artigo Bio. As condições de trabalho foram semelhantes ao primeiro ensaio.



### 3.4. Perda de massa

Antes de iniciar o teste de *Sturm*, é necessário eliminar a humidade da amostra. Deste modo, as amostras Bio e Convencional foram colocadas na estufa a 105°C até obtenção de peso constante.

Contudo, já no trabalho anterior, também realizado a 105°C, as amostras com amido acabavam por apresentar uma cor amarelada ao fim de alguns dias. Como tal, para o segundo ensaio, decidiu-se alterar a temperatura da secagem para 80°C, com o intuito de recriar as condições dos testes de envelhecimento habitualmente realizados na Monteiro, Ribas.

Terminado o teste de *Sturm*, as amostras foram bem lavadas com água desionizada para retirar o solo retido no revestimento e colocadas a secar na estufa a 105°C e 80°C respetivamente no primeiro e segundo ensaio, até peso constante a fim de determinar a sua perda de massa.

### 3.5. Análises térmicas

A fim de comparar cada amostra testada no teste de *Sturm*, analisou-se os produtos Bio e Convencional por TG e DSC antes e depois do ensaio de biodegradação com um calorímetro *Netzsch STA 449 F3 Jupiter*.

Este aquecimento foi feito num intervalo de temperaturas entre 35 e 400°C. A sua taxa de aquecimento foi de 20 °C/min numa atmosfera de azoto e a massa de cada amostra foi um intervalo de 16,5-17,1 mg para as amostras do produto Bio e 7,5-9,0 mg para as amostras do produto Convencional.

A partir destas análises, foi possível retirar a temperatura de início de perda de massa ( $T_{\text{onset}}$ ), a temperatura de fim de perda de massa ( $T_{\text{endset}}$ ) e a temperatura de fusão ( $T_{\text{fusão}}$ ).

## 4. Resultados e discussão

### 4.1. Produção de novos produtos com 002

De modo a determinar se o agente expensor 002 seria uma substituição adequada do agente expensor 001, realizaram-se ensaios de expansão de pastas com *masterbatch* de 002 de dois fornecedores diferentes. Este teste foi realizado apenas nas camadas de espuma. A alteração da constituição das pastas deu-se no agente expensor, no qual o *masterbatch* de 001 foi substituído por um *masterbatch* de 002. A restante formulação foi semelhante à do artigo convencional.

Para tal, primeiro colocou-se as camadas de espuma na estufa durante 1 minuto a 150°C, modificando a faca para obter uma espessura de 1 mm. Em seguida, foram colocadas a 200°C por dois minutos.

Exemplos de resultados deste ensaio podem ser observados na figura 4.1, referente à expansão térmica da espuma com *masterbatch* de 002 do fornecedor 1, a 150°C e 200°C respetivamente.

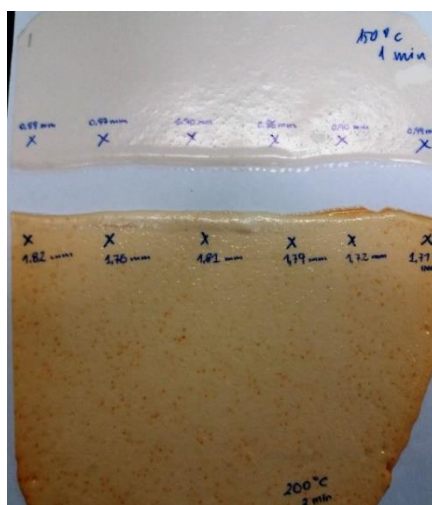


Figura 4.1 - Expansão térmica da camada de espuma com *masterbatch* 002 do fornecedor 1 a 150°C e a 200°C.

Lendo as espessuras de cada parte da espuma aquecida, é possível calcular a percentagem média de expansão. Os resultados obtidos apresentam-se na tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Expansão média (%) obtida para as espumas com *masterbatch* de 002 dos fornecedores 1 e 2.

	Expansão (%)
Fornecedor 1	94,70
Fornecedor 2	93,09

Analisando a tabela, verifica-se que o valor da expansão é muito inferior ao valor do artigo convencional, 270% (com *masterbatch* de 001 como agente expensor).

De modo a observar o comportamento das pastas noutras condições de trabalho, colocaram-se as espumas dos dois fornecedores na estufa em diferentes ensaios, variando os tempos de residência e a temperatura, sendo esta inferior a 200°C. Como a gama ideal da decomposição do 002, definida pelos fornecedores, é entre 160-180°C, realizou-se os ensaios a estas duas temperaturas. Variou-se também os tempos de residência para 1, 2 e 3 minutos.

Nas figuras 4.2 e 4.3 seguem-se exemplos dos resultados das variações dos diferentes parâmetros mencionados anteriormente, para temperaturas e tempos de residência variados. Os resultados dos dois fornecedores foram muito inferiores comparativamente aos mesmos produtos com 001, o que se poderá dever às suas granulometrias.



Figura 4.2 - Expansão térmica da espuma com *masterbatch* de 002 do fornecedor 1, a 160°C com tempo de residência de 2 minutos.

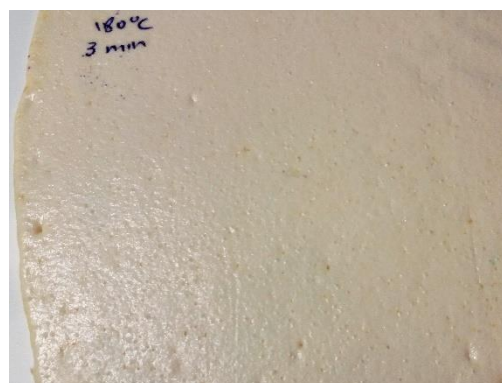


Figura 4.3 - Expansão térmica da espuma com *masterbatch* de 002 do fornecedor 2, a 180°C com tempo de residência de 3 minutos.

Observando as figuras, é possível verificar os vários problemas na expansão destes produtos. As camadas testadas obtiveram uma tonalidade amarela e em todas houve formação de bolhas. Esta ocorrência não é problemática, na medida em que as bolhas conferem expansão à camada, mas se forem demasiado salientes, dificultam a sua adesão ao suporte. Isto verifica-se na figura 4.2.

Já a figura 4.3 após a formação de bolhas de ar ocorreu o seu colapso, tornando a camada mais frágil sem conferir qualquer tipo de espessura.

Apesar de ter sido possível estudar o comportamento das espumas para diferentes condições de trabalho para desenvolver filmes de PVC com 002, é ainda necessário descobrir uma forma de aumentar a percentagem de expansão.

Em trabalhos futuros seria importante variar a proporção de plastificante e 002 no *masterbatch*, aumentando a quantidade do último.

Também uma possível forma de contornar este problema seria a escolha de um aditivo que melhorasse a expansão da espuma ou que interferisse na temperatura de decomposição do 002.

Uma outra problemática no uso do agente expensor 002 é que a sua utilização envolve também a adição do TBPP (T-butilperoxi pivalato), um retardante de chama, sendo este composto tóxico e cancerígeno [6]. O estudo do agente expensor 002 poderá focar-se em tentar encontrar um retardante de chama compatível com o 002 e pouco tóxico.

Deste modo, seria necessário um estudo aprofundado do uso do 002 com outros aditivos, variando os compostos ou as condições de trabalho. Não sendo o composto ideal para utilizar no contexto deste trabalho, é uma alternativa temporária para a empresa implementar nos seus revestimentos, pelo menos até serem descobertos agentes expansores sem qualquer toxicidade e favoráveis para a biodegradabilidade de um artigo.

## 4.2. Produção de novos produtos com amido

No trabalho anterior, foi testado a substituição de parte da resina de PVC por amido em todas as camadas e a substituição do *masterbatch* de 001 por *masterbatch* de amido como agente expensor. Tendo em atenção os resultados obtidos anteriormente, a observação de formação de bolhas na camada top era esteticamente prejudicial para o produto final, enquanto que os resultados na camada laminação mostravam uma má adesão pela base de algodão. Deste modo, colocou-se amido apenas na camada de espuma.

### 4.2.1. Substituição de *masterbatch* de 001 por *masterbatch* de amido apenas nas camadas espuma e laminação

No caso dos produtos Amido A e Amido B verificou-se que, para as respetivas espumas, não houve expansão, havendo colapso de algumas bolhas da camada ao fim de 2 minutos no forno.

Também se verificou que, em todos os ensaios, as espumas correspondentes ao artigo designado por Amido A permanecem com a sua cor original, mas todas as espumas sem kicker, Amido B, acabaram por apresentar uma tonalidade acastanhada ao fim de 2 minutos no forno. Uma hipótese para esta diferença visual seria a presença do kicker que, apesar de não atuar como catalisador como faz no caso da decomposição do agente expensor 001, permitiria uma estabilização térmica da pasta. Contudo isto verifica-se apenas para tempos

de residência longos (2-3 minutos), pelo que se conclui que o catalisador poderá ser retirado da formulação de futuras pastas.

Após a realização de ensaios de expansão a outros artigos com composições diferentes, verificou-se que a quantidade de amido na formulação do Amido A e Amido B é insuficiente para verificar qualquer tipo de expansão. Deste modo, não se realizaram estudos de biodegradação destes artigos.

Os resultados dos ensaios mecânicos para os artigos Amido A e Amido B encontra-se nos anexos C.2, nas tabelas C.3 e C.4.

#### 4.2.2. Produção de produtos com substituição na resina de PVC por uma parte de amido

Em seguida, fez-se pastas com 10 e 20% de amido substituído na resina de PVC e com um *masterbatch* de amido (produtos designados por Amido C e D, respetivamente). Esta substituição só foi feita na camada espuma.

##### 4.2.2.1. Expansão térmica

A fim de encontrar a temperatura ótima de trabalho para as pastas de amido, realizou-se um varrimento de temperaturas às espumas de Amido C e Amido D. Os resultados apresentam-se na tabela 4.2. O processo de espalmagem foi ajustado para obter uma espessura de 1 mm, a fim de verificar se estas espumas tinham comportamento semelhante aos ensaios realizados no ano anterior.

Tabela 4.2 - Valores das espessuras obtidas (mm) em vários pontos das camadas de espuma de Amido C e Amido D, ao variar a temperatura (°C) do forno, para um tempo de residência de 1 min.

Temperatura		150 °C	160 °C	170 °C	180 °C	190 °C	200 °C
Espessura em diferentes pontos da espuma (mm)	Espuma Amido C	1,13	1,15	1,12	1,11	1,07	0,96
	Espuma Amido D	1,31	1,31	1,24	1,35	1,32	1,22

Analisando a tabela, verifica-se que em todas as temperaturas houve formação de bolhas, que conferem carácter esponjoso ao artigo. Estas bolhas formam-se na face da camada que será sobreposta pela camada laminação.

Contudo, entre os 150°C e os 190°C, há formação de depressões na camada espuma. Estas depressões são indesejadas, pois não só aparecem na face tornada para a camada

top, sendo visíveis no artigo a olho nu, como também afetam as características mecânicas do artigo final.

Logo, a temperatura ideal - para um tempo de residência de 1 min - seria 200°C.

Testou-se de seguida a espessura das espumas para diferentes tempos de residência no forno, analisando também o seu peso. Para o teste de tempo de residência, ajustou-se a galga para uma espessura aproximada de 0,68 mm, a espessura habitual para os artigos convencionais.

Os resultados obtidos podem ser visualizados nas tabelas 4.3 e 4.4.

Tabela 4.3 - Valores das espessuras obtidas (mm) em vários pontos das camadas de espuma de Amido C e Amido D, ao variar o tempo de residência (s) na estufa a 200°C.

Tempo de residência (s)		15	20	30	40	50	60
Espessura da espuma (mm)	Amido C	0,28	0,33	0,25	0,28	0,28	0,28
	Amido D	0,35	0,38	0,31	0,28	0,26	0,26

Analisando a tabela, verifica-se que as camadas têm melhores resultados de expansão aos 20 segundos, principalmente a espuma do Amido D. Isto deve-se ao facto de que a camada, como tem mais amido na resina, forma bolhas maiores e que ocupam uma maior área, o que, apesar de não expandir a camada uniformemente, confere o carácter esponjoso. Ainda assim, ambas as camadas obtiveram metade da espessura pretendida obtida com 001.

Tabela 4.4 - Valores obtidos das espessuras (mm) das pastas Amido C e Amido D e Convencional, e os seus respetivos pesos (g/100 cm<sup>2</sup>) a 200°C, durante 1 min.

	Espuma Convencional	Espuma Amido C				Espuma Amido D			
Peso (g/100 cm <sup>2</sup> )	2,69	2,73	3,89	5,48	7,62	2,68	3,68	5,43	7,36
Espessura (mm)	0,68	0,28	0,38	0,49	0,72	0,29	0,35	0,50	0,91

Para a mesma quantidade de pasta nas duas espumas, obtêm-se espessuras diferentes. Para se obter uma espessura próxima da obtida pelo artigo convencional (0,72≈0,68 ±0,04), no caso do artigo Amido C, será necessário um peso de 7,62 g/100 cm<sup>2</sup>. Já para o Amido D, como este contém uma maior quantidade de amido, a espessura é muito superior à pretendida (0,91), pelo que se prevê que 6,00 g/100cm<sup>2</sup> de pasta seria o suficiente para obter a mesma espessura que o convencional.

A análise das tabelas permite também verificar que, para obter espessuras semelhantes à da espuma convencional, é necessário adicionar mais pasta, resultando num peso superior

ao da amostra convencional, o que tornaria o processo industrial da espalmagem mais dispendioso.

Apesar de ter sido concluído as condições de trabalho ideais para o uso do amido, estas só serão utilizadas para efeitos de comparação. Os artigos finais que serão testados nos testes de resistência à tração, resistência ao rasgamento e adesão ao revestimento são produzidos na Piloto que, como foi referido no capítulo 2.1.3, tem como principal objetivo reproduzir artigos de modo industrial, mas em menor quantidade, a fim de se realizarem testes às suas características antes da sua produção a grande escala. Como tal, os parâmetros utilizados no piloto têm que coincidir com os parâmetros industriais.

Deste modo, todos os artigos foram produzidos à velocidade mínima das máquinas industriais, equivalente a um tempo de residência entre 40-50 segundos.

Deste modo, verifica-se que o amido tem limitações no que toca ao seu uso na substituição do agente expensor, não permitindo uma expansão elevada e sendo limitada a certas temperaturas e tempos de residência. Isto leva a que se torne custoso usar este tipo de matéria-prima para obter o mesmo tipo de produtos feitos industrialmente. O amido tem melhor uso em servir como um componente substituto a outro aditivo ou até à resina de PVC.

Isto, contudo, não quer dizer que os artigos com as pastas estudadas acima, não possam ser usados na indústria, podendo ser usados em artigos de marroquinaria.

#### 4.2.2.2. Resistência à tração, resistência ao rasgamento e adesão ao revestimento

Após a produção dos artigos à escala piloto, foram cortadas amostras dos mesmos a fim de se realizar os testes mecânicos. O produto final terá que obedecer a determinados parâmetros já definidos.

É de salientar que todos os ensaios presentes neste trabalho foram realizados com um suporte de algodão, visto que nos resultados do trabalho anterior, verificaram-se diferenças significativas entre o uso de um suporte de algodão e o uso de um suporte sintético, mas os valores eram aceitáveis para o objetivo do trabalho.

Na seguinte tabela 4.5, encontram-se representados os resultados dos ensaios físicos dos artigos Amido C e Amido D.



Tabela 4.5 - Resultados dos ensaios físicos aos artigos Amido C e Amido D para a resistência à tração (N), Resistência ao rasgamento (N) e a sua adesão (N/5cm).

Característica		Valores médios		Gama de resultados pretendidos
		Amido C	Amido D	
Resistência Tração (N)	Teia	466,7	454,7	T $\geq$ 300
	Trama	276,0	232,3	T $\geq$ 200
Resistência rasgamento (N)	Teia	57,7	57,7	T $\geq$ 20
	Trama	30,5	31,0	T $\geq$ 15
Aderência (N/5cm)	Teia	47,3	27,0	T $\geq$ 30
	Trama	21,7	13,0	T $\geq$ 25

Analisando a tabela apresentada, verifica-se que os artigos se encontram na sua maioria dentro dos parâmetros pretendidos, com exceção na aderência ao suporte de algodão. Isto deve-se às bolhas formadas pelo amido, que dificultam a união do suporte à pasta. Uma maior quantidade resulta então numa maior quantidade de bolhas que irão dificultar a adesão.

Deste modo, verifica-se que dos artigos produzidos, o Amido C será o melhor, considerando as suas características mecânicas.

### 4.3. Produção de produtos com plastificante biológico

Querendo testar um plastificante alternativo, optou-se por substituir o plastificante normalmente utilizado, por um plastificante biológico na formulação do artigo Convencional - resultando no artigo designado por Bio Convencional - e na formulação do artigo Amido C, o melhor artigo obtido até este ponto, sendo o novo produto designado por Bio.

#### 4.3.1. Viscosidade

A partir dos resultados da leitura de viscosidades da pasta Bio, em função de cada uma das taxas de cisalhamento em rotações por segundo (RPS), construiu-se os gráficos exibidos nas figuras 4.4 e 4.5, respetivamente, correspondentes à viscosidade das pastas 4 e 72 horas após o seu fabrico. A tabela com os resultados lidos da viscosidade encontra-se nos anexos C.1.



### 4H APÓS FABRICO

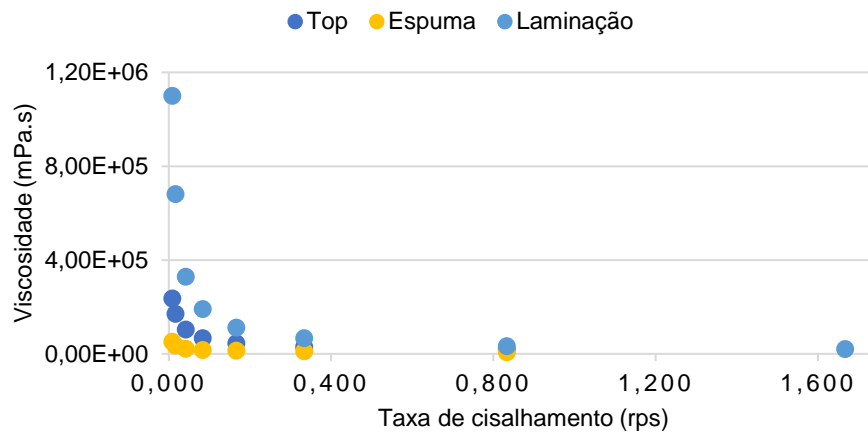


Figura 4.4 - Representação gráfica da viscosidade das pastas do artigo Bio, 4 horas após o seu fabrico.

Analisando a figura 4.4, é possível verificar que o comportamento reológico das pastas é semelhante ao de um pseudoplástico, cuja viscosidade é maior quanto menor for a taxa de cisalhamento.

### 72H APÓS FABRICO

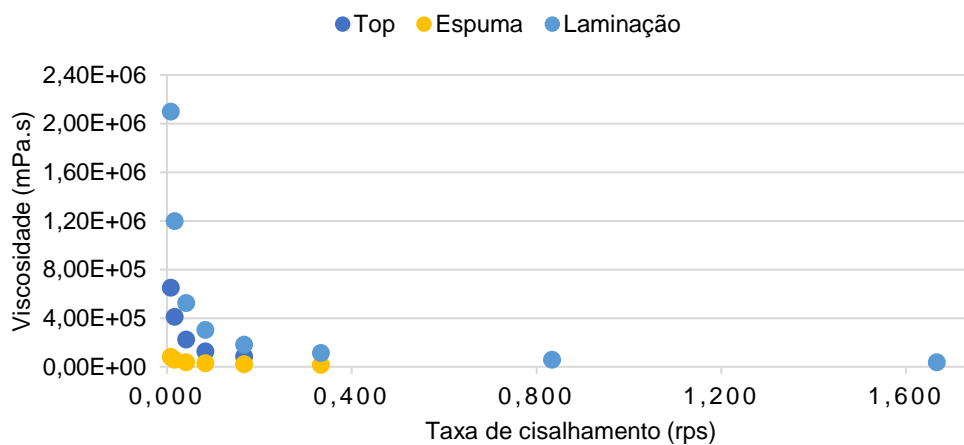


Figura 4.5 - Representação gráfica da viscosidade das pastas do artigo Bio, 72 horas após o seu fabrico.

Ao se repetir o processo 72 horas depois, verifica-se que o comportamento reológico ainda persiste. É também possível observar que a viscosidade das pastas aumentou consideravelmente no espaço de três dias, sendo este comportamento esperado, visto que o plastisol vai-se espessando com o tempo, até atingir um limite, ficando constante.

Querendo avaliar a diferença entre os plastificantes convencional e biológico, construiu-se um gráfico com os valores de viscosidade lidas para as camadas de espuma dos artigos Bio e Convencional, tal como é mostrado na figura 4.6. Os resultados obtidos para a viscosidade do plastificante convencional encontra-se nos anexos B.1, na tabela B.2.

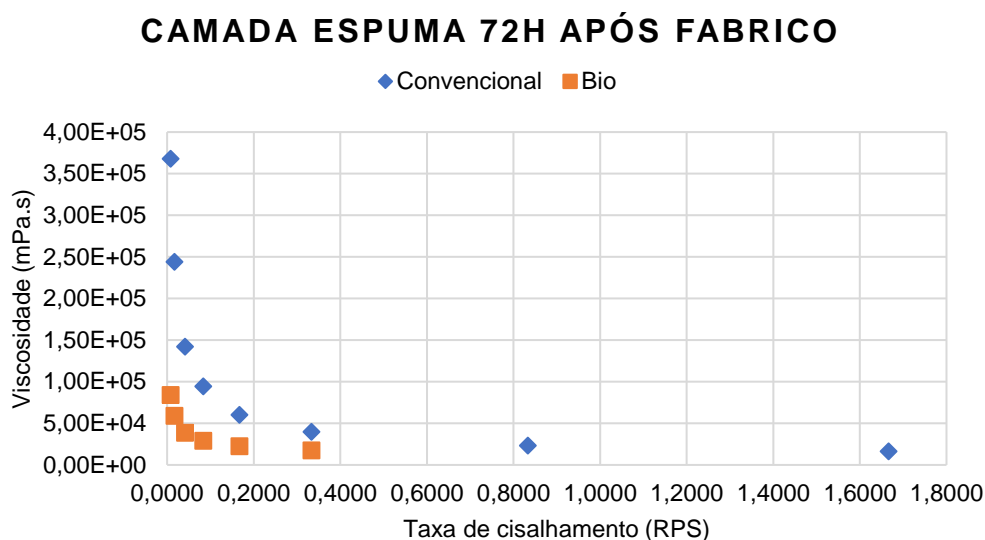


Figura 4.6 - Representação gráfica da viscosidade das pastas espuma do artigo Bio e do artigo Convencional, 72 horas após o seu fabrico.

Analisando a figura, observa-se que as duas pastas têm o mesmo comportamento reológico, apesar dos resultados da espuma do Convencional serem superiores os resultados obtidos para o Bio, o que era de esperar visto que o plastificante biológico era menos viscoso que o plastificante convencional.

#### 4.3.2. Resistência à tração, resistência ao rasgamento e adesão ao revestimento

Os resultados dos diferentes testes mecânicos ao artigo Bio e Bio Convencional encontram-se representados na tabela 4.6, bem como os parâmetros no qual devem obedecer.

Tabela 4.6 - Resultados dos ensaios físicos aos artigos Bio e Bio Convencional para a resistência à tração (N), Resistência ao rasgamento (N) e a sua adesão (N/5cm).

Característica		Valores médios			Gama de resultados pretendidos
		Bio	Bio Convencional	Convencional	
Resistência Tração (N)	Teia	351,7	372,7	380,3	T>=300
	Trama	250,7	258,3	260,3	T>=200
Resistência rasgamento (N)	Teia	49,0	25,0	20,7	T>=20
	Trama	25,0	26,0	23,0	T>=15
Aderência (N/5cm)	Teia	83,0	95,0	83,0	T>=30
	Trama	37,0	53,0	52,0	T>=25

Analisando a tabela apresentada, verifica-se que os artigos se encontram na sua maioria dentro dos parâmetros pretendidos.

Como já foi referido anteriormente, um plastificante pode melhorar a aderência de um artigo e reduzir a sua resistência à tração. Isto verifica-se ao comparar os artigos com o plastificante convencional com os artigos com plastificante biológico. Os que têm o plastificante biológico na sua constituição aparentam maior capacidade de aderência e menor resistência à tração em comparação aos artigos com o plastificante convencional. Isto poderá dever-se a uma maior afinidade entre o plastificante e o amido. De qualquer modo, comparando os resultados do Bio Convencional com os do Convencional, verifica-se que os resultados não diferem muito entre si, pelo que o plastificante biológico é uma boa alternativa ao plastificante convencional.

Dado os resultados obtidos até aqui, nos estudos de biodegradabilidade usou-se o artigo Bio e comparou-se com o Convencional.

## 4.4. Biodegradabilidade

### 4.4.1. Teste de *Sturm*

As quantidades pesadas dos constituintes do meio Saboraud para os reatores das instalações encontram-se no anexo A.3, tendo sido preparado inicialmente apenas 1L.

A monitorização do dióxido de carbono foi realizada para os reatores com amostra do artigo Bio, amostra do artigo Convencional e um branco.

#### 4.4.2. Monitorização do dióxido de carbono

Os resultados obtidos na monitorização da produção de dióxido de carbono no teste de *Sturm* para dois ensaios distintos, encontram na tabela do anexo D nos gráficos das figuras 4.7 e 4.8, que mostram a evolução da quantidade de CO<sub>2</sub>, determinada ao longo do tempo.

##### Ensaio 1

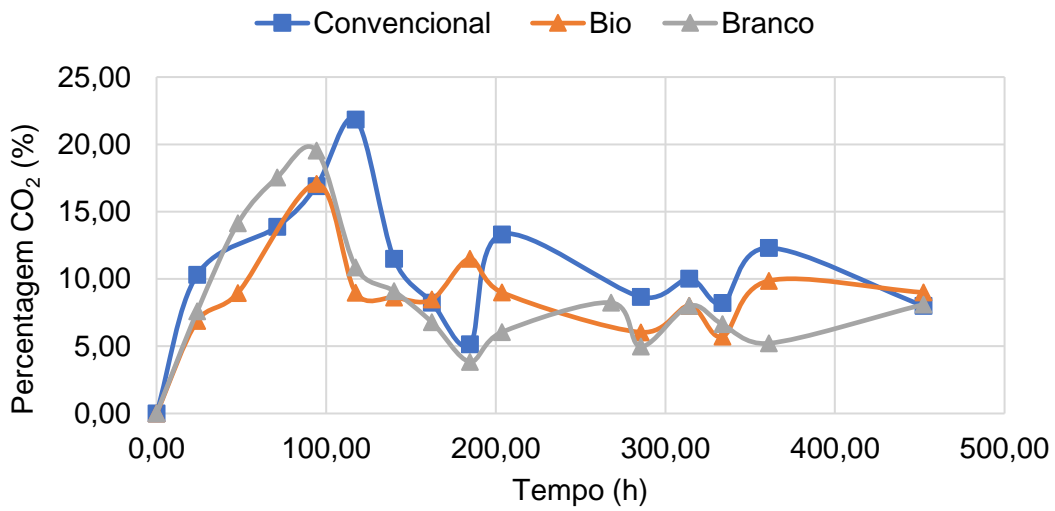


Figura 4.7 - Representação gráfica da evolução da concentração de CO<sub>2</sub> ao longo do tempo, para o reator contendo a amostra convencional, a amostra em estudo e o um branco.

Analisando a figura, observamos a presença de picos na produção de dióxido de carbono a partir do 4º dia. Também se observa outros picos de produção e quedas do mesmo, mas sem que a concentração atingisse os 0% de CO<sub>2</sub>, sinal de que os microrganismos já teriam expirado devido à falta de nutrientes, tanto pelo meio Sabouraud como pela amostra.

Em seguida, procedeu-se à realização do 2º ensaio. De salientar que este ensaio teve uma duração mais curta na monitorização do CO<sub>2</sub> devido a uma migração do meio para o matraz de hidróxido de bário, tendo sido impossível continuar a monitorizar a instalação do branco.

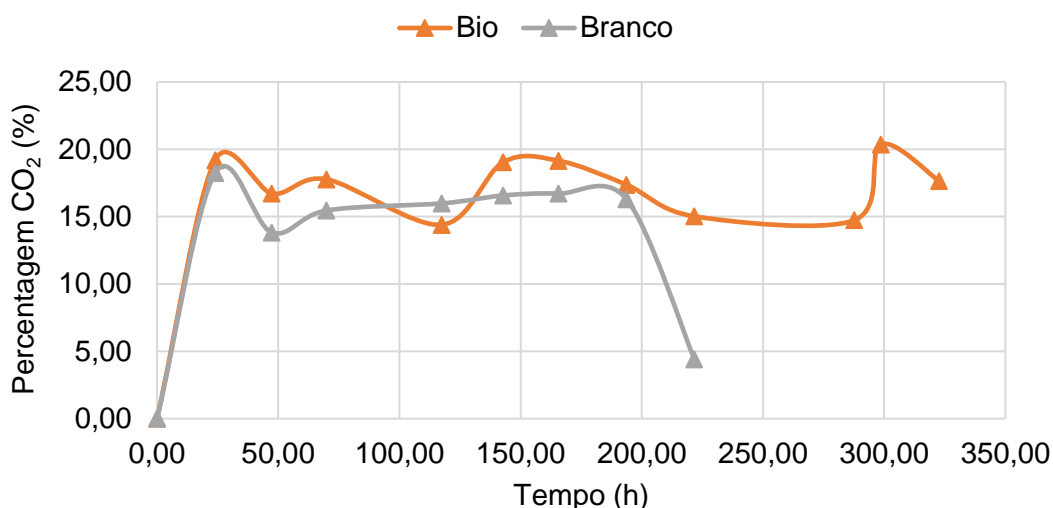
**Ensaio 2**

Figura 4.8 - Representação gráfica da evolução da concentração de CO<sub>2</sub> ao longo do tempo, para o reator contendo a amostra em estudo e o um branco.

Analisando as figuras, observamos a presença de picos na produção de dióxido de carbono 24 horas após o início do estudo. Também se observa os mesmos picos de produção e respetivas quedas observados na figura 4.8. Isto indica que não se pode averiguar corretamente se houve de fato morte dos microrganismos ou se estes mesmos atingiram o seu crescimento máximo, devido às irregularidades dos resultados.

Avaliando as duas figuras simultaneamente, conclui-se que o 2º ensaio não pode ser considerado como uma repetição do primeiro porque as amostras dos dois ensaios foram colocadas no reator após terem sido secas a tempos e temperaturas diferentes.

Outra possível fonte de erro é o fato da substituição e titulação do conteúdo do matraz C ser feita diariamente e a substituição do matraz A ser realizada de dois em dois dias, podendo em algum destes momentos ter havido alguma entrada de CO<sub>2</sub> do ar dentro do sistema. Isto revela que o teste *Sturm* não é muito confiável e devem ser procuradas e implementadas outras técnicas para testar a biodegradabilidade de um artigo, como é o caso do método respirómetro de bartha.

#### 4.4.3. Perda de massa

Relativamente à perda de massa que as amostras sofreram durante o teste de *Sturm*, obtiveram-se os valores que se encontram na tabela 4.7 obtidos através da diferença entre as massas antes e depois da realização do teste.

Tabela 4.7 - Resultados da perda de massa (g) e a perda percentual (%) das diferentes amostras, antes e depois da realização do teste de *Sturm*.

Amostra	Perda de massa (g)	Perda de massa (%)
Convencional	0,5394	4,74
Bio - Ensaio 1	0,8925	7,33
Bio - Ensaio 2	1,9569	16,56

Pela análise da tabela, verifica-se que o artigo convencional tem a menor percentagem de perda de massa. Entre os dois ensaios para o produto Bio, verificou-se que a amostra do segundo ensaio perde mais massa, apesar do seu teste ter sido interrompido. Isto poderá dever-se à ao fato de que a amostra, anteriormente ao teste de *Sturm*, ter sido colocada a 105°C no primeiro ensaio e a 80°C no segundo ensaio. A amostra Bio utilizada no 1º ensaio ao fim de alguns dias, ganhou uma tonalidade castanha, enquanto que a amostra do segundo ensaio não teve alterações visuais no seu aspeto. Assim sendo, é provável que a 105°C já tenha ocorrido degradação.

#### 4.4.4. Análises térmicas

Realizou-se a análise por termogravimetria (TG) das amostras do artigo convencional e o artigo Bio após estes terem sido submetidos na estufa a obtenção de peso constante, observando-se que os termogramas obtidos antes e após ida à estufa eram semelhantes, mas com ligeiras alterações que implicam transformações no artigo.

Estas análises foram também realizadas às amostras antes e depois do teste *Sturm*, a fim de estudar o seu comportamento.

Os resultados obtidos podem ser observados nas figuras 4.10, 4.11 e 4.12 que correspondem aos comportamentos de análise termogravimétrica do artigo Bio (para o 1º e 2º ensaio) e do artigo convencional antes e depois do teste *sturm*. Para cada representação gráfica, foram obtidas as temperaturas de início e fim de perda de massa,  $T_{onset}$  e  $T_{endset}$  (°C),

respetivamente. Tal foi realizado a partir da interseção entre as linhas de tendência das etapas de degradação térmica, tal como demonstrado na figura 4.9.

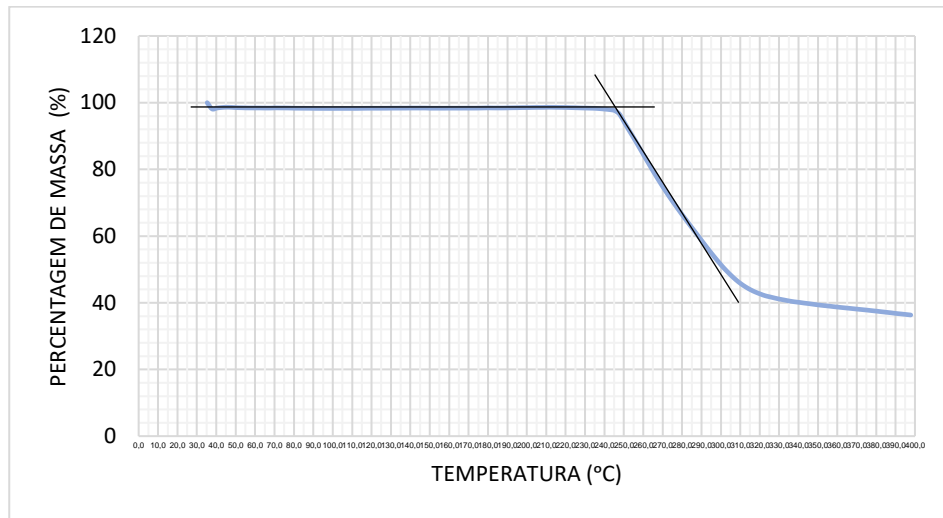


Figura 4.9 - Exemplo de determinação da  $T_{onset}$  a partir das linhas de tendência.

## 1º ENSAIO

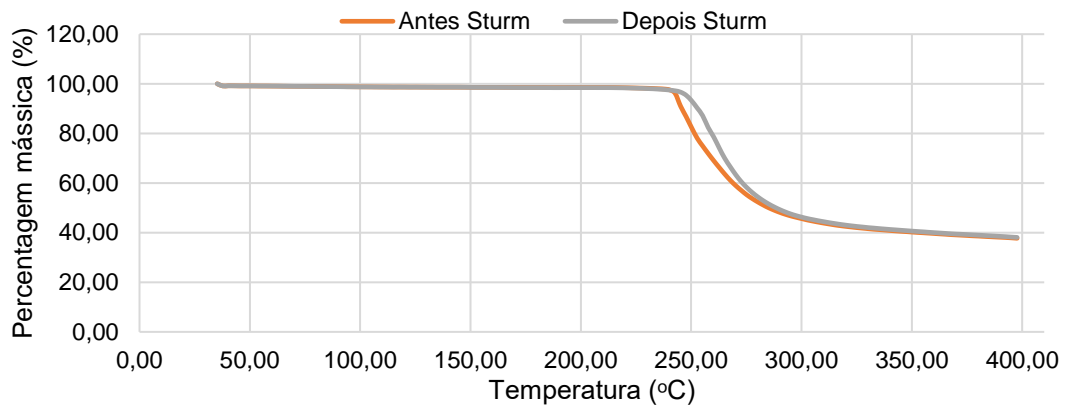


Figura 4.10 - Representação gráfica da degradação térmica da amostra Bio, antes e depois do 1º ensaio.

## 2º ENSAIO

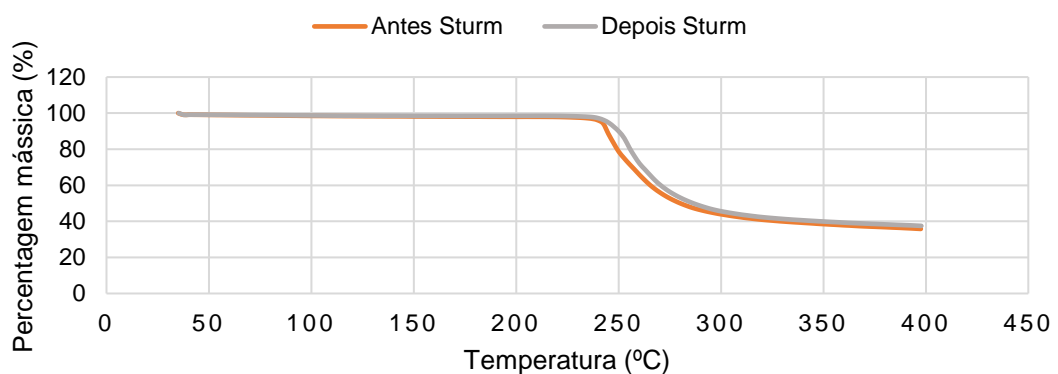


Figura 4.11 - Representação gráfica da degradação térmica da amostra Bio, antes e depois do 2º ensaio.

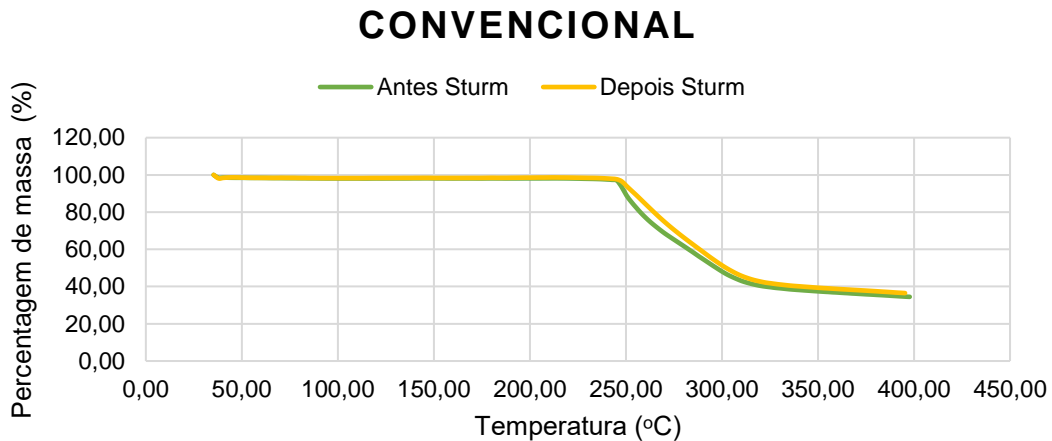


Figura 4.12 - Representação gráfica da degradação térmica da amostra Convencional, antes e depois do teste de *sturm*.

De uma forma global, analisando os termogramas das figuras anteriores, constata-se que todos apresentam o mesmo comportamento, com o início da sua perda de massa a rondar os 240°C.

No caso do artigo Bio, este apresenta um comportamento semelhante nos dois ensaios, apesar da sua  $T_{onset}$  ter aumentado ligeiramente depois do teste de *Sturm*, sugerindo que houve alteração na sua estabilidade térmica.

No caso do artigo Convencional (figura 4.12), o comportamento do artigo antes e depois do teste de *Sturm* é muito semelhante, o que indica que o artigo não aparenta ter sofrido alteração. Os valores obtidos para  $T_{onset}$  e  $T_{offset}$  registam pequenas diferenças antes e depois do teste, pelo que se pode concluir que não houve grandes alterações na sua constituição durante o teste.

Nas seguintes figuras 4.13, 4.14 e 4.15, é possível observar as representações gráficas das DSC das três amostras.

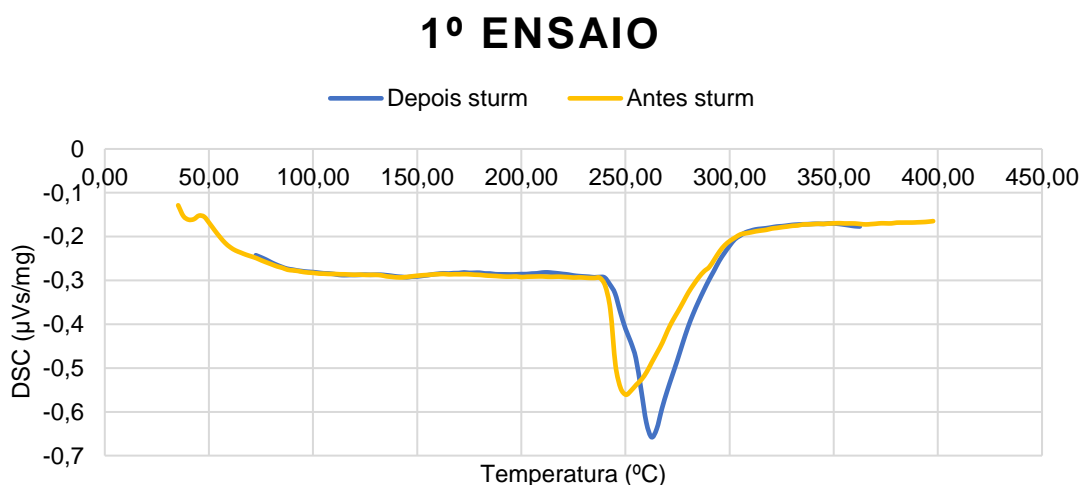


Figura 4.13 - Representação gráfica do DSC da amostra Bio, antes e depois do 1º ensaio do teste de *Sturm*.



## 2º ENSAIO

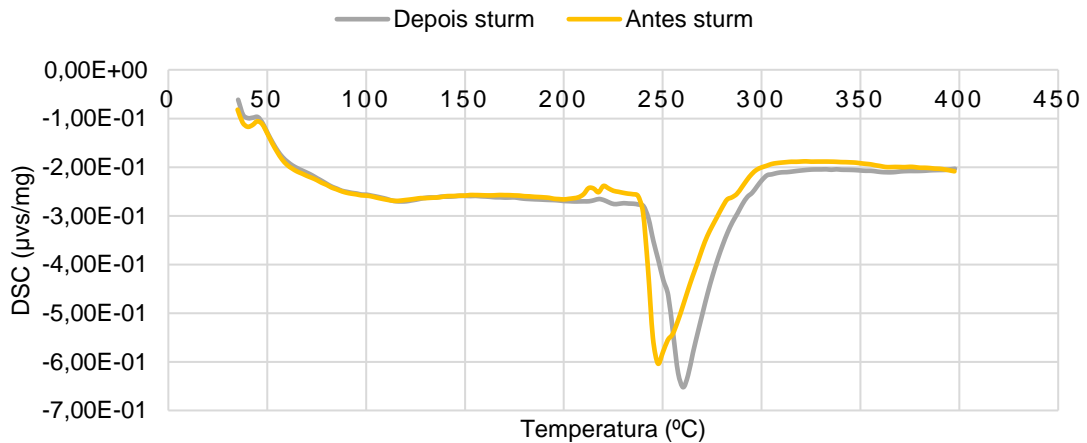


Figura 4.14 - Representação gráfica do DSC da amostra Bio, antes e depois do 2º ensaio do teste de *Sturm*.

## CONVENCIONAL

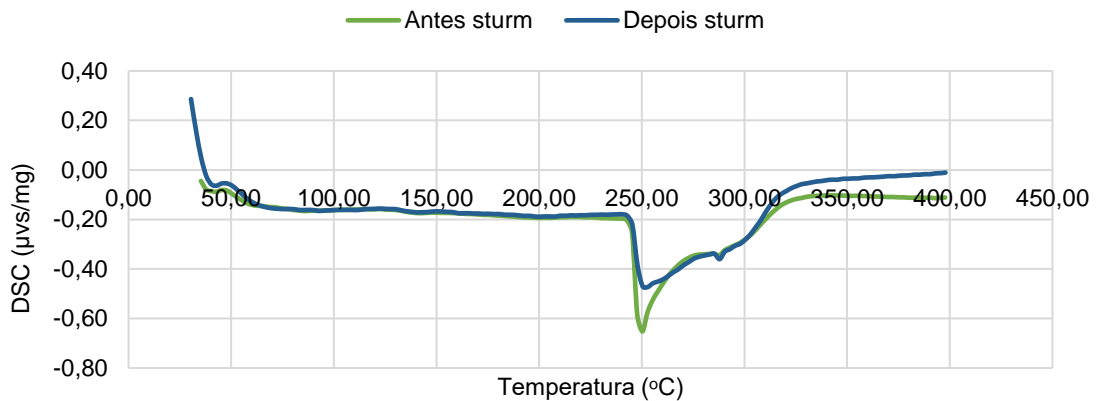


Figura 4.15 - Representação gráfica do DSC da amostra convencional.

Analisando as figuras, é possível verificar que os resultados obtidos, para as amostras Bio (4.13 e 4.14) são concordantes.

Na seguinte tabela 4.8, apresentam-se os resultados obtidos antes e depois do teste de *Sturm* para as amostras Bio (1 e 2º ensaio) e Convencional das temperaturas de início de perda de massa ( $T_{onset}$ ), de fim de perda de massa ( $T_{offset}$ ), antes e depois do teste de *Sturm* para as amostras Bio (1º e 2º ensaio) e convencional.

Os valores obtidos são a média de três ensaios repetidos para cada amostra.

Tabela 4.8 -  $T_{\text{onset}}$  (°C),  $T_{\text{offset}}$  (°C) e  $T_{\text{fusão}}$  (°C) para os artigos Bio (1º e 2º ensaio) e Convencional, antes e depois do teste de *sturm*.

	$T_{\text{onset}}$ (°C)		$\Delta T_{\text{onset}}$	$T_{\text{offset}}$ (°C)		$\Delta T_{\text{offset}}$	$T_{\text{fusão}}$ (°C)		$\Delta T_{\text{fusão}}$
	Antes	Depois		Antes	Depois		Antes	Depois	
Bio - Ensaio 1	242,5	247,9	5,4	302,5	299,5	3,0	249,2	262,1	12,9
Bio - Ensaio 2	241,0	245,2	4,2	287,5	292,5	5,0	247,3	259,3	12,0
Convencional	246,6	247,7	1,1	315,8	323,3	7,5	250,3	249,8	0,5

A partir da análise da tabela acima, verifica-se que há um aumento dos valores das temperaturas  $T_{\text{onset}}$  depois do ensaio de biodegradação para as duas amostras designadas por Bio, enquanto que no artigo Convencional a variação é mínima. Também observamos que nos artigos Bio a temperatura de fusão depois do teste de *Sturm* é superior aos valores obtidos antes da biodegradação. Estes resultados e os obtidos nas perdas de massa (7,33% e 16,56% para 1º e 2º ensaio respetivamente) permitem concluir que, após a biodegradação, o material remanescente é mais estável, apresentando conseqüentemente uma temperatura inicial de degradação superior.

Já as  $T_{\text{offset}}$  apresentam um comportamento irregular, com a  $T_{\text{offset}}$  da amostra Bio do 1º ensaio a sofrer uma diminuição da temperatura e as restantes amostras a aumentarem ligeiramente.

Em suma, os resultados das duas amostras Bio permitem verificar que o amido sofre degradação térmica a temperaturas ligeiramente inferiores que o Convencional.

## 4.5. Sinopse dos resultados obtidos

Para uma melhor análise dos resultados, apresenta-se de seguida na tabela 4.9 os resultados obtidos a nível das propriedades físico-mecânicas para os artigos mais interessantes para o teste de biodegradabilidade, bem como os resultados das análises térmicas e perdas de massa durante o teste de *Sturm* do revestimento escolhido e do revestimento convencional, representados na tabela 4.10.

Tabela 4.9 - Resultados obtidos para a resistência à tração (N), resistência ao rasgamento (N) e adesão (N/5cm) para os artigos Amido C, Amido D, Bio e Bio Convencional.

Característica		Valores médios					Gama de resultados pretendidos
		Amido C	Amido D	Bio	Bio Convencional	Convencional	
Resistência Tração (N)	Teia	466,7	454,7	351,7	372,7	380,3	T <sub>&gt;=</sub> 300
	Trama	276,0	232,3	250,7	258,3	260,3	T <sub>&gt;=</sub> 200
Resistência rasgamento (N)	Teia	57,7	57,7	49,0	25,0	20,7	T <sub>&gt;=</sub> 20
	Trama	30,5	31,0	25,0	26,0	23,0	T <sub>&gt;=</sub> 15
Aderência (N/5cm)	Teia	47,3	27,0	83,0	95,0	83,0	T <sub>&gt;=</sub> 30
	Trama	21,7	13,0	37,0	53,0	52,0	T <sub>&gt;=</sub> 25

Tabela 4.10 - Resultados obtidos para as T<sub>onset</sub>, T<sub>offset</sub> e T<sub>fusão</sub> (°C) e perda de massa (%) para o artigo Bio e para o artigo Convencional.

Parâmetro / Artigo		Bio - Ensaio 1	Bio – Ensaio 2	Convencional
Perda de massa (%)		7,33	16,56	4,74
T <sub>onset</sub> (°C)	Antes	242,5	241,0	246,6
	Depois	247,9	245,2	247,7
Δ T <sub>onset</sub>		5,4	4,2	1,1
T <sub>offset</sub> (°C)	Antes	302,5	287,5	315,8
	Depois	299,5	292,5	323,3
Δ T <sub>offset</sub>		3,0	5,0	7,5
T <sub>fusão</sub> (°C)	Antes	249,2	247,3	250,3
	Depois	262,1	259,3	249,8
Δ T <sub>fusão</sub>		12,9	12,0	0,5

## 5. Conclusão e sugestões futuras

Para os produtos obtidos por substituição do agente expansor 001 pelo agente expansor 002, os resultados de expansão não ultrapassaram os 95% para os dois fornecedores e a camada Top destes artigos não era uniforme. Estes resultados terão que ser otimizados a fim de contornar estes problemas, pela alteração das condições de trabalho ou na sua formulação. Esta última poderá ser mais vantajosa, visto que um novo aditivo poderia auxiliar na dispersão da expansão de uma maneira uniforme.

Conclui-se que, mesmo que se consiga obter valores ideais de expansão, o agente expansor 002 é apenas uma alternativa temporária de agente expansor, sendo necessário continuar o estudo da viabilidade de usar um agente quimicamente menos tóxico, eficaz e que possa auxiliar a biodegradabilidade de um revestimento.

Na substituição do agente expansor 001 por amido e de 10% ou 20% da resina de PVC por amido na camada espuma (artigos designados por Amido C e Amido D respetivamente), concluiu-se que as melhores condições de trabalho, independente da percentagem de amido na resina, ocorre aos 200°C e a um tempo de residência de 20 segundos. Observou-se neste caso que a melhor expansão obtida foi de 0,33 mm para o artigo Amido C e 0,38 mm para o artigo Amido D, valores mais baixos comparativamente à expansão de artigos com o agente expansor 001, que expande até 0,68 mm nas mesmas condições. Para obter esta espessura com os artigos com amido, é preciso acrescentar mais pasta, o que não é uma opção economicamente viável.

Depois de realizados todos os ensaios físicos para os artigos, obtiveram-se resultados dentro das gamas pretendidas com exceção da adesão, que apenas se mostrou aceitável para os resultados do artigo Amido C, pelo que este foi considerado o melhor artigo para testar a substituição do plastificante. Estes revestimentos estão de acordo com as especificações mínimas para artigos de marroquinaria e para estofos.

O artigo designado Bio que além de ter amido na resina de PVC, substituiu-se também o plastificante convencional por um plastificante biológico e obteve valores de tração de 351,7 e 250,7N na teia e trama respetivamente. Para o rasgamento, obteve-se 49,0 e 25,0 N e a aderência final foi de 83,0 e 37,0 N/5cm, também respetivamente na teia e trama. Com estes resultados, verifica-se que a substituição do plastificante melhorou a adesão do artigo, pelo que se trata de um componente muito interessante a utilizar em conjunto com o amido.

Relativamente ao teste de *sturm* realizado, obteve-se uma perda de massa de 4,74% para o artigo convencional, 7,33% para o artigo Bio no 1º ensaio, em que a temperatura usada para peso constante foi 105°C, e 16,56% no 2º ensaio, onde a mesma temperatura foi de 80°C. Na amostra Bio do 1º ensaio depois de ir à estufa e antes do teste de *Sturm* apresentava uma coloração castanha enquanto que a amostra do 2º ensaio manteve a sua

cor original, podendo este facto ser explicado pela degradação inicial do produto. No entanto, observou-se que os termogramas de TG e DSC eram coincidentes antes e depois da estufa.

Relativamente às análises térmicas, verifica-se que os resultados da amostra Bio são satisfatórios, na medida que há um aumento das  $T_{onset}$  depois do teste de *Sturm* para a amostra nos dois ensaios, sendo possível concluir que, após a biodegradação, o material remanescente é mais estável, apresentando uma temperatura inicial de degradação superior.

Para futuros trabalhos, propõe-se:

Continuação dos testes do agente expensor 002 a fim de melhorar a percentagem de expansão desejada, sem deixar de investigar uma nova alternativa mais biológica.

Também seria interessante alterar o composto usado como retardante de chama, procurando um mais biológico.

Continuar a utilizar o plastificante biológico e testar com artigos onde o amido é substituído na resina de PVC (testar a 20% e, possivelmente, 30% de substituição na resina de PVC);

Possivelmente testar novos compostos na formulação como o PVOH (Álcool polivinílico), conhecido por ter boas propriedades mecânicas e que tem sido utilizado em vários testes de biodegradação de polímeros sintéticos, devido à sua compatibilidade com o amido [27].

E, por fim, poderá ser pertinente estudar novos métodos de estudo da biodegradabilidade, como a utilização do respirómetro de bartha, e averiguar se este é um método mais preciso que o teste de *Sturm*.

## Bibliografia

- [1] - <http://www.mri.pt> [consultado a 3-04-2017];
- [2] – AkzoNobel, PVC additives, 2017;
- [3] – Dumont, A., 1991. *Le PVC et ses applications*, Nathan Editorial;
- [4] - Plastics International, PVC, Eden Prairie [pdf descarregado a 12-04-2017];
- [5] - Whelan, William Paul, 1978, *Substitute Foaming Agent for the Manufacture of Part 572 Dummy Flesh Components*;
- [6] – European Chemicals Agency, <https://echa.europa.eu/> [consultado a 9-4-2017];
- [7] - Monsanto, 7th Edition, 1990, *Plasticizers – Polymer Modifiers*, Monsanto Europe S.A;
- [8] - <http://www.moldesinjecaoplasticos.com.br/oportunidades.asp> [consultado a 9-04-2017];
- [9] - Guohua, Z., Ya, L., Cuilan, F., Min, Z., Caiqiong, Z. & Zongdao, C, 2006. *Water resistance, mechanical properties and biodegradability of methylated cornstarch/poly(vinyl alcohol) blend film, polymer degradation and stability*. Polym. Degrad. Stab., 91(4), 703–711.
- [10] - Yun, Y-H., Wee, Y-W., Byun, H-S. & Yoon, S-D, 2008. *Biodegradability of chemically modified starch (RS4)/PVA blend films: Part 2*. J. Polym. Environ., 16(1), 12–18.
- [11] – Bello-Perez, L.A.; Garcia Suarez, F.J.; Mendez-Montevalvo, G; Nascimento, J.R O; Lajolo, F.M; Cordenunsi, B.R, 2006. *Isolation and characterization of starch from seeds of Araucária brasiliensis: A novel starch for application in food industry*. Starch/Starke, v-58, n.6, p. 283-291;
- [12] - Byung, C. J., Soo, Y. H., Jeong, G. J. & Young, C. B, 2001. *Mechanical properties and morphology of the modified HDPE/Starch reactive blend*. J. Appl. Polym. Sci., 82(13), 3313–3320;
- [15] - Funke, U., Bergthaller, W. & Lindhauer, M. G, 1998. *Processing and characterization of biodegradable product based on starch*. Polym. Degrad. Stab., 59(1–3), 293–296;
- [16] - Tuovinen, L., Peltonen, S., Liikola, M., Hotakainen, M., Lahtela-Kakkonen, M., Poso, A. & Jarvinen, K, 2004. *Drug-release from starch-acetate microparticles and films with and without incorporated  $\alpha$ -amylase*. Biomater., 25(18), 4355–4362;
- [17] – Han, J.H; Seo, G.H; Park, I.M; Kim, G.M; Lee, D.S, 2006. *Physical and mechanical properties of pea starch edible films containing beeswax emulsions*. Journal of Food Science, London, v.71, n.6, p. 290-296;
- [18] – Rosa, D.S; Lotto, N.T; Guedes, C.G.F, 2004. *Polym Test*, v.23, n.3;
- [19] – Rosa, D.S. et al., 2002. *Avaliação da Biodegradação de Poli- $\beta$ -(Hidroxibutirato), Poli- $\beta$ -(Hidroxibutirato-co-valerato) e poli- $\epsilon$ -(caprolactona) em Solo Compostado*, São Paulo.

[20] - Douglas Assis Alves, Guilhermino J. M. Fachine, 2011, *Utilização do respirômetro de Bartha como ferramenta para análise da biodegradabilidade de polímeros*, Universidade Presbiteriana Mackenzie, VII Jornada de Iniciação Científica;

[21] - Bastioli, C, 2005. *Handbook of biodegradable Polymers*. Shawbury: Rapra Technology Limited;

[22] - Gonçalves Domingues Ferreira, F., 2007. *Fotodegradação e efeito combinado da radiação gama/biodegradação em blendas polietileno/amido*, Universidade Federal de Pernambuco, Recife;

[23] - [https://chasqueweb.ufrgs.br/~ruth.santana/analise\\_instrumental/aula2b.html](https://chasqueweb.ufrgs.br/~ruth.santana/analise_instrumental/aula2b.html) [consultado a 25/06/2017];

[24] – Casimiro, M. Helena, Leal J.P, 2015, *Análise Calorimétrica aplicada a Polímeros Biológicos Parte I: Fundamentos Teóricos*, TA Instruments, Leça do Balio, Portugal;

[25] – Dean, John A., 1995, *The Analytical Chemistry Handbook*. New York: McGraw Hill, Inc. pp. 15.1–15.5;

[26] - <http://www.ictac.org/index.html> [consultado a 25/06/2017];

[27] - Azahari N. A., Othman N., Ismail H., 2011, *Biodegradation Studies of Polyvinyl Alcohol/Corn Starch Blend Films in Solid and Solution Media*, *Journal of Physical Science*, Vol. 22(2), 15–31;

## Anexos

### A. Formulação dos artigos

#### A.1. Formulação dos artigos Convencional e Bio

Tabela A.1 - Composição dos plastisois Convencional e Bio e as suas respetivas quantidades (%).

Artigos		Convencional	Quantidade (%)	Bio	Quantidade (%)
Camada	Constituintes				
<u>Top</u>	<i>Polímero</i>	Resina PVC	Confidencial	Resina PVC	Confidencial
	<i>Plastificante</i>	Plastificante convencional		Plastificante biológico	
	<i>Carga</i>	Carga		Carga	
	<i>Aditivo</i>	Estabilizador de temperatura		Estabilizador de temperatura	
<u>Espuma</u>	<i>Polímero</i>	Resina PVC	Confidencial	Resina PVC	Confidencial
	<i>Plastificante</i>	Plastificante convencional		Amido	
	<i>Aditivo</i>	Carga		Plastificante biológico	
	<i>Aditivo</i>	Kicker		Carga	
	<i>Aditivo</i>	Retardante de chama		Kicker	
	<i>Agente de Expansão</i>	001		Retardante de chama	
<u>Laminação</u>	<i>Polímero</i>	Resina PVC	Confidencial	Resina PVC	Confidencial
	<i>Plastificante</i>	Plastificante convencional		Plastificante biológico	
	<i>Aditivo</i>	Kicker		Kicker	
	<i>Aditivo</i>	Retardante de chama		Retardante de chama	
	<i>Agente de Expansão</i>	001		Masterbatch de Amido	



## A.2. Formulação dos artigos Amido A, Amido B, Amido C e Amido D

Tabela A.2 - Composição dos plastisois Amido A, Amido B, Amido C e Amido D e as suas respetivas quantidades (%).

Artigos		Amido A	Amido B	Constituintes	Amido C	Amido D
Camada	Constituintes					
<b><u>Top</u></b>	<b>Polímero</b>	Confidencial	Confidencial	Resina PVC	Confidencial	Confidencial
	<b>Plastificante</b>			Plastificante convencional		
	<b>Aditivo</b>			Carga		
	<b>Aditivo</b>			Estabilizador de temperatura		
<b><u>Espuma</u></b>	<b>Polímero</b>	Confidencial	Confidencial	Resina PVC	Confidencial	Confidencial
				Amido		
	<b>Plastificante</b>			Plastificante convencional		
	<b>Aditivo</b>			Carga		
	<b>Aditivo</b>			Kicker		
	<b>Aditivo</b>			Retardante de chama		
<b>Agente de Expansão</b>	Masterbatch de Amido					
<b><u>Laminação</u></b>	<b>Polímero</b>	Confidencial	Confidencial	Resina PVC	Confidencial	Confidencial
	<b>Plastificante</b>			Plastificante convencional		
	<b>Aditivo</b>			Kicker		
	<b>Aditivo</b>			Retardante de chama		
	<b>Agente de Expansão</b>			Masterbatch de Amido		

## A.3. Meio de Saboraud

Tabela A.3 - Constituintes do meio Saboraud e a sua respetiva concentração (g/L).

CONSTITUINTES	CONCENTRAÇÃO (G/L)
Glicose	40,0
Peptona	10,0
Cloreto de sódio	7,5
Extrato de carne	3,5

## B. Ensaio físicos

### B.1. Viscosidade das pastas realizadas ao artigo Bio

Tabela B.1 – Resultados da medição da viscosidade do artigo Bio, em função da taxa de cisalhamento aplicada.

Camada	Taxa de cisalhamento (rpm)	Taxa de cisalhamento (rps)	Viscosidade 4h após fabrico (mPa.s)	Viscosidade 24h após fabrico (mPa.s)	Viscosidade 48h após fabrico (mPa.s)	Viscosidade 72h após fabrico (mPa.s)
Top	0,5	0,0083	2,36E+05	5,16E+05	3,82E+05	6,52E+05
	1	0,0167	1,70E+05	3,20E+05	2,51E+05	4,11E+05
	2,5	0,0417	1,03E+05	1,62E+05	1,44E+05	2,26E+05
	5	0,0833	6,70E+04	1,01E+05	9,94E+04	1,27E+05
	10	0,1667	4,47E+04	6,20E+04	6,69E+04	8,54E+04
	20	0,3333	3,04E+04	3,78E+04	4,62E+04	(a)
	50	0,8333	1,82E+04	(a)	(a)	(a)
	100	1,6667	(a)	(a)	(a)	(a)
Espuma	0,5	0,0083	5,12E+04	7,44E+04	8,48E+04	8,40E+04
	1	0,0167	3,48E+04	5,12E+04	5,84E+04	5,88E+04
	2,5	0,0417	2,22E+04	3,25E+04	3,81E+04	3,84E+04
	5	0,0833	1,66E+04	2,44E+04	2,86E+04	2,90E+04
	10	0,1667	1,28E+04	1,83E+04	2,14E+04	2,23E+04
	20	0,3333	1,00E+04	1,48E+04	1,68E+04	1,74E+04
	50	0,8333	7,24E+03	(a)	(a)	(a)
	100	1,6667	(a)	(a)	(a)	(a)
Laminação	0,5	0,0083	1,10E+06	1,34E+06	2,36E+06	2,10E+06
	1	0,0167	6,80E+05	7,84E+05	1,00E+06	1,20E+06
	2,5	0,0417	3,28E+05	3,68E+05	5,12E+05	5,24E+05
	5	0,0833	1,91E+05	2,24E+05	3,32E+05	3,04E+05
	10	0,1667	1,11E+05	1,34E+05	1,85E+05	1,82E+05
	20	0,3333	6,60E+04	8,00E+04	1,11E+05	1,15E+05
	50	0,8333	3,28E+04	4,32E+04	5,66E+04	5,98E+04
	100	1,6667	2,02E+04	2,69E+04	3,80E+04	3,77E+04

(a) – Não foi possível ser ler este valor no viscosímetro.

Tabela B.2 - Resultados da medição da viscosidade da camada Espuma do artigo Convencional, em função da taxa de cisalhamento aplicada.

Camada	Taxa de cisalhamento (rpm)	Taxa de cisalhamento (rps)	Viscosidade 72h após fabrico (mPa.s)
Espuma Convencional	0,5	0,0083	368E+03
	1	0,0167	244E+03
	2,5	0,0417	142E+03
	5	0,0833	94,4E+03
	10	0,1667	60,0E+03
	20	0,3333	39,8E+03
	50	0,8333	23,2E+03
	100	1,6667	16,0E+03

## B.2. Resistência à tração, resistência ao rasgamento e adesão ao revestimento a todos os artigos realizados

Tabela B.3 - Resultados obtidos para os testes de resistência à tração (N), resistência ao rasgamento (N), e aderência ao revestimento (N/5cm) para o artigo Amido A, bem como as gamas de resultados pretendidos.

Artigo Amido A						
Característica		Valores determinados			Valor médio	Gama de resultados pretendidos
		Leitura 1	Leitura 2	Leitura 3		
Resistência Tração (N)	Teia	427,0	448,0	446,0	440,3	T <sub>&gt;=</sub> 300
	Trama	311,0	294,0	(b)	302,5	T <sub>&gt;=</sub> 200
Resistência rasgamento (N)	Teia	86,5	81,7	99,9	89,4	T <sub>&gt;=</sub> 20
	Trama	37,8	38,1	33,8	36,6	T <sub>&gt;=</sub> 15
Aderência (N/5cm)	Teia	57,0	66,0	62,0	61,7	T <sub>&gt;=</sub> 30
	Trama	31,0	31,0	34,0	32,0	T <sub>&gt;=</sub> 25

(b) - Leitura excluída devido à sua disparidade com os outros resultados.

Tabela B.4 - Resultados obtidos para os testes de resistência à tração (N), resistência ao rasgamento (N), e aderência ao revestimento (N/5cm) para o artigo Amido B, bem como as gamas de resultados pretendidos.

Artigo Amido B						
Característica		Valores determinados			Valor médio	Gama de resultados pretendidos
		Leitura 1	Leitura 2	Leitura 3		
Resistência Tração (N)	Teia	439,0	428,0	442,0	436,3	T>=300
	Trama	337,0	304,0	(b)	320,5	T>=200
Resistência rasgamento (N)	Teia	81,6	81,1	(b)	81,4	T>=20
	Trama	40,2	40,2	(b)	40,2	T>=15
Aderência (N/5cm)	Teia	56,0	57,0	(b)	56,5	T>=30
	Trama	30,0	29,0	32,0	30,3	T>=25

(b) - Leitura excluída devido à sua disparidade com os outros resultados.

Tabela B.5 - Resultados obtidos para os testes de resistência à tração (N), resistência ao rasgamento (N), e aderência ao revestimento (N/5cm) para o artigo Amido C, bem como as gamas de resultados pretendidos.

Artigo Amido C						
Característica		Valores determinados			Valor médio	Gama de resultados pretendidos
		Leitura 1	Leitura 2	Leitura 3		
Resistência Tração (N)	Teia	476,0	462,0	462,0	466,7	T>=300
	Trama	274,0	278,0	(b)	276,0	T>=200
Resistência rasgamento (N)	Teia	48,0	63,0	62,0	57,7	T>=20
	Trama	31,0	(b)	30,0	30,5	T>=15
Aderência (N)	Teia	51,0	47,0	44,0	47,3	T>=30
	Trama	20,0	22,0	23,0	21,7	T>=25

(b) - Leitura excluída devido à sua disparidade com os outros resultados.

Tabela B.6 - Resultados obtidos para os testes de resistência à tração (N), resistência ao rasgamento (N), e aderência ao revestimento (N/5cm) para o artigo Amido D, bem como as gamas de resultados pretendidos.

Artigo Amido D						
Característica		Valores determinados			Valor médio	Gama de resultados pretendidos
		Leitura 1	Leitura 2	Leitura 3		
Resistência Tração (N)	Teia	470,0	444,0	450,0	454,7	T>=300
	Trama	230,0	234,0	233,0	232,3	T>=200
Resistência rasgamento (N)	Teia	56,0	65,0	52,0	57,7	T>=20
	Trama	32,0	(b)	30,0	31,0	T>=15
Aderência (N)	Teia	28,0	27,0	26,0	27,0	T>=30
	Trama	12,0	14,0	13,0	13,0	T>=25

(b) - Leitura excluída devido à sua disparidade com os outros resultados.

Tabela B.7 - Resultados obtidos para os testes de resistência à tração (N), resistência ao rasgamento (N), e aderência ao revestimento (N/5cm) para o artigo Bio, bem como as gamas de resultados pretendidos.

Bio						
Característica		Valores determinados			Valor médio	Gama de resultados pretendidos
		Leitura 1	Leitura 2	Leitura 3		
Resistência Tração (N)	Teia	370,0	356,0	329,0	351,7	T>=300
	Trama	253,0	241,0	258,0	250,7	T>=200
Resistência rasgamento (N)	Teia	30,0	34,0	49,0	37,7	T>=20
	Trama	25,0	29,0	25,0	26,3	T>=15
Aderência (N)	Teia	82,0	83,0	83,0	82,7	T>=30
	Trama	39,0	38,0	37,0	38,0	T>=25

Tabela B.8 - Resultados obtidos para os testes de resistência à tração (N), resistência ao rasgamento (N), e aderência ao revestimento (N/5cm) para o artigo Bio Convencional, bem como as gamas de resultados pretendidos.

Bio Convencional						
Característica		Valores determinados			Valor médio	Gama de resultados pretendidos
		Leitura 1	Leitura 2	Leitura 3		
Resistência Tração (N)	Teia	373,0	382,0	363,0	372,7	T $\geq$ 300
	Trama	260,0	255,0	260,0	258,3	T $\geq$ 200
Resistência rasgamento (N)	Teia	26,0	41,0	25,0	30,7	T $\geq$ 20
	Trama	25,0	26,0	26,0	25,7	T $\geq$ 15
Aderência (N)	Teia	98,0	93,0	95,0	95,3	T $\geq$ 30
	Trama	47,0	47,0	53,0	49,0	T $\geq$ 25

Tabela B.9 - Resultados obtidos para os testes de resistência à tração (N), resistência ao rasgamento (N), e aderência ao revestimento (N/5cm) para o artigo Convencional, bem como as gamas de resultados pretendidos.

Convencional						
Característica		Valores determinados			Valor médio	Gama de resultados pretendidos
		Leitura 1	Leitura 2	Leitura 3		
Resistência Tração (N)	Teia	386,0	373,0	382,0	380,3	T $\geq$ 300
	Trama	269,0	254,0	258,0	260,3	T $\geq$ 200
Resistência rasgamento (N)	Teia	22,0	19,0	21,0	20,7	T $\geq$ 20
	Trama	23,0	21,0	25,0	23,0	T $\geq$ 15
Aderência (N)	Teia	78,0	85,0	86,0	83,0	T $\geq$ 30
	Trama	46,0	60,0	50,0	52,0	T $\geq$ 25

## C. Produção de CO<sub>2</sub> no teste de *Sturm*

### Ensaio 1

Tabela C.1 - Valores lidos da concentração (%) de dióxido de carbono no reator contendo o branco, o artigo Bio e o artigo convencional.

Horas após início do estudo	%CO <sub>2</sub> Convencional	%CO <sub>2</sub> Bio	%CO <sub>2</sub> Branco
0,00	0,00	0,00	0,00
24,00	10,31	6,88	7,59
48,00	-	8,96	14,14
71,15	13,89	-	17,55
94,30	16,90	17,07	19,53
117,45	21,85	8,97	10,86
140,00	11,50	8,63	9,10
162,30	8,24	8,47	6,78
184,75	5,15	11,51	3,85
203,60	13,32	9,00	6,04
268,05	-	-	8,23
285,60	8,66	6,04	4,97
314,05	10,04	8,00	8,00
333,60	8,21	5,72	6,64
361,10	12,30	9,87	5,22
434,00	-	-	-
452,10	8,00	8,99	8,10

## Ensaio 2

Tabela C.2 - Valores lidos da concentração (%) de dióxido de carbono no reator contendo o branco e o artigo Bio.

Horas após início do estudo	%CO <sub>2</sub> Branco	%CO <sub>2</sub> Amido
0,00	0,00	0,00
24,00	18,24	19,20
47,30	13,83	16,71
69,90	15,46	17,77
117,50	15,98	14,40
142,80	16,57	19,04
165,70	16,71	19,15
193,70	16,29	17,37
221,70	4,40	15,02
287,70	-	14,74
298,60	-	20,36
322,60	-	17,65