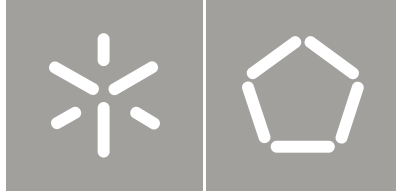


Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Joana Vinagre de Basto Vale e Vasconcelos

Estudo de soluções de baixo impacto
ambiental para revestimento têxtil

Joana Vinagre de Basto Vale e Vasconcelos Estudo de soluções de baixo impacto
ambiental para revestimento têxtil



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Joana Vinagre de Basto Vale e Vasconcelos

Estudo de soluções de baixo impacto
ambiental para revestimento têxtil

Tese de Mestrado
Ciclo de Estudos Integrados Conducentes ao
Grau de Mestre em Engenharia de Polímeros

Trabalho efetuado sob a orientação de
Professor Doutor Fernando Duarte
Professora Doutora Eva Barroso

DECLARAÇÃO

Nome: Joana Vinagre de Basto Vale e Vasconcelos

Correio electrónico: joanavascon@gmail.com

Tlm.: 00351 965819703

Número do Cartão do Cidadão: 12416799

Título da dissertação:

Estudo de soluções de baixo impacto ambiental para revestimento têxtil

Ano de conclusão: 2013

Orientador: Doutor Fernando Duarte

Designação do Mestrado:

Ciclo de Estudos Integrados Conducentes ao Grau de Mestre em Engenharia de Polímeros

Área de Especialização: Polímeros

Escola: Escola de Engenharia

Departamento: Departamento de Engenharia de Polímeros

De acordo com a legislação em vigor, não é permitida a reprodução de qualquer parte desta dissertação

Guimarães, ____/____/____

Assinatura: _____

AGRADECIMENTOS

Ao longo da realização da dissertação de mestrado foram muitas as pessoas que me apoiaram, incentivaram e colaboraram, às quais não posso deixar de manifestar o meu mais sincero agradecimento.

Em primeiro lugar, aos meus pais! Um especial agradecimento a eles, pelo incansável apoio e pelas oportunidades que me proporcionaram ao longo de todo o percurso académico. Às minhas irmãs, Alexandra Vasconcelos e Constança Vasconcelos pelo incentivo e amizade por parte delas.

Ao meu orientador, Professor Doutor Fernando Duarte, pela sua generosidade e total colaboração no solucionar de dúvidas e problemas que foram surgindo ao longo da execução deste trabalho.

À Doutora Eva Barroso, a minha orientadora de empresa, pela ajuda em todas as tarefas solicitadas às quais sempre correspondeu com amabilidade, simpatia e disponibilidade. Agradeço-lhe também pelo suporte bibliográfico fornecido, pela partilha de conhecimentos e pelas críticas e sugestões concedidas para a dissertação.

À Endutex - Revestimentos Têxteis S.A., pela oportunidade proporcionada para o desenvolvimento da temática deste trabalho.

Ao Sr. Manuel Carvalho, trabalhador da empresa, pela sua ajuda e simpatia.

Aos funcionários do DEP, deixando um agradecimento particular ao Sr. Francisco Ribeiro, Sr. Manuel Escourido e ao Sr. João Paulo, pela sua atenção, disponibilidade e boa disposição.

Aos investigadores e colegas do DEP, pela simpatia e apoio. À Mara Cunha e ao Marcelo Costa pela sua amizade e companheirismo. Ao Manuel Oliveira o qual esteve sempre disponível e prestável para me ajudar no uso de equipamentos. À Gabriela Azevedo, disponível para o mais pequeno esclarecimento, já para não falar da motivação por ela exaltada.

Aos meus grandes amigos pela amizade, motivação e o carinho demonstrados ao longo desta etapa da minha vida.

A todos, Muito Obrigado!

RESUMO

Normalmente todas as telas ou lonas utilizadas em impressão digital consistem numa tela de poliéster revestida com um plastisol de PVC. A utilização crescente em painéis publicitários destes materiais associada a um tempo útil de serviço curto (algumas semanas no caso de eventos), origina um volume significativo de telas em fim de vida, as quais tem como principal destino os aterros. A crescente preocupação com as questões ambientais tem vindo a desenvolver a necessidade de encontrar novos materiais compatíveis com a tecnologia já existente utilizada no processo de revestimento, que sejam competitivos em termos de custo a nível de mercado e que provoquem menor poluição nos aterros. Para tal neste trabalho foram aplicados novos materiais, como os polímeros biodegradáveis, de modo a diminuir a percentagem de material sintético num revestimento (misturas de acrílico e amido) ou a produzir misturas com polímeros em que ambos tenham uma elevada taxa de degradação (misturas de PVOH e amido). Este trabalho está assente em duas vertentes práticas. A primeira visa produzir soluções ecológicas a partir das quais são fabricados filmes a fim de estudar as propriedades mecânicas dos mesmos e caracterizar reologicamente as soluções que tem maior potencial para revestir um suporte têxtil. A segunda parte diz respeito a um estudo de degradação realizado num meio de compostagem em que a maioria das amostras em estudo são pequenos suportes têxteis de PLA revestidos com uma solução à base de acrílico e amido e as restantes para termos comparativos têm o revestimento unicamente à base de acrílico, amido ou o revestimento é composto por uma mistura de álcool polivinílico e amido. De um modo geral a maioria dos filmes obtidos a partir das soluções ecológicas são frágeis e quebradiços. As soluções escolhidas têm um comportamento reofluidificante quando ocorre um aumento da taxa de corte no campo de fluxo e as soluções que já apresentavam à temperatura ambiente uma estrutura molecular semelhante à de um gel não apresentam um ponto de gelificação indicativo da transição de um fluido viscoso para um sólido elástico com o aumento da temperatura. Relativamente ao estudo de degradação verificou-se que a degradação existente ocorre principalmente na superfície do lado do revestimento para cada amostra, que a composição do composto utilizado não é a adequada e irá degradar muito lentamente todas as amostras, que quanto maior a quantidade de amido presente no revestimento maior é a percentagem de perda de peso das amostras e por conseguinte este polímero biodegradável aumenta a degradabilidade dos polímeros sintéticos.

ABSTRACT

Normally all canvas used in digital printing consist of a polyester fabric coated with a PVC plastisol. The increasing use of advertising panels associated with a short service time (a few weeks in case of events), causes a significant amount of canvas at the end of life, which has as main destination landfills. The growing concern about environmental issues has developed the need to find new materials compatible with the existing technology already used in the coating process, which are competitive in terms of cost and it is expected that these cause less pollution in landfills.

For this purpose, in this work were applied new materials such as biodegradable polymers, in order to decrease the percentage of synthetic material in the coating (blends of acrylic and starch) or to produce blends containing polymers where both have a high rate of degradation (blends of PVOH and starch).

This work is based on two practical strands. The first aims to produce “green solutions” from which films are made in order to study their mechanical properties and to characterize rheologically the solutions that have the greatest potential for coating a textile support. The second part concerns a degradation study performed in a composting environment in which most of the samples under study are small textile supports of PLA coated with an aqueous solution of starch and acrylic and for comparative terms the others only have a coating based on acrylic, starch or the coating consists of a blend of polyvinyl alcohol and starch.

In general most of the films obtained from the ecological solutions are fragile and brittle. The chosen solutions have a pseudoplastic behavior when subjected to an increasing rate of shear stress on the flow field and the solutions that already exhibited at room temperature a gel similar molecular structure don't present a gel point indicative of the transition of a viscous fluid to an elastic solid with increasing temperature.

With regard to the degradation study, it was found that the existing degradation occurs mainly on the surface of the coating side for each sample, that the composition of the compound used is not appropriate and this will degrade very slowly all the samples. It was also found that the greater the amount of starch present in the coating the greater the percentage of weight loss of samples and therefore this biodegradable polymer increases the degradability of synthetic polymers.

ÍNDICE

Orientador: Doutor Fernando Duarte.....	ii
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
ÍNDICE.....	ix
ÍNDICE DE FIGURAS	xiv
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Enquadramento e Objetivos	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Processo de fabrico do revestimento	5
2.1.1 Método direto - “Floating Knife”	5
2.1.2 Mecanismo de adesão	8
2.1.3 Facas de revestimento e outros fatores que afetam a qualidade do revestimento	8
2.2 Polímeros utilizados para o fabrico de revestimentos	11
2.2.1 Polivinil álcool.....	12
2.2.1.1 Grades comerciais do álcool polivinílico.....	13
2.2.1.2 Solubilidade em água do PVOH.....	13
2.2.1.3 – “Envelhecimento” de soluções aquosas de PVA	17

2.2.2 Amido	17
2.2.2.1 Estrutura e Constituição Química	18
2.2.2.2 Amido termoplástico	20
2.2.3 Compostos de PVA e Amido	23
2.2.4 Acrílico	27
2.3 Substrato têxtil para tecidos revestidos	28
2.4 Técnicas de caracterização	31
2.4.1 Caracterização mecânica	31
2.4.2 Caracterização Reológica	36
2.4.2.1 Reologia do Revestimento	36
2.4.2.2 Reologia	39
2.4.2.2.1 Comportamento viscoelástico	39
2.4.2.2.2 Reologia de escoamento de corte estacionário	41
2.4.2.2.3 Reologia dinâmica	48
2.4.2.3 Fatores que afetam o comportamento reológico dos polímeros fundidos	53
2.4.2.3.1 Estrutura molecular	53
2.4.2.3.2 Peso Molecular	54
2.4.2.3.3 Temperatura	55
2.4.2.4 Reometria	56
2.4.2.4.1 Reômetro de corte	57
2.4.2.4.2 Reômetro de pratos paralelos	58

2.4.2.4.3 - Viscosímetro rotacional (Brookfield)	59
2.4.2.5 Ensaaios reológicos de caracterização	60
2.4.2.5.1 Ensaio em regime estacionário	60
2.4.2.5.2 Ensaio em regime dinâmico	61
2.4.2.5.2.1 Varrimento em amplitude	61
2.4.2.5.2.2 Varrimento em frequência	61
2.4.2.5.2.3 Varrimento em temperatura	62
3 TRABALHO EXPERIMENTAL	63
3.1 Preparação das amostras para o estudo do comportamento mecânico, reológico e de degradação	63
3.1.1 Modo de preparação das amostras a fim de realizar o estudo mecânico e o estudo de degradação	65
3.2 Caracterização mecânica das amostras	67
3.2.1 Análise e Discussão dos Resultados	68
3.2.1.1 Análise de filmes produzidos a partir soluções aquosas que contêm o PVOH 05-88	68
3.2.1.2 Análise de filmes produzidos a partir soluções aquosas que contêm o PVOH 17-88	69
3.2.1.3 Análise de filmes produzidos a partir soluções aquosas que contêm o PVOH 24-88	71
3.2.1.4 Análise de filmes produzidos a partir soluções aquosas que contêm o PVOH 05-99	72
3.3 Caracterização do comportamento reológico das amostras	73

3.3.1 Testes de reometria	75
3.3.2 Análise e Discussão dos Resultados	78
3.4 Pequeno estudo de impressão digital	90
3.5 Conclusões	90
4 DEGRADAÇÃO DE AMOSTRAS POLIMÉRICAS NUM COMPOSTO	95
4.1 Introdução	95
4.1.1 Biodegradação.....	95
4.2 Processo de Compostagem.....	97
4.2.1 Compostagem de polímeros biodegradáveis.....	99
4.2.2 Principais fatores que afetam o processo de compostagem	100
4.2.2.1 Temperatura.....	101
4.2.2.2 Humidade	101
4.2.2.3 Relação C:N	102
4.2.2.4 O pH	102
4.2.2.5 Microrganismos biológicos de degradação.....	102
4.2.2.5.1 Estrutura do polímero e degradação enzimática	104
4.3 Degradação do PVOH	106
4.4 Degradação do Amido.....	107
4.5 Degradação do Acrílico.....	109
4.6 Degradação do Poli (ácido láctico)	110
4.7 Estudo de degradação	113

4.7.1 Descrição do processo de degradação	113
4.7.2 Análise e Discussão dos Resultados	115
4.8 Conclusões	121
5 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	125
6 BIBLIOGRAFIA	127
7 ANEXOS	135
Anexo 1 - Tabelas com a designação das amostras produzidas ao longo deste trabalho, respetivos constituintes e quantidades	135
Anexo 2 – Gráficos com as curvas de tensão-deformação dos filmes produzidos a partir das soluções que contem na sua composição química um dos polivinilálcoois seguintes: PVOH 05-88, PVOH 17-88, PVOH 24-88 ou PVOH 05-99	139
Anexo 3- Tabelas que contêm as propriedades mecânicas	145
Anexo 4 – Tabelas com a viscosidade aparente das soluções medidas através de um Viscosímetro de Brookfield	147
Anexo 5 – Fotografias das amostras a cada período de coleta para observação das alterações ocorridas durante o teste de degradação	148
Anexo 6 – Tabelas com peso relativo em solução e peso relativo em tela das amostras ao longo do período de degradação	152

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema do processo de revestimento: a) Revestimento direto; b) Revestimento por transferência [7].	7
Figura 2- Perfis de facas: (a) racla tipo “faca”, (b) tipo V, (c) tipo “bull nose”, e (d) tipo “sapato” [1].	9
Figura 3 - Estrutura química do PVOH [10].	12
Figura 4 - Solubilidade em água do PVOH: (A) solubilidade à temperatura ambiente; (B) Solubilidade à temperatura de 60°C [10].	14
Figura 5 - Solubilidade em água vs. o grau de hidrólise do PVOH com grau de polimerização igual a 1700 [11].	15
Figura 6 - Solubilidade do álcool polivinílico em relação à temperatura de solução [11].	16
Figura 7 - Estrutura molecular do amido [15].	18
Figura 8 - Representação da estrutura química da amilose [15].	19
Figura 9 - Representação da estrutura química da amilopectina [15].	19
Figura 10 - Representação esquemática da fase de transição do amido durante a gelatinização [18].	21
Figura 11 - Fragmentação dos grânulos de amido nativo (A) e após aquecimento a 90°C (B) [Eagles et al.,1996].	22
Figura 12 - Filme do composto de PVA e amido: (A) antes do ensaio de degradação; (B) após a degradação por lamas ativadas [24].	26
Figura 13 - Fórmula geral dos ésteres de acrílico (R = H para os acrilatos, R = CH ₃ para os metacrilatos) [1].	27
Figura 14 - Estrutura do Poli (ácido láctico) [33].	30
Figura 15 - Degradação do PLA em compostagem a 60°C [34].	31

Figura 16 - Curva tensão-deformação [35].	33
Figura 17 - Curvas tensão-deformação [36].	33
Figura 18 - Propriedades mecânicas determinadas através de testes de tração [38].	34
Figura 19 - Reologia do revestimento [5].	37
Figura 20 - Alteração da viscosidade durante a fusão [1].	38
Figura 21 - Representação de dois tipos de deformação de corte. As setas representam o campo de velocidade no fluido em cada caso. (a) Fluxo de corte estacionário de um fluido entre duas placas paralelas. No tempo $t=0$, o sistema está em repouso. No $t>0$, a placa superior atinge uma velocidade constante (v). (b) Fluxo de corte dinâmico (oscilatório) de um fluido entre placas paralelas. A placa superior move-se de uma forma sinusoidal, com uma amplitude de deformação máxima (γ_0).	42
Figura 22 - Comportamento típico (viscosidade de corte) de polímeros fundidos em função da taxa de deformação [40].	44
Figura 23 - Representação esquemática de diferentes tipos de comportamento do material sob um escoamento de corte estacionário (curvas de fluxo): (a) Newtoniano; (b) Pseudoplástico; (c) Bingham apresentado em gráficos de viscosidade versus a tensão de corte e a taxa de corte e (d) Dilatante.	47
Figura 24 - Representação esquemática da variação da viscosidade com o tempo, a velocidade de deformação constante [40].	47
Figura 25 - Ensaio harmónico [40].	49
Figura 26 - Espectros mecânicos A) de emulsões não estruturadas de laurato de sacarose e B) de emulsões floculadas e estruturadas de proteína de tremeço branco (<i>L.albus</i>) [40].	52
Figura 27 - Comportamento pseudoplástico de polímeros fundidos. As cadeias do polímero estão dispostas aleatoriamente na região newtoniana (a) e ficam orientadas com o aumento da taxa de corte (b e c).	53
Figura 28 - Influência do peso molecular na viscosidade [44].	55

Figura 29 - Curva de viscosidade vs taxa de corte, mostrando a influência de M na viscosidade [45].	55
Figura 30 - Dependência da viscosidade de polímeros termoplásticos com a temperatura [40].	56
Figura 31 - Reômetro de pratos paralelos [40,48].	58
Figura 32 - Esquema do viscosímetro de Brookfield [47].	60
Figura 33 - Configuração do sistema de produção das soluções.	63
Figura 34 - Máquina (forno) de revestimento existente no laboratório da Endutex Revestimentos Têxteis SA.	66
Figura 35 - Papel Ultracast Patent revestido com uma película fina de material e momento de retirada do sistema que contém o suporte após conclusão do processo.	66
Figura 36 - Máquina universal de ensaios mecânicos ZWICK.	67
Figura 37 - Forma do sistema que contém a amostra a ensaiar e sistema colocado no equipamento de teste.	68
Figura 38 - Viscosímetro de Brookfield existente no laboratório da Endutex Texteis SA.	74
Figura 39 - Reômetro TA instruments AGR2 e configuração geométrica de pratos paralelos.	75
Figura 40 - Curvas de fluxo para as soluções C3, C7, B3 e D6.	78
Figura 41 - Gráficos com a representação gráfica dos módulos G' e G'' em função da amplitude de deformação para cada amostra.	81
Figura 42 - Gráficos com a representação gráfica dos módulos G' e G'' em função da frequência para cada amostra.	83
Figura 43 - Gráfico com a representação gráfica da viscosidade complexa em função da temperatura para cada amostra.	85

Figura 44 - Variação das propriedades reológicas G' e G'' com a temperatura.	87
Figura 45 - Ciclo de vida ideal dos polímeros biodegradáveis provenientes de fontes renováveis [51].	95
Figura 46 - Processo de biodegradação de polímeros biodegradáveis.	99
Figura 47 - Mecanismo proposto de degradação do PLA (Torres et al., 1996).	112
Figura 48 - (A): Esquema de distribuição dos provetes de geometria retangular (4.5 x 8cm) no vaso; (B): Representação de uma das etapas realizadas para o processo de degradação. .	115
Figura 49 - Diagrama do teste de degradação com os períodos de recolha das amostras.	115
Figura 50 - Resultados do teste de degradação.	118

1 INTRODUÇÃO

1.1 Enquadramento e Objetivos

O presente trabalho foi desenvolvido em ambiente industrial através de uma parceria entre o Departamento de Engenharia da Universidade do Minho e a empresa Endutex Revestimentos Têxteis SA, com o foco de desenvolver soluções de baixo impacto ambiental para revestimento têxtil.

A empresa Endutex Revestimentos Têxteis SA nasceu a 1 de Julho de 1970 e a sua atividade esteve desde sempre ligada ao sector dos têxteis revestidos, nomeadamente aos têxteis técnicos e ao couro artificial. Esta companhia produz têxteis revestidos essencialmente a PVC, poliuretano e outros polímeros, destinados a diversos mercados, tais como os sectores de impressão digital, indústria automóvel, vestuário de proteção, toldos, coberturas e estofos, marroquinaria e calçado. No âmbito de um processo de reestruturação e de modo a tornar a empresa mais eficiente e competitiva no mercado, um dos vários investimentos ao longo dos anos foi em 2002 a criação de uma nova área fabril de revestimento direto, destinada a produzir têxteis técnicos de larguras superiores, até 5 m de largura, cujos mercados alvo são essencialmente os sectores de impressão digital (painéis publicitários), de toldos e arquitetura têxtil. A impressão digital é um dos sectores chave da empresa e representa a maior quota de volume de negócios, seguida do sector automóvel, o que reforça a importância deste género de trabalhos de investigação de maneira a garantir a inovação necessária para a atualização de informação da empresa e aumentar a participação da Endutex no mercado. Normalmente os revestimentos têxteis produzidos para utilizar em impressão digital consistem numa tela de poliéster revestida a plastisol de PVC. No entanto, a utilização crescente em painéis publicitários destes materiais associada a um prazo de vida curto, origina um volume significativo de telas em fim de vida, tornando-se assim em mais um problema no vasto leque de preocupações ambientais geralmente associadas a polímeros convencionais. Os aterros sanitários ainda são o destino final principal destes painéis publicitários. As mesmas propriedades de durabilidade que fazem dos polímeros ideais para a aplicação em impressão digital podem levar a problemas de eliminação de resíduos no caso de polímeros tradicionais como o PVC derivados do petróleo, uma vez que estes materiais não são facilmente biodegradáveis e por causa da sua resistência à degradação microbiana, acumulam-se no ambiente.

Atualmente, há a consciencialização de que é necessário que novas alternativas sejam estudadas no que diz respeito ao consumo de revestimentos produzidos a partir de polímeros sintéticos. Este facto, vem abrindo cada vez mais espaço para a exploração de novos constituintes para os revestimentos têxteis, nomeadamente polímeros biodegradáveis de modo a diminuir o conteúdo em material sintético no revestimento ou mesmo fabricar um revestimento em que ambos os polímeros sejam altamente biodegradáveis. Os polímeros biodegradáveis são concebidos para serem facilmente destruídos e desaparecerem finalmente num ambiente natural. Estes materiais oferecem uma possível alternativa aos tradicionais polímeros não biodegradáveis, especialmente quando a sua reciclagem é difícil ou não económica.

Apostando neste tipo de desenvolvimento, irá ser possível, tal como pretendido, reduzir o impacto ambiental nos aterros. Este tema, é hoje visto como uma alternativa séria, que deve ser alvo de investigação e desenvolvimento.

A tese de Mestrado tem como principal objetivo o desenvolvimento e caracterização de soluções alternativas com menor impacto ambiental. Para tal foram utilizados nos revestimentos biopolímeros (o álcool polivinílico e o amido de milho) e misturas de polímeros sintéticos com um polímero natural (misturas de PVOH e amido e misturas de acrílico e amido). Os biopolímeros são polímeros que podem ser produzidos a partir de fontes naturais e renováveis e também a partir de petróleo bruto.

Os materiais escolhidos para a realização deste trabalho foram: o amido que é um polímero natural barato (quando comparado com outros polímeros degradáveis), disponível em elevadas quantidades e totalmente biodegradável; o álcool polivinílico que é um polímero sintético solúvel em água produzido a partir de petróleo bruto e de elevada biodegradabilidade comparativamente a outros polímeros sintéticos; uma resina acrílica que tem baixa biodegradabilidade e o PLA que é um polímero sintético que pode ser sintetizado quimicamente a partir de recursos renováveis e tem uma elevada taxa de biodegradabilidade. O PLA é o material do suporte têxtil.

Este trabalho integra um estudo das propriedades mecânicas dos filmes produzidos através de soluções com diferentes percentagens de PVOH (são utilizados 4 tipos de PVOH) e amido de milho; avaliação dessas soluções em termos do comportamento de escoamento e capacidade de revestimento e um estudo reológico das soluções que tem maior potencial para o processamento de revestimento; um pequeno estudo de impressão digital com 3 tipos de revestimentos diferentes (solução acrílica, solução acrílica com amido e solução de PVOH e amido) tendo em comum o substrato têxtil de PLA e finalmente um estudo de compostagem (a

fim de averiguar principalmente a influência na degradação do material quando se insere um polímero natural em matrizes poliméricas sintéticas) a amostras que têm como suporte têxtil o PLA e como revestimentos soluções com misturas de acrílico e amido, uma solução de acrílico, uma solução de amido e uma solução de PVOH e amido.

Em suma, o trabalho desenvolvido segue a seguinte ordem lógica:

- Capítulo 1: este capítulo visa estabelecer o enquadramento da presente dissertação e aborda a importância do investimento na produção de revestimentos que sejam biodegradáveis de modo a diminuir o impacto ambiental nos aterros. Para além disso descreve um pouco a empresa com a qual se fez parceria para a realização deste trabalho e são referidos os materiais utilizados no mesmo. Por fim, os estudos feitos com as soluções produzidas também foram descritos.
- Capítulo 2: este capítulo corresponde à revisão bibliográfica, na qual é abordado detalhadamente o processo de fabrico de revestimento empregue na preparação de amostras, o método direto – “Floating Knife”, faz-se uma breve referência ao revestimento por transferência, ao mecanismo de adesão entre o revestimento e o suporte têxtil, às facas de revestimento e outros fatores que afetam a qualidade do revestimento. Para além disso, são descritos os polímeros utilizados para o fabrico de revestimentos (tais como o PVOH, o amido, o acrílico e os compostos de amido e PVOH), a sua estrutura e as suas principais propriedades, como também é descrito o material utilizado na fabricação do substrato têxtil (o PLA). Neste capítulo são igualmente referidas as propriedades mecânicas que podem ser adquiridas num ensaio de tração e é feita uma descrição detalhada sobre a diferença entre matérias dúcteis e frágeis. É também dedicado um subcapítulo que aborda conceitos e noções básicas de reologia, a reologia de polímeros fundidos, fatores que afetam o comportamento reológico dos polímeros fundidos, os ensaios de reometria de caracterização realizados com o reómetro de pratos paralelos e é dada uma breve referência ao Viscosímetro de Brookfield.
- Capítulo 3: os materiais e a metodologia utilizada na preparação de amostras para os estudos realizados encontram-se neste capítulo. As propriedades mecânicas dos filmes produzidos a partir das soluções são aqui estudadas através de ensaios de tração, como também é feita a caracterização do comportamento reológico das soluções com maior

potencial de revestimento através de testes de reometria que permitem avaliar as alterações ocorridas nas propriedades viscoelásticas das soluções durante a gelificação e fusão no processo de revestimento e obter as curvas de fluxo que estão relacionadas com o revestimento da solução sobre o substrato. Por fim é feita uma reflexão acerca dos resultados obtidos do estudo mecânico e do estudo reológico. Neste capítulo também existe a descrição de um pequeno estudo de impressão digital que foi igualmente realizado para efeitos comparativos de qualidade de impressão entre amostras.

- Capítulo 4: o estudo de degradação num composto de algumas amostras produzidas está desenvolvido neste capítulo. O conceito de biodegradação, o processo de compostagem, os principais fatores que afetam o processo de compostagem, os mecanismos de degradação de cada um dos polímeros utilizados neste trabalho são descritos inicialmente antes de se realizar o estudo em si. Na secção seguinte deste capítulo é descrito o processo de degradação realizado, são expostos e analisados os resultados obtidos e no final são referidas conclusões acerca deste teste de degradação num sistema de compostagem.

Esta dissertação termina com o capítulo 5 destinado a sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Processo de fabrico do revestimento

Na indústria de revestimentos de tecido, todos os produtos são compostos de um substrato de tecido ao qual um revestimento de polímero é aplicado, transmitindo as características do revestimento e do tecido ao produto. O tecido proporciona a força ao produto, estrutura e flexibilidade. O revestimento aumenta significativamente a capacidade de performance do tecido e oferece qualidades tais como repelência à água, retardância à chama, resistência química, maior resistência e resistência à abrasão.

Os revestimentos são compostos pela base de polímero, solventes, pigmentos, plasticizadores, lubrificantes e cargas. Estes ingredientes são prontos em moinhos e misturadores para preparar o material para a aplicação em tela.

Na Endutex Revestimentos Têxteis SA, os produtos indicados para impressão digital são produzidos pelo revestimento direto, que basicamente envolve a aplicação direta do fluido para o substrato e, em seguida, a solidificação do conjunto.

Este é o processo mais simples de revestimento com o qual a Endutex trabalha, o mais económico e o qual será analisado a seguir mais detalhadamente, fazendo somente uma breve referência ao revestimento por transferência.

2.1.1 Método direto - “Floating Knife”

Este processo direto é muitas vezes referido como "revestimento por espalhamento" baseia-se nas seguintes etapas [1,2,3,4,5,]:

i. Preparação do tecido: numa secção dianteira, o tecido base é desenrolado e puxado através da máquina sob uma tensão uniforme.

ii. Aplicação de uma quantidade cuidadosamente medida do revestimento em toda a largura do substrato. Aqui o composto de revestimento (uma solução viscosa, emulsões espessas, pasta ou espuma) é aplicado diretamente e distribuído uniformemente sobre o substrato têxtil em movimento com o auxílio de uma faca fixa (dispositivo de revestimento estacionário). Também é necessário uma tensão adequada para revestir.

À medida que o conjunto é transportado sob a faca, o movimento para a frente do tecido e a barreira fixa pela faca proporcionam à massa viscosa do material um movimento rotatório. Isto é conhecido como o banco de rolamento que funciona como um reservatório de composto de revestimento em frente à faca. Para evitar que o fluido seja derramado sobre as bordas do tecido, duas placas de guarda ajustáveis são também fornecidas. Uma tensão adequada é aplicada no tecido quando é desenrolado, de modo a que o tecido seja esticado sob a faca. A maioria das máquinas pode revestir um tecido com larguras de 1,5 m até 2 m, mas máquinas especialmente concebidas podem acomodar até 4 m de largura.

Um cuidado especial a ter é assegurar que o material tenha a viscosidade adequada para que não ataque através do tecido. A espessura do revestimento é controlada principalmente pela distância entre a faca e a superfície têxtil.

iii. Transferência do substrato revestido para uma unidade de secagem (forno) e eventualmente, uma unidade de cura para a evaporação do solvente e / ou cura do polímero. O transporte do substrato é feito sob uma tensão constante. Um sistema de estiramento do tecido (bastidor) ajuda a evitar ou minimizar o encolhimento do tecido em toda a largura durante o ciclo de secagem / cura. A secagem e a cura devem ser realizadas corretamente para obter uma qualidade de revestimento adequada.

Então, dependendo da formulação do revestimento vários processos podem ocorrer nesta zona aquecida:

- Gelificação de plastisóis;
- Evaporação do solvente orgânico ou água, resultando na formação de uma película sólida. Para controlar adequadamente a evaporação do solvente, é necessário dividir o forno em várias zonas, aumentando a temperatura de cada zona, a fim de remover o solvente sem bolhas. A taxa de evaporação do solvente determina a taxa de transporte do tecido e, por isso, a taxa de revestimento;
- Endurecimento ou reticulação dos polímeros.

iv. Enrolamento do tecido revestido. Nesta secção, o revestido sai do forno e passa pelos cilindros de arrefecimento para torná-lo livre da aderência e depois então é envolvido em rolos. Outros tratamentos de transformação também são possíveis: calandragem, gravação, impressão.

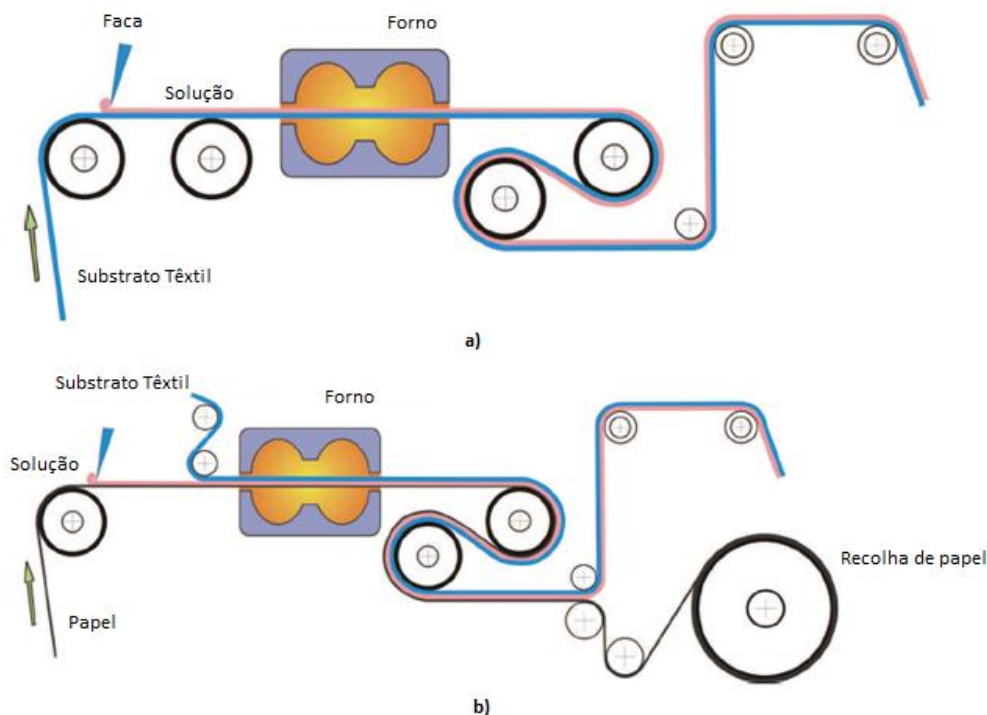


Figura 1 - Esquema do processo de revestimento: a) Revestimento direto; b) Revestimento por transferência [7].

No processo de revestimento indireto não se reveste o suporte principal diretamente, mas sim um suporte auxiliar. Trata-se frequentemente de um papel tratado, designado por papel “transfer”, do qual se consegue separar facilmente o revestido após gelificação e secagem.

Nesta técnica, uma camada de material de revestimento é aplicada num papel de suporte na primeira cabeça de deposição e depois segue através do primeiro forno, onde o conjunto é pré-gelificado e seco. Esta camada constitui a superfície superior da tela revestida (camada de acabamento). Através da segunda cabeça de deposição deposita-se a camada intermédia que será também pré-gelificada e arrefecida. Depois, através da terceira cabeça de deposição deposita-se uma terceira camada de ancoragem, sobre a qual se colocará o substrato principal. O conjunto destas camadas segue para um forno principal, onde ocorrerá a gelificação.

Após arrefecimento, o revestido pode ser separado do papel “transfer” e enrolado. Os papéis de transferência (suporte auxiliar) podem ser brilhantes, foscos, lisos ou gravados

conferindo depois essas características à camada exterior do revestido (chamada pele), como o couro sintético para calçados. Os tecidos mais delicados e elásticos podem ser revestidos por este processo. O revestimento por transferência é mais caro do que o revestimento direto, em parte devido ao custo adicional do papel relativamente caro e também devido à necessidade do aumento de equipamento na linha de produção [1,2].

2.1.2 Mecanismo de adesão

A adesão do polímero ao substrato têxtil é um aspeto importante da tecnologia de revestimento, especialmente quando os produtos têm uma futura utilização dinâmica. Os principais mecanismos de aderência são os seguintes [1]:

(1) Bloqueio mecânico: este mecanismo funciona quando o adesivo rodeia em torno das irregularidades ou poros do substrato, formando uma âncora mecânica. Uma superfície áspera tem uma maior área de ligação.

(2) Adsorção: as forças de atração podem ser físicas, ou seja, adsorção física por parte das forças Van Der Waals, ligações de hidrogénio ou outras ligações químicas.

(3) Difusão: as macromoléculas aderentes difundem no substrato, ou seja, interpenetração ocorre ao nível molecular. Esta situação requer que as macromoléculas do adesivo e do substrato tenham suficiente mobilidade das cadeias e que sejam compatíveis entre si.

2.1.3 Facas de revestimento e outros fatores que afetam a qualidade do revestimento

A configuração geométrica da faca de deposição do revestimento e o seu ângulo de aplicação relativamente ao suporte são parâmetros importantes que afetam o peso do revestimento, a penetração do mesmo no substrato e o acabamento da superfície do revestimento. Vários perfis de faca são utilizados, no entanto, alguns tipos mais comuns são mostrados na figura 2.

O perfil de racla “faca” figura 2 (a) é normalmente utilizado para um revestimento de baixo peso. A base da faca pode variar de 0,5 a 4 mm de largura. A faca é chanfrada do outro lado do banco de rolamento. Quanto mais afiada a base da faca, menor é o peso do revestimento. Se a lâmina é chanfrada em ambos os lados, o que se observa no perfil tipo V (Figura 2 (b)), um efeito de cunha é produzido durante o revestimento,

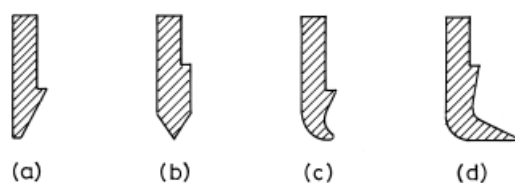


Figura 2- Perfis de facas: (a) racla tipo “faca”, (b) tipo V, (c) tipo “bull nose”, e (d) tipo “sapato” [1].

o que exerce uma pressão considerável sobre o material de revestimento, resultando numa maior penetração do material nos poros do tecido. Este tipo de perfil é usado quando um elevado grau de penetração é necessário para uma boa aderência mecânica. Múltiplas camadas são aplicadas para atingir o peso desejado do revestimento no produto final. A faca “bull nose” de ponta de lâmina redonda, (Figura 2 (c)) fornece grandes pesos de revestimento com pouca penetração na trama e é apropriada para tecidos que se danificam facilmente. O perfil da “faca sapato” (Figura 2 (d)) é assim chamado por causa da sua semelhança com um sapato. A parte dianteira da faca pode ser reta ou arredondada. A dimensão da base pode variar de 2 a 30 mm. O “dedo do pé” da lâmina está mais próximo do substrato. Ao variar o ângulo entre a lâmina e o suporte têxtil, a altura entre o calcanhar da faca e o substrato pode ser alterada. Um depósito de composto de revestimento é formado entre o substrato e o calcanhar da faca. Quanto maior a altura, mais material estará disponível na cunha, levando a uma maior penetração no substrato. Durante o processo de revestimento, muitos compostos, devido às suas propriedades de tensão superficial, ascendem pela parte traseira da faca, acumulam-se nessa zona, e caem sobre a superfície revestida da forma. Na “faca sapato”, devido ao desenho do “dedo do pé”, esta situação não ocorre.

Em geral, o revestimento com faca preenche quaisquer irregularidades na superfície da tela dando um bom acabamento à superfície revestida. O posicionamento e o ângulo da faca em relação ao substrato são muito importantes na capacidade de lidar com uma grande variedade de aplicações de revestimento. A faca deve ser rigidamente montada para neutralizar a influência

da deflexão e quanto maior for o ângulo em que a faca encontra o substrato em movimento, maior a penetração. As máquinas que têm uma racla de deposição de revestimento são em geral simples de operar e podem ser utilizadas para uma grande variedade de espessuras, de cerca de 1mm até 30mm. A qualidade e o peso do revestimento são também determinados por vários outros fatores, tais como:

- A *velocidade de operação*, que deve ser constante para uma aplicação uniforme. Com o sistema de banco de rolamento, a velocidade real do revestimento determina o tempo que o composto é aplicado ao tecido. Velocidades mais baixas permitem o aumento do tempo de permanência, o qual vai aumentar a penetração uniforme para o substrato têxtil.

- A *tensão no substrato a ser revestido*. A tensão aplicada ao substrato é outro parâmetro importante para manter um desempenho de revestimento constante e consistente. No método “Floating Knife”, a tensão do substrato é mesmo o fator mais importante. Juntamente com a configuração da faca e o ângulo da mesma, este parâmetro determina a espessura e a uniformidade do revestimento. O controlo preciso da tensão é essencial para manter um revestimento uniforme.

- A *qualidade do composto* (viscosidade, reologia, composição, características físicas). Além disso, o modo de aplicação e a viscosidade do revestimento devem estar em perfeita sintonia um com o outro. O comportamento da viscosidade em função da velocidade de operação e a tensão de corte exercida sobre o revestimento pela faca é muito importante. O revestimento por faca permite uma vasta gama de viscosidades de revestimento, de cerca de 5000 cP para mais de 100.000 Cp.

- O *controlo da abertura*. Para monitorizar a espessura e o peso do revestimento, os sistemas de revestimento estão equipados com dispositivos posicionados logo atrás da faca. Estes permitem ajustes automáticos para a abertura da faca, permitindo alterações (por exemplo, alterações na reologia do revestimento durante um período de tempo).

- A *unidade de secagem* (forno). A secagem deve ser realizada corretamente para evitar porosidade ou retenção de água (solvente). Uma velocidade do ar excessiva poderá variar a

espessura de filme e também levar a efeitos de esfoliação. Por isso, o tecido revestido deve ser processado através de um forno em que a temperatura e as velocidades do ar são controladas com muita precisão e que precisam de ser diferentes de zona para zona, de acordo com a natureza dos compostos utilizados. Se a temperatura estiver muito elevada ou a velocidade do ar é muito grande, a superfície do revestimento será seca antes de as camadas subjacentes perderem toda a sua água (solvente), que somente então será capaz de escapar, ao evaporar literalmente e romper a superfície seca, deixando uma pequena “cratera vulcânica” [3,1].

2.2 Polímeros utilizados para o fabrico de revestimentos

Na indústria, os materiais mais comuns utilizados para revestir são o PVC, o poliuretano e os compostos de borracha. Outros compostos, como o acrílico e o Teflon, também são utilizados para fabricar tecidos revestidos. As resinas acrílicas são o material mais comum para uma classe de produtos conhecidos como geotêxteis. O PVC é muitas vezes o material de revestimento menos caro, mas nem sempre fornece as qualidades de desempenho desejadas para o produto. Não existe uma única solução para a escolha do polímero em revestimentos, porque diferentes materiais podem ser utilizados para alcançar resultados semelhantes no produto final. A escolha do fabricante em relação ao polímero é afetada pelas propriedades do polímero, disponibilidade de polímero, análise de custos, equipamentos de revestimento a serem utilizados, tradição e proteção ambiental.

O carácter termoplástico, a capacidade de formar filme, as propriedades mecânicas apropriadas do filme de polímero (resistência à tração e alongamento), uma boa aderência a diferentes substratos têxteis, a resistência à hidrólise (procedimentos de lavagem), as boas propriedades de processamento e uma boa resistência ao ozono e à radiação UV para aplicações externas, são as propriedades decisivas na potencial aplicação de um polímero num revestimento têxtil [3].

Antes da aplicação, os polímeros são misturados em tanques com plasticizadores e solventes para ajustar a viscosidade. A viscosidade do revestimento deve permitir o fluxo em torno da superfície da fibra. Os pigmentos, lubrificantes, estabilizantes e outros aditivos são também adicionados à mistura para formar o material de revestimento. A partir dos tanques de mistura, o material de revestimento é transportado para a linha de produção, onde este é aplicado utilizando a técnica adequada [1].

2.2.1 Polivinil álcool

O polivinil álcool (PVA, por vezes referido como PVOH) é um polímero solúvel em água amplamente utilizado no sector de revestimento (como um agente de espessamento para sistemas aquosos e estabilizante de emulsões e dispersões), em tintas, tecidos, adesivos, para o acabamento de papel e papelão, para revestimento de papel, etc. Este polímero é um dos poucos polímeros semicristalinos solúveis em água com boas características interfaciais e mecânicas e a sua resistência a passagem de oxigénio é superior à de qualquer polímero conhecido. Mais recentemente, o PVA tem sido utilizado como portador de medicamento, devido às suas propriedades de degradabilidade e não toxicidade. Algumas aplicações visam alterar a permeabilidade a gases, aumentar a processabilidade e a resistência térmica, a biocompatibilidade, a permeabilidade e a biodegradabilidade. O grande número de aplicações do PVA levou a uma variedade de produtos comerciais [8].

O polímero é normalmente fornecido em forma de pó e diversas grades estão disponíveis variando as características de viscosidade e solubilidade [1,9].

O PVOH foi obtido pela primeira vez em 1924, por Herrman e Haehnel e a matéria-prima utilizada na fabricação de álcool polivinílico foi o monômero de acetato de vinilo, também designado por éster de vinil do ácido acético. O PVA é produzido até aos dias de hoje, através da polimerização do acetato de vinilo seguida de uma hidrólise parcial. O processo de hidrólise é baseado na substituição parcial do grupo éster do acetato de vinilo no grupo hidroxila (-OH) e é completada com a presença do hidróxido de sódio aquoso. A estrutura química do álcool polivinílico é apresentada abaixo:

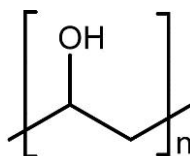


Figura 3 - Estrutura química do PVOH [10].

As grades comerciais do PVA diferem no grau de polimerização (massa molecular) e no grau de hidrólise (teor residual de polivinil acetato). O álcool polivinílico é classificado em duas grades, a saber: parcialmente hidrolisada e totalmente hidrolisada [9].

2.2.1.1 Grades comerciais do álcool polivinílico

As propriedades básicas do PVOH dependem do seu grau de polimerização, grau de hidrólise e distribuição do grau de hidrólise. As principais grades do PVOH produzidas podem ser classificadas como totalmente hidrolisadas (grau de hidrólise entre 97,5-99,5%) e parcialmente hidrolisadas (87-89% de hidrólise). O grupo das grades parcialmente hidrolisadas inclui também subgrupos, com 80% de hidrólise juntamente com aqueles que tem graus de hidrólise intermédios entre 88 e 98%.

Em termos do grau de polimerização (com base na viscosidade em centipoise (cP) de uma solução aquosa com 4% de álcool polivinílico a 20 ° C), os grupos principais formam um grupo de baixa viscosidade de cerca de 5 cP, um grupo de viscosidade média de 20 a 30 cP, e um grupo de viscosidade elevada de 40 a 50 cP, com um subgrupo com cerca de 60 cP em certos tipos, que correspondem ao grau de polimerização de 500, 1700 e 2000, respetivamente.

Em geral, o PVOH totalmente hidrolisado é utilizado principalmente no revestimento de papel, no fabrico do tecido de fibras hidrofílicas, tal como o algodão, enquanto que o PVOH parcialmente hidrolisado é utilizado principalmente em emulsões, em adesivos no e fibras de poliéster e em placas de impressão.

Os graus de hidrólise mais comuns em cada área de aplicação são graus totalmente e parcialmente hidrolisados com um grau de polimerização de 1700 [11].

2.2.1.2 Solubilidade em água do PVOH

O PVOH é utilizado principalmente em soluções aquosas. A sua solubilidade em água depende do seu grau de polimerização, da temperatura da solução e do grau de hidrólise. O efeito deste último fator é especialmente significativo.

Os muitos grupos hidroxilos fazem com que o PVOH tenha uma grande afinidade com a água, com fortes ligações de hidrogénio entre os grupos hidroxila intramoleculares e intermoleculares, impedindo muito a sua solubilidade em água. O álcool polivinílico completamente hidrolisado tem fortes ligações de hidrogénio com as cadeias vizinhas. Sendo lineares, as cadeias podem se alinhar para formar uma matriz de compactação. Energias mais elevadas são necessárias para as moléculas de água penetrarem na rede, e portanto grades completamente hidrolisadas requerem água muito quente para solubilizá-las (Figura 4 (B)).

Por outro lado, os grupos acetato residuais no PVOH parcialmente hidrolisado são essencialmente hidrofóbicos e enfraquecem as ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares dos grupos hidroxilos vizinhos. Isto permite que as moléculas de água tenham um acesso mais fácil aos grupos -OH e um equilíbrio entre o número de grupos hidrofílicos e a separação da cadeia é atingido para uma ótima solubilidade em água. A presença de uma quantidade apropriada destes grupos acetato aumenta a solubilidade em água, a frio.

A natureza hidrofílica diminui rapidamente à medida que o polímero se aproxima do estado totalmente hidrolisado (Figura 4 (A)) [10].

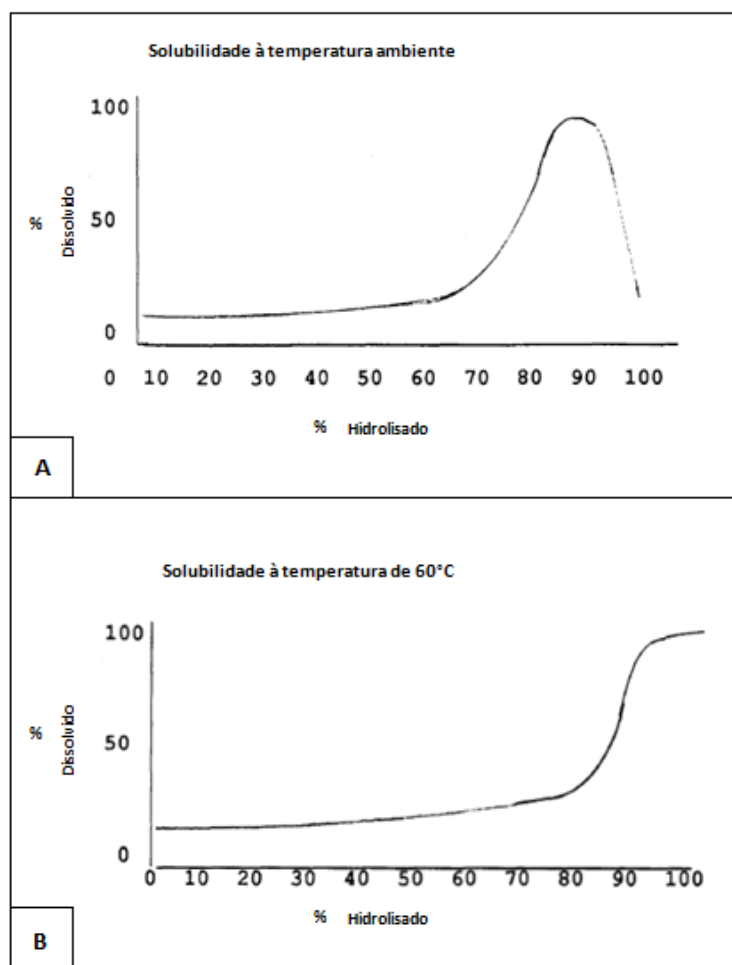


Figura 4 - Solubilidade em água do PVOH: (A) solubilidade à temperatura ambiente; (B) Solubilidade à temperatura de 60°C [10].

Noutro estudo sobre as propriedades em solução do álcool polivinílico, Sakurada e os seus colegas de trabalho, descobriram que, com um aumento do número de grupos acetato, a solubilidade a elevadas temperaturas diminui gradualmente. O comportamento de solubilidade do álcool polivinílico em água é, portanto, complexo.

A figura 5 mostra a relação entre o grau de hidrólise e a solubilidade do PVOH com o grau de polimerização igual a 1700. A presença, de apenas uma pequena quantidade de grupos residuais de acetato (2-3 mol%) provoca uma mudança significativa na solubilidade aos 40-60 ° C: o PVOH totalmente hidrolisado é apenas ligeiramente solúvel, mas o PVOH hidrolisado a mais ao menos 97 % é quase praticamente todo solúvel. Aquecer acima ou à temperatura de 80 ° C é necessário para dissolver um álcool polivinílico de grade completamente hidrolisada. Quanto maior a temperatura de tratamento térmico do PVOH completamente hidrolisado, antes de se dissolver na água, maior a temperatura necessária para a sua dissolução, devido à elevada energia associada à dissolução da fase cristalina. Aos 20 ° C, o PVOH com um grau de hidrólise inferior a 88% é praticamente solúvel, mas a solubilidade mostra uma acentuada diminuição com o aumento da hidrólise.

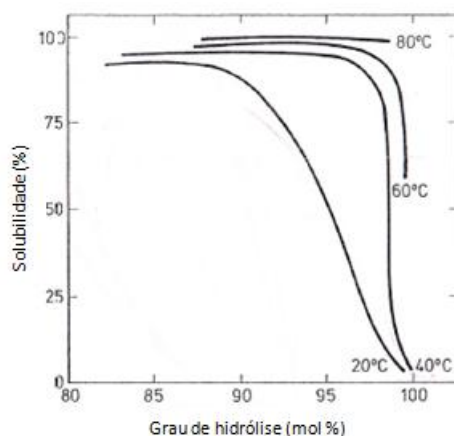


Figura 5 - Solubilidade em água vs. o grau de hidrólise do PVOH com grau de polimerização igual a 1700 [11].

A figura 6 mostra as solubilidades de típicas classes comerciais de álcool polivinílico, com graus de polimerização entre os 500 e 2400 e com grades de hidrólise de 98, 88, e 80%, versus a temperatura de dissolução. A solubilidade do PVOH com o grau de hidrólise de 98% (normalmente conhecidas como grades “completamente hidrolisadas”) aumenta com a diminuição do grau de polimerização em certa medida, mas a solubilidade do PVOH parcialmente hidrolisado (88%) é relativamente independente do grau de polimerização. O PVOH correspondente à grade de hidrólise de 80% tem uma solubilidade muito maior a baixas temperaturas comparada com a do polímero com grau de hidrólise de 88%, mas perde essa solubilidade a uma temperatura mais elevada, resultando numa separação de fases da solução aquosa. Este fenómeno, conhecido como o “cloud point”, é bem conhecido nos vários polímeros solúveis em água. As grades de álcool polivinílico parcialmente hidrolisadas com 88% de grau de

hidrólise, normalmente mais utilizadas, são assim escolhidas fazendo um compromisso entre a facilidade do polímero se dissolver a uma temperatura tão baixa quanto possível e evitar o fenômeno do “cloud point” [11,8].

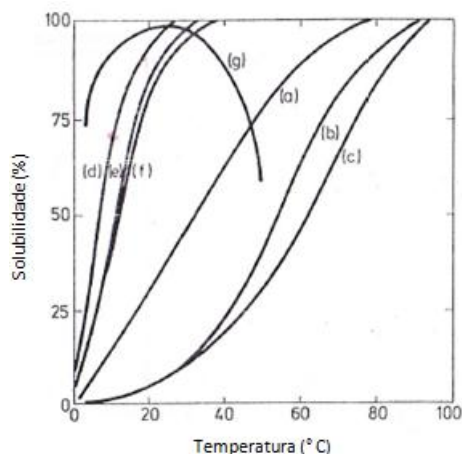


Figura 6 - Solubilidade do álcool polivinílico em relação à temperatura de solução [11].

Tabela 1 – Álcool polivinílico e respetivo grau de hidrólise e de polimerização

	Grau de hidrólise	Grau de polimerização
(a)	98-99	500-600
(b)	98-99	1700-1800
(c)	98-99	2400-2500
(d)	87-89	500-600
(e)	87-89	1700-1800
(f)	87-89	2400-2500
(g)	78-81	2000-2100

As soluções aquosas concentradas (mais de 1 g/dl) de PVA contêm agregados emaranhados de hidrogênio ligados às moléculas de PVA. Estas soluções apresentam alterações na sua viscosidade com o tempo e com a tensão de corte aplicada, devido ao fenômeno de gelificação. Mesmo soluções aquosas de PVA diluídas, com o decorrer dos dias ou semanas à temperatura ambiente, lentamente formam um depósito de gel precipitado, o que provavelmente resultará de uma reticulação química lenta. Na faixa de radiação de luz visível os géis de álcool polivinílico são transparentes. Quando um gel aquoso de PVA é aquecido lentamente, observa-se uma temperatura de fusão que pode ser 10 a 20 graus acima do ponto de gel e depende da maturação do gel. Para tempos padrões de maturação de algumas horas, as temperaturas de fusão são reprodutíveis e (como os pontos de gel) são características de um determinado polímero para uma dada concentração [12].

2.2.1.3 – “Envelhecimento” de soluções aquosas de PVA

Mesmo acima da temperatura de fusão do gel, logo após a preparação das soluções aquosas concentradas de PVA, as viscosidades aumentam durante longos períodos de tempo, a temperatura constante, muito provavelmente devido à formação de entrelaçamentos adicionais das moléculas durante a difusão. A primeira fase do processo de envelhecimento, para um polímero apropriado aos 30° e para soluções que contêm entre 7 e 20 g por 100 g de solução, há um aumento linear na viscosidade com o tempo (t , horas), que depende empiricamente do quadrado da concentração e da viscosidade inicial:

$$\eta_t = \eta_0 + 4.10^{-5} \eta_0 w^2 t \quad (1)$$

Quando $w = 10$, por exemplo, a viscosidade da solução duplica após aproximadamente 250 horas ($\cong 11$ dias). O processo de envelhecimento descrito pela equação (1) tem uma energia de ativação de 13.5 kcal/mol [12].

2.2.2 Amido

O amido é um polímero natural e é regenerado a partir do dióxido de carbono e água, pela fotossíntese nas plantas. Devido à sua completa biodegradabilidade e o facto de ser um material de baixo custo e renovável, o amido é considerado como um candidato promissor para o desenvolvimento de materiais sustentáveis. Muitos esforços têm sido feitos para desenvolver polímeros à base de amido para a conservação de recursos provenientes da petroquímica e reduzindo assim o impacto ambiental.

Este polissacarídeo tem sido aplicado na produção de espumas, filmes, sacos, produtos termoformados, etc.

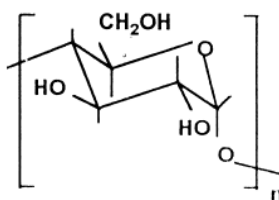
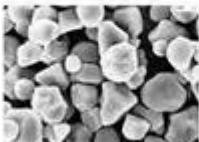


Figura 7 - Estrutura molecular do amido [15].

Este polissacarídeo é armazenado nas plantas na forma de grânulos e as variações de tamanho, forma, associações e a sua composição são dependentes da sua origem vegetal. Os grânulos são compostos por alguns componentes minoritários como os lípidos e proteínas, mas são constituídos principalmente por dois tipos de polissacarídeos: a amilose e a amilopectina, em que ambos apresentam diferentes estruturas e propriedades e cuja proporção é também variável em função da origem vegetal do amido. A maioria dos amidos naturais, tais como o de milho, de trigo e de batata, contém 20 a 30% de amilose. O amido utilizado neste estudo provém de um cereal comum, o milho.

Tabela 2 - Características do amido de milho [14].

Fonte	Forma do grânulo	Diametro (µm)	Amilose (%)	Amilopectina (%)
Milho		5-26	28	72

2.2.2.1 Estrutura e Constituição Química

O amido é um polímero semicristalino composto por regiões microcristalinas ligadas por ligações cruzadas às regiões amorfas de segmentos de cadeia flexível (Slade e Levine (1987)).

Os grânulos deste biopolímero apresentam birrefringência quando observados ao microscópio óptico sob luz polarizada, o que indica um certo grau de organização molecular. Estes grânulos apresentam uma cristalinidade que varia entre os 15 % e 45%. No grânulo de amido, a amilopectina é parcialmente cristalina, a parte linear das moléculas desta componente forma estruturas helicoidais duplas, estabilizadas por pontes de hidrogênio entre os grupos hidroxila. São estas estruturas que dão origem às regiões cristalinas dos grânulos. As regiões amorfas são compostas pelas cadeias de amilose e pelas ramificações da amilopectina e

controlam a variação do volume do grânulo, devido à capacidade de absorver e/ou libertar água dos grânulos de amido. A amilose, embora linear, não é responsável pela cristalinidade do amido, provavelmente devido ao fato de se ajustar na forma de hélice, o que dificulta a sua associação regular com outras cadeias.

A amilose (Figura 8) é uma molécula constituída por unidades de D-glicose com ligações α 1,4 e a massa molar é da ordem de 10^5 a 10^6 g/mol.

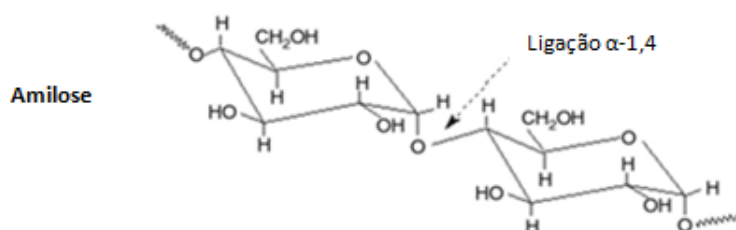


Figura 8 - Representação da estrutura química da amilose [15].

A amilopectina (Figura 9) é uma molécula muito maior que a amilose de massa molar na ordem de 10^6 a 10^9 g/mol e compreende o invólucro exterior do grânulo. Este polissacarídeo é o componente do amido mais ramificado e é formado por moléculas D-glucose contendo ligações α 1,4, mas que apresentam ramificações (5 a 6%) através de ligações α 1,6. Estas ramificações possuem um comprimento de 20 a 25 cadeias. Apesar do seu peso molecular mais elevado a sua viscosidade é baixa devido ao grande número de ramificações.

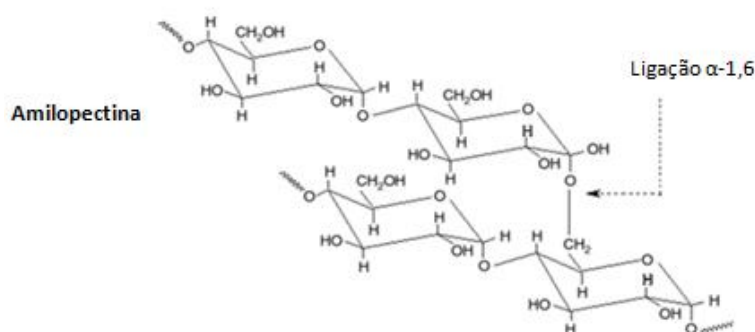


Figura 9 - Representação da estrutura química da amilopectina [15].

Conforme se verifica tanto na Figura 8 como na Figura 9 a presença dos grupos hidroxila acarreta uma natureza muito hidrofílica ao amido. Quando o amido entra em contato com a água fria, os grânulos incham ligeiramente (10 a 20%) devido à difusão e absorção de água nas regiões amorfas, mas este processo é reversível quando seco. A insolubilidade do grânulo em água fria é devida às fortes ligações de hidrogênio que mantêm as cadeias de amido unidas. Devido à sua hidrofílicidade, as interações internas e a morfologia do amido será facilmente alterada pelas moléculas de água e assim, a sua temperatura de transição vítrea (T_g), a dimensão dos grânulos e as propriedades mecânicas dependem do teor em água [15,16].

As propriedades dos diferentes amidos comerciais são dependentes do alinhamento e associação das cadeias poliméricas dentro dos grânulos de amido e da presença de pequenos componentes que influenciam as propriedades físicas do amido (Galliard e Bowler, 1987). Os tamanhos moleculares de amilose, os comprimentos da cadeia ramificada de amilopectina, e a proporção de amilose e amilopectina, afetam as propriedades funcionais do amido. A amilopectina com longas cadeias ramificadas pode interagir com a amilose, originando uma maior viscosidade e elevada resistência. Quando a quantidade de amilose no amido aumenta, a viscosidade e a resistência também aumentam. A capacidade dos polissacarídeos formarem uma estrutura em gel, mesmo a baixas concentrações, constitui uma das suas propriedades funcionais mais importantes (Shefer et al., 1992). Quanto ao comportamento reológico, as soluções com elevadas concentrações de amido têm um comportamento pseudoplástico e tixotrópico (PARKER,2001).

2.2.2.2 Amido termoplástico

Apesar da maioria das recentes pesquisas estarem focadas na conversão do amido num material termoplástico por um processo de extrusão, outros métodos de preparação de filmes, a partir de uma solução ou gel, têm sido utilizados como uma alternativa interessante (RINDLAV, 1997). Alguns fenômenos afetam as propriedades dos amidos. Um deles é a gelatinização, o processo de transformação do amido granular numa pasta viscoelástica [17].

Normalmente, os grânulos de amido são agitados em água fria com uma velocidade elevada de mistura. À medida que a temperatura aumenta, a água penetra através da membrana de amilopectina provocando a solubilização da amilose. Os grânulos incham à medida que mais e mais água penetra, aumentando muito as dimensões originais dos mesmos.

A viscosidade da solução aumenta à medida que os grânulos incham, atingindo um máximo no ponto em que os grânulos inchados ficam aglomerados uns contra os outros. Nesta primeira fase da gelatinização, por volta dos 60 a 70°C há então o aumento do volume dos grânulos, as ligações de hidrogénio nos grânulos começam a enfraquecer, ocorre perda de birrefringência, as macromoléculas deixam de estar orientadas, aumenta a viscosidade e a cristalinidade diminui. O aquecimento prolongado e as tensões de corte a que são sujeitos, causa a rutura da membrana dos grânulos inchados permitindo a amilose solubilizada espalhar-se no seio da solução. Numa segunda fase, acima dos 90°C, a integridade granular desaparece completamente devido ao excessivo aumento de volume e solubilização. O aquecimento prolongado e as tensões de corte a que os grânulos são sujeitos desfazem as regiões cristalinas do amido, devido à destruição das ligações de hidrogénio. A amilose separa-se parcialmente da amilopectina após a gelatinização, devido à rutura da membrana dos grânulos inchados e forma uma fase contínua rodeando os mesmos. À medida que as dispersões de amido arrefecem, a amilose separa-se completamente e cristaliza rapidamente (minutos a horas), levando à formação do gel (Shogren, 1998).

A gelatinização é um processo irreversível e a temperatura de ocorrência deste processo é designada por temperatura de gelatinização (temperatura à qual a viscosidade do meio atinge o seu máximo), a qual é também dependente da origem vegetal do amido (entre 60° C a 75° C). Para o amido de milho o intervalo de temperatura de gelatinização é de 62°C a 72° C [17].

Dentre as várias transições de fase do amido durante o processamento térmico, a gelatinização é particularmente importante porque está estreitamente relacionada com as outras, e é a base da conversão do amido em um termoplástico [10].

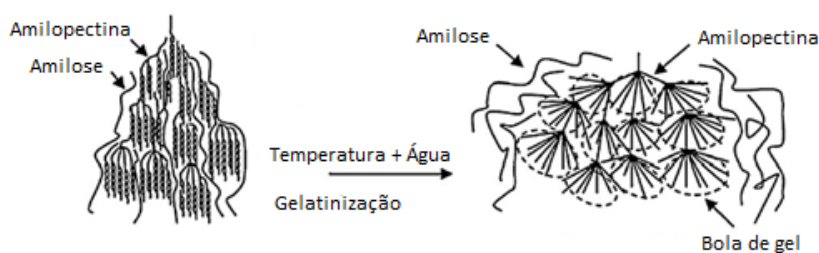


Figura 10 - Representação esquemática da fase de transição do amido durante a gelatinização [18].

Como se verifica na figura 10 o processo de gelatinização resulta na perda de ordem molecular e da fusão das regiões cristalinas do amido.

O amido granular não tem características termoplásticas. No entanto, quando submetido a pressão, a tensão de corte, temperaturas na faixa dos 90 a 180°C e na presença de um

plasticizador como a água e/ou glicerol, o amido transforma-se num material fundido. Neste fundido, as cadeias de amilose e amilopectina estão intercaladas e a estrutura semicristalina original do grânulo é destruída. Este material é denominado amido termoplástico. Com o processamento ocorre completa destruição da estrutura granular do amido dando origem a uma fase totalmente contínua.

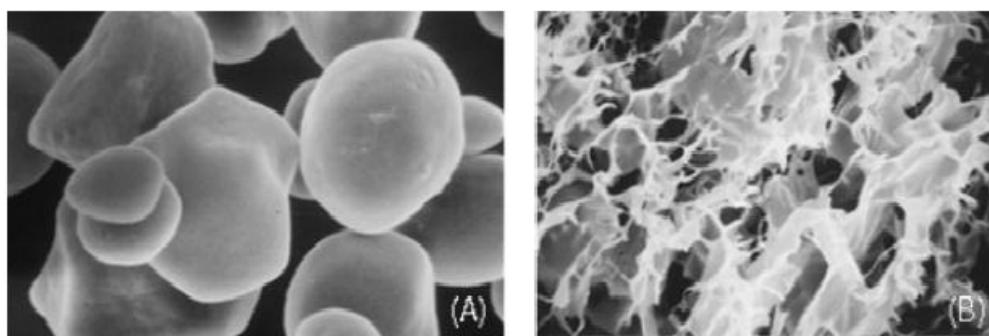


Figura 11 - Fragmentação dos grânulos de amido nativo (A) e após aquecimento a 90°C (B) [Eagles et al.,1996].

Após a destruição da estrutura granular, na presença de excesso de água, os polímeros de amido podem reassociar-se. Este é o processo de retrogradação. Os processos de gelatinização e retrogradação são importantes, para a funcionalidade do amido em aplicações específicas (Friedman, 1995). A retrogradação é um processo de separação, resultando no alinhamento das regiões lineares do polissacarídeo e redução da solubilidade (Galliard e Bowler, 1987). A retrogradação de dispersões de amido aumenta com as temperaturas baixas (0-5°C) e a elevada concentração de amido (Jane, 1995).

O amido natural (puro e seco) apresenta um ponto de fusão e uma temperatura de transição vítrea acima da sua temperatura de decomposição, devido às fortes interações das ligações de hidrogénio das cadeias, sendo assim necessário adicionar um plasticizador para diminuir a sua temperatura de fusão para realizar o seu processamento. A quantidade de energia, e presença de outros componentes, especialmente a água, determinam a extensão de destruição da estrutura do grânulo. O grau de decomposição da estrutura granular tem influência na natureza do produto final (Friedman, 1995; Maddever, 1990). A água atua como um bom plasticizador da fase amorfa dos grânulos de amido durante o aquecimento (Forssell et al., 1996; Poutanen e Forssell, 1996; Sagar et al., 1996), influencia a mobilidade dos polissacarídeos e a formação de interações entre as cadeias (Hulleman et al., 1998; Shogren, 1992). A natureza e a quantidade de plasticizadores influenciam as propriedades do amido final de duas formas: controlando o grau de destruição e a despolimerização durante a ruptura das

ligações de hidrogénio, ou atuando como lubrificante no material processado (Poutanen e Forssell, 1996).

A água tem sido o plasticizador mais comum utilizado no processamento do amido, mas o seu uso isolado apresenta sérias desvantagens. A água pode escapar rapidamente do material, causando a fragilização do mesmo. Assim, outros plasticizadores como o glicerol podem ser adicionados ao amido para baixar a sua temperatura de fusão e aumentar a sua flexibilidade [19]. No entanto, o amido quando armazenado durante longos períodos pode cristalizar, e as propriedades mecânicas diminuir. Os plasticizadores, tais com a ureia e a sulfluramida, podem evitar a recristalização do amido (Averous et al., 2000a; Huang et al., 2004; Myllarinen et al., 2002; Teramoto et al., 2003).

O amido termoplástico é amido granular destruído formado pela mistura dos seus constituintes poliméricos (amilose e amilopectina) e várias proteínas, lípidos, e pequenas moléculas (tais como água) que fazem parte do grânulo de amido (Shogren, 1996; Simmons e Thomas, 1998). A utilização comercial do amido termoplástico requer a mistura com outros polímeros degradáveis para a melhoria das suas propriedades mecânicas, físicas e diminuição da sensibilidade à água, devido à natureza higroscópica do amido. O amido gelatinizado, tem sido misturado com polímeros sintéticos tais como o PVC, o polietileno, o PVA e o PCL (Liu et al., 1999; Okaya et al., 1992; Sagar et al., 1996).

No entanto, as propriedades mecânicas de materiais termoplásticos à base de amido diminuem quando os níveis de amido aumentam, assim como a diminuição da resistência e tenacidade comparativamente aos termoplásticos simples. Mas, apesar das fracas propriedades mecânicas, estes materiais têm sido recomendados devido à sua biodegradabilidade, em várias aplicações comerciais (Lourdin et al., 1995). Dependendo do componente sintético da mistura, dos métodos de processamento, aditivos e materiais de reforço usados, é possível obter distintas combinações estruturas/propriedades, com diferentes aplicações potenciais (Elvira et al., 2002; Gomes et al., 2001b; Reis et al., 1997b) [20].

2.2.3 Compostos de PVA e Amido

Para além da sua biodegradabilidade e origem renovável, hoje em dia, o amido está disponível a um preço baixo, sendo esta uma razão adicional para a sua utilização como matéria-prima para produtos biodegradáveis (embalagens e filmes agrícolas por exemplo). No entanto,

materiais à base de amido puro, mesmo aqueles derivados do amido termoplástico são geralmente frágeis, limitando assim as áreas de aplicação potenciais para estes materiais. Para a melhoria das propriedades mecânicas relativamente pobres de materiais à base de amido várias tentativas têm sido feitas, ao adicionar grandes quantidades de plasticizador como o glicerol ou modificando as propriedades químicas do amido em si. Desde as primeiras investigações, a melhoria das propriedades mecânicas do amido está correlacionada à mistura deste com o PVA.

Emo Chiellini et al. utilizaram o PVA numa tentativa de desenvolverem filmes degradáveis que libertem fertilizantes a uma taxa de dissipação lenta. A mistura para a preparação dos filmes foi feita pela adição de uma solução de ureia e formaldeído e outros nutrientes convencionais das plantas a uma mistura de amido, PVA parcialmente hidrolizado e plasticizadores. Os filmes também foram revestidos com camadas de poli (acetato de vinilo). A partir desta mistura foram obtidas películas transparentes fortes e flexíveis e a caracterização mecânica revelou que a adição de etilenoglicol, amido e ureia aumentou a resistência à rotura e o alongamento à rutura destes filmes. Vários estudos comprovaram que o processamento de amido e PVA melhorou significativamente a resistência e a flexibilidade do amido termoplástico e que a adição de formaldeído (agente de reticulação) também melhora as propriedades mecânicas resultantes da mistura destes dois materiais [21].

Um estudo de N. Tudorachi [22] e dos seus colegas baseou-se nas propriedades mecânicas e na biodegradação de misturas de álcool polivinílico com amido. A formulação das misturas era à base de álcool polivinílico e amido, na presença de ureia (utilizada como um micro - organismo fonte de nitrogênio / plasticizador) e glicerina (utilizada como um plasticizador). A biodegradação de misturas de PVA e amido foi realizada na presença de algumas bactérias e fungos localizados nos sedimentos obtidos a partir de lamas ativadas (as lamas ativadas, também denominadas flocos biológicos, são massas biologicamente ativas resultantes de processos da floculação de partículas coloidais orgânicas e inorgânicas e de células vivas, principalmente, bactérias e alguns protozoários), provenientes da estação de tratamento municipal e do aterro sanitário.

Verificou-se que a degradação deste composto ocorre com uma diminuição significativa das características físico - mecânicas das amostras, bem como significativas perdas de peso. A perda de peso após 18 dias de inoculação com microrganismos é entre 38 e 73% de peso, e é influenciada pela composição da mistura, bem como pela natureza dos microrganismos utilizados. Os maiores valores de perda de peso foram obtidos para as amostras com um

elevado conteúdo de amido e durante a biodegradação, buracos esféricos apareceram devido à colonização pelos microorganismos. O amido e os plasticizadores (glicerol e ureia) foram primeiro consumidos pelos microorganismos, juntamente com algumas estruturas amorfas do álcool polivinílico. As regiões cristalinas do PVA que permaneceram após o processo de biodegradação contribuem assim para o aumento da entalpia e um aumento da estabilidade térmica das amostras biodegradáveis.

Nesta investigação, quanto às propriedades mecânicas averiguou-se que a resistência à tração aumenta com o aumento da quantidade de PVA e a quantidade de amido e diminui com o aumento do teor de glicerol e de ureia nas misturas. Uma explicação para este comportamento pode ser devido ao glicerol, que atua como um plasticizador, levando a uma maior mobilidade de ambas as cadeias macromoleculares do amido e do PVA e a presença de algumas ligações de hidrogênio intermoleculares fortes, bem como associações estabelecidas entre as macromoléculas dos componentes da mistura. Concluiu-se também que o alongamento à ruptura diminui com o aumento da quantidade de amido nas misturas, enquanto a concentração de PVA tem pouca influência sobre este parâmetro.

Noutro estudo, a materiais poliméricos biodegradáveis à base de amido feito pelo D. R. Lu et al. também se verificou que a excelente compatibilidade do álcool polivinílico e do amido faz com que a resistência à tração do composto aumente com o aumento da concentração de PVA [15].

Agneta Jansson e Lars Jarnstrom [23] analisaram diferentes formulações de revestimento à base de amido e álcool polivinílico. Os investigadores verificaram que quando o glicerol (PEG) foi utilizado como plasticizador, a taxa de propagação de vapor de água no papel revestido com a pasta foi de quatro a cinco vezes mais baixa de que no papel não revestido. Com o auxílio de plasticizadores as propriedades mecânicas e de barreira do amido podem ser melhoradas. Por outro lado, a maioria dos revestimentos apresentou maus resultados como barreiras ao oxigênio. Apenas uma formulação de amido, de álcool polivinílico, glicerol, poli (metacrilato de alquila), dipropileno glicol dibenzoato e etanol, produziu um filme de 130 μm de espessura, com uma baixa transmissão de oxigênio, como um filme de espessura de 50 μm à base PVC ou PET. Nesta pesquisa também se concluiu que uma parte da resina sintética em revestimentos tradicionais poderia ser substituída por amido.

No estudo feito por Tomonori Ishigaki et al. [24] à biodegradação de filmes constituídos por álcool polivinílico e amido, entre os testes de degradação que realizaram, o que é realizado em lamas ativadas foi feito para simular a degradação num ambiente natural, tais como os

aterros. Embora a adição de nutrientes adequados para ativar os micróbios foi efetiva para acelerar a perda de peso inicial, a perda de peso final não ultrapassou os 40% e a fratura do filme não ocorreu mesmo após três meses sob uma condição otimizada, embora o filme tenha ficado mais fino pois diminuiu a sua espessura original. Conclusão baseada na observação do filme antes e depois do período de degradação (Figura 12 (A) e 12 (B)).

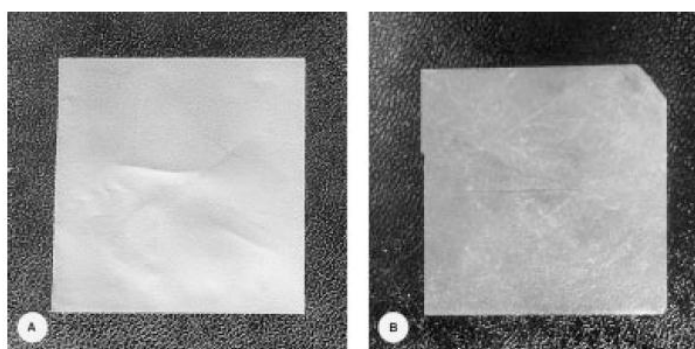


Figura 12 - Filme do composto de PVA e amido: (A) antes do ensaio de degradação; (B) após a degradação por lamas ativadas [24].

Estudos de degradação com outras lamas ativadas obtidas a partir de uma estação de tratamento municipal de esgoto, deram resultados semelhantes: a perda de peso final foi de 45% e nenhuma fratura do filme foi observada, indicando que a mesma forma do filme permanecerá por um período extremamente longo.

Portanto, este filme de PVA e amido pode não ser facilmente degradado em condições de ambiente naturais.

Esta biodegradação lenta e limitada destes filmes em lamas ativadas pode acontecer devido à distribuição escassa da ocorrência natural de microrganismos que degradam o PVA e as enzimas importantes. Foi referido que os microrganismos capazes de assimilar o álcool polivinílico estão normalmente distribuídos em vários ambientes, embora prazos longos e uma pressão seletiva sejam necessários para chegar a uma densidade populacional capaz de exibir uma atividade de degradação do PVA apreciável. Isto está mais associado provavelmente à natureza induzível de muitas enzimas que degradam o PVA, assim justificando a observada degradação lenta em condições de ambiente natural [25].

Existe pouca informação disponível sobre a compatibilidade e morfologia de compósitos e misturas à base de amido e PVA. A caracterização da solução à base desta mistura indicou que o polissacarídeo e o polímero sintético são altamente incompatíveis. Contudo, a melhoria das propriedades mecânicas de filmes de amido e PVA apontaram que há, pelo menos, uma

compatibilidade mecânica entre os dois componentes. Por outro lado, o processo utilizado na preparação de misturas de PVA e amido pode afetar a compatibilidade entre os dois componentes. Assim, filmes extrudidos tendo como matéria-prima esta mistura, resultarão de dispersões mais homogêneas, devido à mistura intensa e à deformação mecânica que os grânulos de amido sofrem na extrusora. Nas investigações feitas por microscopia eletrônica de varrimento em artigos de espuma produzidos a partir deste composto, observou-se que os dois componentes poliméricos estão em fases separadas, com os grânulos de amido imersos numa fase contínua de PVA [21].

2.2.4 Acrílico

O acrílico expandiu-se na indústria de revestimentos na forma de soluções acrílicas poliméricas e depois sob a forma de emulsões de acrílico. Os acrílicos foram aceites pelo mercado em geral como revestimentos, devido às excelentes propriedades que apresentam, como a transparência e a excecional estabilidade de outras propriedades com o envelhecimento, em condições de serviço rígidas. Além disso, o acrílico é facilmente reciclável, sendo reaproveitado muitas vezes antes que a sua degradação ocorra na natureza. O acrílico é encontrado no mercado em diferentes cores, pois é também facilmente pigmentável, proporcionando maior escolha para o cliente. A igualmente boa resistência a diferentes condições climáticas do polímero acrílico é primariamente devido à sua resistência à hidrólise e à falta de absorção da luz ultravioleta (UV), a radiação do espectro de luz mais responsável pela degradação. Os polímeros acrílicos podem ser consideravelmente muito económicos, pois estes podem ser misturados com uma variedade de outros tipos de polímero.

As soluções poliméricas de acrílico disponíveis comercialmente (muitas vezes referidas como resinas acrílicas) são geralmente copolímeros de estéres de acrilato e metacrilato preparados por polimerização em solução diretamente num solvente que tem um parâmetro de solubilidade semelhante ao do polímero. Os solventes típicos incluem os aromáticos tais como o tolueno e o xileno, assim como as acetonas e os ésteres.

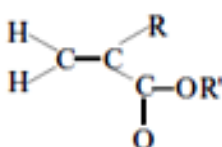


Figura 13 - Fórmula geral dos ésteres de acrílico (R = H para os acrilatos, R = CH₃ para os metacrilatos) [1].

Os ésteres podem conter grupos funcionais, tais como a hidroxila e a amina. A natureza dos grupos de R e R' determina as propriedades dos monómeros e os seus polímeros. Neste grupo de polímeros, existem principalmente acrilatos (em que o R é substituído por H, na fórmula indicada acima) e os polímeros de metacrilato (R é substituído por CH₃). Os acrilatos tendem a ser macios enquanto os polímeros de metacrilato são duros e frágeis. Entre os metacrilatos, o polímero mais importante é o PMMA, no qual R' e R são iguais a CH₃. O PMMA é produzido a partir do monómero de metacrilato de metilo.

Um ajuste adequado da quantidade de cada tipo de monômero permite uma grande variação das propriedades químicas e físicas do polímero resultante.

As resinas acrílicas são normalmente fornecidas com cerca de 30% a 50% de peso em sólidos, com viscosidades variando de algumas centenas a alguns milhares de centipoises. Em anos anteriores, as versões de grade das resinas acrílicas 100% sólidas tornaram-se populares uma vez que reduziram as preocupações com os custos e a segurança associados ao transporte de resinas que continham elevadas quantidades de solvente. O fabricante de revestimentos é, então, capaz de dissolver o acrílico de grade sólida numa ampla gama de solventes, tendo assim um maior controlo sobre os componentes da formulação.

Algumas das principais aplicações de revestimentos de soluções acrílicas incluem acabamentos automotivos, revestimentos para aplicações agrícolas, couro sintético, impermeáveis e artigos desportivos. [1, 26,27, 28].

As desvantagens da utilização de acrílicos como revestimentos são as seguintes [29]:

- A resistência do acrílico à propagação do fogo é muito fraca e por isso a composição dos acrílicos tem que incluir agentes retardantes de chamas.
- O monómero de metacrilato de metilo é tóxico e pode ser produzido a partir da degradação térmica do PMMA.

2.3 Substrato têxtil para tecidos revestidos

Uma vasta gama de materiais têxteis são utilizados como substratos para tecidos revestidos. O substrato utilizado depende do tipo de produto desejado. Características como a resistência ao rasgo, resistência à tração, estabilidade dimensional e flexibilidade são fortemente

influenciadas pela escolha do material têxtil e pela maneira como o tecido é fabricado. A força e o peso de um tecido dependem do método de construção, do tamanho e do peso do fio, e o número de fios por unidade de área no tecido. O algodão, nylon, poliéster e o polipropileno são os tipos mais comuns de materiais têxteis empregados.

A escolha dos tecidos adequados para revestimento é tão importante quanto a escolha do polímero, pois oferece a primeira propriedade física para o produto final [1]. O suporte têxtil utilizado para o estudo de degradação deste trabalho tem como matéria-prima o PLA.

2.3.1 PLA

O poli (ácido láctico) é um poliéster alifático linear, termoplástico e pode ser sintetizado a partir de recursos renováveis agrícolas. O PLA tem várias vantagens: é biocompatível e biodegradável e é facilmente decomposto termicamente por hidrólise. Sob condições normais de uso, o PLA é muito estável e mantém a sua massa molecular e propriedades físicas durante anos. Por apresentar elevada transparência com taxa de cristalização relativamente baixa o PLA é um candidato promissor à fabricação de filmes orientados biaxialmente, pode ser aplicado na confecção de sacos plásticos, filmes para a agricultura e também pelo fato de ser biocompatível o PLA pode ser utilizado como material para sistemas de administração de medicamentos e fibras para sutura [19].

Alterando a sua composição química e as condições de processamento pode-se obter diferentes propriedades como melhores ou piores propriedades mecânicas ou maior ou menor tempo de vida útil do produto conforme a conveniência do produtor. O polímero tem uma temperatura de transição vítrea entre 60 - 70 ° C e temperatura de fusão a 170 - 180 ° C. Este termoplástico é obtido a partir da policondensação do D - ou L- ácido láctico ou pela polimerização da abertura do anel láctico, um dímero cíclico do ácido láctico. O isômero natural é o L - ácido láctico e a mistura sintética é o DL - ácido láctico. As propriedades do PLA dependem assim do tipo de poliéster, com conformação L ou D.

As propriedades do PLA podem variar consideravelmente, podendo ser semicristalinos ou amorfos, dependendo da quantidade de poli (L - ácido láctico) e poli (D - ácido láctico). Estudos demonstram que quando o PLA possui menos de 6% de D - ácido láctico o material comporta-se como um semicristalino e quando esta percentagem é aumentada, apresenta um carácter amorfo.

O PLA também é um polímero hidrofóbico, devido à presença dos grupos laterais $-\text{CH}_3$ [30,31, 32].

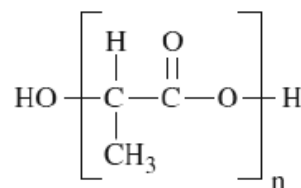


Figura 14 - Estrutura do Poli (ácido láctico) [33].

O PLA também encontra aplicações numa variedade de estruturas de filamentos. Estas estruturas podem ser produzidas por várias técnicas de fiação e processamentos mecânicos. A fibra pode ser transformada em tecido através de colagem, colagem térmica, cardagem, na confecção de malha e tecelagem. O PLA oferece assim:

- Baixa absorção de humidade;
- Baixa inflamabilidade e geração de fumo;
- Elevada resistência à luz ultravioleta;
- Baixo índice de refração, o que fornece características de uma cor excelente;
- Baixa densidade, fazendo com que as fibras PLA sejam mais leves que as outras;
- Baixo consumo energético de processamento e facilidade de fabrico.

A versatilidade do filamento em relação à transformação em várias formas e morfologias, juntamente com as boas propriedades mecânicas levou à sua vasta gama de aplicações. As características especiais do PLA colocam assim, este material no topo do mundo dos têxteis técnicos [31]. O PLA também é um polímero que pode degradar por um processo similar ao do papel, em instalações municipais de compostagem. No capítulo 4, uma análise mais detalhada da degradação do PLA será feita.

Durante as fases iniciais da degradação ambiental, as grandes cadeias moleculares do poliéster hidrolisam para oligômeros de baixa massa molecular. Esta reação pode ser acelerada com ácidos ou bases e é afetada pelos valores de temperatura e humidade. A fragilização do polímero ocorre durante esta etapa, no momento em que a massa molecular numérica diminui para menos de cerca de 40 000. Por volta deste valor de M_n , os microrganismos no ambiente continuam o processo de degradação através da conversão destes compostos de baixo peso molecular em dióxido de carbono, água e húmus. A integridade estrutural de produtos produzidos a partir do PLA, diminui à medida que o peso molecular diminui e, eventualmente, o produto se desagrega. A típica curva de degradação do PLA em condições de compostagem é apresentada na figura seguinte [34].

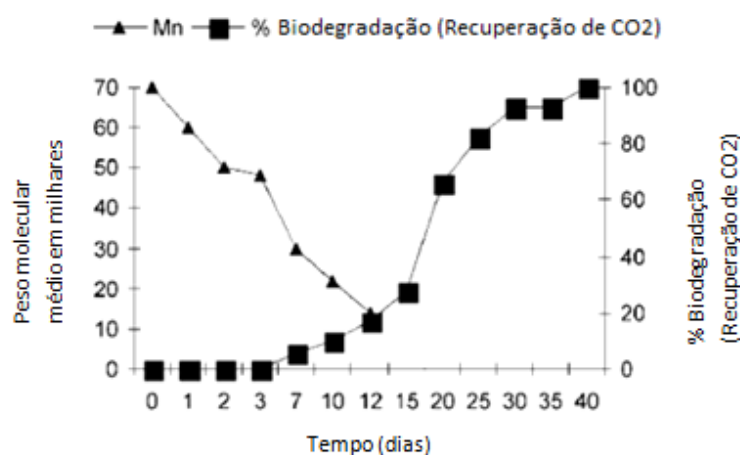


Figura 15 - Degradação do PLA em compostagem a 60°C [34].

2.4 Técnicas de caracterização

2.4.1 Caracterização mecânica

Os polímeros apresentam um comportamento viscoelástico, isto é, têm características de um material sólido e de um material líquido. A Lei de Hooke permite explicar o comportamento dos materiais sólidos elásticos pela seguinte equação:

$$\sigma = E \times \varepsilon \quad (2)$$

Em que se verifica que a deformação (ε) que é provocada no material é diretamente proporcional à tensão (σ) aplicada. O módulo de Young ou módulo de elasticidade, E , é a constante de proporcionalidade. Esta propriedade mecânica corresponde ao declive da reta no domínio elástico.

O comportamento elástico de um polímero observa-se apenas para deformações pequenas, geralmente inferior a 2%, onde existe uma relação linear entre a tensão do material e a deformação por ele exibida (parte inicial da curva apresentada na figura 16). Isto significa que se for retirada a carga antes de se ultrapassar este limite, o material vai recuperar totalmente a sua forma. A deformação reversível da forma do polímero é principalmente o resultado da flexão e alongamento das ligações covalentes da cadeia principal do polímero.

Acima de uma certa tensão, o polímero começa a deformar-se plasticamente, ou seja, ocorrem deformações permanentes, de tal modo que a sua forma original não pode ser recuperada (deslizamento irreversível das cadeias do polímero). O ponto no qual estas deformações permanentes começam a se tornar significativas é denominado de limite de escoamento (ou tensão de cedência σ_{ced}). Durante a deformação plástica, a tensão necessária para continuar a deformar um polímero aumenta até um ponto máximo, denominado de limite de resistência à tração, no qual a tensão é máxima na curva tensão-deformação (a maior tensão que o material pode aguentar) e se esta tensão for aplicada e mantida, o resultado será a rotura. Toda a deformação até este ponto é uniforme na secção. No entanto, após este ponto, começa-se a formar uma estricção, na qual toda a deformação subsequente está confinada e é nesta região que ocorrerá a rotura. A tensão que corresponde à rotura do provete é designada por limite de rotura (ou tensão de rotura σ_{rot}).



Figura 16 - Curva tensão-deformação [35].

Na figura 17 estão representadas as curvas típicas de tensão-deformação dos materiais poliméricos. Estes podem ser classificados, de acordo com o seu tipo de rotura, como materiais frágeis ou materiais dúcteis. Quando se está perante uma rotura que ocorre de forma súbita com níveis de deformação baixos, designa-se por rotura frágil e o material é frágil. No caso de um material dúctil, o material é caracterizado por apresentar elevados níveis de deformação, havendo por vezes a ocorrência de um ponto de cedência antes da rotura.

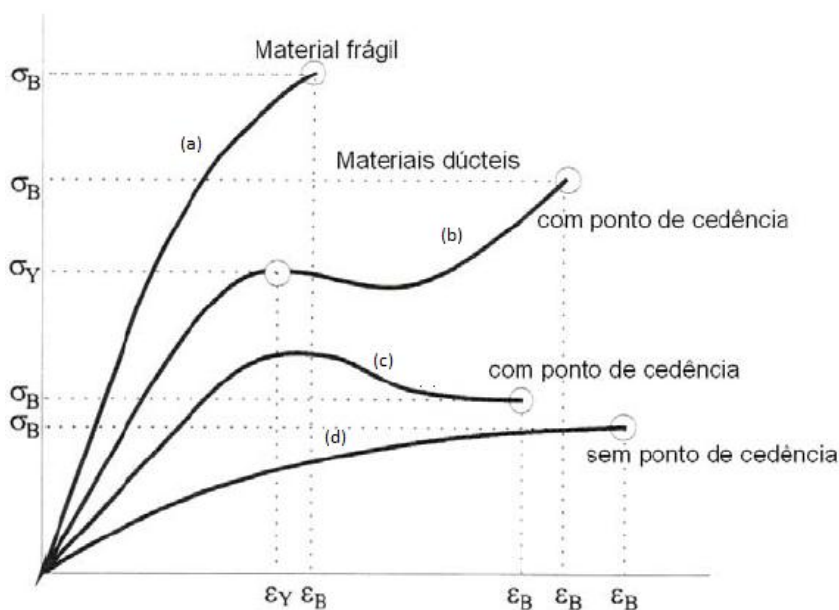


Figura 17 - Curvas tensão-deformação [36].

Os polímeros que são designados por frágeis (duros) (a) são caracterizados por um elevado módulo de elasticidade, um ponto de limite de escoamento mal definido e uma pequena deformação antes da rutura. A classe de polímeros (b) tem um baixo módulo de elasticidade, um alongamento elevado e um ponto de limite de escoamento bem definido. Os polímeros desta classe sofrem um estiramento grande após cedência do material. A área sob a curva, que representa a resistência é maior do que a da classe (a) de polímeros. A curva (c) caracteriza uma classe de polímeros dúcteis que são descritos por um baixo módulo de elasticidade, um alongamento moderado antes do ponto de limite de escoamento seguido de um pequeno estiramento irreversível e a curva tensão-deformação (d) representa uma classe de polímeros dúcteis com um elevado alongamento, um módulo de elasticidade de valor muito baixo e sem ponto de limite de escoamento [37].

Para se obter o gráfico com a curva de tensão-deformação e assim analisar o comportamento mecânico do material, é necessário então realizar um ensaio de tração.

No ensaio de tração, um provete é submetido a um esforço que tende a alongá-lo até à rutura. Geralmente, o ensaio é realizado com um provete de dimensões padronizadas, para que os resultados obtidos possam ser comparados ou, se necessário, reproduzidos. As forças de tração crescentes aplicadas na direção axial do provete e as deformações correspondentes são mensurados na máquina, e, normalmente, o ensaio ocorre até a rutura do material (ensaio destrutivo). Os valores de força obtidos no ensaio são convertidos em valores de tensão através da divisão pela área da secção transversal do provete. A tensão nominal e a deformação de engenharia são definidas do seguinte modo:

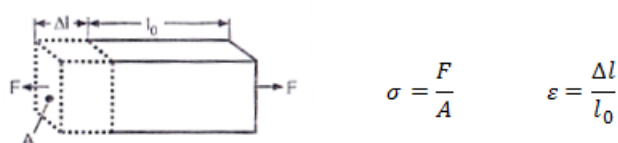


Figura 18 - Propriedades mecânicas determinadas através de testes de tração [38].

Em que F é a força aplicada, A é a secção transversal do provete na zona do pescoço, Δl é o alongamento e l_0 é o comprimento de referência (considerado distância entre amarras).

As propriedades mecânicas que podem ser adquiridas num ensaio de tração são:

- Tensão de cedência σ_{ced} , definida pela localização em que o declive da curva tensão-deformação toma o valor de zero pela primeira vez;

- Tensão à rotura σ_{rot} que corresponde à tensão sob a qual o material sofre rotura total (os materiais poliméricos podem ceder antes de falhar, ou seja, a tensão de rotura pode não coincidir com a tensão máxima atingida);

- Tensão máxima σ_{max} , que corresponde ao valor máximo de tensão que a curva tensão-deformação apresenta;

- Deformação de cedência ϵ_{ced} , definida pela tensão de cedência;

- Deformação à rotura ϵ_{rot} , definida pela tensão à rotura;

- Módulo de elasticidade E , que descreve a relação da tensão-deformação dentro da região linear.

A precisão da resposta do material polimérico num ensaio de tração é dependente de certas condicionantes, tais como:

- Os polímeros são materiais viscoelásticos e as propriedades dependem da temperatura, humidade, velocidade do teste e história da amostra;

- Os resultados do ensaio têm variabilidade devido a mudanças de material no provete, modo de obtenção do provete e a precisão da máquina de teste. A preparação do provete pode levar a erros significativos nas propriedades mecânicas, ou seja, deve-se usar uma amostra de espessura padrão.

- Mesmo no início do ensaio, se este não for bem conduzido, grandes erros podem ser cometidos, como por exemplo, se o provete não estiver bem alinhado, os esforços assimétricos que aparecerão levarão a falsas leituras das deformações para uma mesma carga aplicada. Deve-se portanto centrar bem o provete na máquina para que a carga seja efetivamente aplicada na direção do seu eixo longitudinal.

2.4.2 Caracterização Reológica

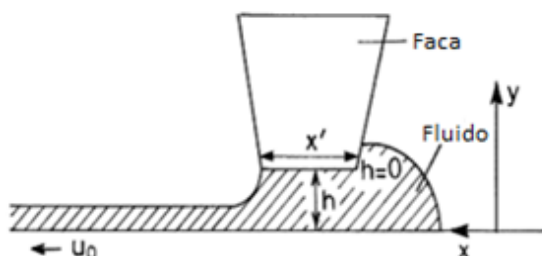
2.4.2.1 Reologia do Revestimento

Os fenômenos reológicos são vistos em todas as operações de revestimento. Os revestimentos, que são líquidos complexos estruturados, devem ser caracterizados pela sua estrutura e propriedades de fluxo, a fim de serem aplicados com sucesso. A reologia permite-nos estudar a estrutura microscópica de sistemas coloidais, medindo o seu comportamento de fluxo macroscópico sob uma tensão de corte, e portanto, é o método ideal para estudar revestimentos.

Quando a solução é aplicada sobre o substrato no processo de revestimento, a solução tem que fluir de forma adequada. A viscosidade determina a forma apropriada de espalhamento. Se a solução tem baixa viscosidade, comporta-se de uma maneira mais fluida e a penetração no tecido é maior. Se a solução tem maior viscosidade, então é difícil de esta fluir. A viscosidade é a resistência ao fluxo de qualquer fluido. Na formulação da pasta, a viscosidade depende de muitos fatores, tais como: quantidade de espessante, tamanho da partícula, emulsificador, agente de dispersão, que alteram o comportamento do fluxo sob uma força de corte. Quando a solução é aplicada no tecido durante o revestimento, uma força de corte é aplicada sobre a mesma. No revestimento "Floating Knife", a solução é aplicada sob a ação de corte na frente da lâmina e a viscosidade da mesma diminui sob a ação da taxa de corte. A deformação do material ocorre na folga entre a racla e o suporte no processo de revestimento.

Neste método direto, para perceber as propriedades do escoamento da solução, há a necessidade de compreender o movimento do fluido e a velocidade do mesmo. Neste tipo de revestimento, uma porção da solução é colocada na frente da faca, a qual é forçada a se mover. Quando a solução a ser aplicada é forçada a se mover, o fluxo da camada superior é dificultado pela força de corte exercida pelo perfil da lâmina e do ângulo, enquanto a camada inferior anexada à tela irá se mover rapidamente. Quando as moléculas da solução querem passar de uma camada para outra, a resistência ao fluxo (viscosidade) ocorre devido ao atrito interno entre as camadas e a energia é libertada. Para manter a solução a fluir, energia deve ser fornecida ao sistema. Assim, a energia necessária depende da viscosidade da solução. Com uma maior viscosidade da solução, mais energia é necessária.

Esta energia ou força que é necessária para a solução fluir é designada por força de corte [5].



h = distância de separação entre a faca e o substrato

x' é a largura da faca

Figura 19 - Reologia do revestimento [5].

No processo de revestimento, as taxas de corte envolvidas claramente dependem da distância entre a faca e o substrato, mas normalmente, para a espessura habitual dos produtos finais (tecidos revestidos para impressão digital), as taxas de corte são, em geral superiores a 1000 s^{-1} . Em aplicações de revestimento, uma solução deve ter baixa viscosidade a elevadas taxas de corte e uma viscosidade relativamente elevada (para evitar o seu fluxo) a baixas taxas de corte, presentes durante a gelificação.

A reologia no processamento da solução engloba assim dois aspetos: a reologia da solução, que está relacionada com o espalhamento ou o revestimento do material sobre o substrato que ocorre à temperatura ambiente e as mudanças ocorridas na reologia da solução durante a gelificação e fusão [2].

Enquanto a solução é aquecida, há inicialmente uma diminuição da viscosidade, devido a uma diminuição na viscosidade do plasticizador com a temperatura, que é dependente da natureza do plasticizador.

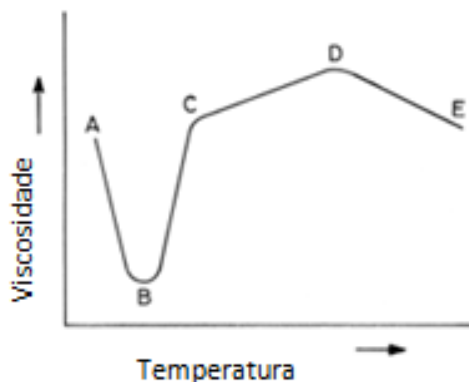


Figura 20 - Alteração da viscosidade durante a fusão [1].

Um grande aumento da viscosidade, em seguida, ocorre principalmente devido à adsorção de plasticizador pelo polímero. A temperatura à qual ocorre um aumento significativo é conhecida como a temperatura de gelificação. À medida que a temperatura aumenta, a viscosidade aumenta lentamente, apresentando um máximo (D) no ponto de fusão. Depois, uma ligeira diminuição da viscosidade ocorre, devido à fusão da estrutura microcristalina do polímero. Um teste de imersão num solvente é útil para determinar a completa fusão de um tecido revestido. A temperatura de fusão depende da natureza da resina e do plasticizador [1]. A viscosidade da resina também pode mudar devido a alterações da temperatura ambiente e à evaporação do solvente ou água. É, portanto, essencial que a parte da resina na frente da faca não pare de circular para que a resina não tenha a hipótese de “envelhecer”. Uma monitorização periódica da viscosidade da resina é recomendada, utilizando um Viscosímetro de Brookfield (com a ponta de prova (spindle) e velocidade apropriada). A temperatura ambiente pode ter um efeito significativo na viscosidade da resina [39].

Portanto, uma compreensão do fluxo do material de revestimento é necessária para controlar a espessura da camada, a penetração, a aderência e os defeitos de revestimento. Além disso, a maioria dos pesquisadores e fabricantes dependem de medidas reológicas para desenvolverem produtos com um diferencial competitivo no mercado. As curvas de fluxo (propriedades viscosas) desempenham um papel importante na caracterização do fluido, pois podem ser uma previsão do comportamento do mesmo durante a fase de espalhamento no processo de revestimento. Por outro lado, a reologia dinâmica permite a determinação das propriedades viscoelásticas da solução que estão correlacionadas com a sua estabilidade (por exemplo durante o período de envelhecimento) [Hall et al. (1995)].

2.4.2.2 Reologia

A palavra reologia vêm de origens Gregas “rheo” que significa “fluxo”, daí a reologia ser literalmente a ciência do fluxo e foi introduzida por Eugene Cook Bingham (1878-1945), para descrever o estudo do fluxo e deformação dos materiais em consequência de uma tensão aplicada.

Os sistemas que são investigados utilizando a reologia podem ser normalmente classificados como fluidos complexos. Exemplos incluem os sistemas macromoleculares, tais como fundidos e soluções de polímero, géis e fluidos biológicos, assim como sistemas coloidais e multifásicos, tais como dispersões, emulsões e espumas. Normalmente, estes materiais são viscoelásticos, isto é, apresentam uma combinação de propriedades viscosas e elásticas. Tal comportamento complexo não pode ser caracterizado meramente em termos de simples parâmetros, tais como a viscosidade do material ou o módulo elástico.

Neste contexto, a reologia apresenta-se como uma ferramenta eficiente para explorar as propriedades estruturais e interações moleculares de diferentes materiais, a fim de promover a caracterização macroscópica, fornecendo um caminho acessível para correlacionar a microestrutura de um sistema, com as suas respostas reológicas particulares.

A reversibilidade nos processos de tensão-deformação, está vinculada à idealidade, os sólidos ideais deformam elasticamente, a energia requerida para a deformação é integralmente recuperada quando as tensões são removidas, por outro lado, o conceito de fluido ideal (escoamento sem perda de energia) é hipotético, os fluidos viscosos deformam irreversivelmente, eles fluem, a energia requerida para a deformação é dissipada através do fluido na forma de calor, e não pode ser recuperada quando as tensões são removidas, as propriedades reológicas de substâncias reais, podem apresentar dependência em relação ao tempo, taxa de corte ou podem variar com a continuidade de aplicação de tensão (BARNES, 1991) [17].

2.4.2.2.1 Comportamento viscoelástico

A ciência da reologia tenta preencher a lacuna entre a mecânica dos sólidos (que lida com sólidos perfeitamente elásticos) e a mecânica dos fluidos(que lida com líquidos perfeitamente viscosos). Para perceber a viscoelasticidade, será útil considerar primeiro os casos de elasticidade ou viscosidade perfeita, que podem ser interpretados em termos de relações

simples, tais como a lei de Hooke para os sólidos e a lei de Newton para os líquidos, respetivamente. As relações fundamentais que relacionam a força e a deformação do material são chamadas de equações constitutivas (Bird et al., 1987). Para um sólido elástico, a equação constitutiva é a lei de Hooke, que certifica que a tensão de corte aplicada (τ) é proporcional à deformação de corte (γ) produzida ou alternadamente:

$$\tau = G\gamma \quad (3)$$

Aqui, a tensão de corte (τ) é a força de corte por unidade de área, e a deformação (γ) é definida como a mudança relativa no comprimento. A constante de proporcionalidade (G) é chamada de módulo de corte e é uma propriedade intrínseca de um sólido elástico. Para sólidos Hookeano quando a tensão é removida, a deformação torna-se zero e os materiais recuperam a sua forma e estrutura original. Assim, a elasticidade de um material representa a sua capacidade de recuperar a sua forma e estrutura depois de sofrer uma deformação, isto é, a sua capacidade para armazenar a energia de deformação.

Uma equação constitutiva semelhante existe para um líquido viscoso ou Newtoniano. A lei de Newton da viscosidade afirma que a tensão de corte (τ) é proporcional à taxa de deformação, ou taxa de corte ($\dot{\gamma}$).

$$\tau = \eta\dot{\gamma} \quad (4)$$

A constante de proporcionalidade (η) é definida como a viscosidade do material. Esta é expressa em Pa.s (unidades do SI) ou em Poise. Assim, um fluido Newtoniano sofrerá uma taxa de deformação constante sob uma tensão aplicada, e quando a tensão é removida, este permanecerá na forma e estrutura que adotou. A viscosidade de um material é uma medida da sua resistência interna ao fluxo e reflete a taxa à qual a energia é dissipada no material.

Existem vários materiais que obedecem a estas equações constitutivas. Estes materiais podem ser completamente caracterizados medindo os respetivos parâmetros, G ou η . Mas na realidade, muitos sistemas, como os polímeros e géis, não obedecem a estas simples relações constitutivas. Em vez disso, estes materiais têm propriedades entre as de um sólido Hookeano e as de um líquido newtoniano e podem ser classificados como não-newtonianos ou viscoelásticos. Para estes materiais, a viscosidade é uma função da taxa de corte e, portanto, não constante, e o módulo de corte tem dois componentes, um de carácter elástico e outro viscoso.

2.4.2.2.2 Reologia de escoamento de corte estacionário

O fluxo de corte estacionário é o fluxo mais fácil de gerar e é, portanto, de importância central na reologia.

Na figura 21 (a), são expostas duas placas paralelas, entre as quais encontra-se um fluido genérico. Supõe-se que ambas as placas estão inicialmente em repouso com nenhum fluxo a ocorrer. Num tempo $t = 0$, a placa superior instantaneamente atinge uma velocidade constante (v). Isto resulta na geração de uma tensão de corte (τ) no fluido, resultante das forças coesas entre as moléculas do mesmo. A tensão de corte (τ) corresponde à relação entre a força necessária para mover a superfície de movimento (F) e a área onde esta força é aplicada (A). A tensão de corte é expressa em Newtons por metro quadrado (N/m^2) e é dada por:

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (5)$$

À medida que o fluido escoar, elementos específicos do fluido (ou seja, pequenos conjuntos de fluido que permanecem juntos em todos os momentos durante a experiência) podem ser controlados como uma função do tempo. Cada elemento do fluido vai sofrer a mesma deformação e a deformação local em todo o fluido será igual à deformação de corte total. Da mesma forma, a taxa de corte ($\dot{\gamma}$) que é a taxa de variação da deformação de corte é também constante ao longo do fluido e igual a (v/h) . Esta é expressa em s^{-1} . Portanto, a taxa de corte aplicada no sistema pode ser estimada a partir da velocidade (v) da placa em movimento e da distância (h) entre as duas placas.

No processo direto de revestimento, a aplicação da solução ao substrato é feita através de um dispositivo estático (faca). Nesta situação, considera-se o fluxo de corte simples, onde um fluido está contido entre a superfície estática (faca utilizada durante o espalhamento do revestimento) e a superfície em movimento (suporte têxtil). A deformação do fluido será máxima junto ao suporte têxtil e zero perto da faca, criando um perfil de velocidades ao longo da distância de separação entre as superfícies.

De um ensaio com um fluxo de corte constante, três funções do material podem ser medidas, a viscosidade (η) e o primeiro e segundo coeficiente da tensão normal (Ψ_1 e Ψ_2). Durante o escoamento de um polímero as cadeias tendem, progressivamente, a desentrelaçarem-se à medida que são sujeitas a corte, embora os entrelaçamentos

remanescentes evitem o deslizamento completo das moléculas entre si. Assim, mesmo em escoamentos de corte, geram-se internamente tensões normais que vão provocar efeitos elásticos quer durante o escoamento, quer quando a solicitação externa é retirada.

A viscosidade (η) é a função do material mais simples e mais importante e pode ser calculada a partir da medição da tensão de corte (τ) e taxa de corte aplicada ($\dot{\gamma}$), por:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\tau(\dot{\gamma})}{\dot{\gamma}} \quad (6)$$

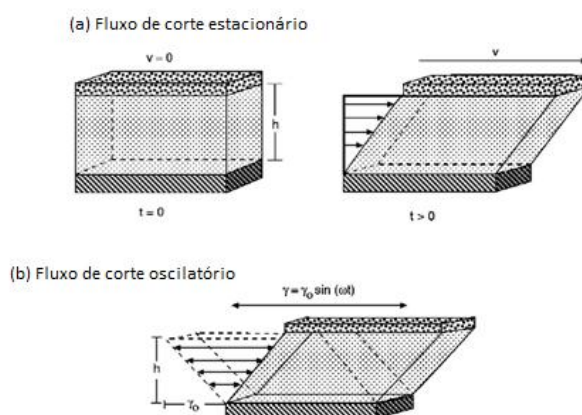


Figura 21 - Representação de dois tipos de deformação de corte. As setas representam o campo de velocidade no fluido em cada caso. (a) Fluxo de corte estacionário de um fluido entre duas placas paralelas. No tempo $t=0$, o sistema está em repouso. No $t>0$, a placa superior atinge uma velocidade constante (v). (b) Fluxo de corte dinâmico (oscilatório) de um fluido entre placas paralelas. A placa superior move-se de uma forma sinusoidal, com uma amplitude de deformação máxima (γ_0).

A expressão (6) é análoga à lei de Newton para líquidos simples, com a ressalva de que a viscosidade aqui (viscosidade aparente) é uma função da taxa de corte e não um parâmetro constante.

De seguida são descritos e ilustrados exemplos típicos do comportamento do material sob um fluxo de corte estacionário, dando-se maior importância ao parâmetro mais importante do material, a viscosidade de corte constante como uma função da taxa de corte, $\eta(\dot{\gamma})$. Alguns materiais podem apresentar mais do que um comportamento distinto sob regiões de taxas de corte diferentes na mesma curva de fluxo.

Quatro tipos de comportamento podem ser distinguidos: Newtoniano, pseudoplástico, Bingham (normalmente seguido pela diminuição da viscosidade) e dilatante. Os três últimos são exemplos de comportamento não-newtoniano ou comportamento viscoelástico.

Uma curva de viscosidade versus taxa de corte ou tensão de corte é chamada de curva de fluxo. É prática comum traçar a curva de fluxo em um gráfico de log-log, conforme se observa na figura 23. O tipo de resposta mais simples num fluxo de corte estacionário é o comportamento Newtoniano (Figura 23 (a)), que implica uma viscosidade constante para o sistema, independente da taxa de corte. Isto também se manifesta como uma relação linear entre a tensão de corte e taxa de corte (lei de Newton), com o declive da linha a definir a viscosidade. A maioria dos líquidos e gases de baixo peso molecular mostram comportamento Newtoniano.

Entre os fenômenos não-newtonianos, o mais observado é o reofluidificante, que implica uma diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de corte. Este comportamento é exibido pela maioria das soluções poliméricas e polímeros fundidos (Ferry, 1980). Num caso simples, a amostra apresenta comportamento Newtoniano a baixas taxas de corte e reofluidificante a elevadas taxas de corte (Figura 23 (b)). Assim, a baixas taxas de corte, a viscosidade alcança um valor constante chamada a viscosidade de corte zero (η_0). No entanto, enquanto a taxa de corte aumenta, ocorre uma taxa de corte ($\dot{\gamma}_c$) crítica, acima da qual diminui a viscosidade da amostra.

A diminuição da viscosidade ocorre às vezes em conjunto com o ocorrer de uma tensão de crítica de cedência (Macosko, 1994). Neste caso, o sistema não mostrará qualquer movimento até uma certa tensão crítica (τ_y) é alcançada. Abaixo da tensão-crítica, a viscosidade do material aproxima-se do infinito (Figura 23 (c)), e o sistema responde de forma plástica. Acima da tensão crítica, o material normalmente apresenta um comportamento reofluidificante. Quando a viscosidade está em função da taxa de corte num gráfico, a existência de uma tensão crítica reflete-se com um declive característico de -1 na porção do gráfico com baixas taxas de corte (Figura 23 (c)).

Alguns materiais aproximam-se do comportamento Newtoniano além da tensão crítica, e estes materiais são chamados plásticos de Bingham. Os materiais que apresentam uma tensão de cedência parecem ter uma consistência semelhante à de um sólido quando está em repouso, mas quando mexidos ou agitados, estes podem fluir facilmente. As tintas são um exemplo de fluidos de Bingham na medida que exibem um comportamento newtoniano apenas quando um esforço mecânico (tensão) ultrapassa um valor mínimo (tensão de cedência).

A modelagem da resposta a um fluxo de corte estacionário tem sido um esforço constante para os reologistas. Vários modelos foram formulados, particularmente para o comportamento reofluidificante e Bingham. Apenas dois dos modelos mais simples e convenientes serão agora mencionados. Para o comportamento em que a viscosidade diminui com a taxa de corte, o modelo matemático mais simples, e também o mais utilizado, para exprimir este comportamento do fluido não newtoniano é a lei de potência:

$$\eta(\dot{\gamma}) = K\dot{\gamma}^{n-1} \quad (7)$$

O modelo contém dois parâmetros, a constante (K), designada por coeficiente de consistência que tem as unidades da viscosidade e o índice da lei da potência (n), conhecido por índice de escoamento, é uma grandeza adimensional. Um valor de $n = 1$ corresponde ao comportamento Newtoniano; para os fluidos reofluidificantes $n < 1$. Desta equação resulta que a viscosidade dos fluidos reofluidificantes tende para infinito quando a velocidade de deformação (e a tensão tangencial) se aproxima de zero. Por outro lado, no caso dos fluidos reoespessantes ($n > 1$) a viscosidade tende para zero quando a velocidade de deformação (e a tensão tangencial) também tender para zero. Na realidade, para a maioria dos fluidos, a viscosidade aproxima-se de um valor constante η_0 para pequenas taxas de deformação.

Sendo o comportamento reofluidificante o mais frequente em polímeros fundidos, este tipo de comportamento é ilustrado na figura 22 e melhor descrito a seguir.

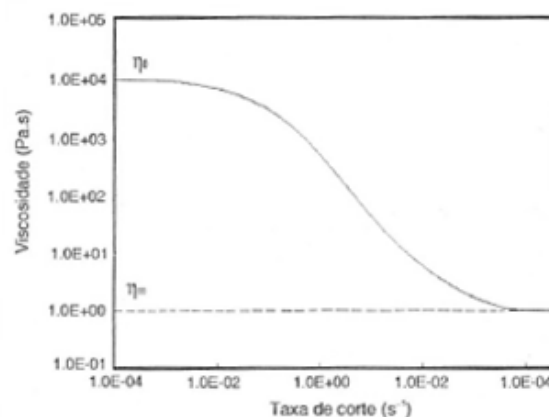


Figura 22 - Comportamento típico (viscosidade de corte) de polímeros fundidos em função da taxa de deformação [40].

Geralmente, a diminuição de viscosidade ocorre ao longo de várias décadas de taxas de corte e os valores da viscosidade a baixas taxas de corte (tipicamente inferiores a 1 s^{-1}) podem ser três a quatro décadas superiores aos medidos a taxas de corte superiores a 10^4 s^{-1} . Os valores-limite para taxas de corte “zero” e “infinita” são denominados η_0 e η_∞ , respetivamente. Este comportamento pode ser facilmente explicado pelo grau de orientação das cadeias poliméricas na direção do escoamento, quando em regime estacionário. A baixas taxas de corte as deformações induzidas são opostas pelo atrito intermolecular resultante da presença de entrelaçamentos e a viscosidade é elevada e da mesma ordem de grandeza que η_0 . Pelo contrário, a taxas de corte suficiente elevadas os entrelaçamentos são parcialmente desfeitos e as moléculas tendem, globalmente, a orientar-se na direção do escoamento, facilitando-o, isto é, provocando uma diminuição da viscosidade. Eventualmente, a partir de um determinado nível de taxas de corte a orientação molecular atinge o seu valor máximo, a taxa de quebra de entrelaçamentos é igual à de criação de novos e a viscosidade tende a estabilizar para um novo valor de equilíbrio, à de criação de novos e a viscosidade tende a estabilizar para um novo valor de equilíbrio, η_∞ . Na representação logarítmica de viscosidade vs. taxa de corte da figura 21 pode observar-se que a viscosidade diminui de forma aproximadamente linear numa gama intermédia de taxas de corte (entre 10^0 e 10^4 s^{-1}), que corresponde genericamente à gama operatória dos principais processos industriais.

A equação (7) só descreve convenientemente o comportamento do fluido para taxas de corte intermédias, subavaliando a taxas de corte baixas e elevadas, respetivamente. Muitos processos industriais envolvem escoamentos com valores baixos ou muito elevados de taxa de corte. Deste modo, têm sido propostas outras equações capazes de descrever o comportamento do fluido em gamas mais alargadas de taxas de corte:

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + (k\dot{\gamma})^{1-m}} \quad (\text{Cross})$$

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + (k^a \dot{\gamma})^{1-m/a}} \quad (\text{Carreau-Yasuda})$$

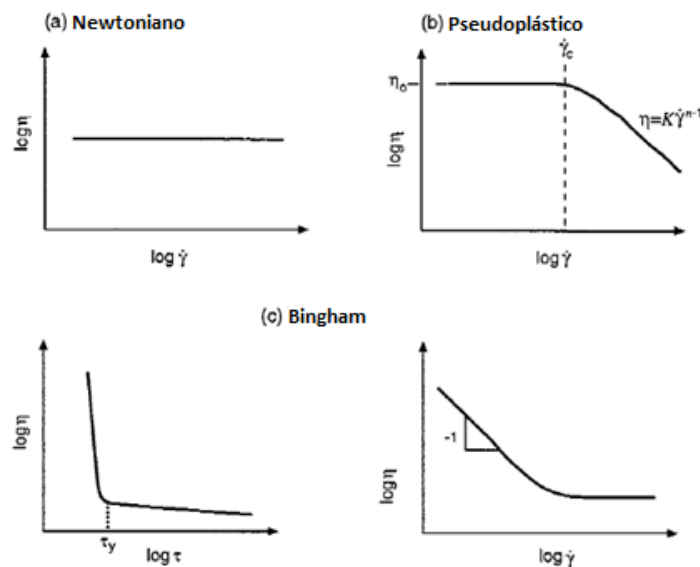
Na continuação do estudo de outros tipos de comportamentos, o modelo que explica o comportamento da tensão de cedência é o modelo de Bingham, utilizado para descrever a viscoplasticidade:

$$\dot{\gamma} = 0 \text{ para } \tau < \tau_y$$

$$\tau = \eta \dot{\gamma} + \tau_y \text{ para } \tau \geq \tau_y$$

Este modelo não permite nenhum movimento abaixo da tensão crítica (τ_y) e prevê um comportamento de fluxo não-newtoniano acima de τ_y .

No comportamento dilatante a viscosidade aparente aumenta com a velocidade de deformação e é uma forma de comportamento não-newtoniano que é observada com menor frequência (Barnes, 1989). Como o seu nome implica, a dilatância envolve um aumento da viscosidade ao longo de uma gama de taxas de corte. Isto pode ser observado na figura 22 (d), onde a viscosidade começa a aumentar a partir de uma taxa de corte crítica, $\dot{\gamma}_c$, até atingir um valor máximo a uma taxa de corte, $\dot{\gamma}_m$, após a qual a viscosidade começa a diminuir. O aumento de viscosidade ocorre normalmente ao longo de uma estreita gama de taxas de corte o que está em contraste com o comportamento típico pseudoplástico, onde a viscosidade pode diminuir continuamente ao longo de várias décadas de taxa de corte.



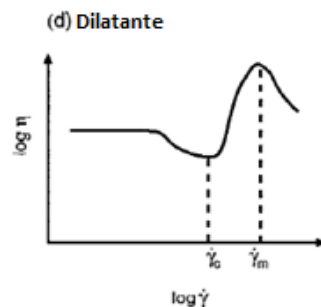


Figura 23 - Representação esquemática de diferentes tipos de comportamento do material sob um escoamento de corte estacionário (curvas de fluxo): (a) Newtoniano; (b) Pseudoplástico; (c) Bingham apresentado em gráficos de viscosidade versus a tensão de corte e a taxa de corte e (d) Dilatante.

Nos exemplos acima, as curvas de fluxo representam um comportamento de estado estacionário ou de equilíbrio. Alguns materiais, no entanto, levam muito tempo para atingir o estado estacionário a uma taxa de corte constante, isto é, a sua viscosidade mostra uma mudança contínua com o tempo de aplicação da taxa de corte. O fenômeno dependente do tempo, onde a viscosidade diminui continuamente com o tempo de aplicação da taxa de corte é designado por tixotropia (Mewis, 1979). Este fenômeno é amplamente observado em tintas, adesivos, etc.

Já a antitixotropia envolve o aumento da viscosidade com o tempo. Em geral estes dois fenômenos são reversíveis, retomando o fluido a sua viscosidade inicial algum tempo depois de cessar a deformação. Os dois tipos distintos de comportamento, a tixotropia e a antitixotropia estão representados na figura abaixo.

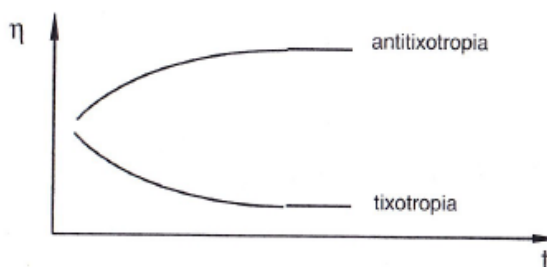


Figura 24 - Representação esquemática da variação da viscosidade com o tempo, a velocidade de deformação constante [40].

Outra preocupação reológica presente na indústria de soluções para revestimento é o aumento da viscosidade com o tempo de armazenamento. O aumento é particularmente

significativo, logo após a solução ser preparada. O fenômeno é chamado de “envelhecimento” da amostra e o aumento da viscosidade com o tempo varia de acordo com o poder de solvatação do plasticizador e com a temperatura, etc. Por isso, também é importante fazer um estudo, sobre a influência do tempo a partir do qual é preparada a solução, relativamente à viscosidade.

Todo o comportamento reológico, quer seja dependente do tempo ou relacionado com alterações na tensão de corte, surge a partir de alterações na microestrutura dos sistemas. Por exemplo, considere uma solução que apresenta uma tensão de cedência e depois um comportamento reofluidificante. Tal comportamento, normalmente, significa a presença, num sistema em repouso, de uma estrutura de uma rede de partículas e a separação induzida da estrutura em partículas individuais pela taxa de corte. A correlação entre a reologia e as microestruturas pode ser compreendida melhor depois de se discutir reologia dinâmica e a resposta viscoelástica linear de materiais diferentes [41].

2.4.2.2.3 Reologia dinâmica

No fluxo de corte dinâmico (também designado por corte oscilatório), uma deformação variável sinusoidal é aplicada na amostra (Ferry, 1980):

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (11)$$

onde γ_0 é a amplitude de deformação (ou seja, a máxima deformação aplicada) e ω é a frequência das oscilações. A figura 21 (b) é uma representação esquemática do fluxo de corte dinâmico e isto pode ser comparado à figura 21 (a), que representa o fluxo de corte estacionário. A tensão de corte gerada pela deformação de corte oscilatória será sinusoidal, mas estará deslocada por um ângulo de fase (δ) em relação à forma de onda da deformação (figura 25).

$$\tau = \tau_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (12)$$

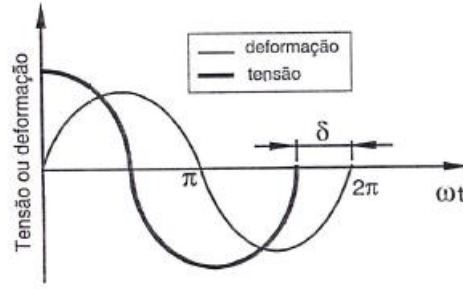


Figura 25 - Ensaio harmónico [40].

Recorrendo à trigonometria, a onda da tensão pode ser decomposta em duas componentes, uma em fase com a deformação e a outra fora de fase 90° :

$$\tau = \tau_0 \cos(\delta) \sin(\omega t) + \tau_0 \sin(\delta) \cos(\omega t) \quad (13)$$

Pode-se reescrever a expressão acima em termos de duas funções do material (G' e G''):

$$\tau = \gamma_0 [G' \sin(\omega t) + G'' \cos(\omega t)] \quad (14)$$

$$\text{Módulo de armazenamento ou elástico, } G' = \left(\frac{\tau_0}{\gamma_0} \right) \cos \delta \quad (15)$$

$$\text{Módulo dissipativo ou viscoso, } G'' = \left(\frac{\tau_0}{\gamma_0} \right) \sin \delta \quad (16)$$

$$\text{Tangente do ângulo de fase, } \tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (17)$$

O módulo elástico (G'), que está relacionado à tensão em fase com a deformação imposta, fornece informações sobre a natureza elástica do material. Porque o comportamento elástico indica o armazenamento da energia de deformação no sistema, este parâmetro também é designado por módulo de armazenamento. O módulo viscoso (G''), por outro lado, está relacionado com a componente da tensão que está completamente fora de fase com o deslocamento. Este parâmetro caracteriza a natureza viscosa do material. Note que a componente da tensão desfasada estaria em fase com a taxa de deformação sinusoidal ($\dot{\gamma}$). Visto que a deformação viscosa resulta da dissipação de energia, o parâmetro G'' é também

designado de módulo dissipativo. A resistência total à deformação é dada pelo módulo complexo $G^* = G' + i G''$. Sendo i o número imaginário $\sqrt{-1}$.

A razão entre G'' e G' , $\tan \delta$, é uma medida do grau de viscoelasticidade do material, isto é, se o seu comportamento se aproxima mais de um sólido elástico ou de um líquido viscoso. Um material puramente elástico exibirá um módulo elástico diferente de zero e um módulo viscoso $G'' = 0$, a tensão é proporcional à amplitude da deformação (lei de Hooke) e o seu sinal está em fase com a deformação. Em contraste, um material puramente viscoso terá um módulo elástico igual a zero e a tensão é proporcional à taxa de deformação (lei de Newton) e, portanto, o seu sinal apresenta um desfaseamento de 90° com o da deformação (γ) e em fase com o da taxa de corte ($\dot{\gamma}$). Em materiais viscoelásticos (como os polímeros fundidos), o desvio de fase, δ , está compreendido entre os 0° e os 90° , podendo ser dividido nas duas componentes descritas anteriormente, uma em fase com a deformação, que representa a parte elástica da resposta, e outra com um atraso de 90° , que representa a parte viscosa (ambos os parâmetros G' e G'' exibirão valores diferentes de zero).

A análise acima pressupõe que as medições são feitas no “regime linear viscoelástico” (LVE) da amostra em questão (Ferry, 1980). As condições para que a viscoelasticidade linear ocorra são, que a tensão seja linearmente proporcional à deformação imposta e que a resposta do torque envolva apenas a primeira harmónica. A primeira condição requer que os módulos G' e G'' , no regime linear viscoelástico, devem ser independentes da amplitude de deformação. A ausência de maiores harmónicos na resposta à tensão, tal como estipulado na segunda condição, garante que a resposta permaneça sinusoidal.

Se estas duas condições se verificarem, os módulos elástico e viscoso serão verdadeiramente funções dos materiais. Estes serão, no entanto, funções da frequência de oscilação (ω). Um gráfico que represente os módulos como uma função da frequência, isto é, $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$, designa-se por espectro mecânico dinâmico do material. Este gráfico é extremamente útil porque representa uma assinatura da microestrutura do material. Também é possível definir outro parâmetro auxiliar, como a viscosidade complexa (η^*), que é definida como:

$$\eta^* = \left[(G'/\omega)^2 + (G''/\omega)^2 \right]^{1/2} \quad (18)$$

A viscosidade complexa, que representa a resistência total ao fluxo também pode ser calculada através da seguinte expressão:

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \quad (19)$$

A viscosidade dinâmica η' é a parte da viscosidade complexa que mede a taxa de energia dissipada. A viscosidade η'' mede a elasticidade ou energia armazenada e está relacionada com o módulo G' [42].

A variação da viscosidade complexa com a frequência é semelhante à variação da viscosidade constante com a taxa de corte (observe que tanto a frequência e a taxa de corte tem unidades de s^{-1}). Regras de correlação empírica entre as viscosidades constante e complexa, indicam uma ligação entre a reologia estacionária e a dinâmica (Cox e Merz, 1958; Paulina et al., 1991; Raul e Khan, 1997). Os dois módulos dinâmicos G' e G'' representam uma clara distinção entre o comportamento elástico e o comportamento viscoso no mesmo material. Isto ajuda a clarificar a natureza viscoelástica em uma determinada amostra. Talvez a vantagem mais importante de um fluxo de corte dinâmico é que este permite caracterizar as microestruturas sem destruí-las no processo.

Portanto, um ensaio dinâmico baseia-se em medições dinâmicas não destrutivas, que aplicam tensões oscilatórias de pequena amplitude. As tensões têm de ser suficientemente baixas para não provocarem a destruição da estrutura do material, isto é, as propriedades do material são independentes da tensão aplicada, para que o comportamento não se afaste da linearidade. O módulo viscoelástico linear irá assim refletir as microestruturas presentes na amostra em repouso. Ao contrário do que acontece no fluxo de corte estacionário, em que as funções do material são sempre obtidas sob condições de fluxo que correspondem a deformações relativamente drásticas.

Os ensaios dinâmicos têm sido muito utilizados na caracterização do comportamento de géis. Para soluções concentradas de polímeros poderemos ter espectros semelhantes aos da figura 26. A figura 26 A) poderá ser semelhante para géis fracos e 26 B) para géis consistentes ou géis verdadeiros.

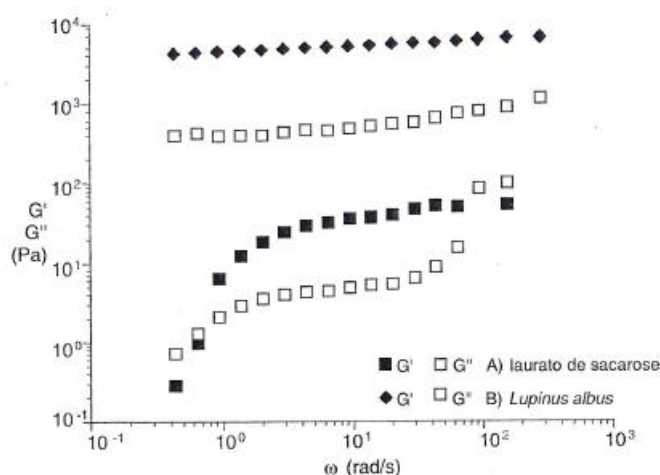


Figura 26 - Espectros mecânicos A) de emulsões não estruturadas de laurato de sacarose e B) de emulsões floculadas e estruturadas de proteína de tremço branco (*L.albus*) [40].

Observa-se que as linhas que representam a dependência de G' e G'' com a frequência são paralelas (num gráfico log-log). No caso (A) de emulsões não estruturadas $G' > G''$ em praticamente todo o intervalo de frequências utilizado e ainda apresenta um ponto gel $G' = G''$ uma baixa frequência. No caso (B) os valores de G' são bastantes superiores aos de G'' , não exibindo um ponto de cruzamento entre os dois módulos, apresentando assim um comportamento similar a um gel forte.

Sob condições de forças entre partículas fortemente atrativas entre si e elevadas concentrações de partículas, a floculação do sistema será significativa. Em última análise, os flocos sobrepõem-se uns aos outros até que um único floco preenche todo o volume (Macosko, 1994), o que corresponde a uma situação em que uma rede tridimensional de partículas se estende por todo o sistema. Um sistema que contém uma microestrutura tipo rede é chamado de gel. O diagrama dinâmico de um gel apresenta um módulo elástico independente da frequência (G') que excede consideravelmente o módulo viscoso (G'') (como no caso (B)). Deste modo, um gel comporta-se principalmente como um material elástico por causa da presença de uma rede contínua. O grau do módulo elástico (G') está correlacionado com a rigidez (ou seja, a densidade de ligações cruzadas) da rede. Num escoamento de corte estacionário, um gel irá apresentar uma tensão crítica a uma baixa deformação de corte e um comportamento reofluidificante a maiores taxas de corte. A tensão crítica de escoamento significa que uma tensão mínima é necessária para romper as ligações cruzadas na rede. A diminuição da viscosidade reflete a redução progressiva do tamanho do floco como resultado da tensão de corte.

2.4.2.3 Fatores que afetam o comportamento reológico dos polímeros fundidos

2.4.2.3.1 Estrutura molecular

Se uma tensão de corte é aplicada a polímeros fundidos a baixas taxas de corte, o comportamento newtoniano é observado; no entanto, a elevadas taxas de corte, o comportamento pseudoplástico é observado (Figura 27). Os polímeros são constituídos por longas cadeias de moléculas com muitas unidades de repetição. No estado fundido, essas cadeias flexíveis penetram uma na outra e formam um enovelamento aleatório de moléculas. Com um aumento na taxa de corte aplicada ao fluido, as cadeias de polímero orientam-se e alinham com a direção do fluxo e assim a viscosidade diminui. A taxas de corte muito mais elevadas, o enovelamento torna-se mais completo e o fluxo torna-se novamente Newtoniano. A força desta estrutura de emaranhamento aleatória é muito dependente do peso molecular, da ramificação da cadeia principal e das interações intermoleculares entre as cadeias poliméricas.

Assim, o grau de viscosidade, a região newtoniana e o comportamento pseudoplástico dependem da estrutura molecular dos polímeros fundidos.

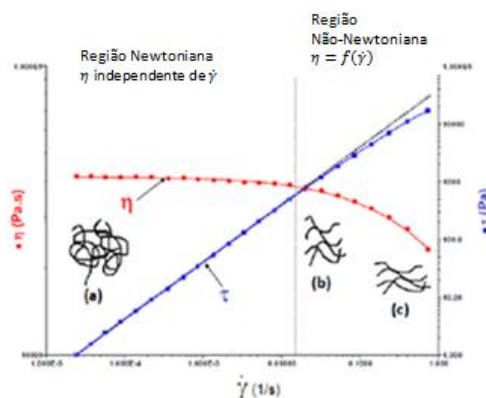


Figura 27 - Comportamento pseudoplástico de polímeros fundidos. As cadeias do polímero estão dispostas aleatoriamente na região newtoniana (a) e ficam orientadas com o aumento da taxa de corte (b e c).

O tempo necessário para o relaxamento do polímero para voltar à configuração e orientação de equilíbrio é designado de tempo de relaxamento. Esta propriedade está relacionada com o comportamento viscoelástico das cadeias de polímero, cujo comportamento é dependente da

relação entre o tempo de relaxamento e a taxa de corte ou frequência. Se esta proporção é pequena, então, o fluido tem tempo suficiente para recuperar-se, indicando o comportamento de um fluido. É esperado que o módulo elástico seja menor que o módulo viscoso [43].

2.4.2.3.2 Peso Molecular

A viscosidade dos polímeros fundidos e das soluções poliméricas é consideravelmente maior do que a dos líquidos de baixo peso molecular. Observações experimentais mostram que a viscosidade dos polímeros é dependente do peso molecular da seguinte forma:

- Fox e Flory descobriram que, para soluções concentradas de polímeros e fundidos de polímeros lineares, uma viscosidade constante na região Newtoniana, a viscosidade de corte zero η_0 é proporcional ao peso molecular, M , abaixo do valor crítico M_c . Portanto, para polímeros de peso molecular inferior a um valor crítico, M_c (polímeros que obedecem à lei de Newton da viscosidade ou não se desviam muito dela), a viscosidade aumenta linearmente com o peso molecular.

$$\eta_0 = KM \quad M < M_c \quad (20)$$

- Enquanto que, acima de M_c a viscosidade aumenta muito mais rapidamente com o peso molecular e torna-se proporcional a $M_{3,4}$ (Figura 27) (Ferry, 1980; Bird et al., 1987). Este valor crítico está associado ao valor no qual os entrelaçamentos são dominados e o comportamento não-newtoniano começa. A constante de proporcionalidade está relacionada com a estrutura química. Isto indica o papel fundamental desempenhado pelos entrelaçamentos em ciência de polímeros [41].

$$\eta_0 = KM^{3,4} \quad M > M_c \quad (21)$$

Nas duas expressões anteriores k é uma constante para um determinado polímero. Nas figuras seguintes são representadas a relação entre a viscosidade e o peso molecular (figura 28) e a influência deste nas curvas de viscosidade vs. taxa de corte (figura 29).

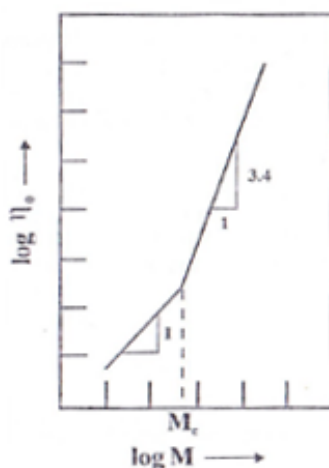


Figura 28 - Influência do peso molecular na viscosidade [44].

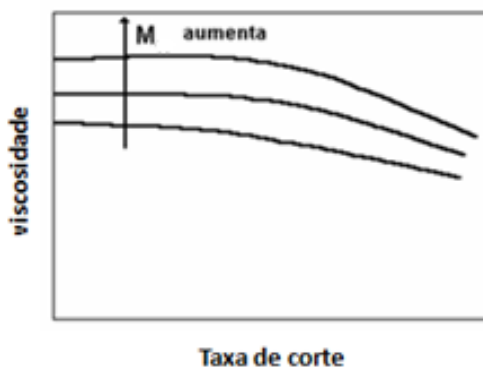


Figura 29 - Curva de viscosidade vs taxa de corte, mostrando a influência de M na viscosidade [45].

2.4.2.3.3 Temperatura

A viscosidade dos polímeros fundidos diminui significativamente com o aumento da temperatura. Para temperaturas superiores, a cerca de 100° C acima da temperatura de transição vítrea, esta dependência assume, de um modo geral, a forma:

$$\eta \propto e^{\frac{E}{RT}} \quad (22)$$

Em que R é a constante dos gases perfeitos, T é a temperatura em K e E é a energia de activação do escoamento, que aumenta com o grau de ramificação e com as rigidez das cadeias. O aumento da temperatura aumenta o volume livre entre moléculas, diminuindo o atrito e, conseqüentemente, a viscosidade. Por outro lado, como a vibração molecular e a probabilidade de contactos moleculares também aumentam, as taxas de formação e quebra de

entrelaçamentos compensam-se para taxas de corte mais elevadas, isto é, o patamar newtoniano inicial tende a estender-se. A taxas suficientemente elevadas o efeito da deformação tende a sobrepor-se ao da temperatura. Por esse motivo, o efeito da temperatura é mais evidente a baixas taxas de corte que altas, tal como se mostra na figura 30 [40].

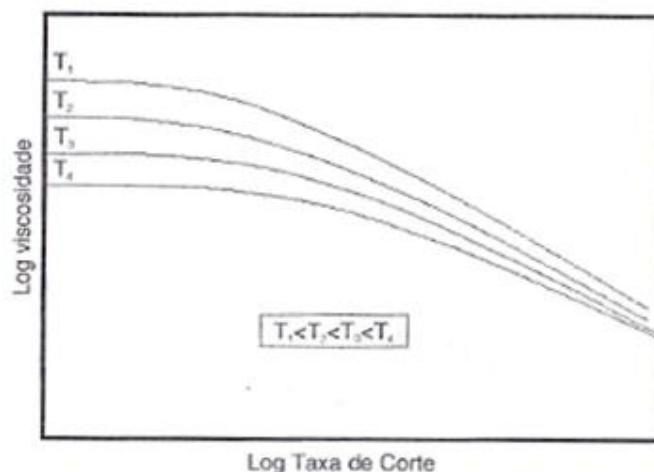


Figura 30 - Dependência da viscosidade de polímeros termoplásticos com a temperatura [40].

Portanto, a extensão das alterações nas propriedades viscoelásticas com a temperatura depende da estrutura molecular das moléculas e quanto mais complexa a estrutura é observar-se-á um efeito mais predominante da temperatura.

A otimização da temperatura para o processamento de polímeros é crucial devido ao desafio entre a poupança pelo uso de baixas temperaturas e a exigência de temperaturas elevadas suficientes para prevenir defeitos nos produtos [43].

2.4.2.4 Reometria

A reometria é o ramo da reologia que se ocupa com a medição experimental das características reológicas dos materiais como, por exemplo a viscosidade e as diferenças de tensões normais. Enquanto as propriedades reológicas de um fluido newtoniano são completamente caracterizadas através de uma só medição (permitindo definir a viscosidade), no estudo de fluidos não newtonianos é preciso identificar a dependência entre a tensão e a taxa de deformação e, no caso dos materiais viscoelásticos, que exibem efeitos de memória é, também, necessário observar o comportamento ao longo de um certo período de tempo.

Os reômetros de corte podem promover fluxo de arraste, gerado pelo movimento relativo entre duas superfícies com uma determinada velocidade relativa. Para deformações ou taxas de deformação pequenas, as medições com fluxo de corte fornecem a função do material (valor limite da viscosidade em regime viscoelástico linear). Para deformações ou tempos elevados existe um limite para o qual a viscosidade de corte se torna independente do tempo e somente função da taxa de deformação, isto é, existe um regime estacionário de escoamento. Pode ainda considerar-se uma categoria de aparelhos, que não sendo exatamente reômetros (são geralmente conhecidos por viscosímetros). Trata-se de equipamento normalmente mais barato e simples de operar que os reômetros.

2.4.2.4.1 Reômetro de corte

Os reômetros que impõem um fluxo de arraste promovem o movimento relativo de duas superfícies que contem a amostra. Geralmente, utilizam-se reômetros rotativos, que geram um escoamento entre cilindros concêntricos, discos paralelos, ou entre um cone e um prato. Nos reômetros rotativos, mede-se simultaneamente a velocidade de rotação do elemento móvel e o binário correspondente. Alterando aquela provocam-se taxas de corte diferentes, podendo por isso determinar-se uma curva de fluxo ou reograma, isto é, uma representação gráfica da relação entre duas das três grandezas, viscosidade, tensão e taxa de deformação. Trata-se provavelmente do tipo de reômetro mais utilizado, uma vez que, selecionando a geometria de medição adequada (o tipo de geometria utilizada depende da taxa de corte à qual é necessária medir a viscosidade e para medições oscilatórias a taxas de corte moderadas, as viscosidades podem ser medidas utilizando as geometrias de cone e prato e a de pratos paralelos) podem-se estudar materiais com características muito diversificadas, utilizando quantidades reduzidas de amostra.

Neste trabalho, o reômetro rotacional utilizado para medir as propriedades viscoelásticas das soluções foi o reômetro de pratos paralelos.

Embora este tipo de reômetros sejam regularmente utilizados para estudar as propriedades reológicas de géis ou pastas de amido (com um elevado teor em água, > 95%), é difícil de utilizá-los para medições reológicas de fundidos poliméricos à base de amido devido à evaporação de água a uma temperatura elevada. Além disso, a elevada viscosidade dos polímeros fundidos de amido geralmente supera a capacidade do binário de tal reômetro. Della

Valle e Buleon usaram uma geometria de pratos paralelos e revestiram a superfície externa da amostra com graxa de silicone para reduzir a evaporação da água; no entanto, a evaporação da água foi ainda óbvia como observado num teste de varrimento em tempo. Apesar das dificuldades, este reómetro continua a ser um equipamento interessante para estudar as propriedades de alguns materiais à base de amido [46].

2.4.2.4.2 Reómetro de pratos paralelos

Esta geometria foi sugerida por Mooney (ver figura 30), tendo-se popularizado no estudo de borrachas, polímeros fundidos e materiais muito viscosos em geral, devido à simplicidade do procedimento de carregamento da amostra. No entanto, a deformação não é homogênea, sendo o fluido sujeito a deformação máxima junto à periferia e nula no centro, ou seja, o fluxo não será homogêneo dentro da folga (a taxa de corte irá variar linearmente com a posição radial). Também, como acontece no caso da geometria de cone e prato, os materiais viscoelásticos não vão ficar no espaço existente entre os pratos paralelos a excessivas taxas de corte. A geometria dos pratos paralelos pode ser considerada uma versão simplificada da geometria cone e prato, com um ângulo de 0° [47]. O esquema da geometria do reómetro é ilustrado na figura seguinte.

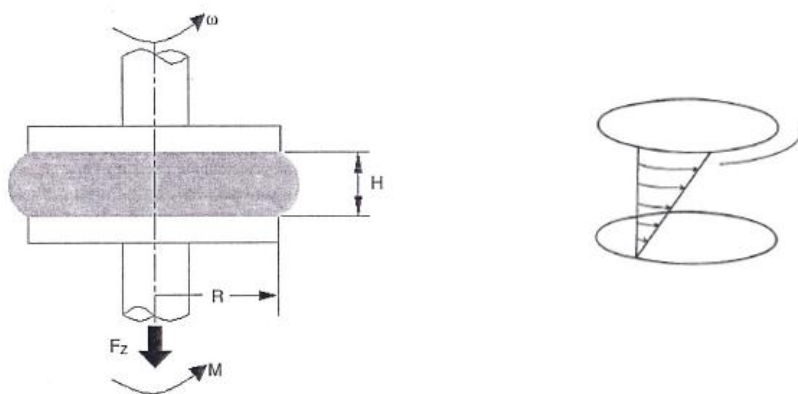


Figura 31 - Reómetro de pratos paralelos [40,48].

Esta geometria consiste em dois discos concêntricos paralelos de raio R com uma constante separação ou folga ("gap") H . A diferença entre pratos (H) pode ser facilmente variada: um valor entre 1mm e 2mm é frequentemente utilizado com discos de 25 mm de diâmetro, mas se necessário, maiores folgas podem ser utilizadas [44]. Obtém-se por integração de equações de balanço e após alguma manipulação:

$$\dot{\gamma}_R = \frac{\omega R}{H} \quad (23)$$

$$\sigma = \frac{M}{2\pi R^3} \left[3 + \frac{d \ln M}{d \ln \dot{\gamma}_R} \right] \quad (24)$$

$$N_1 - N_2 = \frac{F_z}{\pi R^2} \left[2 + \frac{d \ln F_z}{d \ln \dot{\gamma}} \right] \quad (25)$$

A equação (24) implica que para determinar a tensão de corte de um fluido desconhecido têm que se gerar dados suficientes de $\ln M$ versus $\ln \dot{\gamma}_R$, a fim de se poder calcular a derivada com precisão suficiente. O software de muitos reómetros executa esta tarefa automaticamente. Os defeitos superficiais podem ser retardados, uma vez que a taxa de corte depende de H e w (a diminuição da distância entre pratos retarda a ocorrência destes fenómenos). O enchimento defeituoso e o acerto inadequado da distância entre pratos afeta o raio efetivo.

2.4.2.4.3 - Viscosímetro rotacional (Brookfield)

Também existem outros equipamentos designados por viscosímetros, que não podem ser considerados como reómetros porque não fornecem um valor da viscosidade como função do material. O viscosímetro de Brookfield é o exemplo mais comum de uma boa unidade básica, que mede a viscosidade através do torque necessário para rotacionar um spindle (ponta de prova) imerso no fluido que está sob teste. Depois o torque é convertido em tensão de corte e a velocidade do spindle na taxa de corte, para calcular a viscosidade que, neste caso, é designada por viscosidade aparente [2]. Fatores de conversão também são necessários para calcular a viscosidade a partir do torque medido e são normalmente calibrados para cada aparelho e geometria do recipiente. Um dispositivo destes com uma variedade de pontas de prova pode cobrir uma vasta gama de viscosidades. A viscosidade deve ser registada juntamente com o tamanho do spindle, a velocidade de rotação e a temperatura [49]. Além disso, a taxa de corte calculada depende da velocidade de rotação, da geometria do aparelho e do tamanho e da forma do recipiente da amostra.

Este tipo de viscosímetros é muito útil para medições do controle de qualidade de rotina e é um excelente ponto de partida. Estes são fáceis de utilizar e pouco dispendiosos e por isso encontraram uma aplicação ampla na indústria de revestimentos, mas no entanto são limitados para aplicações que exigem um estudo mais pormenorizado. Dai, o estudo das propriedades viscoelásticas com o reómetro adequado à amostra em conjunto com as medições de viscosidade retiradas de um viscosímetro de Brookfield é particularmente útil para a otimização de uma formulação antes da sua utilização no processo de revestimento [50]. Neste trabalho, algumas medições de viscosidade no viscosímetro de Brookfield foram feitas como teste de controlo no desenvolvimento de soluções.

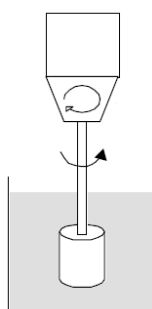


Figura 32 - Esquema do viscosímetro de Brookfield [47].

2.4.2.5 Ensaios reológicos de caracterização

Os reómetros rotacionais são aparelhos que permitem a aplicação de tensões, ou de deformações, controladas em regime estacionário ou em regime oscilatório, possibilitando a medição das propriedades viscosas e viscoelásticas respetivamente.

Ambas as propriedades foram utilizadas ao longo do presente trabalho para estudar as principais diferenças reológicas entre diferentes tipos de solução de PVOH e amido.

2.4.2.5.1 Ensaio em regime estacionário

Um ensaio em escoamento de corte estacionário utiliza um fluxo contínuo para induzir uma determinada deformação por unidade de tempo, isto é, uma determinada taxa de corte. Uma vez atingido o regime estacionário, a tensão correspondente a essa taxa de corte é, então, medida e a correspondente viscosidade calculada. O ensaio é repetido para diferentes taxas de

corte, sendo o resultado normalmente expresso sob a forma de reogramas (curva de fluxo e diferença de tensões normais em função da taxa de deformação de corte e temperatura) [40].

2.4.2.5.2 Ensaio em regime dinâmico

Nestes ensaios os materiais são submetidos a um estado de deformação simples que varia sinusoidalmente com o tempo com uma determinada amplitude e frequência angular.

2.4.2.5.2.1 Varrimento em amplitude

De um modo geral, as propriedades dos materiais são independentes da deformação aplicada até um valor limite desta, γ_c , a partir do qual o módulo decai. Assim, quando se pretende caracterizar o comportamento viscoelástico dos materiais, normalmente começa-se por efetuar um varrimento em amplitude, a uma frequência fixa, de modo a identificar o início da região de comportamento não linear.

2.4.2.5.2.2 Varrimento em frequência

Este é o tipo de teste mais comum em regime oscilatório, fornecendo informação acerca da estrutura molecular dos fundidos.

Uma solução diluída, uma solução concentrada e um gel apresentam comportamentos distintos quando submetidos a um varrimento de frequência, no caso da solução diluída, o módulo dissipativo é maior que o módulo de armazenagem durante toda o intervalo de frequências, no entanto, os módulos aproximam-se em valores mais elevados de frequência. As curvas do módulo dissipativo e de armazenagem interseitam-se no meio do intervalo de frequência para soluções concentradas, indicando a clara tendência de predominância do comportamento elástico em valores mais elevados de frequência. A frequência em que o módulo dissipativo se iguala ao módulo de armazenagem torna-se útil para a avaliação de produtos. Neste ponto o ângulo de fase é igual a $\pi/4$, onde é significativamente maior o módulo dissipativo em toda a gama de frequências e aonde se observa que os módulos apresentam

forte dependência com a frequência. A situação descrita anteriormente ocorre mais predominantemente em caso de géis [17].

2.4.2.5.2.3 Varrimento em temperatura

Os varrimentos em temperatura são especialmente úteis quando se pretende caracterizar o comportamento de sólidos (temperaturas de transição, graus de cristalinidade e morfologia), mas também, no caso de fundidos, na obtenção de dados que possam vir mais tarde a ser utilizados através do recurso ao princípio de sobreposição tempo – temperatura [40].

3 TRABALHO EXPERIMENTAL

3.1 Preparação das amostras para o estudo do comportamento mecânico, reológico e de degradação

A formulação das soluções e a mistura física dos componentes é um processo importante. Os revestimentos utilizados são soluções de base aquosa. A tarefa de quem formula as soluções (técnico do laboratório) é produzir um composto misto, de tal maneira que o processamento deste material não terá problemas e a partir deste composto será produzido um tecido revestido com as propriedades exigidas pelo cliente a um preço correto. O trabalho do técnico, começa com a seleção dos materiais e a formulação da “receita”, e também inclui a mistura física de todos os constituintes para produzir um composto uniforme, o qual terá que ser estável durante a armazenagem e durante o processo de revestimento. No Anexo 1 encontram-se as tabelas com a designação de todas as amostras desenvolvidas ao longo deste trabalho, respetivos constituintes e quantidades.

Para produzir as soluções no laboratório de preparação de amostras do DEP foi necessário montar um sistema com uma placa de aquecimento e um misturador (figura 33).



Figura 33 - Configuração do sistema de produção das soluções.

Os materiais utilizados nas soluções para o estudo reológico e mecânico incluem o amido de milho (fornecido pela COPAM); o PVOH 05-88; o PVOH 17-88; o PVOH 24-88 e o PVOH 05-99 (fabricados pela SUNDY). Será então utilizada uma grade classificada como completamente hidrolisada (99% - grau de hidrólise) e uma grade parcialmente hidrolisada (88% - grau de

hidrólise) e dentro de cada grade de álcool polivinílico trabalhar-se-á com diferentes pesos moleculares.

Já os materiais utilizados nos revestimentos para o estudo de degradação incluem o amido de milho; o PVOH 24-88 e uma solução de base acrílica fornecida pela empresa (referência: POLYCRIL 200 FR_11), em que se retirou da formulação o espessante DICRYLAN THICKNER HV 30. Um suporte têxtil de PLA foi utilizado na produção das amostras.

Para todas as soluções (exceto as soluções acrílicas que foram preparadas no laboratório da empresa) encheu-se um recipiente metálico com 250 ml de água (valor base de todas as soluções preparadas) e adicionou-se as quantidades requeridas de material para o fabrico da solução. Adicionou-se gradualmente o material à água fria, agitando bem de modo a dispersar as partículas e a não criar ar dentro da solução. É importante que se adicione o PVOH em água fria primeiro, especialmente para as grades parcialmente hidrolisadas, para permitir uma boa dispersão antes que as partículas inchem. Se o material é adicionado a quente, as partículas incham rapidamente e juntam-se antes de se atingir a completa dissolução. Depois a solução foi aquecida. As grades parcialmente hidrolisadas (87% - 89%) devem ser aquecidas até aos 85°C e as grades completamente hidrolisadas (97,5% - 99,5%) devem ser aquecidas até aos 95°C. Após a placa de aquecimento atingir a temperatura indicada para uma ótima solubilidade do material, manteve-se a agitação e a dispersão à mesma temperatura durante o tempo necessário. Depois retirou-se o recipiente e deixou-se arrefecer a solução, antes desta ser transferida para outro recipiente com tampa. A solução pode então ser utilizada para revestir e pode também ser armazenada por alguns dias, sendo que é provável que ganhe alguma viscosidade ou até atinja um estado de pré-gel, que desaparece por nova agitação.

Para produzir as soluções que incluíam na sua formulação o PVOH 05-99 foi utilizada uma temperatura de aquecimento de 250 °C durante 40 minutos. No caso das soluções que incluíam o PVOH 24-88 foi utilizada uma temperatura de aquecimento de 150°C durante 50 minutos. Para as soluções em que foram utilizadas 25 ou 37.5 gramas de PVOH 17-88 ou de PVOH 05-88, a temperatura aplicada foi de 250°C e o tempo empregue foi de 40 minutos. Relativamente às soluções que tinham na sua formulação 50g de PVOH 17-88 ou de PVOH 05-88 foi utilizada uma temperatura de aquecimento de 150°C durante 50 minutos. A velocidade de agitação foi a mesma utilizada para todas as soluções, nomeadamente, 524.35 rpm.

Para produzir a solução de revestimento da amostra R6 empregue no estudo de degradação, o mesmo equipamento de produção das outras soluções foi utilizado, em que a temperatura da placa de aquecimento foi de 250°C e a velocidade do agitador de 524.35 rpm.

Para realizar o procedimento experimental é necessário fazer alguns testes antes ajustando assim a velocidade do agitador, definir a temperatura da placa de aquecimento e saber as quantidades exatas a adicionar de cada matéria – prima aquando a preparação do PVOH com o amido.

3.1.1 Modo de preparação das amostras a fim de realizar o estudo mecânico e o estudo de degradação

A aplicação de técnicas de caracterização para a avaliação dos materiais através de pequenas amostras em laboratório é essencial para o sucesso de qualquer revestimento. O processo de revestimento e o tempo que demora a concluir o mesmo em máquinas industriais tem custos elevados e deve ser utilizado apenas para a produção real dos produtos. Idealmente, um modelo de laboratório de uma máquina de revestimento de pequenas dimensões deve ser utilizado, o qual pode reproduzir, tanto quanto possível, as condições existentes na produção efetiva, como o controlo do fluxo de ar e a temperatura.

Estas condições podem ser otimizadas através do revestimento de muitas amostras, avaliando assim os resultados, incluindo o tempo e a temperatura para velocidades de revestimento ótimas, bem como a escolha do polímero ou mistura de polímeros para as soluções de revestimento e diferentes concentrações de vários aditivos também influenciam e podem aperfeiçoar as condições de processo. Este trabalho experimental pode economizar muito tempo no processo às máquinas de produção e obter informações importantes sobre o comportamento dos materiais, as quais serão de um valor incalculável para o caso de surgirem problemas. O trabalho de laboratório fornece informações sobre as propriedades das soluções. Para a produção dos filmes é feita uma simulação do processo de revestimento no laboratório de desenvolvimento de revestimentos da Endutex.

Foi utilizado uma máquina de revestimento de proporções pequenas (figura 34) para produzir os filmes que serão empregues nos testes de tração.



Figura 34 - Máquina (forno) de revestimento existente no laboratório da Endutex Revestimentos Têxteis SA.

Na produção dos filmes, o método revestimento direto foi utilizado. Basicamente, o método consistiu no espalhamento da solução aquosa através de um laminador para o suporte (papel U/C –Ultracast Patent), de maneira a formar uma camada continua (figura 35). Consegue-se observar neste ponto como o material se comporta em termos de escoamento ao depositar a solução no suporte e avalia-se a sua capacidade de revestimento (maior facilidade em formar filme, se forma uma camada de fluido com espaços sem material e até se chega mesmo a formar filme quando a solução é depositada). O composto líquido é à base de água e depois da evaporação da mesma no forno, este deixa um depósito da mistura polimérica ou polímero sobre o papel. A temperatura escolhida para o processo de revestimento foi de 100 °C (o limite de temperatura está condicionado a partir da resistência térmica do substrato têxtil a utilizar e para um suporte em PLA é de cerca de 100-120°C) e o tempo ideal encontrado para formação de filme foi de 12 minutos.



Figura 35 - Papel Ultracast Patent revestido com uma película fina de material e momento de retirada do sistema que contém o suporte apos conclusão do processo.

O método de revestimento direto também foi utilizado na produção das amostras para o estudo de degradação. Em primeiro lugar é posicionado o substrato de PLA no equipamento e

depois espalha-se a primeira camada de solução sobre o mesmo (foram colocadas duas camadas de material sobre o substrato). O conjunto é depois colocado no forno a uma temperatura de 100°C durante 2 minutos e depois retira-se para o espalhamento da segunda camada e mais uma vez o conjunto vai ao forno a uma temperatura de 100°C durante 2 minutos. Testes foram realizados para determinar o tempo necessário e a temperatura adequada para tal, de modo a que o lado revestido não fica-se com efeito cola ou por outro lado o revestido chega-se mesmo a degradar devido a elevadas temperaturas.

3.2 Caracterização mecânica das amostras

Para a caracterização das propriedades mecânicas de todos os filmes produzidos a partir das soluções em estudo foram efetuados ensaios de tração numa máquina universal de ensaios mecânicos ZWICK à temperatura ambiente (equipamento de ensaios de tração que se encontra no laboratório de propriedades mecânicas do Departamento de Engenharia de Polímeros).



Figura 36 - Máquina universal de ensaios mecânicos ZWICK.

O ensaio de tração realizado para cada amostra foi efetuado à temperatura ambiente de 24°C e a velocidade de estiramento que ocorreu o teste era de 5 mm/min. A célula de carga registrou as força em Newton durante o ensaio, a distância inicial entre amarras era de 25 mm e não foi estipulada uma deformação máxima, porém a interrupção do teste foi feita logo após a rotura do provete. A figura seguinte exhibe o conjunto (suporte em papel que possibilita a medição das propriedades mecânicas da amostra e o provete em si em estudo que se encontra no centro

do suporte) que se coloca entre as amarras do equipamento. A amostra da película produzida tem como dimensões 1 x 2.5 cm. No suporte em papel, o retângulo exterior tem 3.5 x 8.5 cm e o retângulo interior tem 1.5 x 2.5 cm. De cada filme obtido a partir de uma dada solução foram produzidos dez provetes.

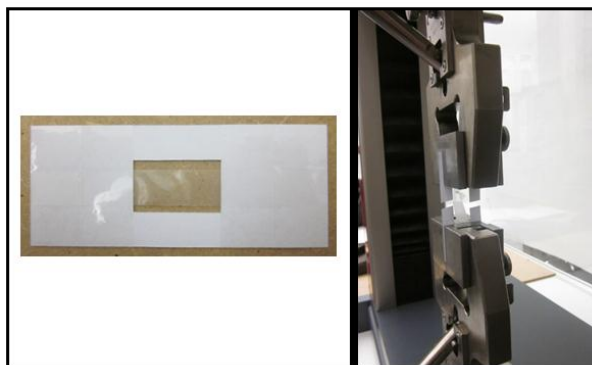


Figura 37 - Forma do sistema que contém a amostra a ensaiar e sistema colocado no equipamento de teste.

Com os dados obtidos através dos ensaios de caracterização mecânica foram calculados os valores da tensão nominal e da deformação e deste modo foi possível fazer o gráfico com a curva de tensão-deformação e analisar o comportamento mecânico de cada material (Anexo 2). As propriedades medidas no ensaio foram o módulo de elasticidade (E), a tensão de cedência (σ_{ced}), a tensão de rotura (σ_{rot}), a tensão máxima (σ_{max}), a deformação à rotura (ϵ_{rot}) e a deformação de cedência (ϵ_{ced}).

3.2.1 Análise e Discussão dos Resultados

3.2.1.1 Análise de filmes produzidos a partir soluções aquosas que contêm o PVOH 05-88

Das nove soluções preparadas a partir do polivinil álcool parcialmente hidrolisado PVOH 05-88, apenas duas não foram compatíveis com a formação de filme como referido anteriormente (devido a ambas não terem uma viscosidade mínima para formação de uma camada continua de material quando espalhadas). Os provetes dos filmes obtidos através das restantes soluções foram então submetidos a ensaios de tração. Após tratamento de dados e análise dos gráficos tensão vs. deformação observou-se que o filme feito a partir de uma solução aquosa com apenas 50g de PVOH 05-88 (solução A7) tem a maior rigidez ($E = 1955.68 \text{ MPa}$) e

é o que suporta uma maior tensão de valor 62.56 MPa. Ao adicionar uma quantidade de amido igual à do PVOH à solução anterior (solução A9), o valor do módulo diminui ($E = 1461.05$ MPa) e consequentemente a tensão que o material aguenta também ($\sigma = 36.21$ MPa). Mas ao adicionar apenas 25 g à solução A7 o módulo de elasticidade diminui para metade ($E = 936.95$ MPa) e a tensão máxima suportada pelo material também diminui aproximadamente para metade ($\sigma = 29.64$ MPa). Os filmes resultantes das soluções A7, A8 e A9 são materiais frágeis, com um elevado módulo de elasticidade e uma tensão de cedência mal definida. No caso de um filme obtido de uma solução aquosa com 37.5 g de PVOH 05-88 e 18.75 g de amido de milho o diagrama tensão vs. deformação mostra um filme com um elevado módulo de elasticidade ($E = 1116.99$ MPa), um ponto de limite de escoamento bem definido e uma longa deformação (9.33 %) antes da rotura. Os restantes filmes resultantes do conjunto de soluções em estudo que contêm PVOH 05-88 tem deformações à rotura entre 3 e 4 %. Ao duplicar a quantidade de amido presente na solução A5 o módulo de elasticidade do filme resultante diminui significativamente ($E = 247.13$) MPa e a tensão máxima igualmente ($\sigma = 3.40$ MPa). O filme obtido a partir da solução A6 é um material frágil. Quanto às soluções A2 e A3 a quantidade de ambos os componentes presentes (PVOH e amido) é baixa e apresentam valores dos módulos de elasticidade e de tensões máximas suportadas relativamente pequenos comparativamente com as soluções mais concentradas de PVOH 05-88 (como a solução A7). O módulo elástico do filme obtido através da solução A2 é de 249.91 MPa que diminui para 146.85 MPa ao duplicar a quantidade de amido presente nesta solução. Por conseguinte ao aumentar a quantidade de amido o material tornou-se mais frágil, a deformação até ao ponto de rotura do filme foi menor e não se observou um ponto de cedência relativo nas curvas apresentadas no diagrama A3.

3.2.1.2 Análise de filmes produzidos a partir soluções aquosas que contêm o PVOH 17-88

Para o conjunto de filmes produzidos a partir das soluções que utilizam um PVOH de igual grau de hidrólise mas maior peso molecular, o PVOH 17-88, o valor do módulo de elasticidade será mais elevado. De uma solução aquosa com apenas 25 g de PVOH 17-88 (solução B1) resulta um filme com um elevado módulo de elasticidade (3038.84 MPa), que suporta um valor máximo de tensão de 65.07 MPa. Através da observação do diagrama deste filme confirma-se que este é um material frágil pois a deformação é pequena antes da rotura e a tensão de rotura é igual à tensão máxima. Ao adicionar também 25 g de amido à solução B1

diminuiu-se o módulo de elasticidade do filme para 1036.07 MPa (mais de metade do valor do filme que contem apenas PVOH 17-88) e a tensão máxima suportada pelo material passa para 15.90 MPa. Quando se adiciona 12.5g de amido em vez das 25 g à solução B1, ambas as propriedades do filme ($\sigma_{\max}$ e E) diminuem como no caso anterior mas a deformação à rotura aumenta para o dobro ($\epsilon_{\text{rot}} = 6.89 \%$). Os filmes produzidos pelas soluções B2 e B3 são filmes frágeis mas não tão frágeis como o filme produzido a partir da solução B1, pois ambos ainda apresentam uma certa deformação antes da rotura do provete.

Através de uma solução que contenha 37.5 g de PVOH 17-88 (solução B4) produziu-se um filme de elevado módulo de elasticidade ($E = 1629.14 \text{ MPa}$) que suporta uma tensa máxima de 38.13 MPa. Ao adicionar a mesma quantidade de material em amido o filme produzido apresentou menor módulo de elasticidade ($E = 785.99 \text{ MPa}$) e menor tensão máxima suportada ($\sigma_{\max} = 11.45 \text{ MPa}$). No entanto quando se adiciona menor quantidade de amido (18,75 g), o módulo de elasticidade e a tensão máxima diminuem ainda mais ($\sigma_{\max} = 3.40 \text{ MPa}$ e $E = 258.20 \text{ MPa}$) e a deformação à rotura quadruplicou ($\epsilon_{\text{rot}} = 18.51 \%$). Os filmes obtidos através das soluções B4, B5 e B6 são considerados frágeis com valores de tensões de cedência mínimas ou mesmo irrelevantes em que a tensão máxima é praticamente igual à tensão de rotura do material. No entanto os filmes resultantes das soluções B5 e B6 apresentam ainda uma certa deformação após atingida uma tensão máxima no ensaio.

Um filme resultante de uma solução aquosa que contenha somente 50g de PVOH 17-88 (solução B7) tem um módulo de elasticidade bastante elevado ($E = 2312.46 \text{ MPa}$) e aguenta uma tensão máxima de 63.40 MPa. O gráfico tensão vs. deformação caracteriza este filme claramente como um material frágil com um ponto de cedência mal definido. Ao adicionar 50 g de amido à solução B7, o filme produzido terá um módulo elástico bastante inferior ($E = 993.76 \text{ MPa}$) e a tensão máxima que o material aguenta também será menor ($\sigma_{\max} = 18.38 \text{ MPa}$). Ao adicionar uma menor quantidade de amido (25g) à solução B7, $\sigma_{\max}$ e E diminuem e a deformação total aumenta ($\epsilon_{\text{rot}} = 8.45 \%$ para a solução B8). As soluções B8 e B9 originam filmes com um carácter menos frágil, isto é, tem um comportamento dúctil quando sujeitos a um ensaio de tração em que o módulo de elasticidade é muito menor do que o filme obtido a partir da solução B7 e um alongamento moderado após uma cedência mínima do material.

3.2.1.3 Análise de filmes produzidos a partir soluções aquosas que contêm o PVOH 24-88

Os filmes produzidos através das soluções que contêm o PVOH 24-88 como único componente de solução aquosa (soluções C1, C4 e C7) obtiveram valores bastante mais elevados para o módulo de elasticidade e para a tensão máxima suportada comparativamente aos filmes obtidos através de misturas de PVOH 24-88 e amido. Uma solução aquosa com 25 g de PVOH 24-88 (solução C1) produziu um filme com um módulo de elasticidade igual a 3351.06 MPa que suporta uma tensão máxima de 81.65 MPa. Ao adicionar outros 25 g de amido à solução C1, ambas as propriedades mecânicas $\sigma_{\max}$ e E do filme diminuem ($\sigma_{\max} = 25.35$ MPa e $E = 910.63$ MPa). Contudo ao juntar à solução C1 apenas 12.5 g de amido o módulo do filme produzido diminui muito mais ($E = 294.44$ MPa da solução C2), a tensão suportada também diminui ($\sigma_{\max} = 5.25$ MPa), mas no entanto a deformação total do filme aumenta ($\epsilon_{\text{rot}} = 3.60$ % para C1 e $\epsilon_{\text{rot}} = 8.12$ % para C2). Os filmes C1 e C3 são materiais frágeis apesar de apresentarem um ponto de cedência antes de atingida uma tensão máxima que corresponde à tensão de rotura. O filme obtido através da solução C2 é caracterizado pela ocorrência de um ponto de cedência aos 2% de deformação seguido de um estiramento moderado irreversível.

A partir da solução aquosa com 37,5 g de PVOH 24-88 (solução C4) produziu-se um filme com o módulo de elasticidade de 2326.27 MPa que suporta uma tensão máxima de 64.37 MPa e a curva representativa do seu comportamento mecânico caracteriza-o como um material frágil com um alongamento pequeno antes de se atingir o ponto máximo de limite de resistência à tracção. Ao adicionar 18,75g de amido à solução C4 obteve-se um filme com uma curva tensão vs. deformação bastante diferente. Verifica-se que o módulo de elasticidade é logo muito menor (a solução C5 tem $E = 128.11$ MPa) e a tensão suportada também (a solução C5 tem $\sigma_{\max} = 1.72$ MPa). No entanto a deformação à rotura deste filme é muito maior ($\epsilon_{\text{rot}} = 15.96$ %) e um ponto de cedência é bem evidente aos 1.65 % de deformação. Caso se adicione uma quantidade de amido igual (37.5 g) à do PVOH na solução C4 o módulo do filme obtido diminui drasticamente para o valor de 88.11 MPa e a tensão máxima para 1.42 MPa. A curva representativa da tensão em função da deformação caracteriza o material resultante da solução C6 de dúctil com um ponto limite de escoamento bem definido a 1.72 % de deformação.

Um filme produzido a partir de uma solução aquosa com 50g de PVOH 24-88 (solução C7) tem um módulo elástico de 1444.30 MPa e a tensão máxima que aguenta este material é

de 41.86 MPa. Este filme é frágil e com uma deformação à rotura pequena de 4.47%. Ao adicionar 25g de amido de milho à solução C7 o módulo do filme diminui e toma o valor de 961.25 MPa, a tensão máxima diminui igualmente para o valor de 18.67 MPa e a deformação à rotura aumenta significativamente para 10.27 %.O gráfico tensão vs. deformação deste filme resultante da solução C8 caracteriza o material com um elevado módulo de elasticidade, um estiramento grande após cedência. Se em vez de se adicionar 25g de amido, mas sim 50 g à solução C7, ambas as propriedades mecânicas (E e $\sigma_{\max}$) do filme obtido também diminuiram e a deformação à rotura é praticamente igual ($\epsilon_{\text{rot}} = 9.51$) à do filme produzido através da solução C8. Para o filme obtido através da solução C9 a curva que representa tensão vs. deformação e caracteriza o material é muito semelhante à curva do filme resultante da solução C8 variando ligeiramente os valores das tensões máximas. As soluções C8 e C9 formam materiais rígidos, de elevado módulo de elasticidade e com uma grande deformação após uma cedência inicial mais ao menos a 2%. Também se verificou neste conjunto de soluções estudadas designadas pela letra C, que quanto maior a quantidade de polivinil álcool adicionada a uma solução aquosa que contenha apenas este componente menor o módulo de elasticidade.

3.2.1.4 Análise de filmes produzidos a partir soluções aquosas que contêm o PVOH 05-99

Das 9 soluções do conjunto em estudo que contêm na sua formulação um polivinil álcool de uma grade completamente hidrolisada, o PVOH 05-99, só apenas 6 soluções foram úteis para a formação de filme, provavelmente devido ao baixo peso molecular do PVOH utilizado e por isso as soluções que formaram filme foram as mais concentradas, mais concretamente, as soluções que tinham 50 g ou mais de material (quer seja mistura ou simplesmente PVOH existente na solução).

O filme produzido a partir de uma solução aquosa com 25g de cada componente (amido e PVOH) tem um considerado módulo elástico ($E = 716.37$ MPa), mas quando sujeito a uma tensão máxima de 7.03 MPa a rotura do material acontece logo depois e consequentemente a deformação total é mínima ($\epsilon_{\text{rot}} = 1.67$ %).O diagrama tensão vs. deformação deste material caracteriza-o como um filme frágil.

De uma solução aquosa que contenha 18.75 g de amido e 37.5g de PVOH 05-99 produziu-se um filme com um módulo de elasticidade muito elevado ($E = 1533.44$ MPa) e que

suporta uma tensão máxima de 36.53 MPa, a qual corresponde à tensão de rotura. A solução D5 origina uma filme quebradiço com uma deformação moderada ($\varepsilon_{rot} = 3.52 \%$) antes da rotura acontecer. Se em vez de adicionar 18.75 g de amido, mas 37.5g deste material a uma solução aquosa que também contenha 37.5 g de PVOH 05-99 (a solução fica com a mesma quantidade de cada componente), o filme produzido a partir desta solução (solução D6) tem um módulo de elasticidade bastante elevado de valor igual a 1625.34 MPa, a maior tensão q este filme pode aguentar é de 28.54 MPa e o estiramento que tem até à rotura é mínimo (2.60 %). Por conseguinte este material é frágil.

Um filme obtido através de uma solução aquosa que contenha apenas um componente, sendo este o PVOH 05-99 que está presente com 50 g, tem um modulo de elasticidade muito elevado ($E = 1765.19$ MPa) e suporta uma tensão máxima de 56.44 MPa. A deformação total deste filme é 4.93 % e através da observação da curva tensão vs. deformação verifica-se um alongamento moderado apos o filme atingir a tensão máxima que pode suportar e o ponto de cedência não é claro. Ao adicionar 25 g de amido à solução anterior (solução D7), o filme produzido a partir desta nova solução tem um módulo de elasticidade praticamente igual ($E = 1745.53$ MPa), mas no entanto a tensão máxima suportada é menor ($\sigma_{max} = 46.27$ MPa) e a deformação à rotura também ($\varepsilon_{rot} = 3.91 \%$). Ao observar o diagrama resultante do teste de tração deste filme verifica-se que a curva característica não apresenta claramente um ponto de cedência e que a tensão de rotura é igual à tensão máxima, tratando-se assim de um material frágil.

Já no caso da solução D9 à qual se juntou 50g de amido a 50 g de PVOH 05-99, o filme obtido exibiu um módulo de elasticidade muito inferior ($E = 372.94$ MPa) comparativamente aos filmes obtidos a partir das soluções D7 e D8. A tensão máxima suportada pelo filme também foi muito menor, de valor igual a 5.48 MPa. Logo após a cedência do material a uma tensão de 5.07 MPa, a rotura ocorreu a seguir a uma tensão máxima de 5.44 MPa. Portanto, este filme é considerado dúctil comparativamente aos restantes filmes produzidos com o PVOH 05-99 apesar da pequena deformação à rotura (3.01 %) que apresenta.

3.3 Caracterização do comportamento reológico das amostras

As medições de rotina da viscosidade antes do processo de revestir deve ser parte do sistema de controlo de qualidade para o técnico de laboratório. Muitas vezes, um problema é

detetado depois das soluções serem todas empregues no processo de produção. Se os dados reológicos não estão disponíveis, pode ser muito difícil determinar a origem do problema. É possível guardar as amostras e caracterizá-las mais tarde. No entanto, a viscosidade de alguns líquidos altera-se com o tempo. Se os dados reológicos não são estudados, estes devem ser uma prioridade.

A viscosidade aparente de todas as soluções foi medida para efeitos de controlo e estudo num Viscosímetro de Brookfield. Os dados recolhidos encontram-se no Anexo 4.



Figura 38 - Viscosímetro de Brookfield existente no laboratório da Endutex Textéis SA.

O processo de medição da viscosidade das soluções através do viscosímetro de Brookfield também incluiu as soluções acrílicas. A quantidade de amido (30 phr) é o limite máximo que se pode adicionar deste material à solução acrílica, pois verificou-se experimentalmente que acima deste valor a dispersão não é manuseável ($\eta > 2000$ Poise).

Nem todas as soluções obtiveram um valor de viscosidade mínima para formar uma camada contínua de material quando espalhado por uma racla que forma uma película de espessura igual a 0.2 mm. Essas soluções foram a A1,A4,D1,D2 e D4 que independentemente do grau de hidrólise do PVOH que contêm nas suas formulações não conseguiram obter uma certa viscosidade no fluido devido ao baixo peso do PVOH empregue e à baixa quantidade de material existente na solução aquosa (as soluções têm um carácter muito líquido). O adicionamento de uma certa quantidade de amido já permite a formação de filme a partir destas soluções.

No conjunto de soluções estudadas, foram registadas viscosidades relativamente menores nas soluções que continham PVOH 05-88 ou PVOH 05-99 devido ao baixo peso molecular do polivinil álcool comparativamente às viscosidades registadas para as soluções que continham o PVOH 17-88 ou o PVOH 24-88. Em geral ao juntar amido ao PVOH puro, a solução aumenta a sua viscosidade e quanto maior a quantidade de amido adicionada maior o valor registado de viscosidade para a solução. Algumas soluções muito concentradas obtiveram o

valor de viscosidade igual a 2000 P. Estas soluções podem ser utilizadas para formar um revestimento, mas são de difícil espalhamento no substrato e exigem uma maior força de trabalho para escoamento.

Devido ao tempo necessário e aos custos que envolveria de um estudo reológico detalhado para cada uma das soluções que originaram filmes, decidiu-se selecionar as soluções que cumprissem os critérios descritos a seguir. Em primeiro lugar a solução tinha que ter uma viscosidade aparente retirada através do viscosímetro de Brookfield compreendida entre $100 \text{ P} < \eta < 500 \text{ P}$ e em segundo o filme produzido a partir desta solução deveria suportar uma tensão máxima superior a 10 MPa ($\sigma_{\text{max}} > \text{MPa}$).

Por conseguinte, deu-se continuação ao trabalho de investigação com o estudo reológico, descrito a seguir, para as soluções B3, C3, C7 e D6 de modo a avaliar o seu potencial como revestimento têxtil.

3.3.1 Testes de reometria

É importante que a amostra a caracterizar seja homogênea, sem bolhas e tensões residuais. O armazenamento das amostras pode ser crítico, especialmente se o polímero é capaz de absorver ar ou água ou degradar por exposição ao ar. Geralmente é melhor fazer os testes de caracterização, logo que seja possível, após a preparação das amostras.

Os estudos reológicos foram realizados em um reômetro rotacional com a geometria de pratos paralelos. O prato de baixo que enrosca no equipamento e fica imóvel durante o ensaio tinha um diâmetro de 25 mm e o prato de cima tinha consequentemente também 25 mm. A distância padrão utilizada entre pratos (gap) foi de 1 mm. A figura seguinte mostra o reômetro utilizado para realizar os ensaios (TA instruments AGR2) e a geometria de pratos paralelos do reômetro.

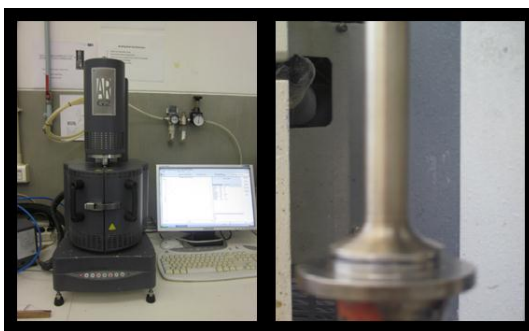


Figura 39 - Reômetro TA instruments AGR2 e configuração geométrica de pratos paralelos.

O procedimento para colocar a amostra no reômetro também afeta os resultados dos ensaios. O método normal e o que foi utilizado é moldar amostras que sejam ligeiramente maiores do que o “gap” do reômetro, ajustar a distância (gap) entre pratos para o seu valor e depois retirar o excesso de polímero à volta da borda, isto é, a amostra deverá ficar na forma de um cilindro de base circular. Uma certa habilidade é necessária para executar esta tarefa de uma maneira reprodutível.

O processo de medição das propriedades reológicas deve incluir o teste de varrimento em temperatura, o teste de varrimento em frequência e teste de varrimento de amplitude em deformação ou tensão. A temperatura deve estar bem acima do ponto de fusão (para polímeros cristalinos) e do ponto da temperatura de transição vítrea (para polímeros amorfos), mas não demasiado elevada, para minimizar a degradação térmica durante o teste. O tempo de vida de uma amostra no reômetro depende dos polímeros utilizados para a produção das amostras, da quantidade de cada componente presente na solução, do tipo de estabilizadores presentes e da temperatura de teste. É sempre aconselhável determinar este tempo de vida para a solução em estudo e a temperatura adequada para a sua análise, por meio de um teste de varrimento em tempo.

Portanto, um controlo preciso da temperatura da amostra é essencial. Devido à inércia térmica do aparelho, um certo tempo será necessário para a distribuição da temperatura pelo dispositivo elétrico e assim se tornar uniforme. Isto afetara o espaçamento entre os pratos paralelos, como também a temperatura da amostra e por isso é vantajoso iniciar o sistema de controlo da temperatura várias horas antes de fazer uma medição.

A fim de estudar detalhadamente as propriedades reológicas foram realizados os seguintes testes de caracterização para cada uma das soluções selecionadas:

- *Ensaio em escoamento de corte estacionário*, para obter a curva de fluxo de cada amostra, de modo a perceber qual o comportamento do material em função de uma gama de taxas de corte aplicadas. Este ensaio, que implica a análise das propriedades viscosas proporciona assim uma previsão do comportamento das soluções durante a fase de espalhamento no processo de revestimento.

O ensaio foi realizado com uma temperatura constante de 24°C. O eixo horizontal do gráfico representa uma sucessão de valores de taxas de corte e a gama de valores de interesse, para obtenção da representação gráfica da viscosidade em função da taxa de corte, estão

compreendidos entre 0.1 e 1000 (1/s). Em ambos os eixos do gráfico os valores são apresentados em escala logarítmica.

- *Varrimento em amplitude*, primeiro ensaio a realizar em regime dinâmico para identificação da região linear viscoelástica, na qual a tensão de corte é proporcional à deformação por corte e a viscosidade complexa e os módulos G' e G'' (que são praticamente constantes) são independentes da amplitude de deformação.

A fim de determinar a região de resposta viscoelástica linear (RVL) de cada amostra e assim escolher um valor de deformação e de frequência dentro desta zona, apropriado para utilizar nos restantes testes dinâmicos, testes de varrimento em deformação com um intervalo de valores compreendidos entre 0.1 e 100 %, a frequências fixas de 0.1, 1 e 10 Hz foram realizados em modo oscilatório. Uma representação gráfica dos módulos G' e G'' vs. γ foi realizada para perceção da RVL. As medições foram feitas à temperatura de 24 °C e foram selecionados 31 pontos a retirar durante o ensaio. O comprimento da RVL indica a capacidade de resistência ao fluxo da amostra e a sua estabilidade ao longo de uma gama de deformações por corte.

- *Varrimento em frequência*, realizado em regime oscilatório que fornece informação sobre a estrutura molecular da solução em análise. A resposta do material em estudo com o aumento da frequência é monitorizada a uma deformação constante de 1 % (valor escolhido dentro da região viscoelástica linear) e a uma temperatura constante de 24°C. A gama de frequências utilizada está compreendida entre os valores 0.01 e 100 Hz e um outro parâmetro selecionado foi a retirada de 5 pontos por década. Os resultados deste ensaio também são representados em gráficos com ambos os eixos em escala logarítmica e as propriedades em análise são os módulos G' e G'' em função da frequência.

- *Varrimento em temperatura*, ensaio também realizado em regime dinâmico para compreender o comportamento e alterações dos módulos G' e G'' e da viscosidade complexa (η^*) com o aumento gradual da temperatura e assim entender as mudanças ocorridas na reologia das soluções durante a gelificação e fusão. As soluções foram aquecidas desde os 24 °C a 110 °C com um aumento de temperatura de 2° C por minuto. Os testes em regime oscilatório foram realizados a uma frequência de 1Hz e a uma deformação de corte de 1%,

deformação selecionada dentro do RVL através dos testes de varrimento em amplitude feitos anteriormente. A temperatura à qual o módulo de armazenamento G' é igual ao módulo dissipativo G'' ($G' = G''$ ou $\tan \delta = 1$) foi considerada o ponto da temperatura gel. Nos gráficos observa-se então as alterações induzidas nas propriedades viscoelásticas das amostras devido a um aumento gradual da temperatura ambiente e ajuda-nos a perceber se ocorreu o fenómeno de gelificação, fusão, reticulação e até mesmo degradação nas amostras.

3.3.2 Análise e Discussão dos Resultados

Após concretizar os testes de caracterização reológica procedeu-se ao tratamento dos resultados e à sua interpretação. Para todos os testes reológicos, foram testadas 2 amostras de cada solução e a curva final na representação gráfica de resultados representa a média de ambas. As curvas de fluxo obtidas para as diferentes soluções estão representadas na figura 40.

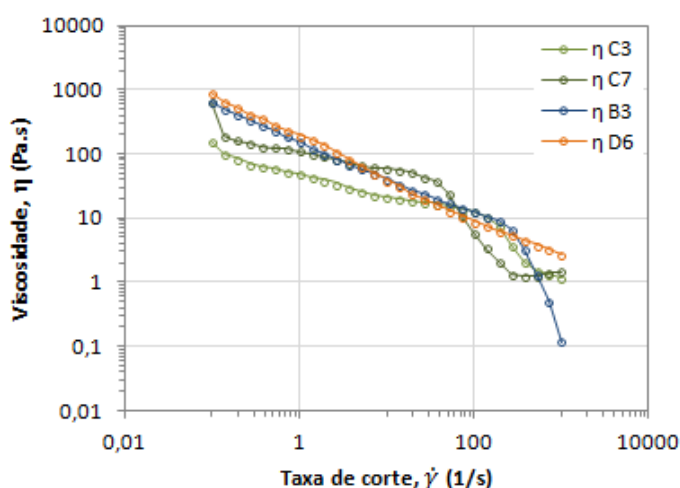


Figura 40 - Curvas de fluxo para as soluções C3, C7, B3 e D6.

A viscosidade da solução C3 para valores de taxas de corte entre $0,1 \text{ s}^{-1}$ e $0,27 \text{ s}^{-1}$ diminui logo, aproximadamente para metade do valor inicial (160.5 para 70.83 Pa.s) e entre as taxas de corte de 0.27 e 100 s^{-1} continua a diminuir mas gradualmente (70.83 para 12.68 Pa.s), a partir deste ultimo valor de taxa de corte a diminuição da η é muito mais significativa, passando a viscosidade de 12.68 Pa.s para 1.17 Pa.s (valor registado a 1000 s^{-1}). Portanto a viscosidade é mínima para taxas de corte muito elevadas e o comportamento reofluidificante é mais evidente para taxas de corte superiores a 100 s^{-1} .

A solução C7 exhibe também um comportamento típico pseudoplástico, onde a viscosidade diminui continuamente ao longo de várias décadas de taxa de corte. Esta solução de

polivinil álcool apresenta um comportamento distinto sob regiões de taxas de corte diferentes na mesma curva de fluxo. A viscosidade a baixas taxas de corte (0.1 a 1 s^{-1}) é praticamente constante. Com o aumento da taxa de corte a viscosidade diminui e a partir do valor de taxa de corte de 51.80 s^{-1} a inclinação da curva de fluxo é mais acentuada, indicando uma grande diminuição da viscosidade de 23.80 Pa.s para 1.45 Pa.s (valor registado para uma $\dot{\gamma} = 999.95 \text{ s}^{-1}$ e depois a η tende a estabilizar. Os valores mais baixos são registados para elevadas taxas de corte. Logo, a amostra apresenta um comportamento próximo do Newtoniano a muito baixas taxas de corte e pseudoplástico a elevadas taxas de corte. Na região em que a solução se comporta como um fluido Newtoniano a taxa de deformação é tão lenta que não há alterações entre os entrelaçamentos, nem mudanças na forma das cadeias poliméricas, o movimento browniano irá compensar qualquer mudança imposta no campo de fluxo. Depois existe uma zona de transição, que se estende ao longo de uma gama de taxas de corte até se atingir uma taxa de corte, acima da qual existe uma região em que é mais significativa a lei da potência. Com taxas de corte bastante elevadas (a partir dos 700 s^{-1}), a tão rápida deformação não irá produzir qualquer alteração quer na forma molecular ou no grau de entrelaçamentos. Sendo a “estrutura” do material constante, a viscosidade será mínima e constante.

Na produção das amostras C3 e C7 é utilizado o mesmo tipo de polivinil álcool (PVOH 24-88) e a quantidade de material em solução aquosa é o mesmo (50 g em 250 ml), alterando a formulação do composto (a solução C3 contém PVOH e amido, 25 g de cada um dos materiais e a solução C7 contém apenas 50 g de PVOH). Verifica-se que ao substituir parte do PVOH por amido na solução C3 um primeiro patamar de viscosidade constante semelhante ao de um material Newtoniano é inexistente e a viscosidade diminui bastante enquanto o ensaio decorre. Os valores registados para a viscosidade a elevadas taxas de corte são menores para a solução C3 mesmo com o aumento da viscosidade proporcionado pela adição de amido verificado nas primeiras medições.

Ao analisar o comportamento da solução B3 verifica-se que a viscosidade diminui com o aumento da taxa de corte, como acontece nos casos anteriores. No entanto os valores de viscosidade assinalados entre as taxas de corte de 0.14 e 1 s^{-1} são muito mais elevados do que os valores registados nas soluções anteriores para a mesma gama de taxas de corte. Para uma taxa de corte de 0.14 s^{-1} a viscosidade da solução B3 tem o valor de 509.55 Pa.s , a viscosidade da solução C3 é de 103.19 Pa.s e a viscosidade da solução C7 é de 187.75 Pa.s . A uma taxa de

corte de 1 s^{-1} a viscosidade da solução B3 diminuiu para 152.55 Pa.s, a viscosidade da solução C3 diminuiu para 48.97 Pa.s e a viscosidade da solução C7 diminuiu para 108.92 Pa.s.

Após atingida a taxa de corte de 1 s^{-1} a viscosidade da solução C3 diminui mais e são registados valores muito baixos a partir da taxa de corte de 193.1 s^{-1} . A uma taxa de corte de 517.95 s^{-1} a viscosidade tem o valor de 1.30 Pa.s e para um valor máximo de taxa de corte (999.9 s^{-1}) a viscosidade é mínima (0.12 Pa.s). Não há indício de um patamar Newtoniano, verificando uma curva de fluxo com uma inclinação que começa logo no início do ensaio. É evidente o comportamento reofluidificante para todas as taxas de corte, sendo mais significativo a elevadas taxas de corte.

O polivinil álcool utilizado na solução B3 é do mesmo grau de hidrólise do PVOH empregue nas soluções anteriores, diferindo no peso molecular que é menor (PVOH 17-88). A quantidade de amido em solução relativamente à solução C3 é também de 25 g e o outro componente (PVOH) tem também 25g presentes na solução. Consequentemente os maiores valores de viscosidades para a solução B3 poderão ser devido ao facto do PVOH utilizado ter um peso molecular menor o que facilitou o processo de reticulação entre as macromoléculas do amido e as do PVOH.

A solução D6 apresenta os valores de viscosidade mais elevados e verifica-se na mesma uma forte dependência da viscosidade com a taxa de corte. A uma taxa de corte de 0.1 s^{-1} a viscosidade registada é de 906.85 Pa.s e à taxa de corte 1 s^{-1} o valor da viscosidade é de 198.95 Pa.s. Neste pequeno intervalo de taxas de corte já se verifica uma diminuição significativa da propriedade em estudo. Para uma taxa de corte de 100 s^{-1} a viscosidade acarreta o valor de 8.997 Pa.s que vai diminuindo até ao valor de 2.74 Pa.s registado para uma taxa de corte de 1000 s^{-1} . Não existe um patamar inicial com uma viscosidade constante e uma taxa de corte crítica acima da qual a diminuição da viscosidade é significativa, sendo o comportamento pseudoplástico predominante desde o início do ensaio para todas as taxas de corte. Apesar do PVOH utilizado na formulação da solução D6 ter um menor peso molecular do que o das outras soluções estudadas e o grau de hidrólise também ser diferente (PVOH 05-99) este apresenta elevados valores de viscosidade a baixas taxas de corte devido provavelmente à maior quantidade presente na solução de cada componente (PVOH e amido). À medida que a quantidade de amido aumenta na concentração, a estrutura macromolecular se torna menos organizada e com o aumento da taxa de corte a estrutura do PVOH sofre uma desestruturação e a viscosidade diminui rapidamente.

Para todas as soluções, o modelo da lei de potência é o indicado para exprimir o comportamento não-Newtoniano.

A frequência de 1Hz e a deformação de 1% foram os valores escolhidos dentro da região viscoelástica linear para referência, a utilizar quando necessários nos ensaios dinâmicos de varrimento em temperatura e varrimento em frequência, garantindo assim a sua realização na RVL. Após a análise minuciosa da representação gráfica dos módulos G' e G'' em função da amplitude de deformação (0.1 a 100 %) em todos os ensaios a frequências constantes de 0.1, 1 e 10 Hz para cada amostra, todas as amostras apresentaram maior estabilidade da estrutura química ao longo do intervalo de deformações de corte para uma frequência de 1 Hz. A figura 41 apresenta os gráficos com os parâmetros em estudo (os módulos G' e G'') versus a deformação obtidos através do tratamento de dados resultantes do ensaio de varrimento em deformação.

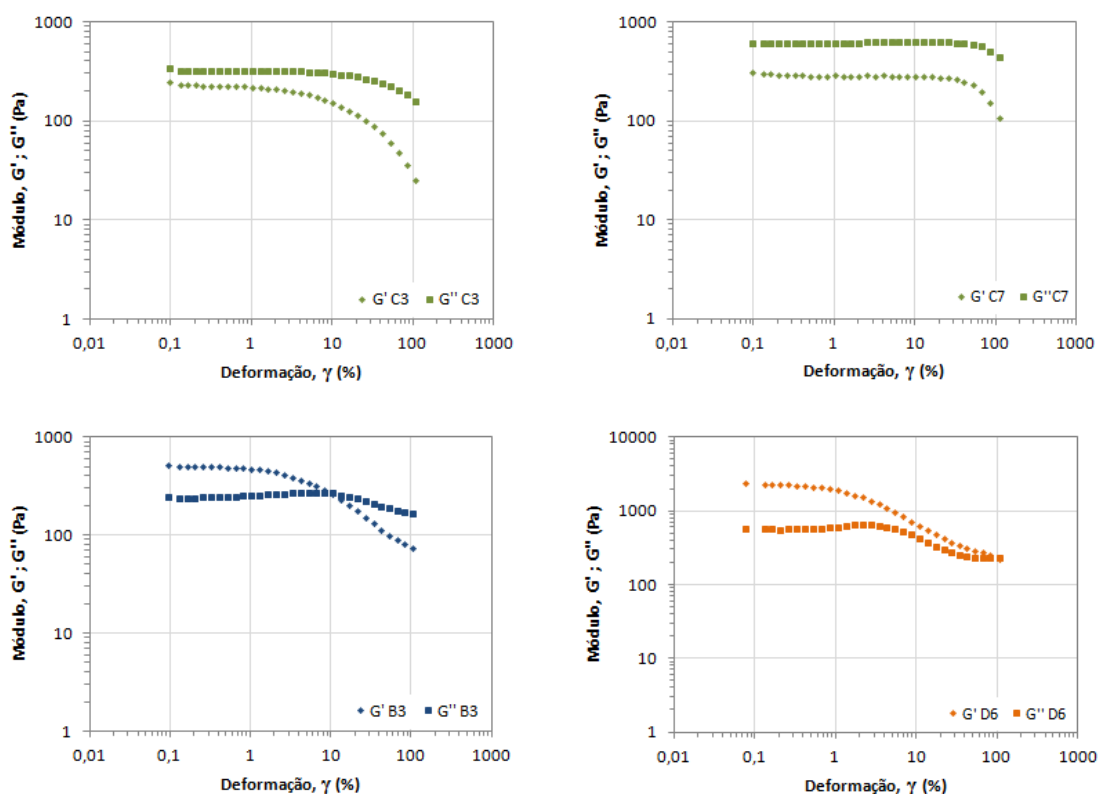


Figura 41 - Gráficos com a representação gráfica dos módulos G' e G'' em função da amplitude de deformação para cada amostra.

A partir da observação do gráfico da amostra C3 verifica-se que a região em que os módulos são independentes da deformação aplicada está compreendida entre as taxas de corte de 0.13 e 1.59 %. No caso da amostra C7 o RVL está compreendido entre os valores de taxas de corte de 0.13 a 20.10 %. O comprimento da região de viscoelasticidade linear será menor para a

solução B3 do que o indicado para a solução C7, em que os valores da taxa de corte estarão entre 0.13 e 2.02 %. Finalmente identifica-se a RVL no gráfico da solução D6 estando compreendida entre os valores 0.12 e 2.63 %. O limite da linearidade pode assim ser determinado quando as propriedades reológicas dinâmicas G' e G'' no varrimento de deformação, passam a variar fortemente após um intervalo em que estes valores se mantêm praticamente constantes. Na Figura 41 observa-se que para cada amostra o intervalo de viscoelasticidade linear está localizado até um certo valor de deformação a partir do qual, o módulo de rigidez e o módulo dissipativo diminuem. O valor intermedio de 1% de deformação foi o escolhido para futura utilização como parâmetro constante nos ensaios realizados para todas as amostras.

Portanto como esperado, os parâmetros reológicos (G' e G'') são constantes e independentes da amplitude da tensão aplicada a baixos valores de deformação. A elevadas deformações, G' e G'' diminuem com o aumento da deformação, indicando um comportamento não linear das amostras.

Os resultados obtidos através do teste de varrimento de frequência feito para cada uma das amostras estão representados na figura seguinte. Como resposta deste ensaio, são obtidos os módulos de armazenamento (G') e de dissipação (G''), que são analisados em função da frequência (f) produzindo o denominado “espectro mecânico”.

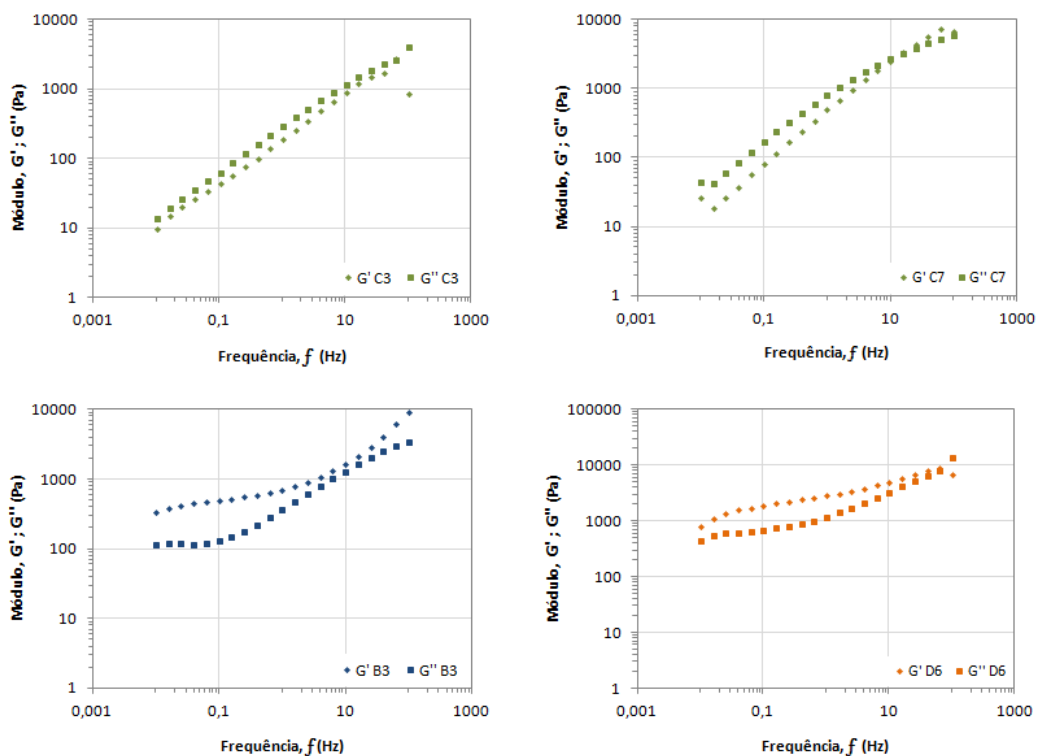


Figura 42 - Gráficos com a representação gráfica dos módulos G' e G'' em função da frequência para cada amostra.

Ao analisar o comportamento da solução C3 submetida ao teste de varrimento de frequência, dentro do regime viscoelástico linear, verifica-se que a amostra comporta-se como um fluido viscoelástico no intervalo de frequências em estudo ($\tan \delta > 1$ e $G'' > G'$). Para um valor de frequência de 10 Hz $G' = 886.35$ Pa e $G'' = 1192.5$ Pa. Mas para uma frequência muito mais elevada de 63.1 Hz $G' = 2721$ Pa e $G'' = 2680$ Pa. O que ocorre neste caso é que o módulo dissipativo é maior que o módulo de armazenagem durante toda a gama de frequências, no entanto, as curvas dos parâmetros em estudo apresentam-se muito juntas e os módulos aproximam-se em valores mais elevados de frequência, o que é indicativo de uma solução diluída.

Este tipo de ensaio permite classificar a solução C7 como uma solução muito concentrada em que na gama de frequência de 0.01 e 10 Hz o comportamento viscoso domina sobre o comportamento elástico ($\tan \delta > 1$ e $G'' > G'$) e a amostra tem o carácter de um fluido viscoelástico no RVL. As curvas dos módulos começam a aproximar-se no valor de frequência de 1 Hz e intersectam-se a uma frequência de baixo valor de 10 Hz ($G' = 2541$ Pa e $G'' = 2704.5$), indicando a clara tendência de predominância do comportamento elástico em valores mais elevados de frequência. Para uma frequência de 63.1 Hz, $G' = 7448.50$ e $G'' = 5125.50$ e

acima desta frequência os módulos aumentam ainda mais de valor, sendo o módulo de armazenamento sempre superior ao módulo dissipativo ($G' > G''$) e a amostra terá assim um comportamento semelhante ao de um sólido viscoelástico. Ao substituir metade da quantidade de PVOH por amido na solução C7 (o que resulta na solução C3) a amostra ficará com um carácter menos viscoso ao longo da gama de frequências utilizadas para o ensaio e os módulos G' e G'' diminuem os seus valores.

A solução B3 é uma solução concentrada com um espectro mecânico semelhante ao de um gel fraco. Os valores registados para os dois módulos dinâmicos G' e G'' apresentam logo elevados valores a uma frequência inicial de 0.01 Hz de 335.65 Pa e 118.92 Pa respetivamente. O módulo de armazenamento predomina em toda a gama de frequências sobre o módulo dissipativo $G' > G''$ e por conseguinte a amostra tem o carácter de um sólido viscoelástico. Da frequência 0.01 Hz a 0.39 Hz os módulos são praticamente independentes da frequência e G' excede consideravelmente o módulo viscoso (G''). Neste intervalo de frequências muito baixo a amostra comporta-se principalmente como um material elástico por causa da presença de uma rede contínua, ou seja, comporta-se como um gel e observa-se que as linhas que representam a dependência de G' e G'' com a frequência são paralelas. Após este intervalo as linhas vão-se aproximando em valores de frequência intermédios (entre 10 Hz e 39.81 Hz) mas nunca se cruzam, no entanto para frequências mais elevadas observa-se que os módulos apresentam forte dependência com a frequência. Portanto numa solução de PVOH e amido, em que o PVOH utilizado tem o mesmo grau de hidrólise mas o peso molecular mais baixo relativamente ao peso molecular do PVOH de outra solução (o que acontece no caso da solução B3 relativamente à solução C3), a diminuição do peso molecular do polivinil álcool levou a um aumento dos valores de G' e G'' , mostrando a forte influência da estrutura molecular formada pelo amido e o PVOH nestes dois parâmetros e sobre o comportamento reológico da solução. A solução C3 tem o comportamento de um fluido viscoelástico e a solução B3 o comportamento de um gel fraco.

Para a solução concentrada D6 temos um espectro semelhante a um gel consistente e muito forte entre as frequências 0.03 Hz e 1 Hz. Neste intervalo de frequências as curvas que representam os dois módulos são praticamente paralelas entre elas e paralelas ao eixo horizontal do gráfico, o que indica uma dependência relativamente muito baixa da frequência, os valores dos módulos são elevados (a uma frequência de 0.63 Hz por exemplo, $G' = 2963.5$ e $G'' = 1200.55$) e G' é bastante superior a G'' . Acima da frequência de 1 Hz há um aumento significativo do valor dos módulos (a uma frequência de 39.81 Hz $G' = 8417$ e $G'' = 6451$) e

verifica-se uma aproximação das curvas representativas dos módulos. No entanto os valores de G' continuam superiores aos de G'' a elevadas frequências e observa-se um cruzamento entre os dois módulos apenas na ultima medição a uma frequência de 100 Hz. O comportamento da solução é evidentemente de um sólido viscoelástico a elevadas frequências. O módulo elástico (G') está relacionado com a rigidez (ou seja, a densidade de ligações cruzadas) da rede de partículas no sistema. As reticulações entre as moléculas de PVOH e amido e os entrelaçamentos existentes aumentam a rigidez das cadeias, juntamente com a quantidade presente de cada componente que é maior do que nas restantes misturas de PVOH e amido, aumentando assim o módulo de armazenamento.

A influência do aumento da temperatura na viscosidade complexa das soluções foi também uma das materiais em análise (figura 43), para além do estudo da influência da temperatura nos outros parâmetros reológicos, como G' e G'' .

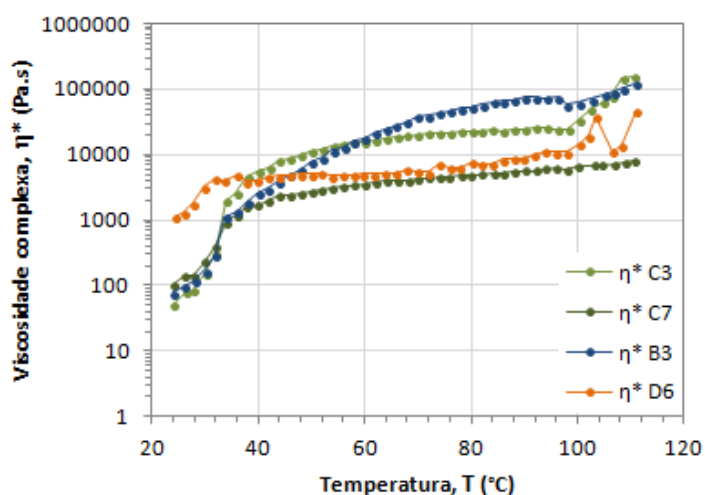


Figura 43 - Gráfico com a representação gráfica da viscosidade complexa em função da temperatura para cada amostra.

Para a solução C3, dos 24°C (temperatura inicial de ensaio) até aos 31.80 °C a viscosidade complexa aumentou dos 50.60 Pa.s para os 311.65 Pa.s e aos 33.85 °C (2°C acima do valor anterior) a η^* já apresentava o valor de 1962.75 Pa.s, sinal de uma forte reticulação do material e provavelmente evaporação de uma grande quantidade de água. A temperaturas superiores de 33.85°C a viscosidade complexa aumenta bastante e aos 47.85 °C esta já tem um valor de 9732.50 Pa.s e aos 61.8 °C a η^* atinge o valor de 16460 Pa.s. Desta ultima temperatura referida até aos 98.05 °C o valor da η^* aumenta para 24035 Pa.s (entre os 69°C e os 98.05 °C a viscosidade anda na casa dos 20000 Pa.s). Os valores da viscosidade complexa assinalados acima dos 100°C indicam que o material já se tornou completamente num sólido.

Na solução C7 também se verificou um aumento significativo da viscosidade complexa na transição da temperatura dos 31.90°C para os 33.85 °C, a η^* passou dos 388.05 Pa.s para os 917.30 Pa.s. A partir desta temperatura (33.85 °C) a viscosidade complexa continua a aumentar até valores de temperatura elevados atingindo aos 100°C o valor de 6480.5 Pa.s. Mais uma vez ao retirar a amostra do reómetro, esta encontra-se completamente solidificada.

Ao observar o espectro mecânico da solução B3 na figura 43 verifica-se igualmente um considerado aumento da viscosidade complexa de 289.95 Pa.s para 1117.45 Pa.s, entre os 31.90 °C e os 33.80 °C respetivamente. A η^* continuará ao aumentar e dos 41.85 °C aos 81.90 °C passa dos 3016 Pa.s para os 58420 Pa.s. A partir desta temperatura a amostra já estará no estado sólido. São registadas viscosidades complexas de valor mais elevado acima dos 81.90 °C. Aos 106.70°C a viscosidade tem um valor de 92065 Pa.s.

Relativamente à solução D6 já não ocorre um aumento tão evidente da viscosidade complexa logo no inicio do teste de varrimento em temperatura. Entre os 31.95 °C e os 35.90 °C a η^* aumenta dos 4331.5 Pa.s para os 4864 Pa.s. Na gama de temperaturas em estudo, um aumento significativo da viscosidade complexa ocorre entre os 24°C (η^* = 1134.75 Pa.s) e os 35.90 °C (η^* = 4864 Pa.s) e verifica-se também no intervalo de temperaturas de 91.95 °C (η^* = 9930 Pa.s) a 108.30 °C (η^* = 13515.50 Pa.s). Entre a temperatura de 39.85°C e a temperatura de 83.85 °C, a linha representativa da viscosidade complexa é praticamente paralela ao eixo horizontal do gráfico indicando pequenos aumentos nos valores da η^* .

Na Figura 44 encontram-se representados os espectros mecânicos das quatro soluções em estudo, resultantes do varrimento em temperatura, em que se pode observar o comportamento dos módulos de armazenamento (G') e dissipação (G'') em função da temperatura.

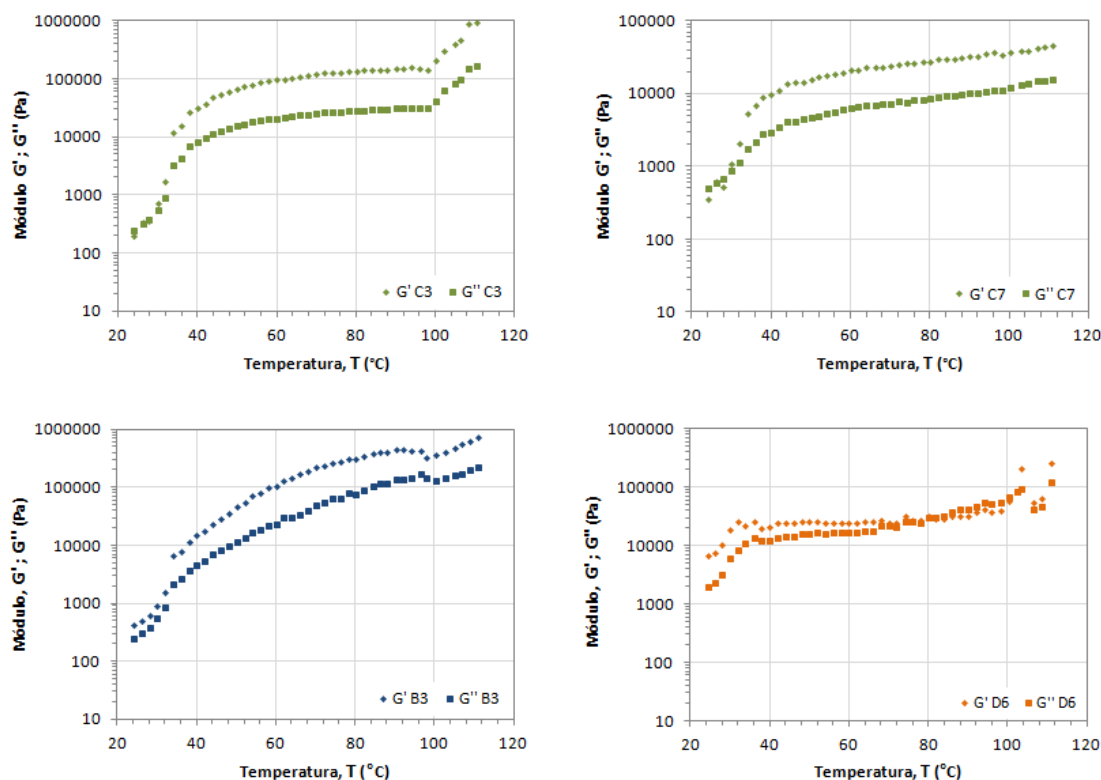


Figura 44 - Variação das propriedades reológicas G' e G'' com a temperatura.

Em todas as amostras os valores de G' e G'' aumentam com o aumento da temperatura. Ao observar o gráfico da solução C3 verifica-se um ponto de transição de comportamento viscoelástico a 28°C (ponto gel em que $G' = G''$). À temperatura ambiente de 24°C a amostra é um fluido viscoelástico ($G' < G''$) e acima da temperatura de gelificação a amostra comporta-se como um sólido viscoelástico ($G' > G''$). Existe um aumento significativo dos valores dos módulos entre os 31.80°C e os 33.85°C , o módulo de armazenamento aumenta de 1714.5 Pa para 11833 Pa e o módulo dissipativo de 940 Pa para 3411 Pa. A distância entre as duas curvas representativas dos módulos aumenta com o aumento da temperatura, destacando cada vez mais G' que toma valores muito superiores aos de G'' indicando que a amostra já se encontra no estado sólido. Verifica-se um aumento mais gradual dos módulos entre os 53.85°C ($G' = 80515$ e $G'' = 18645$) e os 98.05°C ($G' = 147600$ e $G'' = 31900$) e não tão acentuado como a partir dos 100°C .

Ao analisar o gráfico C7 verifica-se que enquanto a temperatura aumenta, há também um aumento do valor dos módulos. Existe um ponto de intersecção entre as duas curvas em que $G' = G''$ e $\tan \delta = 1$ e aonde o comportamento viscoelástico da amostra, muda do tipo de fluido muito viscoso $G'' > G'$ para um tipo de comportamento sólido elástico ($G' > G''$) que prevalece. Este ponto gel situa-se à temperatura de 28.5°C , a partir da qual os valores de G' e G''

continuam a aumentar e entre a temperatura de 31.90 ° C e 33.85 ° C o módulo de armazenamento aumenta mais significativamente que o módulo dissipativo. À temperatura de 31.90 ° C, $G' = 2141.50$ Pa e $G'' = 1159.50$ Pa e aos 98.05°C, $G' = 5472$ Pa e $G'' = 1808,50$ Pa. Entre estas duas temperaturas aumenta muito a diferença entre os dois módulos. Após os 98.05°C ambos os módulos continuam a aumentar e a diferença entre os valores dos mesmos também até ao final do ensaio, mas G' é claramente superior a G'' . À temperatura de 100.05 ° C, $G' = 38705$ Pa e $G'' = 12640$ Pa.

Em contraste com as soluções anteriores, a solução B3 não exibe um cruzamento entre as duas curvas representativas dos dois módulos, ou seja, não há um ponto gel evidente que demonstre a alteração de um estado líquido da amostra para um estado sólido com o aumento da temperatura (o ponto em que os dois módulos são iguais é indicativo de formação de um gel). Esta situação ocorre porque a solução em estudo à temperatura ambiente já apresenta um comportamento viscoelástico semelhante a um gel, como verificado com o teste de varrimento em frequência. Logo, com o aumento da temperatura há um aumento muito grande de ambos os módulos, estando a curva do módulo de armazenamento sempre acima da curva do módulo dissipativo desde os 24° C até aos 110 ° C. Verifica-se o começo da grande diferença entre os valores dos módulos no intervalo de temperaturas de 31.9 ° C a 33.8 ° C, em que $G' = 1598.1$ Pa e $G'' = 874.15$ Pa e aos 98.05°C, $G' = 6664$ Pa e $G'' = 2198.55$ Pa. Neste mesmo intervalo também se verifica um aumento significativo da viscosidade complexa. A partir dos 33.8 ° C o aumento de ambos os módulos é significativo. Entre os 39.85° C e os 96.15 ° C as curvas dos módulos são paralelas mas tem um declive mais pronunciado do que o declive das amostras C3 e C7, indicando assim uma maior alteração dos dois módulos neste intervalo de temperaturas. Aos 100.15 ° C, $G' = 361400$ Pa e $G'' = 130820$ Pa, a amostra já se encontra no estado completamente sólido há muito tempo. Até ao final do ensaio o módulo de armazenamento continua a aumentar (aos 110.7 ° C, $G' = 740650$ Pa) e é indicativo da predominância da solução B3 na forma de um material sólido elástico a temperaturas elevadas.

Como pode ser observado no gráfico da solução D6, não existe também um ponto de cruzamento entre as curvas dos módulos e G' é superior a G'' ao longo do intervalo de temperaturas de 24.40 ° C a 65.90 ° C. A partir deste último valor de temperatura referido até aos 110 ° C, a leitura e avaliação dos valores dos módulos não é perceptível. Aos 24.4 ° C a solução já apresenta uma estrutura molecular semelhante a um gel consistente e muito forte ($G' = 6835.50$ Pa e $G'' = 2029$ Pa), como se verificou com o teste de varrimento em frequências em

que o comportamento de um sólido viscoelástico foi predominante na gama de frequências utilizada. Entre os 24.4 ° C e os 35.90 ° C há um aumento significativo dos módulos ($G' = 26515$ Pa e $G'' = 14000$ Pa para a temperatura de 35.90° C) e é neste intervalo que se nota a maior diferença entre os valores registados de G' e G'' , para além do grande aumento que também ocorre de viscosidade. Após a temperatura de 35.90° C a distância entre as curvas diminui bastante e estas são paralelas ao eixo horizontal da temperatura, não se verificando grandes alterações dos valores dos módulos com a temperatura até aos 65.9°C. No entanto G' é sempre superior a G'' , indicando a prevalência de um sólido viscoelástico a elevadas temperaturas para este gel.

Os espectros dinâmicos da solução C3 e da solução C7 são relativamente parecidos, a temperatura de formação de gel da solução C7 é apenas meio grau maior e após este ponto de transição o módulo de armazenamento é igualmente superior ao módulo dissipativo até ao final do teste oscilatório. A grande diferença entre as duas soluções nos gráficos é o valor dos módulos e estes valores são mais elevados na solução diluída C3. Por exemplo a 70 °C, na solução C3, $G' = 123200$ Pa e $G'' = 25815$ Pa, já na solução C7 à mesma temperatura $G' = 25085$ Pa e $G'' = 7387$ Pa. Portanto a substituição na formulação da solução C7 de metade da quantidade de polivinil álcool por amido resultou numa diminuição da temperatura necessária para a formação de uma estrutura em gel, mas no entanto levou a um aumento significativo de ambos os módulos. Aos 90 ° C, por exemplo ambas as amostras serão materiais sólidos elásticos, contudo o material resultante da solução C3 será mais rígido ($G'_{C3} \gg G'_{C7}$).

A diferença que existe entre as formulações da solução C3 e B3 é o tipo de polivinil álcool utilizado, variando apenas o peso molecular do mesmo. Ao utilizar um PVOH com o mesmo grau de hidrólise (88), mas menor peso molecular (solução B3) verifica-se uma grande alteração no espectro dinâmico. Antes dos 40 °C a amostra B3 sofre um aumento significativo de viscosidade e os valores dos módulos começam também a aumentar, mas não se observa nenhum ponto gel $G' = G''$ como acontece na solução C3, pois a amostra à temperatura ambiente tem uma estrutura molecular de um gel fraco. Já a solução C3 à temperatura ambiente é uma solução diluída e consequentemente com o aumento da temperatura há uma temperatura de transição de comportamentos (a amostra passa de um fluido viscoso para um sólido elástico). Comparativamente com as restantes soluções, a amostra D6 tem maior quantidade de cada material (amido e PVOH) presente em solução e o PVOH utilizado na formulação é diferente (PVOH 05-99), o que acarreta como esperado uma representação gráfica dos módulos

em função da temperatura bastante diferente pois a solução à temperatura ambiente já tem uma estrutura molecular muito rígida da mesma natureza que um gel forte. A de transição de um gel forte para um sólido elástico será mais rápida no caso da amostra D6 no mesmo intervalo de temperaturas.

3.4 Pequeno estudo de impressão digital

Para além do estudo de degradação desenvolvido no capítulo seguinte que inclui as amostras R1 e R5, também foi realizado um pequeno teste de impressão digital com estas amostras a fim de comparar a qualidade de impressão entre ambas. A impressão foi realizada numa máquina apropriada que a empresa tem ao seu dispor para este tipo de testes e a imagem utilizada foi a mesma. A comparação entre as impressões feitas da imagem foi feita a olho nu e observou-se que a qualidade de impressão na amostra R1 iguala a da amostra R5. Na formulação do revestimento da amostra R1 já existe praticamente a mesma quantidade de amido e de acrílico. Normalmente numa solução acrílica as percentagens (representativas da quantidade de cada componente presente) de água e do conteúdo em partículas sólidas de acrílico são iguais (50% de água e 50% de acrílico).

Também se realizou um teste de impressão com a solução D9 que é constituída por um polivinil álcool de uma grade completamente hidrolisada (99% de grau de hidrólise), de baixo peso molecular, o PVOH 05-99 e o amido de milho. Ambos estão presentes na solução aquosa de 250 ml com 50g. O processo de revestimento num pedaço de tecido de PLA foi o mesmo que o utilizado para a produção das amostras a fim do estudo de degradação. Comparativamente à qualidade de impressão obtida para a amostra R1, a qualidade de impressão com a utilização deste novo revestimento diminuiu bastante. A imagem (que é igual à do estudo anterior) aparece nos dois lados da amostra, do lado revestido e do lado não revestido e nota-se a olho nu do lado revestido, pontos brancos resultantes do fraco revestimento que permite a visualização do suporte têxtil de cor branca.

3.5 Conclusões

Com os ensaios de tração procurou-se caracterizar a resposta instantânea dos materiais a uma determinada solicitação. Independentemente do grau de hidrólise e do peso molecular do

PVOH utilizado nas soluções, verificou-se que quando existe apenas este material na formulação da solução o módulo de elasticidade do filme obtido, em geral é bastante superior ao módulo de elasticidade do filme obtido através de uma solução que contenha polivinil álcool e amido. Quanto maior a quantidade de polivinil álcool adicionada a uma solução aquosa que contenha apenas este material menor o módulo de elasticidade.

Em geral um filme produzido a partir de uma mistura de amido e um polivinil álcool comparativamente a um filme obtido através de uma solução que contenha apenas PVOH, suporta uma menor tensão máxima aplicada, tem um módulo de elasticidade também menor e dependendo da quantidade de amido adicionada apresenta uma deformação à rotura significativamente maior.

Para todo o conjunto de soluções em estudo observou-se que quando se adiciona a uma solução uma certa quantidade de PVOH e a quantidade de amido que se juntou é metade do valor da quantidade de PVOH a deformação total do provete sujeito ao ensaio de tração aumenta muito mais ao contrario do que ocorreria caso a quantidade de amido adicionada fosse igual à quantidade de polivinil álcool.

Os filmes resultantes de uma solução com um PVOH de baixo peso molecular independentemente do grau de hidrólise (PVOH 05-88 e PVOH 05-99) exibem de um modo geral curvas tensão vs. deformação que caracterizam os filmes como materiais frágeis e quebradiços com uma deformação total pequena (entre os 3 e 4%) alterando ligeiramente o seu comportamento mecânico ao adicionar amido (diminuição dos valores das propriedades mecânicas (σ_{max} e E) e aumento da ϵ_{rot}). Para materiais frágeis, não existe praticamente diferença entre a tensão máxima e a tensão de rotura. Também se verifica que a deformação obtida na rotura é menor para estes materiais e os filmes constituídos apenas por PVOH.

Dentro das soluções que utilizam o mesmo PVOH de grau de hidrólise de 88%, as soluções com um PVOH de peso molecular intermedio (PVOH 17-88) e de peso molecular mais elevado (PVOH 24-88) foram as que formaram filmes mais consistentes. Em geral, as soluções que contem unicamente como componente um dos PVOH anteriormente referidos apresentam diagramas de tensão vs. deformação que caracterizam os filmes como frágeis, com módulos de elasticidade elevados e deformações pequenas. No entanto, ao adicionar amido a deformação total do provete é muito maior, o módulo de elasticidade diminui (nem sempre a diminuição do valor de E é proporcional com o aumento da quantidade de amido presente na solução) e a tensão máxima que o provete aguenta é igualmente menor. Ao inserir amido na formulação o diagrama tensão vs. deformação altera-se e verifica-se no novo filme produzido uma cedência do

material entre os 1% e 2% de deformação seguido de um estiramento moderado até ocorrer a rotura.

O que influencia muito o comportamento mecânico dos filmes é o peso molecular dos componentes utilizados na solução e a quantidade de cada um deles presentes na solução (concentração da solução), enquanto que o grau de hidrólise é um parâmetro relativo neste estudo de caracterização mecânica.

Ao retirar as viscosidades aparentes através de um viscosímetro de Brookfield de todas as soluções inicialmente produzidas verificou-se que quando se mistura o polímero natural, neste caso o amido, a uma solução que contenha também como componente o polivinil álcool aumenta significativamente a viscosidade da mesma. Para além disso, algumas soluções que combinam dois parâmetros como a utilização de um PVOH de baixo peso molecular e uma quantidade baixa de componentes presentes na solução não formaram filme devido a não possuírem uma viscosidade mínima para tal. Por outro lado, as soluções que tenham na sua formulação um PVOH de peso molecular intermedio ou elevado, como o PVOH 17-88 e o PVOH 24-88 podem chegar a obter viscosidades muito elevadas (2000 P) quando se junta uma certa quantidade de amido e estas tornam-se assim de difícil escoamento para a formação de filme. Deve-se estar atento à viscosidade da solução porque deve ser a viscosidade ideal para o método de revestimento empregue e um viscosímetro deve ser utilizado para reprodutibilidade. Se um viscosímetro tal como o de Brookfield é utilizado, o mesmo spindle à mesma velocidade deve ser utilizado para verificar amostras

Ao contrário dos fluidos Newtonianos (que tem a viscosidade constante), a viscosidade dos não newtonianos, tais como estas soluções poliméricas, varia com a taxa de deformação. No entanto, o comportamento reológico dos fundidos viscoelásticos também é influenciado por outros fatores como a temperatura e o peso molecular como se verificou.

Quando sujeitas a um teste de escoamento de corte estacionário, todas as soluções tem um comportamento reofluidificante a elevadas taxas de corte, aonde os valores registados de viscosidade são mínimos. A diminuição da viscosidade com a taxa de deformação pode ser explicada por uma redução da densidade de entrelaçamentos. Existindo entrelaçamentos que vão sendo destruídos, se a taxa de formação de novos entrelaçamentos for menor à medida que a taxa de deformação aumenta, isto resulta numa diminuição da viscosidade. Quanto à estrutura molecular das soluções à temperatura ambiente, as amostras com o mesmo tipo de PVOH na formulação (C3 e C7) são soluções concentradas, sendo C7 uma solução ainda mais concentrada (mais viscosa) que C3. A solução B3, na qual o PVOH empregue na sua formulação

tem o mesmo grau de hidrólise do que o utilizado as soluções referidas anteriormente mas de menor peso molecular já apresenta uma estrutura parecida à de um gel fraco e finalmente a solução D6 à temperatura ambiente tem um comportamento de um gel forte. Também se observou que quanto maior a quantidade de material presente numa amostra maior é G' e G'' como se verificou para a amostra D6 comparativamente por exemplo à amostra B3.

Ao realizar o teste de varrimento em temperatura verificou-se um aumento da viscosidade complexa com a temperatura para todas as amostras, no entanto o aumento mais significativo foi para as soluções C3, C7 e B3 e a partir de uma certa temperatura ($\approx 50\text{ }^{\circ}\text{C}$) a viscosidade complexa começa a estabilizar.

A poucos graus acima da temperatura inicia de ensaio ($24\text{ }^{\circ}\text{C}$) uma estrutura em gel começa a formar-se nas soluções C3 e C7, interpretada como a mudança de um comportamento líquido ($G'' > G'$) para um comportamento sólido ($G' > G''$). A temperatura de transição (a temperatura aonde ocorre o ponto gel) é dependente da composição da amostra. Ao substituir parte do PVOH na solução C7 por amido, existe uma diminuição, mesmo que ligeira, da temperatura do ponto gel e os módulos dinâmicos exibem valores mais elevados, comparativamente aos valores da solução que contém polivinil álcool puro, indicando uma boa estabilidade da solução C3. Nem em todas as amostras existe um ponto de gelificação em que $G' = G''$, como acontece no caso das soluções B3 e D6. O módulo de armazenamento é superior ao módulo dissipativo ao longo do intervalo de temperaturas. Isto significa que o comportamento de ambos os géis é predominantemente semelhante a um sólido elástico. Para as amostras B3 e D6 os dois módulos também aumentam com a temperatura, no entanto o aumento destes parâmetros reológicos é mais evidente na solução B3. A amostra D6 é como um gel muito forte que poderá sofrer degradação a temperaturas muito elevadas (acima dos $110\text{ }^{\circ}\text{C}$). Uma solução como a D6 de elevada viscosidade requer uma força considerável para produzir uma mudança na sua forma. Por exemplo, revestimentos de elevada viscosidade não são aplicados tão facilmente como são os fluidos de baixa viscosidade. Os revestimentos com uma elevada viscosidade levam também mais tempo a fluir quando aplicados.

4 DEGRADAÇÃO DE AMOSTRAS POLIMÉRICAS NUM COMPOSTO

4.1 Introdução

4.1.1 Biodegradação

Os plásticos biodegradáveis oferecem oportunidades para a redução dos resíduos sólidos urbanos através de reciclagem biológica no ecossistema e podem substituir produtos plásticos sintéticos convencionais. Além disso, é desejável que estes polímeros biodegradáveis sejam provenientes principalmente de recursos renováveis para a contribuição de um meio ambiente sustentável. As fontes renováveis são conhecidas por possuírem um ciclo de vida mais curto comparado com as fontes fósseis, como o petróleo, o qual leva milhares de anos para se formar.

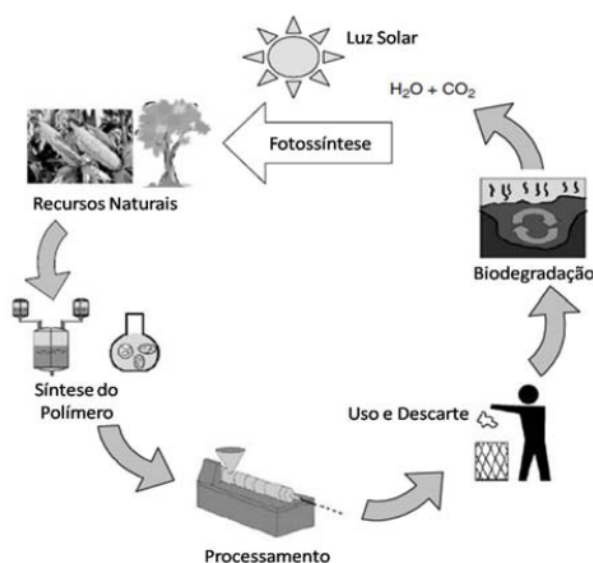


Figura 45 - Ciclo de vida ideal dos polímeros biodegradáveis provenientes de fontes renováveis [51].

O termo biodegradável define todos os materiais capazes de se decomporem em dióxido de carbono, água, metano, compostos inorgânicos ou biomassa, sendo a ação enzimática de microrganismos o mecanismo predominante de decomposição. Desta forma, a biodegradação pode ser definida como a degradação de um material orgânico suscitada por atividade biológica, principalmente pela ação enzimática de microorganismos. A biodegradação de um material ocorre quando o mesmo é usado como nutriente por um determinado conjunto de

microorganismos (bactérias, fungo, algas), os quais devem possuir enzimas adequadas para romper algumas das ligações químicas da cadeia principal do polímero, sendo necessárias condições favoráveis de temperatura, humidade, pH e disponibilidade de oxigénio, para a atuação dos microorganismos.

A biodegradação pode ocorrer tanto na presença como na ausência de oxigénio, biodegradação aeróbica e anaeróbica respetivamente. Estes processos são representados pelas reações 26 e 27.

Biodegradação Aeróbica:



Biodegradação Anaeróbica:



Vários métodos para determinar a biodegradação têm sido descritos na literatura. Basicamente estes métodos baseiam-se em monitorizar o crescimento de microorganismos, o consumo do substrato (polímero), a libertação de CO₂ e alterações nas propriedades do polímero. Alguns destes métodos são sintetizados a seguir:

- *Avaliação da taxa de crescimento da colônia de microorganismos em contato direto com o polímero.* Neste método os microorganismos potencialmente responsáveis pela degradação dos polímeros são isolados. As amostras dos polímeros são colocadas diretamente em contato com a solução contendo os microorganismos e a taxa de velocidade da biodegradação é avaliada pela velocidade de crescimento das colônias dos microorganismos.

- *Medição da taxa de velocidade de libertação de CO₂.* Neste método o polímero é colocado em solução ou num solo adequado à biodegradação e é medida a taxa de libertação de CO₂ em função do tempo, o que representará a velocidade da biodegradação do polímero.

- *Simulação de aterros através do processo de compostagem.* Neste caso, o polímero é enterrado em condições controladas de temperatura, pH, humidade e disponibilidade de oxigénio. Em intervalos de tempo pré-determinados, amostras do polímero são retiradas e analisadas (microscopia óptica, ensaios mecânicos, FTIR, variação do peso molecular). Estas análises permitem detetar a evolução da biodegradação com o tempo.

4.2 Processo de Compostagem

Os resíduos sólidos urbanos podem acabar em aterros, compostos, na incineração ou na reciclagem. Os aterros e os compostos são os ambientes relevantes no que diz respeito à biodegradação pois são biologicamente ativos.

Como a maioria dos aterros sanitários são biologicamente inertes, o local mais apropriado para o descarte de polímeros biodegradáveis utilizados na indústria dos revestimentos têxteis são as unidades de compostagem industrial, onde ocorrerá a revalorização orgânica dos produtos. A compostagem pode constituir um processo de tratamento dos resíduos integrados num sistema de reciclagem de materiais ou como um único sistema de tratamento da fracção orgânica dos resíduos. Entre as principais vantagens dos sistemas de compostagem podem-se mencionar:

- A rápida decomposição microbiana e a oxidação da matéria orgânica tornando-a estável com a mínima produção de odores;
- O custo do processo, que é menos dispendioso relativamente aos outros tipos de tratamento, quando se entra em consideração com os ganhos ambientais resultantes;
- A utilização de poucas quantidades de energia externa para o sistema de compostagem funcionar;
- A produção de fertilizantes naturais que não contaminam as águas subterrâneas ou superficiais como acontece com os fertilizantes químicos.

Como desvantagens são referidas a necessidade de uma grande área para espalhamento dos resíduos e a maior utilização de mão-de-obra comparativamente a outros processos de tratamento.

A compostagem é um processo que controla a decomposição biológica e transformação de materiais biodegradáveis em uma substância semelhante ao húmus chamado de composto: a decomposição do material biodegradável resulta na produção de dióxido de carbono, água, minerais e matéria orgânica (adubo ou húmus). Desta forma, polímeros compostáveis são aqueles que sofrem biodegradação durante a compostagem para ceder CO₂, água, compostos inorgânicos e biomassa a uma taxa consistente com outros materiais compostáveis conhecidos e não deixam resíduos visíveis, distinguíveis ou tóxicos [51].

Durante a compostagem os materiais que contêm carbono e azoto são transformados em matéria orgânica estável e quimicamente e biologicamente mais complexa através da acção dos microrganismos, na presença de oxigénio e humidade. A taxa e extensão desta transformação dependem da disponibilidade dos substratos e das variáveis utilizadas para controlar o processo. Através desta transformação os microrganismos obtêm energia e nutrientes para o seu crescimento e reprodução, utilizando as substâncias mais simples passando posteriormente para as mais complexas. A energia não utilizada é libertada sob a forma de calor, sendo também libertados outros subprodutos como o dióxido de carbono, água e subprodutos gasosos e um composto final constituído por frações mais resistentes de matéria orgânica, produtos da sua decomposição e organismos vivos ou mortos. Poder-se-á interpretar a compostagem como sendo um sistema “substrato - microrganismos”, em que o substrato se apresenta na fase sólida, constituída por partículas insolúveis de resíduos orgânicos, sendo a fase aquosa, indispensável ao desenvolvimento microbiano, limitada à camada de água envolvente das partículas. A este sistema está associada uma fase gasosa que ocupa o espaço entre as partículas. Os microrganismos aeróbios exercem a sua actividade metabólica na superfície de separação das fases sólida e líquida, utilizando o oxigénio dissolvido na água.

Assim sendo, a cinética da compostagem (avaliada pela taxa de decomposição dos resíduos orgânicos) é determinada:

- i. Pelas características do substrato, que constitui o suporte físico do processo, retendo a água, promovendo as trocas gasosas, fornecendo energia e nutrientes essenciais aos microrganismos envolvidos e conservando o calor;

- ii. Pela quantidade e diversidade dos microrganismos atuantes no processo;
- iii. Pelos fatores ambientais que vigoram no início e no decurso do processo, que influenciam as condições de vida desses microrganismos;

A duração do processo pode ser variável dependendo da composição dos resíduos, da tecnologia selecionada e das características climáticas do local onde o processo é implementado.

4.2.1 Compostagem de polímeros biodegradáveis

Os polímeros biodegradáveis quando colocados em ambientes bioativos como um composto, decompõem-se em dióxido de carbono e água sob a ação de bactérias e fungos. Existem duas etapas principais no processo de biodegradação. A primeira envolve a despolimerização ou a fragmentação do polímero, em oligômeros e a segunda é a mineralização resultante destes oligômeros. A etapa da despolimerização ocorre normalmente fora do microrganismo e envolve tanto as exoenzimas e as endoenzimas. As endoenzimas provocam a repartição aleatória da cadeia principal, enquanto que as exoenzimas provocam a divisão sequencial do monomero terminal da cadeia principal do polímero. Uma vez despolimerizado, fragmentos oligoméricos de pequeno porte são formados. Estes fragmentos são transportados para dentro da célula, onde são mineralizados. A mineralização é definida como a conversão do polímero em biomassa, minerais, água, CO_2 , CH_4 , e N_2 . A etapa de mineralização geralmente ocorre intracelularmente [52].

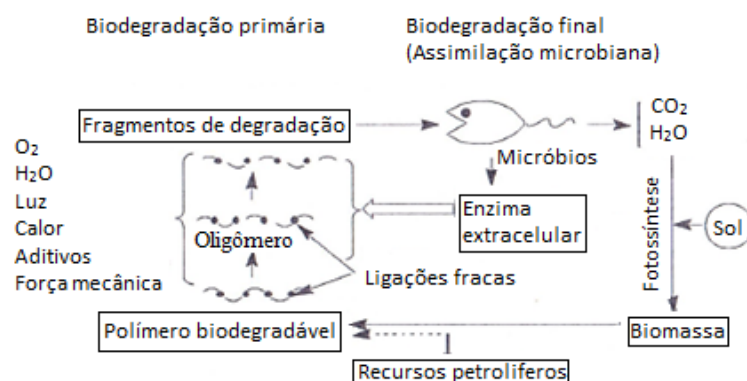


Figura 46 - Processo de biodegradação de polímeros biodegradáveis.

Os efeitos da degradação de polímeros incluem variações na estrutura química (degradação oxidativa que geralmente produz grupos carboxílicos e grupos hidroxilos), variações

na superfície (muitas degradações ocorrem na superfície do material, onde os efeitos de degradação são máximos devido à maior disponibilidade de oxigênio e à temperatura elevada), perda de propriedades mecânicas, redução no peso molecular devido à fragmentação da cadeia, geração de radicais livres e perda de aditivos e plasticizadores [53,54].

Os produtos resultantes de polímeros biodegradáveis compostáveis, tais como sacos de compras, podem ser utilizados para coletar resíduos orgânicos domiciliares em várias cidades, de forma a promover a recolha seletiva para os nossos resíduos (lixo orgânico) e assim, melhorando a qualidade dos materiais recicláveis. Ao deixar a coleta de resíduos orgânicos mais higiênica e prática, tais sacos contribuem para a motivação dos consumidores em separar os resíduos orgânicos para coleta. Estes sacos compostáveis são altamente permeáveis e permitem a evaporação da água do lixo doméstico orgânico, e daí o peso dos resíduos recolhidos diminui e aumenta a concentração de oxigênio (promovendo melhor processabilidade na unidade de compostagem e maior qualidade do produto composto). Vários estudos têm referido que utilizar sacos compostáveis para os resíduos orgânicos contribui para evitar o fim destes nos aterros. Os sacos de lixo compostáveis podem ajudar muito a gerir planos de recuperação do material orgânico da melhor forma possível [53].

4.2.2 Principais fatores que afetam o processo de compostagem

Os fatores ambientais não influenciam apenas a degradação do polímero, estes também têm uma influência crucial na existência duma população diversificada de microrganismos necessários para a degradação e sobre a atividade dos mesmos. Os parâmetros tais como a temperatura (que afeta a velocidade das reações bioquímicas), humidade (sem a qual não se processam as atividades metabólicas), o pH, a ausência ou presença de oxigênio (para suprimir a procura biológica) e o fornecimento de nutrientes diferentes (expressos sobretudo pela relação do carbono e azoto, em quantidades adequadas para que os microrganismos possam exercer a sua atividade), os agentes biológicos, como os fungos e bactérias (importantes devido à degradação enzimática), a granulometria do composto (o tamanho das partículas que influencia o arejamento e a estabilidade das pilhas) têm efeitos importantes na degradação microbiana dos polímeros e por isso devem ser considerados quando a biodegradabilidade dos plásticos é avaliada. Mas para além destes, existe outro fator que complica a biodegradação dos polímeros, que é a complexidade dos materiais poliméricos em relação às suas eventuais estruturas e

composições. Em muitos casos, os materiais poliméricos não consistem em um único componente químico, mas são constituídos por polímeros diferentes (misturas) ou incluem aditivos de baixo peso molecular (por exemplo, os plasticizadores). Além disso, os elementos estruturais do polímero podem estar distribuídos aleatoriamente ou alternadamente ao longo das cadeias. Todos os fatores acima descritos devem ser considerados quando se investiga a biodegradação de materiais poliméricos e se faz a interpretação dos resultados, logo o estudo da biodegradação de polímeros é um processo bastante interdisciplinar [51]. Alguns dos fatores referidos são analisados a seguir.

4.2.2.1 Temperatura

A temperatura é o fator indicativo do equilíbrio biológico, refletindo a eficiência do processo de compostagem, sendo o fator mais importante para determinar se este se processa corretamente. A temperatura de um determinado material depende do balanço entre o calor libertado e o calor produzido, a produção de calor depende da velocidade a que os microrganismos estão a efetuar a decomposição (velocidade em que crescem e atuam) e esta depende do teor em humidade, da disponibilidade de oxigénio, da relação carbono e azoto, forma e tamanho da pilha de compostagem e da temperatura exterior à pilha. Para uma boa compostagem têm sido necessárias elevadas. No entanto, há limites a controlar, porque uma temperatura excessiva (80 °C) por longos períodos é prejudicial ao processo devido à inibição do crescimento e mesmo à morte de microrganismos, reduzindo deste modo a taxa de decomposição. A máxima biodegradação ocorre a temperaturas compreendidas entre os 45 e os 55 °C e a máxima atividade microbiana ocorre a temperaturas entre os 35 e os 40 °C. A temperatura afeta assim dois aspetos importantes: a obtenção de compostos higienizados e a taxa de decomposição do material.

4.2.2.2 Humidade

A humidade é um dos fatores cujo controlo é de máxima importância nos processos de compostagem. Os níveis máximos admissíveis de humidade no substrato dependem da natureza dos resíduos a compostar. A necessidade de água varia ao longo da compostagem e é maior durante a fase de degradação da matéria orgânica facilmente biodegradável, na qual as bactérias são dominantes, reduzindo-se gradualmente a partir da fase de arrefecimento e

humidificação, na qual dominam os fungos, que são ativos com níveis mais reduzidos de humidade.

4.2.2.3 Relação C:N

Decorre da própria definição de compostagem, como processo biológico, que os elementos de carbono e azoto são fundamentais, pois constituem elementos presentes nas células microbianas, em que o C representa em média 50% e N de 2 a 8%. A relação C:N depende dos microrganismos e do meio de crescimento, onde dois terços do carbono se torna em CO₂ e um terço combina-se com azoto nas reações celulares. O carbono tem três funções fisiológicas principais: constituição do material celular, funciona como dador de eletrões em metabolismos energéticos e funciona como recetor de eletrões em reações metabólicas de energia. Portanto o carbono fornece os materiais orgânicos e a energia. Por outro lado, o azoto é o constituinte de proteínas, ácidos nucleicos, coenzimas e aminoácidos e funciona como dador de electrões em reacções metabólicas de energia de certas bactérias.

4.2.2.4 O pH

O pH do composto pode ser indicativo do estado de compostagem dos resíduos orgânicos. Jimenez e Garcia (1989) indicaram que durante as primeiras horas de compostagem, o pH decresce até valores de 5 aproximadamente e posteriormente, aumenta gradualmente com a evolução do processo de compostagem e estabilização do composto, alcançando, finalmente, valores entre 7 e 8. Assim, valores baixos de pH são indicativos de falta de maturação devido à curta duração do processo ou à ocorrência de processos anaeróbios no interior da pilha em compostagem. À medida que os fungos e as bactérias digerem a matéria orgânica libertam-se ácidos que se acumulam e acidificam o meio. Esta diminuição do pH favorece o crescimento de fungos. No entanto, se existir escassez de oxigénio o pH poderá descer a valores inferiores a 4,5 e limitar a atividade microbiana, retardando, assim, o processo de compostagem. Nestes casos devem-se remexer as pilhas para o pH voltar a aumentar.

4.2.2.5 Microrganismos biológicos de degradação

No decurso da compostagem, o material orgânico é colonizado ao longo do tempo por microrganismos, que vão multiplicando de acordo com a evolução das condições do meio,

resultante da sua própria atividade. Os organismos presentes podem provir do próprio material, da atmosfera, da água ou do solo. A atividade microbiana muda de predominantemente mesofílica nos estágios iniciais para predominantemente termofílica no auge da temperatura (Taiwo & Oso, 2004), sendo a temperatura o fator que mais afeta a população de microrganismos.

O ambiente biológico em que os polímeros estão presentes incluem dois dos microorganismos mais importantes, responsáveis pela biodegradação de polímeros naturais e sintéticos, as bactérias e os fungos. Estes agentes biológicos e as suas enzimas consomem uma substância como uma fonte de alimento, de tal maneira a que a sua forma original desaparece.

Os fungos formam um só grupo de organismos relacionados entre si, denominado Eumycota (fungos verdadeiros ou Eumycetes) e desempenham um papel essencial na decomposição da matéria orgânica e têm papéis fundamentais nas trocas e ciclos de nutrientes, sendo assim os principais responsáveis pela degradação dos materiais. Os fungos são seres vivos eucarióticos, estão presentes em todos os lugares e geralmente requerem O_2 e um pH de 4.5 -5.0 para se multiplicarem. As taxas de crescimento ideais ocorrem na maioria dos casos, a temperaturas entre 30 ° C e os 37 ° C). A sua importância como agente deteriorativo é devido ao seu carácter produtor de enzimas que degradam os substratos não vivos, a fim de fornecer nutrientes presentes nos polímeros. As bactérias são aeróbicas ou anaeróbicas e crescem numa intervalo de pH compreendido entre 5 e 7. Estas também são mesofílicas operando entre os 35 ° e 37 ° C. A ação de degradação das bactérias é também, principalmente devido à produção de enzimas e a fragmentação do substrato sintético, a fim de obter nutrientes. As bactérias presentes no solo são agentes importantes para a degradação dos materiais. As bactérias estão presentes durante todo o processo de compostagem enquanto que os fungos atingem a população máxima no 7º ou 10ª dia depois do início do processo. Temperaturas consideravelmente mais elevadas que a temperatura ambiente muitas vezes prevalecem em pilhas de compostagem. Stentiford (1993) sugeriu que temperaturas entre os 35 e 40º maximizam a diversidade microbiana no processo de compostagem.

Os polímeros polivinil álcool (PVOH), ácido polilático (PLA) e o amido que passam pela deterioração através de degradação microbiana são tradicionalmente chamados de biodegradáveis. Os polímeros que são atacados por micróbios também são suscetíveis à decomposição por macroorganismos. Quando invertebrados e insetos, como grilos, caracóis e lesmas consomem o polímero como alimento, esta é denominada degradação por macroorganismos. Entre os polímeros que não são biodegradáveis podem mesmo assim tornarem-se mais atraentes para os

macrorganismos incorporando aditivos que estimulem o consumo (alimentação) na composição dos polímeros. O amido é um alimento natural de muitos insetos os quais têm enzimas digestivas (amilases) [55].

4.2.2.5.1 Estrutura do polímero e degradação enzimática

As enzimas são catalisadores biológicos, formados por longas cadeias de moléculas pequenas, chamadas de aminoácidos ligados covalentemente por ligações peptídicas na forma linear. São portanto, um tipo de proteína com atividade catalítica, sendo encontradas na natureza em todos os seres vivos. A sua função é viabilizar a atividade das células, quebrando moléculas ou juntando-as para formar novos compostos. A singularidade desses compostos decorre do elevado grau de especificidade ao substrato em condições moderadas, sob as quais atuam. Algumas enzimas são específicas para determinado tipo de ligação química, como por exemplo, a capacidade da α -amilase de romper unicamente as ligações α -1,4 das moléculas de amido. As enzimas não alteram as constantes de equilíbrio das reações que catalisam, baixam a energia de ativação das reações e aumentam as taxas de reação. A formação de um complexo estereoespecífico entre a enzima e o substrato é responsável pela elevada atividade catalítica das enzimas. Todas as enzimas apresentam um sítio ativo composto por um local de ligação e um sítio catalítico.

Alguns exemplos típicos de mecanismos enzimáticos são a hidrólise e a oxidação biológica. Relativamente à oxidação biológica, várias enzimas podem reagir diretamente com o oxigénio e este tem um papel fundamental no metabolismo dos organismos aeróbicos. Em muitos casos, o oxigénio é diretamente incorporado no substrato. As enzimas podem ser hidroxilases e oxigenases. Enquanto que uma hidrólise enzimática consiste numa reação química catalisada por uma enzima (uma hidrolase) que utiliza água (H_2O) para dividir uma molécula em duas outras moléculas. Um dos produtos da reação catalisada receberá um grupo OH e, o outro produto, um protão de hidrogénio que serão incorporados às suas estruturas químicas. Várias reações de hidrólise ocorrem em organismos biológicos. Por exemplo, as enzimas proteases são enzimas que desfazem ligações peptídicas entre os aminoácidos das proteínas [56].

Com base na informação que os polímeros naturais em sistemas biológicos são hidrolisados antes de passarem pelo processo de oxidação, assume-se que a presença de

ligações hidrolisáveis é importante para a biodegradação. Os polissacarídeos e as proteínas são então bons substratos para o ataque enzimático, devido à sua natureza hidrofílica [52]. Na realidade não só o caráter hidrofílico mas também o caráter hidrofóbico do polímero influencia a sua biodegradabilidade. Através de vários estudos tornou-se evidente que um polímero com segmentos hidrofílicos e hidrofóbicos degrada mais eficazmente do que um polímero que contenha apenas segmentos de apenas de uma natureza [54].

O principal fator que determina a degradação enzimática de polímeros é a existência de enzimas naturais que catalisam a sua degradação. Os polímeros naturais são inerentemente degradáveis, porque existem na natureza as enzimas que os degradam em subunidades metabólicas mais pequenas. Muitos polímeros sintéticos não são biodegradáveis, não existindo na natureza despolimerases e as suas unidades estruturais têm pouca semelhança com os compostos normalmente presentes nos ciclos metabólicos dos sistemas vivos.

A capacidade das enzimas penetrarem nos polímeros sintéticos determina a extensão da degradação e a forma de degradação, isto é, degradação superficial ou interior. O grau de penetração enzimática nos polímeros depende do tamanho da enzima, assim como das propriedades físicas do polímero. Geralmente, as degradações enzimáticas são superficiais, devido à incapacidade das enzimas difundirem para o sistema polimérico. A cristalinidade, as ligações cruzadas e outras propriedades morfológicas dos polímeros afetam a difusão dos catalisadores nos sistemas e difusão dos produtos de degradação para o sistema polimérico. As ligações cruzadas limitam a mobilidade das cadeias do polímero e assim a acessibilidade às ligações hidrolisáveis. A flexibilidade do polímero também é um fator importante. À medida que as cadeias de polímero se tornam mais flexíveis, maior é a interação com os locais activos das enzimas. Uma das variações mais importante da degradação enzimática de polímeros é a variação morfológica devido às alterações das regiões cristalinas e amorfas. As regiões amorfas são geralmente degradadas mais rapidamente que as regiões cristalinas. A cristalinidade da amostra residual aumenta com o tempo de degradação.

Os polímeros sintéticos apresentam geralmente pequenas unidades estruturais repetidas e esta regularidade aumenta a cristalização, tornando os grupos hidrolisáveis inacessíveis às enzimas. Durante a degradação, a cristalinidade da amostra aumenta, este facto é atribuído ao desaparecimento da porção amorfa da amostra. O tamanho, a forma, e o número de cristalites tem grande efeito na mobilidade da cadeia polimérica nas regiões amorfas; controlando a taxa de degradação. O grupo funcional no interior da unidade estrutural é também importante, a ligação éster é uma das mais hidrolisadas e “reconhecida” pelas enzimas hidrolíticas [20].

Além disso, verifica-se que contrariamente aos biopolímeros, os polímeros sintéticos são geralmente bastante atacados apenas nas extremidades da cadeia. As elevadas taxas de degradação observadas para o PVOH, parecem indicar que este é um caso excepcional. As taxas de decomposição são muito baixas na maioria dos polímeros sintéticos porque as pontas da cadeia das suas macromoléculas estão muitas vezes “escondidas” na matriz polimérica e deste modo a acessibilidade às extremidades da cadeia por parte das enzimas atacantes não ocorre ou é muito restrita. Também foi referido que cineticamente, a digestão enzimática de cadeias longas de polímeros é um processo de uma etapa (e não uma reação em cadeia), que consiste em muitas reações elementares consecutivas. Em cada reação elementar uma ou duas unidades básicas são separadas. Portanto, o peso molecular médio e as propriedades físicas de uma amostra diminuem muito lentamente, enquanto a reação enzimática prossegue. Uma maior alteração nas propriedades físicas (como o peso molecular médio) do polímero é esperada se a cadeia polimérica é atacada de forma aleatória, ou seja, se as enzimas envolvidas são endoenzimas e não as exoenzimas que degradam os polímeros a partir dos grupos terminais. Os plásticos permanecem relativamente imunes ao ataque microbiano, quando o seu peso molecular permanece elevado [56,57].

4.3 Degradação do PVOH

O polivinil álcool é o polímero sintético e solúvel em água produzido em maior volume em todo o mundo e uma das propriedades mais importantes do PVA inclui a sua biodegradabilidade no meio ambiente. Entre os polímeros de vinil, o polivinil álcool é o mais fácil de degradar.

O destino ambiental do PVA foi investigado principalmente devido à sua grande utilização nas indústrias têxteis e do papel, que geram águas residuais com quantidades consideráveis de PVA. Em 1936, verificou-se que o PVA degrada quando submetido à ação do fungo *Fusarium* fitopatogénico, produzindo depois dióxido de carbono e água como consequência de um ataque extracelular por uma desidratase. O polivinil álcool pode ser completamente mineralizado na presença de microorganismos, sob condições de incubação adequadas. Em princípio, os polímeros sintéticos são sensíveis ao ataque microbiano. No entanto, à exceção de alguns casos escassos, não existem microorganismos preparados para atacar prontamente os polímeros sintéticos, embora muitos são capazes de se adaptar. Condições de crescimento adequadas são

então muito importantes para a proliferação de microorganismos, resultando eventualmente na conversão total de nutrientes. No caso da fonte de carbono serem os polímeros (polímeros sintéticos como também biopolímeros) e estando estes por exemplo, enterrados num terreno com pouca humidade, a taxa de degradação dos mesmos será muito baixa, pois os microorganismos não têm como crescer e converterem a massa polimérica sem água [57].

Os primeiros microorganismos capazes de assimilar o PVOH como a sua única fonte de carbono foram isolados a partir de amostras de solo e identificados como *Pseudomonas*. Outros estudos comprovaram que um mecanismo semelhante de fragmentação da estrutura polimérica estava ativo na degradação do PVOH feita por diferentes espécies bacterianas. Juntamente com vários tipos de *Pseudomonas*, outras espécies de bactérias, tais como *Acinetobacter* e *Flavobacterium* (Watanabe et al. De 1976) são eficazes a degradar o PVOH. As bactérias aeróbicas *Bacillus* e *Alcaligenes* também degradam este polímero e foram isoladas a partir de ambientes contaminados com o mesmo [21].

Portanto, a degradação do PVA têm sido, ao longo dos anos, estudada através de lamas ativadas provenientes do tratamento de águas residuais, utilizando micróbios e enzimas como as peroxidases isoladas das *pseudomonas*. A etapa inicial da biodegradação envolve assim a oxidação enzimática dos álcoois secundários a cetonas e a hidrólise dos grupos cetona resulta na divisão da cadeia [52]. Matsumura et al, 1993 descobriram que é necessário um tempo mais longo para a degradação do PVA ocorrer sob condições anaeróbicas comparativamente se a mesma acontecer em condições aeróbicas.

Por outro lado, poucos estudos foram levados a cabo sobre a degradação fúngica do PVA, relatando principalmente a atividade de fungos ligninolíticos, tais como o *Phanerochaete chrysosporium*. O solo, o ambiente de destino, é amplamente habitado pelos fungos e actinomicetos, que desempenham um papel fundamental no ciclo bioquímico de matéria orgânica e por isso é necessário uma maior investigação sobre a degradação do PVA através destes microorganismos [21].

4.4 Degradação do Amido

O amido é totalmente biodegradável em vários ambientes e possibilita o desenvolvimento de produtos totalmente degradáveis para mercados específicos. A degradação dos produtos de amido reciclaria o dióxido de carbono atmosférico capturado pelas plantas

produtoras de amido e desta forma não aumentaria o aquecimento global. Este polissacarídeo é uma combinação física de dois polímeros ramificados e lineares (amilopectina e amilose amilopectina, respetivamente) que resultam de um único tipo de hidrato de carbono, a glucose, e têm dois grupos funcionais importantes, o grupo - OH (grupo hidroxilo da glucose tem um carácter nucleofílico) que é suscetível a reações de substituição e a ligação C-O-C que é suscetível à rotura da cadeia [52]. Ambas as frações que constituem o amido são facilmente hidrolisadas na ligação acetal por enzimas e neste processo as zonas amorfas do grânulo são hidrolisadas mais facilmente e rapidamente que as regiões cristalinas. A taxa de hidrólise dos grânulos de amido depende da distribuição e tamanho das regiões amorfas e cristalinas e da interação dos seus constituintes [20].

A produção de um composto biodegradável através de uma mistura de materiais poliméricos, com uma duração pré-determinada é dependente do mecanismo de degradação (microbiana / enzimática) e da cinética de degradação. O amido presente num sistema polimérico é uma fonte de nutritiva para os microorganismos, como os fungos e bactérias que atacam e consomem as macromoléculas constituintes do amido até que sejam completamente removidas. Isto enfraquece a matriz do polímero, bem como aumenta a área da superfície do plástico. Os vazios formados melhoram a migração de potenciais agentes para dentro da matriz. Verificou-se que a superfície do polímero após a remoção do amido é mais hidrófila e mais facilmente humedecida, proporcionando uma melhoria nas propriedades de transporte. A hidrofiliabilidade do amido pode ser aproveitada para melhorar a taxa de degradação de alguns polímeros hidrófobos biodegradáveis. Como os microorganismos removem o amido existe um dano físico no polímero. Por outro lado, as enzimas extracelulares produzidas pelos organismos actuam diretamente no polímero e podem ser responsáveis pela fragmentação do polímero. A fracção de amido na mistura que é acessível para as enzimas pode ser degradada por cada uma ou por ambas as amilases e glicosidases. A ligação α -1,4 nos dois componentes do amido é atacada pela amilase e a ligação α -1,6 na amilopectina é atacada pelas glucosidases. Além disso, a quantidade de amilose presente no grânulo está relacionada com a resistência do amido ao ataque enzimático, uma vez que os amidos com elevados níveis de amilose são mais resistentes à degradação enzimática que amidos com menor quantidade de amilose.

O segundo mecanismo é a degradação oxidativa do polímero, a qual é reforçada pelo aumento da área da superfície proporcionada pelo primeiro mecanismo. A fragmentação da cadeia do polímero enfraquece o material através da redução do comprimento da cadeia,

diminuindo de tal maneira o peso molecular, que o polímero pode então ser metabolizado pelos microorganismos. Como este último processo é puramente biológico, os produtos de degradação são os esperados da atividade biológica normal, ou seja, dióxido de carbono, água, biomassa e subprodutos metabólicos [54]. Os produtos resultantes atuam como um campo fértil para o crescimento de novas plantas e estas depois reciclam através da fotossíntese por forma a obter um novo produto biológico [52]. Na degradação de um sistema polimérico constituído pelo amido e o polivinil álcool, a degradação do PVOH é muito mais lenta do que a do amido. A decomposição do PVOH está relacionada com um mecanismo de decomposição enzimático específico [55]. Otey et al., num estudo sobre filmes à base de amido, também descobriram que uma película de PVOH e amido pode ser revestida com uma fina camada de um polímero resistente à água, para obter um filme de cobertura degradável com fins agrícolas [56].

4.5 Degradação do Acrílico

Devido ao seu grande volume/quantidade de utilização em produtos industriais e de consumo, os polímeros solúveis em água podem ocorrer em larga escala em ambientes aquáticos e terrestres. A degradação microbiana é portanto um processo importante para a redução da concentração destes produtos químicos no ambiente e prevenção da sua dispersão e acumulação em meios ambientes específicos. Embora os polímeros de ácido acrílico sejam pouco biodegradados em sistemas naturais e artificiais, estes materiais têm sido utilizados com segurança em detergentes e produtos de limpeza por muitos anos. Estes são removidos durante o tratamento de águas residuais e tem uma baixa toxicidade para os organismos aquáticos e terrestres.

No entanto, poucos estudos têm sido realizados para caracterizar o impacto da estrutura química na biodegradação de polímeros de ácido acrílico por culturas microbianas mistas. No trabalho científico realizado por R.J.Larson os resultados indicaram que populações de microorganismos de diversas naturezas provenientes de lamas ativadas podiam metabolizar extensivamente oligômeros de ácido acrílico de sete unidades ou menos. A mineralização completa, no entanto, apenas foi confirmada para os dímeros [58].

Nugari e Priori investigaram a degradação de vários acrílicos através do seu enterro no solo e a extensão da degradação foi avaliada por meio da determinação de perda de peso. Os pesquisadores não encontraram uma diferença significativa no peso das amostras e concluíram

que os acrílicos não forneciam o carbono como fonte de alimento para os microorganismos. Por outro lado, estes descobriram que o crescimento fúngico interferiu com as propriedades estruturais do polímero, modificando a sua afinidade com a água.

Abdel-Karim (2000) estudou o efeito da biodeterioração de têxteis que foram consolidados com polímeros sintéticos. O estado dos tecidos foi monitorizado através da medição da resistência à tração. Os resultados revelaram que todas as resinas sintéticas testadas, foram afetadas pelo crescimento de fungos, resultando numa perda significativa da resistência à tração. Por conseguinte, nos substratos que eram biodegradáveis, os polímeros sintéticos foram capazes de retardar o ataque de fungos, mas não o impedem completamente [59].

Entre outros polímeros sintéticos, a biodegradação do PMMA foi investigada por Kaplan et al., utilizando dezassete espécies de fungos, cinco grupos de invertebrados do solo e uma variedade de microorganismos provenientes de lodos, do solo, do lixo e de polímeros em decomposição. Os fungos não foram capazes de degradar qualquer um dos materiais poliméricos. As taxas de degradação foram menores que 1% em 35 dias. Os invertebrados não foram capazes de degradar qualquer polímero de todo, bem como as populações de diferentes microorganismos [60].

Noutro estudo desenvolvido por Fusako Kawai, três tipos de bactérias que assimilam o trímero de acrílico como uma fonte de carbono e energia foram isolados a partir de lamas activadas e amostras de solo. Verificou-se que tais bactérias podiam assimilar o monómero, o dímero e trímero de acrílico, mas não polímeros. O trímero de acrílico foi 0,2% consumido em 3 dias. Matsumura et al. também relataram que oligômeros acrílicos podem ser degradados por lamas ativadas (até um grau de polimerização cerca de cinco) [61].

A limitação da biodegradabilidade dos polímeros acrílicos é consistente com a maioria dos polímeros sintéticos em que a cadeia é formada por átomos de carbono, sendo o polivinil álcool a única exceção, independentemente de conter ou não grupos funcionais.

4.6 Degradação do Poli (ácido láctico)

O PLA vai degradar através do mecanismo de hidrólise porque a sua estrutura química é constituída por macromoléculas de ésteres alifáticos que são bastantes flexíveis possibilitando assim a entrada do sítio ativo da enzima que irá contactar com o substrato em causa. A

degradação do poli (ácido láctico) pode ser feita através de três vias principais: por microrganismos aeróbicos e anaeróbicos, por processos biológicos ativos (exemplo, reações enzimáticas), ou por clivagem hidrolítica passiva. Vários estudos demonstram que a parte cristalina do PLA é mais resistente à degradação do que a parte amorfa, e que a taxa de degradação diminui com o aumento da cristalinidade.

O grupo metil presente nas cadeias de PLA é responsável pela reação de hidrólise. A primeira fase de degradação consiste na penetração e difusão das moléculas de água nas regiões amorfas do material e, conseqüentemente, na quebra hidrolítica das ligações ésteres. A segunda fase ocorre quando uma parte da região amorfa encontra-se degradada e continua para a zona cristalina. Sendo assim, para polímeros parcialmente cristalinos, a literatura descreve um aumento percentual da porção cristalina devido à absorção dos fragmentos pela rede cristalina e pela formação de novos cristais, através do rearranjo das cadeias de menor massa molar originada no processo de degradação. O poli (ácido láctico) sob condições normais de uso é bastante estável e mantém as suas boas propriedades físicas durante um certo período de tempo. O elevado peso molecular confere-lhe também uma certa resistência ao desenvolvimento de bactérias e fungos [62].

A biodegradabilidade do PLA também depende muito do ambiente a que está exposto. Quando está inserido em qualquer um dos organismos humano ou animal, acredita-se que o PLA é inicialmente decomposto por hidrólise e os oligômeros solúveis resultantes são em seguida metabolizados pelas células. A degradação do PLA no solo é lenta e leva bastante tempo para iniciar. Estudos de ecológicos sobre a abundância de microrganismos que degradam o PLA em ambientes diferentes têm sido feitos e confirmou-se que os decompositores do PLA não estão amplamente distribuídos e, portanto, o PLA é menos suscetível ao ataque microbiano em comparação com outros polímeros sintéticos alifáticos. Ohkita e Lee, relataram que nenhuma degradação foi observada em películas de PLA após seis semanas no solo. Por outro lado, o PLA pode ser degradado num ambiente de compostagem, onde este é hidrolisado em moléculas mais pequenas como os oligômeros, dímeros e monómeros depois de 45 a 60 dias com a temperatura a oscilar entre os 50°C e os 60 ° C. O processo pode ser acelerado por ácidos ou bases e é afetado pelos níveis de temperatura e humidade, o que leva a uma alteração significativa na estrutura química do material. A fragilização do PLA ocorre durante esta etapa em que há uma diminuição da massa molecular numérica para um valor abaixo de 40000. Neste ponto, os microrganismos no meio ambiente continuam o processo de degradação através da mineralização destes componentes de peso molecular mais baixo em dióxido de

carbono e água [63]. (Kawashima et al.,2002) também verificaram que o PLA tem um elevado grau de estabilidade em condições normais de utilização e de armazenagem e pode ser rapidamente degradado após a sua utilização, pelo processo de compostagem [52].

Noutro estudo, verificou-se que para um produto de pelo menos 1 mm de espessura, a degradação é mais rápida no interior do que na superfície devido aos fenómenos de difusão. Quando imersos num meio aquoso, os produtos à base de PLA absorvem água, e a clivagem autocatalítica das ligações éster inicia-se. Mais tarde, a degradação à superfície torna-se mais lenta do que no interior por causa da libertação de oligómeros solúveis do ácido lático. No final, todo o interior é composto por oligómeros solúveis em água e uma estrutura oca é formada, devido à sua libertação para o meio, enquanto que a degradação da superfície continua lentamente (Li et al, 1995; Torres et al, 1996.). Um mecanismo de degradação no seu estado máximo do PLA é apresentado na figura 47 (Torres et al., 1996).O PLA é sensível ao ataque enzimático. Um PLA puro pode perder 20% do seu peso total após 48 horas de contato com enzimas (Sheth et al.,1997) e a perda de peso molecular sob as mesmas condições de degradação sem as enzimas é de 1.6% [52].

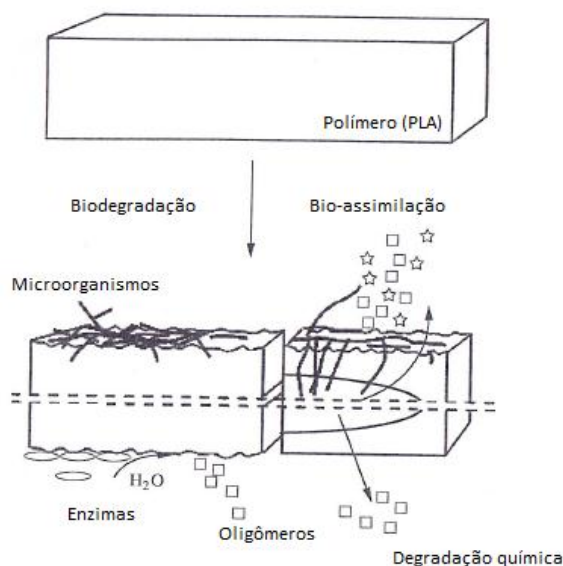


Figura 47 - Mecanismo proposto de degradação do PLA (Torres et al., 1996).

4.7 Estudo de degradação

Para além do estudo das propriedades mecânicas e reológicas para compreender o desempenho em serviço do material, também é crucial perceber o seu comportamento em termos de degradação.

Os testes padronizados para avaliar a biodegradação através da simulação de um composto são caros, complexos e normalmente são de longa duração. Além disso, a empresa tem que testar e avaliar o produto num laboratório externo reconhecido por organizações de certificação e rotulagem de produtos. Por isso, este teste não é suficiente para concluir se os revestimentos podem ser depositados num composto, mas dará uma ideia exata da taxa de biodegradação de cada amostra. Para perceber e avaliar o potencial das soluções produzidas para revestimento têxtil em termos de degradação quando inseridas num meio composto, as amostras selecionadas foram enterradas em um composto que consiste em uma mistura de solo, um lodo biologicamente ativado proveniente de uma estação de tratamento de águas residuais e serrim (partículas de madeira). O teste de degradação decorreu durante 10 meses e as amostras dos revestimentos foram recolhidas em períodos de tempo diferentes, de maneira a medir a perda de peso ao longo do tempo e avaliar o estado das amostras ao longo do tempo através de uma inspeção visual a “olho nu”.

4.7.1 Descrição do processo de degradação

O método de preparação das amostras está descrito anteriormente no capítulo 3. O conjunto de amostras em estudo inclui, 4 revestimentos resultantes da mistura de um polímero sintético e um biodegradável (acrílico e amido respetivamente, em que a quantidade de amido varia), 1 revestimento somente de acrílico, 1 revestimento apenas de amido, 1 revestimento de uma mistura de outro polímero sintético, o PVOH com o amido e para além destes revestimentos que têm como suporte têxtil um tecido à base de um polímero biodegradável (o PLA), 1 amostra do substrato também foi utilizada para a avaliação da degradação. As amostras empregues estão sintetizadas na tabela seguinte.

Tabela 3- Amostras utilizadas no estudo de degradação.

Designação das amostras	Constituintes do revestimento	Suporte têxtil revestido
R1	Acrílico + Amido	PLA
R2		
R3		
R4		
R5	Acrílico	
R6	Amido	
R7	PVOH + Amido	
S	-	

Neste processo as amostras foram colocadas em pequenos vasos que se preencheram com uma mistura de solo e de lodo municipal (50% de cada material), em que após colocação das amostras foram fechados em sacos pretos e guardados num armazém à temperatura ambiente. Qualquer um dos vasos contém 5 provetes de cada amostra, de modo a obter uma validação dos resultados e então o resultado final será a média da perda de peso das 5 unidades. Cada vaso corresponde a uma versão mais pequena de um sistema de compostagem. Esta simulação tem como objetivo perceber o fenómeno de degradação, ao qual os materiais poliméricos estão sujeitos nas unidades de compostagem industriais ou em aterros. Como na maioria dos casos, apenas é possível avaliar as modificações visíveis na amostra do polímero e alterações no material medindo a perda de peso molecular.

Inicialmente, para cada uma das amostras (no total são 8) foi preparado um vaso com os respetivos 5 provetes de forma definida (Figura 48), para cada período de recolha. Em cada coleta, depois de retirar as amostras, estas foram lavadas com cuidado em água e depois secas durante 24 horas a 40°C numa estufa (Estufa de convecção WTC Binder). Seguidamente as amostras foram pesadas e calculadas as diferenças entre o peso final e o inicial. Os resultados são apresentados em termos de percentagem em perda de peso médio.



Antes de enterrar todas as amostras pesou-se cada uma delas numa balança (DENVER INSTRUMENT SI- 603) e registou-se os valores iniciais. No total são 200 provetes (40 vasos com 5 amostras cada). O teste de degradação decorreu durante 10 meses com 5 períodos de coleta (dois meses de intervalo entre cada recolha de provetes).

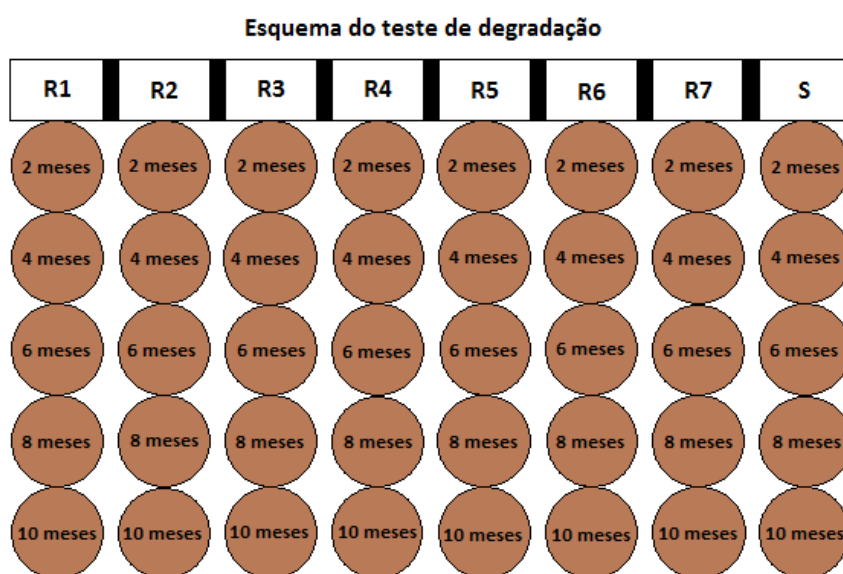


Figura 49 - Diagrama do teste de degradação com os períodos de recolha das amostras.

4.7.2 Análise e Discussão dos Resultados

A biodegradação das amostras foi determinada pela aparência e pela perda de peso ao longo do teste de degradação. Todas as vezes que as amostras foram recolhidas periodicamente do meio composto, estas eram visualmente inspecionadas, estudando assim a evolução e a

modificação ou não, da cor e forma (a propensão para a biodegradação da amostra). Uma câmara digital foi utilizada para tirar as fotografias.

Em termos de aparência não se observaram alterações muito significativas nas amostras enterradas no composto. Para todas as amostras não houve alteração da forma geométrica inicial (retangular). A desagregação de alguns fios das amostras é semelhante para cada período de coleta, isto é, não se observou o aumento da desunião dos fios com o passar dos meses. Portanto não houve fragmentação em pedaços mais pequenos de nenhuma das provetas das amostras estudadas, mas apenas um pequeno indício de uma desintegração do tecido da unidade, induzindo assim a uma degradação lenta destes materiais.

A partir da figura A5.1 (anexo 5) verifica-se que a amostra R1 apresenta uma mudança de cor durante a degradação. A área da superfície que inicialmente era de cor branca (cor do acrílico) torna-se uma área composta por um conjunto de pequenas manchas brancas (partes da área inalteradas) e manchas castanhas (alteração da cor) distribuídas pela parte exterior da amostra. Também nas fotografias são visíveis zonas e pontos de cor mais escura que provavelmente serão locais de maior degradação do material (zonas de maior ataque das bactérias provenientes da mistura de lodo ativo e do solo que consomem primeiro o amido, deixando assim o acrílico mais exposto e propenso à degradação). É aos 4 e 10 meses que se visualizam mais destas zonas escuras nas amostras. Além disso não se verificaram fissuras do material.

Na figura A 5.2 (anexo 5) ,após dois meses de degradação verifica-se na amostra R2 o aparecimento de zonas que sofreram descoloração e passaram a ter cor amarelada. Estas zonas aumentaram de tamanho com o decorrer dos meses de degradação e desenvolvem-se ao longo da superfície da amostra. Na fotografia dos 8 meses de biodegradação aparecem pontos castanhos escuros à volta de uma zona amarelada central, que possivelmente ocorrem devido à incorporação de partículas da mistura de compostagem na matriz do material, que trabalham para a degradação do material e aumentam por conseguinte as dimensões da mancha amarela. Aos 10 meses as zonas que sofreram descoloração ocupam já grande parte da amostra R2, comparativamente ao que se verifica na amostra R1, que neste último período de coleta apenas se observam manchas mais escuras espalhadas num fundo de cor branca. Após o tempo de degradação estipulado para o teste, existe uma alteração maior no aspeto da superfície da amostra R2 do que no da amostra R1.

Ao avaliar as fotografias da amostra R3 ao longo dos meses, o aparecimento de manchas amarelas é mais evidente ao final de 4 meses e aos 8 meses de degradação a

superfície da amostra já sofreu uma grande mudança de aspeto (a descoloração já se observa em grande parte da superfície).

Na amostra R4 a superfície anteriormente de cor branca opaca, com o decorrer do teste de compostagem, também apresentou distinguíveis zonas de degradação. Aos 2 meses há apenas uma ligeira alteração do aspeto, em que se nota a inclusão de partículas de dimensões muito pequenas provenientes do sistema de compostagem, mas aos 4 meses e a partir deste período de coleta já se notam alguns vestígios de degradação exterior e verificam-se machas amareladas e zonas mais escuras distribuídas no meio da superfície da amostra. Aos 10 meses também se observam a “olho nu” pontos muito escuros que podem ser eventuais zonas de aglomerados de matéria biologicamente ativa que mesmo após o tratamento das amostra (lavagem e secagem) não desapareceram e tal pode ocorrer devido a uma grande penetração da matéria no revestimento.

Ao estudar a evolução do aspeto da amostra R5 ao longo dos meses de degradação, verifica-se a mudança de cor da amostra e o aparecimento de diferentes áreas de deterioração do material logo após dois meses. No final dos 6 meses de teste e no decorrer da biodegradação até ao 10 meses, a exteriorização da degradação é mais significativa, isto é, a ocorrência de zonas amarelas na superfície da amostra é maior.

A figura A5.6 (anexo 5) revela que a amostra R6 tem uma degradação lenta, pois após 10 meses não se verifica uma alteração crucial da superfície. O que se observa é que com o passar do tempo de teste de degradação a parte exterior da amostra fica cada vez mais de cor castanha, isto é, aumenta a incorporação dos constituintes do lodo ativo na amostra, diminuindo assim os espaços “vazios” da área total. Numa primeira etapa de degradação o revestimento aquoso de amido é primeiramente consumido como fonte de alimento para os microorganismos e depois é que ocorre lentamente a decomposição do suporte têxtil. Mesmo assim a decomposição da amostra R6 será mais rápida que a das amostras em que o revestimento tem uma pequena quantidade de amido relativamente à quantidade presente de polímero.

Na amostra R7, após observação da figura A5.7x (anexo 5), confirma-se novamente a presença de zonas diferenciadas de degradação a cada período de recolha das amostras para estudo. Após cada intervalo de tempo de degradação, aparecem manchas castanhas na superfície da amostra, resultantes da inserção de matéria biológica no suporte têxtil. Posteriormente à remoção da camada fina da amostra (revestimento composto por PVOH e amido, dois polímeros solúveis em água), segue-se uma maior exposição do substrato, facilitando a “invasão” do tecido por parte dos microorganismos existentes no composto. Espera-

se que a amostra R7 sofra maior degradação que as amostras referidas anteriormente, pois é constituído por um substrato biodegradável e um revestimento resultante da mistura um polímero sintético com uma elevada taxa de biodegradabilidade (PVOH) e um polímero natural (amido).

Finalmente, para o suporte têxtil formado através de fibras de PLA (amostra S) há uma alteração da cor da superfície ao longo dos meses de degradação. Aos 4 e 10 meses verifica-se um maior preenchimento pela matéria orgânica da superfície do substrato e já não se observam zonas brancas (cor natural do suporte têxtil) de tamanho grande inalteradas. A biodegradação deste material será bastante lenta neste sistema de compostagem.

A figura 50 mostra os resultados obtidos no teste de degradação, em termos de perda de peso no decorrer dos 10 meses do teste de degradação.

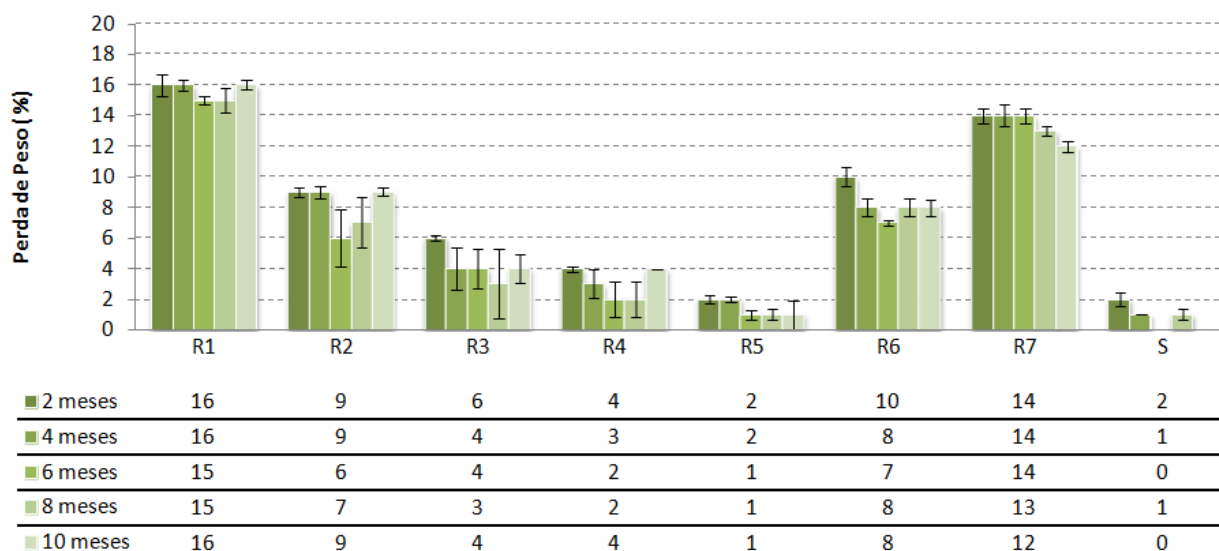


Figura 50 - Resultados do teste de degradação.

Em todas as amostras, a perda de peso mantém-se praticamente constante ao longo de 10 meses e diminui ligeiramente em alguns períodos de recolha, após a primeira coleta das amostras aos 2 meses. Como previsto, a amostra que apresentou menor perda de peso (ou mesmo nenhuma alteração no peso) ao longo do teste de degradação foi o suporte têxtil à base de PLA (máxima perda de peso de 2%). O peso relativo em tela na amostra é de 100% e o peso relativo em solução é 0%, isto é, a amostra não é revestida. A degradação deste polímero biodegradável neste composto de solo e lodo municipal levava bastante tempo para iniciar e será muito lenta. O meio biológico em que a amostra está enterrada provavelmente não contém os microorganismos indicados para a produção de enzimas capazes de decompor o substrato e

para além disso, o PLA tem um elevado grau de estabilidade e o seu elevado peso molecular confere-lhe uma certa resistência ao desenvolvimento de bactérias. Como mencionado anteriormente, vários estudos confirmaram que os agentes biológicos decompositores do PLA não estão amplamente distribuídos em diversos meios e por isso este polímero é menos suscetível ao ataque microbiano em comparação com outros polímeros sintéticos alifáticos.

A figura 50 indica que a segunda amostra a perder menos peso durante o processo de compostagem foi a R5 (os valores oscilam entre os 2 e 1% ao longo dos meses), o que se conseguia antever, pois a amostra tem como substrato têxtil o PLA (já se verificou que a perda de peso deste material é mínima neste sistema de compostagem) e o revestimento é uma solução de acrílico e este polímero sintético tem uma excecional estabilidade ao longo do tempo de serviço. O resultado do teste de degradação desta amostra indica que a população de microorganismos existentes no composto não decompõem eficazmente o acrílico, nem o PLA, pois não se observou uma diferença significativa no peso da amostra. O peso relativo em tela aumenta ligeiramente ao longo dos meses, indicando que o revestimento em acrílico é o componente da amostra que perde possivelmente 1 ou 2% de peso, provavelmente devido à humidificação da amostra levando à absorção do solvente pelo composto e depois assimilação por parte dos microorganismos.

Verifica-se através da figura 50 que ao acrescentar um polímero natural (o amido) a uma solução de acrílico, aumenta-se consideravelmente a degradação do polímero sintético. No entanto, a degradação do acrílico é muito mais lenta do que a do amido, considerado uma fonte de nutritiva para os microorganismos, como os fungos e bactérias que atacam e consomem este amido até que seja completamente removido. A amostra R1 é a que tem maior perda de peso, entre os 15 e 16% e o valor do peso é praticamente constante ao longo dos 10 meses de teste, ou seja, a perda de peso não aumenta com o tempo de degradação. Possivelmente, neste caso, o PLA não passa por qualquer alteração de peso ao longo do tempo, pois como se verifica no Anexo 6 em todos os períodos de coleta o peso relativo em tela aumenta e o peso relativo em solução diminui significativamente, já o amido (componente completamente biodegradável) deixara de existir na amostra ao fim de 2 meses e a contribuição do acrílico para a perda de peso será de 1 a 2% no máximo.

Na figura 50 amostra R2 apresenta menor perda de peso (em média 8% por cada período de coleta) ao longo dos meses de degradação do que a amostra R1, porque a quantidade de amido presente na composição da solução de acrílico é metade do que a existente no revestimento de R2. Verifica-se novamente, que a perda de peso será principalmente

devido à rápida remoção do amido pelos microorganismos, o acrílico sofrera uma ligeira degradação e o substrato permanecera intacto ou contribuirá minimamente para a perda de peso da amostra se um ou outro fio se separar do pedaço de tecido têxtil em estudo.

Por conseguinte, a amostra R3 tem também menor perda de peso (média de 4% por mês) que a amostra R1 e não aumenta com o tempo de degradação. A quantidade de amido presente no revestimento de R3 é $\frac{1}{3}$ da quantidade de amido adicionada à solução de acrílico de R1. O peso relativo em tela ao final dos 10 meses é pouco maior do que o valor inicial e o peso relativo em solução diminui ligeiramente (2 valores no máximo). A perda de peso, como previsto é devido sobretudo ao desaparecimento do amido nos primeiros meses. Os restantes componentes irão degradar lentamente neste meio de decomposição.

Consequentemente, a amostra R4 terá a menor perda de peso de todas as amostras em que os revestimentos contem acrílico e amido, pois a quantidade de amido que existe na amostra R4 é $\frac{1}{6}$ da quantidade de amido presente no revestimento de R1. A perda de peso média é de 3% ao longo dos meses de degradação biológica. Ocorrerá à absorção completa do amido pelo composto e uma deterioração mínima do acrílico e do PIA, representando este dois últimos materiais porventura 1% de perda de peso durante os 10 meses de teste.

Ao observar a figura 50, também se verifica que a perda de peso da amostra R6 é quase igual à perda de peso da amostra R2. A média de perda de peso ao longo dos dez meses de ambas as amostras é de 8%, sendo ligeiramente diferentes em apenas alguns períodos de coleta. No entanto, R2 degradara mais rapidamente que R6, pois é constituído por um revestimento completamente biodegradável exclusivamente à base de uma solução aquosa de amido, enquanto que o revestimento de R6 é composto por um polímero sintético que não degrada facilmente em qualquer ambiente e pelo amido de milho. Ambas as amostras tem o mesmo substrato têxtil de fibras de PLA, o qual não é afetado por nenhuma alteração no seu peso, neste estudo de degradação em composto. Além disso, o peso relativo em solução em cada período de recolha das amostras diminui aproximadamente para metade e o peso relativo em tela de PLA aumenta, ou seja, o que confirma que é o revestimento que literalmente desaparece aos poucos ao longo do tempo de biodegradação.

Para além da amostra R1, a segunda amostra com uma degradação significativa é a R7, em que a média de perda de peso por período é de 13%. O valor da perda do peso não aumenta com o tempo de teste deste sistema de compostagem. Na degradação, o amido é primeiro consumido pelos microorganismos, juntamente com algumas regiões amorfas do PVOH. O polivinil álcool é um polímero sintético e semicristalino e apesar da sua solubilidade em água, a

degradação deste polímero, numa mistura PVOH e amido, será muito mais lenta do que a do amido. Verifica-se através do anexo 6 que o revestimento da amostra R7 será o primeiro componente a degradar-se pois o peso relativo em solução diminui para mais de metade do peso inicial ao fim de 10 meses e depois é que se seguirá a degradação do substrato têxtil. Se na composição do revestimento relativo à amostra R7, a quantidade de amido em solução fosse maior, esta amostra apresentaria na figura 50 maior perda de peso comparativamente à amostra R1, ao longo dos 10 meses de degradação.

4.8 Conclusões

Este estudo representa apenas um indicador da taxa de degradação dos materiais em estudo no composto preparado e um estudo mais rigoroso e específico deve ser feito.

Após a inspeção visual detalhada das amostras conclui-se que a degradação existente é máxima na superfície do revestimento de cada amostra e depois é que irá ocorrer no substrato (excepto na amostra S em que o substrato têxtil é o único componente em estudo). Assim para todas as amostras em geral, ao final dos 10 meses do teste de degradação, ocorre uma alteração da cor (ou descoloração) total ou parcial e uma superfície exterior mais frágil e propícia à biodegradação é formada sobre a amostra. A descoloração é significativamente evidente nas amostras em que um dos constituintes do revestimento é o acrílico. Nenhuma rotura das amostras foi observada, indicando que a forma geométrica inicial das mesmas permanecera por um período extremamente longo.

Tendo como referência este estudo, é evidente que o composto utilizado para o teste de degradação não é recomendado para uma eliminação rápida, caso seja solicitada, do substrato do PLA e do polímero de acrílico. No caso da amostra R5, a contribuição para o peso total da amostra é em média de 50% de cada um dos componentes (acrílico e PLA) e o peso relativo em solução mantém-se constante ou diminui 1% com o decorrer da degradação da amostra. Neste composto biológico (mistura de solo com lodo ativo), a biodegradação lenta e limitada do PLA e das amostras que contêm uma concentração mais elevada de acrílico, possivelmente acontece devido à distribuição escassa da ocorrência natural de microorganismos que degradam estes materiais. Além disso, possivelmente o tempo de teste de degradação não foi o suficiente para se atingir uma maior densidade populacional de microorganismos e assim se obter uma degradação apreciável das amostras.

Entre as amostras que têm o mesmo substrato têxtil e o revestimento é à base da solução de acrílico e amido verificou-se, que quanto maior a quantidade de amido presente na solução, maior é a percentagem de perda de peso das amostras. Portanto o amido (polímero natural) melhora a taxa de degradação do acrílico (polímero sintético e de baixa biodegradabilidade em vários meios). O suporte têxtil de PLA representa em média cerca de 51% do peso total de cada amostra que contem acrílico e amido, aumentando este valor ligeiramente com o tempo de degradação (um aumento significativo do peso relativo em tela após os 10 meses, ocorre para a amostra que tem na sua composição maior quantidade de amido).

Supostamente, o revestimento resultante da mistura de PVOH e amido deveria apresentar ao longo do tempo de teste maior perda de peso do que o revestimento de acrílico que tem a maior quantidade de amido (R1) entre os revestimentos de acrílico porque o polivinil álcool é um polímero sintético muito mais susceptível à biodegradação do que o acrílico (como confirmado em vários estudos) e na mistura está associado ao amido que é um polímero biocompatível. No entanto, tal não acontece provavelmente devido às condições inadequadas para a degradação do polivinil álcool, ou seja, os microorganismos existentes no composto não se adequam para a deterioração do PVOH e os fatores que influenciam o desenvolvimento de bactérias, como a humidade e o oxigénio presentes no composto, para além da temperatura, não serão também os ideais. Por outro lado, a quantidade de amido existente na formulação do revestimento (R7) poderá não ser a suficiente para aumentar a biodegradação do PVOH. Ao comparar a amostra em que o revestimento é apenas formado por uma solução de amido com a amostra R7 constata-se que o peso relativo em solução de ambas as amostras diminui bastante no final dos 10 meses, sendo a diminuição mais significativa na amostra que contem o PVOH. Quanto ao suporte têxtil de PLA, este contribuiu com 1% ou pouco mais para a biodegradação de todas as amostras em estudo e feitos os cálculos este substrato demorará 42 anos a biodegradar no composto utilizado. A amostra R5 precisara de 42 anos também para degradar completamente, a amostra R6 cerca de 10 anos, a amostra R7 mais ao menos 7 anos e a amostra R1 cerca de 6 anos.

Em particular, a remoção destes materiais do ambiente através da utilização deste processo biológico natural mediado por microorganismos e as suas enzimas torna-se fundamentalmente importante, assim como o estudo da natureza e atividade biológica dos organismos intermediários e os produtos finais resultantes do processo de compostagem. A duração do tempo de compostagem é fortemente determinada pela composição do composto utilizado, mas não é menos importante a natureza física e química dos materiais a compostar,

as condições em que o processo decorre e o grau de controlo efectuado. Do ponto de vista agronômico a utilização deste processo tem também uma grande importância, pois uma quantidade considerável de nutrientes estará de volta ao solo na forma mineral e orgânica, proporcionando melhorias químicas, físicas e biológicas.

Para a completa biodegradação das amostras outros testes específicos devem ser feitos, porque o teste de degradação em compostagem não é suficiente e testes de toxicidade devem ser feitos. No entanto, os resultados obtidos são os suficientes para considerar que os revestimentos à base de misturas de um polímero sintético (acrílico ou polivinilalcool) com o polímero natural (amido) e tendo como substrato têxtil um tecido de PLA são capazes de desaparecer num ambiente biologicamente ativo como os aterros e compostos, mas o local mais adequado para o descarte das amostras seria uma unidade de compostagem industrial aonde se tem um controlo total da composição do composto e dos fatores que influenciam a degradação dos materiais.

5 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como possíveis sugestões para trabalhos a desenvolver futuramente, apresentam-se as seguintes:

- Seria importante otimizar as condições do sistema de compostagem que influenciam a taxa de degradação dos polímeros. Para o material completar o ciclo de biodegradação e assim criar um sistema “ideal” de compostagem é necessário entender quais os parâmetros (temperatura, humidade, oxigénio, pH) que melhoram e influenciam mais o mecanismo de degradação de cada polímero e assim equacionar o conjunto ideal de fatores para se obter elevadas taxas de biodegradação, fazer estudos que possam determinar os microorganismos (fungos e bactérias) de maior importância para a degradação, investigações sobre a natureza e atividade biológica das principais enzimas específicas que degradam cada material e essencialmente conhecer muito bem a natureza física e química dos materiais a compostar. De forma a desenvolver novas tecnologias para a criação de polímeros biodegradáveis, a compreensão do mecanismo de biodegradação para cada polímero irá tornar-se uma ferramenta poderosa no futuro.

- Tendo em conta que o amido para além de aumentar a taxa de degradação do acrílico, também funciona como um espessante da solução acrílica aumentando a sua viscosidade deveria ser explorado as potencialidades desta mistura e realizados estudos para compreender a estrutura química do novo composto formado e as mudanças reológicas que ocorrem nas resinas acrílicas ao adicionar amido de milho.

- Os filmes criados a partir de soluções de mistura de amido e PVHO são tipicamente frágeis e quebradiços, o amido aumenta a biodegradabilidade do PVOH mas diminui a sua resistência mecânica. Assim para que estas soluções possam ser utilizadas como revestimentos têxteis é preciso realizar mais estudos para saber como alterar a formulação das mesmas adicionando outros polímeros ou os aditivos mais adequados e deste modo possam produzir um revestimento com melhor resistência mecânica, com boas propriedades de estanquidade e não dissolúvel em água (o polivinil álcool e o amido são ambos polímeros de elevada afinidade com a água, propriedade que aumenta a taxa de degradação da mistura, mas no entanto limita a sua aplicação). Por exemplo, um plastificador como o PEG irá melhorar a flexibilidade do revestimento e proporcionar uma certa ductilidade. Além disso existem poucos estudos

disponíveis sobre a compatibilidade e morfologia de misturas à base de amido e polivinil álcool e como tal são precisas uma série de investigações mais aprofundadas sobre esta matéria. As misturas à base de amido termoplástico são claramente sinónimo de menores gastos no fabrico de novos polímeros biodegradáveis, devido ao baixo custo deste material e o facto de poder ser processado em equipamentos de processamento de polímeros convencionais torna ainda mais importante o estudo da compatibilidade entre os dois polímeros.

- Como visualmente é bastante claro o aumento da viscosidade das soluções que contêm PVOH e amido com o tempo, após preparação e armazenamento das mesmas, é essencial realizar um teste de varrimento em tempo a fim de estudar o “envelhecimento” das soluções. Os períodos de tempo estudados devem ser de um dia, uma semana e um mês.

6 BIBLIOGRAFIA

- [1] Sen,A.K. - *Coated Textiles: principles and applications*. Lancaster: Technomic Publishing Company, cop., 2001.
- [2] Barroso, Eva - *Study and Optimisation of PVC coated fabrics for digital printing applications*. Dissertação de Doutoramento, Universidade do Minho, 2009.
- [3] Van Parys,Marc – *Coating*. Guimarães: Comett-Eurotex, 1994.
- [4] Celanese Corporation, *Complete Textile Glossary*, Celanese Acetate LLC, 2001.
- [5] Kashif Iqbal, *Study of Rheological Behaviour of Coating Paste Containing Conductive Polymer complex*, Master Thesis in Textile Technology ,Swedish School of Textiles, University of Boras, 2010.
- [6] U.S. Environmental Protection Agency, *Economic Impact Analysis of the Fabric and Textile Printing, Coating, and Dyeing NEHSAP: Final Rule*, North Carolina, 2003.
- [7] Stana Kovacevic, Darko Ujevic and Snjezana Brnada (2010) . *Coated Textile Materials, Woven Fabric Engineering*, Polona Dobnik Dubrovski (Ed.), ISBN: 978-953-307-194-7, InTech.
- [8] Aranha, I. B.,Lucas, E. F., “Poli (álcool vinílico) modificado com cadeias hidrocarbônicas: Avaliação do balanço hidrófilo/lipófilo”,*Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 11, nº 4, p. 174-181, 2001.
- [9] S.K.Saxena, “Polyvinyl Alcohol (PVA)”, *Chemical and Technical Assessment (CTA)*, FAO 2004.

- [10] Dr.Charles Tomasino, *Chemistry & Technology of Fabric Preparation & Finishing*, Department of Textile Engineering, Chemistry and Science College of Textiles, North Carolina State University, 1992.
- [11] John Wiley & Sons Ltd, *Polyvinyl Alcohol – Developments*, Chapter 1, C.A. Finch, 1992.
- [12] Pritchard, J. G., *Poly (vinyl alcohol): basic properties and uses*. London: Gordon and Breach, cop.1970. (Polymer monographs).
- [13] R.Chandra, Renu Rustgi, “Biodegradable Polymers”, *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 23, 1273 – 1335,1998.
- [14] Elisângela Corradini, Eliangela de Moraes Teixeira, José Augusto Marcondes Agnelli, Luiz Henrique Capparelli Mattoso, *Amido Termoplástico*, Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP,2007.
- [15] D. R. Lu, C. M. Xiao, S. J. Xu, “Starch-based completely biodegradable polymer materials”, *EXPRESS Polymer Letters Vol.3*, No.6 (2009) 366–375.
- [16] Araújo, M.A., *Avaliação do processo de degradação de misturas termoplásticas à base de amido de milho*, Tese de Mestrado.
- [17] Amorim,A., *Caracterização reológica da mistura de carboximetilcelulose com amido de milho e avaliação da microestrutura para estudo de viabilidade em aplicações tecnológicas*. Trabalho de Graduação, UEZO, Dezembro de 2012.
- [18] Hongsheng Liu, Fengwei Xie, Long Yua, Ling Chen, Lin Li,“Thermal processing of starch-based polymers”, *Progress in Polymer Science*, 34, 2009, 1348–1368.
- [19] G. F. Brito, P. Agrawal, E. M. Araújo, T. J. A. Melo, “Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes”, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.6.2 (2011) 127-139.

- [20] Araújo, M. Alberta, *Avaliação do processo de degradação de misturas termoplásticas à base de amido de milho*. Tese doutoramento, Engenharia Biológica, Universidade do Minho, 2006.
- [21] Emo Chiellini, Andrea Corti, Salvatore D'Antone, Roberto Solaro, "Biodegradation of poly (vinyl alcohol) based materials", *Prog. Polym. Sci.* , 28, 2003, 963–1014.
- [22] N.Tudorachi, C.N. Cascaval, M.Rusu, M. Pruteanu, "Testing of polyvinyl alcohol and starch mixtures as biodegradable polymeric materials", *Polymer Testing*, 19, 2000, 785-799.
- [23] Agneta Jansson, "Starch in coating materials – Successful Trials", Surface Treatment Programme 2006.
- [24] Tomonori Ishigaki, Yasunori Kawagoshi, Michihiko Ike and Masanori Fujita, "Biodegradation of a polyvinyl alcohol-starch blend plastic film", *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, 15: 321-327, 1999.
- [25] Emo Chiellini, Andrea Corti, Salvatore D'Antone, Roberto Solaro, "Biodegradation of poly (vinyl alcohol) based materials", *Prog. Polym. Sci.* , 28, 2003, 963–1014.
- [26] Huntsman Textile Effects, *LivingTech—Coating*, Germany , May 2007.
- [27] Nsingi Ngoma António, Estudo dos mecanismos de despolimerização térmica do *poli (metacrilato de metilo)*, Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, Universidade Técnica de Lisboa, 2007.
- [28] Dieter Stoye, Werner Freitag, *Paints, Coatings and Solvents*, Second, Completely Revised Edition, WILEY – VCH, 1998.
- [29] Akovali, G., "Thermoplastic polymers used in textile coatings", *Advances in polymer Coated Textiles*, iSmithers Rapra Publishing, 2012.

- [30] Isabelle Vroman and Lan Tighzert, “Biodegradable Polymers”, *Materials* 2009, 2, 307-344.
- [31] Bhuvanesh Gupta, Nilesh Revagade, Jons Hilborn, “Poly (lactic acid) fiber: An overview”, *Prog.Polym.Sci.*, 32,2007, 455 – 482.
- [32] Yosita RUDEEKIT, Jaruayporn NUMNOI, Monchai TAJAN, Phasawat CHAIWUTTHINAN and Thanawadee LEEJARKPAI, “Determining Biodegradability of Polylactic Acid under Different Environments”, *Journal of Metals, Materials and Minerals*. Vol.18 No.2 pp.83-87, 2008.
- [33] Pr. Luc Averous, “Bioplastics – Biodegradable polyesters (PLA, PHA, PCL...)”, May 2009.
- [34] Ray E. Drumright, Patrick R. Gruber, and David E. Henton, “Polylactic Acid Technology”, *Adv. Mater.* 2000, 12, No. 23.
- [35] Santos, O. Isabel, *Estudo de compósitos em polipropileno com pigmentos metálicos para aplicações moldadas por injeção*, Universidade do Minho, Guimarães, 2012, Tese de Mestrado Integrado em Engenharia de Polímeros.
- [36] Gomes, Carla Filipa Sousa, *Efeito da incorporação de partículas inorgânicas na deformabilidade e propriedades finais do Poli (tereftalato de etileno) para embalagens*, Universidade do Minho, Guimarães, 2009, Tese de Mestrado Integrado em Engenharia de Polímeros.
- [37] Seymour, Raymond B., *Polymer chemistry: an introduction*. 3rd ed. New York: Marcel Deckker, cop. 1992.
- [38] Ehrenstein, G.W., *Polymeric materials: structure, properties, applications*. Munich: Hanser Publishers, cop. 2001.

- [39] Fung, Walter, *Coated and laminated textiles*. Cambridge: Woodhead Publishing, cop. 2000.
- [40] A. Gomes de Castro, J.A. Covas, A. C. Diogo, *Reologia e suas aplicações industriais*. Lisboa: Instituto Piaget, D.L. 2001.
- [41] Saad A. Khan, Joseph R. Royer, and Srinivasa R. Raghavan, "Rheology: Tools and Methods", *Aviation Fuels with Improved Fire Safety: A Proceedings*, cop. 1997.
- [42] Nielsen, Lawrence E., *Polymer rheology*. New York: Marcel Dekker, cop. 1977.
- [43] Simge Cinar, "Rheology of Polymer Melts".
- [44] Carreau, Pierre J., *Rheology of polymeric systems: principles and applications*. Munich: Hanser Publishers, cop. 1997.
- [45] Guilherme Barra, *PARTE: Fundamentos de reologia de materiais poliméricos*, APOSTILA DE PROCESSOS 4, EMC 5744.
- [46] Fengwei Xie, Peter J. Halley, Luc Avérous, "Rheology to understand and optimize processibility, structures and properties of starch polymeric materials", *Progress in Polymer Science* 37,2012, 595– 623.
- [47] Vincent A. Hackley and Chiara F. Ferrari, *Guide to Rheological Nomenclature: Measurements in Ceramic Particulate Systems*, NIST Special Publication 946, 31 pages, January 2001.
- [48] Evaristo Riande et al., *Polymer viscoelasticity: stress and strain in practice*. New York: Marcel Dekker, cop. 2000.
- [49] K. B. Gilleo, "Rheology and Surface Chemistry", *Coatings Technology Handbook*, Third Edition, Taylor & Francis Group, 2006.

- [50] Gutoff, Edgar B., *Coating and drying defects: troubleshooting operating problems*. New York: John Wiley, cop. 1995.
- [51] Dr. Rolf-Joachim Müller, *Biodegradability of Polymers: Regulations and Methods for Testing*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, cop. 2005.
- [52] *Biodegradable polymers for industrial applications* /ed. Ray Smith. Boca Raton: CRC Press, cop. 2005.
- [53] *Polímeros biodegradáveis e compostáveis*. ABICOM.
- [54] *Handbook of polymer degradation*/ ed. S. Halim Hamid, Mohamed B. Amin, Ali G. Maadhah. New York : Marcel Dekker, cop. 1992.
- [55] *Degradable polymers: principles and applications* / ed. Gerald Scott, Dan Gilead. London: Chapman & Hall, 1995.
- [56] R. Chandra, Renu Rustgi, “Biodegradable polymers”, cop. Elsevier Science Ltd.Prog. Polym. Sci., Vol. 23, 1273–1335, 1998.
- [57] Schnabel, Wolfram, *Polymer degradation: principles and practical applications*. Munich: Hanser Publishers, imp. 1992.
- [58] R. J. Larson et al., “Biodegradation of Acrylic Acid Polymers and Oligomers by Mixed Microbial Communities in Activated Sludge”, *Journal of Environmental Polymer Degradation*, Vol. 5, No. 1, 1997.
- [59] Carmen Li, “Biodeterioration of Acrylic Polymers Paraloid B-72 and B-44: Report on Field Trials”, Ontario L3S 3C9.
- [60] Kaplan,D.L.,Hartenstein,R.& Sutter,J., “Biodegradation of polystyrene, poly (methyl methacrylate), and phenol formaldehyde”. *Appl.Environ.Microbiol.* 38(3), 551-553,1979.

- [61] Fusako Kawai, "Bacterial degradation of acrylic oligomers and polymers", Kobe University of Commerce, Gakuen-Nishimachi, Nishi -ku, Kobe 651-21, Japan.

- [62] Rodrigues, Ângelo et al., "Filmes Biodegradáveis em PLA na Industria Alimentar". Disciplina Polímeros Naturais e Biodegradáveis, Universidade do Minho, 2012.

- [63] Siang, Alvin Lee Wan, *Biodegradation of polylactic acid/starch blends*. A project report submitted for the degree of Bachelor (Hons.) of Chemical Engineering. Faculty of Engineering and Science, Universiti Tunku Abdul Rahman, April 2012.

7 ANEXOS

Anexo 1 - Tabelas com a designação das amostras produzidas ao longo deste trabalho, respetivos constituintes e quantidades

1) Tabelas de auxílio ao estudo do processo de compostagem

- Amostras preparadas no laboratório da empresa Endutex

Designação das amostras	Revestimento de base aquosa (250ml)		Suporte têxtil
	Componentes	Quantidades (phr)	
R1	Solução de Acrílico* Amido	100 30	PLA
R2	Solução de Acrílico* Amido	100 15	
R3	Solução de Acrílico* Amido	100 10	
R4	Solução de Acrílico* Amido	100 5	
R5	Acrílico*	100	

Acrílico* - (Solução de base acrílica fornecida pela empresa (referência: POLYCRIL 200 FR_I1), em que se retirou da formulação o espessante DICRYLAN THICKNER HV 30).

VISUALIZAÇÃO DE RECEITAS DE PASTAS, TINTAS OU LACAS			
Referencia: POLYCRIL 200 FR_I1		DATA: 10.03.22	REVISÃO: 02
Componentes	Quantidades	Componentes	Quantidades
DICRYLAN V-JM	100	AMONIA	q.b.
LYOPRINT PA-MS	2		
KNITTEX CHN	2		
UVITEX EUB NEW	0.5		
DICRYLAN THICKNER HV 30	1		
FLACAVON H 14/94	30		
Consumos previstos (em kg/m2) e descrição do artigo			
Cons prev	1:0.140	2:	3:
Viscosidade(dPa.s)---	40 a 60	4:	5: DESCRIÇÃO:1
Acerto de viscosidade: AGUA			

- Revestimentos preparados no Laboratório de preparação de amostras do DEP

Designação das amostras	Revestimento de base aquosa (250ml)		Suporte têxtil
	Componentes	Quantidades (g)	
R6	Amido	20	PLA
R7	PVOH*	25	
	Amido	12.5	

PVOH *- Polivinil álcool, de uma grade parcialmente hidrolisada (88% - grau de hidrólise) e de peso molecular mais elevado (escolhido entre os disponíveis para a realização do trabalho), designado por PVA 24-88.

2) Tabelas de auxílio ao estudo do comportamento mecânico e reológico

- Respetivas quantidades e componentes das soluções, em que o polivinil álcool empregue na formulação da mistura é o PVOH 05-88

Designação dos revestimentos de base aquosa (250 ml)	Componentes	Quantidades (g)
A1	PVOH	25
A2	PVOH AMIDO	25 12.5
A3	PVOH AMIDO	25 25
A4	PVOH	37.5
A5	PVOH AMIDO	37.5 18.75
A6	PVOH AMIDO	37.5 37.5
A7	PVOH	50
A8	PVOH AMIDO	50 25
A9	PVOH AMIDO	50 50

- Respetivas quantidades e componentes das soluções, em que o polivinil álcool empregue na formulação da mistura é o PVOH 17-88.

Designação dos revestimentos de base aquosa (250 ml)	Componentes	Quantidades (g)
B1	PVOH	25
B2	PVOH AMIDO	25 12.5
B3	PVOH AMIDO	25 25
B4	PVOH	37.5
B5	PVOH AMIDO	37.5 18.75
B6	PVOH AMIDO	37.5 37.5
B7	PVOH	50
B8	PVOH AMIDO	50 25
B9	PVOH AMIDO	50 50

- Respetivas quantidades e componentes das soluções, em que o polivinil álcool empregue na formulação da mistura é o PVOH 24-88.

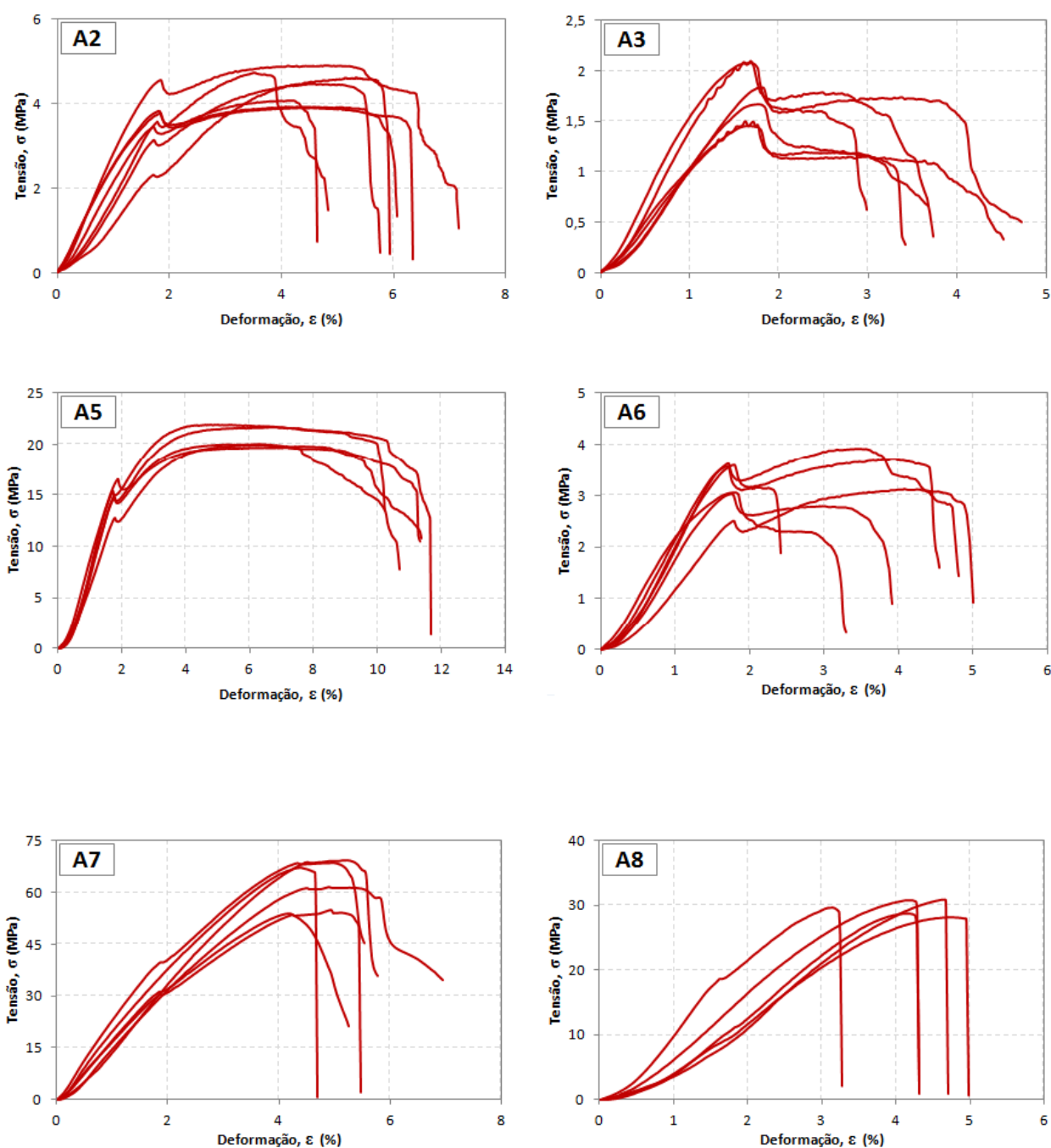
Designação dos revestimentos de base aquosa (250 ml)	Componentes	Quantidades (g)
C1	PVOH	25
C2	PVOH AMIDO	25 12.5
C3	PVOH AMIDO	25 25
C4	PVOH	37.5
C5	PVOH AMIDO	37.5 18.75
C6	PVOH AMIDO	37.5 37.5
C7	PVOH	50
C8	PVOH AMIDO	50 25
C9	PVOH AMIDO	50 50

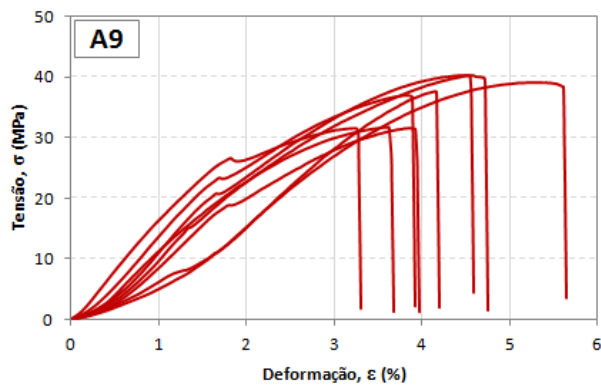
- Respetivas quantidades e componentes das soluções, em que o polivinil álcool empregue na formulação da mistura é o PVOH 05-99.

Designação dos revestimentos de base aquosa (250 ml)	Componentes	Quantidades (g)
D1	PVOH	25
D2	PVOH AMIDO	25 12.5
D3	PVOH AMIDO	25 25
D4	PVOH	37.5
D5	PVOH AMIDO	37.5 18.75
D6	PVOH AMIDO	37.5 37.5
D7	PVOH	50
D8	PVOH AMIDO	50 25
D9	PVOH AMIDO	50 50

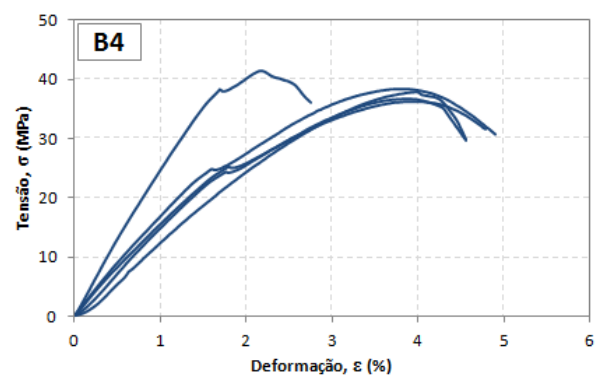
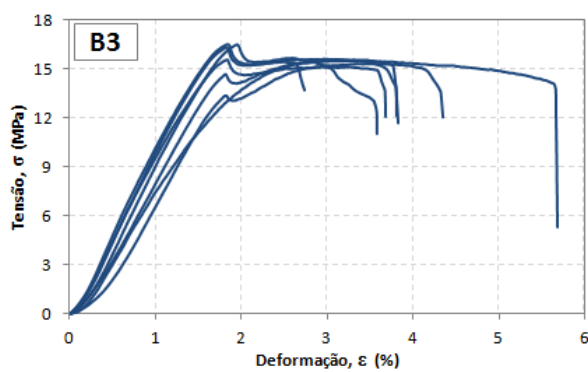
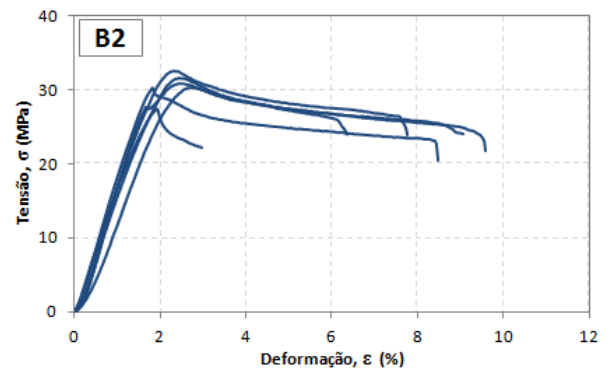
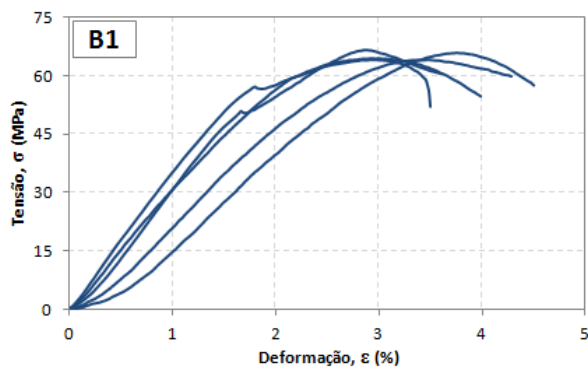
Anexo 2 – Gráficos com as curvas de tensão-deformação dos filmes produzidos a partir das soluções que contem na sua composição química um dos polivinilálcoois seguintes: PVOH 05-88, PVOH 17-88, PVOH 24-88 ou PVOH 05-99

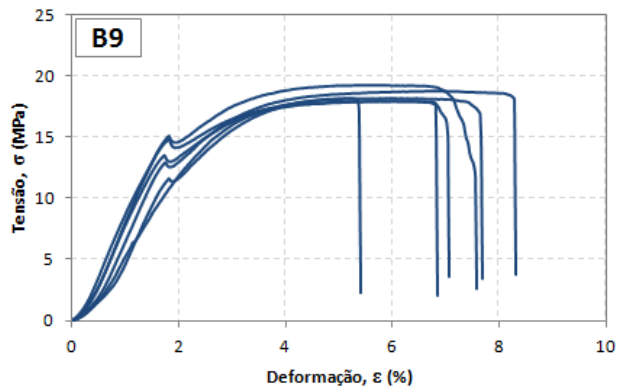
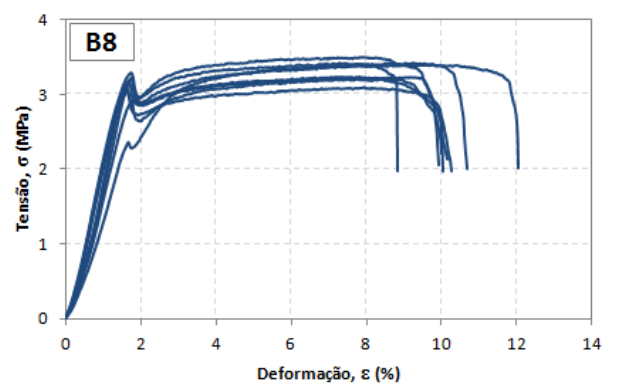
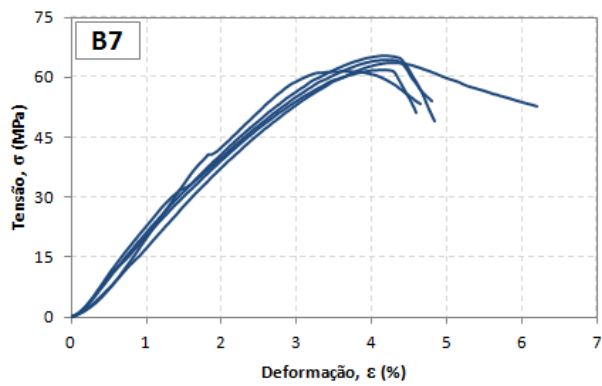
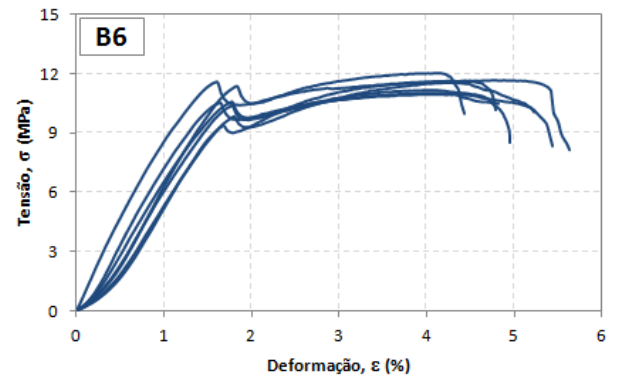
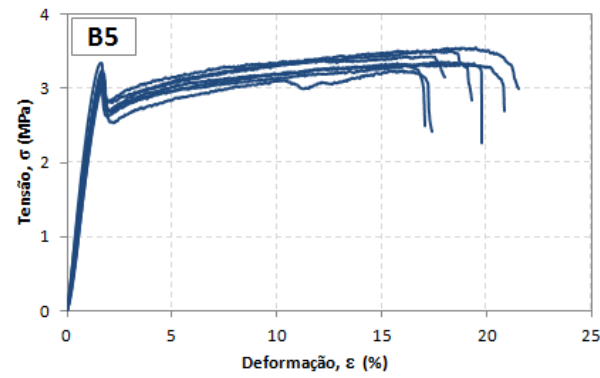
- Curvas tensão-deformação dos filmes obtidos a partir das soluções que têm na sua composição química o PVOH 05-88



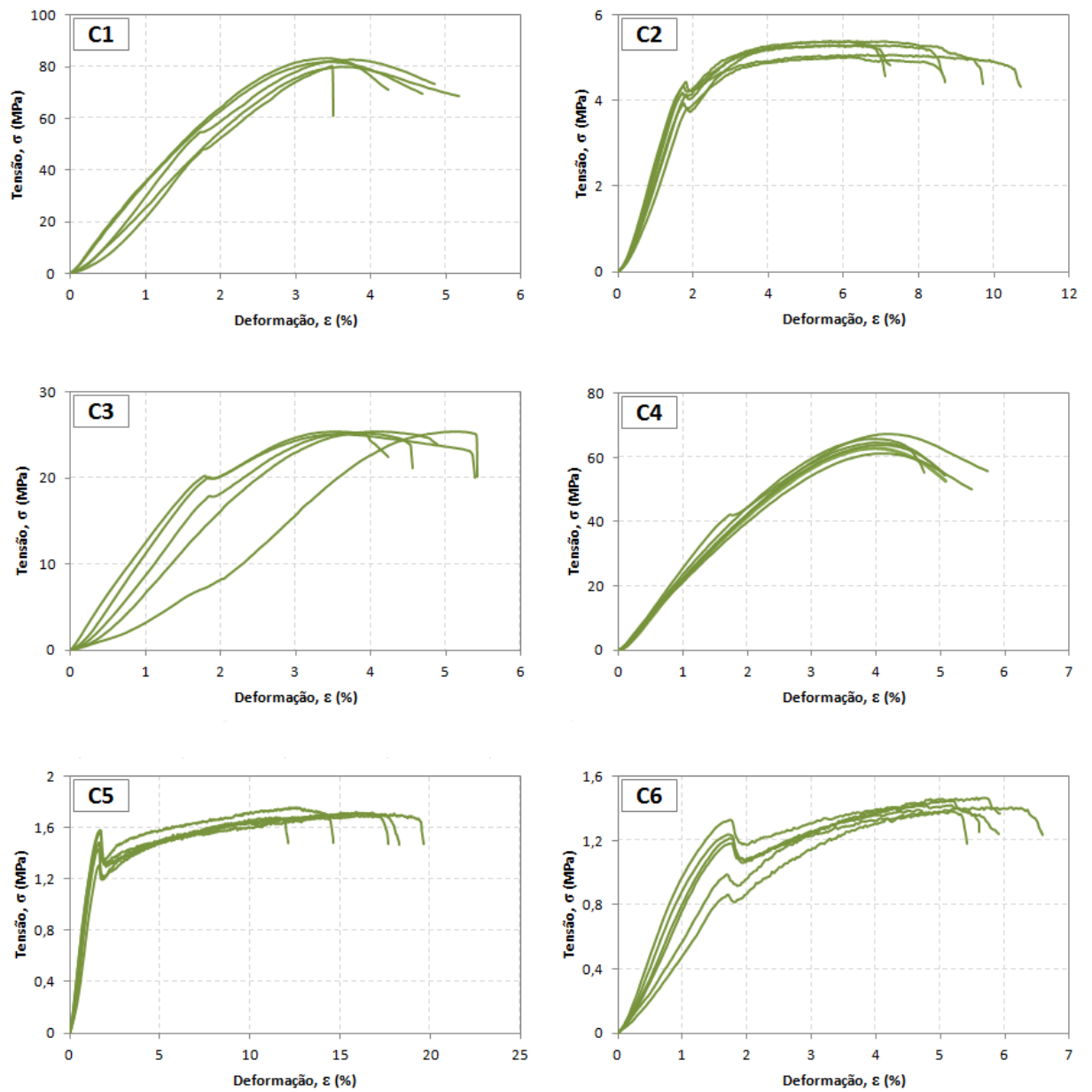


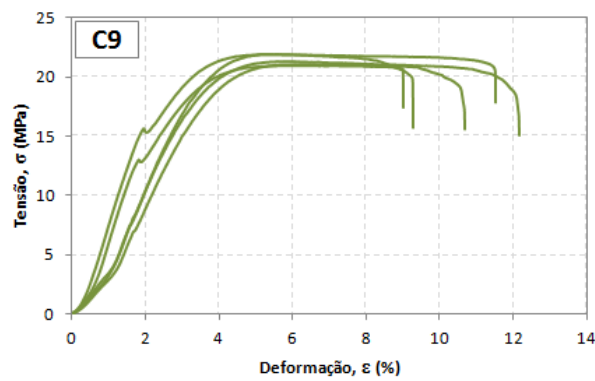
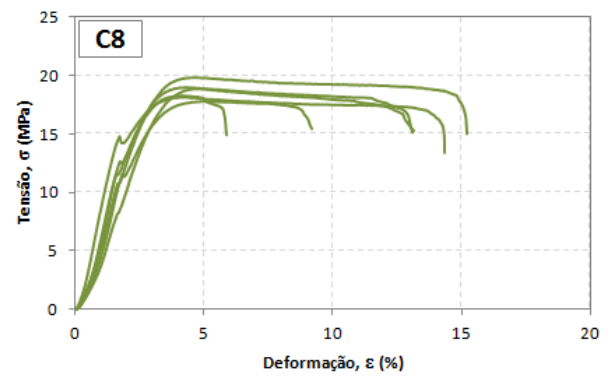
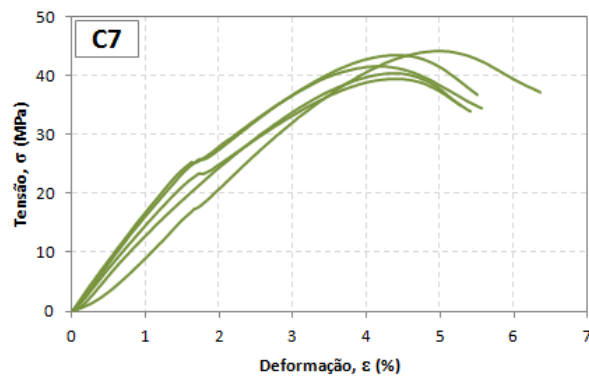
- Curvas tensão-deformação dos filmes obtidos a partir das soluções que têm na sua composição química o PVOH 17-88.



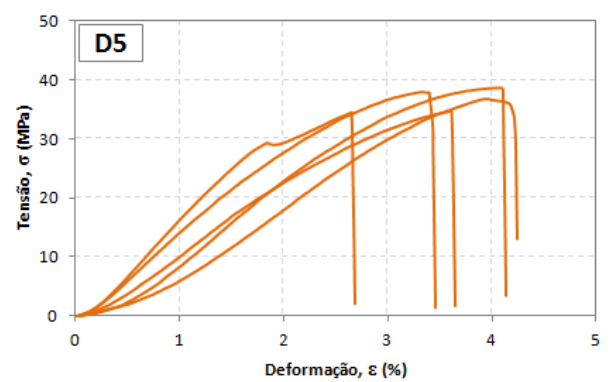
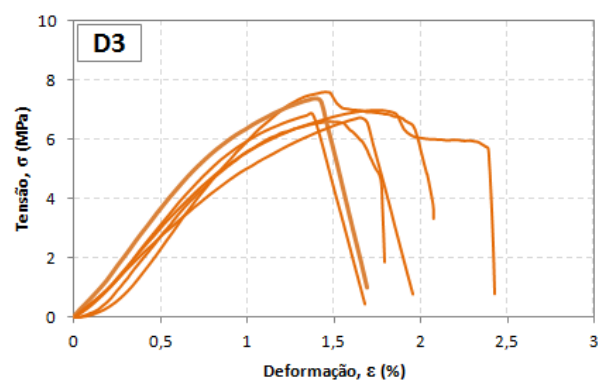


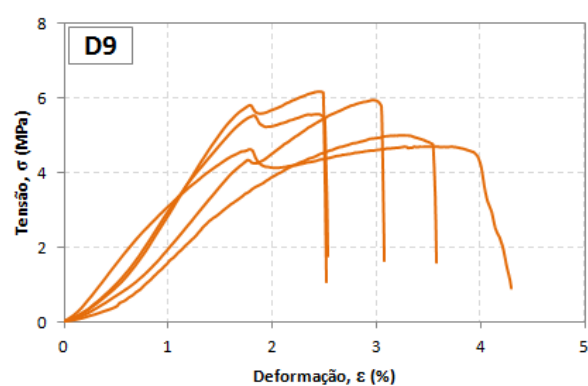
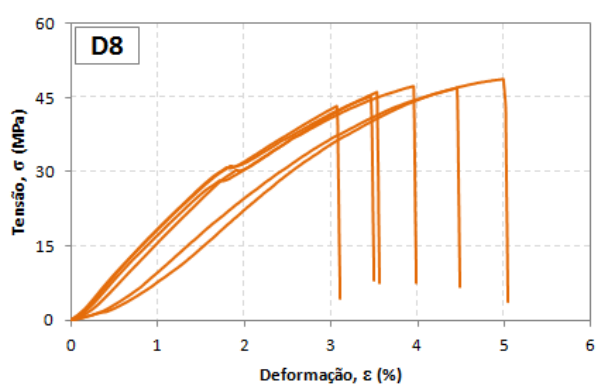
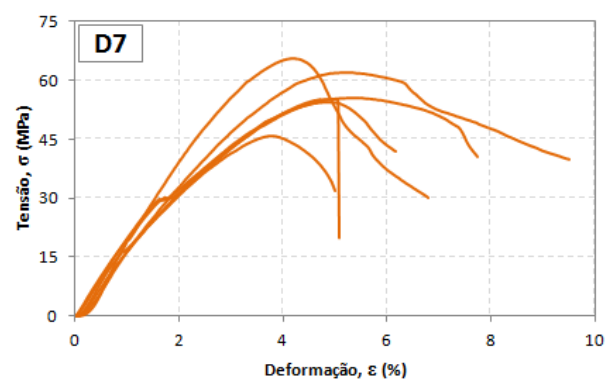
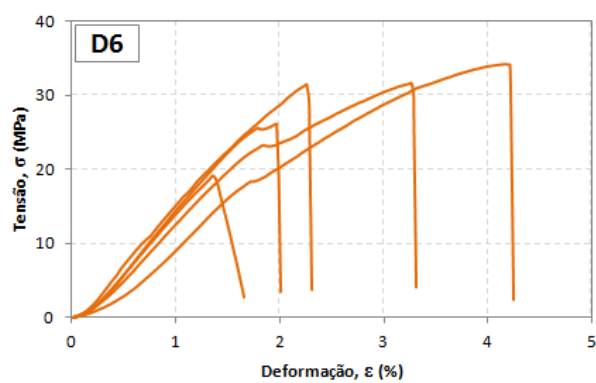
- Curvas tensão-deformação dos filmes obtidos a partir das soluções que têm na sua composição química o PVOH 24-88.





- Curvas tensão-deformação dos filmes obtidos a partir das soluções que têm na sua composição química o PVOH 05-99





Anexo 3- Tabelas que contêm as propriedades mecânicas**TABELA A1 – Resultados do teste de tração dos filmes produzidos a partir das soluções de PVOH 05-88**

Soluções	Formação de filme	σ_{ext} (MPa)	ε_{ext} (%)	σ_{int} (MPa)	ε_{int} (%)	σ_{max} (MPa)	E (MPa)
A1	N	0	0	0	0	0	0
A2	S	3.52±0.69	1.78±0.07	4.33±0.45	4.96±0.74	4.38±0.41	249.91±40.29
A3	S	1.77±0.27	1.69±0.08	1.38±0.27	3.20±0.49	1.77±0.27	146.85±27.47
A4	N	0	0	0	0	0	0
A5	S	14.88±1.38	1.77±0.06	19.51±1.10	9.33±1.13	20.65±1.10	1116.99±139.31
A6	S	3.23±0.45	1.75±0.04	2.85±0.46	3.37±1.01	3.40±0.38	247.13±45.31
A7	S	38.56±24.58	2.43±1.76	62.56±6.89	4.76±0.38	62.56±6.89	1955.68±200.73
A8	S	9.39±6.71	1.36±0.77	29.64±1.21	4.16±0.62	29.64±1.21	936.95±298.56
A9	S	15.46±8.81	1.40±0.60	36.21±3.92	4.13±0.65	36.21±3.92	1461.05±288.90

*S – SIM e N – NÃO

TABELA A2 - Resultados do teste de tração dos filmes produzidos a partir das soluções de PVOH 17-88

Soluções	Formação de filme	σ_{ext} (MPa)	ε_{ext} (%)	σ_{int} (MPa)	ε_{int} (%)	σ_{max} (MPa)	E (MPa)
B1	S	21.63±29.71	0.69±0.95	65.07±1.07	3.20±0.39	65.07±1.07	3038.84±470.92
B2	S	30.01±2.04	2.14±0.40	24.90±1.76	6.89±2.25	30.54±1.71	1728.82±185.64
B3	S	15.49±1.14	2.07±0.58	15.30±0.29	3.49±0.87	15.90±0.51	1036.07±107.50
B4	S	24.02±10.94	1.49±0.49	38.13±2.05	3.58±0.79	38.13±2.05	1629.14±395.81
B5	S	3.17±0.12	1.69±0.04	3.35±0.12	18.51±1.56	3.40±0.11	258.20±17.19
B6	S	10.53±0.78	1.73±0.09	11.45±0.39	4.23±0.34	11.45±0.40	785.99±66.31
B7	S	14.56±20.17	0.66±0.91	63.40±1.66	4.10±0.24	63.40±1.66	2312.46±220.57
B8	S	3.04±0.30	1.71±0.06	3.32±0.14	8.45±0.85	3.32±0.14	231.58±25.08
B9	S	12.38±3.20	1.67±0.27	18.38±0.53	5.98±0.55	18.38±0.53	993.76±102.47

*S – SIM

TABELA A3 - Resultados do teste de tração dos filmes produzidos a partir das soluções de PVOH 24-88

Soluções	Formação de filme	$\sigma_{\text{el}} \text{ (MPa)}$	$\varepsilon_{\text{el}} \text{ (\%)}$	$\sigma_{\text{m}} \text{ (MPa)}$	$\varepsilon_{\text{m}} \text{ (\%)}$	$\sigma_{\text{max}} \text{ (MPa)}$	E (MPa)
C1	S	20.55±28.24	0.70±0.96	81.56±1.46	3.60±0.12	81.65±1.45	3351.06±325.62
C2	S	4.15±0.24	1.78±0.05	5.12±0.18	8.12±1.33	5.25±0.16	294.44±29.56
C3	S	13.30±8.96	1.49±0.84	25.05±0.68	4.39±0.622	25.35±0.11	910.63±515.68
C4	S	7.02±17.21	0.29±0.71	64.36±2.05	4.07±0.11	64.37±2.05	2326.27±254.46
C5	S	1.48±0.11	1.65±0.05	1.69±0.01	15.96±3.04	1.72±0.03	128.11±9.90
C6	S	1.14±0.18	1.72±0.03	1.42±0.03	5.31±0.47	1.42±0.03	88.11±23.03
C7	S	18.38±10.84	1.35±0.75	41.86±1.98	4.47±0.30	41.86±1.98	1444.30±209.88
C8	S	11.62±2.17	1.68±0.08	17.97±0.48	10.27±3.45	18.67±0.71	961.25±135.69
C9	S	10.23±3.86	1.73±0.15	21.06±0.39	9.51±1.32	21.43±0.47	856.53±144.48

*S – SIM

TABELA A4 - Resultados do teste de tração dos filmes produzidos a partir das soluções de PVOH 05-99

Soluções	Formação de filme	$\sigma_{\text{el}} \text{ (MPa)}$	$\varepsilon_{\text{el}} \text{ (\%)}$	$\sigma_{\text{m}} \text{ (MPa)}$	$\varepsilon_{\text{m}} \text{ (\%)}$	$\sigma_{\text{max}} \text{ (MPa)}$	E (MPa)
D1	N	0	0	0	0	0	0
D2	N	0	0	0	0	0	0
D3	S	2.43±3.78	0.53±0.83	6.73±0.46	1.67±0.35	7.03±0.40	716.37±75.16
D4	N	0	0	0	0	0	0
D5	S	5.88±13.14	0.37±0.83	36.53±1.80	3.52±0.57	36.53±1.80	1533.44±269.88
D6	S	13.44±12.54	1.07±0.97	28.54±5.96	2.60±1.12	28.54±5.96	1625.34±140.46
D7	S	15.73±13.48	0.87±0.75	55.29±6.57	4.93±0.88	56.44±6.90	1765.19±321.20
D8	S	20.09±15.60	1.21±0.94	46.27±1.92	3.91±0.71	46.27±1.92	1745.53±151.95
D9	S	5.07±0.62	2.08±0.65	5.44±0.67	3.01±0.60	5.48±0.63	372.94±74.87

*S – SIM e N – NÃO

Anexo 4 – Tabelas com a viscosidade aparente das soluções medidas através de um Viscosímetro de Brookfield

1) Viscosidade aparente das soluções utilizadas no estudo mecânico e reológico

- Viscosidade aparente das soluções A

SOLUÇÕES	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9
$\eta(P)$	0	2	28	1.25	5	50	2.5	4.5	6

- Viscosidade aparente das soluções B

SOLUÇÕES	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9
$\eta(P)$	3.5	51	122.5	32	380	>2000	75	235	>2000

- Viscosidade aparente das soluções C

SOLUÇÕES	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
$\eta(P)$	12	174	305	71	400	282.5	480	>2000	>2000

- Viscosidade aparente das soluções D

SOLUÇÕES	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9
$\eta(P)$	12	174	305	71	400	282.5	480	>2000	>2000

2) Viscosidade aparente das soluções utilizadas no estudo de degradação

AMOSTRAS	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7
$\eta(P)$ do revestimento de base aquosa	225	38	28	24	26	102	174

Anexo 5 – Fotografias das amostras a cada período de coleta para observação das alterações ocorridas durante o teste de degradação

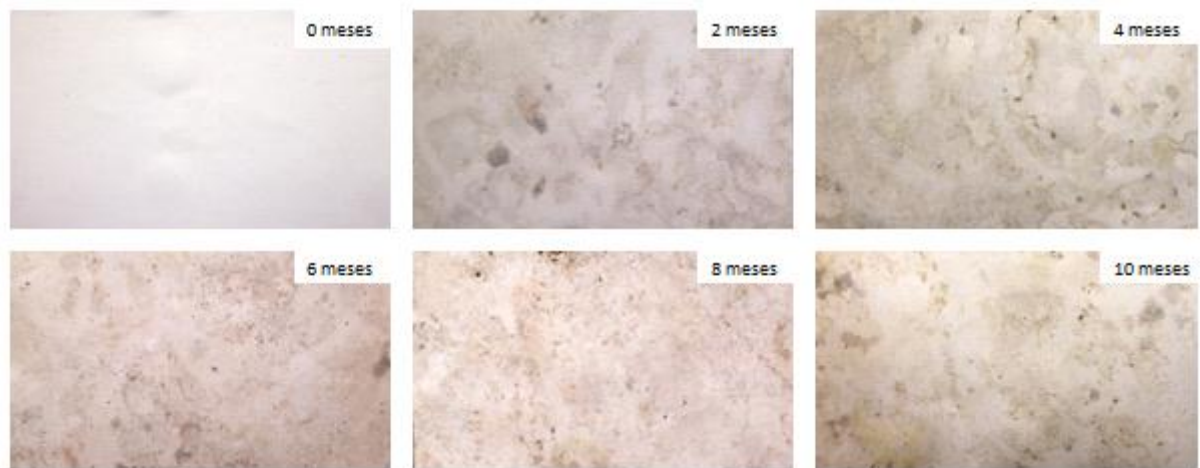


Figura A5.1 – Fotografias da amostra R1 a cada período de recolha estipulado para o teste de degradação.

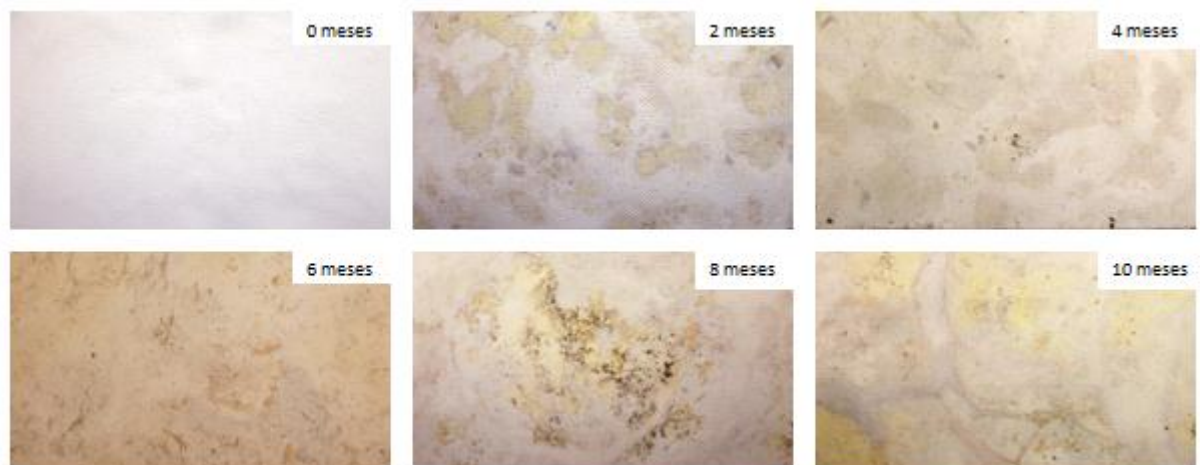


Figura A5.2 – Fotografias da amostra R2 a cada período de recolha estipulado para o teste de degradação.



Figura A5.3 – Fotografias da amostra R3 a cada período de recolha estipulado para o teste de degradação.



Figura A5.4 – Fotografias da amostra R4 a cada período de recolha estipulado para o teste de degradação.

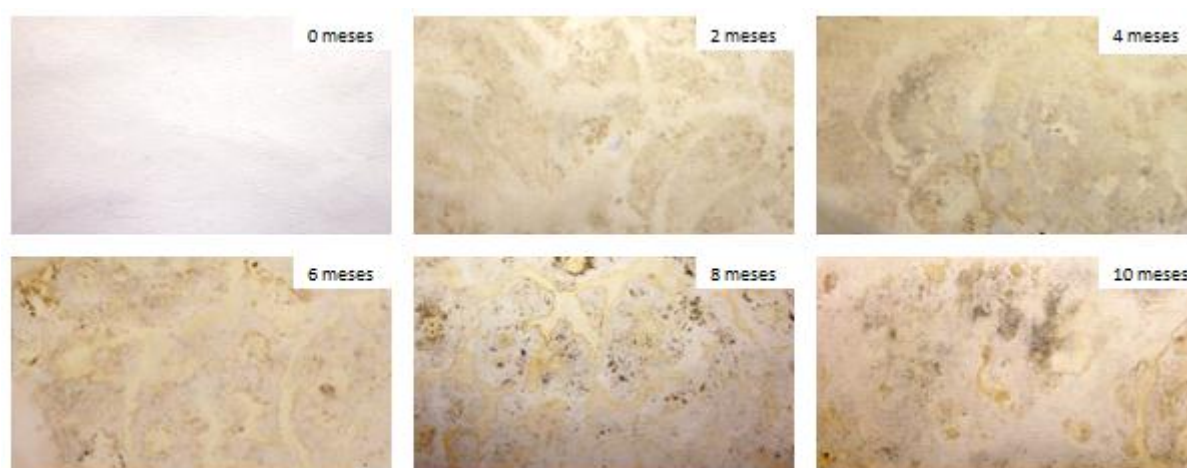


Figura A5.5 – Fotografias da amostra R5 a cada período de recolha estipulado para o teste de degradação.

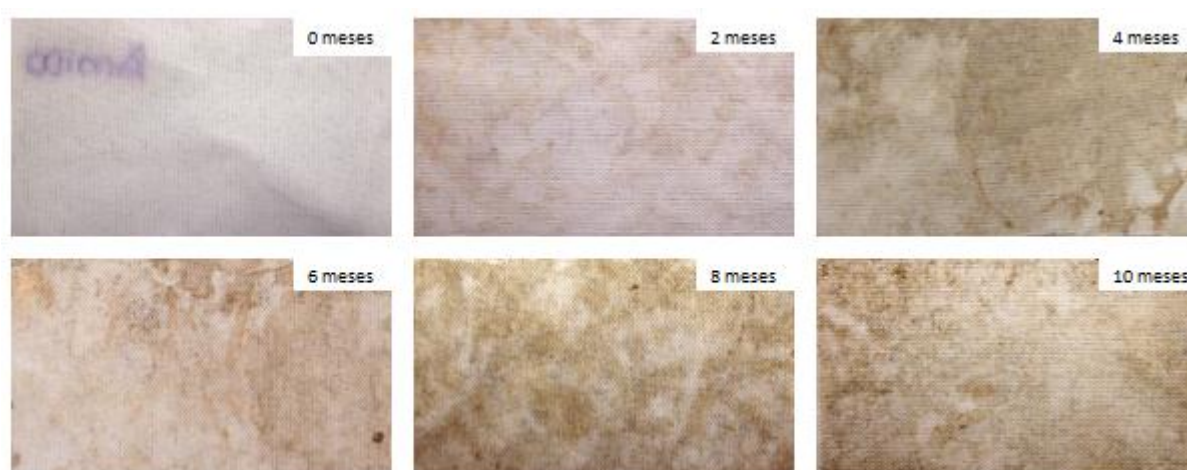


Figura A5.6 – Fotografias da amostra R6 a cada período de recolha estipulado para o teste de degradação.

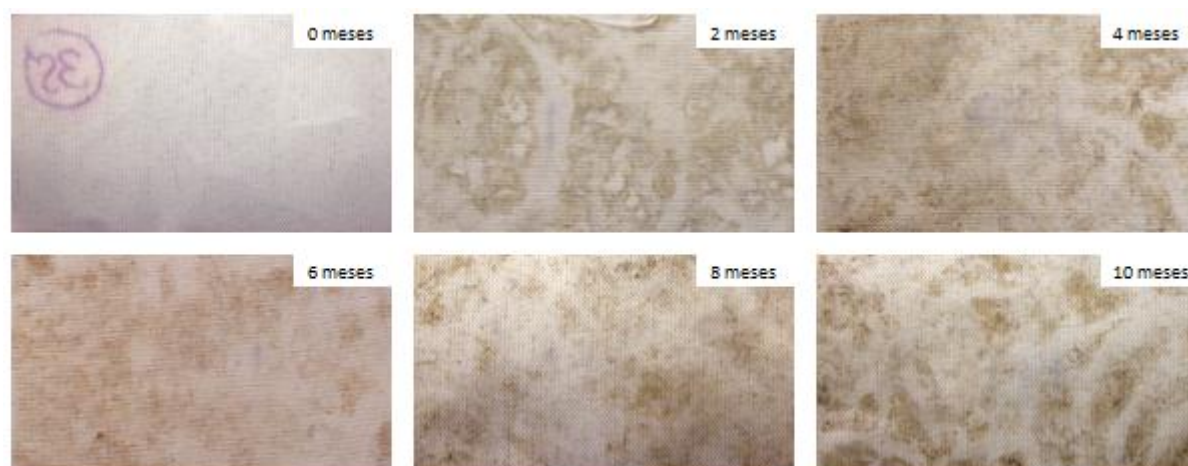


Figura A5.7 – Fotografias da amostra R7 a cada período de recolha estipulado para o teste de degradação.



Figura A5.8 – Fotografias da amostra S a cada período de recolha estipulado para o teste de degradação.

Anexo 6 – Tabelas com peso relativo em solução e peso relativo em tela das amostras ao longo do período de degradação

Amostras	Peso relativo em solução %		Peso relativo em tela %	
	0 meses	2 meses	0 meses	2 meses
R1	47	39	53	61
R2	47	43	53	57
R3	48	46	52	54
R4	47	46	53	54
R5	47	47	53	53
R6	14	7	86	93
R7	20	9	80	91
S	0	0	100	100

Amostras	Peso relativo em solução %		Peso relativo em tela %	
	0 meses	4 meses	0 meses	4 meses
R1	48	37	52	63
R2	47	42	53	58
R3	48	46	52	54
R4	49	47	51	53
R5	49	48	51	52
R6	15	7	85	93
R7	21	8	79	92
S	0	0	100	100

Amostras	Peso relativo em solução %		Peso relativo em tela %	
	0 meses	6 meses	0 meses	6 meses
R1	48	38	52	62
R2	47	43	53	57
R3	48	46	52	54
R4	48	46	52	54
R5	47	46	53	54
R6	18	10	82	90
R7	19	4	81	96
S	0	0	100	100

Amostras	Peso relativo em solução %		Peso relativo em tela %	
	0 meses	8 meses	0 meses	8 meses
R1	48	38	52	62
R2	51	47	49	53
R3	48	48	52	52
R4	51	50	49	50
R5	50	50	50	50
R6	19	12	81	88
R7	21	10	79	90
S	0	0	100	100

Amostras	Peso relativo em solução %		Peso relativo em tela %	
	0 meses	10 meses	0 meses	10 meses
R1	49	39	51	61
R2	50	45	50	55
R3	50	48	50	52
R4	51	50	49	50
R5	51	50	49	50
R6	18	10	82	90
R7	21	9	79	91
S	0	0	100	100