



M 2017

DESENVOLVIMENTO DE UMA COLA TERMOFUSÍVEL BIODEGRADÁVEL

SARA CRISTINA ALMEIDA ROCHA

TESE DE MESTRADO APRESENTADA

À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM 11/07/2017

ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado Integrado em Engenharia Química

***Desenvolvimento de uma Cola Termofusível
Biodegradável***

Dissertação de Mestrado

de

Sara Cristina Almeida Rocha

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

Colquímica - Indústria Nacional de Colas S.A.



Orientador na FEUP: Professora Margarida Bastos

Orientador na Colquímica: Engenheira Cristina Frutuoso



Departamento de Engenharia Química

julho de 2017

Valeu a pena? Tudo vale a pena se a alma não é pequena.

Fernando Pessoa



Agradecimentos

Este projeto apenas foi possível com o apoio de diversas pessoas da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto e da Colquímica - Indústria Nacional de Colas S.A. que contribuíram direta ou indiretamente para a realização da presente tese.

Primeiramente, gostaria de agradecer à Professora Margarida Bastos, orientadora da FEUP e à Engenheira Cristina Frutuoso, orientadora empresarial, por todo o apoio, disponibilidade e amabilidade ao longo deste semestre.

Um agradecimento especial à Engenheira Ana Coutinho que foi sempre o meu contacto direto na empresa e que me acompanhou, motivou e ajudou em todas as situações. Gostaria de agradecer também à restante equipa do I&D nomeadamente o Nelson Santos e a Zélia Martins por todo o conhecimento, disponibilidade e sem dúvida, o excelente espírito de equipa que me proporcionaram.

Ao Professor Fernão Magalhães por me ter disponibilizado uma amostra de uma matéria-prima testada na formulação de colas e por me ter esclarecido algumas dúvidas ao longo do projeto.

Gostaria também de agradecer à Professora Cristina Vila por todos os conhecimentos que me forneceu acerca de compostagem e biodegradabilidade, por me facultar o equipamento de respirometria manométrica para o ensaio de biodegradabilidade e por me permitir assistir a aulas laboratoriais de modo a perceber o funcionamento do equipamento.

Um agradecimento ao Professor Vítor Vilar pelo esclarecimento de várias dúvidas, permitindo que assistisse a uma das suas aulas para perceber o funcionamento dos testes respirométricos.

À Engenheira Liliana Pereira, técnica de um dos laboratórios do Departamento de Engenharia Química, por me ter ajudado e acompanhado com a caracterização dos materiais de ensaio e do inóculo e pela execução do teste de respirometria, mostrando sempre apoio e disponibilidade.

Gostaria de agradecer também à Diana Paiva por me ter ajudado com a análise FTIR, através do cruzamento do espectro com uma base de dados existente na FEUP.

Por todo o apoio, paciência e motivação, gostaria de agradecer à minha família, namorado e amigos mais próximos, por estarem sempre comigo.

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito dos projetos: i) POCI-01-0145-FEDER-006939 (Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia, UID/EQU/00511/2013) financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), através do COMPETE2020 - Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) e por fundos nacionais através da Fundação para a Ciência e a Tecnologia I.P; e ii) NORTE-01-0145-FEDER-000005 - LEPABE-2-ECO-INNOVATION, cofinanciado pelo Programa Operacional Regional do Norte (NORTE 2020), através do Portugal 2020 e do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER).

Resumo

Os produtos sintéticos de base petrolífera estão presentes no nosso dia-a-dia, nomeadamente em embalagens, tendo-se verificado nos últimos anos um forte crescimento neste mercado. Este crescimento tem levado a vários problemas, tais como, a acumulação de resíduos, o aquecimento global provocado pela queima dos combustíveis fósseis e, uma vez que se tratam de recursos não-renováveis, num futuro próximo esgotar-se-ão.

Assim, como possível estratégia, tem surgido o interesse por produtos que, para além de advirem de fontes renováveis possam ser biodegradáveis nos mais variados meios. Uma vez que as colas fazem parte da constituição de grande parte das embalagens e estas já têm alternativas amigas do ambiente, torna-se essencial o desenvolvimento de colas biodegradáveis.

A Colquímica, empresa produtora de colas termofusíveis, tem então como objetivo para a presente tese, o desenvolvimento de uma cola termofusível biodegradável para embalagens, com objetivo futuro de alargar a outras aplicações.

Neste projeto, inicialmente foram avaliadas e comparadas duas colas da gama da Colquímica para aplicação em embalagens juntamente com uma cola da concorrência. Esta última, desenvolvida pela companhia de Biotecnologia DaniMer Scientific, com mais de 50% de matérias-primas renováveis não mostrou resultados satisfatórios de acordo com as colas do catálogo da empresa para aplicação em embalagem.

Ao longo do trabalho foram formuladas numerosas colas com matérias-primas de diferentes origens, em que inicialmente foi testada a compatibilidade dos diferentes componentes da formulação. Com a utilização apenas da poli(ϵ -caprolactona) como base polimérica não foi possível obter-se uma cola compatível. Este polímero foi testado juntamente com a proteína de soja isolada com a qual se obtiveram resultados idênticos. Por fim, o poli(ácido láctico) foi testado com polímeros não biodegradáveis que, apesar de aparentemente darem origem a uma mistura homogénea, os testes realizados permitiram concluir que existe alguma incompatibilidade entre os componentes. Podendo-se concluir assim que este polímero não é o indicado para formulação de colas termofusíveis.

Apesar de não ter sido concluída a determinação de biodegradabilidade para as colas em estudo, concluiu-se que o método de respirometria manométrica se encontra adequado para a determinação da biodegradabilidade de colas termofusíveis. Contudo, seria necessário alterar as condições do ensaio, mais propriamente do inóculo.

Palavras-Chave: Biodegradabilidade; Cola Termofusível para Embalagem; Poli(ϵ -caprolactona).

Abstract

Synthetic petroleum based products are present in our daily life, especially in packaging, and in recent years there has been a strong growth in this market. This growth has led to a number of problems, such as the accumulation of waste, global warming caused by the burning of fossil fuels and, since they are non-renewable resources, in the near future they will run out.

Thus, as a possible strategy, the interest has arisen for products that, besides coming from renewable sources can be biodegradable in different environments. Since adhesives are a constituent part of most packaging and these already have environmentally friendly alternatives, it is essential to develop biodegradable adhesives.

Colquímica, a company producing hot melt adhesives, aims to develop a biodegradable hot melt adhesive for packaging, with the future goal of extending it to other applications.

In this project, two adhesives for packaging application from Colquímica's catalog were initially evaluated and compared with an adhesive from the competition. This adhesive, developed by the biotechnology company DaniMer Scientific, with more than 50% of renewable raw materials did not show results according to the Colquímica's adhesives.

Throughout the work, several adhesives were formulated with raw materials from diferente sources, in which the compatibility of the different components of the formulation was initially tested. Using only poly (ϵ -caprolactone) as a polymer base it was not possible to obtain a compatible adhesive. This polymer was tested along with soy protein isolate to which identical results were obtained. Finally, the PCL was tested with non-biodegradable polymers that, although apparently give rise to a homogenous blend, the tests carried out showed that there is some incompatibility between the components. It can thus be concluded that this polymer is not suitable for the formulation of hot melt adhesives.

Although the determination of biodegradability was not obtained for the adhesives under study, it was concluded that the manometric respirometry method is suitable for the determination of the biodegradability of hot melt adhesives. However, it would be necessary to change the conditions of the test, more properly the inoculum.

Keywords: Biodegradability, Hot Melt Adhesive for Packaging, Poly(ϵ -caprolactone)

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.



Sara Cristina Almeida Rocha

Porto, 3 de julho de 2017.

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Contributos do Trabalho	1
1.3	Organização da Tese	2
2	Caracterização de colas	3
2.1	Fenómenos de colagem	3
2.2	Colas termofusíveis	3
2.3	Colas para embalagem	5
2.4	Influência dos componentes na formulação de colas termofusíveis para embalagem	6
3	Colas termofusíveis e a sua biodegradabilidade	7
3.1	Conceitos de biodegradabilidade, compostabilidade, origem renovável e biológica	7
3.2	Fonte das matérias-primas	8
3.2.1	Resinas	9
3.2.2	Polímeros	10
3.3	Testes de biodegradabilidade	15
3.3.1	Testes quantitativos	15
3.3.2	Métodos qualitativos	16
3.4	Colas termofusíveis biodegradáveis ou renováveis	17
4	Descrição Técnica.....	19
4.1	Preparação das colas termofusíveis	19
4.2	Caracterização das colas termofusíveis.....	20
4.2.1	Ponto de amolecimento	20
4.2.2	Viscosidade pelo método de <i>Brookfield</i>	21
4.2.3	Resistência térmica	22
4.2.4	Tempo de presa e tempo aberto	23
4.2.5	Densidade	24

4.2.6	Análise por infravermelho	24
4.3	Implementação do ensaio de biodegradabilidade.....	25
4.3.1	Preparação e caracterização do inóculo	26
4.3.2	Caracterização dos restantes componentes utilizados no teste	27
5	Resultados e Discussão.....	29
5.1	Caracterização das colas termofusíveis em estudo.....	29
5.2	Análise FTIR-ATR.....	31
5.3	Desenvolvimento de uma cola termofusível biodegradável	34
5.4	Avaliação da biodegradabilidade de colas.....	41
5.4.1	Caracterização do inóculo	41
5.4.2	Caracterização do material de ensaio	42
5.4.3	Ensaio de biodegradabilidade	42
6	Conclusões	45
7	Avaliação do trabalho realizado.....	46
7.1	Objetivos Realizados	46
7.2	Limitações e Trabalho Futuro	46
7.3	Apreciação Final	47
Anexo 1	Análise FTIR	51
Anexo 2	Análise das estruturas das matérias-primas.....	53
Anexo 3	Caracterização do inóculo	55
Anexo 4	Cálculo da CQO para os materiais de ensaio	57
Anexo 5	Cálculo do volume a colocar nos recipientes	59

Notação e Glossário

d	Densidade	
m	massa inicial de inóculo	kg
M	massa de inóculo após estufa a 105 °C	kg
M'	massa de inóculo após calcinação a 550 °C	kg
m_0	massa do picnômetro cheio com água destilada	kg
m_1	massa do picnômetro cheio com água destilada e cerca de 1 g de cola ao lado	kg
m_2	massa do picnômetro cheio com água destilada contendo 1 g de cola no seu interior	kg
$M(O_2)$	Massa molecular do oxigênio	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
M_w	Peso molecular	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
R	Constante dos gases perfeitos	$\text{m}^3\cdot\text{Pa}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
T_0	Temperatura de referência	°C
T_g	Temperatura de transição vítrea	°C
T_i	Temperatura de incubação	°C
T_m	Temperatura de Fusão	°C
V_i	Volume da amostra	l
V_t	Volume do frasco	l
<i>Letras gregas</i>		
α	Coeficiente de absorção de <i>Bunsen</i>	
$\Delta p (O_2)$	Diferença na pressão parcial do oxigênio	Pa

Lista de Siglas

APO	Poli(olefina amorfa)
APP	Poli(propileno atático)
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATR	<i>Attenuated Total Reflectance</i>
CBO	Carência Bioquímica de Oxigênio
CQO	Carência Química de Oxigênio
DMA	Análise Mecânica Dinâmica (<i>Dynamic Mechanical Analysis</i>)
DSC	Calorimetria de Varrimento Diferencial (<i>Differential Scanning Chromatography</i>)
EVA	Copolímero de etileno e acetato de vinilo (Ethylene-vinyl acetate)
FTIR	Espectroscopia por Infra-Vermelho por Transformada de Fourier (<i>Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy</i>)
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel (<i>Gel Permeation Chromatography</i>)
HMA	Cola termofusível (<i>Hot Melt Adhesive</i>)
PA	Ponto de Amolecimento
PCL	Poli(ϵ -caprolactona)
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PHA	Poli(hidroxialcanoato)
PHBV	Poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato)
PLA	Poli(ácido láctico)
POP	Poli(olefina plastomérica)
SAFT	Temperatura de falha adesiva sob ação de cisalhamento (<i>Shear Adhesion Failure Temperature</i>)
SBS	Copolímero de Estireno-Butadieno-Estireno (Styrene- Butadiene-Styrene)
SEBS	Copolímero de Estireno-Etileno-Butadieno-Estireno (Styrene- Ethylene Butadiene-Styrene)

SEM	Microscopia Eletrônica de Varrimento (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
SIS	Copolímero de Estireno-Isopropeno-Estireno (<i>Styrene-Isoprene-Styrene</i>)
SPI	Isolado de Proteína de Soja (<i>Soy Protein Isolate</i>)
TA	Tempo Aberto
TP	Tempo presa
TPS	Amido Termoplástico (<i>Thermoplastic Starch</i>)
VA	Acetato de Vinilo (<i>Vinyl Acetate</i>)
VOC's	Compostos orgânicos voláteis (<i>Volatile Organic Compounds</i>)

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

Atualmente, o petróleo é um dos recursos naturais de que a sociedade mais depende. Os produtos de base petrolífera possuem ótimas propriedades mecânicas, são duradouros e pouco dispendiosos. Contudo, os recursos petrolíferos são finitos, provocam aquecimento global pela libertação de dióxido de carbono durante o processo de combustão e, devido ao facto de não serem biodegradáveis, têm conduzido a uma extensa poluição do meio ambiente (Ebnesajjad, 2013).

Estes fatores constituem uma força motriz para encontrar recursos alternativos que possam substituir os de origem sintética, total ou parcialmente. Surge assim a necessidade de desenvolver materiais biodegradáveis que apresentem menor toxicidade, maior disponibilidade e, essencialmente, a facilidade de degradação em vários ambientes distintos (Belgacem e Gandini, 2003). O objetivo não deve ser a maximização dos volumes de mercado, mas sim uma maior consciencialização do ponto de vista ambiental, social e económico, promovendo um salto cultural para uma economia circular e uma confiança compartilhada entre as diferentes partes interessadas (Bastioli, 2014).

Os materiais de origem sintética são bastante utilizados no mercado de embalagens e tem-se verificado um grande crescimento nos últimos anos, dado que, a maioria dos produtos do nosso dia-a-dia são comercializados desta forma. Para além disso, têm um tempo de vida útil bastante curto, sendo que alguns deles são apenas utilizados uma vez (Adhesives.org).

Neste contexto, e uma vez que já existem embalagens de materiais biodegradáveis, surge a necessidade de desenvolver colas biodegradáveis. O uso de colas termofusíveis tem vindo a crescer nesta indústria, principalmente na produção automatizada e bastante rápida da embalagem de cartão e no seu fecho.

Com a elaboração deste projeto, a Colquímica teve como objetivo o desenvolvimento de uma cola termofusível biodegradável para embalagens de cartão. Este tipo de embalagem é usada por grande parte das indústrias na fase final da produção e, para além disso, a utilização das colas sintéticas, já comercializadas pela empresa, não permite a reciclagem eficaz deste material.

1.2 Contributos do Trabalho

A presente tese corresponde à continuação de dois projetos realizados anteriormente, sendo que a empresa pretende dar continuidade a este projeto de cariz ambiental.

Este projeto esteve dividido em duas partes: o desenvolvimento das formulações e a implementação do teste de biodegradabilidade. Os processos necessários ao desenvolvimento da cola foram realizados na Colquímica enquanto a execução do ensaio de biodegradabilidade foi no Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia do Porto. É ainda importante referir que o equipamento utilizado para avaliação da biodegradabilidade foi facultado pelo Departamento de Minas e Metalúrgica.

A análise por infravermelho foi realizada na Colquímica e na FEUP. A comparação da cola concorrente com uma cola da gama da Colquímica foi realizada nas instalações da Colquímica, enquanto que, a comparação da cola concorrente com uma base de dados de 26 000 espectros foi realizada no Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia.

1.3 Organização da Tese

A tese está dividida em seis capítulos.

A introdução, correspondente ao primeiro capítulo, pretendeu enquadrar e apresentar o projeto.

O Estado da Arte está exposto em dois capítulos: o capítulo 2 que consiste na caracterização de colas, onde se abordam os fenómenos de colagem, a definição de colas termofusíveis, nomeadamente colas para embalagem e a influência dos componentes na formulação destas colas; o terceiro capítulo aborda a biodegradabilidade, mais especificamente os conceitos associados. É ainda analisada a biodegradabilidade dos principais componentes de uma formulação de cola, resinas e polímeros, bem como a enumeração das colas termofusíveis já existentes no mercado de origem renovável e biodegradável. Por fim, são abordados alguns dos testes de biodegradabilidade existentes.

No capítulo 4 é feita a descrição de todos os métodos e procedimentos executados a nível laboratorial nomeadamente a preparação de colas termofusíveis e a sua caracterização e, por fim, a implementação do teste de biodegradabilidade.

O capítulo 5 corresponde à discussão de resultados, onde são caracterizadas três colas, duas da gama da Colquímica e uma cola corrente. É realizada a discussão do desenvolvimento de uma cola termofusível biodegradável e, por fim, os resultados obtidos no ensaio de biodegradabilidade para as colas a testar.

No capítulo 6 são enumeradas as conclusões retiradas, sendo que no capítulo seguinte são avaliados os objetivos cumpridos e reflexão ao trabalho realizado, com as limitações do projeto e trabalhos futuros.

2 Caracterização de colas

2.1 Fenómenos de colagem

Segundo Kinloch (2012), uma cola pode ser definida como uma substância capaz de unir dois materiais de forma eficaz. Este tipo de material tem sido usado há milhares de anos com produtos naturais, sendo que a partir do século XX foram introduzidas no mercado colas de base sintética. Atualmente são as mais utilizadas em inúmeras aplicações, tais como, rotulagem, encadernação, fechos de embalagem e artigos de higiene pessoal como fraldas (Silva *et al.*, 2011).

Para que a colagem seja eficaz dois fenômenos físico-químicos acontecem, a adesão e a coesão (Figura 2.1). A adesão pode ser definida como a ligação de um material ao outro, nomeadamente entre a cola e um substrato. A coesão corresponde à resistência interna da cola, ou seja, a força de atração entre as partículas desta (Silva *et al.*, 2011).

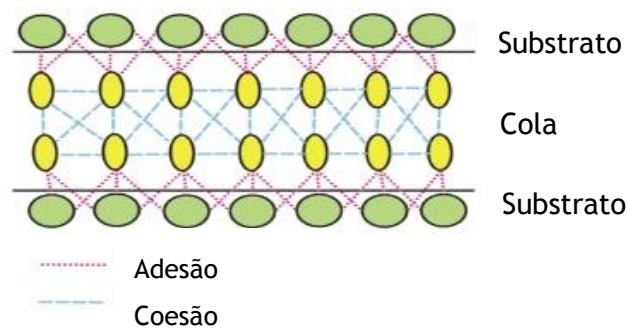


Figura 2.1. Forças de adesão e coesão entre a cola e o substrato, adaptado de(Adhesives.org).

Para permitir a adesão da cola ao substrato existem dois tipos de interação. As interações primárias que correspondem às forças químicas, nomeadamente as ligações covalentes e iônicas e as secundárias tais como as forças de *Van der Waals* e as pontes de hidrogénio (Allen, 2005).

Além das forças de atração intermoleculares, a tensão superficial também contribui para a adesão entre os dois substratos. Este efeito físico dá-se na interface da cola e do substrato comportando-se a primeira como uma membrana elástica. Contrariamente às moléculas que se encontram no interior da cola que são atraídas em todas as direções, as moléculas da superfície sofrem apenas atrações laterais, contribuindo assim para a adesão ao substrato (Cognard, 2006).

2.2 Colas termofusíveis

As colas *termofusíveis* (*Hot Melt Adhesives* - HMA) são materiais termoplásticos, sólidos que, tal como o nome indica, são aplicados no seu estado de fusão, solidificando rapidamente quando arrefecidas (Pizzi, 2003).

As colas termofusíveis são caracterizadas por propriedades importantes tais como a temperatura de transição vítrea (T_g), que pode ser definida como a temperatura a partir da qual um material semicristalino passa de um estado rígido e quebradiço para um estado borrachoso, a temperatura de fusão (T_m) que pode ser caracterizada pela temperatura a partir da qual o material passa para o estado viscoso, o ponto de amolecimento (PA), ponto a partir do qual a cola começa a amolecer e a viscosidade, propriedade essencial para um bom espalhamento da cola no substrato. A gama ótima de armazenamento e utilização de uma cola deve estar compreendida entre a T_g e a T_m , sendo que a sua aplicação deve ser feita a uma temperatura superior à T_m (Silva *et al.*, 2011).

Uma cola termofusível ideal deve apresentar cor clara, boa estabilidade térmica e flexibilidade, tempo aberto (TA) longo (intervalo de tempo máximo, após a aplicação da cola no primeiro substrato, em que ainda é possível colar um segundo substrato satisfatoriamente) e tempo de presa (TP) curto (tempo mínimo de compressão sobre o segundo substrato até que haja coesão suficiente para unir os materiais) (Lee e Joo, 2011).

A formulação base de uma cola termofusível engloba o polímero, a resina e o antioxidante, para além destes componentes, estas colas podem ter ainda ceras, modificadores e aditivos.

O polímero e a resina são, na maioria dos casos, os principais componentes de uma cola.

O polímero corresponde à matriz da cola, tendo como objetivo dar coesão, atribuindo propriedades viscoelásticas como a flexibilidade e aumentam a viscosidade, que pode ser ajustada consoante o grau do polímero. Estes podem ser de EVA (copolímero de etileno e acetato de vinilo), APP (poli (propileno atático)), POP (plastómero de poliolefina), copolímero de etileno e acrilato de vinilo, poliamidas, poliésteres, polibutileno, APO (poli(olefina amorfa)) e copolímeros em bloco de estireno, tais como, SIS (estireno-isopreno-estireno), SBS (estireno-butadieno-estireno) e SEBS (estireno-etileno-butadieno-estireno) (Lee e Joo, 2011).

A resina tem como objetivo dar adesão à cola a altas temperaturas, melhorando as propriedades de espalhamento. Podem ser de hidrocarbonetos ou de origem natural como a resina de colofónia, de *tall oil* e as terpénicas. O ponto de amolecimento (PA) da resina influencia diversas propriedades da cola final. Quanto maior o valor deste, maior a viscosidade e a resistência a temperaturas elevadas e menor o tempo de presa. No entanto, diminui a compatibilidade com o polímero, a deformação na rutura, a adesão, a flexibilidade a temperaturas baixas e o tempo aberto (Lee e Joo, 2011).

Os antioxidantes são adicionados em pequenas quantidades, normalmente até 1%, de forma a melhorar a estabilidade térmica, prevenindo a degradação de propriedades como a viscosidade, cor e evitar a gelificação (Lee e Joo, 2011).

Muitas vezes é adicionada cera à formulação que reduz a viscosidade, resultando num melhor espalhamento da cola no substrato, diminuindo também o tempo aberto. Estes

componentes podem ser de origem parafínica (composto por uma cadeia de hidrocarbonetos linear, rígida e quebradiça e com um ponto de fusão de 65 °C), microcristalinas (constituídas por hidrocarbonetos policíclicos lineares e também ramificados, ponto de fusão médio na ordem dos 80 °C e mais flexíveis que as parafínicas) e sintéticas, como é o caso da cera de polietileno (elevado ponto de fusão, na ordem dos 120 °C, bastante flexíveis) e de *Fischer Tropsch* (Lee e Joo, 2011).

Em algumas formulações são adicionados modificadores que podem ser pigmentos (inorgânicos), plastificantes, nomeadamente os óleos e os ftalatos, que têm como objetivo a diminuição da viscosidade da cola e plastificar o polímero de forma a aumentar a compatibilidade com a resina. Podem ainda ser consideradas cargas, como é o caso do carbonato de cálcio (CaCO_3) e o sulfato de bário (BaSO_4), que têm como função a redução do custo da cola ou o reforço mecânico (Lee e Joo, 2011).

2.3 Colas para embalagem

O mercado global de colas para embalagem de produtos testemunhou um forte crescimento nos últimos anos e estima-se que esse crescimento continue. A maioria dos produtos utilizados no dia-a-dia são comercializados em embalagens, quer devido a requisitos de estabilidade para armazenamento e transporte, quer por razões estéticas, sendo que as colas têm um papel fundamental nesta indústria (Adhesives.org).

Nas embalagens de cartão, as colas são utilizadas em três secções distintas: para formar a estrutura do material por combinação de substratos, para formar a geometria da caixa (montagem propriamente dita e o fecho da mesma) e na aplicação de rótulos de impressão (Ashley *et al.*, 1995).

As embalagens para congelados requerem maior exigência por parte do cliente. O facto das colas utilizadas serem invisíveis, insípidas e inodoras, com propriedades que garantem a utilização a baixas temperaturas e os custos energéticos minimizados, faz destas o elemento essencial para a indústria alimentar (Adhesives.org).

Os três principais tipos de colas para embalagem são as de base aquosa, de base solvente e termofusíveis. As colas à base de solvente são cada vez menos usadas devido à libertação de compostos orgânicos voláteis (VOC's), sendo as mais utilizadas as de base aquosa, uma vez que têm um custo reduzido, elevada eficiência energética e facilidade de uso e segurança (Emblem e Hardwidge, 2012).

A contínua aposta da indústria das embalagens no desenvolvimento de processos cada vez mais automatizados, rápidos e eficazes faz com que o uso de colas termofusíveis nesta indústria não pare de crescer. Esta mudança na procura de soluções existentes no mercado deve-se ao facto das colas termofusíveis terem um tempo de presa muito curto o que faz com que a embalagem fique selada devidamente no máximo em 2 ou 3 segundos. Adicionalmente, este

tipo de colas têm a vantagem de conseguir unir ao cartão superfícies difíceis, tais como, folhas de alumínio e cartão envernizado, conseguindo um bom espalhamento e preenchimento da cola na superfície dos substratos, mesmo em superfícies rugosas (Ashley *et al.*, 1995).

Contudo, como a aplicação destas colas é feita a uma temperatura elevada, pode constituir um perigo para a segurança humana, revelando também efeitos a nível económico pela energia necessária para manter as altas temperaturas. Para além disso, se estas forem sobreaquecidas podem provocar contaminação ambiental com fragmentos carbonizados e maus odores (Emblem e Hardwidge, 2012).

Na gama de produtos da Colquímica, as colas para embalagens possuem, em média, uma viscosidade de 500-2000 mPa·s (a 160 °C), um ponto de amolecimento de 80-110 °C, uma resistência térmica de 55-80 °C, um tempo aberto de 3-12 s e um tempo de presa de 1-4 s.

2.4 Influência dos componentes na formulação de colas termofusíveis para embalagem

O copolímero de etileno e acetato de vinilo (EVA) é o polímero mais comum em colas termofusíveis usadas em embalagem. Apresenta uma estrutura aleatória, na qual os segmentos de etileno são apolares, mas não apresentam cristalinidade. Para além disso, é bastante flexível, resistente à fratura, de baixo custo e tem boas propriedades de adesão para materiais tanto orgânicos como inorgânicos (Martín-Alfonso e Franco, 2014). Tipicamente, este tipo de colas usa EVA com uma composição de cerca de 18-40% de acetato de vinilo (VA) (Park e Kim, 2003). É de salientar que, quanto maior é o conteúdo em acetato de vinilo, maior será a capacidade de adesão a plásticos e maior a flexibilidade, no entanto, as colas apresentam um custo superior (Pizzi, 2003).

Vários autores estudaram a influência dos vários componentes na formulação da cola. Segundo Ramírez-Guillem *et al.* (2003), a adição da cera *Fischer-Tropsch* reduz a compatibilidade da mistura EVA/resina, contrariamente à adição de uma cera parafínica que aumenta a compatibilidade. Para além disso, segundo Graves e McCormick (1988), a adição de ceras de diferente natureza, faz aumentar a cristalinidade.

Por outro lado, os autores Park e Kim (2003) verificaram que a miscibilidade das misturas de EVA com resina de hidrocarbonetos aromáticos diminui com o aumento do ponto de amolecimento destas resinas. Contrariamente, com o aumento de teor de acetato de vinilo, a miscibilidade aumenta. Mais tarde, mostrou-se que numa mistura ternária de EVA/resina/cera, o aumento da concentração de cera faz com que a mistura se torne imiscível (Park *et al.*, 2006).

3 Colas termofusíveis e a sua biodegradabilidade

Como mencionado anteriormente, tem-se verificado um aumento bastante significativo na utilização de produtos embalados, sendo que a maioria são usados apenas uma vez, levando assim a um elevado crescimento de resíduos urbanos (Viljanmaa *et al.*, 2002b). Como possível estratégia de gestão de resíduos existe a deposição em aterros, a incineração ou mesmo a reciclagem, mas todos estes métodos não constituem o método ótimo e são alvo de bastante controvérsia e discussão entre a comunidade e os cientistas (Muller, 2003).

Recentemente, tem havido um maior interesse pelo desenvolvimento de produtos biodegradáveis, contudo estes ainda não têm um impacto comercial significativo no mercado das colas. O baixo impacto neste mercado é facilmente justificado pela pequena quantidade de cola utilizada na indústria das embalagens quando comparada com os restantes materiais, tal como os plásticos (Petrie, 2012). Apesar da possibilidade de combinação de materiais biodegradáveis e não biodegradáveis, a embalagem não pode ser considerada biodegradável como um todo, não sendo por isso comumente usadas (Inkinen *et al.*, 2008).

Assim, as indústrias produtoras de colas estão a tomar cada vez mais a iniciativa de desenvolver alternativas aos seus produtos baseando-se em fontes renováveis e/ou biodegradáveis, especialmente nas colas termofusíveis, quer pela sua diversificação em aplicação, quer pelo facto de não libertar compostos orgânicos voláteis (Petrie, 2012).

Os potenciais benefícios decorrentes do desenvolvimento deste tipo de materiais seria a redução de matérias-primas à base de petróleo, ou seja, preços menos variáveis, menor emissão de gases de efeito de estufa com consequente diminuição de energia na sua produção (Petrie, 2012).

3.1 Conceitos de biodegradabilidade, compostabilidade, origem renovável e biológica

É muito importante salientar a diferença entre os conceitos de origem renovável e biológica, biodegradabilidade e compostabilidade.

Um recurso renovável corresponde a um recurso natural que se reabastece para superar o seu esgotamento, seja por reprodução biológica ou outros processos naturalmente recorrentes, na escala de tempo humana (Stead, 2015).

Segundo a Sociedade Americana para Testes e Materiais (ASTM) um material de base biológica corresponde a um material orgânico em que o carbono é derivado de um recurso renovável através de processos biológicos. Os materiais de base biológica incluem toda a massa vegetal e animal derivada de CO₂ fixado através da fotossíntese (Biodegradable Products Institute, 2015).

É importante salientar que estes conceitos apesar de muito relacionados não têm o mesmo significado. Ou seja, todos os materiais que sejam de base biológica na sua totalidade correspondem a produtos renováveis, sendo que o contrário não se verifica.

Segundo a *European Committee for Standardization*, biodegradação corresponde a uma degradação provocada por atividade biológica, especialmente por ação enzimática, levando a uma mudança significativa na estrutura química do material (Muller, 2003). A mesma associação afirma que a compostabilidade corresponde à propriedade de um material para ser biodegradável num processo de compostagem. A compostagem corresponde a um conjunto de técnicas aplicadas de modo a estimular a decomposição de materiais orgânicos, com a finalidade de obter um material estável, rico em substâncias húmidas e nutrientes (Muller, 2003). A biodegradabilidade está relacionada com o tempo que o material demora a degradar-se. Um material pode demorar um ano a degradar-se, o que aparenta ser bastante tempo, no entanto, comparativamente a outros materiais, como uma garrafa de PET (poli(tereftalato de etileno)) que demora centenas de anos, é considerado biodegradável.

Os biopolímeros são na maioria das vezes designados de compostáveis e não biodegradáveis. As condições de compostabilidade são mais favoráveis à degradação da base polimérica, devido às elevadas temperaturas do processo. Assim, um polímero que poderia levar anos a degradar, em condições de compostabilidade pode demorar apenas alguns meses (Biodegradable Products Institute, 2015).

Nem todos os materiais que provém de matérias-primas renováveis ou de base biológica são biodegradáveis. O material ou produto é biodegradável, mais concretamente compostável, se ele atender à norma ASTM D6400 ou D6868 (Biodegradable Products Institute, 2015).

A aplicação destes conceitos tem como objetivo o desenvolvimento sustentável. Este pode ser definido como o desenvolvimento que atende às necessidades do presente sem comprometer as gerações futuras de atender às suas próprias necessidades. O conceito de sustentabilidade é complexo, uma vez que atende a um conjunto de variáveis interdependentes a nível económico, correspondendo à capacidade de produção, distribuição e utilização equitativa das riquezas, a nível ambiental mantendo a resiliência e a robustez dos sistemas biológicos e físicos e a nível social conservando a estabilidade dos sistemas sociais e culturais (Rogers *et al.*, 2012).

3.2 Fonte das matérias-primas

Para que se consiga obter uma cola biodegradável o ideal seria que as matérias-primas fossem biodegradáveis, o que é muito difícil, quer pela sua disponibilidade, quer pela compatibilidade entre os componentes da cola. Assim, torna-se essencial que as matérias-primas sejam de origem renovável ou até mesmo de origem biológica, sendo posteriormente

avaliada a sua taxa de biodegradabilidade. Na Tabela 3.1, encontram-se descritos os componentes da cola com esta origem, em alternativa às matérias-primas de base petrolífera (Petrie, 2012).

Tabela 3.1. Tendências de uso de matérias-primas renováveis em colas termofusíveis, adaptado de (Petrie, 2012).

Componentes à base de petróleo	Componentes de base renovável
Polímero	Polímero
EVA	Proteína de Soja
Poliiolefinas	Ésteres de amido
Copolímeros em bloco	Poli(ácido láctico)
Resinas	Resinas
Hidrocarbonetos aromáticos	Resina de pinheiro
Hidrocarbonetos alifáticos	Terpénicas
Ceras	Ceras
Parafínicas	Soja
Nafténicas	Ácidos gordos do Óleo de Ricínio

Uma vez que as resinas e os polímeros são, normalmente, os constituintes maioritários de uma cola e aqueles que apresentam estrutura molecular mais complexa, serão estes que apresentarão maior influência na biodegradabilidade da cola.

3.2.1 Resinas

As resinas de origem natural são conhecidas e usadas desde o início da civilização humana em diversas áreas, nomeadamente para fins decorativos, cosméticos ou até mesmo para preservação (mumificação) (Fiebach e Grimm, 2012).

Com o aumento populacional, a industrialização e o conhecimento mais aprofundado da síntese química, uma grande parte de resinas naturais foi substituída por resinas sintéticas. Todavia, nos dias de hoje há cada vez maior interesse em utilizar matérias-primas de origem renovável por questões de sustentabilidade (Fiebach e Grimm, 2012).

A resina natural mais utilizada é a do pinheiro, mais propriamente a colofónia que corresponde à resina residual obtida pela destilação da terebentina (líquido obtido pela destilação do bálsamo). Esta para além de ser de origem renovável pode facilmente ser modificada resultando em resinas com diferentes composições e propriedades (Fiebach e Grimm, 2012).

A colofónia pode ser obtida através de cortes feitos nas árvores que, com a ajuda do ácido sulfúrico, aumentam a exsudação do bálsamo. Este bálsamo depois de processado, por destilação e filtração, obtém-se a colofónia (70-75%) e a essência da terebentina (20-25%). À

colofónia obtida por este processo dá-se o nome de goma da colofónia e é constituída por ácidos resínicos ($C_{20}H_{30}O_2$), por exemplo ácido abiético, que possuem diferentes estruturas químicas devido à alteração da posição das ligações duplas $C=C$. Estes ácidos na presença de álcoois, a elevadas temperaturas resultam numa reação de esterificação originando ésteres de glicerol da goma de colofónia (Figura 3.1). Estes ésteres de colofónia têm uma elevada compatibilidade com vários polímeros nomeadamente EVA, SIS e SBS, sendo por isso bastante utilizados como autoadesivos nas formulações de colas (Fiebach e Grimm, 2012).

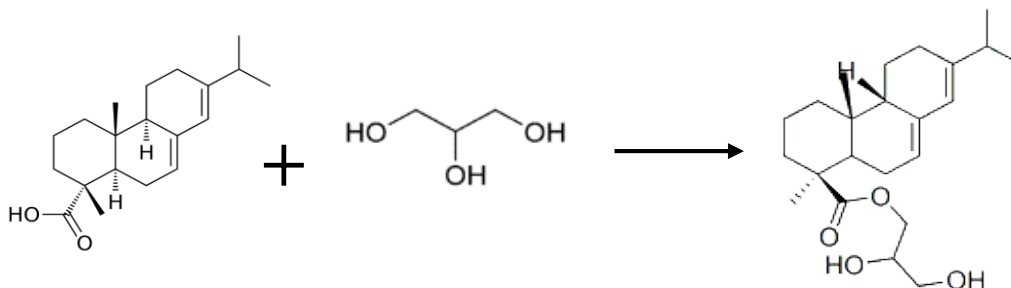


Figura 3.1. Esterificação do ácido abiético com glicerol, adaptado de Fiebach e Grimm (2012).

Por outro lado, na indústria de produção do papel, durante o processo de *Kraft*, pela digestão da madeira usando sulfatos, obtém-se a colofónia de *tall oil* como subproduto constituída por ácidos resínicos, ácidos gordos e compostos neutros como os ésteres. Tal como acontece na goma de colofónia, os ácidos resínicos esterificam dando origem a ésteres resínicos que, juntamente com os ácidos gordos, tornam a resina mais hidrofóbica que a de goma de colofónia (Norlin, 2012).

Existe ainda uma outra classe de resinas muito utilizada na formulação de colas, as politerpénicas. Estas resinas são derivadas principalmente da polimerização catiónica de monoterpenos ($C_{10}H_{16}$) na presença de um catalisador ácido de Lewis. Estes monoterpenos podem ser α -pineno, β -pineno e d-limoneno e são os principais constituintes da terebentina (Gscheidmeier e Fleig, 2012).

3.2.2 Polímeros

Nas últimas décadas, o rápido desenvolvimento dos polímeros teve uma grande contribuição da evolução tecnológica. Uma vez que os polímeros *commodity* como o polietileno, poliestireno e poli(cloreto de vinilo) podem ser produzidos a um baixo custo, embora sejam sensíveis à flutuação do preço do petróleo, o seu uso tem sido explorado na produção em massa para diversos objetos. Assim, a poluição decorrente do uso destes polímeros tem-se tornado num grave problema para a sustentabilidade do meio ambiente. Estes polímeros de base petrolífera necessitam de centenas de anos para se degradarem no solo e, para além disso, tem-se verificado a redução das reservas deste recurso (Sin *et al.*, 2012b).

Uma vez que a biomassa se degrada mais facilmente, relativamente aos polímeros convencionais, foram testadas misturas destes. Os compostos de base biológica eram parcialmente degradados pelos microrganismos, no entanto, depois da biomassa ser consumida, o polímero sintético continuava intacto no meio ambiente. Atualmente, o principal objetivo é o desenvolvimento de polímeros que sejam totalmente biodegradáveis. Estes polímeros podem ser divididos em duas categorias, os polímeros derivados de fontes renováveis e não renováveis, como se encontra representado na Figura 3.2 (Sin *et al.*, 2012b).

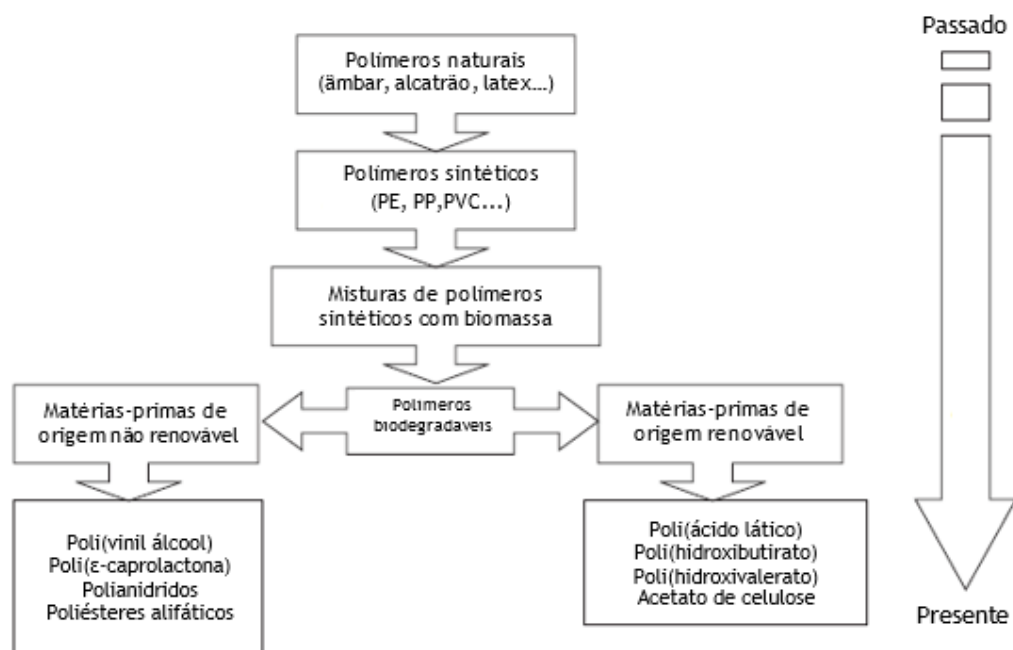


Figura 3.2. Desenvolvimento de polímeros ao longo do tempo, adaptado de Sin *et al.* (2012b).

Os polímeros biodegradáveis mais promissores para este tipo de indústria são o poli(ácido láctico) (PLA), o poli(ε-caprolactona) (PCL) e o poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) (PHBV).

O PLA é um poliéster alifático, derivado de fontes renováveis que tem mostrado um enorme potencial para substituir os polímeros convencionais de base petroquímica (Figura 3.3). Este polímero requer cerca de 25-55% menos energia que os polímeros à base de petróleo na sua produção e espera-se que este valor possa ser reduzido para menos de 10% futuramente (Farah *et al.*, 2016). É um polímero rígido e quebradiço, com uma deformação na rutura menor que 10%, uma T_g na ordem dos 60 °C e uma T_m de aproximadamente 200 °C (Albertsson e Varma, 2002).

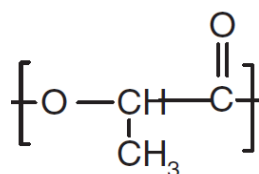


Figura 3.3. Estrutura química do PLA.

Geralmente, o monómero ácido láctico pode ser obtido pela fermentação bacteriana da glucose, derivada do amido (Sin *et al.*, 2012c). Já o polímero pode ser sintetizado de três maneiras diferentes, nomeadamente polimerização por condensação direta, condensação por desidratação azeotrópica e por abertura do anel do lactídeo, sendo esta última a mais utilizada (Sin *et al.*, 2013).

O PCL é um poliéster alifático semicristalino, hidrofóbico, que apesar das suas características biodegradáveis não provém de fontes renováveis (indústria petroquímica) (Figura 3.4). Uma vez que este polímero apresenta uma T_g de $-60\text{ }^\circ\text{C}$, inferior à temperatura ambiente e uma T_m de $60\text{ }^\circ\text{C}$, apresenta bastante flexibilidade e deformação na rutura (Albertsson e Varma, 2002).

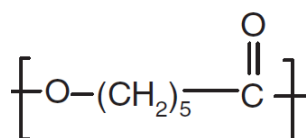


Figura 3.4. Estrutura química do PCL.

Este polímero é obtido por polimerização através da abertura do anel da caprolactona, um éster cíclico. Diferentes métodos de polimerização podem ser aplicados na produção do PCL nomeadamente, coordenação, polimerização radicalar, aniónica e catiónica e tem sido investigada a polimerização catalizada por enzimas (Albertsson e Varma, 2002).

O PHBV é um poliéster alifático da família dos poli(hidroxialcanoatos) (PHA) que se traduz num copolímero de hidroxibutirato com o hidroxivalerato (Figura 3.5). É um polímero bastante quebradiço, com baixa deformação na rutura e, com um teor de 20% HV (hidroxivalerato) tem uma T_g de $-5\text{ }^\circ\text{C}$ e uma T_m de $114\text{ }^\circ\text{C}$ (Jiang e Zhang, 2013). O aumento do teor de HV leva a uma diminuição da cristalinidade, resultando numa diminuição da T_g e T_m , um aumento da flexibilidade, facilitando também a biodegradabilidade do polímero. Este polímero é produzido por microrganismos dentro do seu citoplasma, como reservatório de energia e carbono, através da fermentação de recursos renováveis. Estes seres são capazes de sintetizar vários tipos de PHA, dependendo das fontes de carbono disponíveis (Bastioli e Bettarini, 2014).

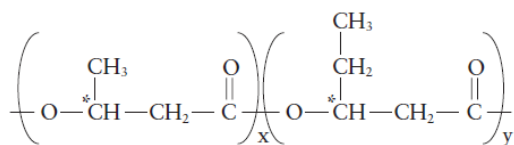


Figura 3.5. Estrutura química do PHBV.

Misturas de PLA com outros poliésteres alifáticos, em particular com o PCL têm atraído a atenção de muitos investigadores. A presença do PCL melhora as propriedades mecânicas, tendo em conta a aplicação, uma vez que aumenta a ductilidade e a elongação. Apesar destes dois polímeros serem compatíveis alguns estudos mostraram fraca interação quando misturados (Ferri *et al.*, 2016). Estes autores demonstraram usando DMA (*Dynamic Mechanical Analysis*) que a melhor interação e miscibilidade ocorrem para uma mistura de 70% PLA e 30 % PCL.

Vários estudos foram publicados no desenvolvimento de produtos à base de amido, uma vez que é totalmente biodegradável e apresenta um baixo custo (Matzinos *et al.*, 2002). Este polissacarídeo comestível está presente numa grande variedade de tubérculos e grãos de cereais e é constituído por duas macromoléculas, a amilose e a amilopectina, formando uma estrutura semicristalina. Na sua forma natural o amido não funde e, portanto, não pode ser processado como um termoplástico. No entanto, os grânulos de amido podem ser termoplastizados através de um processo de gelatinização, dando origem ao TPS (*thermoplastic starch*) hidrofílico. O TPS é normalmente misturado com polímeros termoplásticos, nomeadamente o PCL e o PLA de modo a que o desempenho mecânico possa ser melhorado (Jiang e Zhang, 2013). As misturas de PLA com amido mostram alguma imiscibilidade uma vez que o amido é hidrofílico e o PLA relativamente hidrofóbico. Contudo, esta imiscibilidade é diminuída com a plastificação com poli(etileno glicol), que mostrou ser um ótimo plastificante para o poli(ácido láctico) (Inkinen *et al.*, 2008). A pequena miscibilidade existente nas misturas de amido com o poli(ε-caprolactona) pode ser atribuída à formação de pontes de hidrogénio entre os grupos hidroxilo do amido e os grupos carbonilo do PCL (Matzinos *et al.*, 2002).

Semelhante ao amido, a proteína de soja é abundante, de baixo custo e 100% renovável que apresenta potencial como substituto dos polímeros de origem petroquímica (Jiang e Zhang, 2013). Esta proteína está comercialmente disponível em três graus de pureza sendo que a mais adequada para a indústria de colas é o isolado de proteína de soja (SPI) com concentração de aproximadamente 90% (Choi *et al.*, 2005). O processo economicamente mais viável para obtenção da proteína de soja é a realização de uma hidrólise enzimática, que por sua vez assegura as propriedades da proteína. A proteína de soja isolada tem sido adicionada a outro tipo de polímeros, nomeadamente, poliésteres alifáticos, como o PCL e PLA, no entanto, tal como o amido a proteína é hidrofílica. De modo a aumentar a compatibilidade, plastificantes como o poli(etileno glicol) e o óleo de coco têm sido usados (Hong *et al.*, 2009).

3.2.2.1 Biodegradabilidade de estruturas poliméricas

A biodegradação dá-se por organismos, mais especificamente bactérias e fungos, através das suas atividades enzimáticas (Figura 3.6). Devido à complexidade dos compostos, os microrganismos são incapazes de transportar o material diretamente para as suas células onde ocorre a maioria dos processos bioquímicos. Assim, em primeiro lugar, são excretadas enzimas extracelulares que fragmentam o material podendo ser depois digeridos. Estas enzimas são demasiado grandes para conseguirem penetrar no material, atuando apenas na superfície, consequentemente, a biodegradação do material é geralmente um processo de erosão superficial. Por fim, os produtos resultantes deste processo metabólico incluem a água, o dióxido de carbono e a biomassa produzida (Muller, 2003).

A biodegradabilidade pode ocorrer em condições aeróbias em que a degradação é feita por microrganismos na presença de oxigénio, tendo como produtos formados água, dióxido de carbono e biomassa, ou então em condições anaeróbias em que a degradação é feita na ausência de oxigénio e os produtos resultantes são a água, o metano, dióxido de carbono e biomassa (Zee, 2014).

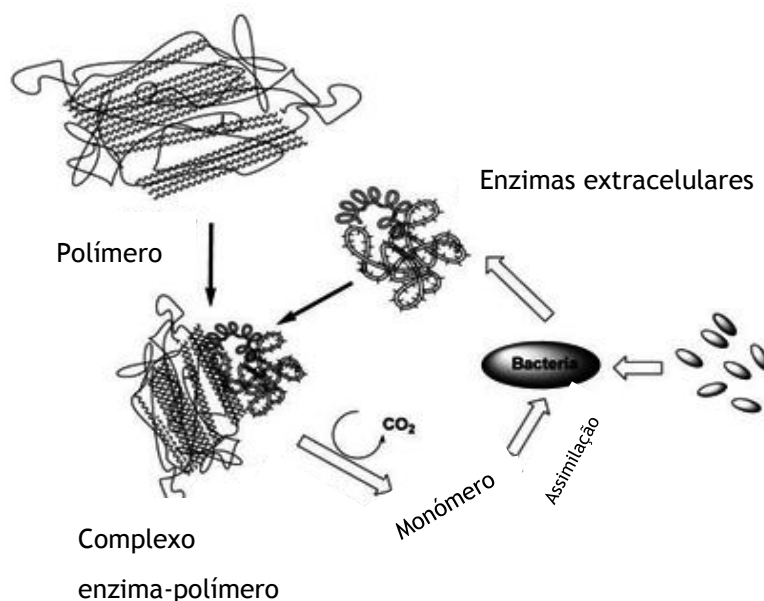


Figura 3.6. Mecanismo de biodegradação de materiais, adaptado de Artham e Doble (2008).

Os fatores ambientais são cruciais para a biodegradação do polímero e também influenciam a população microbiana e a sua atividade. Parâmetros como a humidade, temperatura, pH, salinidade e presença ou ausência de oxigénio devem ser considerados e controlados sempre que se pretende analisar a biodegradabilidade (Muller, 2003). Além disso,

para avaliar a biodegradabilidade é necessário identificar o local do fim de vida do produto bem como as suas condições.

Dado o elevado peso molecular bem como a sua complexidade molecular, é analisada a biodegradabilidade de alguns polímeros referidos anteriormente, nomeadamente o PLA, o PCL e o PHBV. A biodegradação deste tipo de polímeros é feita nas duas etapas referidas acima. A primeira corresponde à hidrólise enzimática, em que os microrganismos segregam enzimas de modo a facilitar a clivagem das cadeias poliméricas, nomeadamente quebra de ligações éster, pela adição de moléculas de água, permitindo a redução do peso molecular do polímero (Paolo Magistrali *et al.*, 2014). Este fenómeno dá-se inicialmente nas zonas amorfas onde é mais fácil a penetração da água, sendo que estas zonas parcialmente degradadas têm a capacidade de se realinharem e formarem uma estrutura cristalina (Viljanmaa *et al.*, 2002a). É importante salientar que é necessária uma exposição prolongada destes polímeros na água para que se dê o processo de hidrólise uma vez que estes são hidrofóbicos (Sin *et al.*, 2012a).

O PLA, o PCL e o PHBV quando expostos às condições do meio ambiente envolvente demoram algum tempo a biodegradar-se, desde meses a anos. O PLA demora 6 a 12 meses, o PCL mais de 24 meses e o PHBV de 3 a 12 meses dependendo da quantidade de HV. Pelo contrário, estes polímeros quando expostos a um ambiente de compostagem controlado, em que a temperatura é mais elevada, na ordem dos 58 °C, degradam-se com mais facilidade demorando apenas semanas ou poucos meses a degradarem-se (Sin *et al.*, 2012b).

3.3 Testes de biodegradabilidade

3.3.1 Testes quantitativos

Os métodos quantitativos diferem bastante um dos outros, tanto em termos de variáveis medidas como de duração dos testes. Estes métodos incluem os ensaios enzimáticos, os testes de placas e os testes de respirometria.

Nos ensaios enzimáticos, a amostra a testar é adicionada a uma solução tampão ou a um sistema controlado por pH, contendo um ou vários tipos de enzimas purificadas. Estes ensaios são muito úteis na análise cinética da despolimerização sob diferentes condições de ensaio, ou seja, mede a quantidade de amostra degradada por unidade de tempo. Este método é rápido, demorando apenas minutos a horas, no entanto, não determina a percentagem de biodegradabilidade (Zee, 2014).

Nos testes de placas é adicionado o material de teste na superfície de um meio de cultura, por exemplo, ágar, juntamente com um inóculo padronizado de bactérias e/ou fungos conhecidos. O material é posteriormente analisado, após um período de incubação predeterminado a temperatura constante, sendo que para a quantidade de crescimento é dada uma classificação. Todavia, um resultado positivo indica que o microrganismo pode crescer

juntamente com o substrato, mas não significa necessariamente que o polímero seja biodegradável (Zee, 2014).

Nos testes de respirometria, contrariamente aos anteriores, é avaliada a percentagem de biodegradabilidade, contudo são testes bastante mais demorados, de aproximadamente 28 dias. Nestes testes pode ser medido o consumo de O_2 , a libertação de CO_2 ou até mesmo a libertação de CH_4 no caso de degradação em condições anaeróbias. A amostra é colocada num recipiente juntamente com um inóculo, que pode ser lamas ativadas ou composto. O teste deve ser realizado sob condições ideais de oxigénio, temperatura, humidade e pH (Zee, 2014).

Nestes testes podem ser medidos diretamente a libertação ou consumo dos gases mencionados, utilizando um aparelho denominado respirómetro. Este equipamento é composto pelos recipientes onde é colocada a amostra juntamente com o inóculo, recipientes contendo apenas o inóculo funcionando como ensaio em branco e, também é importante, um controlo de uma substância de biodegradabilidade conhecida, o ensaio positivo. Estes encontram-se acoplados a um *software* que adquire os dados de consumo de oxigénio ou libertação de CO_2/CH_4 ao longo dos 28 dias. Neste tipo de equipamento é possível fazer o controlo de diversas variáveis como pH, humidade, caudal de ar fornecido aos recipientes e temperatura (Zee, 2014).

O teste de *Sturm* corresponde a um teste de respirometria que consiste num sistema composto por um compressor de ar, o recipiente contendo o inóculo com a amostra a analisar e dois recipientes coletores de CO_2 , contendo hidróxido de bário. O primeiro recipiente coletor, colocado antes do recipiente contendo a amostra a analisar, tem como principal função garantir que o ar que chega ao recipiente contendo a amostra se encontra isento de dióxido de carbono. A solução contida no segundo recipiente coletor, colocado após ao recipiente que contém a amostra, tem como objetivo a quantificação da libertação de CO_2 por titulação com ácido clorídrico (Domenek *et al.*, 2004).

Existe ainda o teste de respirometria manométrica em que o consumo de oxigénio está relacionado com a diminuição de pressão dentro do frasco de ensaio que é lido através de um aparelho acoplado ao recipiente (WTW, 2006). Neste método respirométrico não é possível fazer o controlo das condições ambientais durante o ensaio, tais como, humidade e pH.

3.3.2 Métodos qualitativos

Os métodos qualitativos apesar de não quantificarem a biodegradabilidade ou outros parâmetros associados dão indicação se o material se está a biodegradar ou não, podendo ser usados em paralelo com os métodos quantitativos.

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM) permite observar a superfície das amostras antes e depois de biodegradada, comparando-as (Šerá *et al.*, 2016). As superfícies degradadas normalmente apresentam fissuras e vazios, evidenciando a perda de estrutura (Iovino *et al.*, 2008).

A Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) é outro método bastante utilizado na análise de materiais poliméricos uma vez que avalia a perda de peso molecular da amostra ao longo do teste de biodegradabilidade (Šerá *et al.*, 2016).

O grau de cristalinidade da amostra é avaliado antes e depois do teste de biodegradabilidade através de calorimetria de varrimento diferencial (DSC). Como já referido anteriormente, durante o processo de hidrólise enzimática, a rutura preferencial das zonas amorfas faz com que as moléculas se reorganizem, aumentando o grau de cristalinidade (Shinoda *et al.*, 2003).

Analisando-se algumas propriedades mecânicas ao longo do teste de biodegradabilidade consegue-se verificar que o módulo de *Young* (rigidez) e a resistência tênsil (tensão máxima suportada pelo material) aumentam graças à rápida perda das zonas amorfas e consequente aumento da cristalinidade (Inkinen *et al.*, 2008).

Com a utilização de um microscópio ótico é possível observar filamentos de microrganismos na superfície do material, resultando no crescimento de um biofilme (Iovino *et al.*, 2008).

3.4 Colas termofusíveis biodegradáveis ou renováveis

Já existem no mercado colas termofusíveis com base em matérias-primas renováveis, no entanto, colas biodegradáveis são bastante mais escassas. Isto pode ser justificado pelo facto de não se conseguirem obter as propriedades necessárias e a maior probabilidade de incompatibilidade das matérias-primas utilizadas. Assim, os produtores de colas termofusíveis têm como objetivo primordial garantir que os seus produtos contenham a maior percentagem de matérias-primas renováveis. Ou seja, garantirem que o produto é sustentável do ponto de vista da sua produção e origem das matérias-primas e não tendo como principal objetivo o fim de vida do produto, nomeadamente a sua degradação.

A Collano Adhesive AG desenvolveu uma cola termofusível sensível à pressão (HMPSA) usando o poli(ácido láctico), conseguindo uma concentração de matérias-primas renováveis de 70%. Esta pode ser usada a temperaturas entre os 0 e os 55 °C, sendo adequada para colagem de etiquetas, fitas e outros produtos autoadesivos (Petrie, 2012).

A companhia de biopolímeros, DaniMer Scientific, desenvolveu uma cola termofusível 100% renovável (*DaniMer 9247*) para aplicação em cartão e em fecho de caixas que requeiram condições de congelamento na ordem dos -40 °C (Petrie, 2012). A mesma companhia lançou a *DaniMer 92721*, uma cola termofusível com um conteúdo superior a 50% em matérias-primas renováveis, com diversas aplicações nomeadamente para rotulagem, aplicação em fraldas, produtos femininos e até mesmo para fecho de caixa (Scientific, 2012).

O grupo Arkema apresentou a *Platamid HX 2656 Rnew*, uma cola que se destina principalmente à indústria automóvel e têxtil devido ao seu alto desempenho. Este produto é considerado 100% renovável de acordo com a norma ASTM D6866 (Petrie, 2012).

O centro de investigação VTT desenvolveu uma cola usando como base polimérica o amido modificado, sendo esta amorfa, insolúvel em água, termoplástica e biodegradável (Petrie, 2012).

A *Korea University* adicionou à base polimérica a proteína de soja, de forma a melhorar a eficiência do poli(ácido láctico), usando como plastificante o óleo de coco, obtendo uma cola biodegradável com propriedades bastante apreciáveis (Choi *et al.*, 2005). Para além desta mistura, os autores Viljanmaa *et al.* (2002b) testaram uma base polimérica de poli(ácido láctico) e poli(ϵ -caprolactona) (PCL) que apresentou bons resultados para aplicações em embalagem.

4 Descrição Técnica

4.1 Preparação das colas termofusíveis

Ao longo deste trabalho foram desenvolvidas trinta e sete formulações, utilizando diversas matérias-primas, nomeadamente renováveis e/ou biodegradáveis. Numa segunda etapa, foram testadas matérias-primas de origem não renovável e não biodegradáveis nestas formulações. As propriedades das matérias-primas com maior interesse para o desenvolvimento de colas termofusíveis encontram-se na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Matérias-primas utilizadas nas formulações (Colquímica, 2017b).

	Designação	M_w (g·mol ⁻¹)	T_g (°C)	T_m (°C)	PA (°C)	Viscosidade (mPa·s) **	Índice de fluidez (g·10 min ⁻¹)**
Cera 1	Ácido 12-hidroxiesteárico	-	-	72	-	-	-
Cera 2	Cera de Carnaúba	-	-	83	-	-	-
Cera 3	<i>cis</i> -13-Docosenoamida (Erucamida)	-	-	80	-	-	-
Cera 4	Octadecanamida	-	-	-	-	-	-
Resina 1	Éster de glicerol da goma de colofónia	-	-	-	88	-	-
Resina 2	Poli(terpénica)	-	72	-	125	1273 (177)	-
Resina 3	Éster de glicerol de colofónia do <i>tall oil</i>	-	-	-	85	-	-
Plastificante 1	Óleo de coco	-	-	-	-	-	-
Antioxidante 1	Composto fenólico*	1 178	-	118	-	-	-
Antioxidante 2	Composto fenólico*	531	-	53	-	-	-
Aditivo 1	Proteína de Soja	-	-	-	-	-	-
Polímero 1	Poli(caprolactona)	50 000	-	59	-	-	7,90-5,90
Polímero 2	EVA (28% VA)	-	-	68	82	18200 (180)	400 (190)
Polímero 3	EVA (18% VA)	-	-	84	87	23800 (180)	500 (90)
Polímero 4	Poli (ácido láctico)	-	-	210	-	-	6 (210)
Polímero 5	EVA (28% VA)	-	-	-	69	5500 (200)	800 (190)

* Com impedimento estérico

** Com temperatura a que se realizou a determinação

Das matérias-primas utilizadas nas formulações sabe-se que o Plastificante 1, o Aditivo 1 e os Polímeros 1 e 4 são biodegradáveis, sendo que todos eles são de origem renovável à exceção do Polímero 1. Por outro lado, todas as ceras e resinas são de origem renovável, desconhecendo-se a sua biodegradabilidade. Por fim, os Antioxidantes e os Polímeros 2, 3 e 5 são de origem petrolífera e não são biodegradáveis (Colquímica, 2017a).

Na produção destas colas em laboratório é necessário algum rigor e metodologia de modo a garantir que nenhuma matéria-prima seja degradada.

Iniciou-se o processo com a pesagem rigorosa de todos os constituintes da formulação perfazendo um total de 100,0 gramas. Posteriormente, as matérias-primas foram colocadas a fundir numa placa de aquecimento, com a mistura desta de forma sequencial até se obter uma mistura homogênea.

Inicialmente foram colocados a fundir o antioxidante, a cera, o plastificante e o aditivo, com a resina. De um modo geral, a quantidade de resina numa formulação corresponde a uma percentagem superior à soma dos restantes componentes adicionados. Depois de obtida uma mistura fundida foi adicionado o polímero, até que este fosse totalmente incorporado na mistura. É de realçar que, se o polímero a utilizar for de difícil incorporação, primeiramente só se coloca a fundir metade da quantidade de resina, sendo que a restante é adicionada mais tarde durante a incorporação do polímero.

Por vezes, as colas são formuladas num misturador de forma a aumentar o rigor, uma vez que permite manter o controlo da temperatura e da agitação durante a formulação, evitando degradação térmica de algumas matérias-primas. Depois de pesados todos os componentes, a mistura, à exceção de metade da resina, foi colocada no misturador (Figura 4.1) a fundir a 160 °C durante 20 minutos. Posto isto, adicionou-se o polímero à mistura e iniciou-se a agitação até à mistura se encontrar homogênea e o polímero incorporado. Por fim, foi adicionada a restante resina que fica completamente fundida em apenas 5 minutos (Colquímica, 2017b).



Figura 4.1. Misturador de Laboratório.

4.2 Caracterização das colas termofusíveis

4.2.1 Ponto de amolecimento

O ponto de amolecimento (PA) de uma cola termofusível pode ser definido como a temperatura a partir da qual a cola começa a amolecer. Esta característica é muito importante pois dá indicação da temperatura a partir da qual as colas podem ser aplicadas.

Para a determinação deste parâmetro é usado o método do “Bola e Anel” baseado na norma ASTM E 28, com o equipamento da *STANHOPE-SETA*. Pequenas quantidades de cola foram

colocadas a fundir num anel metálico. Depois de a cola arrefecida e estabilizada, sobre a qual se coloca uma esfera de aço inox (3,45 g), os anéis foram encaixados num suporte que foi posteriormente inserido num banho de glicerina aquecido a uma taxa de $5\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. No momento em que a bola atravessou a amostra e caiu no fundo do suporte (25,4 mm de profundidade) foi lida a temperatura que corresponde ao PA da amostra (Figura 4.2) (Colquímica, 2017b).

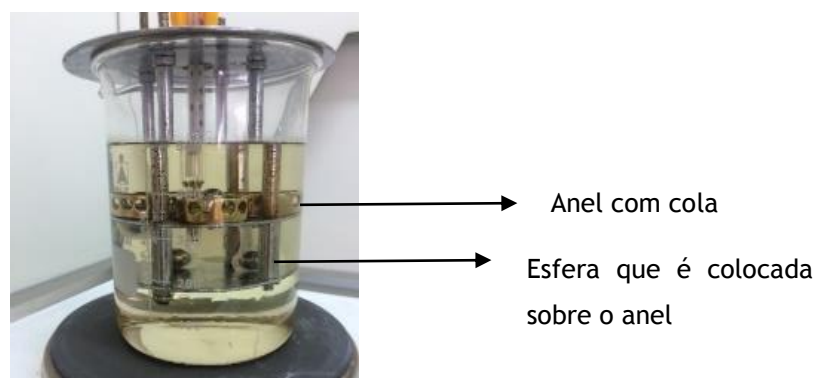


Figura 4.2. Determinação do ponto de amolecimento - método "Bola e Anel".

4.2.2 Viscosidade pelo método de *Brookfield*

A viscosidade é uma propriedade bastante importante neste tipo de mercado uma vez que afeta diretamente o desempenho da cola, essencialmente na sua aplicação. Esta característica é medida através de um viscosímetro rotacional de *Brookfield* onde o torque necessário para rodar a haste imersa na amostra fundida está relacionado com a viscosidade (Figura 4.3) (Colquímica, 2017b). Este método encontra-se descrito na norma ASTM D 3236.

A quantidade de cola a colocar no porta-amostra depende da haste a utilizar. Neste caso, uma vez que este tipo de cola apresenta uma viscosidade considerável foi selecionada a haste 21 que corresponde a 8 g de cola. Assim, esta quantidade de cola foi colocada no porta-amostra inserido na câmara de aquecimento a $160\text{ }^{\circ}\text{C}$. Quando a temperatura estabilizou e a cola se encontrou fundida, a haste foi inserida na amostra iniciando-se a rotação desta com a velocidade mais baixa possível, durante 5 a 15 min. Seguidamente, aumentou-se a velocidade de rotação da haste para que o desvio ao valor pretendido (indicado no viscosímetro) fosse entre 20 a 50%. O valor da viscosidade, medido em cP (mPa·s), correspondeu a três leituras reprodutíveis e consecutivas. (Colquímica, 2017b).

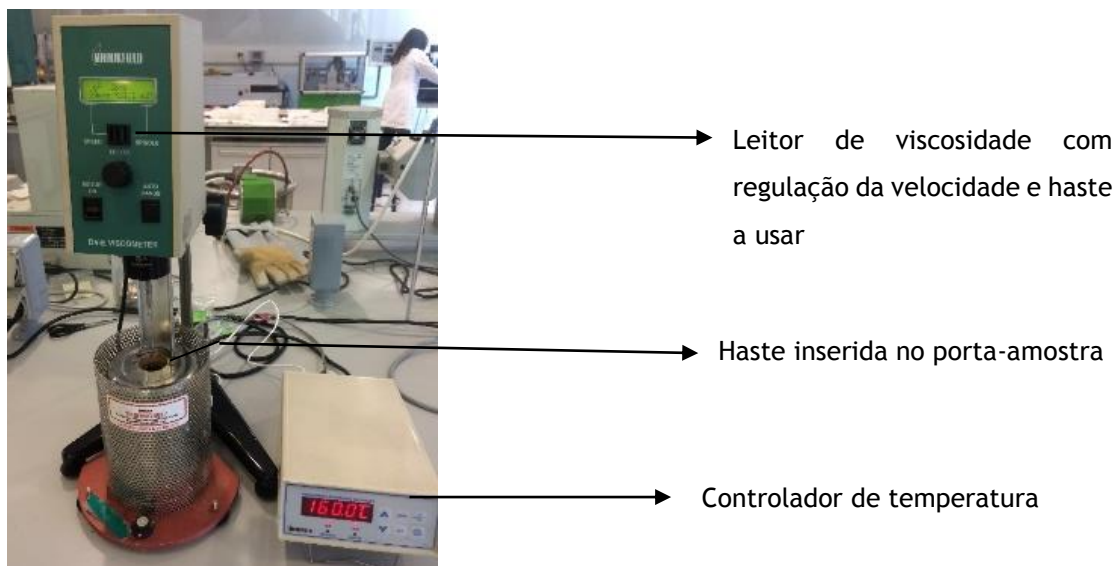


Figura 4.3. Equipamento utilizado para determinação da viscosidade de Brookfield.

4.2.3 Resistência térmica

O teste da determinação da temperatura de cedência por cisalhamento da junta adesiva, SAFT - *Shear Adhesion Failure Temperature* tem como objetivo a determinação da resistência térmica de uma cola quando sujeita a um aumento de temperatura e a uma força estática constante.

Para a realização deste teste recorreu-se a uma pistola de aplicação de colas da *BUHNEN*, a funcionar a 170 °C, que tem como objetivo depositar um cordão de cola e permitiu a colagem entre dois cartões, sendo necessários 8 replicados de cartão de papel *Kraft* de 2,5 cm×12,5 cm e de 2,5 cm×7,5 cm. O fio de cola foi depositado sobre o cartão de dimensões superiores, sobrepondo-se de seguida o cartão mais pequeno, tal como se encontra especificado na Figura 4.4 (a). Os provetes preparados ficaram a estabilizar, durante 24 horas, a uma temperatura controlada (22 ± 2 °C) (Colquímica, 2017).

Posteriormente, estes cartões foram colocados num suporte (*ChemInstruments*) no interior de uma estufa a 30 °C e submetidos a aquecimento de $0,5$ °C·min⁻¹, Figura 4.4 (b). Durante o ensaio as amostras foram sujeitas a uma tensão de cisalhamento pela suspensão de um peso de 1 kg na extremidade dos provetes, tendo sido determinado o tempo necessário para a cedência do substrato à força do peso (Colquímica, 2017b).

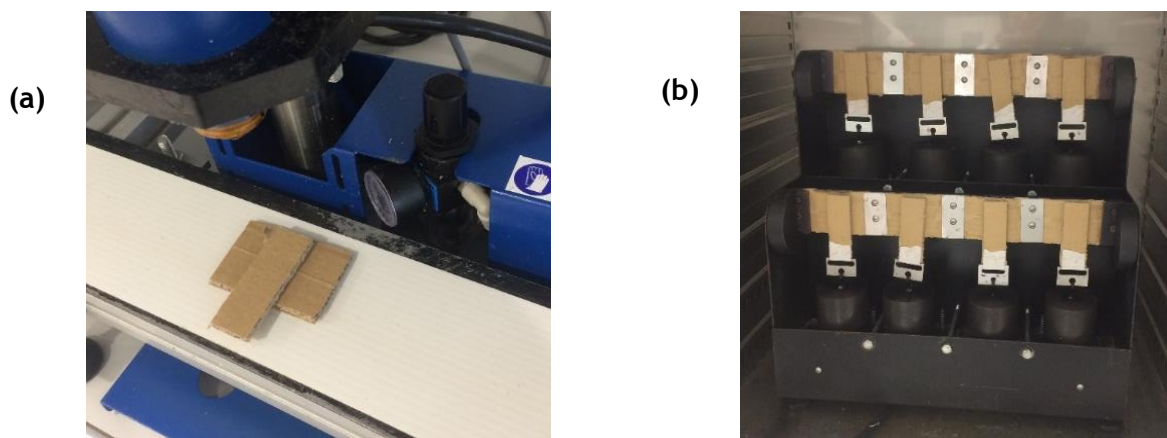


Figura 4.4. Determinação da resistência térmica. (a) Equipamento para obtenção e respectivo provete. (b) Suporte com os provetes e peso na extremidade (tempo 0 segundos).

4.2.4 Tempo de presa e tempo aberto

Para a determinação destes dois parâmetros foi usado um equipamento da *BUNHEN* a 170 °C, que tem como objetivo colar dois cartões com dimensões de 15 cm×15 cm e 15 cm×7 cm (Figura 4.5).

Foi colocada uma porção de cola a fundir sendo necessária a normalização da espessura do fio de cola para 2 mm. Posto isto, começou-se por determinar o tempo de presa, programando o equipamento para um valor de 0,5 s, utilizando um tempo aberto de 5 s. Foi depositado um fio de cola sobre o cartão de maiores dimensões onde, após o tempo aberto definido, o cartão de menores dimensões foi comprimido sobre o primeiro substrato, durante o tempo de presa estipulado. Aumentou-se gradualmente o valor do tempo de presa até se encontrar um valor para o qual a colagem fosse satisfatória, ou seja, quando houvesse rutura de fibras no cartão e o bom espalhamento do fio de cola, repetindo-se até se verificar o mesmo em pelo menos três aplicações de cola, nas mesmas condições (Colquímica, 2017b).

Com o valor do tempo de presa definido, fez-se o mesmo procedimento para a determinação do tempo aberto, ou seja, aumentar o tempo aberto até ao valor pelo qual a colagem deixasse de ser satisfatória (Colquímica, 2017b).

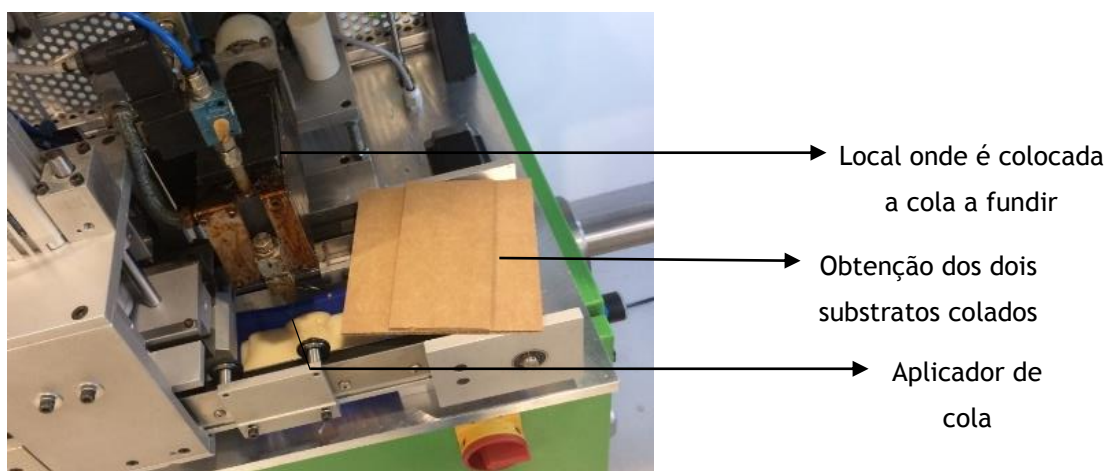


Figura 4.5. Equipamento para determinação do tempo de presa e do tempo aberto e substratos colados.

4.2.5 Densidade

A densidade de uma cola pode ser definida como a razão entre a massa de uma porção do material e a massa de igual volume de água destilada a 20 °C (Colquímica, 2017b).

O ensaio baseou-se na pesagem, numa balança analítica (*Mettler PJ 4000*), de um picnómetro cheio com água destilada (m_0), um picnómetro com água destilada e cerca de 1 grama de cola ao lado (m_1) e também o picnómetro com água destilada contendo a porção de cola no seu interior (m_2). Por fim, a densidade da cola foi determinada através da Equação 4.1 (Colquímica, 2017b).

$$d = \frac{m_1 - m_0}{m_1 - m_2} \quad (4.1)$$

4.2.6 Análise por infravermelho

A espectroscopia de infravermelho é um tipo de espectroscopia de absorção em que a energia absorvida se encontra na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Esta técnica é bastante útil uma vez que permite a identificação de compostos presentes numa amostra através da análise das ligações químicas. (Colquímica, 2017b)

Para esta análise foi utilizado o espectrofotómetro da *Thermo Nicolet Avatar* (Figura 4.6), sendo o método de recolha do espectro o ATR (*Attenuated Total Reflectance*), a operar com 64 scans, com uma resolução de 4 cm⁻¹ e na gama de 650 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹. O registo do FTIR da amostra foi obtido após colocação sobre o cristal (safira) da célula, previamente limpa com acetona. Os registos foram obtidos em modo de absorvância (Colquímica, 2017b).



Figura 4.6. Equipamento de Espectroscopia da Thermo Nicolet.

4.3 Implementação do ensaio de biodegradabilidade

Tendo em conta os métodos abordados anteriormente na secção 3.3, seria o mais adequado a utilização de um respirómetro na medida em que permite obter a taxa de biodegradabilidade e o controlo das variáveis do meio. Uma vez que não se encontrava este tipo de equipamento ao dispor foi utilizado o método de respirometria manométrica.

Este método tem como objetivo avaliar o consumo de oxigénio, nomeadamente a carência bioquímica de oxigénio (CBO) que é calculado pela diferença de pressão nos recipientes de ensaio. Em condições aeróbias enquanto há consumo de oxigénio, há libertação de dióxido de carbono. O CO_2 é captado por uma solução de hidróxido de sódio presente nos recipientes permitindo que a alteração da pressão se deva unicamente ao consumo de oxigénio, neste caso, a diminuição da pressão. Os valores de pressão são detetados e armazenados nas “cabeças” dos recipientes sendo que, no final do ensaio, se realiza a recolha dos dados de pressão para o computador. É ainda de salientar, que cada recipiente tem a capacidade de armazenar 360 valores, e que todo o teste é monitorizado através de um controlador. O equipamento respirométrico utilizado encontra-se representados na Figura 4.7 (WTW, 2006).

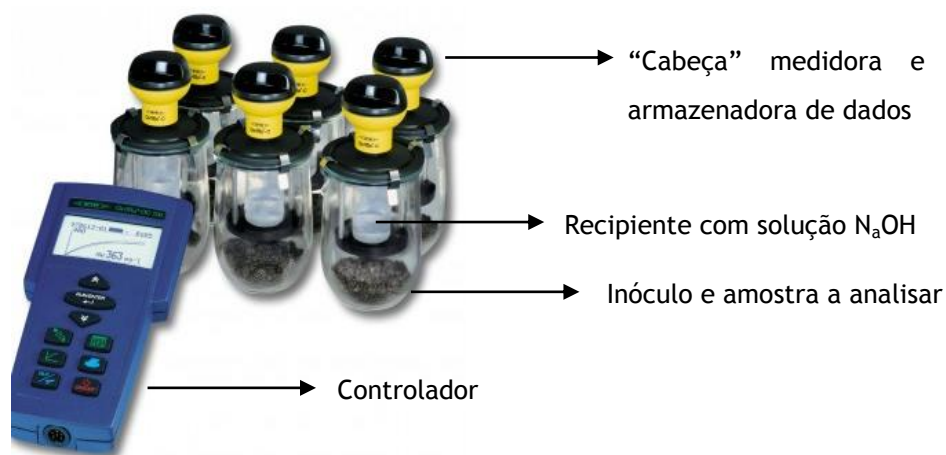


Figura 4.7- Equipamento para avaliação de biodegradabilidade, adaptado de WTW, 2006)).

O teste respirométrico implementado teve por base a Norma Portuguesa NP EN 14046, equivalente à ISO 14855 que aborda a avaliação da biodegradabilidade aeróbia final e desintegração de materiais de embalagem em condições controladas de compostagem, usando um método por análise do teor de dióxido de carbono libertado. Apesar da avaliação da biodegradabilidade desta norma ser por libertação de CO₂, as condições do teste, bem como a preparação do inóculo podem ser aplicadas no teste de respirometria manométrica.

Tendo em conta o tipo da base polimérica da amostra a analisar, foi necessário simular o teste em condições de compostagem, uma vez que a céu aberto o tempo de degradação do polímero será superior, como referido anteriormente. Para tal, este teste foi realizado em condições aeróbias num local escuro ou com luz difusa, mantido a uma temperatura controlada (NP EN 14046, 2011). O ensaio foi realizado a uma temperatura de 40 °C, visto que o equipamento não suporta a temperatura ideal de compostagem, 58 °C.

4.3.1 Preparação e caracterização do inóculo

Uma das etapas fundamentais deste teste é a preparação e caracterização do inóculo. O inóculo utilizado correspondeu a um composto bem arejado proveniente de uma estação de compostagem aeróbia, nomeadamente da estação de compostagem da fração orgânica de resíduos sólidos municipais da *LIPOR*. Este deverá ser homogéneo e isento de materiais inertes de grandes dimensões.

Determinação do teor de sólidos secos totais e voláteis

Para a obtenção do inóculo ideal para o teste foi necessária a determinação dos sólidos secos totais e sólidos voláteis.

Os sólidos secos totais definem-se pelo teor de sólidos obtidos partindo de uma quantidade conhecida de composto, após secagem a peso constante. Os sólidos voláteis correspondem ao teor de sólidos obtidos pela subtração dos resíduos do material de teste após incineração, pelo teor de sólidos secos totais da mesma amostra (NP EN 14046, 2011).

Para a determinação destes parâmetros, uma amostra de inóculo foi pesada numa cápsula previamente seca a peso constante (105 °C durante 1 hora) e colocada na estufa a 105 °C durante 24 horas, sendo ao fim desse tempo pesada. Posteriormente, a amostra foi calcinada a 550 °C, determinando-se a massa de cinzas resultante da calcinação dos sólidos secos. (SABESP, 1999). A percentagem de sólidos secos e voláteis foram determinadas pelas Equações 4.2 e 4.3, respetivamente.

$$\% \text{ sólidos secos} = \frac{M}{m} \quad (4.2)$$

$$\% \text{ sólidos voláteis} = \frac{M - M'}{M} \quad (4.3)$$

Em que, m corresponde à massa inicial de inóculo, M a massa de inóculo após estufa a 105 °C e M' a massa de inóculo após calcinação a 550 °C.

Assim, o teor de sólidos secos totais do inóculo utilizado no teste deverá corresponder a 50-55 % dos sólidos húmidos e o teor de sólidos voláteis, deverá ser superior a 15 % dos sólidos húmidos ou 30 % dos sólidos secos. Estes teores poderão ser ajustados adicionando água ou secando através do arejamento com ar seco (NP EN 14046, 2011).

Determinação de outros parâmetros

Para além da determinação do teor de sólidos secos e voláteis para a caracterização do inóculo foi também importante a determinação do pH e da densidade.

A determinação do pH é bastante importante uma vez que se este for inferior a $7,0 \pm 0,2$, a biodegradabilidade pode ser inibida devido à acidificação do composto por degradação rápida do material de ensaio. Para tal, misturou-se 1 parte de inóculo com 5 partes de água destilada num gobelé, com agitação durante 1 hora, sendo que após esse tempo foi medido o pH que deverá estar compreendido entre 7,0 e 9,0 (NP EN 14046, 2011).

A determinação da densidade do composto é necessária para o cálculo do volume de inóculo e amostra a colocar nos recipientes de teste, uma vez que este parâmetro é essencial para a determinação da CBO. Assim a determinação deste parâmetro foi feita de igual forma à já descrita anteriormente para a determinação da densidade da cola (secção 4.2.5).

4.3.2 Caracterização dos restantes componentes utilizados no teste

Num teste de biodegradabilidade deverá ser realizado um controlo de ensaio positivo, ou seja, utilizar uma substância que seja conhecida a sua biodegradabilidade. Neste caso foi utilizada celulose para cromatografia em camada fina com um tamanho de partícula de 20 µm. Para além disso, o inóculo por si só contém ainda matéria orgânica que pode ser degradada por microrganismos, sendo realizado um ensaio em branco onde se analisa unicamente o inóculo. Assim, de forma a obter resultados fiáveis, foram efetuadas duas réplicas da substância de referência bem como do ensaio em branco e uma de cada uma das colas a testar (NP EN 14046, 2011).

A forma do material de ensaio é um fator essencial para a biodegradação. Assim, a cola foi utilizada na forma de filmes fragmentados com espessura reduzida e a celulose em pó.

A quantidade de mistura de ensaio a utilizar, depende da qualidade do material de ensaio e do tamanho dos recipientes de compostagem. A proporção entre a massa seca do inóculo do composto e a massa seca do material de ensaio (que neste caso é o peso da própria cola, dado não possuir água na sua composição) deverá ser de 6:1. É importante salientar que os recipientes do ensaio em branco deveram conter a mesma quantidade de sólidos secos totais que os recipientes contendo o material de ensaio.

Posteriormente os recipientes foram colocados numa estufa a 40 °C durante 25 dias, devido à impossibilidade de realizar o teste durante os 28 dias como se encontra estipulado pela norma.

4.3.2.1 Cálculo da percentagem de biodegradabilidade

A biodegradabilidade pode ser definida pela Equação 4.4. (OECD301, 1992).

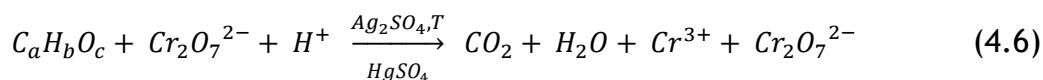
$$\% \text{ biodegradação} = \frac{CBO \text{ (mgO}_2 \text{ /mgde material de teste)}}{CQO \text{ (mgO}_2 \text{ /mgde material de teste)}} \times 100 \quad (4.4)$$

Em que, CBO corresponde à carência bioquímica de oxigénio que mede a quantidade de oxigénio utilizado, durante um período de incubação específico, na degradação da matéria orgânica por microrganismos. Este parâmetro, tal como já foi abordado, está relacionado com a diferença de pressão obtida nos testes respirométricos através da Equação 4.5 (WTW, 2006).

$$CBO = \frac{M(O_2)}{RT_i} \cdot \left(\frac{V_t - V_i}{V_t} + \alpha \frac{T_i}{T_0} \right) \cdot \Delta p(O_2) \quad (4.5)$$

Onde, $M(O_2)$ é a massa molecular do oxigénio (32 g·mol⁻¹), R é a constante dos gases perfeitos (83,144 mbar·l·mol⁻¹·K⁻¹), T_0 é a temperatura de referência (273,15 K), T_i é a temperatura de incubação (313,15 K), V_t é o volume do frasco (ml), V_i é o volume da amostra (ml), α é o coeficiente de absorção de *Bunsen* (0,03103) e $\Delta p(O_2)$ é a diferença na pressão parcial do oxigénio (mbar).

A CQO pode ser definida como a carência química de oxigénio que mede a quantidade de oxigénio necessária para oxidar a matéria orgânica de uma amostra (a dióxido de carbono e água) por ação de um agente oxidante forte, nomeadamente o dicromato de potássio, pela Equação 4.6 (OECD301, 1992).



As amostras (colas e celulose) são adicionadas a uma solução de sulfato de mercúrio e de prata, ácido sulfúrico e dicromato de potássio que apresentam uma cor alaranjada. (COD Cell Test da Merck). Estas soluções são seguidamente colocadas num digestor (*Thermoreaktor TR300* da Merck) a 148 °C durante 120 minutos. Após a digestão, a cor escurece sendo que, quanto mais intensa maior será o conteúdo em matéria orgânica. Por fim, a amostra é colocada num equipamento (Sepctroquant NOVA 60 da Merck) que, por análise da absorvância ao comprimento de onda da cor da amostra, fornece o valor de carência química de oxigénio, num intervalo de 500-10 000 mg·l⁻¹. Este valor está dependente da quantidade de massa de amostra utilizada sendo que no final se faz a normalização para uma grama de amostra.

5 Resultados e Discussão

5.1 Caracterização das colas termofusíveis em estudo

Das colas termofusíveis de base EVA existentes no Catálogo da Colquímica para aplicação em embalagens, selecionou-se a Kmelt C34 e a Kmelt C182 OL, correspondentes aos dois extremos para esta aplicação. A Kmelt C34 é a cola mais lenta, ou seja, apresenta maior tempo de presa (4 s) e tempo aberto (8-10 s) e a segunda é a mais rápida. A Kmelt C34 apresenta ainda maior flexibilidade podendo ser utilizada em fecho de caixas para congelados.

A companhia de Biotecnologia DaniMer Scientific lançou em 2012 uma cola termofusível em que mais de 50% das suas matérias-primas são de origem renovável. Para a sua formulação foram usados monómeros como ácido succínico (estruturalmente equivalente ao ácido biosuccínico) e propano-1,3-diol (estrutura equivalente ao Susterra®) (Quincy, 2012) sendo estes os monómeros do poli(succinato de propileno), polímero biodegradável (Chrissafis *et al.*, 2006). Esta cola foi desenvolvida essencialmente para rotulagem em garrafas de PET, com o intuito de eliminar pequenos aglomerados de cola, facilitando a reciclagem da embalagem. Por outro lado, a companhia afirma ainda que esta cola pode ser utilizada para fecho de caixa (Scientific, 2012).

Esta cola de referência DaniMer 92721 foi comparada com as duas colas sintéticas da Colquímica referidas anteriormente. Na Tabela 5.1 encontram-se os resultados obtidos nos testes físicos onde se pode verificar que as colas apresentam valores de viscosidade semelhantes.

Tabela 5.1 . Resultados obtidos nos testes físicos para as colas Kmelt e da cola DaniMer 92721.

	Kmelt C34	Kmelt C182 OL	DaniMer 92721
Viscosidade (mPa·s)	1400 ± 300	1200 ± 250	1500
PA (°C)	112 ± 7	110 ± 5	45
SAFT (°C)	60	70	-
TA (s)	8-10	3-4	10
TP (s)	4	1-2	12
d	0,99	0,98	1,23

A principal diferença encontrada é no valor do ponto de amolecimento, ponto a partir do qual a cola amolece. A cola concorrente DaniMer 92721 apresenta um valor considerado muito baixo (45 °C), que não faz parte das características dos produtos da gama da Colquímica de base EVA. Por um lado, este baixo valor é vantajoso pois requer gastos energéticos inferiores quer na produção industrial, quer na aplicação no cliente final. Contrariamente, o ponto de amolecimento pode coincidir com a temperatura ambiente em algumas zonas do mundo,

resultando na perda das propriedades adesivas e coesivas durante o transporte, aplicação e armazenamento da cola. O facto da cola apresentar um baixo ponto de amolecimento pode facilitar a biodegradação desta, uma vez que quando fluida há maior facilidade na degradação por microrganismos.

Tendo em conta o valor obtido de ponto de amolecimento verificou-se o expectável, a cola concorrente não apresenta resistência térmica. Relativamente ao teste descrito anteriormente, foi necessário reduzir a temperatura da pistola de aplicação da cola para 120 °C e, uma vez iniciado o teste, os cartões imediatamente cederam à força do peso e descolaram-se, mesmo antes de serem submetidos ao aumento da temperatura. Em contrapartida, as Kmelt apresentaram boa resistência ao calor destacando-se a Kmelt C182 OL.

Nas colas termofusíveis, o ideal seria possuírem um tempo de presa o mais baixo possível e pelo contrário, um tempo aberto o mais elevado possível. A DaniMer 92721 apresenta um tempo aberto e um tempo de presa bastante elevados comparativamente às colas sintéticas Kmelt. Para além disso, verificou-se ainda que o tempo de presa (12 s) era superior ao tempo aberto (10 s) o que não é aconselhável neste tipo de colas. Assim, o facto do tempo de presa ser bastante elevado, significa que a cola necessita de um longo tempo de compressão para que a colagem seja efetiva, tornando-a inadequada para máquinas de embalagens que são cada vez mais rápidas. As colas Kmelt em estudo apresentam valores mais adequados (TP até 4 s).

Foram também feitos moldes das colas em estudo (Figura 5.1) com o objetivo de avaliar a coesão, a flexibilidade e a pegajosidade à temperatura ambiente.

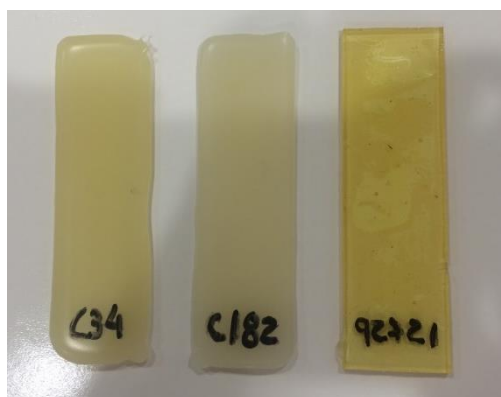


Figura 5.1. Moldes elaborados para as colas Kmelt C34, Kmelt C182 OL e a cola concorrente DaniMer 92721.

Em condições ideais, as colas utilizadas na aplicação em fecho de caixas não devem apresentar pegajosidade à temperatura ambiente, mas sim boa flexibilidade para que a temperaturas baixas não se tornem quebradiças, sendo possível a sua aplicação em embalagens para congelados.

Pela avaliação dos moldes, de forma sensorial, pôde-se comprovar que a DaniMer 92721 apresenta pegajosidade à temperatura ambiente, contrariamente às colas da gama da Colquímica (Kmelt). É bastante mais flexível e elástica, no entanto apresenta pouca coesão

comprovando-se mais uma vez desvantagens face às necessidades do cliente. Tal como seria esperado, as colas *Kmelt* não apresentam pegajosidade à temperatura ambiente e elasticidade, no entanto, apresentam elevada coesão, sendo a *Kmelt C34* mais flexível que a *Kmelt C182 OL*.

Pela análise aos testes físicos e aos moldes realizados pode-se concluir que a cola que se apresenta mais próxima da cola concorrente é a *Kmelt C34*. Para além desta cola sintética apresentar uma viscosidade (1400 mPa·s) mais semelhante à *DaniMer 92721* (1500 mPa·s), das duas colas da gama da Colquímica é a que apresenta menor resistência térmica, maior flexibilidade, maior tempo aberto e tempo de presa e por isso, mais próxima da cola concorrente.

5.2 Análise FTIR-ATR

Seguidamente, para a cola *Kmelt C34* e *DaniMer 92721* foram analisados os espectros de infravermelho tal como se encontra apresentado na Figura 5.2.

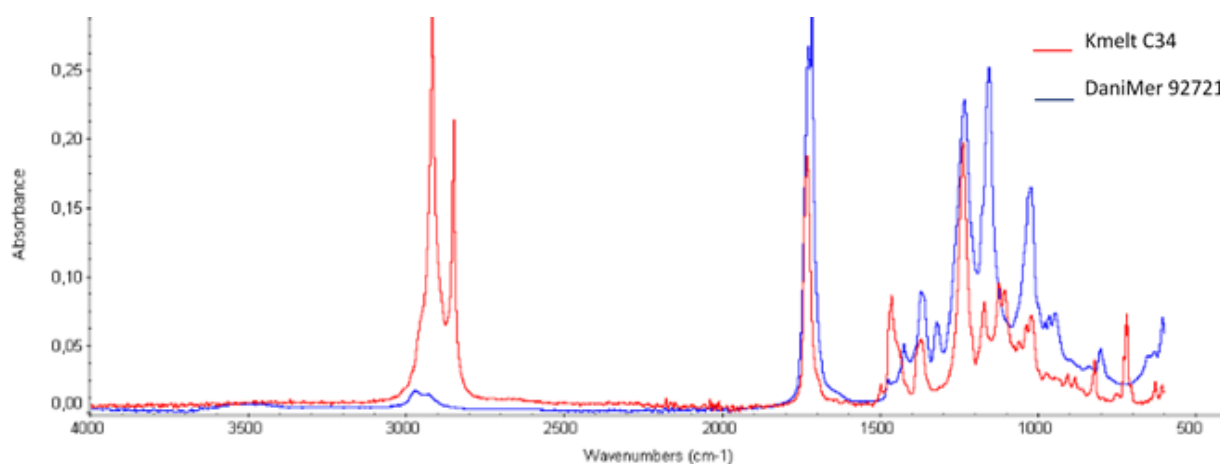


Figura 5.2. Espectros FTIR-ATR das colas *Kmelt C34* e *DaniMer 92721*.

Pela análise da figura anterior pode-se verificar que existe pouca complementaridade entre os dois espectros.

Na região dos 3000-2800 cm^{-1} , região característica das ligações C-H (vibração de estiramento), pode-se verificar que a *Kmelt C34* apresenta bastante mais contribuição deste tipo de ligações. Estas ligações estão presentes no polímero EVA, nomeadamente nos blocos de polietileno, na resina de *tall oil* que, como já mencionado, possui ácidos resínicos ($\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$) e também na cera de *Fischer Tropsch*, constituída por hidrocarbonetos. Já a *DaniMer 92721* revela pouca contribuição deste tipo de ligações sugerindo que na sua formulação não fazem parte, ou encontrar-se-ão em quantidade pouco significativa, resinas usadas na gama da Colquímica (hidrocarbonetos, colofónia, *tall oil* e politerpénicas), ceras tais como as parafínicas e de *Fischer Tropsch* e polímeros onde a predominância deste tipo de ligações é elevada.

Na região dos $1800\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$, característica das ligações C=O (vibração de estiramento), observa-se o oposto, isto é, a cola concorrente DaniMer 92721 apresenta maior predominância destas ligações que a Kmelt C34, sendo nesta atribuída às ligações éster do acetato de vinilo presente no copolímero de EVA e existentes também na resina de *tall oil*.

Na região dos $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, região característica das ligações C-O (vibração de estiramento), ambas as colas apresentam bandas de grande intensidade. Para a Kmelt C34, a banda a 1250 cm^{-1} , corresponderá essencialmente ao bloco éster do EVA (nomeadamente acetato de vinilo). Na cola concorrente, verifica-se a existência de bandas adicionais a 1233 e 1155 cm^{-1} que conjuntamente a elevada intensidade da banda do grupo carbonilo C=O éster a 1730 cm^{-1} sugerem a presença de poliésteres. A cola Kmelt C34 apresenta ainda uma banda a cerca de 720 cm^{-1} correspondente a $(-\text{CH}_2-)_{\geq 4}$ atribuída a cadeias longas do polietileno (EVA) ou as cadeias hidrocarbonadas longas das ceras.

De modo a tentar esclarecer a presença de determinados componentes na cola concorrente DaniMer 92721 foi efetuada uma pesquisa numa biblioteca de 26 mil espectros de várias classes de materiais entre eles polímeros, monómeros, aditivos, plastificantes, proteínas, ácidos gordos e lípidos (ATR-LIB-COMPLETE).

Inicialmente apenas se fez o cruzamento do espectro da *DaniMer 92721* com um único componente. Pela base de dados, os componentes com espectro mais compatíveis ao da cola DaniMer 92721 correspondem ao acetilsuccinato de dimetilo e ao copolímero de acetato de vinilo e acrilato de butilo como se mostra na Figura 5.3.

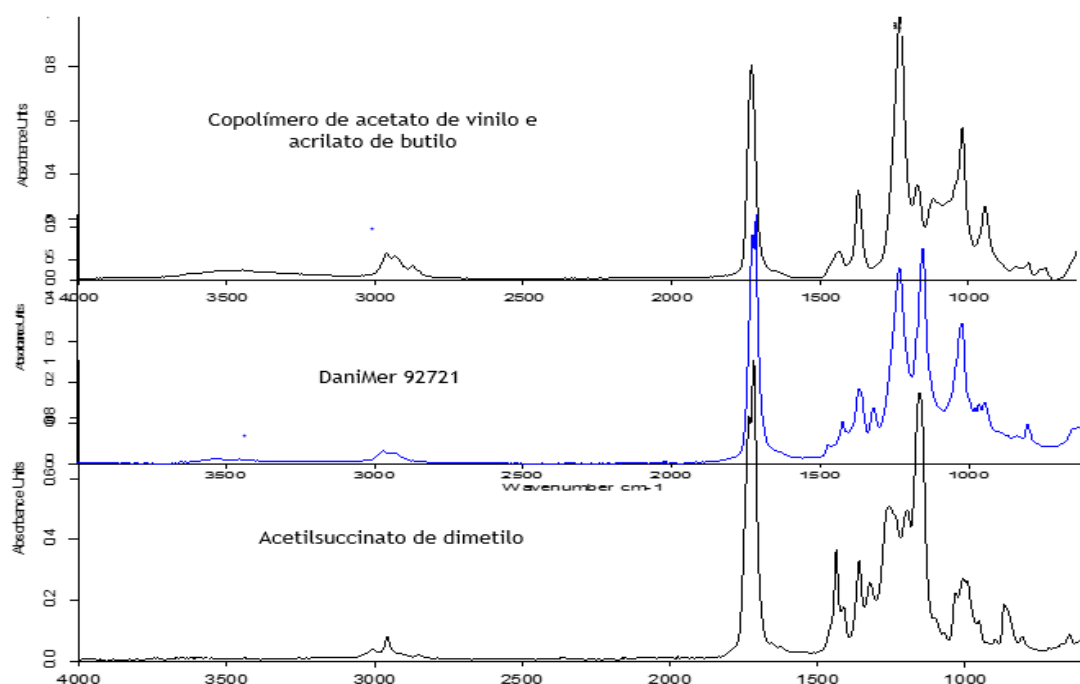


Figura 5.3. Espectros de FTIR -ATR da cola DaniMer 92771 em comparação com o espectro do acetilsuccinato de dimetilo e do copolímero de acetato de vinilo e acrilato de butilo presentes na base de dados.

Pela análise dos espectros consegue-se verificar que há uma grande compatibilidade entre os espectros obtidos pela base de dados e o espectro da cola da concorrência. Esta informação está de acordo com o mencionado anteriormente em que na formulação da cola terá sido usado compostos derivados do ácido biosuccínico.

Relativamente à região característica das ligações C=O, pode-se verificar que a banda a cerca de 1717 cm^{-1} na DaniMer 92721 apresenta correspondência com o acetilsuccinato de dimetilo, a banda a cerca de 1730 cm^{-1} corresponderá ao copolímero de acetato de vinilo e acrilato de butilo.

Na região correspondente às ligações C-O, verifica-se que a banda a 1155 cm^{-1} mostra maior correspondência com o acetilsuccinato de dimetilo, já a banda a 1235 cm^{-1} apresenta complementaridade com a banda correspondente do copolímero de acetato de vinilo e acrilato de butilo.

Considerando que a cola DaniMer 92721 deverá ser constituída por mais do que um componente, foram posteriormente procuradas misturas, com mais do que um componente, cujos espectros resultantes se aproximassem do espectro da DaniMer 92721. Na Figura 5.4. é apresentado um espectro simulado de uma mistura de 3 componentes com elevada compatibilidade com o da cola DaniMer 92721.

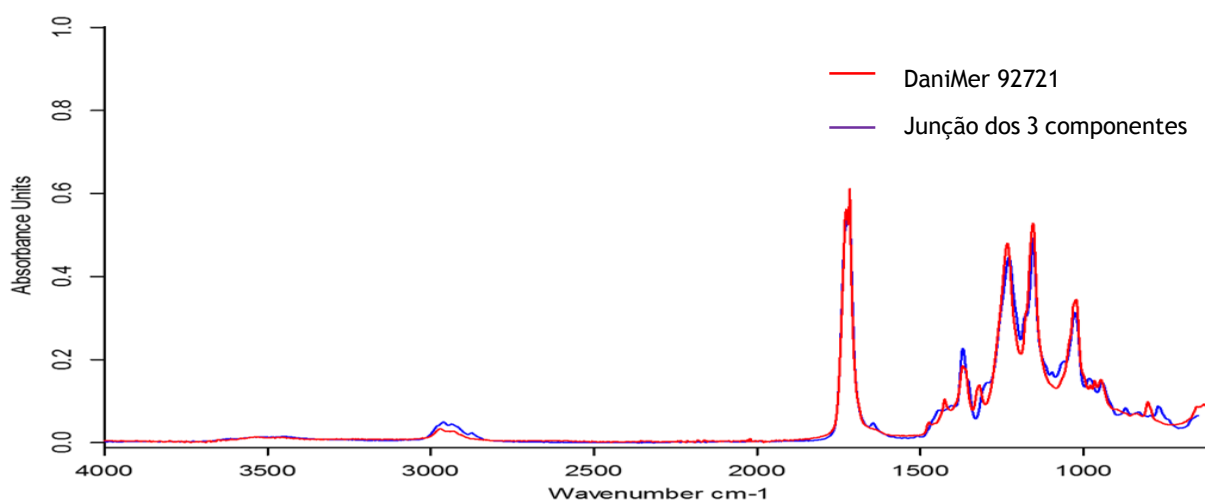


Figura 5.4. Comparação do espectro da DaniMer 92721 com o espectro simulado de 3 componentes obtido pela base de dados.

Observa-se uma baixa absorvância para as ligações C-H, uma alta absorvância para as ligações C=O e uma elevada sobreposição dos 2 espectros na região de $1500\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$.

Segundo a base de dados, esta mistura de três componentes é constituída por 40,7 % de copolímero de acetato de vinilo e acrilato de butilo, 36,1 % de 4-oxovalerato de etilo e 23,2 % de poli(etileno maleatoadipato).

Através da análise dos espectros dos compostos individuais (Anexo 1) pode-se verificar que a 1233 cm^{-1} a maior contribuição se deverá ao copolímero de acetato de vinilo e acrilato de butilo, a 1023 cm^{-1} a maior correspondência dever-se-á ao 4-oxovalerato de etileno enquanto

que a intensidade da banda a 1155 cm^{-1} deverá ter a contribuição do copolímero de acetato de vinilo e acrilato de butilo e do poli(etileno maleatoadipato).

O copolímero poli(etileno maleatoadipato) e o poli(succinato de propileno) pertencem ao grupo dos poli(alquilenodicarboxilatos) alifáticos (Chrissafis *et al.*, 2006). Apesar de as unidades não serem exatamente iguais e diferirem no número de grupos metileno ($-\text{CH}_2-$), estes 2 polímeros deverão ter espectros de infravermelho semelhantes, principalmente ao nível do valor de número de onda (cm^{-1}) e da intensidade das bandas correspondentes às vibrações de $\text{C}=\text{O}$ e $\text{C}-\text{O}$. É ainda importante salientar que na base de dados ATR-LIB-COMPLETE não foi encontrado o registo de infravermelho para o poli(succinato de propileno).

5.3 Desenvolvimento de uma cola termofusível biodegradável

O objetivo inicial na formulação das colas correspondia ao desenvolvimento de uma cola 100% biodegradável. Rapidamente se concluiu que isto não seria possível devido à indisponibilidade de algum tipo de matérias-primas, no entanto, utilizaram-se matérias-primas de origem renovável.

Foram desenvolvidas 37 colas em laboratório, onde inicialmente foi apenas avaliada a compatibilidade do polímero 1 (PCL) com as resinas, ceras e antioxidantes (Tabela 5.2).

Tabela 5.2. Formulações desenvolvidas de modo a testar a compatibilidade do polímero 1 (PCL) com os restantes componentes da mistura.

	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	F12	F13	F14
Cera 1	-	12	12	-	-	-	-	-	7,3	7,3	7,3	-	-	-
Cera 2	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cera 3	-	-	-	12	12	6	3	6	-	-	-	7,3	-	-
Cera 4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7,3	4
Resina 1	-	-	-	-	-	-	-	68	61,7	61,2	61,2	61,2	61,2	61,2
Resina 2	-	-	-	-	-	-	-	-	3	3	3	3	3	6,3
Resina 3	50	50	50	50	49,5	68	68	-	-	-	-	-	-	-
Antioxidante 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-
Antioxidante 2	-	-	0,3	0,3	1	1	1	1	0,5	1	-	1	1	1
Polímero 1	38	38	37,7	37,7	37,5	25	28	25	27,5	27,5	27,5	27,5	27,5	27,5

Nas primeiras sete formulações foram testadas três ceras juntamente com a variação da sua quantidade. Na formulação inicial (representada na Figura 5.5) obteve-se uma mistura

incompatível (com formação de duas fases e não fluida) e bastante escura, sendo a cera 2 (cera de Carnaúba) responsável por esta incompatibilidade.



Figura 5.5 Formulação 1.

Nas formulações seguintes testaram-se as ceras 1 e 3 (Ácido 12-hidroxiesteárico e Erucamida, respetivamente), verificando que se obteve melhores resultados, ou seja, maior homogeneidade e fluidez da mistura, com a cera 3. Este resultado observado pode ser facilmente justificado pela análise das estruturas moleculares das ceras (Anexo 3). Para além disso, a quantidade ideal desta cera corresponde a 6% (F6). Na formulação F8 testou-se a resina 1 (resina da goma de colofónia) que apresentou maior heterogeneidade da mistura que as formulações contendo a resina de *tall oil* (resina 3).

Após algum tempo a estabilizar na estufa (cerca de 1 hora a 170 °C) estas formulações apresentavam separação de fases, com a formação de gel à superfície. Para além disso, depois de solidificada, a formulação mostrou-se bastante quebradiça, sendo uma desvantagem para este tipo de colas, que necessitam de flexibilidade de modo a manterem as propriedades durante a sua aplicação e utilização.

Decidiu-se alterar o percurso das formulações onde se alterou o tipo de resina. A formulação F9 mostrou também pouca homogeneidade e fluidez, com a formação de gel após ser colocada na estufa. Foi ainda medida a viscosidade verificando-se que o valor não estabilizava, aumentando-se por isso a percentagem de antioxidante 2 na formulação para 1% (F10). Contrariamente a este antioxidante, o antioxidante 1 mostrou piores resultados (F11) podendo ser facilmente justificados pela sua estrutura molecular extremamente ramificada (Anexo 3).

Decidiu-se testar também com estas resinas a alteração da cera, sendo que neste caso, utilizou-se uma outra cera, a cera 4 (Octadecanamida) que apresentou uma maior fluidez da mistura para uma percentagem de 4% na formulação F14. Apesar de terem sido testados

diversos componentes, não se conseguiu obter uma mistura compatível baseada nestes componentes.

Numa terceira fase, com base no estudo de Choi *et al.* (2005) prepararam-se as formulações 15 a 23 (Tabela 5.3).

Tabela 5.3. Formulações contendo proteína de soja e óleo de coco.

	F15	F16	F17	F18	F19	F20	F21	F22	F23
Resina 2	-	-	-	-	-	-	-	55	-
Resina 3	-	45	65	40	55	60	60	-	55
Plastificante 1	18	5	5	10	5	5	10	5	5
Aditivo 1	20	20	-	20	30	5	10	10	10
Polímero 1	62	30	30	30	10	30	20	30	30

A primeira formulação usando a proteína de soja (SPI) como aditivo 1 corresponde exatamente ao testado no artigo publicado por estes autores. No entanto, apesar da homogeneidade apresentada aquando a mistura, esta formulação não se assemelhava a uma cola devido à ausência de resina, obtendo-se uma pasta sem pegajosidade.

A F16 já contendo resina (resina 3), em comparação com as formulações que não continham SPI, apresentou maior flexibilidade à temperatura ambiente, ou seja, quando a cola arrefeceu não se tornou quebradiça. No entanto, apresenta uma cor mais escura com a presença de pequenos grânulos. Nas Figuras 5.6 e 5.7 pode-se observar o diferente aspeto das colas obtidas sem e com SPI, respetivamente.



Figura 5.6. Formulação 14 (sem SPI).



Figura 5.7. Formulação 16 (com SPI).

É importante referir que a ordem de adição dos componentes durante a formulação da cola é bastante importante. Na formulação F18, inicialmente adicionou-se a SPI depois de a resina se encontrar fundida o que não permitiu obter uma mistura fluida e homogênea, sendo

bastante visível os grânulos presentes (Figura 5.8). Concluiu-se assim que a melhor ordem de adição das matérias-primas seria colocar a SPI juntamente com a resina e o óleo de coco (Plastificante 1), e só depois da mistura se encontrar fundida, adicionar o polímero.



Figura 5.8. Formulação 16 com grânulos de SPI não dispersos.

Ao longo das formulações F16 a F23 foram alteradas as quantidades da SPI e óleo de coco. A formulação que obteve melhor fluidez, homogeneidade e flexibilidade quando arrefecida foi a F18 contendo 10% de aditivo 1 e 5% de plastificante 1. Para quantidades superiores a 5% de óleo de coco ocorria a migração do óleo para a superfície da cola. Pelo contrário, para quantidades inferiores, a flexibilidade da cola diminuía, mostrando-se mais dura. Relativamente à quantidade de SPI, segundo Choi *et al.* (2005), a quantidade ideal deveria ser inferior a 20%. Com a formulação F19 (30% de proteína de soja), a cola mostrou-se bastante heterogênea, sendo mais visível a presença dos grânulos da proteína. No entanto, a formulação F20, usando apenas 5% de SPI resultou numa cola mais quebradiça que as formulações contendo maior quantidade de SPI.

Na formulação F22 foi alterada a resina (resina politerpénica) onde se verificou maior heterogeneidade da mistura e, depois de arrefecida, a formulação mostrou-se bastante quebradiça, como se pode comprovar na Figura 5.9.



Figura 5.9. Formulação 22.

Como se pode verificar em todas as formulações anteriores, a resina 3 (resina de *tall oil*) apresentou melhores resultados que as restantes resinas em estudo. A presença de ácidos gordos livres na resina de *tall oil* poderá ser o fator responsável pela maior compatibilidade desta com o polímero em estudo, o qual apresenta elevada hidrofobicidade.

Apesar de, com a adição da SPI a cola apresentar maior flexibilidade, quando colocada na estufa, ao fim de cerca de 2 horas, sofre degradação, sendo visível a alteração de cor (escurecimento) e a separação de fases bem como a presença de grânulos de SPI (Figuras 5.10).

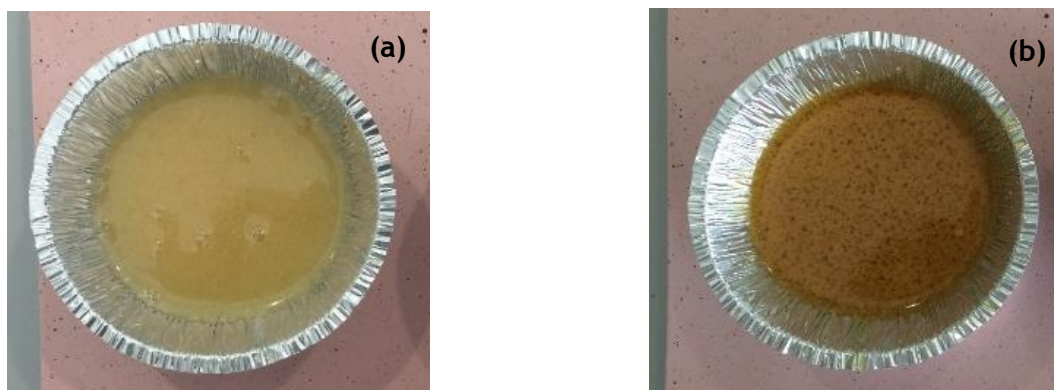


Figura 5.10. Formulação 18. (a) Antes de colocar na estufa. (b) 2h após ser colocada na estufa.

Duas destas formulações, com e sem SPI, F14 e F18, respetivamente, foram formuladas no misturador automático de modo a permitir o controlo da temperatura e da agitação. Estas misturas apresentaram-se mais fluidas que as formulações manualmente misturadas, no entanto, após algum tempo na estufa mostraram o mesmo tipo de incompatibilidade.

No decorrer do desenvolvimento verificou-se que, com as matérias-primas biodegradáveis e de origem biológica disponíveis na Colquímica, não seria possível obter uma cola com biodegradabilidade de 45-100%. Como tal, adicionou-se às formulações o polímero de origem sintética não biodegradável comumente usado em colas para embalagem, o copolímero EVA, polímeros 2 e 3 (Tabela 5.4).

Tabela 5.4. Formulações obtidas com a adição de polímero de base EVA.

	F24	F25	F26	F27	F28	F29	F30	F31	F32
Resina 3	55	55	55	55	55,5	55,5	55,5	55,5	60,5
Plastificante 1	5	5	2,5	-	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Aditivo 1	10	5	5	5	5	5	5	5	-
Polímero 1	20	10	10	10	10	10	10	15	10
Polímero 2	10	25	27,5	30	28	14	-	-	14
Polímero 3	-	-	-	-	-	14	28	23	14

A substituição de 10% do polímero 1 (PCL) por polímero de base EVA (polímero 2) relativamente à F18 resultou numa formulação ainda com separação de fases e pouca fluidez (F24). A diminuição adicional da quantidade de polímero 1 (PCL) e aumento da quantidade de polímero 2 (EVA, 28% VA) originou uma mistura mais homogênea, sem a formação de duas fases distintas (F25). Esta formulação permitiu verificar que a maior quantidade de polímero 1 utilizada torna a mistura incompatível.

Com as formulações 26 a 28 verificou-se que a presença do óleo de coco (plastificante 1) era importante para aumentar a compatibilidade entre a SPI (aditivo 1) e o PCL (polímero 1), sendo a quantidade ideal de 1,5%. Com vista a comparar as características da F28 com a cola referência *Kmelt C34*, foi preparado o molde da F28, tendo-se verificado que a formulação desenvolvida apresentava-se bastante mais flexível que a cola de referência.

Tendo conhecimento de que a uma menor percentagem de acetato de vinilo no EVA corresponderá uma menor flexibilidade (maior volume livre molecular existente no polímero), à formulação F29 foi substituído 50% do polímero 2 (EVA, 28%VA) pelo polímero 3 (EVA, 18% VA). Como a dureza pretendida ainda não tinha sido obtida, nas duas formulações seguintes (F30 e F31) foi utilizado o polímero 3 juntamente com o polímero 1 (PCL), no qual resultaram formulações bastante duras e com pouca flexibilidade.

Apesar de as últimas formulações apresentarem compatibilidade, a utilização da SPI na cola tem como desvantagem a presença de grânulos que podem provocar o entupimento das máquinas de aplicação da cola. Foi retirado este componente na F32 tendo-se mostrado bastante mais fluída e, evidentemente, sem a presença de grânulos.

Com vista a tentar melhorar as características das formulações anteriores foi introduzido o antioxidante 2 e estudada a influência de polímeros EVA com diferentes percentagens de acetato de vinilo e viscosidades. Nas Tabelas 5.5 e 5.6 encontram-se, respetivamente, a composição das restantes formulações desenvolvidas bem como os resultados dos testes físicos obtidos com três dessas formulações.

Tabela 5.5. Constituição das restantes formulações desenvolvidas.

	F33	F34	F35	F36	F37
Resina 3	59,5	59,5	55	59,5	59,5
Plastificante 1	1,5	-	-	-	-
Antioxidante 2	1	1	1	1	1
Polímero 1	10	10	14,5	10	10
Polímero 2	14	14,75	14,75	-	-
Polímero 3	14	14,75	14,75	14,75	-
Polímero 5	-	-	-	14,75	29,5

Tabela 5.6. Características físicas das últimas formulações desenvolvidas.

	F33	F34	F35
Viscosidade (mPa·s)	2 870	3 780	4 260
PA (°C)	80	81	80
SAFT (°C)	50	50	50
TA (s)	15	6-7	8-9
TP (s)	1	1	1
d	1,00	1,01	1,03

A formulação F33 contendo óleo de coco (plastificante 1) apresentou uma viscosidade elevada (2870 mPa·s) comparativamente ao valor médio das colas para embalagem da gama da Colquímica (1260 mPa·s). Este elevado valor de viscosidade pode causar o entupimento das máquinas usadas na aplicação da cola e dificultar o seu espalhamento. A cola F33 apresenta um valor suficientemente elevado de ponto de amolecimento (80 °C) de forma a não coincidir com a temperatura ambiente. No entanto, não é exageradamente elevado pois assim a sua aplicação implicaria um maior gasto energético. Relacionado com o ponto de amolecimento, obteve-se também um valor inferior para a resistência à temperatura (SAFT) comparativamente ao valor médio das colas para embalagem da gama da Colquímica (70 °C). Apesar de baixo, este valor encontra-se aceitável para o tipo de aplicação em causa. Relativamente ao tempo aberto (TA) e tempo de presa (TP), estes valores encontram-se de acordo com o pretendido para a aplicação em causa, um curto tempo de presa e um tempo aberto mais longo. O valor do tempo aberto em comparação com o valor médio dos produtos da gama para embalagem (4-5 s) é superior. No entanto, existem colas da gama, tal como a *Kmelt* C34 que apresenta um TA de de 8-10 s.

Na formulação F34 foi retirado o plastificante relativamente à F33 e, tal como era esperado, ocorreu um aumento da viscosidade. O aumento de apenas 1 °C no ponto de amolecimento é atribuído à baixa temperatura de fusão deste componente e ao reduzido teor presente na formulação (1,5%). Relativamente ao TA, a eliminação do plastificante resultou numa diminuição do tempo aberto da cola. Com a realização dos moldes foi possível verificar que, comparativamente à cola anterior, esta apresenta maior capacidade coesiva, o que seria expectável.

O aumento da quantidade de polímero 1 (PCL) na formulação F35 teve por objetivo aumentar a percentagem de matérias-primas biodegradáveis. Uma vez que este polímero apresenta um índice de fluidez bastante menor e, como, quanto menor o índice de fluidez, maior a viscosidade do polímero, a cola resultante apresentou maior viscosidade que a formulação anterior. Tendo em conta que apenas houve um aumento de 4,5% deste polímero e

que, relativamente ao EVA, o PCL apresenta uma menor temperatura de fusão, a cola desenvolvida apresentou um PA ligeiramente inferior à F34. Para além disso, o aumento da percentagem deste polímero resultou num aumento do tempo aberto da cola (de 6-7 para 8-9 s).

Com o objetivo de diminuir a viscosidade da formulação F34 foi utilizado o polímero 5 (EVA, 28% VA) que, comparativamente ao polímero 3 apresenta o dobro do índice de fluidez, ou seja, menor viscosidade (Tabela 4.1). Uma vez que a quantidade de polímero alterada é de 14,75% seria esperada que esta formulação F36 apresentasse uma redução da viscosidade mais significativa, verificando-se para esta formulação uma viscosidade de 2700 mPa·s.

De forma a comprovar o resultado obtido anteriormente, na formulação 37 foi substituída toda a base polimérica pelo polímero menos viscoso (polímero 5). Assim, conseguiu-se verificar que a redução da viscosidade foi pouco significativa (2500 mPa·s) tendo em conta a alteração polimérica, o que não era o esperado.

Estes desvios obtidos nos resultados da viscosidade podem ser justificados por incompatibilidade das matérias-primas que não seja visível a olho nu.

Conclui-se assim que apesar de o polímero 1 (PCL) ter sido usado na literatura em colas termofusíveis, com a metodologia de formulação da presente tese, este componente torna a formulação incompatível, mesmo em pequenas quantidades. Isto deve-se ao facto de a sua estrutura ser altamente hidrofóbica em que as forças de interação são muito peculiares e diferentes dos restantes componentes.

5.4 Avaliação da biodegradabilidade de colas

Tendo em conta que durante o projeto não se conseguiu uma formulação biodegradável, decidiu-se analisar este parâmetro na cola concorrente, *DaniMer 92721* e na *Kmelt C34*. Esta decisão teve por base verificar se a cola concorrente, constituída por mais de 50% de materiais renováveis é efetivamente biodegradável. A análise da *Kmelt C34* teve como objetivo verificar que esta não apresentava biodegradabilidade comparativamente à *DaniMer 92721* e se o método era ou não adequado para a análise deste parâmetro em colas termofusíveis.

5.4.1 Caracterização do inóculo

A caracterização do inóculo é um passo fundamental para permitir as condições ideais para os microrganismos e a sua atividade. O inóculo utilizado proveio de uma estação de compostagem aeróbia de resíduos orgânicos municipais da LIPOR, onde uma amostra de composto foi retirada entre o primeiro e o segundo tratamento, fase pela qual já tinham sido

atingidas temperaturas elevadas ($> 40\text{ }^{\circ}\text{C}$). Nesta fase o inóculo ainda se encontrava com partículas de grandes dimensões, tendo sido removido manualmente alguns materiais, como plásticos e vidros.

A caracterização do inóculo baseou-se na determinação de determinados parâmetros como o teor de sólidos secos e sólidos voláteis, pH e densidade.

O teor de sólidos secos foi determinado pela equação 4.2, tendo-se obtido o valor de $(93,0 \pm 1,2)\%$, ou seja, uma humidade de $7,0\%$. Sendo que o inóculo ideal deveria ter 50% de humidade, foi necessário adicionar água ao inóculo (cálculo no Anexo 3). Assim, adicionou-se 51 gramas de inóculo e cerca de 44 ml de água aos recipientes de teste.

Relativamente ao teor de sólidos voláteis (determinados pela equação 4.3) obteve-se o valor de $(5,7 \pm 0,7)\%$, devendo este ser superior a 15% .

Foi determinado o pH do inóculo obtendo-se um valor de 8,6 que se encontrava dentro da gama pretendida (7,0-9,0).

Segunda a equação 4.1 a densidade do inóculo era de $1,07\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

5.4.2 Caracterização do material de ensaio

O material de ensaio corresponde às duas colas, DaniMer 92721 e *Kmelt* C34 e ao material usado como controlo positivo, a celulose, devendo ser caracterizado pelo valor da CQO.

Para a determinação deste parâmetro foram realizados vários ensaios de modo a conseguir-se obter resultados aceitáveis. A descrição destes mesmos ensaios encontra-se no Anexo 4.

Obteve-se assim uma CQO de $3242\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para a *Kmelt* C34, $(2011 \pm 294)\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para a DaniMer 92721 e $(270 \pm 7)\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para a celulose.

5.4.3 Ensaio de biodegradabilidade

O ensaio de biodegradabilidade das duas colas (*Kmelt* C34 e DaniMer 92721) foi acompanhado com a avaliação da biodegradabilidade da substância padrão (ensaio positivo), celulose, e da viabilidade do inóculo (ensaio branco). Após os 25 dias de incubação a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ obteve-se o valor da CBO ($\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) em função do tempo (Figura 5.11).

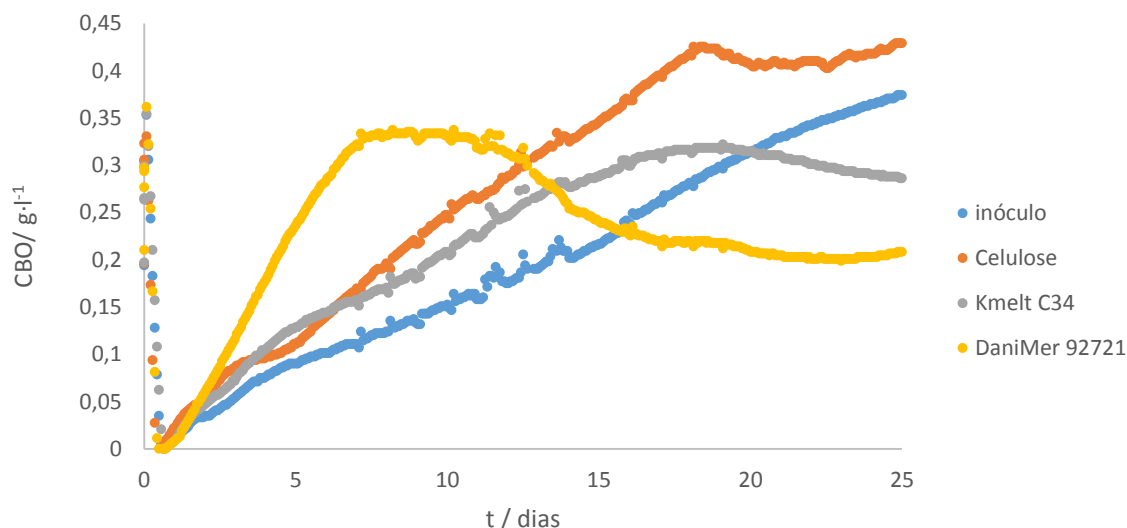


Figura 5.11 Carência Bioquímica de oxigênio (CBO) a 40 °C durante 25 dias para o inóculo, celulose e as colas Kmelt C34 e DaniMer 92721.

Os quatro materiais apresentaram variações de CBO diferentes. Inicialmente, todos eles apresentaram um abaixamento súbito da CBO que pode corresponder à fase de adaptação dos microrganismos ao meio.

Pode-se verificar ainda que os declives são bastante diferentes sendo que os ensaios contendo as colas e celulose apresentam um consumo mais rápido de matéria orgânica que o ensaio contendo apenas inóculo. O consumo mais lento de matéria orgânica no ensaio contendo apenas inóculo pode ser justificado por este ser constituído por resíduos vegetais que apresentam elevado teor de lenhina, polímero de difícil degradação (Tuomela *et al.*, 2000).

Dado que a cola DaniMer 92721 apresenta um maior declive sugere que esta apresenta na sua formulação moléculas mais simples ou de elevada biodegradabilidade. Assumindo a possibilidade de conter poli(sucinato de propileno) descrito como um polímero biodegradável (Chrissafis *et al.*, 2006), poder-se-á justificar o comportamento observado. O facto de serem mais facilmente degradadas não significa que após o período de incubação apresente maior biodegradabilidade, como se pode verificar, ao fim de 25 dias a 40 °C, a celulose é a que apresenta maior biodegradabilidade, isto é, um valor mais elevado de CBO (0,43 g·l⁻¹).

Para além disso, pode-se verificar que ao 12º dia o valor da CBO da DaniMer 92721 começa a diminuir, sugerindo que, como houve um consumo de O₂ rápido, poderá ter esgotado o oxigénio disponível para os microrganismos aeróbios. Muito provavelmente, no inóculo existiam microrganismos anaeróbios facultativos que pela degradação da matéria orgânica libertaram metano, fazendo com que a pressão total dentro do recipiente aumentasse, resultando numa diminuição da pressão parcial de oxigénio (Fong *et al.*, 2006).

No caso da cola Kmelt C34 e da celulose, uma vez que o aumento da CBO foi mais gradual, ao fim dos 25 dias ainda existiria O_2 disponível.

Para o cálculo da biodegradabilidade é necessário ser subtraído o consumo de oxigénio do ensaio em branco, contendo apenas inóculo. Como para este caso, a CBO ainda não se encontra estabilizada assumiu-se o valor máximo ($0,37 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$).

Tendo em conta a Equação 4.4 e o valor da CQO determinada para a celulose foi obtido o valor de 15% para a biodegradabilidade, bastante abaixo do valor esperado ($\geq 70\%$ (OECD301, 1992)), pelo que se pode considerar que o teste não foi realizado nas condições ótimas.

Nas curvas correspondentes às colas verifica-se a diminuição da CBO observada ao fim de cerca de 12 e 19 dias, respetivamente para DaniMer 97721 e *Kmelt* C34, tornando impossível a determinação da biodegradabilidade destas duas colas.

Estes fatores permitiram verificar que o inóculo utilizado não correspondia ao ideal. Assim, deveria ter sido utilizada menor quantidade de inóculo no ensaio, com consequentemente menor quantidade de microrganismos de forma a que o O_2 existente nos recipientes fosse suficiente para prosseguir o estudo da degradação das colas.

Para além disso, uma vez que o inóculo foi recolhido entre o primeiro e o segundo tratamento da estação de compostagem, as temperaturas elevadas (cerca de 58°C) poderiam ainda não terem sido atingidas contendo ainda partículas de grandes dimensões, não proporcionando as condições ideais para os microrganismos.

6 Conclusões

Apesar de não ter sido conseguido o desenvolvimento de uma cola termofusível biodegradável foi possível tirar algumas ilações sobre as matérias-primas utilizadas.

Inicialmente foram caracterizadas duas colas da gama de produtos da Colquímica, *Kmelt* C34 e *Kmelt* C182 OL bem como a cola concorrente DaniMer 92721. Com os resultados físicos obtidos verificou-se que a cola concorrente apresenta características distintas das duas colas de referência da Colquímica. A análise FTIR à DaniMer 92721 permitiu sugerir que esta deveria apresentar na sua formulação componentes como o copolímero de acetato de vinilo e acrilato de butilo e poli(etileno maleatoadipato). O poli(sucinato de propileno), polímero que tem como monómeros o ácido succínico e o propano-1,3-diol (constituintes da formulação da cola DaniMer 92721), não se encontrava na base de dados utilizada. Assim, não se poderá tirar conclusão acerca da sua presença na composição da cola concorrente.

Relativamente à primeira etapa do desenvolvimento, onde se avaliou somente a compatibilidade, ou seja, homogeneidade e fluidez da mistura, do polímero 1 (poli(ϵ -caprolactona)) com os restantes componentes da formulação, pôde-se concluir que a cera 4 (Octadecanamida), a resina 3 (resina de colofónia de tall oil) e o antioxidante 2 (Fenólico impedido) foram os componentes que mostraram maior compatibilidade com esta base polimérica; no entanto, estas misturas não apresentaram compatibilidade total e mostraram-se bastante quebradiças quando arrefecidas. Seguidamente, foi testada a proteína de soja isolada (aditivo 1) juntamente com o óleo de coco (plastificante 1) para o qual as formulações se mostraram mais flexíveis. Contudo, estas misturas ao fim de algum tempo a estabilizar na estufa a 170 °C apresentavam também a formação de duas fases distintas, onde eram visíveis os grânulos da proteína. Estes resultados permitiram concluir que, muito provavelmente, para este tipo de formulações, seria necessário utilizar a proteína de soja isolada modificada ou mesmo alterando a metodologia das formulações. Concluiu-se assim que seria impossível conseguir-se uma formulação compatível usando apenas matérias-primas biodegradáveis e/ou renováveis. A adição do copolímero EVA, polímero comumente utilizado em colas para embalagem, aumentou a compatibilidade dos componentes na mistura. No entanto, após a determinação da viscosidade destas formulações, verificou-se que haveria alguma incompatibilidade entre estes componentes, não visível à vista desarmada.

O ensaio de biodegradabilidade foi realizado para a *Kmelt* C34 e DaniMer 92721, ao qual não foi possível determinar a biodegradabilidade das colas, uma vez que a quantidade de oxigénio existente durante os 25 dias não terá sido suficiente para os microrganismos se replicarem. Apesar disso, o método de respirometria manométrica poderá ser adequado para acompanhar o desenvolvimento de colas termofusíveis, sendo necessário alguns ajustes das condições do teste, nomeadamente o tipo e a quantidade de inóculo a utilizar.

7 Avaliação do trabalho realizado

7.1 Objetivos Realizados

Apesar de não ter sido desenvolvida uma cola biodegradável, a presente tese constituiu um estudo exploratório no ramo das colas termofusíveis biodegradáveis.

Assim, permitiu verificar que a poli(ϵ -caprolactona) não constitui a base polimérica adequada para as colas termofusíveis, bem como a proteína de soja isolada nas condições utilizadas. Provavelmente esta última deveria ser modificada de modo a obter-se propriedades termoplásticas ou até mesmo sendo alterado o método de formulação das colas.

Para além disso, com a análise FTIR, foi possível identificar possíveis componentes da formulação da cola concorrente DaniMer 92721 nomeadamente, a possível base polimérica.

Este projeto permitiu ainda perceber e consolidar conceitos sobre biodegradabilidade, nomeadamente a confusão existente no mercado entre colas de origem biológica ou renovável e biodegradáveis.

Apesar de não ter sido obtido o valor da biodegradabilidade para as duas colas analisadas, foi possível verificar que o método de respirometria manométrica pode funcionar para este tipo de amostras, sendo necessário o ajuste das condições de ensaio.

7.2 Limitações e Trabalho Futuro

A formulação das colas teve como principal obstáculo a indisponibilidade de matérias-primas de origem biodegradável, sendo que foram contactados fornecedores deste tipo de produtos, aguardando-se ainda resposta aquando a finalização deste projeto.

Foi também difícil encontrar o equipamento ideal para a análise da biodegradabilidade devido à indisponibilidade deste tipo de equipamentos, uma vez que estes são bastante dispendiosos, sendo normalmente utilizados para amostras líquidas, como águas residuais. Assim, foi utilizado um método de respirometria manométrica que, apesar de não constituir o método ideal, era o que se encontrava disponível.

Por outro lado, na preparação do teste de biodegradabilidade, a determinação da carência química de oxigénio dos materiais de ensaio mostrou-se bastante complexa. As colas como correspondem a materiais 100% sólidos e bastante consolidados demonstraram grande dificuldade em serem atacados pela solução oxidante. Por outro lado, na determinação deste parâmetro para a celulose, foi necessário dissolver este componente que se apresentava insolúvel na maioria dos solventes.

Vários são os trabalhos futuros que poderão ser realizados de forma a permitir o desenvolvimento da cola biodegradável. A Arizona lançou uma resina biodegradável que poderá

ser testada na formulação da cola, bem como um polímero biodegradável da Repsol que se encontra ainda em fase laboratorial e em testes conjuntos com a Colquímica.

Para além disso, a alteração da metodologia de produção da cola relativamente às colas *Kmelt* da gama poderá ser testada.

7.3 Apreciação Final

Apesar de não ser atingido o principal objetivo, faço um balanço extremamente positivo deste projeto.

O facto de a dissertação ter sido realizada em ambiente empresarial, permitiu-me conhecer o funcionamento de uma indústria, dado ser a minha primeira experiência, conviver com novas pessoas e adquirir diversas competências técnicas.

O projeto permitiu-me conhecer os principais componentes de uma cola bem como a influência destes na formulação, todos os testes realizados a estas, bem como conhecer melhor o papel do Departamento de Investigação e Desenvolvimento na empresa.

Para a realização do teste de biodegradabilidade foi necessário muita pesquisa de equipamentos disponíveis, perceber diversos conceitos de biodegradabilidade e por isso, foram contactadas várias pessoas de diferentes áreas ou que me permitiu obter várias pontes de ligação e conhecer melhor alguns conceitos ambientais que não foram muito abordados durante o Mestrado Integrado no ramo de Processos e Produtos.

Referências

- Adhesives.org. "PAPER BOARD & PACKAGING". Acedido a 29/03/2017. <http://www.adhesives.org/adhesives-sealants/market-overview-applications/paper-board-packaging>.
- . "SCIENCE OF ADHESION". Acedido a 2/03/2017. <http://www.adhesives.org/adhesives-sealants/science-of-adhesion>.
- Albertsson, Ann-Christine e Varma, Indra K. . 2002. *Aliphatic Polyesters: Synthesis, Properties and Applications*. Em *Degradable aliphatic polyesters*. Berlin; New York: Springer.
- Allen, K. W. 2005. *Adsorption theory of adhesion*. Em *Handbook of Adhesion*, 2nd Edition ed.: Wiley.
- Artham, Trishul e Doble, Mukesh. 2008. "Biodegradation of Aliphatic and Aromatic Polycarbonates". *Macromolecular Bioscience* no. 8 (1): 14-24.
- Ashley, R. J., Cochran, M. A. e Allen, K. W. 1995. "Adhesives in packaging". *International Journal of Adhesion and Adhesives* no. 15 (2): 101-108.
- ATR-LIB-COMPLETE. *BRUKER, ATR-FTIR-Library*.
- Bastioli, C. 2014. *Preface*. Em *Handbook of Biodegradable Polymers*, 2 ed. United Kingdom: Rapra Technology.
- Bastioli, Catia e Bettarini, Franco. 2014. *General Characteristics, Processability, Industrial Applications and Market Evolution of Biodegradable Polymers*. Em *Handbook of Biodegradable Polymers*, 2 ed. United Kingdom: Rapra Technology.
- Belgacem, Mohamed Naceur e Gandini, Alessandro. 2003. *Furan-Based Adhesives*. In *Handbook of Adhesive Technology*, 2 ed. U.S.A.: Taylor & Francis.
- Biodegradable Products Institute. 2015. "Confused by the terms Biodegradable & Biobased ". Acedido a 15/05/2017. <http://www.bpiworld.org/page-1857452>.
- Choi, Won Young, Lee, Chong M. e Park, Hyun Jin. 2005. "Development of biodegradable hot-melt adhesive based on poly-ε-caprolactone and soy protein isolate for food packaging system". *Food Science and Technology* no. 39 (6): 591-597.
- Chrissafis, K., Paraskevopoulos, K. M. e Bikiaris, D. N. 2006. "Thermal degradation kinetics of the biodegradable aliphatic polyester, poly(propylene succinate)". *Polymer Degradation and Stability* no. 91 (1): 60-68.
- Cognard, Philippe. 2006. *Technical Characteristics and Testing Methods for Adhesives and Sealants*. Em *Handbook of Adhesives and Sealants: Adhesives and sealants : general knowledge, application techniques, new curing techniques*. Oxford, United Kingdom: Elsevier.
- Colquímica. 2017a. *Boletins Técnicos - Matérias-primas*.
- . 2017b. *Instruções de Trabalho*.
- Domenek, Sandra, Feuilloley, Pierre, Gratraud, Jean, Morel, Marie-Hélène e Guilbert, Stéphane. 2004. "Biodegradability of wheat gluten based bioplastics". *Chemosphere* no. 54 (4): 551-559.
- Ebnesajjad, S. 2013. *Preface*. In *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics: Properties, Processing and Applications*. Oxford, United Kingdom: Elsevier/William Andrew.
- Emblem, A. e Hardwidge, M. 2012. *Adhesives for packaging*. Em *Packaging Technology*. United Kingdom: Woodhead Publishing.
- Farah, Shady, Anderson, Daniel G. e Langer, Robert. 2016. "Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review". *Advanced Drug Delivery Reviews* no. 107: 367-392.
- Ferri, Jose M., Fenollar, Octavio, Jorda-Vilaplana, Amparo, García-Sanoguera, David e Balart, Rafael. 2016. "Effect of miscibility on mechanical and thermal properties of poly(lactic acid)/ polycaprolactone blends". *Polymer International* no. 65 (4): 453-463.

- Fiebach, Klemens e Grimm, Dieter. 2012. *Resins, Natural*. Em *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Federal Republic of Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Fong, Jiunn C. N., Svenson, Charles J., Nakasugi, Kenlee, Leong, Caine T. C., Bowman, John P., Chen, Betty, Glenn, Dianne R., Neilan, Brett A. e Rogers, Peter L. 2006. "Isolation and characterization of two novel ethanol-tolerant facultative-anaerobic thermophilic bacteria strains from waste compost". *Extremophiles* no. 10 (5): 363-372.
- Graves, T.R. e McCormick, J.G. 1988. "How waxes structure affects EVA based Hot-Melt Performance". *Journal of Adhesion Science and Technology*: 22-26.
- Gscheidmeier, Manfred e Fleig, Helmut. 2012. *Turpentines*. Em *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Federal Republic of Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Hong, Seung In, Choi, Won Young, Cho, Seung Yong, Jung, Se H., Shin, Boo Y. e Park, Hyun Jin. 2009. "Mechanical properties and biodegradability of poly- ϵ -caprolactone/soy protein isolate blends compatibilized by coconut oil". *Polymer Degradation and Stability* no. 94 (10): 1876-1881.
- Inkinen, Saara, Stolt, Mikael e Södergård, Anders. 2008. "Stability studies on blends of a lactic acid-based hot melt adhesive and starch". *Journal of Applied Polymer Science* no. 110 (4): 2467-2474.
- Iovino, R., Zullo, R., Rao, M. A., Cassar, L. e Gianfreda, L. 2008. "Biodegradation of poly(lactic acid)/starch/coir biocomposites under controlled composting conditions". *Polymer Degradation and Stability* no. 93 (1): 147-157.
- Isogai, A. e Atalla, R. H. 1998. "Dissolution of Cellulose in Aqueous NaOH Solutions". *Cellulose* no. 5 (4): 309-319.
- Jiang, Long e Zhang, Jinwen. 2013. *Biodegradable Polymers and Polymer Blends*. Em *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics: Properties, Processing and Applications*. Oxford, United Kingdom: Elsevier.
- Kinloch, A. 2012. *Adhesion and Adhesives: Science and Technology*. Netherlands: Springer
- Lee, J. J. e Joo, S. R. 2011. Hot Melt Adhesive. Em *Application Data*, editado por Ltd. Kolon Chemical Co.
- Martín-Alfonso, J. E. e Franco, J. M. 2014. "Ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA)/sunflower vegetable oil polymer gels: Influence of vinyl acetate content". *Polymer Testing* no. 37: 78-85.
- Matzinos, P., Tserki, V., Kontoyiannis, A. e Panayiotou, C. 2002. "Processing and characterization of starch/polycaprolactone products". *Polymer Degradation and Stability* no. 77 (1): 17-24.
- Muller, Dr Rolf-Joachim. 2003. *Biodegradability of Polymers: Regulations and Methods for Testing*. Em *Biopolymers, General Aspects and Special Applications*: Wiley.
- Norlin, Lars-Hugo. 2012. *Tall Oil*. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Sweden: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- NP EN 14046. 2011. *Avaliação da biodegradabilidade aeróbia final e desintegração de materiais de embalagem em condições controladas de compostagem. Método por análise de dióxido de carbono libertado*. Instituto Português da Qualidade.
- OECD301. 1992. *Ready Biodegradability*. Paris: OECD Publishing.
- Paolo Magistrali, Garcia, Sebastià Gestí e Milizia, Tiziana. 2014. *Biodegradable Polyesters*. Em *Handbook of Biodegradable Polymers*, 2nd Edition ed. United Kingdom: Rapra Technology.
- Park, Young-Jun, Joo, Hyo-Sook, Do, Hyun-Sung e Kim, Hyun-Joong. 2006. "Viscoelastic and adhesion properties of EVA/tackifier/wax ternary blend systems as hot-melt adhesives". *Journal of Adhesion Science and Technology* no. 20 (14): 1561-1571.
- Park, Young-Jun e Kim, Hyun-Joong. 2003. "Hot-melt adhesive properties of EVA/aromatic hydrocarbon resin blend". *International Journal of Adhesion and Adhesives* no. 23 (5): 383-392.
- Petrie, Edward M. 2012. *Biobased Components in Hot Melt Adhesive Formulation*. SpecialChem.
- Pizzi, A. 2003. *Hot Melt Adhesives*. Em *Handbook of Adhesive Technology, Revised and Expanded*, 2 ed. U.S.A.: Taylor & Francis.

- Quincy, M.A. 2012. "DaniMer Scientific Announces Release of Breakthrough Biobased Label Adhesive for PET Industry, Leveraging Renewable Chemicals from DuPont Tate&Lyle and Myriant". Acedido a 25/05/2017. <http://www.myriant.com/media/press-releases/danimer-scientific-announces-release-of-breakthrough-biobased-label-adhesive.cfm>.
- Ramírez-Guillem, A., Ferrándiz-Gómez, TP e Martín-Martínez, JM. 2003. "Modification of EVA/hydrocarbon resin compatibility by adding different waxes". *Annual Meeting of The Adhesion Society*: 23-26.
- Rogers, P.P., Jalal, K.F. e Boyd, J.A. 2012. *An introduction to sustainable development*. U.S.A.: Earthscan.
- SABESP. 1999. *Norma Técnica Interna NTS 013*. Brasil.
- Scientific, Danimer. 2012. "Danimer Scientific Hot Melt Adhesives Facilitate Recycling". Acedido a 14/03/2017. <http://danimerscientific.com/danimer-products/danimer-products-hot-melt-adhesives/>.
- Šerá, Jana, Stloukal, Petr, Jančová, Petra, Verney, Vincent, Pekařová, Silvie e Koutný, Marek. 2016. "Accelerated Biodegradation of Agriculture Film Based on Aromatic-Aliphatic Copolyester in Soil under Mesophilic Conditions". *Journal of Agricultural and Food Chemistry* no. 64 (28): 5653-5661.
- Shinoda, Hosei, Asou, Yukiko, Kashima, Takeshi, Kato, Takazo, Tseng, Yvonne e Yagi, Tadashi. 2003. "Amphiphilic biodegradable copolymer, poly(aspartic acid-co-lactide): acceleration of degradation rate and improvement of thermal stability for poly(lactic acid), poly(butylene succinate) and poly(ϵ -caprolactone)". *Polymer Degradation and Stability* no. 80 (2): 241-250.
- Silva, L.F.M., Öchsner, A. e Adams, R.D. 2011. *Introduction to Adhesive Bonding Technology*. In *Handbook of Adhesion Technology*. Germany: Springer Berlin Heidelberg.
- Sin, L.T., Rahmat, A.R. e Rahman, W.A.W.A. 2012a. *DEGRADATION AND STABILITY OF POLY(LACTIC ACID)*. Em *Polylactic Acid: PLA Biopolymer Technology and Applications*. U.S.A.: William Andrew.
- . 2012b. *Overview of Poly(lactic Acid)*. Em *Polylactic Acid: PLA Biopolymer Technology and Applications*. U.S.A.: William Andrew.
- . 2012c. *Synthesis and Production of Poly(lactic Acid)*. Em *Polylactic Acid: PLA Biopolymer Technology and Applications*. U.S.A.: William Andrew.
- . 2013. *Overview of Poly(lactic acid)*. Em *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics: Properties, Processing and Applications*. U.S.A.: Elsevier/William Andrew.
- Stead, J.G. 2015. *Management for a Small Planet*. 3 ed. U.S.A.: Taylor & Francis Group.
- Tuomela, M., Vikman, M., Hatakka, A. e Itävaara, M. 2000. "Biodegradation of lignin in a compost environment: a review". *Bioresource Technology* no. 72 (2): 169-183.
- Viljanmaa, M., Södergård, A., Mattila, R. e Törmälä, P. 2002a. "Hydrolytic and environmental degradation of lactic acid based hot melt adhesives". *Polymer Degradation and Stability* no. 78 (2): 269-278.
- Viljanmaa, M., Södergård, A. e Törmälä, P. 2002b. "Adhesion properties of lactic acid based hot melt adhesives and their storage stability in different packaging applications". *International Journal of Adhesion and Adhesives* no. 22 (6): 447-457.
- WTW. 2006. *Manual de Utilização do OxiTop OC 100*.
- Zee, Maarten van der 2014. *Methods for Evaluating the Biodegradability of Environmentally Degradable Polymers*. Em *Handbook of Biodegradable Polymers*, 2 ed. United Kingdom: Rapra Technology.

Anexo 1 Análise FTIR

O espectro da Figura 5.4 correspondente aos componentes obtidos através da base de dados ATR-LIB-COMPLETE pode ser representado nos três espectros representados nas Figuras A.1.1 a A.1.3.

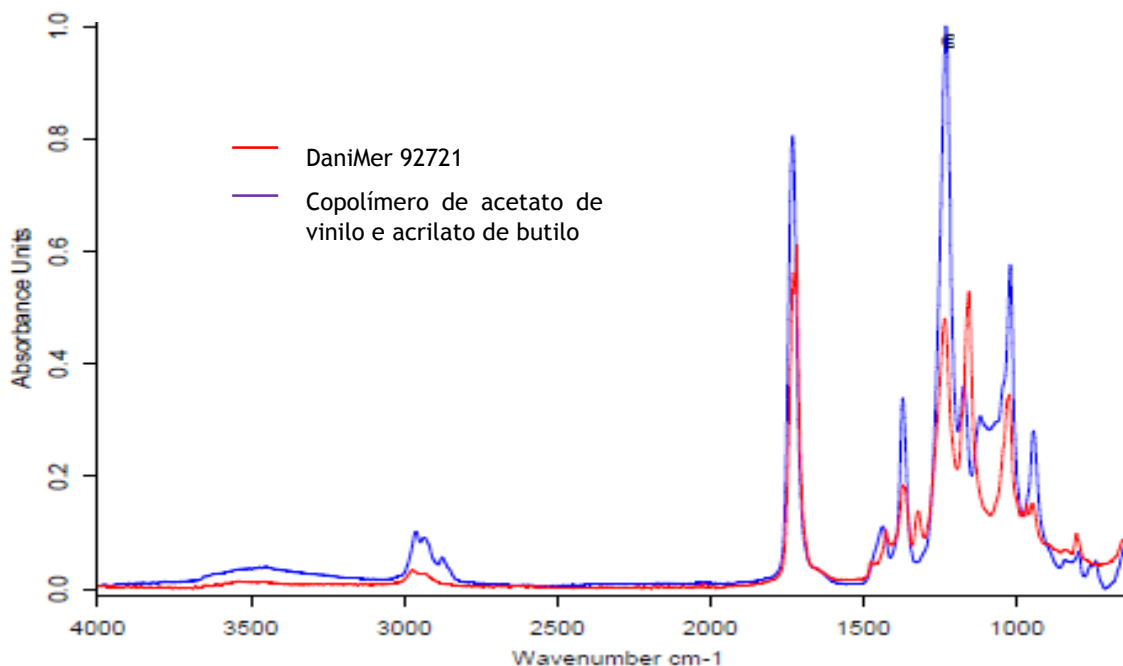


Figura A.1. 1. Comparação do espectro de FTIR-ATR: cola DaniMer 92721 e copolímero de acetato de vinilo e acrilato de butilo através da base de dados.

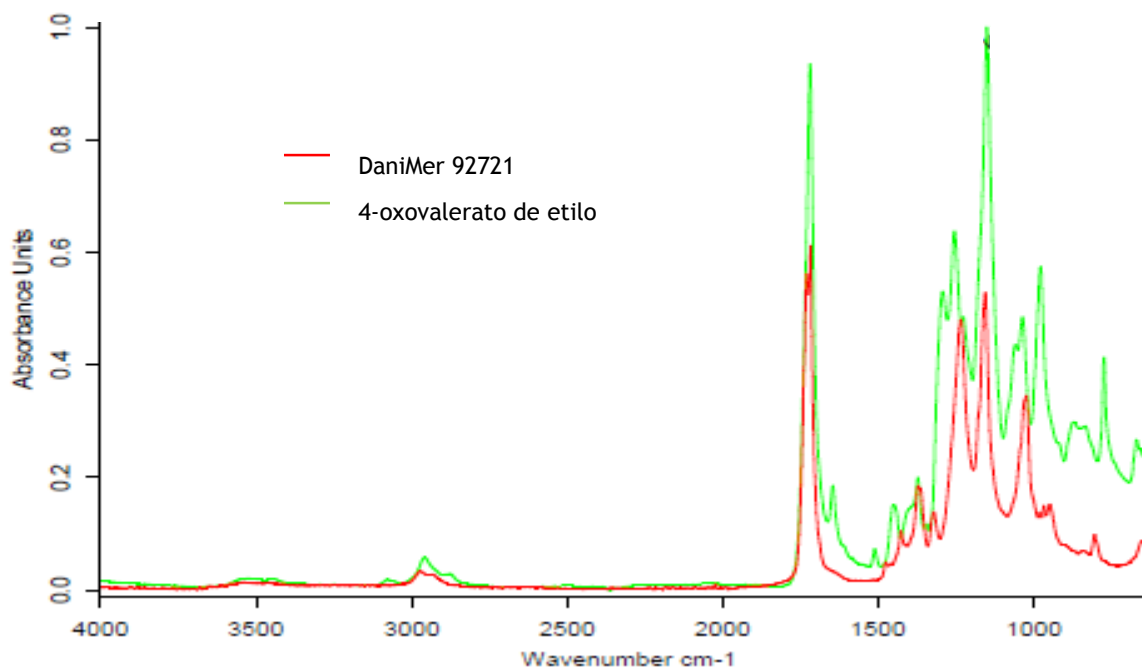


Figura A.1.2. Comparação do espectro de FTIR-ATR: cola DaniMer 92721 e 4-oxovalerato de etilo através da base de dados.

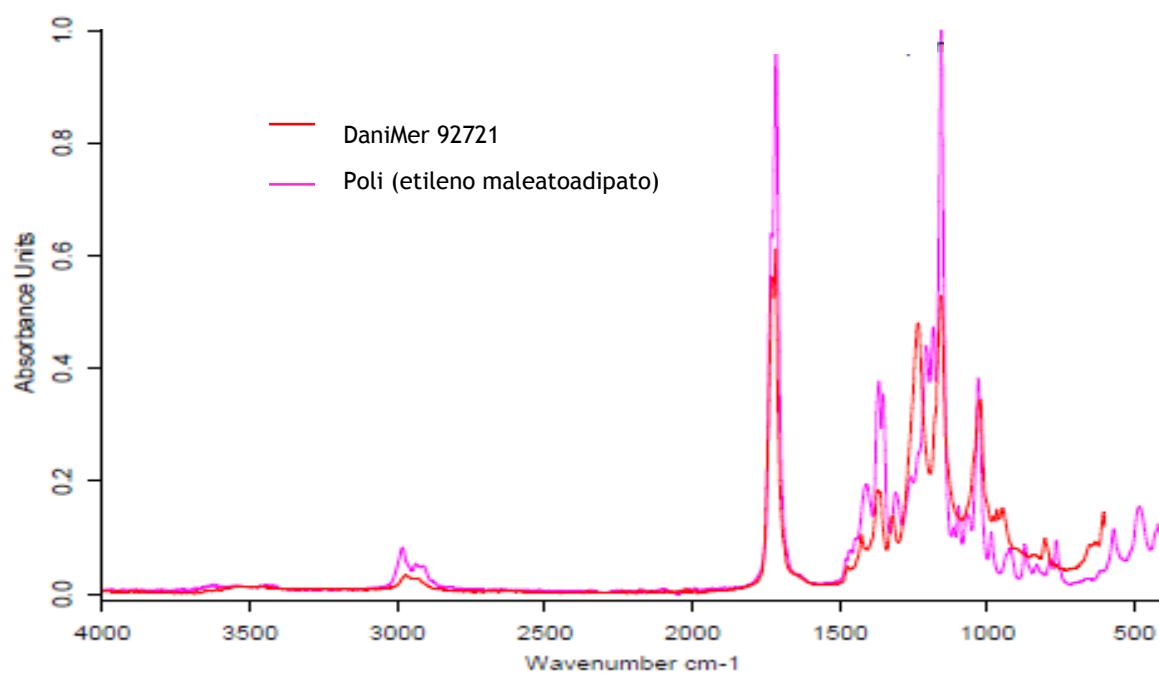


Figura A.1.3. Comparação do espectro de FTIR-ATR: cola DaniMer 92721 e poli(etileno maleato adipato) através da base de dados.

Anexo 2 Análise das estruturas das matérias-primas

Na primeira fase foram apenas testadas três ceras diferentes, a cera 1 (Figura A.2.1), a cera 2 (Figura A.2.2) e a cera 3 (Figura A.2.3) numa mistura de resina de *tall oil* (resina 3) e poli(ϵ -caprolactona) (polímero 1).

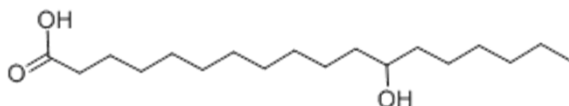


Figura A.2.1. Estrutura do Ácido 12-hidroxiesteárico.

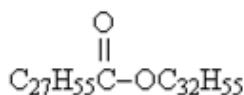


Figura A.2.2. Estrutura da Cera de Carnaúba.

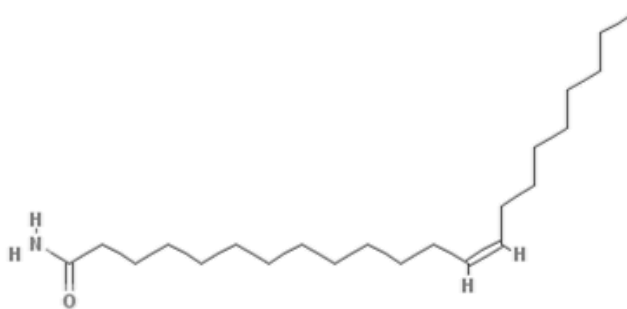


Figura A.2.3. Estrutura da Erucamida.

Rapidamente se pode verificar que, para a mesma quantidade de cera utilizada, a cera de carnaúba apresenta uma cadeia bastante longa e, para além disso, uma razão de átomos de carbono para átomos de oxigénio muito elevada, resultando assim numa molécula altamente hidrofóbica.

As ceras 1 (ácido 12-hidroxiesteárico) e 3 (Erucamida) apresentam igual número de carbonos, no entanto, os grupos -OH da primeira cera dificultam o rearranjo molecular da mistura, traduzindo-se numa maior incompatibilidade da mistura.

Numa segunda fase foi analisada a compatibilidade das ceras 1 e 3 mencionadas anteriormente e a cera 4 (Figura A.2.4) com uma mistura de resina da goma de colofónia (resina 1) com a poli(ϵ -caprolactona) (polímero 1).

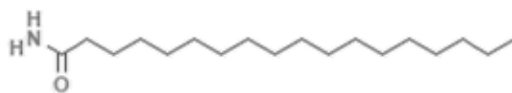


Figura A.2.4. Estrutura da Octadecanamida.

Apesar de nesta fase ter sido usada a resina 1, a sua estrutura é muito idêntica à resina 3, na medida em que ambas são constituídas maioritariamente por ácidos resínicos.

Assim, a cera 1 voltou a apresentar piores resultados que a cera 3, sendo a cera 4 que apresentou maior compatibilidade com a restante mistura. Esta maior compatibilidade pode ser facilmente justificada pelo facto de apresentar uma estrutura linear, contrariamente à cera 3 que contém uma ligação dupla e, para além disso, a cera 3 apresenta uma cadeia mais longa.

Relativamente aos antioxidantes 1 e 2, Figuras A.2.5 e A.2.6, respetivamente, verificou-se que com o antioxidante 2 a estabilização do valor da viscosidade era mais rápido.

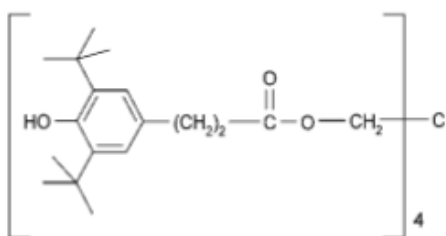


Figura A.2.5. Estrutura do antioxidante 1.

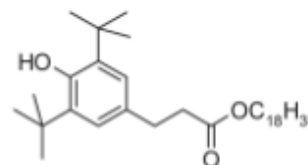


Figura A.2.6. Estrutura do antioxidante 2.

Pela análise das estruturas dos antioxidantes, pode-se verificar-se que o primeiro apresente quatro unidades de repetição, ou seja, quatro anéis na sua constituição. Estes anéis que se caracterizam por serem substituintes volumosos conduzem à diminuição de volume livre molecular, dificultando o “empacotamento” das cadeias.

Anexo 3 Caracterização do inóculo

Cálculo da quantidade de inóculo e de água a utilizar

Supondo uma massa total de inóculo a colocar no frasco de 95 g e tendo em conta que o teor de água deverá ser de 50%, corresponderia a 47,5 g de sólidos secos e de água. A água total do inóculo a utilizar pode ser definida pela Equação A.3.1.

$$\textit{Água total do inóculo} = \textit{Água adicionada ao inóculo} + \textit{Água presente no inóculo} \quad (\text{A.3.1})$$

$$47,5 = \textit{Água adicionada ao inóculo} + 47,5 \times 0,07$$

$$\textit{Água adicionada ao inóculo} = 44 \text{ g}$$

Como o inóculo a utilizar já contém 7% de água deverá ser utilizada uma massa de inóculo de 51 gramas (47,5 g de sólidos secos + 3,325 g de água).

Anexo 4 Cálculo da CQO para os materiais de ensaio

Na Tabela A.4.1 encontram-se as massas usadas bem como os valores de CQO determinados para cada ensaio.

Tabela A.4.1. Determinação da CQO para as colas Kmelt C34 e DaniMer 92721 e celulose.

		m _{amostra} (g)	CQO (mg·l ⁻¹)	Observações
Ensaio 1	Kmelt C34	0,0744	>1000	
	DaniMer 92721	0,0870		
Ensaio 2	Kmelt C34	0,0079	>1000	
	DaniMer 92721	0,0087		
Ensaio 3	Kmelt C34	0,0284	<1000	Diluição 250 e 500 ml
	DaniMer 92721	0,0209		
Ensaio 4	Kmelt C34	0,0020	7010	
	DaniMer 92721	0,0033	8905	
Ensaio 5	Celulose	1,0203	5335	

Pela análise da tabela anterior pode-se verificar que apenas no quarto ensaio se conseguiu determinar o valor da CQO para as duas colas a testar. Nos dois primeiros ensaios a quantidade de cola utilizada foi demasiado elevado, sendo a CQO obtido superior ao limite de deteção do equipamento.

De modo a conseguir-se determinar o valor de CQO para as duas colas, foram sendo efetuados vários ajustes de modo a que os valores de CQO fossem mensuráveis no equipamento utilizado.

Colocou-se uma determinada quantidade de cola a diluir em 1 l de água com aquecimento e agitação constante, dado que as colas termofusíveis são insolúveis em água à temperatura ambiente. Concluiu-se assim que a cola, mesmo depois de ultrapassado o ponto de amolecimento, não se dissolvia.

A utilização de ácido sulfúrico concentrado para auxiliar a solubilização das colas foi outra abordagem (ensaio 3). Para tal, as colas foram inseridas numa solução contendo 1 ml de água e 3 ml de ácido sulfúrico concentrado (95%, $d=1,83 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), sendo colocadas de seguida no digestor. Foi retirado 1 ml de solução e diluída em 250 e 500 ml de água, tendo-se obtido um valor de CQO inferior ao limite de deteção do equipamento.

Utilizando pequenas quantidades de cola e sem recorrer a diluições e ácido sulfúrico foi possível obter-se o valor de CQO dentro da gama do equipamento.

Para a determinação deste parâmetro para a celulose foi necessária a obtenção de uma solução uma vez que esta se encontra na forma de pó. Sabe-se que a celulose é insolúvel em água e na maioria dos solventes, sendo por isso usando o método descrito pelos autores (Isogai e Atalla, 1998). Neste método são colocados, juntamente com 1 grama de celulose, 27 ml de água e 2,5 g de NaOH levando-se ao congelador a -20°C até ficar sólido. Posto isto, a mistura é colocada a fundir à temperatura ambiente adicionando-se de seguida 20,6 ml de água, obtendo-se a celulose dissolvida. Posteriormente foi diluído 1 ml da solução preparada em 4 ml de água onde foi possível a determinação da CQO (ensaio 5).

O valor obtido de CQO tem unidades de $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ uma vez que é um equipamento adequado para líquidos. Uma vez que se tratam de amostras sólidas foi necessário fazer a conversão para $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ e, por outro lado, como não é possível utilizar 1 grama de amostra pois ultrapassava os limites de deteção do equipamento, é feita a normalização para uma grama de amostra.

Assim, para as duas colas em análise é feita a conversão de acordo com a Equação A.4.1.

$$CQO \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right) = CQO \left(\frac{\text{mg}}{\text{l}} \right) \times \frac{1}{\text{densidade} \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \right)} \times \frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ ml}} \quad (\text{A.4.1})$$

Seguidamente, com o valor de CQO em $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ faz-se a normalização para uma grama de amostra.

No caso da celulose, como esta se encontra diluída, os cálculos necessários de conversão correspondem à Equação A.4.2.

$$CQO \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right) = CQO \left(\frac{\text{mg}}{\text{l}} \right) \times \frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ ml}} \times \frac{51,6 \text{ ml}}{1 \text{ g}} \quad (\text{A.4.2})$$

Em que, os 51,6 ml correspondem à quantidade de água utilizada para dissolver a celulose (27,0 + 20,6 + 4,0).

Anexo 5 Cálculo do volume a colocar nos recipientes

Tal como já foi referida para o cálculo do volume colocado no recipiente foi necessária a determinação da densidade do inóculo, das duas colas a testar, sendo que a densidade da celulose foi facultada pelo fornecedor. Na Tabela A.5.1 encontram-se as massas, densidades e volumes dos componentes a colocar nos recipientes, bem como o volume total destes.

Tabela A.5.1. Determinação do volume total de amostra nos diferentes recipientes.

	Recipiente inóculo	Recipiente inóculo + celulose	Recipiente inóculo + cc	Recipiente inóculo + c34
$m_{\text{inóculo}} \text{ (g)}$	51,00	51,00	51,00	51,00
$d_{\text{inóculo}} \text{ (g}\cdot\text{cm}^{-3}\text{)}$	1,07	1,07	1,07	1,07
$v_{\text{inóculo}} \text{ (ml)}$	47,82	47,82	47,82	47,82
$v_{\text{água}} \text{ (ml)}$	44,00	44,00	44,00	44,00
$m_{\text{amostra}} \text{ (ml)}$	-	8,80	8,80	8,80
$d_{\text{amostra}} \text{ (g}\cdot\text{cm}^{-3}\text{)}$	-	0,60	1,23	0,99
$v_{\text{amostra}} \text{ ml)}$	-	14,67	7,15	8,89
$v_{\text{Total}} \text{ (ml)}$	91,82	106,49	98,97	100,71