

Universidade do Minho Escola de Engenharia

Rúben Oliveira Pereira

Desenvolvimento e Controlo do Processo de Produção de Discos em PET e PP para Termoformação



Unive	rsi	dade	do	M	inh	0
Escola	de	Enge	nha	ria		

Rúben Oliveira Pereira

Desenvolvimento e Controlo do Processo de Produção de Discos em PET e PP para Termoformação

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

Trabalho efetuado sob a orientação de: Professora Doutora Olga Carneiro Arnaldo Branco

DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos.

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada.

Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.

Licença concedida aos utilizadores deste trabalho



Atribuição-SemDerivações CC BY-ND

https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0/

Agradecimentos

Gostaria de expressar os meus sinceros agradecimentos a todas as pessoas que de forma direta ou indireta me apoiaram, não só ao longo da realização da dissertação, mas como em todo o meu percurso académico que agora termina.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à professora Olga Carneiro por toda a disponibilidade e ajuda prestadas ao longo de toda a realização do projeto.

Um enorme agradecimento ao Arnaldo Branco pela valiosa ajuda, paciência, disponibilidade e sobretudo por todo o conhecimento transmitido, que certamente levarei para a vida toda, pessoal e profissional.

Agradeço também à Intraplás S.A. pela oportunidade oferecida para a realização da minha dissertação de mestrado, assim como a todos os seus colaboradores, com especial apreço ao gabinete da produção por todos os momentos de descontração e de ajuda e aos meus colegas de curso com quem partilhei o período de estágio por toda a diversão e companheirismo.

Um agradecimento mesmo muito especial a toda a minha família, principalmente aos meus pais, por tudo que fizeram e ainda fazem por mim, e por terem um papel fulcral em todo o meu sucesso.

À minha namorada Bruna por todo o carinho, ajuda, paciência e amor incondicional dados desde o primeiro dia, que a tornam o meu pilar, o meu porto de abrigo.

A todos os meus grupos de amigos pela amizade e por todos os bons momentos passados, com especial agradecimento ao Júlio, Quitéria, Tiago e Vítor por todo o companheirismo, ajuda e momentos inesquecíveis passados durante os últimos cinco/seis anos, pelos quais fico eternamente grato.

Por último a todos os meus colegas de curso pelas memórias e folia proporcionados.

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Despacho RT - 31 /2019 - Anexo 4

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração.

Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

Resumo

Tipicamente, as empresas de termoformação adquirem folha para produção, ao invés de a extrudir. Este fator leva à geração de desperdício que as empresas, frequentemente, não conseguem reprocessar e/ou conferir o fim de vida devido. Como resposta, surge o projeto da produção de discos (*tokens*) em PET e PP, correspondentes a "pré-formas", com a totalidade do material para enformar um copo *monopack* destinado à indústria alimentar. Fornecendo apenas os discos ao cliente, este passa a não ter desperdício, sendo o resíduo apenas gerado pela Intraplás, que o consegue reaproveitar.

Numa primeira fase foi efetuada a análise dos requisitos e especificações do projeto, seguido do planeamento da produção, onde foram definidas as camadas das folhas em função da quantidade possível de incorporação de resíduo gerado do próprio processo.

O processamento da folha de PET é habitualmente acompanhado pelo desenvolvimento de eletricidade estática, que pode comprometer o desempenho do produto final. Este fenómeno foi estudado através de medições e comparações de carga elétrica da folha de PET com folha de PP e PS-HIPS. Foi verificado que um dos "fatores chave" para os níveis de eletricidade estática do PET se trata da sua rigidez. Através de estudo numa extrusora laboratorial foi também possível verificar que temperaturas de arrefecimento do PET mais elevadas diminuem este efeito, uma vez que induzem diferenças de rigidez do material à passagem pela calandra.

Antecedendo a produção dos discos, foi efetuado o estudo da temperatura ideal de corte de chapas de ambas as matérias-primas. Concluiu-se que o aumento da temperatura favorece a qualidade de corte, nomeadamente a partir dos 60 °C.

Posteriormente, verificou-se que os *tokens* de PET apresentaram selagem entre si. Este fator levou à incorporação de *antiblocking* (2 e 4 %) na sua formulação, o que acabou por não se tornar numa solução eficaz, tendo simultaneamente surtido efeitos secundários no material tais como: mudança no comportamento mecânico, perda de transparência e aumento excessivo do empeno. Também se observou que os discos de PET excederam os diâmetros admissíveis para diversas temperaturas de corte. Isto deve-se ao facto de a folha apresentar baixa cristalinidade e não contrair suficientemente. Em contrapartida, a produção dos *tokens* de PP não apresentou entraves à produção.

Por último foi efetuado o estudo de uma nova solução produtiva para o projeto. Concluiu-se que a melhor solução se trata de uma aquisição de uma nova linha termoformadora adaptando um molde para o corte dos discos.

Palavras-chave: Antiblocking, eletricidade estática, extrusão, PET, PP

Abstract

Commonly, thermoforming companies acquire sheet for production, instead of extruding it. This factor leads to waste generation whose companies, frequently, do not have the capacity to reprocess and/or give the correct end life. As a solution, emerges the project of the production of PET and PP disks (tokens), corresponding to "pre-forms" with the material's totality to produce a monopack cup destined to the food industry. By providing only the disks, the clients no longer have waste, being this exclusively generated by Intraplás, who can reuse it.

On the project's first step, an analysis of requirements and specifications was made, followed by the production planning, where the sheet's layers were delineated in function of the quantity of the process waste available to incorporate.

Commonly PET sheet develops static electricity during its processing, which can affect the product's performance. The phenomenon was studied through measures and comparations of PET electric charge with PP and PS-HIPS sheet. It was verified that one of the key factors to PET levels of static electricity is due to the material's stiffness. Using a laboratorial extruder, it was possible to verify that higher PET cooling temperatures decrease this phenomenon, since it induces material stiffness differences during calendering.

Before disk's production, an evaluation of the ideal cutting temperature was carried to both materials' sheet. It was concluded that the increase of temperature favours cutting quality, specially from 60 °C onwards. During production, PET token's showed sealing with each other, compromising its performance. This led to the incorporation of antiblocking (2 and 4 %) on the formulation, which turned out to become an inefficient solution since it had secondary effects on PET, such as: change of mechanical behaviour, loss of transparency and excess of warpage. It was also observed that PET's disks exceeded the acceptable diameters to the temperature range tested. This occurred due to the lack of PET's sheet crystallinity which made it contract insufficiently. On the other hand, the PP's tokens were produced without any obstacle.

Finally, a study of a new productive solution to the project was carried. It was concluded that the best option is the acquisition of a new thermoforming line that allow the change of mould to cut the disks. **Key words**: Antiblocking, extrusion, static electricity, PET, PP.

Índice

Agradecimentosii
Resumoiv
Abstractv
Índice de figurasix
Índice de tabelasxiv
Lista de abreviaturas e siglasxvi
1. Introdução
1.1. Intraplás S.A
1.2. Enquadramento
1.2.1. Plásticos na indústria da embalagem e alimentar
1.2.2. Situação atual e reciclagem
1.3. Objetivos
1.4. Estrutura da dissertação9
2. Estado de arte
2.1. Matérias-primas
2.1.1. PET
2.1.2. PP
2.2. Extrusão das matérias-primas19
2.2.1. PET
2.2.2. PP
2.3. Co-extrusão de folha
2.3. Termoformação
2.4. Aditivação <i>antiblocking</i>
2.5. Eletricidade estática na extrusão de folha
3. Procedimento experimental
3.1. Metodologia e abordagem do projeto
3.2. Formulação e definição de camadas dos laminados
3.3. Processamento
3.3.1. Medição da eletricidade estática
3.3.2. Análise e identificação de defeitos
3.4. Caracterização da folha
3.4.1. Testes de tração 47

3.4.2. Microscopia de campo claro	. 49
3.5. Caracterização dos discos	. 49
3.5.1. Seleção da temperatura de corte	. 49
3.5.2. Processo de corte	. 50
3.5.3. Turbidez	. 54
3.5.3. Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)	. 54
3.5.5. Medição da contração e empeno	. 56
4. Apresentação e discussão de resultados	. 59
4.1. Formulação e camadas dos laminados	. 59
4.2. Caracterização do processo	. 61
4.2.1. Medição da eletricidade estática	. 61
4.2.2. Análise e identificação de defeitos	. 68
4.2. Caracterização da folha	. 74
4.2.1. Testes de tração	. 74
4.2.3. Microscopia de campo claro	. 80
4.2.3. Turbidez	. 85
4.4. Caracterização dos discos	. 86
4.4.1. Verificação da temperatura de corte	. 86
4.4.2. Validação da temperatura de corte no equipamento	. 90
4.4.3. Remoção de eletricidade estática via fio terra	. 96
4.4.4. Turbidez	. 98
4.4.5. Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)	101
4.4.6. Contração e empeno	103
5. Estudo da nova solução produtiva	110
6. Conclusões e sugestões de trabalhos futuros	118
7. Referências bibliográficas	120
Anexos	126
Anexo A	126
Anexo B	129
Anexo C	130
Anexo D	131
Anexo E	135
Anexo F	137

Anexo	G 1	138
Anexo	Н1	140
Anexo	۱ 1	144

Índice de figuras

Figura 1 – Procura de material plástico por setor de atividade. Figura efetuada segundo os dados
reportados em: "Plastics – the Facts 2019" [9] e "European Plastic Packaging " [10], sendo os valores
do gráfico da direita o detalhe dos dados referentes à indústria da embalagem
Figura 2 – Evolução da utilização de matérias-primas na Europa do período de 2006 até 2019 [9,24]. 5
Figura 3 – Representação do disco e das várias vistas do copo termoformado a produzir de cada matéria-
prima6
Figura 4 – Requisitos dos <i>tokens</i> a produzir7
Figura 5 – Zona do "buffer" (empilhamento) e zona de entrada, ampliada na imagem à direita
Figura 6 – Representação do empeno do disco e respetiva tolerância máxima
Figura 7 – Unidade repetitiva do PET. Adaptado de: [2]11
Figura 8 – Efeito da humidade na viscosidade intrínseca do PET. Adaptado de: [2]12
Figura 9 – Unidade repetitiva do PP. Adaptado de: [2]15
Figura 10 – Configurações espaciais do PP. Adaptado de: [22]
Figura 11 – Formas existentes do polipropileno16
Figura 12 – Resistência ao impacto típica de diferentes tipos de polipropilenos em função da temperatura
de serviço. Adaptado de: [44]
Figura 13 – Diferentes estruturas do PP copolímero. Adaptado de: [44]
Figura 14 – Viscosidade do PET e PP à temperatura de 275 °C em função da taxa de corte. Adaptado
de: [58]
Figura 15 – Representação de princípio do funcionamento de um <i>feed block</i> . Adaptado de: [62] 23
Figura 16 – Representação de uma fieira com <i>manifold</i> incorporado. Adaptado de: [62]
Figura 17 – Comparação entre gama de temperaturas de termoformação para polímeros amorfos e semi-
cristalinos, Adaptado de: [66]
Figura 18 – Série triboelétrica com alguns polímeros comuns. Adaptado de: [88]
Figura 19 – Efeito do escorregamento do material. Adaptado de [72]
Figura 20 – Linha de extrusão equipada com ionizadores. Adaptado de: [72]
Figura 21 – Ionizador passivo e descarga elétrica. Adaptado de : [105]
Figura 22 – Metodologia abordada ao projeto
Figura 23 – Conceito de camadas das folhas a extrudir
Figura 24 – Representação do esqueleto num metro quadrado de folha

Figura 25 – Dimensões do corte dos discos na máquina a utilizar
Figura 26 - Representação do sistema de remoção de humidade equipado na extrusoras utilizadas no
processamento do PET. Adaptado de: [62]
Figura 27 – Medidor de campo eletroestático SIMCO FMX-004 40
Figura 28 – Medição da eletricidade estática após saída dos rolos de arrefecimento
Figura 29 – Regiões de medição da eletricidade estática na bobinagem da folha 41
Figura 30 – Percurso do material extrudido na calandra da linha experimental
Figura 31 - Pontos de medição de eletricidade estática na zona de bobinagem da linha experimental.
Figura 32 – Estrutura de um diagrama de <i>Ishikawa</i>
Figura 33 – Etapas adotadas para a identificação da origem do defeito ocorrido
Figura 34 – Câmara termográfica TESTO 869 45
Figura 35 – Curva tensão-deformação típica. Adaptado de : [2]
Figura 36 – Dimensões dos provetes testados seguindo a norma ASTM D638 – 14
Figura 37 – Regiões utilizadas para a análise de microscopia de campo claro das folhas de PET 49
Figura 38 – Geometria dos provetes cortados para a simulação de corte
Figura 39 – Exemplificação da zona de aquecimento da folha no equipamento de corte 51
Figura 40 – Zona de corte e empilhamento do equipamento de corte
Figura 41 – Colocação do fio terra na bobine a ser cortada
Figura 42 - Ponto de medição de eletricidade estática nos discos empilhados, após passagem pelo fio
terra
Figura 43 – Curva típica de um ensaio de calorimetria diferencial de varrimento (DSC). Adaptado de: [86]
Figura 44 – Representação do <i>gabarit</i> utilizado56
Figura 45 – Utilização do <i>gabarit</i> na verificação do empeno
Figura 46 – Regiões de medição dos discos como indicação da contração e empeno dos mesmos 58
Figura 47 – Espessura de camadas para cada uma das matérias-primas
Figura 48 – Eletricidade estática medida na região A para as diferentes matérias-primas
Figura 49 – Detalhe da série triboelétrica utilizada para a análise de resultados. Adaptado de: [88] 63
Figura 50 – Comparação da carga eletroestática registada no momento da bobinagem entre o PET e o
PP64

Figura 51 - Comparação da carga eletroestática registada no momento da bobinagem entre o PET e o
PS
Figura 52 - Comparação da carga eletroestática registada no momento da bobinagem entre o PP e o
PS
Figura 53 – Variação da eletricidade estática gerada média em função da temperatura dos rolos da
calandra da linha laboratorial
Figura 54 – Representação da sobre-espessura observada
Figura 55 – Diagrama de Ishikawa referente à sobre-espessura verificada
Figura 56 – Linha de compensação. Adaptado de: [53]71
Figura 57 – Amostra/tira utilizada na medição da espessura dos quatro pontos analisados
Figura 58 – Variação de espessura das amostras selecionadas nos pontos analisados
Figura 59 – Efeito da incorporação de <i>antiblocking</i> na tensão e deformação de cedência na folha de PET.
Figura 60 – Efeito da incorporação de <i>antiblocking</i> no módulo de elasticidade do PET75
Figura 61 – Efeito das condições A, B e C na tensão e deformação de cedência da folha de PET 77
Figura 62 – Efeito das condições A, B e C no módulo de elasticidade da folha de PET77
Figura 63 – Comparação do desempenho mecânico entre o PET e o PP
Figura 64 – Comparação do módulo de elasticidade entre as matérias-primas analisadas
Figura 65 – Classificação de mistura. Adaptado de: [93]
Figura 66 – Presença do <i>antiblocking</i> nas folhas de PET. Ampliação: 20 x 1,2 %
Figura 67 – Aglomerados de antiblocking presentes nos recortes da região B das folhas de PET.
Ampliação: 20 x 1,2 %
Figura 68 – Destaque de má dispersão observada na mistura de PET com 4 % de <i>antiblocking</i> . Ampliação:
20 x 1,2 %
Figura 69 – Amostra de mistura de PET com 2 % de <i>antiblocking</i> com pior dispersão. Ampliação: 20 x
1,2 %
Figura 70 – Amostras de ambas as misturas com o melhor grau de dispersão registado. Ampliação: 20
x 1,2 %
Figura 71 – Diagrama de Ishikawa referente à má dispersão verificada
Figura 72 – Variação da turbidez da folha de PET com o aumento da temperatura da calandra 86
Figura 73 – Espaçamento registado entre provetes de PP cortados a 80 °C

Figura 74 – Fenómenos físicos ocorrentes no corte de punção matriz de um material. Adaptado de: [97	7].
) 3
Figura 75 – Regiões resultantes do corte via punção e matriz de uma chapa. Adaptado de: [106] 9) 3
Figura 76 – Presença das principais zonas resultantes do corte por punção matriz assinaladas num d	os
discos cortados) 4
Figura 77 – Fios de material residuais registados no corte dos discos de PP.) 5
Figura 78 – Discos de PET sobrepostos com as marcas de adesão/aderência assinaladas	96
Figura 79 – Variação da turbidez dos discos de PET com o aumento da temperatura de corte) 9
Figura 80 – Variação da turbidez dos discos de PET com a incorporação de <i>antiblocking</i>)0
Figura 81 – Diferença de opacidade registada nos discos de PET às diferentes incorporações 10)0
Figura 82 – Difusão da luz incidente num material através das partículas dispersas. Adaptado de: [100)].
)1
Figura 83 – Evolução do grau de cristalinidade com o aumento da temperatura de corte dos discos o	de
PET10)2
Figura 84 – Variação do grau de cristalinidade do PET com a incorporação de antiblocking)3
Figura 85 – Contração dos discos de PET10)4
Figura 86 – Contração dos discos de PET com 4% de antiblocking)4
Figura 87 – Contração dos discos de PP10)5
Figura 88 – Verificação do diâmetro dos discos via <i>gabarit</i> 10)6
Figura 89 – Valores de empeno obtidos para o PET)7
Figura 90 – Valores de empeno obtidos para o PET com 4 % de <i>antiblocking</i> 10)8
Figura 91 – Valores de empeno obtidos para o PP)8
Figura 92 – Termoformadora "in line". Adaptado de: [1]	15
Figura 93 – Registo da sobre-espessura ocorrente na primeira bobine de PP produzida13	30
Figura 94 – Curva tensão-deformação para o PET sem <i>antiblocking</i>	31
Figura 95 – Curva tensão-deformação para o PET com 2% de antiblocking	31
Figura 96 – Curva tensão-deformação para o PET com 4% de antiblocking	32
Figura 97 – Curva tensão-deformação para o PP13	32
Figura 98 – Curva tensão-deformação para o PS-HIPS	33
Figura 99 – Curva tensão-deformação para o PET condição A	33
Figura 100 – Curva tensão-deformação para o PET condição B	34

Figura 101 - Cu	ırva tensão-deformação para o P	ET condição C	
-----------------	---------------------------------	---------------	--

Índice de tabelas

Tabela 1 – Dimensões do tokens a produzir
Tabela 2 – Tolerância admissível do empeno dos <i>tokens</i>
Tabela 3 – Comparação entre as duas técnicas de co-extrusão abordadas. Adaptado de: [62]
Tabela 4 – Vantagens e desvantagens da termoformação. Adaptado de: [17]. 25
Tabela 5 – Valores utilizados para o cálculo do débito teórico de cada matéria-prima
Tabela 6 – Principais propriedades das matérias-primas utilizadas. 38
Tabela 7 – Composição percentual (em peso) das folhas produzidas de cada matéria-prima. 38
Tabela 8 – Condições de processamento utilizadas na extrusão das matérias-primas. 39
Tabela 9 – Temperaturas dos rolos de arrefecimento utilizados nas condições A, B e C
Tabela 10 – Zonas da unidade de extrusão analisadas com a câmara termográfica
Tabela 11 – Amostras caracterizadas via ensaio de tração e objetivo de ensaio. 48
Tabela 12 – Temperaturas utilizadas no ensaio de simulação de corte. 50
Tabela 13 – Temperaturas utilizadas no corte dos discos no equipamento de corte. 52
Tabela 14 – Amostras e objetivo de medição da turbidez. 54
Tabela 15 – Desperdício proveniente do corte dos discos. 59
Tabela 16 – Desperdício total do processo para ambas as matérias-primas
Tabela 17 – Taxa de incorporação de copolímero e antiblocking no PP e PET, respetivamente
Tabela 18 – Valores da velocidade de puxo utilizados na extrusão das matérias-primas analisadas 63
Tabela 19 – Perfis de temperaturas registados nas regiões analisadas da linha de extrusão. 72
Tabela 20 – Cortes obtidos para o corte de chapa de PET
Tabela 21 – Cortes obtidos para o corte de chapa de PP
Tabela 22 – Amostras dos discos cortados de PET para as diferentes temperaturas testadas no
equipamento de corte
Tabela 23 – Amostras dos discos cortados de PP para as diferentes temperaturas testadas no
equipamento de corte
Tabela 24 – Diferenças de carga (módulo) registadas antes e após contacto da folha com o fio de cobre
Tabela 25 – Diferenças da média dos diâmetros registadas nas duas direções dos discos obtidos 105
Tabela 26 – Tensão necessária para o corte via punção matriz para os dois materiais em questão 111
Tabela 27 – Requisitos necessário para o equipamento de corte do projeto

Tabela 28 – Síntese das vantagens e desvantagens das soluções abordadas para o projeto.117
Tabela 29 – Valores obtidos da eletricidade estática na linha de extrusão industrial à saída dos rolos de
arrefecimento (Região A) para o PET126
Tabela 30 – Valores obtidos da medição de eletricidade estática na linha de extrusão industrial de PET
para a bobine 1
Tabela 31 - Valores obtidos da medição de eletricidade estática na linha de extrusão industrial de PET
para a bobine 2
Tabela 32 - Valores obtidos da eletricidade estática na linha de extrusão industrial de PP à saída dos
rolos de arrefecimento (Região A)
Tabela 33 - Valores obtidos da medição de eletricidade estática na linha de extrusão industrial de PP
para a bobine analisada127
Tabela 34 - Valores obtidos da eletricidade estática na linha de extrusão industrial de PS-HIPS à saída
dos rolos de arrefecimento (Região A)127
Tabela 35 - Valores obtidos da medição de eletricidade estática na linha de extrusão industrial de PS-
HIPS para a bobine analisada128
Tabela 36 - Dados obtidos da medição da eletricidade estática na linha experimental nos pontos
selecionados
Tabela 37 – Imagens capturadas na microscopia de campo claro para ambas as misturas de PET com
antiblocking
Tabela 38 – Valores de eletricidade estática obtidos nos pontos e cavidades selecionadas
Tabela 39 – Valores medidos da turbidez da folha de PET às diferentes condições testadas. 138
Tabela 40 – Valores de turbidez obtidos para a medição dos discos cortados às temperaturas testadas.
Tabela 41 – Valores obtidos para o ensaio de calorimetria diferencial de varrimento
Tabela 42 – Curvas obtidas para os ensaios de calorimetria diferencial de varrimento. 140
Tabela 43 – Contração e empeno obtidos na medição dos discos de PET. 144
Tabela 44 - Contração e empeno obtidos na medição dos discos de PP

Lista de abreviaturas e siglas

- Q_m Débito mássico
- T_D Fluxo de luz incidente
- T_T Fluxo de luz transmitida
- \vec{V} Velocidade linear do material
- τ_c Tensão de corte/ perfuração do material
- ΔH_{f} Entalpia de fusão
- ΔH_{f}° Entalpia de fusão do cristal perfeito
- ABS Acrilonitrilo butadieno estireno
- APCER Associação Portuguesa de Certificação
- E Módulo de elasticidade
- e Espessura da folha
- HIPS Poliestireno de alto Impacto (High Impact Polystyrene)
- IPQ Instituto Português da Qualidade
- L Largura da folha
- PE Polietileno
- PET Politereftalato de etileno
- PP Polipropileno
- PS Poliestireno
- PUR Poliuretano
- PVC Policloreto de vinil
- Tg Temperatura de transição vítrea
- Tm Temperatura de fusão
- W Velocidade tangencial do rolo da linha de produção
- χ Grau de cristalinidade
- ε Deformação
- ho Massa específica

1. Introdução

1.1. Intraplás S.A.

A Intraplás constitui uma empresa transformadora de plásticos dedicada à produção de folha, via processos de extrusão de termoplásticos, nomeadamente, PS, HIPS, PP e mais recentemente PET. A empresa possui duas instalações, a unidade-sede situada em Santo Tirso destinada à produção de folha, e a unidade de Guimarães, onde se encontra o processo produtivo de termoformação e impressão em off set a seco nos termoplásticos referidos. A gama de produtos baseia-se, essencialmente, em bobines de folha extrudida e/ou coextrudida para posterior termoformação, e embalagens com e sem impressão para todos os tipos de produtos da indústria alimentar. A empresa foi fundada a 17 de outubro de 1968 pelo Comendador António Machado Ferreira, iniciando logo a sua atividade no setor da transformação plástica. No ano de 1974 transferiu as suas instalações para Rebordões, onde se encontra até hoje, e adquiriu a primeira linha de extrusão passando a produzir folha termoplástica para venda e consumo interno. Em 1987, a forma jurídica da empresa passou a ser uma sociedade anónima e hoje opera com mais de 300 trabalhadores no total. Desde maio de 1994 que é mantido o sistema de gestão da qualidade, inicialmente segundo a norma ISO 9002, até 2003. Posteriormente transitou para a ISO 9001:2000 através da organização por processos. As certificações foram concedidas pelo IPQ e APCER, constituindo uma inequívoca prova da qualidade alcançada. Fruto do investimento ao longo dos anos, a empresa cresce constantemente, tendo como foco os avanços tecnológicos da produção com implementação do sistema da gestão da qualidade e progressiva adequação de toda a estrutura organizacional. Em 2014 a Intraplás inaugura e inicia a atividade na secção de termoformação e impressão. Esta unidade construída de raiz, surgiu fruto do crescimento do negócio e da necessidade de resposta da empresa, servindo também de armazém, permitindo aumentar a capacidade produtiva. Nos mercados nacional e europeu a empresa é líder, sendo que a exportação representa mais de 80 % das suas vendas, sendo o foco de negócio, fornecendo cerca de 500 clientes em mais de 20 países em todo o mundo. Para responder a toda a procura, a empresa produz em média cerca de 5 mil toneladas de folha por mês, perfazendo 60 mil toneladas ao final de um ano. A Intraplás cresce com a missão de se manter uma empresa líder no mercado da extrusão de folha, laminados e embalagens para a indústria alimentar, produzindo produtos inovadores, seguros e com qualidade de forma a assegurar um crescimento a longo prazo, com desenvolvimento constante e baseado na inovação de produtos diferenciados.

1.2. Enquadramento

1.2.1. Plásticos na indústria da embalagem e alimentar

A presença do plástico na indústria da embalagem é crucial. Desde os anos 70 que este se estabeleceu como o material de eleição, substituindo o metal e papel por uma série de motivos tais como: boa performance química e mecânica com baixo custo de produção; baixo consumo energético de processamento comparativamente aos outros materiais; facilidade de transporte devido à sua baixa densidade e versatilidade na produção de peças com diferentes geometrias e decorações [1–4]. A sua utilização possui diversas formas: filme, folha (quando a espessura é superior a 180 microns); espumas; adesivos, recipientes, garrafas, entre outros. [3–6].

A indústria da embalagem é o setor onde a aplicação do plástico é superior, nomeadamente para a indústria alimentar [2,7,8]. Dados apresentados em "*Plastics – the Facts 2019*" [9], reportam que no ano de 2019, só na Europa, cerca de 40 % do volume total produzido de plástico se destinou à produção de embalagens. Estatísticas apresentadas em "*European Plastic Packaging*" [10] também referem que, nos últimos oito anos, 51 % do volume total das embalagens produzidas, destinaram-se à indústria alimentar. Estes dados encontram-se esquematizados na figura 1.



Figura 1 – Procura de material plástico por setor de atividade. Figura efetuada segundo os dados reportados em: "Plastics – the Facts 2019" [9] e "European Plastic Packaging " [10], sendo os valores do gráfico da direita o detalhe dos dados referentes à indústria da embalagem.

Este domínio, juntamente com as propriedades anteriormente referidas, deve-se a um conjunto de funcionalidades tais como: fácil acondicionamento, possibilidade de esterilização da embalagem, proteção UV, e acima de tudo, boas propriedades barreira ao oxigénio, vapor de água, aromas e substâncias tóxicas, possibilitando uma conservação, segurança e proteção superiores no consumo de alimentos [2,8,11,12]. Outro fator essencial é a garantia de contacto seguro entre o alimento e a embalagem, sendo que para isso, baste uma correta seleção de matéria-prima [2,6,12]. Esta estabilidade química é fundamental, nomeadamente nos produtos láteos [6].

1.2.2. Situação atual e reciclagem

O facto de o plástico ser o material de eleição para a produção de embalagens, justifica a sua elevada procura, e consequente produção, atingindo em 2018, a nível global uma produção de 360 milhões de toneladas, registando um aumento de cerca de 11 milhões de toneladas em relação ao ano anterior [9]. No entanto, o seu fim descartável imediatamente após uso, faz com que a formação de resíduos seja elevada e que estes sejam depositados em aterros em quantidades que chegam a ultrapassar o ritmo da produção do plástico [7]. De acordo com o OurWold in Data [13], só em 2015, os resíduos gerados a nível mundial provenientes das embalagens de plástico atingiram as cerca de 141 milhões de toneladas. Tudo isto leva a um consequente aumento da disposição deste tipo de resíduos em aterros [7]. No entanto, o que acontece é que muitos dos aterros encontram-se mal posicionados e "desprotegidos", fazendo com que o plástico, devido à sua baixa densidade, vá parar a ambientes como florestas e oceanos, por própria ação do vento e da chuva, causando um sério problema no ecossistema, que na última década tem provocado uma consciencialização a nível mundial da população [14-16]. Paralelamente, atos como deitar o lixo para o chão e para o sistema de saneamento, também acabam por encaminhar este tipo de materiais para o oceano, fazendo com que o lixo proveniente de "ambientes terrestres" represente cerca de 80 % do plástico presente nos oceanos, sendo os restantes 20 % correspondentes a despejos voluntários ou provenientes de lixo industrial [7,15,16].

Como resposta a este problema, a indústria da embalagem começou a priorizar a reciclagem e a busca pela utilização de plástico pós-consumo na manufatura de produtos, ao invés de apenas produzir materiais com matéria-prima virgem, o que acarreta maior desperdício e pegada ecológica [17,18]. Esta tendência é essencialmente motivada pela opinião pública e a legislação, como é o caso da diretiva EU 2018/852 relativa a embalagens e resíduos de embalagens [19], que estabeleceu como meta de reciclagem de embalagens plásticas um volume de 50 % e 55 % até 2025 e 2030, respetivamente, para todos os países da União Europeia [9,18,19]

De 2006 para 2018, registou-se na comunidade europeia um crescimento da recolha de plásticos na ordem dos 19 % sendo que neste último ano, da quantia recolhida, 81,5 % destinou-se a reciclagem ou incineração (aproveitamento de energia) e não a aterros [9]. Isto tem levado a alterações em toda a indústria tais como [20]:

- Avanços tecnológicos na separação e reciclagem de material;
- Estabelecimento de maiores infraestruturas de reciclagem;
- Apoio e incentivo da legislação por parte dos governos para o aproveitamento de material pósconsumo e redução da pegada ecológica;
- Preferência por uso de matérias-primas com maiores taxas de reciclabilidade.

Nos últimos 25 anos, a utilização do PET tem ganho destaque, tornando-se um dos polímeros com maior crescimento, nomeadamente via injeção com bi-orientação para produção de garrafas e recipientes para a indústria alimentar [3,17]. Devido à exigência da reciclagem e de uso de material pósconsumo, o PET está gradualmente a substituir outras matérias-primas como o PS devido à sua abundância e pelo facto de já possuir uma infraestrutura estabelecida para produzir graus de material reciclado compatíveis para o contacto alimentar direto [18]. Isto faz com que este se tenha implementado como o material com maior taxa de sucesso de reciclabilidade, tonando-o o atual material de eleição [21,22].

Por outro lado, o polímero ainda mais utilizado e produzido continua a ser o PP, não só na produção de embalagens, mas como nos mais diversos setores [9,23]. A sua abundância em relação a outras matérias-primas é um fator que tem justificado uma maior viragem para o uso do PP, para além do PET, uma vez que por ser tão abundante nos mais variados setores, torna-se mais lógico e prático estabelecer e implementar os seu ciclos de reciclabilidade, tornando-se mais fácil cumprir as metas de reciclagem e reutilização impostas pela legislação, estando recentemente a substituir materiais como o PS e o PVC [22,23]. No entanto, ao contrário do PET, as infraestruturas de produção de graus de PP reciclado (pós-consumo) compatíveis com a produção de embalagem com contacto alimentar ainda não se encontram estabelecidas, fazendo com que este material não se encontre disponível no mercado [18].

Os dados apresentados nos relatórios *"The Compelling Facts About Plastics An analysis of plastics production, demand and recovery for 2006 in Europe"* [24] e *"Plastics – the Facts 2019"* [9] encontram-se esquematizados na figura 2, onde é percetível a evolução das tendências descritas, com

dados estatísticos desde 2006: predomínio do uso do PP; decréscimo da utilização/procura do PS e PVC; maior crescimento do PET e PUR.



Figura 2 – Evolução da utilização de matérias-primas na Europa do período de 2006 até 2019 [9,24].

1.3. Objetivos

Posto isto, e acompanhando esta tendência, surge o projeto do desenvolvimento de discos em PP e PET destinados à termoformação, com o intuito de produzir uma "pré-forma" que apresenta a totalidade do material necessário para termoformar um copo *monopack* destinado ao contacto direto com alimento, sem geração de desperdício no transformador. Na figura 3 encontra-se a representação do disco, denominado de *token*, e do copo termoformado, sendo o PP destinado a possuir a cor roxa e o PET aparência transparente. Ambos os copos serão comercializados com a ausência de qualquer tipo de papel ou rótulo de forma a facilitar o processo de reciclagem dos mesmos e destinam-se a preservar o alimento em ambientes de baixa temperatura, tais como o interior de um frigorífico.





A conceção deste produto possui dois objetivos:

- Apresentar uma alternativa para a indústria alimentar que responda à procura pelas matériasprimas anteriormente abordadas, facilitando o ciclo de reciclagem;
- Fornecer um produto que permita ao cliente produzir peças termoformadas sem gerar desperdício. Fornecendo os discos, ao invés de folha em bobine, este passa a não ter qualquer desperdício, sendo este exclusivamente gerado pela Intraplás, que tem a capacidade de o reprocessar e incorporar no próprio copo.

As dimensões do disco encontram-se presentes na tabela 1 com as respetivas tolerâncias.

Tabela 1	_	Dimensões	do tokens	а	produzir.
----------	---	-----------	-----------	---	-----------

Dimensões	
Diâmetro	79,9 ± 0,2 mm
Espessura	900 ± 20 μm

Para além das dimensões especificadas, os *tokens* têm de cumprir uma série de requisitos e especificações, os quais se apresentam esquematizados na figura 4:



Figura 4 – Requisitos dos *tokens* a produzir.

<u>Ausência de empeno</u>

A máquina de termoformação a que se destina este produto é constituída por 5 estações: o "buffer" (empilhamento) e zona de entrada (representados na figura 5), estação de aquecimento e enformação e zona de enchimento e estampagem. Uma vez que estes são empilhados verticalmente e por ação robótica são coletados individualmente, é fundamental que os discos não apresentem empeno, para não obstruírem o processo automático de alimentação da máquina. As tolerâncias do empeno encontram-se na tabela 2, encontrando-se representado na figura 6 o efeito.

Tabela 2 – Tolerância admissível do empeno dos tokens.

Planaridade	
Valor	< 3 %
Medida	Distância máxima 2,4 mm para a superfície.



Figura 5 – Zona do "buffer" (empilhamento) e zona de entrada, ampliada na imagem à direita.



Figura 6 – Representação do empeno do disco e respetiva tolerância máxima.

• <u>Rebordo do disco limpo e sem fissuras</u>

Uma vez que se trata da manufatura de um copo com conteúdo alimentar, a presença de fissuras pode levar ao corte, nomeadamente nas mãos, do utilizador. Paralelamente, o aspeto visual do corte também é fundamental, pois um rebordo com efeito esbranquiçado proveniente de um corte com pouca qualidade não é esteticamente apelativo, influenciando a decisão do comprador. Torna-se por isso imperativo controlar estes efeitos.

Ausência de desperdício de processo

Um dos requisitos do projeto é, para além de não originar desperdício ao cliente (transformador de copos), também não originar o mesmo proveniente da manufatura dos *tokens*, eliminando o desperdício quer do cliente quer do fornecedor (Intraplás).

Contudo, o corte dos discos, arranque do processo, e eventuais defeitos decorrentes do processamento vão gerar, inevitavelmente, desperdício. No entanto este, consegue ser reaproveitado nas condições ideais, através da sua incorporação nas próprias folhas extrudidas. Isto apresenta duas vantagens: minimiza ao máximo o desperdício gerado aquando da extrusão da folha; e o cliente não tem de gerir o desperdício do processo. Este reprocessamento do material vai ocorrer nas condições ideais, uma vez que vai ser sempre conhecido o seu "rasto" e composição (reciclagem primária).

Brilho e transparência

O *token* em PP deve possuir o maior brilho possível em ambas as faces do disco de forma a que ao termoformar não haja um grande esbatimento da cor do copo. Já o *token* em PET deve possuir a melhor transparência possível, de forma a permitir a visualização do alimento no interior do copo.

1.4. Estrutura da dissertação

A presente dissertação divide-se em sete capítulos. O capítulo 1, "Introdução", contempla uma breve apresentação da empresa onde foi levada a cabo a realização do trabalho, o enquadramento, a motivação do projeto e por fim os seus objetivos.

No capítulo 2, "Estado de arte", é apresentada uma revisão bibliográfica focada nas temáticas da dissertação, tais como: as propriedades das matérias-primas utilizadas, o PET e o PP, o processo de extrusão e termoformação, a aditivação de *antiblocking* em materiais poliméricos e o fenómeno da geração de eletricidade estática/triboeletrificação na extrusão de folha.

O capítulo 3, "Procedimento experimental", descreve as metodologias e objetivos de todos os testes realizados ao longo do trabalho das amostras selecionadas.

No capítulo 4, "Apresentação e discussão de resultados", são apresentados os resultados obtidos dos testes realizados juntamente com a sua análise, suportadas pelas referências bibliográficas utilizadas.

O capítulo 5, "Nova solução produtiva", foca-se no estudo de uma solução produtiva capaz de dar resposta à nova cadência de produção exigida pelo cliente e de produzir o produto com qualidade.

No capítulo 6, "Conclusões e sugestões de trabalhos futuros", são apresentadas as principais conclusões e reflexões acerca do trabalho realizado, assim como propostas de trabalhos futuros enquadrados no âmbito do projeto.

Por fim no capítulo 7, "Referências bibliográficas", como o nome indica, encontra-se a bibliografia utilizada para a realização da dissertação.

2. Estado de arte

2.1. Matérias-primas

2.1.1. PET

O PET (Politereftalato de etileno) é um polímero pertencente ao grupo dos poliésteres, que é produzido via policondensação fazendo deste um copoliéster saturado [1,2,25]. Este material apresentase, do grupo de termoplásticos e termoendurecíveis integrantes dos poliésteres, como aquele que apresenta um peso molecular mais baixo e consequente baixa viscosidade [26].

A unidade repetitiva do PET é caracterizada por possuir uma certa rigidez natural que confere dureza e solidez às cadeias do material [25,27]. Esta rigidez justifica-se pela presença do grupo funcional fenil ilustrado na figura 7, que também vai conferir o mesmo comportamento ao material, para além de uma resistência química elevada, mesmo que a temperaturas acima da sua Tg (68 – 75 °C) [21,25,27].



Figura 7 – Unidade repetitiva do PET. Adaptado de: [2].

Para além disso é um polímero que possui boas propriedades barreira, brilho e, na sua forma amorfa, apresenta elevada transparência, fazendo com que seja atrativo para aplicações como garrafas de bebidas, sobretudo as gaseificadas, que constituem 90 % do seu mercado [1,2]. Outras aplicações abundantes desta matéria-prima são os recipientes alimentares, produtos de cozinha, componentes elétrico e objetos cuja resistência ao impacto seja um requisito [1,2,22]. Outras características do PET residem no facto de este possuir um peso específico alto, tornando-o um material relativamente denso e com uma baixa *Heat Deflection Temperature* (HDT), que limita por vezes a sua aplicabilidade em relação ao PS e PP [17].

Este material, devido ao facto de ser um poliéster e ser produzido por condensação, apresenta tendência para absorver e reter humidade do próprio meio, isto é, um comportamento higroscópico [26–28]. Neste tipo de materiais, como é o caso das poliamidas e os poliésteres, ao absorverem a humidade do ar, esta surte o efeito de um plasticizador, provocando um maior deslizamento entre as cadeias moleculares do material, reduzindo a sua viscosidade [26,28,29]. Este efeito, nomeadamente para o PET, encontra-se representado na figura 8.



Figura 8 – Efeito da humidade na viscosidade intrínseca do PET. Adaptado de: [2].

Para além disso, a elevadas temperaturas, tais como as de processamento, a presença de água, ainda que mínima, provoca a degradação hidrolítica do material, resultando numa massa molecular inferior, fruto da quebra de cadeias moleculares em compostos de baixa massa molecular, como oligómeros [2,17,27]. Isto provoca uma diminuição no número de entrelaçamentos entre cadeias, facilitando o deslizamento entre si [2,17,27]. Este fenómeno, repercute-se na perda de propriedades como a viscosidade e resistência ao impacto, dificultando o processamento e desempenho do produto, respetivamente [17,30]. Além do mais, provoca aspeto descolorado e com presença de pontos pretos no material, fruto da degradação sofrida [17,25,27]. A degradação hidrolítica do PET inclui a quebra de ligações éster em ligações carboxílicas fazendo com que habitualmente a identificação destes grupos seja um modo indireto de quantificar o nível de degradação hidrolítica do PET [25,31].

Paralelamente à possibilidade de degradação hidrolítica, aquando do processamento o PET sofre uma degradação térmica e oxidativa mais acentuada comparativamente com outros polímeros, resultando numa perda maior de massa molecular [30,32]. Freire, *et al.* [31] demonstram que a degradação de filme de PET pode começar perto da sua temperatura de fusão, situada em torno dos 260 °C. A degradação é acompanhada pela liberação de substâncias voláteis e pelo aumento de concentração de compostos de baixa massa molecular como os oligómeros. Scheirs [33] reportou que aquando do reprocessamento de PET, existe sempre a formação de oligómeros de cadeia linear, resultantes da degradação térmica sofrida, prejudicando a capacidade de processar o material. No mesmo estudo foi reportado que a quantidade de oligómeros formados no processamento de PET virgem, às condições utilizadas, foi de 0,9 % em massa. Em contrapartida a quantidade formada no processamento de PET reutilizado subiu para uma gama percentual entre 1,8 a 3 %, ou seja, um incremento de pelo menos o dobro. Para além disso, o que acontece é que muitos destes oligómeros desempenham a função de catalisadores para reações de degradação como produtos com grupos

funcionais carboxílicos [21]. La Mantia e Vinci [34] mostraram através da caracterização reológica de PET reciclado, que ao processá-lo via extrusão, mesmo que previamente seco nas condições ideais, a partir do segundo ciclo de reprocessamento verificou-se uma redução drástica do peso molecular do polímero. Foi também demonstrado que a resistência ao impacto e deformação de cedência, característica fundamental para a termoformação de um material, também decrescem abruptamente.

Todos estes fatores, em teoria, limitariam o uso e reciclagem deste material, uma vez que comprometeriam o seu desempenho e processamento. No entanto o PET é um dos polímeros com maior taxa de sucesso de reciclagem, sendo um dos motivos que justificam o seu crescimento, essencialmente nos últimos 20 anos, projetando-se que a sua utilização continue a crescer no futuro, nas mais diversas áreas [20,25].

Existem diversas formas e alternativas de reciclagem do PET, sendo a forma mais comum a partir das garrafas, nomeadamente garrafas pós-consumo [17,21]. Nos processos mais utilizados industrialmente, estas são triadas, trituradas formando *"flakes"* que posteriormente são lavados em água e solventes, de forma a remover eventuais contaminações, e por fim secos [17,21,25]. Este processo de formação dos *"flakes"* recebe a conotação de reciclagem mecânica, a mais comum não só no caso do PET mas na maioria dos outros polímeros [21,25]. No entanto os *"flakes"* devem possuir alguns requisitos para poderem ser processados tais como: viscosidade intrínseca acima dos 0,65 dL/g; teor percentual de água inferior a 0,02 %; e baixo teor de contaminação, o que por vezes é difícil de garantir em casos de pós-consumo [21].

Diversos métodos e estudos têm sido realizados para combater o efeito degradativo de que o PET é alvo, com o intuito de favorecer o seu reprocessamento e reutilização. Uma das alternativas que tem sido estudada é a adição de extensores de cadeia, à formulação com o intuito de recuperar as propriedades mecânicas e de processamento do PET reutilizado, já com baixo peso molecular. Estes extensores de cadeia como o pentaeritritol ou composto químicos como o anidrido, possuem na sua estrutura molecular pontos ativos, que vão reagir com os grupos terminais das cadeia poliméricas, agrupando-se e provocando um aumento substancial do peso molecular do material [27,32,35]. Bimestre e Saron [35] demonstraram que a adição de 0,3 % de pentaeritrol disfosfito à extrusão de desperdício industrial de PET aumentou consideravelmente o peso molecular do PET utilizado, tendo a viscosidade intrínseca transitado dos 0,49 dL/g para os 0,56 dL/g o que se refletiu na necessidade de aumentar o perfil de temperaturas de processamento dos 250 °C para os 290 °C dado o aumento do torque da extrusora provocado pelo consequente aumento da viscosidade.

Outro método que tem demonstrado sucesso no processamento de PET reciclado é a sua présecagem aliada ao processamento com sistemas de desgaseificação, assim como o processamento de misturas do mesmo com 50 % de PET virgem [25]. Forrest [20], relata que em 2010 a *Sikoplast* desenvolveu um sistema de reprocessamento de desperdício de PET proveniente de garrafas, filme e fibras. Este consiste na incorporação de uma unidade de cristalização do grânulo reciclado, antes de entrar na extrusora, e um silo de secagem. Este sistema promoveu uma redução drástica do efeito da perda da viscosidade intrínseca do material [36].

O PET pode existir sob a forma amorfa (APET) ou semi-cristalina (CPET) [17,25]. Este fator pode ser controlado de duas formas: taxa de arrefecimento do material ou uso de agentes nucleantes [37]. Outro fator que pode afetar a cristalinidade do PET é o peso molecular e sistema catalítico utilizado na sintetização do PET [25,27]. Como a grande maioria dos polímeros semi-cristalinos, o nível de cristalização do material surte um efeito direto nas suas propriedades mecânicas. A forma cristalina, pela presença das cristalites e esferulites possui maior dureza, opacidade e menor flexibilidade, sendo recomendada para uso a altas temperaturas e resistência ao impacto. Em contrapartida a forma amorfa possui maior capacidade de deformação, transparência e clareza sendo por isso mais recomendada e utilizada na termoformação [17,22,25]

Para além do APET e CPET, existe uma outra forma bastante comercializada, o GPET, um copolímero de PET com etileno glicol [2]. Este possui natureza amorfa e uma maior viscosidade, facilitando o seu processamento, principalmente via moldação sopro na produção de garrafas, produtos domésticos, entre outros [2,27]. É também o tipo de PET que possui maior estabilidade térmica, sendo por isso mais caro [27].

2.1.2. PP

O polipropileno é uma poliolefina produzida por polimerização por adição do propileno, um hidrocarboneto insaturado constituído por átomos de carbono e hidrogénio e o grupo funcional metilo [2,26,38]. A sua representação encontra-se na figura 9.



Figura 9 - Unidade repetitiva do PP. Adaptado de: [2].

Devido ao volume de grupos metilo, é um material com baixa densidade e peso molecular [2,39]. Apresenta excelente estabilidade química, boas propriedades barreira, dureza, módulo, brilho e resistência à fadiga [22,37]. Para além disso, é um material com comportamento dúctil derivado da sua baixa Tg (situada entre os 0 e -5 °C, dependendo do grau do material), fazendo com que possua boa capacidade de deformar e não fissure [22,27,40]. A simplicidade da sua síntese faz com que seja um dos polímeros com melhor custo-benefício, sendo amplamente utilizado em diversos setores como o da embalagem, automóvel, brinquedos, entre outros [2,22,40].

Dependendo do mecanismo e condições de polimerização, o PP pode adotar três tipos de configurações espaciais das unidades repetitivas ou, por outras palavras, taticidade: isotática, sindiotática e atática [2,41,42]. Na figura 10 encontram-se representadas as configurações mencionadas.



Figura 10 – Configurações espaciais do PP. Adaptado de: [22].

A disposição do grupo metilo na cadeia polimérica, influencia diretamente as características do material, nomeadamente a sua cristalinidade e viscosidade [22,43]. Cerca de 95 % do PP utilizado industrialmente é PP isotático, pelo facto de ser a configuração quimicamente mais estável, uma vez que todos os grupos metilo se encontram do mesmo lado da cadeia polimérica [26,43,44]. No entanto, esta

disposição surte dois efeitos: a diminuição do número de entrelaçamentos estabelecidos entre as cadeias moleculares, o que se reflete numa redução de viscosidade do material, e uma maior capacidade de organização das cadeias moleculares em estruturas cristalinas, traduzindo-se em maior dureza, rigidez e Tg [2,43,44]. Em contrapartida, a configuração atática torna o PP totalmente amorfo, justamente por possuir a presença do grupo metilo aleatoriamente distribuído pelos dois lados da cadeia que não lhe permitem desenvolver estruturas cristalinas. Este facto torna-o também solúvel em soluções com alto conteúdo de hidrocarbonatos alifáticos [2,22,39]. Este material é habitualmente utilizado em adesivos [45]. Já o PP sindiotático surgiu originalmente como uma curiosidade científica e não possui grande aplicabilidade industrial [41]. A sua taticidade faz com possua o comportamento de um elastómero com alto módulo (rigidez), alta cristalinidade e Tg [41,45].

Comercialmente, esta matéria-prima existe sob as formas esquematizadas na figura 11 [12,39,42]:



Figura 11 – Formas existentes do polipropileno.

O homopolímero é a forma mais comum e utilizada por ser mais barata, representado a forma mais convencional do PP [2,39,46]. Este possui esta designação por apenas resultar da polimerização de monómeros propileno [42]. Por outro lado, o copolímero, possui uma estrutura química idêntica ao PP isotático, diferenciando-se pelo facto de possuir a inserção de grupos etileno na sua constituição [12,38,44]. A presença deste grupo funcional nas cadeias poliméricas, reduz o nível de compactação

entre estas aquando do arrefecimento, reduzindo o grau de cristalização do polímero e tamanho das cristalites formadas fazendo com que, comparativamente com o homopolímero, possua menor módulo, dureza, Tg, ponto de fusão e maior transparência [2,12,27]. Por outro lado, a sua inserção pode provocar alterações no taticidade das cadeias, o que tem impacto direto no comportamento reológico do material [43]. Outro efeito, e que justifica a utilização do copolímero é o facto de este possuir uma resistência ao impacto maior do que o homopolímero, principalmente a baixas temperaturas [12,38,44,47]. O que acontece é que, como a Tg do PP se situa entre os 0 a -5 °C, este quando exposto a estas temperaturas e inferiores, possui um desempenho mecânico medíocre, nomeadamente a resistência ao impacto [12,38,44,47]. O etileno combinado com o propileno, a partir de certa quantidade, vai criar regiões com comportamento elastomérico capazes de, quando sujeitas ao impacto, absorver a energia do impacto, deformando, ao invés de fissurar, como acontece nos materiais frágeis [38,40,46]. Na figura 12 encontrase a comparação da resistência ao impacto dos vários tipos de polipropilenos.



Figura 12 – Resistência ao impacto típica de diferentes tipos de polipropilenos em função da temperatura de serviço. Adaptado de: [44].

O copolímero pode existir sob duas formas: "*random*" ou "*block*, cuja estruturas se encontram representadas na figura 13 [30,38,46].

P – Propileno

E- Etileno

Figura 13 – Diferentes estruturas do PP copolímero. Adaptado de: [44].

O copolímero *random*, possui grupos etileno dispersos aleatoriamente na sua cadeia molecular, que correspondem a uma percentagem que normalmente se situa entre os 1,5 e os 6 % [42,44,46]. Esta quantidade vai ser responsável por surtir efeito mais imediato na taticidade das cadeias, resultado numa redução da cristalização do material e melhoria da resistência ao impacto para além de baixar o ponto de fusão e Tg [12,38].

O copolímero *block,* como o nome indica possui dispersos na sua constituição grupos etileno agrupados, ou em blocos, fazendo com que, naturalmente, o seu conteúdo seja superior superior ao verificado no *random*, variando entre os 5 e os 15 % [38]. Isto torna o material mais duro e menos frágil que o *random* e possui ótima resistência ao impacto, particularmente a baixas temperaturas, sendo predominantemente utilizado em aplicações como recipientes de frigoríficos e congeladores ou aplicações industriais [38,42,44].

Existe ainda o PP copolímero de impacto, que corresponde à mistura entre PP homopolímero com um copolímero *random* numa concentração que varia entre os 45 a 65 % [40,42,44]. Apesar destas percentagens conferirem uma ótima resistência ao impacto, propriedades como a dureza e HDT podem sofrer uma diminuição considerável, podendo comprometer o desempenho do material [40,42,44]. Este tipo de material é utilizado maioritariamente em embalagens, tubagens, peças automóveis e componentes elétricos. Por apresentar este tipo de características os copolímero são sempre mais caros que os homopolímeros convencionais [40,44].

O PP é também um material que é facilmente reciclável e reprocessável [35,38]. Apesar do facto de os materiais poliméricos perderem propriedades à medida que são reprocessado/reciclados, este fenómeno não aparenta afetar tão significativamente o PP comparativamente ao PET [35]. Costa *et al* [48] avaliaram a influência do incremento do número de ciclos de extrusão nas propriedades reológicas de PP homopolímero. Os resultados obtidos permitiram concluir que a degradação térmica a que o
material é sujeito aquando do processamento só surte efeito significativo a partir do 12° ciclo de reprocessamento. Incarnato *et al.* [49] também avaliaram o comportamento reológico e mecânico de PP de extrusão após diversos ciclos de processamento. Concluíram que a viscosidade diminui com o aumento do número de ciclos, mas esse efeito foi apenas significativo a partir do 5° ciclo, nas condições utilizadas. De Santis e Pantani [50] levaram a cabo outro estudo similar, com o intuito de verificar a influência da reciclagem/reprocessamento nas propriedades óticas e mecânicas de PP isotático. Foi demonstrado que apesar da alguma perda de propriedades mecânicas, propriedades como o brilho e cor não sofreram alterações significativas após dez ciclos de reprocessamento.

2.2. Extrusão das matérias-primas

2.2.1. PET

Tendo em conta as características descritas na literatura, conclui-se que o PET é uma matériaprima mais suscetível à degradação aquando do processamento, principalmente se se tratar de PET reprocessado, ainda que um número limitado de vezes.

O seu processamento correto deve prevenir a degradação hidrolítica e térmica, ainda que esta seja inevitável, fruto das taxas de corte e altas temperaturas a que está sujeito. A degradação hidrolítica é aquela que surte maior efeito negativo nas propriedades reológicas e mecânicas do material. McMahon *et al* [51], verificaram, através de folha extrudida de PET com diversas espessuras, que o efeito da presença de humidade é superior ao efeito das temperaturas elevadas na degradação de material, utilizando as mesmas condições de processamento para todas as folhas. De acordo com Culter [2] e Elamrir *et al* [52], o conteúdo de humidade do PET nunca deve exceder os 0,005 % em massa para prevenir um processamento sem a ocorrência deste fenómeno.

Existem duas formas de retirar a humidade excessiva no material [2,17,27]:

- Pré-secagem do grânulo, antecedente do processamento;
- Extrusão assistida com sistema de desgaseificação/vácuo.

Uma unidade de extrusão industrial de PET deve sempre optar pelo sistema de desgaseificação pelo facto de também ser habitual a formação de substâncias voláteis no processamento de PET, o seu tempo de secagem ser relativamente alto (entre 5 a 6 horas), e o facto de o PET reciclado pós-consumo ser predominantemente alvo de lavagem na sua reciclagem e ser maioritariamente proveniente de garrafas [21,27]. No entanto sistemas de desgaseificação/vácuo podem acarretar a desvantagem de provocar variações de pressão e contrapressão da extrusora [21]. Outro componente recomendado numa

linha ideal é a existência de um silo de cristalização. Este permite cristalizar novamente PET reciclado que tenha sido produzido sob a forma amorfa, tornando-o mais rígido e denso, aproximando-o das características do grânulo virgem [17,21]. Isto é vantajoso na medida em que provoca um aumento do binário das bomba de engrenagens das linha de extrusão, fazendo com que esta possua um fluxo mais estável, e diminui o escorregamento do grânulo no fuso da extrusora, facilitando todo o processo e evitando surgimento de defeitos [17].

Tipicamente é habitual os fornecedores referirem o MFI do material como medida de referência para o peso molecular médio e consequente viscosidade da matéria-prima, pela simplicidade e praticabilidade do método de medição [38,44,53]. No entanto, isto não acontece no caso dos polímeros higroscópicos. A sua tendência natural para a absorção de humidade apresenta várias desvantagens: necessidade de secagem do material (que em alguns caso é um processo prolongado); variabilidade de resultados consoante a percentagem de humidade da matéria-prima; e possibilidade de degradação hidrolítica do material na sua caracterização, uma vez que as temperaturas utilizadas situam-se perto das de processamento [28,29]. Por estes motivos, para este tipo de materiais é frequente os fabricantes de matérias-primas disponibilizarem o valor da viscosidade intrínseca ao invés do seu MFI ou valor de viscosidade em unidades internacionais (Pa.s), uma vez que esta não é afetada pela higroscopia, fornecendo um valor intrínseco da matéria-prima [26,28].

A viscosidade intrínseca mede a viscosidade relativa a um solvente com concentração e volume determinados e regista o arraste provocado pelo movimento relativo de uma substância em relação a outra solução através de um viscosímetro [29,54]. No entanto este método de medição possui algumas desvantagens como: necessidade de aquisição de equipamento (viscosímetro); é um processo mais caro e demorado do que um MFI; e utilização e despejo de solventes poluentes [28,54].

O PET, para ser possível de extrudir, e posteriormente termoformar deve possuir uma viscosidade intrínseca mínima entre os 0,65 e os 0,7 dL/g [25,55,56]. Por se tratar de uma viscosidade relativamente baixa, é habitual no processamento do PET e outros poliésteres a utilização de fieiras na posição vertical, que extrudem o material diretamente para a calandra, minimizando o efeito da gravidade no material [55,56]. Quando tal não é possível, é habitual a adição dos extensores de cadeia anteriormente abordados [27,32]. No entanto, a sua adição não dispensa a pré-secagem do material, e é uma alternativa economicamente menos vantajosa [27].

2.2.2. PP

A extrusão é a técnica de processamento mais popular do PP a par da moldação por injeção [38,44]. Ao contrário do que acontece com o PET, o PP não é propenso a absorver humidade ou outras substâncias voláteis na sua matriz, o que facilita sempre o processo e não requer infraestruturas adicionais acopladas às linha de extrusão convencionais [44,53]. A extrusão de PP, nomeadamente folha, é um processo bastante simples e direto [44,53]. O único requisito que se exigem ao PP para ser passível de processar via esta técnica é um valor de MFI baixo, devendo-se situar entre os 2 – 4 g/10 min para garantir que tenha viscosidade suficiente para suster o seu peso próprio no espaço entre a fieira e a calandra, (*air gap*), e ao longo do percurso dos rolos da calandra [22,57].

Para além da taticidade, outro fator determinante no comportamento reológico do material, nomeadamente no processamento, são as variáveis operatórias. O PP é uma matéria-prima cujo perfil de temperaturas utilizado no processo não é o fator mais preponderante na alteração da sua viscosidade, mas sim as variáveis como a velocidade de rotação do fuso e a geometria do mesmo [39,43,53]. No entanto, as temperaturas nunca devem exceder os 290 - 300 °C, uma vez que a estas temperaturas o material começa a degradar, provocando uma redução drástica da sua viscosidade, podendo levar à paragem do processo e/ou a uma degradação tal que o material possa não ter as propriedades requeridas como a resistência impacto e dureza [39].

Num estudo levado a cabo por Li *et al* [58], foram caracterizados reologicamente, à temperatura de 275 °C, num reómetro oscilatório, PP com MFI de 2 g/10 min e PET com viscosidade intrínseca de 0,80 dL/g (previamente seco a 100 °C durante 12 horas). Este ensaio permitiu concluir que, às taxas de corte utilizadas, a viscosidade do PP vai diminuído, ao contrário da do PET, que praticamente não varia, como apresentado na figura 14. Isto permite verificar que comparativamente com o PET, o PP é um material mais sensível às variações de taxas de corte, que podem justamente variar com a velocidade do fuso da extrusora e a sua configuração.



Figura 14 – Viscosidade do PET e PP à temperatura de 275 °C em função da taxa de corte. Adaptado de: [58].

2.3. Co-extrusão de folha

O processo de co-extrusão é frequentemente utilizado quando os filmes e folhas processados via extrusão convencional, não conseguem cumprir requisitos mecânicos, e principalmente de barreira [59,60]. A co-extrusão é um processo que visa combinar dois ou mais materiais aquando da extrusão, em forma de camadas, sem que ocorra a sua mistura [4,37,60]. É frequentemente utilizada por diversos motivos, tais como: combinação de vários materiais sem recorrer à sua mistura, formando uma estrutura laminar que combine as propriedades dos vários constituintes; possibilidade de produzir laminados multicor; aumentar propriedades barreira utilizando materiais como PE e EVOH; incorporação de desperdício (reciclagem primária); entre outros [4,17,37,61].

Neste processo, cada matéria-prima exige a sua unidade de extrusão, sendo o fluxo de cada uma unido posteriormente antes de emergir da fieira [37,61]. Existem duas formas principais de combinação de fluxos [53,62]:

- Através de feed block/feed box;
- Através de um distribuidor multi-manifold;

O *feed block* corresponde a um componente/compartimento onde os vários fluxos fluem de forma "restrita" e se vão unir instantes antes de entrarem na fieira [62]. A vantagem deste método de junção é o facto de ser aquele que apresenta menor complexidade e custo, permitindo o uso de fieiras com geometria simples, sendo por isso mais utilizado na produção de folhas e filme [37,53,62]. Para

além disso também permite controlar a espessura de cada camada de maneira simples [53]. Em contrapartida é uma técnica que exige uso de matérias-primas com comportamento reológico muito semelhante de forma a evitar a distorção da interface entre materiais [60,62]. Além disso, o fluxo no seu interior deve ser laminar para evitar a mistura [53]. A representação do conceito do *feed block* encontrase exposto na figura 15.



Figura 15 - Representação de princípio do funcionamento de um feed block. Adaptado de: [62].

Na co-extrusão via *manifold* ou distribuidor, representado na figura 16, os diferentes fluxos entram na cabeça de extrusão separadamente e juntam-se apenas na parte final da fieira [59,62]. Esta técnica é vantajosa na medida em que, uma vez que o tempo de percurso conjunto dos polímeros é mais curto, permite a junção de materiais com diferente reologia de forma aprimorada, sem distorção de interface, permitindo maior uniformidade e rigor na distribuição e dimensão das camadas [37,53,60]. Por outro lado, tem a desvantagem, por ser um método mais rigoroso, de ser mais complexo e mais custoso para além do facto de possuir um número limitado de combinações de camadas [62].





Figura 16 – Representação de uma fieira com *manifold* incorporado. Adaptado de: [62].

Na tabela 3 encontra-se sintetizada a comparação entre as duas técnicas.

Sistema de <i>feed block</i>	Sistema de multi-manifold
Baixo custo	Alto custo
Alto número de camadas	Número de camadas limitado
Fieiras de geometria simples	Fieiras de geometria complexa
Materiais com comportamento reológico	Materiais podem possuir comportamento
semelhante	reológico distinto
Adequando para filme e folha	Adequado para diferentes geometrias
Uniformidade de camadas limitada	Uniformidade de camadas

Tabela 3 – Comparação entre as duas técnicas de co-extrusão abordadas. Adaptado de: [62].

Na co-extrusão, independentemente do mecanismo de junção dos fundidos, as matérias-primas requerem algumas características tais como: viscosidade similar entre os polímeros a processar, garantindo um fluxo uniforme, e compatibilidade química e térmica de forma a permitir uma adesão adequada [17]. No entanto, quando a natureza química dos materiais é muito distinta pode ser necessário usar um adesivo como ligante [37].

2.3. Termoformação

A aplicação principal da folha extrudida e/ou coextrudida (mono ou multicamada) é a termoformação, nomeadamente de recipientes, tampas e copos de iogurtes [39,53,63]. Esta é uma técnica de processamento sequencial onde uma folha extrudida é aquecida e posteriormente estirada, por ação de vácuo ou sob insuflação de ar comprimido, e enformada num molde [26,42,64]. De seguida esta é arrefecida com o intuito de preservar a forma adquirida sendo por fim cortada e empilhada [17,37,64]. O processo apresenta vantagens e desvantagens (expostas na tabela 4) comparativamente com outras técnicas de processamento, tal com a moldação por injeção.

Vantagens	Desvantagens
Elevado custo-benefício sobretudo peças de	Distribuição de espessura da peça não uniforme:
pequenas dimensões;	Distribulção de espessara da peça hao uniforme,
Possibilidade de produzir peças com paredes	Difícil controlo de temperatura da folha:
muito finas;	Differ controlo de temperatura da loma,
Tempos de ciclo curtos;	Menor versatilidade de geometrias de peças;
Processamento com baixas pressões;	Elevada quantidade de desperdício gerado;
Possibilidade de produzir peças com materiais	
distintos.	

Tabela 4 – Vantagens e desvantagens da termoformação. Adaptado de: [17].

Na termoformação, cerca de 80 % dos materiais utilizados são amorfos, sendo que desses, 70 % são materiais provenientes do estireno, tal como o PS, HIPS e o ABS, ainda que na indústria alimentar materiais como PP, o PE e o PET também sejam amplamente utilizados [26,27,63].

O predomínio deste tipo de materiais deve-se ao facto de os polímeros semi-cristalinos apresentarem maior complexidade para termoformar comparativamente aos amorfos, essencialmente devido a dois fatores: menor resistência à deformação pelo peso próprio e natureza térmica do material [1,26,65].

Relativamente à deformação ocorrente pelo peso próprio, o que acontece é que os materiais semi-cristalinos apresentam na sua morfologia grupos de moléculas compactados, formando regiões de elevado grau de organização, as regiões cristalinas (cristalites), que conferem ao material rigidez até que este atinja uma gama de temperaturas próxima à sua Tm, e só a partir daí apresenta mobilidade molecular tal que lhe confere ductilidade suficiente para ser enformado [1,27]. Ao aquecer a folha de material semi-cristalino, este pode ficar maleável devido à presença das regiões amorfas, uma vez que nenhum polímero é cristalino na totalidade [2,26,27]. No entanto, isto ocorre até certo ponto pois as cristalites que lhe conferem rigidez não fundem, fazendo com que muitos destes polímeros possuam uma temperatura de enformação muito próxima da sua Tm, pois só aí conseguem ter a consistência desejada [27,66]. Isto habitualmente torna a folha demasiado fluída levando a que não consiga suster o peso próprio e desabe repentinamente (fenómeno denominado de *sagging*) [22,23,40,65]. Este fenómeno é especialmente incidente em polímeros com baixa viscosidade, tornando-se ainda mais difíceis de processar por terem ainda menos capacidade de resistir ao *sagging* [65,67]. Porém, caso a

folha não seja aquecida com temperatura suficiente, isto faz com que esta se encontre ainda rígida e não consiga replicar os detalhes do molde [23,38,65].

Em contrapartida, os polímeros amorfos possuem a totalidade da sua estrutura molecular desorganizada, fazendo com que tenham um comportamento similar a um sólido inelástico [1]. Com o decorrer do aquecimento, a folha vai amolecendo de forma muito gradual até alcançar um estado "maleável" sem atingir uma temperatura a que ocorra a transição abrupta de estado sólido para líquido, uma vez que estes materiais não apresentam presença de estruturas cristalinas, resultando numa janela ampla de temperaturas de termoformação [37,66]. Esta janela denomina-se de região *plateau*, que vai ser a região chave da capacidade de termoformação de uma matéria-prima [27,66,67]. Este efeito pode ser observado na figura 17 com a comparação da evolução do módulo do material com a temperatura para ambos os casos (amorfos e semi-cristalinos).



Figura 17 – Comparação entre gama de temperaturas de termoformação para polímeros amorfos e semicristalinos. Adaptado de: [66].

Relativamente à natureza térmica, os materiais semi-cristalinos requerem mais energia para aquecer e arrefecer fruto da sua cristalinidade e maiores valores de entalpia, tornando o processo mais lento, caro e propenso a provocar contrações e empenos caso o arrefecimento do material não seja uniforme, provocando diferenças de cristalização no material e consequente contração do mesmo [1,26,38].

A chave do sucesso para a termoformação também depende de fatores como a uniformidade de aquecimento da folha e vácuo aplicado aquando da enformação [26,64]. No entanto o fator mais importante reside na qualidade do produto semi-industrial que utiliza, a folha extrudida [17,26,64]. A extrusão da folha possui uma importância superior ao da sua termoformação, uma vez que sem uma folha conforme é impossível produzir peças termoformadas que cumpram os requisitos [17,27]. Presença de não conformidades tais como empenos ou variações de espessura podem provocar a obstrução do processo e rasgamento da folha nas regiões mais finas, e nas mais espessas fazer com que a folha não adquira os contornos do molde [17,26,64].

2.4. Aditivação *antiblocking*

A incorporação de aditivos é uma prática frequentemente utilizada na manufatura de polímeros, sendo rara a comercialização deste tipo de materiais sem a presença destes componentes [2]. Os aditivos são produtos químicos adicionados ao material, que têm o intuito de melhorar a sua performance através do aprimoramento das propriedades mecânicas, óticas, elétricas, de barreira, entre outras. Alguns tipos de aditivos são também responsáveis por facilitar o processamento da matéria-prima, denominados "ajudantes de processamento" [2,22]. Estes compostos dispersam-se na matriz polimérica e, em alguns casos, tendem a migrar para a superfície do material [2,38]. Este fator tem extrema importância na área da embalagem, nomeadamente nos produtos com contacto direto alimentar, uma vez que o próprio aditivo pode também migrar para o alimento, podendo-o contaminar e torná-lo tóxico [2,38]. Nestes casos, os fabricantes de embalagens alimentares necessitam de escolher aditivos que sejam previamente testados e aprovados por organizações como a FDA *(Food and Drug Administration)*, a EMA (*European Medicines Agency)*, entre outros, com capacidade de testar o nível de migração, a sua consequência na contaminação do alimento e, em determinados aditivos, quantidades máximas de incorporação [2,8].

Outra estratégia também habitualmente adotada, ao invés da incorporação de aditivos, passa pela mistura de duas ou mais matérias-primas formando um "novo" material, com estrutura química alterada que vai possui as propriedades combinadas de cada uma [22,53,68]. Esta alternativa tem a vantagem de ser mais económica, não possuindo a desvantagem da migração, a não ser que se tratem de polímeros como o PVC cujo monómero residual, o cloreto de vinil, é considerado a partir de determinados níveis de migração como cancerígeno [2,68].

Um dos aditivos mais utilizados na extrusão de filme e folha, nomeadamente de poliolefinas, PVC e PET, são os aditivos *antiblocking* [2,69]. Como a própria nomenclatura refere, estes combatem o

fenómeno de *blocking*, que resulta de uma aderência indesejada entre duas superfícies em contacto [2,69]. Este fenómeno, pode dificultar processos como o desenrolamento de folha/filme e desempilhamento de folhas [47,53,70]. Uma vez incorporados na formulação estes vão reduzir a adesão dos materiais em contacto [70].

De acordo com a sua função estes, podem-se dividir em aditivos *antiblocking* e aditivos lubrificadores (lubrificantes) [38,70]. Os *antiblocking* atuam segundo um princípio que é a redução de área de contacto na interface entre materiais através do incremento da rugosidade superficial, diminuindo os pontos de estabelecimento de adesão [2,38,70,71]. Por outro lado, os lubrificantes vão atuar criando uma camada lubrificante na superfície do material promovendo o deslizamento entre superfícies [38,70,71].

A ocorrência e intensidade do *blocking*, depende de vários fatores tais como: temperatura, sendo que a determinadas temperaturas de enrolamento da folha/filme, o material pode possuir mobilidade molecular suficiente que promova a adesão entre as partes; pressão aplicada entre as partes em contacto (nomeadamente no empilhamento); humidade; condições de processamento e propriedades físicas do material [2,69,71]. Dentro destas propriedades físicas incluem-se aspetos como: rugosidade superficial, sendo que superfícies mais lisas aderem mais que superfícies rugosas devido a possuírem maior área de contacto; cristalinidade do polímero, onde os polímeros amorfos por possuírem menor rigidez e maior flexibilidade, exibem condições mais propícias à adesão entre si [2,69,71,72].

Existem dois tipos de aditivos *antiblocking*,: orgânicos e inorgânicos/sintéticos [71,72]. Os orgânicos incluem substâncias como a erucamida, argila, silicone, entre outros. Estes possuem uma maior capacidade de se misturarem na matriz polimérica, no entanto são mais propensos à migração quando em contacto com produtos alimentares, o que apresenta uma desvantagem para a sua aplicação na indústria alimentar [38,53,72]. Nos sintéticos incluem-se substâncias como: sílica sintética ou natural, talco e carbonato de cálcio [2,71]. Estes por norma, ao contrário dos orgânicos, não se dissolvem na matriz polimérica, o que apresenta a desvantagem de interferirem nas propriedades óticas do polímero, nomeadamente a transparência e o brilho [2,53,71]. No entanto não migram, sendo o seu uso mais atrativo na indústria da embalagem alimentar [2,71].

Cada um dos dois tipos tem o mesmo princípio de funcionamento, que é a redução de área de contacto da interface entre duas superfícies do material [2,70,71,73]. No entanto os mecanismos de atuação distinguem-se: os orgânicos misturam-se na matriz polimérica e migram para a superfície onde, após solidificarem, formam uma espécie de camada lubrificada, facilitando o deslizamento, funcionando

na prática como um lubrificante externo [70,71]. Em contrapartida os inorgânicos atuam diretamente na parte superficial, provocando irregularidades na interface sendo por isso mais eficazes no combate do *blocking* [2,47,71]. Porém, segundo Wypych [70], os trabalhos científicos levados a cabo acerca do estudo dos mecanismos de atuação dos *antiblockings* ainda não são claros na explicação dos mecanismos de ação de cada tipo, sendo apenas relatados com rigor os efeitos de cada um na rugosidade superficial.

A incorporação destes aditivos, principalmente inorgânicos, surte dois efeitos colaterais: redução da transparência do material, uma vez que são partículas sólidas dispersas na superfície do polímero, e diminuição do brilho, pelo aumento da rugosidade [2,53,74]. Para além disso, os orgânicos, como o talco, apesar de não terem um efeito tão crítico neste aspeto, podem atuar como agentes nucleantes alterando completamente não só as propriedades óticas do polímero, como também as mecânicas, uma vez que influenciam a cristalização do material [70,71]. Em contrapartida, a procura de *antiblockings* que permitam a transparência em caso de filme e folha transparentes, tem vindo a crescer [74].

2.5. Eletricidade estática na extrusão de folha

Um outro motivo que está na origem do *blocking* trata-se da acumulação de carga elétrica pelo material aquando do processamento, isto é, eletricidade estática [2,71,73]. O mecanismo gerador deste fenómeno consiste no movimento relativo entre corpos, como por exemplo: fluxo de água em tubagens metálicas ou mistura de fluídos em misturadores [75]. Quando se trata do movimento e contacto entre dois materiais não similares, há uma tendência para que os eletrões à superfície de cada um dos corpos ganhem energia, que pode ser suficiente para induzir a sua migração, originando uma diferença de potencial e polaridade, positiva e negativa, representadas respetivamente por (+) e (-) [75,76].

Relativamente aos materiais sólidos, o tipo de mecanismo gerador da eletricidade estática mais comum é a triboeletrificação, que consiste no carregamento elétrico do material via fricção física e posterior separação [72,77,78]. Este mecanismo tem por base a denominada "série triboelétrica", que corresponde a uma lista com um conjunto de materiais de diferentes naturezas ordenados por permitividade, isto é, a sua tendência para ganhar ou perder eletrões quando em contacto com um outro material pertencente à série [76,79]. Quanto mais acima um material estiver na referida lista, maior a sua tendência para perder eletrões e ficar com carga positiva quando em contacto com qualquer um dos materiais das séries. Quanto mais abaixo, maior a tendência para captar eletrões [76,79]. Na figura 18 encontra-se representada uma série triboelétrica com a presença de alguns dos polímeros mais comuns.



Figura 18 – Série triboelétrica com alguns polímeros comuns. Adaptado de: [88].

A ocorrência de eletricidade estática via triboeletrificação na produção de filme e folha é um fenómeno recorrente, nomeadamente na extrusão uma vez que, por norma, a velocidade linear do material, representada por \vec{V} na figura 19 é inferior à velocidade tangencial dos rolos que acompanham a linha de produção, representada na figura 19 como W, resultando num escorregamento do material ao longo da linha de produção [71,72]. Este escorregamento gera fricção entre o polímero e os rolos, criando as condições para uma situação de triboeletrificação, fazendo com que as superfícies adjacentes do material possam aderir entre si, no caso de possuírem polaridades opostas [2,53,72,77].



Figura 19 – Efeito do escorregamento do material. Adaptado de [72].

Existem diversos fatores que têm influência na acumulação de carga elétrica de um material: a sua rigidez, sendo que quanto maior for o seu valor, menor a capacidade do material se "deformar" e adaptar à superfície do material mais rígido; rugosidade superficial, uma vez que a eletricidade estática se trata de um fenómeno de superfície e quanto maior a área de contacto entre materiais, maior espaço para a ocorrência de fricção; temperatura dos materiais; velocidade de fricção/deslizamento; e nível de humidade do mesmo [72,80,81].

No âmbito industrial, as cargas geradas podem chegar a atingir a gama dos milhares de volts, o que pode, no limite, provocar descargas elétricas nos operadores ou em equipamentos eletrónicos, danificando-os [82]. Existem diversas alternativas para combater este efeito: redução da velocidade dos rolos na produção do filme/folha, o que é pouco utilizado uma vez que baixa a velocidade de produção; adição de *antiblockings* (com o efeito anteriormente referido), utilização de aditivos antiestáticos, como por exemplo glicóis hidrofílicos que atraem a humidade do meio ambiente para o material, originando na matriz polimérica um ambiente para que a carga elétrica se dissipe; "*grounding*", isto é, a utilização de fios terra em regiões de acumulação de eletricidade estática, que têm a capacidade de reter ou transferir eletrões de zonas com cargas; e a mais utilizada em âmbito industrial, ionizadores na linha de produção [72,75,82].

lonizadores nas linhas de extrusão, como se encontram representados na figura 20, são responsáveis por neutralizar a carga acumulada pelo material ao longo da linha de produção [72,76]. No entanto para terem efeito prático, têm de estar corretamente posicionados de forma a descarregar ambos os lados da folha, de forma a não criar uma diferença de potencial entre superfícies que provoque uma aderência ainda maior [72,76].



Figura 20 – Linha de extrusão equipada com ionizadores. Adaptado de: [72].

Consoante o tipo de funcionamento existem diversos tipos de ionizadores, sendo os mais comuns e simples os ionizadores passivos [72,76]. Estes possuem pontas metálicas conectadas à terra, sendo que quando expostos na proximidade de um material carregado eletricamente, é gerado um campo elétrico provocando uma descarga de iões positivos e negativos de forma a neutralizar as cargas do material [72,76]. No entanto a sua eficiência é um pouco limitada, sendo na maioria dos casos necessária a utilização de diversos ionizadores ao longo da linha [72]. Na figura 21 encontra-se representada a descarga efetuada por um ionizador passivo.



Figura 21 – Ionizador passivo e descarga elétrica. Adaptado de : [105].

3. Procedimento experimental

3.1. Metodologia e abordagem do projeto

O projeto segue uma metodologia que se encontra representada na figura 22, onde uma etapa apenas começa quando a antecedente é analisada e aprovada sem se tornar necessária a revisão do projeto, sucessivamente até à obtenção do produto final, permitindo identificar e prevenir erros, corrigindo-os antes da conceção final do produto.

A primeira parte, a análise dos requisitos do projeto, refere-se à identificação das especificações e objetivos do projeto, tendo sido abordada na secção: 1.3.: "Objetivos". O planeamento da produção abrange todos os cálculos e raciocínios adotados para a determinação da formulação da folha de ambas as matérias-primas produzidas. O processamento corresponde à extrusão em si, onde se verificou se tudo aquilo que foi previamente definido resultou na prática e foi possível de produzir. Por fim, após obtida a folha nas condições ideais, seguiu-se o processo de corte onde numa primeira fase, através de método experimental, foram averiguadas quais as condições de corte ideais de cada material e posteriormente acompanhou-se o processo na máquina de corte em si.



Figura 22 – Metodologia abordada ao projeto.

3.2. Formulação e definição de camadas dos laminados

Um dos objetivos do projeto é minimizar o desperdício na produção dos discos. Assim, surge o conceito de incorporar o próprio desperdício do processo na folha que dará origem ao copo, formando um laminado, produzido via co-extrusão, de três camadas sendo a camada central destinada à incorporação do desperdício, por uma questão de segurança alimentar, uma vez que esta nunca estará em contacto direto com o alimento. A representação do conceito encontra-se exposto na figura 23.



Figura 23 – Conceito de camadas das folhas a extrudir.

Para isso, tornou-se necessário determinar a quantidade de desperdício gerada no processo para, daí, determinar a quantidade a incorporar do material reciclado.

Num processo de extrusão de folha convencional, nomeadamente na Intraplás, existem três fontes principais de desperdício:

- O Set Up (material necessário para o arranque e afinação do processo);
- Tiras laterais retiradas da folha extrudida. Sendo sempre retiradas uma vez que são as regiões onde se observam mais defeitos, em virtude de a relaxação das cadeias moleculares ser superior, fruto da maior restrição ao fluxo na fieira [92].
- Defeitos decorrentes da extrusão (impossíveis de prever e controlar).

Para além disso, existe ainda o desperdício proveniente do corte dos discos, sendo neste projeto possível reaproveitá-lo, uma vez que não fica com o cliente, mas sim com o fornecedor (Intraplás).

Um *Set Up* rigoroso de uma unidade de extrusão deve durar uma hora onde, regra geral, nas linhas da empresa se desperdiçam 1500 kg. Esta quantidade pode ser dividida pelo número de horas de produção do lote requerido (através do débito), permitindo obter o equivalente à quantidade necessária de incorporação dos 1500 kg por hora no laminado, como apresentado na equação 1.

$$\frac{\text{Set Up (kg)}}{\text{Número de horas de produção}} = \frac{\text{Set Up (kg)}}{\text{Lote de produção (kg)}}$$
(1)

O lote de produção consiste em 21870 kg, sendo este valor denominado por "lote técnico", correspondente à quantidade mínima de produção por parte da empresa para que se justifique a utilização dos equipamentos sem prejuízo.

Relativamente ao débito, este foi obtido através da equação 2. Onde L representa a largura da folha, e a sua espessura, ρ a sua massa específica e \vec{v} a velocidade de puxo. Os dados utilizados para o cálculo constam na tabela 5. Os valores de velocidade de puxo são valores estabelecidos e normalmente utilizados nas linhas para as matérias-primas em questão, que foram posteriormente utilizados aquando da extrusão.

$$Q_{\rm m} = L \cdot e \cdot \rho \cdot \vec{v} \cdot 3600 \tag{2}$$

Matéria-prima	Largura de folha (m)	Espessura (mm)	Massa específica PP (kg/m ³)	Velocidade de puxo (m/min)
PP	1	0,9	915	20,3
PET	1	0,9	1340	18

Tabela 5 – Valores utilizados para o cálculo do débito teórico de cada matéria-prima.

Relativamente à determinação do desperdício de tiras, tem-se que nas linhas de produção, se retiram duas tiras laterais da folha com largura de cerca de 30 mm por extrudido. No entanto, tanto no caso do PP como no do PET, que são mais difíceis de processar, estas tiras são de 40 mm cada. Utilizando a equação 2 com a largura das tiras, foi possível obter a massa de tiras extrudidas por unidade de tempo.

Por último, determinou-se o desperdício adicional do processo proveniente do corte dos discos, denominado de esqueleto. Este valor foi obtido através do *software SolidWorks* com as dimensões do cortante utilizado para a produção dos discos. Obtida a área gerada de esqueleto, foi possível a sua conversão em massa, e assim calcular a respetiva percentagem de desperdício. A representação do esqueleto encontra-se na figura 24 e as respetivas dimensões do corte na figura 25. É de salientar que na figura 24 se apresenta a folha com 1 m de largura uma vez que esta é extrudida com esta dimensão, sendo depois dividida em duas bobines com 0,5 m cada. A região de divisão encontra-se representada na mesma figura através do tracejado.



Figura 24 – Representação do esqueleto num metro quadrado de folha.



A – Distância de fixação à máquina de corte: 40,1 mm;

- B Diâmetro de corte: 79,9 mm;
- C Passo entre discos: 85 mm.

Figura 25 – Dimensões do corte dos discos na máquina a utilizar.

Uma vez calculadas as camadas de cada laminado, seguiu-se a determinação da formulação da mistura de cada matéria-prima. A decisão de incorporação de aditivos à formulação, nomeadamente o tipo e percentagens de incorporação, foram selecionadas mediante três critérios:

- Revisão bibliográfica;
- Escolha de materiais com compatibilidade para contacto alimentar;
- Experiência de produção.

3.3. Processamento

Para a extrusão foram utilizadas as seguintes matérias-primas: PET, aditivado com *antiblocking* sintético recomendado para folha transparente, composto por sílica; Mistura de PP homopolímero, com

PP copolímero de impacto com o pigmento violeta. Todos os materiais mencionados possuem aprovação para contacto alimentar. As propriedades dos materiais mencionados encontram-se na tabela 6.

	MFI (g/10 min)	3
DD homonolímero	Massa específica (kg/m ³)	905
	Resistência ao impacto (J/m)	35
	Tensão de cedência (MPa)	45
	Deformação à cedência (%)	10
	Temperatura de processamento (°C)	230
PP copolímero	MFI (g/10 min)	3,5
	Massa específica (kg/m ³)	900
	Resistência ao impacto (kJ/m ²)	14
	Tensão de cedência (MPa)	24
	Deformação à cedência (%)	9
	Temperaturas de processamento (°C)	200 - 230
	Viscosidade intrínseca (dL/g)	0,8
PET	Massa específica (kg/m ³)	1340
	Temperatura de processamento (°C)	250

 Tabela 6 – Principais propriedades das matérias-primas utilizadas.

As composições de cada folha, mediante os cálculos feitos e expostos na secção 4.1.: "Formulação e camadas dos laminados" relativamente ao desperdício e as percentagens de aditivação escolhidas encontram-se na tabela 7.

Tabela 7 – Composição percentual (em peso) das folhas produzidas de cada materia-pri	Tabela 7	7 – Composição	o percentual (er	n peso) das [.]	folhas produzidas	de cada matéria-pri
---	----------	----------------	------------------	--------------------------	-------------------	---------------------

Material	Material virgem (%)	Material reciclado (%)	Antiblocking (%)	Pigmento (%)	Copolímero (%)
PET	64,2	33, 8	2		
PET (4 %)	64,2	31,8	4		
PP	47	46		2	5

Para cada matéria-prima foi utilizada uma unidade de extrusão. No caso do PP uma unidade de extrusão convencional composta por duas extrusoras, uma monofuso, responsável por extrudir as camadas externas e uma duplo-fuso responsável pela camada interior, uma vez que consegue debitar maiores quantidades de material e oferece uma melhor capacidade de mistura, nomeadamente com material reciclado [62]. As condições de processamento utilizadas encontram-se na tabela 8.

No processamento do PET foi utilizada uma unidade de extrusão composta por duas extrusoras duplo-fuso co-rotativas, cada uma delas equipada com sistema de desgaseificação por vácuo, permitindo retirar a humidade do material sem necessitar da sua pré-secagem. Na figura 26 encontra-se a representação simplificada do sistema de desgaseificação equipado nas extrusoras utilizadas. As condições de processamento encontram-se de igual modo na tabela 8.



Figura 26 – Representação do sistema de remoção de humidade equipado na extrusoras utilizadas no processamento do PET. Adaptado de: [62].

Tabela 8 -	Condições	de processan	nento utilizadas	na extrusão	das matérias-primas.
------------	-----------	--------------	------------------	-------------	----------------------

Material	Temperaturas de	Temperatura	Velocidade dos rolos de		
matorial	processamento (°C)	Cilíndro 1	Cilíndro 2	Cilíndro 3	puxo (m/min)
PET	250 – 295	18	22	30	18
PP	240 - 280	90	90	85	20

3.3.1. Medição da eletricidade estática

Como abordado anteriormente, nas linhas de extrusão da empresa, é frequente o PET gerar eletricidade estática no seu processamento, podendo originar um problema de *blocking*. Para avaliar a incidência e intensidade do fenómeno recorreu-se ao SIMCO FMX-004, um medidor de campo

eletroestático, capaz de localizar e quantificar cargas elétricas com valores até \pm 30 kV. A medição é feita apontando um feixe de luz para a região a medir, utilizando um distanciamento de 25 \pm 0,5 mm entre aparelho e região. Na figura 27 encontra-se o equipamento em questão.



Figura 27 – Medidor de campo eletroestático SIMCO FMX-004.

Utilizando este equipamento foi realizado o estudo da eletricidade estática no processamento do PET na linha industrial e posteriormente numa linha de extrusão laboratorial, seguindo as seguintes linhas de raciocínio:

• Medição na linha industrial

Nas linhas industriais, após a matéria-prima ser alvo de todos os fenómenos termomecânicos no interior da extrusora, o material extrudido sai pela fieira, é calibrado e arrefecido na calandra, passando posteriormente por um conjunto de rolos de arrefecimento, até ao momento onde é bobinado num mandril de cartão até perfazer uma bobine com as dimensões pretendidas.

As linhas de extrusão são equipadas com ionizadores antes da bobinagem com o intuito de retirar eventual carga elétrica gerada e acumulada no polímero. Assim, utilizando o SIMCO FMX-004, foram efetuadas medições às seguintes regiões da folha aquando do processamento: a região A, localizada logo após o último rolo de arrefecimento (representada na figura 28) e as regiões da B à G, localizadas justamente antes da bobinagem ao longo da largura da folha (representadas na figura 29), sendo as B, C e D situadas na face oposta das regiões E, F e G, respetivamente. Para cada região foram efetuadas três medições.

Uma vez que a folha na região A se encontra localizada antes do ionizador e as restantes depois, esta medição permite avaliar a eletricidade estática proveniente da passagem do material pela calandra e pelo conjunto dos rolos de arrefecimento, e o efeito surtido pelo ionizador na remoção da eventual carga gerada.



Figura 28 – Medição da eletricidade estática após saída dos rolos de arrefecimento.



Figura 29 - Regiões de medição da eletricidade estática na bobinagem da folha.

Paralelamente foi efetuada a medição de eletricidade estática, nas mesmas regiões que as expostas nas figuras 28 e 29 às seguintes matérias-primas:

- PP (utilizado para a folha violeta);
- Mistura de PS com HIPS (PS-HIPS);

A medição da eletricidade estática a estes materiais teve por objetivo efetuar comparações com os valores obtidos no PET e identificar um "fator-chave" responsável pela eletricidade estática gerada neste material.

• Medição na linha laboratorial

Como anteriormente abordado, um dos fatores que influencia o nível de eletricidade estática gerada é a rigidez. Com o intuito de averiguar este fenómeno, através de uma linha de extrusão experimental extrudiu-se PET, de espessura 900 µm, a três diferentes condições (A, B e C) sendo estas idênticas às utilizadas na linha de produção, distinguindo-se apenas a temperatura dos rolos da calandra. Estas diferenças de temperaturas foram utilizadas com o objetivo de induzir tempos de arrefecimento distintos no material, repercutindo-se em diferenças de rigidez aquando do processamento.

As temperaturas utilizadas segundo o ensaio A correspondem às utilizadas aquando da produção na linha industrial, sendo as utilizadas em C correspondentes às do limite máximo da linha para conseguir processar PET em condições ideais. As temperaturas utilizadas em B correspondem ao patamar intermédio entre A e C. Os valores utilizados nas três condições encontram-se na tabela 9 sendo a esquematização da calandra da linha experimental apresentada na figura 30.

Na figura 31 encontram-se representadas as zonas onde foi medida a eletricidade estática através do SIMCO FMX-004. É de salientar que na linha experimental em causa só foi efetuada a medição da folha na bobinagem em apenas uma das faces da folha, uma vez que, é a única região possível de medir utilizando o distanciamento requerido pelo equipamento para conferir um valor correto, e pelo facto de ser a região posterior à passagem do material por todos os rolos constituintes da linha de extrusão em causa. Para cada ponto selecionado foram realizadas cinco medições.

Condição	Temperatura do rolo 1 (°C)	Temperatura do rolo 2 (°C)	Temperatura do rolo 3 (°C)
A	18	22	30
В	40	48	58
С	60	68	78

Tabela 9 - Temperaturas dos rolos de arrefecimento utilizados nas condições A, B e C.



Figura 30 – Percurso do material extrudido na calandra da linha experimental.



Figura 31 – Pontos de medição de eletricidade estática na zona de bobinagem da linha experimental.

3.3.2. Análise e identificação de defeitos

No primeiro ensaio industrial, nomeadamente do PP, foi registado um defeito decorrente da extrusão que comprometeu o aproveitamento da bobine na sua totalidade. Com o intuito de identificar as causas do defeito e resolvê-lo, este foi submetido a uma análise via diagrama de *Ishikawa*, também conhecido como diagrama de espinha, ou causa efeito, representado na figura 32 [83]. A análise e resolução de problemas recorrendo ao *Ishikawa* é um método amplamente utilizado em ambiente industrial, permitindo uma abordagem aos problemas que identifica todas as sua causas possíveis, através de indicação da área a atuar, sendo estas: material, meio ambiente, máquina, mão de obra, método e medição [83]. Este diagrama também facilita a compreensão do problema, diminuindo o tempo de ação e confere a total perceção do fenómeno [83].



Figura 32 - Estrutura de um diagrama de Ishikawa.

• Medição dos gradientes de temperatura

Resultado da análise realizada ao defeito ocorrente, realizou-se um segundo ensaio nas mesmas condições de processamento, acompanhado das etapas expostas na figura 33. Ao efetuar a nova extrusão acompanhada destes dois passos, foi possível determinar a origem do defeito que provocou o desaproveitamento da bobine.



Figura 33 – Etapas adotadas para a identificação da origem do defeito ocorrido.

A calibração da nova linha de compensação, trata-se de uma operação realizada pelo operador, tendo sido no caso da segunda extrusão realizada pelo mesmo. O controlo térmico do processo foi realizado através da câmara termográfica TESTO 869 (presente na figura 34) que tem a capacidade de medir através da radiação infravermelhos perfis de temperatura numa gama entre os -20 °C e os 290 °C. Recorrendo a este equipamento, registaram-se os gradientes de temperatura existentes em regiões da unidade de extrusão críticas do ponto de vista do arrefecimento do material, uma vez que podem estar na origem do problema. As regiões captadas foram: fieira; saída da calandra; e zona de bobinagem

para as duas bobines produzidas pela respetiva unidade de extrusão. A representação das referidas regiões encontra-se na tabela 10 com as respetivas zonas utilizadas na medição da temperatura.



Figura 34 – Câmara termográfica TESTO 869.



 Tabela 10 – Zonas da unidade de extrusão analisadas com a câmara termográfica.

3.4. Caracterização da folha

3.4.1. Testes de tração

Após extrudida a folha de cada uma das matérias-primas realizou-se a sua caracterização mecânica através de ensaios de tração. Este ensaio consiste em testar um provete de amostra com uma geometria normalizada através da aplicação de um esforço de tração com velocidade constante nas suas extremidades, alongando-o até ao momento de rutura. Através do ensaio é possível obter uma curva de força aplicada em função do seu alongamento, que através da área transversal do provete utilizado e do seu comprimento inicial pode ser convertida em tensão-deformação [84].

Este ensaio permite obter informações tais como: tensão de cedência e de rutura do material e deformações de cedência e rutura. Para além disso, através da lei de *Hooke*, representada na equação 3 é possível determinar o módulo de elasticidade do material no seu regime elástico, regime onde as deformações registadas são reversíveis quando retirada a força aplicada [84,85].

$$\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{E} \tag{3}$$

Uma vez que nesta região existe proporcionalidade direta entre a tensão e deformação, o módulo de elasticidade vai corresponder ao declive registado no respetivo gráfico, como representado na figura 35.



Figura 35 – Curva tensão-deformação típica. Adaptado de : [2].

Quanto maior o módulo de elasticidade (E) de um material, maior a força necessária para atingir uma determinada deformação, pelo que esta propriedade se traduz na rigidez do material [2,85].

Na tabela 11 encontram-se esquematizadas as amostras testadas juntamente do intuito do teste realizado a cada uma delas.

Os ensaios foram efetuados segundo a norma ASTM D638 - 14 *Standard Method for Tensile Properties of Plastics* para material com espessura inferior a 4 mm. Para cada uma das amostras testadas foram cortados provetes no sentido de extrusão com as medidas referidas pela norma, representadas na figura 36. Na tabela 9 encontram-se listados os materiais testados, bem com o objetivo do teste. A máquina utilizada para cada um dos ensaios foi a Zwick Roell Z010 sendo para cada um deles utilizada a velocidade de 500 mm/min e para cada amostra testados sete provetes, permitindo obter uma amostragem representativa dos resultados obtidos.

Amostra	Objetivo
PET (0% antiblocking)	- Avaliar a influência do <i>antiblocking</i> no
PET (2% antiblocking)	comportamento mecânico da folha:
PET (4% antiblocking)	
PET (Condição A)	- Avaliar a influência da taxa de arrefecimento do
PET (Condição B)	material no desempenho mecânico do material
PET (Condição C)	
PP	- Comparar desempenho mecânico com a folha
PS-HIPS	de PET e validar a sua influência na eletricidade
	estática gerada.

 Tabela 11 – Amostras caracterizadas via ensaio de tração e objetivo de ensaio.



Figura 36 – Dimensões dos provetes testados seguindo a norma ASTM D638 – 14.

3.4.2. Microscopia de campo claro

A microscopia de campo claro é uma técnica onde é gerado um contraste por alterações na absorção ou na difusão da luz incidente do microscópio nas diferentes zonas da amostra analisada. Os constituintes de uma amostra que absorvam a luz de forma diferenciada possuem uma imagem com padrão de luminosidade que revelam a sua forma e distribuição. Por outro lado, constituintes que desviem a luz do seu percurso devido à diferença de índices de refração deixam de ser captados, revelando os contornos do constituinte com aspeto escuro, sem iluminação.

Esta é uma técnica muito utilizada na caracterização de materiais plásticos, nomeadamente para: caracterização do grau de dispersão e distribuição de pigmentos, uma vez que estes absorvem e difundem a luz de maneira distinta da matriz polimérica, criando um claro destaque na imagem; deteção de partículas contaminantes ou material degradado no polímero; análise granulométrica de cargas, pós ou fibras; entre outros.

De forma a analisar o grau de dispersão e distribuição do *antiblocking*, através do microscópio "Olympus BH2" foi analisada a folha de PET com 2 % e com 4 % de incorporação. Esta medição foi efetuada através de duas tiras retiradas no sentido de extrusão, para cada bobine, utilizando três recortes ao longo da largura de cada folha como apresentado na figura 37, utilizando a ampliação de 20 x 1,2 %.



Figura 37 – Regiões utilizadas para a análise de microscopia de campo claro das folhas de PET.

3.5. Caracterização dos discos

3.5.1. Seleção da temperatura de corte

Um dos requisitos do projeto é de que o rebordo dos discos, e consequentemente dos copos termoformados, tenha a melhor qualidade possível. Com o objetivo de identificar a temperatura ideal a utilizar na máquina de corte, foi efetuada uma simulação de corte. Esta foi feita através do seguinte método: colocaram-se amostras de folha de cada matéria-prima numa estufa de convecção forçada (Binder ED 115) durante um período de 15 segundos, uma vez que se trata do tempo de exposição à temperatura no equipamento de corte dos discos. Posteriormente, através de uma prensa hidráulica e

um cortante à temperatura ambiente, foram cortadas amostras, com a geometria exposta na figura 38, a cada uma das temperaturas testadas, que se encontram expostas na tabela 12. Após efetuados os cortes, estes foram avaliados visualmente a cada temperatura em termos de presença de fissuras (no caso do PET) e de efeito esbranquiçado (PP). A região das amostras cortadas utilizada para a mesma avaliação encontra-se também representada na figura 38.



Figura 38 – Geometria dos provetes cortados para a simulação de corte.

Matéria-prima	Temperatura da estufa (°C)
PET	Sem aquecimento
	40
	60
	80
PP	Sem aquecimento
	40
	60
	80

Tabela 12 – Temperaturas utilizadas no ensaio de simulação de corte.

3.5.2. Processo de corte

O processo de corte da folha em discos foi efetuado por uma máquina de corte constituída por três unidades: unidade de colocação da bobine; unidade de aquecimento e unidade de corte.

A unidade de colocação da bobine, como o nome indica, serve de fixação da mesma, que vai sendo desenrolada ao longo do tempo. A região de aquecimento da máquina é equipada com oito painéis de resistências com temperatura ajustável que efetuam o aquecimento da folha via radiação, como esquematizado na figura 39.



Figura 39 - Exemplificação da zona de aquecimento da folha no equipamento de corte.

A unidade de corte é equipada com cinco punções e respetiva matriz com formato circular. Abaixo da matriz existem acumuladores que empilham os discos em colunas. A representação da região de corte encontra-se na figura 40.



Figura 40 – Zona de corte e empilhamento do equipamento de corte.

• Validação da temperatura de corte

Para efeito de determinação da temperatura de corte ideal, foram cortados no equipamento amostras de discos às temperaturas expostas na tabela 13. As temperaturas foram selecionadas de acordo com os resultados previamente obtidos na simulação de corte de cada uma das matérias-primas.

Uma vez que a dependência da opacidade do PET da temperatura de exposição é um fator a ter em consideração, e pelo facto de o seu corte ser mais complexo, testou-se uma gama mais ampla de temperaturas de corte expostas na tabela 13.

Matéria-prima	Temperatura das resistências R ₁ -R ₈ (°C)
PET	(sem aquecimento)
	50
	60
	70
	80
	90
	(sem aquecimento)
PP	50
	60
	70

Tabela 13 - Temperaturas utilizadas no corte dos discos no equipamento de corte.

Obtidos os discos cortados, efetuou-se a comparação com os resultados obtidos na simulação de corte previamente realizada através do corte dos provetes. A validação foi feita tendo em consideração o aspeto visual, nomeadamente, as fissuras formadas derivadas do corte e do efeito esbranquiçado no rebordo.

• Remoção de eletricidade estática via fio terra

No equipamento de corte, na unidade de colocação da bobine, foi colocado um fio terra com filamentos de cobre, situado antes da região de aquecimento como representado na figura 41. Este foi colocado com o intuito de tentar remover a carga elétrica acumulada pelo PET no processamento e evitar a adesão dos discos entre si. De forma a avaliar o seu efeito, através do medidor SIMCO FMX-004, foi medida a eletricidade estática da folha nos pontos representados na figura 41 (antes do contacto com o

fio) e posteriormente nas colunas de discos nos pontos C_1 , C_2 e C_3 , correspondentes aos pontos previamente medidos. A medição à coluna de discos encontra-se representada na figura 42.

A medição foi efetuada às bobines de 2 e 4 % de PET com *antiblocking*, sendo realizadas a cada uma delas três medições: no início da bobine, a meio e perto do fim, correspondentes às medições 1, 2 e 3, respetivamente.



Figura 41 – Colocação do fio terra na bobine a ser cortada.



Figura 42 – Ponto de medição de eletricidade estática nos discos empilhados, após passagem pelo fio terra.

3.5.3. Turbidez

A medição da turbidez foi realizada às amostras identificadas na tabela 14 onde também se encontra o objetivo de cada medição.

Material	Objetivo do ensaio
PET (folha)	- Verificar a influência das diferentes temperaturas da calandra utilizadas na linha de
	extrusão laboratorial na transparência da folha, permitindo estabelecer um ponto ótimo
	entre transparência da folha e diminuição da eletricidade estática gerada.
PET (discos)	- Avaliar a influência das diferentes temperaturas de corte testadas na transparência do
	material;
	- Avaliar a influência da incorporação de <i>antiblocking</i> na transparência do material.

As medições foram efetuadas através do medidor de turbidez Byk Gardner al-211 a. O cálculo da transmitância foi efetuado através da equação 4, relacionando o fluxo de luz incidente com a transmitida, onde Tt trata-se do fluxo de luz transmitida e Td o fluxo de luz incidente. O ensaio foi realizado segundo a norma ASTM P1003 – 1961 sendo realizadas, por cada amostra, 7 medições.

Transmitância =
$$\frac{T_T}{T_D} \cdot 100 ~(\%)$$
 (4)

3.5.3. Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

A exposição de polímeros semi-cristalinos a diversas temperaturas influencia diretamente a formação de estruturas cristalinas [22]. Este efeito repercute-se nas propriedades mecânicas do material e, no caso de materiais transparentes, na opacidade do mesmo [47]. De forma a avaliar a influência das diferentes temperaturas de corte na cristalização do PET e validar os resultados obtidos na sua medição de transparência, foram efetuados ensaios de DSC para as temperaturas de corte expostas anteriormente na tabela 13.

A calorimetria diferencial de varrimento é uma técnica utilizada na investigação da resposta de materiais poliméricos ao aquecimento [86]. O ensaio consiste na colocação de duas amostras numa câmara, uma contendo material a estudar e outra vazia, que serve como referência. Estas são expostas a um determinado fluxo de calor, e através de um sensor, as diferenças de temperatura entre a amostra e a referência são registadas. O equipamento vai medindo a diferença de quantidade de calor necessária
para aumentar a temperatura de cada amostra e o calor libertado ou absorvido durante o aquecimento. Os resultados são fornecidos sob forma de uma curva de fluxo de calor em função da temperatura, como demonstrado na figura 43.



Figura 43 – Curva típica de um ensaio de calorimetria diferencial de varrimento (DSC). Adaptado de: [86]

Através da curva obtida é possível obter um conjunto de propriedades que permitem a caracterização térmica do material [86]. A temperatura de transição vítrea (Tg) é obtida através da primeira transição endotérmica como observado na figura 43. Através do pico endotérmico e exotérmico é possível, respetivamente, retirar a temperatura de cristalização do material (Tc) e a sua temperatura de fusão (Tm). Através da área correspondente ao pico exotérmico, é possível determinar a entalpia de fusão (ΔH_f), que é utilizada no cálculo do grau de cristalinidade (χ) do material através da equação 5, onde ΔH_f° corresponde à entalpia de fusão de uma amostra do material em questão 100 % cristalino.

$$\chi = \frac{\Delta H_{f}}{\Delta H_{f}^{\circ}} \cdot 100 \; (\%) \tag{5}$$

O equipamento utilizado foi o PerkinElmer DSC 7 seguindo a norma ISO 11357-1:2016 utilizando uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min. Uma vez que o intuito do ensaio foi apenas obter a entalpia de fusão de forma a ser possível calcular o grau de cristalinidade do polímero, foi apenas feito um aquecimento, dos 30 °C até aos 280 °C. O cálculo do grau de cristalinidade foi efetuado através da equação (5), utilizando para o ΔH_f° o valor de 120 J/g [87].

3.5.5. Medição da contração e empeno

Obtidos os discos, tornou-se necessária a sua validação, verificando se estes cumprem as tolerâncias: diâmetro de $79,9 \pm 0,2$ mm e um empeno máximo de 2,4 mm em relação à superfície de apoio. Esta verificação foi feita através de dois *gabarits* com a estrutura apresentada na figura 44, possuindo diâmetros de 79,7 mm e 80,1 mm. Para serem validados, os discos devem ser colocados nos entalhes circulares de ambos os *gabarits* sem exceder a tolerância máxima ou exibir demasiada folga para o limite mínimo.



Figura 44 – Representação do *gabarit* utilizado.

A verificação do empeno foi feita através da ranhura com a altura da respetiva tolerância do empeno, 2,4 mm, colocando os discos como se encontra representado na figura permitindo uma validação num método "passa/não passa", como representado na figura 45.



Figura 45 – Utilização do gabarit na verificação do empeno.

A avaliação foi feita para os discos tanto de PP e PET em cada um dos *gabarit* para cada uma das temperaturas expostas na tabela 13 da secção 3.5.2.: "Processo de corte". Para cada temperatura, avaliaram-se 20 discos de cada uma das cinco cavidades do equipamento de corte, permitindo verificar a uniformidade de corte em cada uma destas.

Após a avaliação dos discos selecionados nos *gabarits*, foi medido o diâmetro em duas direções opostas, através de um micrómetro digital: direção 1, direção de processamento e direção 2, perpendicular à anterior, como ilustrado na figura 46. O empeno foi medido recorrendo a uma superfície plana, como também mostrado na mesma figura.



Figura 46 – Regiões de medição dos discos como indicação da contração e empeno dos mesmos.

4. Apresentação e discussão de resultados

4.1. Formulação e camadas dos laminados

Através da equação 2 e utilizando os valores da tabela 5 da secção 3.2.: "Formulação e definição de camadas dos laminados" obteve-se o débito expectável dos dois materiais: 1003 e 1302 kg/h para PP e PET respetivamente. Posto isto, e recorrendo à equação 1 com os valores de *Set Up* e lote técnico mencionados, chegam-se aos valores de 68,8 kg/h para o PP e 89,3 kg/h para o PET de material proveniente do *Set Up* para incorporar por hora.

Relativamente ao desperdício proveniente das tiras, utilizando a equação 2, utilizando o valor de largura de tiras, determinaram-se os valores de: 80,24 kg/h para o PP e de 104,20 kg/h para o PET.

Para o valor de desperdício gerado no corte, através do *SolidWorks* verificou-se que por metro quadrado de folha extrudida, a área de aproveitamento, corresponde a um valor de aproximadamente 0,6 m², sendo os restantes 0,4 m² desperdício, formando o esqueleto do corte, exibido na figura 24. Uma vez que o débito foi calculado para 1 metro de largura, através de cálculo percentual, aferiu-se a quantidade do débito destinada a ser desperdiçada aquando do corte. Os valores obtidos encontram-se na tabela 15.

Matéria-prima	Área da folha	Desperdício do corte		
	(m²)	(m²)	(kg/h)	%
PP	1	0,4	406,2	40,5
PET	1	0,4	527,5	40,5

Tabela 15 – Desperdício proveniente do corte dos discos.

Posto isto, totalizando todo o desperdício gerado por hora, e avaliando percentualmente em relação ao débito, obtém-se os dados o apresentado na tabela 16.

 Tabela 16 – Desperdício total do processo para ambas as matérias-primas.

Desperdício	Set Up		Esqueleto	Total (kg/b)	Débito	Desperdício
Matéria- prima	(kg/h)	Tiras (kg/ II)	(kg/h)	Total (kg/11)	(kg/h)	(%)
PP	68,79	80,24	406,22	555,26	1003	55,36 %
PET	89,33	104,20	527,5	721	1302	55,36 %

Dos cálculos realizados, verifica-se que é gerado um desperdício de 55,36 %. Esta percentagem corresponde a uma quantidade de, aproximadamente, 555 e 721 kg/h para PP e PET respetivamente, onde num cenário ideal, esta quantidade seria totalmente incorporada. Assumindo o raciocínio de que o débito de cada matéria-prima extrude os 900 µm de espessura total, para cada caso o desperdício gerado corresponde a uma camada de 500 µm.

No entanto, devido à inexistência atual de desperdício gerado, uma vez que o processo não arrancou, a quantidade disponível para incorporação de desperdício nas folhas a extrudir, corresponde a aproximadamente 466 kg/h e 578 kg/h para o PP e o PET respetivamente. Adicionando a estas quantidades 381 kg/h e 464 kg/h de matéria-prima virgem, respetivamente, perfaz-se uma mistura de 55 % de reciclado e 45 % de material virgem, o que permite uma melhor granulometria da mistura à extrusora responsável pela camada central. Utilizando o mesmo raciocínio chegam-se aos laminados com as camadas expostas na figura 47.



Figura 47 – Espessura de camadas para cada uma das matérias-primas.

Formulação da mistura:

Como anteriormente abordado, o PP é um polímero que a baixas temperaturas tem um comportamento mecânico medíocre. Uma vez que o copo se destina a ser armazenado em frigoríficos e/ou congeladores, torna-se necessária e lógica a incorporação de um copolímero com o intuito de combater este efeito. Paralelamente, no caso do PET, apesar de a aplicação ser abaixo da sua Tg, este, ainda assim, é um material rígido e com bastante resistência ao impacto. No entanto, é habitual nas linhas de produção, aquando do seu processamento este material desenvolver e acumular eletricidade estática. Este fator pode justamente levar ao fenómeno de *blocking*, representando uma selagem indesejada entre discos, impedindo o correto funcionamento do processo, nomeadamente na zona de

entrada da máquina termoformadora. Torna-se então relevante aditivar a mistura, nomeadamente com *antiblocking*.

Na tabela 17 encontra-se esquematizado a situação com as respetivas taxas de incorporação.

Matéria-prima	Problema	Solução	Taxa de incorporação
РР	Má resistência ao impacto a baixas temperaturas (0 a - 2 °C)	Adição de PP copolímero à mistura	5 %
PET	Desenvolvimento de eletricidade estática aquando do processamento	Incorporação de <i>antiblocking</i>	2 %

Tabela 17 – Taxa de incorporação de copolímero e antiblocking no PP e PET, respetivamente.

Como mencionado na secção 3.2, foi também extrudido PET com incorporação de *antiblocking* de 4 %. Esta decisão foi resultante de uma revisão do projeto, uma vez que, os 2 % se demonstraram ineficazes na produção do produto final, visível na secção 4.4.2.: "Validação da temperatura de corte no equipamento".

4.2. Caracterização do processo

4.2.1. Medição da eletricidade estática

• Linha industrial

Efetuadas as medições na linha industrial de produção, obtiveram-se os valores apresentados nas tabelas apresentadas no Anexo A. A representação dos dados obtidos para a região A encontra-se no gráfico da figura 48. É de salientar que a barra do gráfico correspondente ao PET não apresenta desvio padrão devido ao facto de todas as medições efetuadas terem registado o valor máximo do equipamento de medida.



Figura 48 – Eletricidade estática medida na região A para as diferentes matérias-primas.

Região A

A partir do gráfico da figura 48, é possível observar que os materiais analisados adquirem carga eletroestática. A hipótese mais provável para o fenómeno registado consiste no facto de ter ocorrido triboeletrificação através do deslize dos materiais nos rolos metálicos das linhas de extrusão, criando uma situação de fricção entre os mesmos.

Todos os materiais analisados apresentaram à saída do conjunto calandra e rolos de arrefecimento carga negativa, o que vai de acordo com a teoria da triboeletrificação. Em diversas séries triboelétricas de referência, os polímeros convencionais encontram-se abaixo dos metais, isto é, com uma permitividade para adquirir os eletrões provenientes dos mesmos [79,88]. Uma vez que os rolos metálicos das linhas de produção são constituídos por alumínio e atendendo ao detalhe da série triboelétrica utilizada para a análise em questão (figura 49), pode-se confirmar que o facto de todos os materiais terem adquirido carga elétrica, nomeadamente negativa, se deve à ocorrência de triboeletrificação resultando numa transferência de eletrões no sentido do rolo para o extrudido.



Figura 49 – Detalhe da série triboelétrica utilizada para a análise de resultados. Adaptado de: [88].

É também visível no gráfico da figura 48 que a triboeletrificação foi mais intensa no PET, onde todas as medições efetuadas levaram o equipamento de medida ao limite, o que não se verificou com o PP e no PS-HIPS. Este fator pode ser explicado pelo facto de o PET, apesar de se tratar de um material dúctil, apresentar uma rigidez superior à do PP e PS-HIPS, favorecendo o deslize do material ao longo dos rolos, sendo este progressivamente friccionado [2,27,72,81]. Este fator é também validado pelo facto de se ter registado um escorregamento brusco do material aquando da sua passagem nos rolos da calandra e de arrefecimento, acompanhado por um efeito "estalado" audível.

Outro fator que poderia explicar o sucedido consiste na diferença de velocidades dos rolos de puxo utilizadas na produção das folhas destas matérias-primas, uma vez que quanto maior for o seu valor, maior a tendência a gerar fricção [72,80]. No entanto, verificando as velocidades utilizadas e apresentadas na tabela 18, observa-se que estas possuem valores próximos e que o material cuja linha de produção possuiu menor velocidade de rolos de puxo foi justamente o PET. Isto permite afastar a possibilidade de este fator ter tido influência na diferença de valores de eletricidade estática registados.

Tabela 18 – Valores da velocidade de puxo utilizados na extrusão das matérias-primas analisadas.

Matéria-prima	Velocidade de puxo (m/min)
PET	18
PP	20,3
PS	35

Região B – G (bobinagem)

Nas figuras 50,51 e 52 encontram-se os gráficos com a comparação entre PET e PP, PET e PS e PP e PS (respetivamente) para os valores de carga obtidos no momento da bobinagem.



Figura 50 – Comparação da carga eletroestática registada no momento da bobinagem entre o PET e o PP.







Figura 52 – Comparação da carga eletroestática registada no momento da bobinagem entre o PP e o PS.

Através dos gráficos das figuras 50, 51 e 52 é possível observar de imediato dois fatores: não uniformidade de polaridade de carga em todas as bobines analisadas e valores de eletricidade estática mais baixos, em módulo, do que os registados à saída dos rolos de arrefecimento, também para cada uma das matérias-primas em cada um dos pontos analisados, o que pode ser justificado pela ação dos ionizadores que equipam cada uma das linhas de extrusão.

É também possível observar que os valores registados no PET são bastante elevados, quando comparados com as folhas tanto de PP como de PS-HIPS que registaram valores praticamente nulos, não atingindo sequer os ± 1 kV, à exceção das regiões B e D da bobine de PS-HIPS com + 2,7 e – 2,9 kV, respetivamente. Podem ter ocorrido dois fenómenos que justificam o ocorrido: mau funcionamento dos ionizadores da linha de extrusão do PET ou, uma ineficiência dos mesmos para a neutralização da folha. Este último torna-se mais lógico uma vez que a carga do PET antes da passagem ionizador é muito mais elevada (em módulo) que as restantes matérias-primas analisadas, principalmente tendo em conta que não foi possível determinar a carga exata do material à saída dos rolos de arrefecimento devido à incapacidade do medidor de eletricidade estática. Para além disso, o PS-HIPS analisado foi processado na mesma linha de produção que o PET, estando exposto aos mesmos ionizadores, onde não se registaram os mesmos resultados.

Todos estes fatores permitem concluir que os ionizadores em questão para o PET, às condições de processamento utilizadas, podem estar a funcionar com défice de poder neutralizador, ou não serem os mais recomendados para o material em questão. Comparando ainda os dados obtidos para o PP e o PS-HIPS verifica-se que estes possuem no momento da bobinagem cargas elétricas baixas (em módulo) e muito similares, à exceção das regiões B e D, que podem ser explicados pela maior velocidade de rolos de puxo utilizada para o PS, o que pode ter aumentado a triboeletrificação ocorrida localmente.

O PS, à semelhança do PET, possui grupos fenil na sua constituição química, fazendo com que este seja um polímero rígido, principalmente abaixo da sua Tg (74 a 105 °C) [2,27,47]. Seria por isso lógico que o material adquirisse mais eletricidade estática do que o PP, com valores até semelhantes aos do PET. No entanto, o PS em questão contém na sua formulação HIPS, um copolímero do PS com a adição de butadieno à sua síntese [2,27]. Esta adição provoca alterações no seu desempenho mecânico, nomeadamente: aumento da resistência ao impacto; redução da tensão de cedência; aumento da capacidade de deformação; e diminuição do módulo (rigidez), tornando-o um material mais flexível [2,27,47]. Este fator pode justificar o facto de o PS ter registado valores similares ao PP, uma vez que estes ao longo de toda a linha exibiram o mesmo comportamento: aderindo e deslizando ao longo dos rolos ao invés de escorregarem com fricção como ocorreu no PET.

Posto tudo isto, pode-se concluir que o motivo mais plausível que justifica os valores observados no PET se deve ao próprio comportamento mecânico do polímero aliado a ionizadores ineficiente para o processo em causa. É também possível concluir que a diferença de polaridade observada entre faces opostas da folha, aliado aos altos valores registados podem estar na origem de um eventual problema de *blocking*, provocando uma adesão indesejável entre a folha e, eventualmente, os discos, dificultando o deslizamento entre si, necessário para o correto funcionamento da termoformadora a utilizar.

Linha laboratorial

Os dados obtidos referentes à medição de eletricidade estática na linha de extrusão laboratorial encontram-se na tabela 36 do Anexo B estando os valores representados no gráfico da figura 53 com a média dos valores registados (em módulo), permitindo observar a influência da temperatura de arrefecimento do material na geração de eletricidade estática. Como anteriormente mencionado a condição A é aquela que possui a temperatura de rolos de calandra mais baixos (18, 22 e 30 °C) e a condição C com as temperaturas mais altas (60, 68 e 78 °C), sendo a B uma condição intermédia (40, 48 e 58 °C).



Figura 53 – Variação da eletricidade estática gerada média em função da temperatura dos rolos da calandra da linha laboratorial.

Através do gráfico da figura 53, é possível observar que nenhum dos valores obtidos chegou, ou ultrapassou, a capacidade de medição do equipamento, os \pm 30 kV. Isto deve-se ao facto de a linha experimental ser constituída por menos rolos metálicos do que a linha industrial, sendo também estes de dimensões inferiores. O conjunto da calandra e rolos de arrefecimento da linha industrial possui rolos com diâmetros entre os 450 e os 900 mm e os da linha experimental entre os 145 e os 175 mm. Esta diferença de diâmetro aumenta a área de contacto entre o rolo e o polímero, originando maiores condições para fricção entre si e consequente eletrificação [72].

Paralelamente, é possível observar uma tendência na variação do nível de eletricidade estática gerada com a temperatura dos rolos da calandra. Na condição A, onde os rolos possuem menor temperatura, foram registados os maiores níveis de eletricidade estática (em módulo), sendo em contrapartida na condição C registados os menores valores.

Estes resultados podem ser explicados pelo facto de temperaturas de rolos mais baixas solidificarem o material mais rapidamente, fazendo com que este no conjunto da calandra e rolo de arrefecimento esteja mais rígido, e uma vez que estes rolos são os de maiores dimensões da máquina, este fator favorece um maior escorregamento do material nesta região. Para temperaturas mais altas o material solidifica mais lentamente, não se encontrando tão rígido no momento de passagem pelos mesmos rolos. Esta explicação torna-se plausível pelo facto de, à semelhança do que foi observado na linha industrial, se ter registado o efeito do escorregamento brusco do material aquando da sua

passagem nos rolos referidos, permitindo afirmar que esta é a região crítica na geração da eletricidade estática.

Atendendo à teoria da triboeletrificação e aos materiais em contacto (PET e alumínio), seria expectável o desenvolvimento de carga negativa no PET. Isto foi observado para cada uma das condições em todos os pontos medidos. Para além disso, também foi possível observar que os valores de carga apresentaram igual polaridade e maior uniformidade de valores. Isto deve-se ao facto de a linha utilizada não possuir um ionizador, fazendo com que não exista um componente que altere a polaridade e os valores de carga elétrica da bobine produzida.

Conclui-se que a temperatura de arrefecimento do PET é um fator que tem influência direta na sua triboeletrificação, sendo o conjunto de rolos da calandra e rolos de arrefecimento os pontos mais críticos na geração deste fenómeno.

4.2.2. Análise e identificação de defeitos

No primeiro ensaio industrial, aquando da extrusão do PP verificou-se o defeito de sobreespessura, como exemplificada na figura 54, apresentando-se no Anexo C as imagens referentes à bobine em questão.



Figura 54 – Representação da sobre-espessura observada.

Este defeito apresentou-se apenas numa das regiões laterais da folha, resultado numa perda de 25 % em peso da bobine extrudida. Recorrendo ao *Ishikawa* com a finalidade de identificar as causas do problema, obteve-se o diagrama da figura 55.



Figura 55 – Diagrama de Ishikawa referente à sobre-espessura verificada.

Identificadas as causas, seguiu-se a análise em detalhe, permitindo identificar os pontos de ação para o resolver num novo ensaio industrial.

• Forma irregular do reciclado (granulometria): A forma e tamanho do reciclado diferem do grânulo de polímero virgem. Esta diferença de granulometria pode provocar variabilidade na alimentação do fuso induzindo alterações súbitas de débito que se podem traduzir em variações de espessura [53,62,89].

• <u>Viscosidade do reciclado</u>: Devido à cisão de cadeias poliméricas do reciclado, resultante da ação das altas temperaturas, a que outrora fora sujeito, há uma diminuição do seu peso molecular e uma consequente diminuição da viscosidade [52,90]. Ao ser misturado com polímero virgem, de viscosidade superior, a viscosidade do material pode variar localmente, o que vai originar flutuações de débito e espessura da folha [52,53].

• <u>Gradiente térmico na fieira:</u> Um perfil de temperaturas desequilibrado na fieira promove zonas com diferentes viscosidades. Zonas mais frias vão aumentar a viscosidade do polímero, provocando maior resistência ao escoamento e, consequentemente haverá menos material a ser expelido, induzindo regiões menos espessas e vice-versa [53,62].

 <u>Temperatura do fundido incorreta</u>: Temperaturas do fundido demasiado elevadas ou baixas, tornamno excessivamente fluido ou viscoso, respetivamente. Isto pode fazer com que este possua acelerações ou desacelerações repentinas dentro da máquina, que fazem variar a pressão da bomba da extrusora. Uma vez que a bomba regula as rotações do fuso da máquina conforme a viscosidade do fundido, este efeito vai originar variações no débito que se podem manifestar como sobre espessuras localizada [89,91].

• <u>Gradiente térmico nos rolos da calandra:</u> Os rolos da calandra têm de possuir temperaturas uniformes em todo o perímetro de forma a promover igual arrefecimento e, consequente, taxa de arrefecimento em toda a largura. Caso contrário, regiões onde o material está mais quente, por se encontrar mais fluído, sofre maior deformação por parte do puxo efetuado pelos rolos e consequentemente maior estiramento, ficando com menor espessura [22,39,53].

• <u>Abertura de fieira assimétrica</u>: Os lábios da fieira devem ter uma abertura uniforme ao longo de toda a secção transversal da folha para induzir um fluxo tão constante quanto possível e não provocar variações de espessura [53,62]. Zonas com folga mais apertada podem restringir o escoamento tonando a folha, nessa região, mais fina e, nas zonas adjacentes, devido à redistribuição de fluxo, mais espessas [53,92].

Linha de compensação não homogénea: Num processo de extrusão corretamente afinado, a calandra opera sempre com linha de compensação. Esta consiste numa quantidade de material acumulada à entrada do primeiro rolo da calandra e tem o intuito de uniformizar o escoamento do fundido ao longo dos rolos, compensando as variações de fluxo a que é sujeito no *air gap* devido à ação da gravidade e temperatura [38,53,89,91]. Esta, quando exagerada, promove sobre-espessura, fazendo com que a "alimentação" aos restantes rolos não seja uniforme, pelo que a máquina deve operar com a linha tão menor quanto possível [17,38,53]. A representação do conceito de linha de compensação encontra-se na figura 56.

• <u>Abertura dos rolos de arrefecimento não uniforme</u>: Esta situação provoca diferenças de folga ao longo da largura da folha, entre esta e o rolo. Isto faz com que as regiões do polímero que estejam sujeitas a pressões mais elevada do que as restantes, se tornem mais finas resultando em gradientes de espessura [53].

70



Figura 56 – Linha de compensação. Adaptado de: [53].

Atendendo à forma como surgiu o defeito, existem causas, *a priori*, que podem ser tidas como menos prováveis tais como: a incorporação de reciclado, visto que a sobre-espessura concentrou-se toda numa só região e não ao longo de toda a largura da folha, com efeitos de pulsação e ondulado. O desalinhamento na folga da calandra aparenta ser uma justificação pouco provável, uma vez que se tal acontecesse, seria de esperar um gradiente de espessura ao longo da largura da folha, sendo a zona com menor folga mais fina e vice-versa. Em contrapartida, a incorreta afinação da fieira, a existência de perfis de temperaturas localmente desequilibrados e uma incorreta linha de compensação apresentam-se como as causas mais prováveis.

Análise dos perfis de temperatura do processo

As imagens capturadas nas zonas analisadas encontram-se expostas na tabela 19.



Tabela 19 – Perfis de temperaturas registados nas regiões analisadas da linha de extrusão.

Através da tabela19, pode-se verificar que nos pontos do processo analisados não existem gradientes de temperatura significativos, à exceção da saída da fieira, apresentando um gradiente entre a zona B e a C de 5 °C. Como anteriormente referido, esta diferença de temperaturas leva diferenças de viscosidade do material, induzindo diferenças de quantidade de material expelido ao longo da largura da fieira.

Em contrapartida, à saída da calandra o gradiente de temperaturas diminuiu para 2 °C entre as extremidades da folha, sendo o gradiente registado aquando da bobinagem de ambas as bobines praticamente nulo: na bobine 1 de 1,5 °C e na bobine 2 de 0,4 °C. Observou-se uma uniformidade de temperatura confirmando que, apesar de o material sair da fieira a temperaturas distintas na sua largura, este é bobinado com as condições para arrefecer todo à mesma taxa de transferência de calor. Isto resulta de um ajuste no equilíbrio de temperaturas efetuado pelo conjunto de rolos da calandra, que reduziu o gradiente para o 2 °C e posteriores rolos de arrefecimento.

Com os resultados obtidos, foi possível concluir que a existência de gradientes de temperatura na linha de extrusão trata-se de uma causa improvável para a sobre-espessura observada aquando do primeiro ensaio.

Posteriormente à extrusão, e de forma a confirmar se a linha de compensação poderia ser a causa do defeito, uma vez que esta diferiu daquela que foi calibrada aquando da primeira extrusão, retirou-se uma bobine de amostra às mesmas condições, onde após 24 horas se mediram, via micrómetro digital, a espessura de quatro amostras com o formato apresentado na figura 57 nos respetivos pontos representados. As quatro amostras foram provenientes das seguintes regiões da bobine: região junto ao mandril (início da bobine); duas amostras na região do meio da bobine; e uma amostra no fim da bobine. Os resultados obtidos encontram-se expostos no gráfico de figura 58 com as respetivas tolerâncias.



Figura 57 – Amostra/tira utilizada na medição da espessura dos quatro pontos analisados.



Figura 58 – Variação de espessura das amostras selecionadas nos pontos analisados.

Verificou-se deste modo, que a bobine de amostra não apresentou sobre-espessura em toda a largura das regiões analisadas, cumprindo as tolerâncias requeridas, sendo também visível que não existe nenhum ponto onde a espessura registou tendencialmente uma maior espessura nas amostras medidas.

Não se observando o defeito ocorrente do primeiro ensaio industrial, conclui-se que a variação de temperatura é uma causa pouco provável do problema. Conclui-se, de igual modo, que a causa mais plausível estaria num eventual excesso de linha de compensação nomeadamente na região da sobre espessura. Esta conclusão torna-se mais plausível na medida em que a homogeneidade da linha depende da sensibilidade do operador.

4.2. Caracterização da folha

4.2.1. Testes de tração

Na apresentação e discussão de resultados dos ensaios de tração aos materiais testados apenas se apresentam os dados referentes ao limite elástico do material, uma vez que, o pretendido é que as folhas produzidas não ultrapassem este limite e devido ao facto de os resultados obtidos para a região plástica apresentarem desvios padrão elevados, que tornam a sua análise imprecisa e pouco percetível. As curvas de tensão-deformação obtidas dos materiais testados encontram-se no Anexo D.

• Avaliação do efeito do antiblocking

Na figura 59 encontram-se representados os gráficos relativos aos dados obtidos para os ensaios realizados à folha de PET com diferentes taxas de incorporação de PET. Na figura 60 encontra-se representada a evolução do módulo do material com o aumento de incorporação do *antiblocking*.









Através dos gráficos da figura 59 é visível que a tensão de cedência registou uma variação muito pequena, onde praticamente não se verificou uma influência direta do *antiblocking*, pelo que se pode

concluir que este não surtiu efeito na resistência do material à cedência. No entanto, relativamente à deformação, observou-se um aumento acompanhado da incorporação.

Como espectável, e uma vez que os valores de tensão de cedência se mantiveram praticamente constantes e os de deformação de cedência aumentaram, com o aumento da percentagem de incorporação, registou-se uma ligeira diminuição do módulo, tornando o material ligeiramente menos rígido.

A literatura não é ampla quanto ao efeito da incorporação de *antiblockings*, nas propriedades mecânicas dos materiais poliméricos. No entanto, Chuayjuljit *et al.* [73] demonstraram que a incorporação de *antiblocking*, de sílica, surtiu efeito nas propriedades mecânica em filme de LDPE, nomeadamente na tensão de cedência e deformação de rutura que diminuíram significativamente. Cargas minerais como a sílica, quando incorporadas nos polímeros, podem atuar como agentes nucleantes no material atuando como pontos de cristalização alterando as propriedades mecânicas e óticas de um material polimérico [22,38].

Estes tipo de aditivos não deve interferir nas propriedades mecânicas do material, uma vez que o seu propósito é migrar para a superfície criando na superfície rugosidade no material que diminui a área de contacto [71]. No entanto, não foi o que se registou no caso em questão. Este pode ser um indicador de que a mistura de PET com *antiblocking* possua aglomerados de aditivo na matriz, evidenciando uma má dispersão do mesmo, o que pode estar na origem da alteração do comportamento mecânico do material.

Efeito da temperatura dos rolos da calandra

Na figura 61 encontram-se representados os gráficos relativos aos ensaios de tração obtidos do PET extrudido na linha laboratorial às três condições testadas. Na figura 62 encontra-se representado o gráfico com os módulos obtidos. A condição A corresponde ao PET calandrado à gama de temperatura entre os 18 e os 30 °C, B entre os 40 e 58 °C e C entre 60 e 78 °C, como referido na secção 3.3.1.



Figura 61 – Efeito das condições A, B e C na tensão e deformação de cedência da folha de PET.





A partir dos gráficos da figura 61 verifica-se que, com o aumento da temperatura dos rolos da calandra, há um aumento da tensão de cedência, e que esta é atingida para menores deformações. Este fator pode ser explicado pelo fenómeno da cristalização. Temperaturas superiores tornam o arrefecimento do material mais lento, induzindo uma janela temporal suscetível a um maior desenvolvimento de estruturas moleculares organizadas e compactas (cristalites), que conferem ao material regiões de restrição a solicitações mecânicas, repercutindo-se numa maior rigidez e menor capacidade de deformação [8,22].

Por outro lado, também seria expectável obter o oposto para a tensão e deformação. Maiores temperaturas de arrefecimento permitem que as orientações moleculares impostas pelo processamento relaxem mais facilmente, retornando a uma conformação mais aglomerada, tornando o material menos orientado [2,47]. Isto resultaria numa menor tensão de cedência do material e uma maior capacidade de deformação à medida que a temperatura dos rolos da calandra aumenta, uma vez que as moléculas não se encontram tão orientadas [53,62].

No entanto, tendo em conta os dados obtidos, torna-se visível que o efeito da cristalização se sobrepôs ao da orientação molecular imposta pelo processamento, o que se torna de certa forma lógico, uma vez que o material foi processado numa linha de extrusão experimental com muito menores dimensões que uma linha industrial, capaz de induzir maiores orientações moleculares, uma vez que tem capacidade de débito muito superior.

Como verificado, o módulo registou um pequeno aumento com o aumento da temperatura da calandra. Tendo em conta tudo o que foi anteriormente abordado e atendendo a que o módulo se trata de uma medida de referência da rigidez do material, pode-se concluir que o material segundo a condição C (com maiores temperaturas de arrefecimento) se torna mais rígido, com maior resistência à tensão e menor capacidade de deformação.

Comparação entre folhas das matérias-primas analisadas

Na figura 63 apresentam-se representados os dados obtidos para o PET, PP e o PS-HIPS. Na figura 64 encontram-se os valores obtidos para o módulo de elasticidade dos materiais analisados.



Figura 63 – Comparação do desempenho mecânico entre o PET e o PP.





Através dos gráficos da figura 63 é possível observar que o PET é o material que apresenta maior tensão de cedência e o PP a maior capacidade de deformação. Estes resultados eram esperados, uma vez que o PP é um material dúctil, com boa capacidade de deformação, resultante de uma baixa Tg, que lhe confere mobilidade molecular que permite um movimento entre as cadeias moleculares aquando da solicitação mecânica [22,27]. O PET, por se tratar de um material rígido e com uma Tg entre os 75 e os 85 °C, apresentou uma maior tensão e menor capacidade de deformação [25,27].

A mistura PS-HIPS demonstrou a menor tensão e deformação de cedência. Isto deve-se ao facto de os grupos fenil constituintes do PS tornarem o deslizamento entre as cadeias poliméricas muito difícil aquando do estiramento do material, criando um "aprisionamento molecular" [47]. Isto faz com que este tenha pouca capacidade de deformação, ao contrário do que acontece com as poliolefinas como é o caso do PP, que apenas possuem grupos funcionais pouco volumosos, que permitem um fácil deslizamento, tornado polímero flexível [22,47]. No entanto, as partículas de butadieno dispersas provenientes do HIPS conferem ao polímero uma maior capacidade de se deformar pontualmente como resposta ao estímulo mecânico ao invés de partir imediatamente [22,26,27]. Este fator surte um efeito imediato na redução do módulo do material, tornando-o um polímero mais flexível [27].

Analisando o gráfico da figura 64 e utilizando o módulo como medida de referência da rigidez do material pode-se verificar que o PET é o material mais rígido, sendo esta propriedade similar entre o PP e a mistura de PS-HIPS. Estes resultados vão de acordo com o que foi observado na medição de eletricidade estática das diferentes folhas, na medida em que a rigidez do PET favorece o seu escorregamento ao longo dos rolos da linha de extrusão e consequentemente a sua triboeletrificação.

4.2.3. Microscopia de campo claro

As imagens capturadas na microscopia de campo claro encontram-se expostas na tabela 37 do Anexo E. Para efeitos de análise de resultados foram selecionadas e abordadas as imagens que se seguem, uma vez que são as que melhor ilustram os resultados observados.

As misturas entre materiais, ou entre materiais e aditivos/ *masterbatchs*, podem ser classificadas em dois aspetos: distribuição (presença de um determinado elemento no volume total do material) e dispersão (uniformidade de tamanho do elemento inserido no material) [2,93]. A exemplificação destes conceitos encontra-se esquematizada na figura 65.



Figura 65 – Classificação de mistura. Adaptado de: [93]. Uma vez que as partículas do *antiblocking* absorvem e difundem a luz de forma distinta da matriz polimérica, estes destacam-se nas imagens capturadas com um efeito claro/branco, visível nas imagens capturadas, como assinalado na figura 66.



Figura 66 – Presença do *antiblocking* nas folhas de PET. Ampliação: 20 x 1,2 %.

Através das imagens capturadas, foi possível observar que tantos na folha de 2 % quanto de 4 % de incorporação, a mistura apresentou uma boa distribuição de *antiblocking*, em todas as regiões analisadas. No entanto torna-se percetível, em algumas das amostras, a presença de alguns aglomerados, como destacados na figura 67.



Figura 67 – Aglomerados de *antiblocking* presentes nos recortes da região B das folhas de PET. Ampliação: 20 x 1,2 %.

Torna-se claro que ambas as imagens demonstram uma má dispersão, isto é, aglomerados de *antiblocking* como dimensões muito variáveis. Este efeito é claramente muito mais acentuado nos 4 %, e é visível na maioria das amostras analisadas. A amostra cujo efeito é mais evidente encontra-se presente na figura 68 com o destaque dos aglomerados mais significativos.



Figura 68 – Destaque de má dispersão observada na mistura de PET com 4 % de *antiblocking*. Ampliação: 20 x 1,2 %.

Na folha com 2 % o efeito não é tão visível, sendo a amostra da figura 69 aquela onde é visível uma dispersão menos satisfatória, com os aglomerados de maiores dimensões igualmente assinalados.



Figura 69 – Amostra de mistura de PET com 2 % de *antiblocking* com pior dispersão. Ampliação: 20 x 1,2 %. Paralelamente, também foram capturadas regiões onde a dispersão se apresenta com melhor qualidade, como apresentado na figura 70.





Através da visualização global dos resultados obtidos, não é visível uma tendência clara para um maior ou menor número de aglomerados de aditivo numa determinada região, verificando-se o efeito ao nas regiões assinaladas da folha, sobretudo na de 4 %.

Uma má mistura entre aditivos ou *masterbatch* e uma matriz polimérica, está na origem de diversos defeitos de um material [47,53]. A má dispersão está associada ao surgimento de efeitos secundários tais como defeitos superficiais e alterações localizadas na morfologia do material, o que se repercute diretamente nas suas propriedades mecânicas e óticas [47,53,71]. Este fenómeno pode também provocar um aumento indesejável da opacidade, uma vez que as regiões segregadas, atingindo

determinadas dimensões, podem criar restrições à luz incidente dispersando-a, tornando o polímero mais opaco [38,47]. Torna-se por isso importante garantir uma boa mistura entre estes componentes de forma a evitar efeitos secundários indesejáveis e que por vezes são difíceis de prever, o que pode ser alcançado com compatibilidade química entre aditivo e matriz e utilizando esforços de corte consideráveis no processamento [47].

Existem diversas causas que podem justificar a má dispersão observada. Na figura 71 segue-se o diagrama de Ishikawa seguida da análise da explicação das possíveis causas apontadas.



Figura 71 – Diagrama de Ishikawa referente à má dispersão verificada

• <u>Antiblocking inapropriado:</u> O antiblocking utilizado pode possuir uma densidade muito superior à do polímero, fazendo com que este se segregue significativamente tanto na tremonha, devido às oscilações da extrusora, como durante o transporte no cilindro, originando uma mistura dispersiva [1,62].

• <u>Percentagem de incorporação incorreta:</u> Segundo a literatura, as taxas de incorporação de *antiblocking*, nomeadamente nos filmes e folha, devem encontrar-se numa gama entre os 0,5 e os 1,5 % em peso, para garantir um desempenho correto do produto [2,4]. No entanto, nas formulações do projeto utilizaram-se as percentagens de 2 e 4 %, o que pode ter comprometido a qualidade da mistura. As incorporações podem ter excedido a capacidade de mistura da máquina, criando os aglomerados observados.

• <u>Temperatura de fundido inadequada:</u> Uma temperatura de mistura demasiado elevada vai provocar uma diminuição da viscosidade do material. Esta diminuição repercute-se num decréscimo da contrapressão, fazendo com que o tempo de residência diminuía. Este fator confere à mistura uma menor oportunidade de desagregar aglomerados de aditivo, criando uma mistura com menor homogeneidade [53,89].

 <u>Velocidade do fuso demasiado elevada</u>: Velocidade de fuso excessiva não confere ao material tempo de residência suficiente para que ocorra uma mistura com qualidade, uma vez que pode não ocorrer plasticização suficiente [89,94].

A produção do PET com *antiblocking* foi feita, como mencionado na secção 3.3. através de uma unidade de extrusão constituída por extrusoras duplo-fuso co-rotativas, as mais indicadas para o processamento de mistura de materiais, e com uma relação de L/D de 52 [38,62]. Estes fatores, aliados a condições de processamento devidamente ajustadas, deveriam garantir uma boa dispersão do aditivo em causa. Porém, como observando, as amostras de 4 % demonstram o contrário, o que corrobora a hipótese de esta taxa ter excedido a capacidade de mistura das extrusoras em questão, especialmente quando a incorporação em causa ultrapassa amplamente os valores citados na literatura (0,5 a 1,5 %). Todos estes fatores permitem concluir que a causa mais plausível para o fenómeno observado se trate da incorporação excessiva.

4.2.3. Turbidez

No gráfico da figura 72 encontram-se expostos os dados obtidos da medição da turbidez em relação ao PET extrudido na linha experimental. Na tabela 38 do Anexo F encontram-se os dados das medições efetuadas ao material em causa.

85





Através dos dados obtidos, é possível observar um ligeiro aumento da turbidez do material acompanhado pelo aumento das temperaturas da calandra utilizadas na linha de extrusão experimental. O aumento da turbidez entre condições é muito ligeiro, registando da condição B para a A um aumento de 0,44 % e de B para C de 0,74 %, aumentos inferiores a 1 % que não são visualmente percetíveis. A partir destes dados pode-se afirmar que o aumento da temperatura de arrefecimento do material surte um aumento na sua opacidade, no entanto o aumento é extremamente baixo, permitindo afirmar que, para o material em causa, a temperaturas utilizadas não são suficientes para afetar a transparência do material.

4.4. Caracterização dos discos

4.4.1. Verificação da temperatura de corte

Os cortes obtidos através do ensaio da prensa e estufa para a verificação da temperatura de corte para o PET e PP encontram-se na tabela 20 e 21, respetivamente.

• PET

Temperatura (°C)	Representação
Sem aquecimento	
40	
60	
80	

Tabela 20 – Cortes obtidos para o corte de chapa de PET.

Através dos resultados obtidos pode-se concluir que, para o PET, o aumento da temperatura tem influência direta na qualidade do corte. Isto deve-se ao facto de que o comportamento mecânico dos materiais poliméricos ser influenciado pela sua temperatura [47,85]. O aumento da temperatura provoca um aumento da mobilidade molecular, tornando o material mais dúctil, o que se traduz numa maior capacidade de deformação, fazendo com que o material ao ser exposto ao corte, possua uma tendência menor para estilhaçar e quebrar de forma mais abrupta, característica da fissura e rutura dos materiais frágeis (com menor capacidade de deformação) [3,95,96].

Também é possível verificar um ligeiro aumento da opacidade do material nos 80 °C. Este fenómeno pode ser explicado pelo fenómeno cristalização: maiores temperaturas, induzem uma maior mobilidade molecular do polímero, fazendo com que estas possuam uma tendência superior para se compactarem em estruturas cristalinas de maiores dimensões que, atingindo uma dimensão superior ao comprimento de onda da luz visível, tornam o polímero mais opaco [2,22,85]. Uma vez que a Tg do PET se encontra entre os 70 – 80 °C, este fator corrobora o ligeiro acréscimo da opacidade do material registado, uma vez que a partir desta gama de temperaturas as moléculas do polímero ganham maior mobilidade molecular, facilitando a sua compactação aquando do arrefecimento [25,27].

Uma vez que o pretendido no projeto é que o disco de PET alie um rebordo com qualidade e a maior transparência possível, pode-se concluir que para o efeito, a utilização de uma gama de temperaturas próximas dos 60 °C na máquina de corte seja a mais recomendada para esta matéria-prima.

• PP

Temperatura Representação (°C) Sem aquecimento 40 60 80

Tabela 21 – Cortes obtidos para o corte de chapa de PP.

Através dos resultados obtidos pode-se concluir que, à semelhança da folha de PET, o aumento da temperatura melhorou a qualidade do corte do PP. No entanto, analisando os cortes efetuados com aquecimento a 80 °C, como expostos na tabela 21, pode-se observar um espaçamento entre as amostras cortadas (assinalado em detalhe na figura 73), apesar de estas terem sido fotografadas sobrepostas entre si.



Figura 73 – Espaçamento registado entre provetes de PP cortados a 80 °C.

O espaçamento observado resulta do empeno da folha. Isto pode-se dever ao facto de esta temperatura ter sido suficiente para promover uma relaxação significativa da orientação molecular induzida pelo processo de extrusão. Este fator leva a que as moléculas retornem a uma conformação de menor estado de energia, desorganizada, originando diferenças não uniformes e localizadas de orientação do material, traduzindo-se no empeno [47,85].

Este fenómeno é particularmente mais comum e acentuado em polímeros semi-cristalinos e com maior grau de cristalização como é o caso do PP [2,47]. Quanto mais cristalino um polímero for, maior a probabilidade de se formarem zonas com diferentes graus de cristalização, o que consequentemente, leva à formação de regiões com diferentes espessuras, fazendo com que estas regiões não arrefeçam à mesma taxa temporal, provocando as diferenças de contração que estão na origem do aparecimento do empeno [47,85].

Posto isto, pode-se concluir a temperatura de 60 °C é a mais indicada para o corte do PP, uma vez que oferece uma qualidade satisfatória e sem originar o empeno.

4.4.2. Validação da temperatura de corte no equipamento

Nas tabelas 22 e 23, encontram-se os cortes obtidos para o PET e PP, respetivamente no equipamento de corte dos discos. O critério de seleção das temperaturas usadas seguiu o seguinte raciocínio: uma vez que o melhor corte foi obtido para os 60 °C para ambas as matérias-primas no ensaio anterior (secção 4.4.1.) testaram-se as temperaturas de 50 °C (10 graus abaixo), 60 °C e 70 °C (10
graus acima), criando uma gama de 20 °C que permitisse uma determinação mais rigorosa da temperatura ideal. Tendo em conta a maior precisão de aquecimento do equipamento de corte, comparativamente com a estufa utilizada no corte dos provetes, foram utilizadas exclusivamente as temperaturas de 80 e 90 °C para o PET com o objetivo de verificar se as mesmas erradicavam as fissuras do corte sem comprometer a transparência do material. Para além disso, foram cortadas amostras sem aquecimento com o intuito de validar a influência da temperatura no corte do material, independente do método.

Tabela 22 – Amostras dos discos cortados de PET para as diferentes temperaturas testadas no equipamento de corte.

Temperatura (°C)	Corte
Sem aquecimento	
50	
60	
70	
80	
90	

Tabela 23 – Amostras dos discos cortados de PP para as diferentes temperaturas testadas no equipamento de corte.



Das imagens expostas nas tabelas 22 e 23, à semelhança do que ocorreu na secção 4.4.1., verifica-se o aparecimento de alguma rebarba e pequenas fissuras inerentes ao corte, sendo que o aumento da temperatura melhora a sua qualidade na medida em que reduz este efeito. O corte via punção e matriz expõe a chapa a ser cortada a esforços físicos tais como a tração e compressão como exemplificado na figura 74. Isto leva a que o material exiba sempre pequenos defeitos na região do rebordo do corte, uma vez que estes esforços vão fazer com esta zona "rasgue", resultando nas regiões exemplificadas na figura 75, encontrando-se na figura 76 o detalhe de um dos discos cortados com as referidas regiões assinaladas, que permite confirmar o sucedido.



Figura 74 – Fenómenos físicos ocorrentes no corte de punção matriz de um material. Adaptado de: [97].



Figura 75 – Regiões resultantes do corte via punção e matriz de uma chapa. Adaptado de: [106].



Figura 76 – Presença das principais zonas resultantes do corte por punção matriz assinaladas num dos discos cortados.

Comparando com as amostras obtidas no teste de corte através da prensa e estufa da secção 4.4.1., verifica-se que os discos das tabelas 16 e 17 possuem um corte mais limpo. Isto deve-se ao facto de que a qualidade do corte de um material depender diretamente da ferramenta de corte, nomeadamente a sua geometria e afiação [96,98]. Este fator torna lógica a diferença observada, na medida em que o cortante utilizado no corte com a pensa e o da máquina, por terem funções distintas têm qualidade também distinta. Outro fator que justifica esta diferença trata-se da velocidade de corte, uma vez que, no método da simulação de corte a velocidade induzida é manual e na máquina é automática e superior, o que se reflete diretamente na qualidade de corte de um material [61,96–99]. Apesar disso, o método permitiu determinar uma janela de temperaturas ideal para ambas as matérias-primas.

Relativamente ao PET conclui-se que, a partir dos 60 °C, se regista uma melhoria do corte, apresentando-se este com um aspeto menos rugoso, sendo este praticamente inexistente a 80 e 90 °C. Os resultados registados podem ser explicados pelo aumento da ductilidade do material com o aumento da temperatura especialmente a partir dos 70 °C uma vez que esta temperatura se encontra próxima à Tg do material. Conclui-se neste âmbito que a melhor temperatura para cortar os discos de PET reside nos 90 °C, porém, a diferença registada para os 80 °C é pouco evidente, podendo esta última ser utilizada com alguma poupança de energia. No entanto, seria expectável um aumento de opacidade visivelmente maior a partir dos 80 °C tendo em conta aquilo que foi registado nos ensaios de corte previamente efetuados, o que não se observou. Isto pode ser explicado pelo facto de o aquecimento do equipamento de corte ser mais rigoroso do que a estufa utilizada no ensaio, como previamente mencionado, ou pelo facto de a temperatura não ter sido a mesma que a pretendida a testar.

Quanto ao PP, foi possível observar de igual modo uma relação entre maior temperatura e qualidade de corte, apresentando as amostras sem aquecimento, a 50 e 60 °C o aparecimento de

pequenos fios de material para além das pequenas aparas e o efeito esbranquiçado, como apresentado na figura 77 evidenciando cortes pobres.



Figura 77 – Fios de material residuais registados no corte dos discos de PP.

No entanto, a 70°C este efeito desaparece, aliado a um corte homogéneo e de melhor qualidade, permitindo concluir que esta é a melhor temperatura para cortar o PP.

• Corte dos discos com 2 % de antiblocking

Na verificação do corte dos discos de PET às temperaturas anteriormente selecionadas, verificouse a adesão entre discos sobrepostos para as 5 cavidades constituintes do equipamento de corte. O efeito de aderência entre os discos encontra-se representado na figura 78, encontrando-se assinalados os principais pontos com marcas de aderência entre pares de discos colados.



Marcas de aderência

Figura 78 – Discos de PET sobrepostos com as marcas de adesão/aderência assinaladas.

O efeito observou-se em diversos discos provenientes de toda a bobine, o que apresenta um claro entrave ao funcionamento do produto, cujo deslize entre discos e capacidade de descolagem são essenciais. Este fenómeno justificou a procura por uma solução, sendo a primeira alternativa testada a incorporação do dobro da percentagem de *antiblocking*, isto é, 4 %. No entanto, o efeito continuou a ser observado, para todas as cavidades. Em contrapartida os discos de PP não demonstraram, para qualquer condição o problema ilustrado na figura 78.

4.4.3. Remoção de eletricidade estática via fio terra

Os dados obtidos para a medição do efeito do fio de cobre na eletricidade estática encontram-se na tabela 39 do Anexo F. Na tabela 18 encontram-se representados sob forma de gráficos a diferença (em módulo) da eletricidade estática medida entre cada ponto da folha antes de contactar com o fio de cobre (P_1 , P_2 e P_3) e os valores para as colunas de discos empilhados provenientes das mesmas regiões (C_1 , C_2 , C_3). As barras dos gráficos assinaladas a escuro indicam a ocorrência de mudança de polaridade de carga



Tabela 24 – Diferenças de carga (módulo) registadas antes e após contacto da folha com o fio de cobre.

Analisandos os gráficos da tabela 18, verifica-se que existe uma redução, em módulo, da carga eletrostática após passagem pelo fio de cobre. Este fator pode ser explicado pelo facto do fio ter surtido efeito de "*grounding*", tendo sido capaz de direcionar parcialmente o fluxo de eletrões, fazendo com que a coluna de discos registasse carga de menor intensidade nas regiões analisadas [72]. No entanto, seria expectável que após contacto com o fio, as colunas possuíssem, nos pontos analisados, uniformidade de carga, o que não se observou, registando a totalidade das colunas de 2 % carga positiva e as colunas do PET 4 % valores positivos e negativos sem nenhum padrão lógico. Não existe uma explicação plausível para o sucedido, porém, existem alguns fatores que tornam o método menos preciso. O facto de a comparação ser feita entre a medição na face da folha e nos discos já empilhados não é a mais precisa, uma vez que constituem regiões diferentes. Idealmente a comparação deveria ser efetuada com a mesma região da folha imediatamente após o contacto com o fio de cobre. No entanto, dada a natureza da máquina de corte isso é inviável uma vez que não é possível efetuar a medição com o distanciamento requerido pelo equipamento.

Aparte disso, também se regista que os valores de diferença de carga são superiores para ambas as bobines em $P_1 - C_1$, e os menores valores em $P_3 - C_3$, permitindo concluir que o fio teve uma maior incidência do lado esquerdo da bobine. O facto de este resultado ter sido verificado em ambas as bobines, permite conferir algum "rigor" ao método. Porém, o efeito do fio não teve influência no anulamento da selagem de discos para ambas as incorporações, demonstrando-se como uma solução ineficaz.

4.4.4. Turbidez

No gráfico da figura 79 encontram-se expostos os dados obtidos da medição da turbidez em relação aos discos de PET cortados às diferentes temperaturas testadas. A totalidade dos valores medidos encontram-se na tabela 39 do Anexo G.



Figura 79 - Variação da turbidez dos discos de PET com o aumento da temperatura de corte.

Dos dados da figura 79, é possível observar um aumento da opacidade (turbidez) do material acompanhado pelo aumento da temperatura de corte. O valor de turbidez mais baixo foi obtido nos discos sem aquecimento e o mais alto com o aquecimento a 90 °C, sendo a diferença entre as duas condições de 1,6 %.

É também possível observar que na gama de temperaturas entre 50 e 70 °C, que os valores obtidos são praticamente idênticos, não se registando diferenças significativas. No entanto, a partir dos 80 °C regista-se um aumento ligeiro, atingindo os 5,4 %, e a 90 °C o valor atinge os 6 %, o valor mais elevado. Estes resultados eram expectáveis devido ao consequente aumento da cristalização com o aumento da temperatura e tempo de arrefecimento do material,

O gráfico da figura 80 ilustra o efeito da incorporação de 4 % de *antiblocking* na turbidez dos discos obtidos e cortados à temperatura de 70 °C.



Figura 80 - Variação da turbidez dos discos de PET com a incorporação de antiblocking.

Como é possível observar, um aumento de 2 % de *antiblocking* implicou no material um incremento de 9,67 % na turbidez. Este trata-se de um aumento significativo, percetível visualmente, como apresentado na figura 81 resultando num disco com pouca transparência e quase opaco.



4 %





O aumento da opacidade por parte dos *antiblockings* é um fator inerente à sua incorporação em materiais transparentes [47,74]. Este tipo de aditivos, possuindo um tamanho superior ao comprimento de onda da luz visível e/ou quando dispersos e distribuídos em quantidades significativas, vão representar restrições à transmissão da luz, difundindo-a em diversas direções e conferindo opacidade

ao material [17,22,70,73]. O efeito da difusão luz através de partículas dispersas no material encontrase representada na figura 82.



Figura 82 – Difusão da luz incidente num material através das partículas dispersas. Adaptado de: [100].

Conclui-se assim que a incorporação de 4 % *antiblocking* é uma solução pouco viável, pois torna o disco visivelmente mais opaco, perdendo a característica transparente, requisito do projeto, especialmente tendo em conta que, esta percentagem não garantiu um empilhamento dos discos sem adesão entre os mesmos, como anteriormente exposto na secção 4.4.2.

4.4.5. Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

No gráfico da figura 83 encontra-se representada a evolução do grau de cristalinidade do material com o aumento da temperatura de corte dos discos. O gráfico da figura 84 representa a diferença de grau de cristalinidade registada no material para os 2 e 4 % de incorporação de *antiblocking*, ambos expostos à temperatura de 70 °C aquando do corte. No Anexo H encontram-se as curvas obtidas para cada uma das temperaturas testadas. É de salientar que nos gráficos das figuras 83 e 84 não se encontram representados os desvios-padrão associados uma vez que, apenas foi realizado um ensaio para cada amostra analisada.



Figura 83 – Evolução do grau de cristalinidade com o aumento da temperatura de corte dos discos de PET.

Relativamente ao gráfico da figura 83, verifica-se em primeira análise que o aquecimento do PET surte efeito no seu grau de cristalinidade, sendo que este regista um aumento à medida que a temperatura de corte sobe. Isto torna-se evidente na medida em que a amostra sem aquecimento registou o menor grau de cristalinidade e a amostra aquecida a 90 °C o maior, sendo a diferença percentual entre estas de 8,33 %.

De acordo com a literatura [2,17,27,101] o PET trata-se de um material com comportamento peculiar no que toca à sua cristalização. Este quando solidificado a partir do estado fundido, cristaliza a uma velocidade baixa. Em contrapartida, quando aquecido a temperaturas acima da sua Tg (situada entre 67 e 81 °C), e não arrefecido a uma velocidade suficientemente rápida, cristaliza a velocidades superiores, encontrando-se o pico entre os 170 e os 180 °C que corresponde a uma gama intermédia entre a sua Tg e a sua Tm, apresentando maior grau de cristalinidade [27,101]. Isto faz com que este material tenha pouca tendência a tornar-se opaco aquando do processamento, uma vez que arrefecido a uma taxa suficientemente rápida apresenta-se como totalmente amorfo [27,101]. Para além disso, a taxa de cristalização do PET é sobretudo governada pela sua viscosidade intrínseca, sendo que este fator compromete o tamanho das suas estruturas cristalinas [27].

Tendo tudo isto em consideração, seria expectável registar um ligeiro aumento do grau de cristalinidade acompanhado pela subida da temperatura de corte, até ser atingida a Tg do PET utilizado (78 ± 2 °C), sendo a partir daí esperado um aumento mais significativo. No entanto, apesar de as temperaturas de 80 e 90 °C terem registado os maiores graus de cristalinidade, o maior incremento percentual registou-se entre a amostra sem aquecimento e os 50 °C (temperatura mais baixa testada).

Estes resultados permitem afirmar que o reaquecimento do material surte efeito na cristalização do mesmo. No entanto a diferença entre a utilização de temperaturas entre os 50 e os 90 °C não é significativa.

Através do gráfico da figura 84 pode-se observar que, com o aumento da percentagem de *antiblocking*, regista-se uma diminuição do grau de cristalinidade de 3,11 %. Este resultado pode-se explicar pelo facto de o *antiblocking* poder ter surtido efeito de agente nucleante. Este tipo de agentes provocam um aceleramento da cristalização do material originando um aumento do número de cristalites de tal forma que reduz o espaço disponível para a formação de estruturas cristalinas com maiores dimensões, traduzindo-se numa diminuição do grau de cristalinidade [17,47,53].



Figura 84 – Variação do grau de cristalinidade do PET com a incorporação de antiblocking.

4.4.6. Contração e empeno

As medições da contração e empeno dos discos de cada matéria-prima encontram-se no Anexo I, estando os dados esquematizados nos gráficos das figuras que se seguem.

<u>Contração</u>

Os resultados obtidos relativamente à contração dos discos de PET, PET 4% e PP encontram-se representados nos gráficos das figuras 85, 86 e 87 respetivamente. Na tabela 25 encontra-se representada a diferença de diâmetros registada para cada amostra. O cálculo da diferença foi feito subtraindo a direção 2 (direção perpendicular ao processamento) à direção 1 (direção do processamento).



Figura 85 – Contração dos discos de PET.



Figura 86 - Contração dos discos de PET com 4% de antiblocking.



Figura 87 – Contração dos discos de PP.

Tabela 25 -	Diferenças	da média	dos diâmetros	registadas n	ias duas	direções	dos discos obtidos.	

Matéria-prima	Temperatura de corte (°C)	Diferença de diâmetros (mm)
	Sem aquecimento	0
	50	0,01
PFT	60	0,01
	70	0
	80	0,02
	90	0,01
PET (4 %)	70	0,11
	Sem aquecimento	0,02
PP	40	0,02
	50	0,02
	60	0,06

A exposição dos polímeros ao aumento de temperaturas provoca nos mesmos um aumento de mobilidade molecular, fazendo com que as suas moléculas sofram uma reorganização e se aglomeram em conformações de menor energia aquando do seu arrefecimento, o que pode provocar a contração do material e alteração das suas dimensões [2,47]. Posto isto, seria expectável um aumento da contração do material acompanhada pelo aumento da temperatura de corte para ambas as matérias-primas, o que é possível observar, manifestando-se pela redução gradual do diâmetro dos discos cortados

Através do gráfico da figura 85 verifica-se que os discos de PET excedem o diâmetro máximo admissível em todas as condições testadas, ao contrário do que acontece com o PP, tendo sido este efeito visível na validação via *gabarit*, para ambas as matérias-primas, como exposto na figura 88.





Este fator pode ser explicado pela diferença de cristalinidade entre as matérias-primas. Uma vez que o PP se trata de um material semi-cristalino e o PET, apesar de semi-cristalino, encontrar-se sob uma forma maioritariamente amorfa (evidenciado pela sua transparência e baixa cristalinidade), seria de esperar que o PP apresentasse maior contração, o que foi registado. Ao contrário dos polímeros amorfos, que contraem relativamente ao seu coeficiente de expansão térmica, os semi-cristalinos possuem um fator adicional na sua contração, a sua cristalinidade. Se estes tiverem temperatura suficiente, as suas moléculas vão desagrupar-se parcialmente e aquando do arrefecimento vão-se aglomerar novamente formando regiões cristalinas [22,47]. Com isto, o volume livre do material diminui, uma vez que as estruturas cristalinas ocupam menos volume, fazendo com que o material contraia de forma superior [2,27]. Para além disso, existe sempre a probabilidade de formação de estruturas cristalinas de diferentes dimensões, que acaba por induzir um arrefecimento não uniforme na totalidade do material [47,85].

Também é possível registar que as medidas da direção 1 (medida no sentido do processamento) nunca ultrapassam as da direção 2. Isto deve-se ao facto de que a contração das cadeias poliméricas ser sempre superior na direção do fluxo, uma vez que possuem uma maior orientação neste sentido, estando mais suscetíveis à reorganização [2,47].

A diferença de relaxação das orientações impostas pelo processo entre o PET e o PP também poderia justificar a diferença de contração registada para cada matéria-prima [2]. No entanto, esta parece uma razão pouco plausível dada a diferença de apenas 2,3 m/min de velocidade de rolos de puxo da linha de cada material.

<u>Empeno</u>

Nos gráficos das figuras 89,90 e 91 encontram-se representados os resultados obtido para o empeno do PET, PP e PET 4 % respetivamente.



Figura 89 - Valores de empeno obtidos para o PET.



Figura 90 - Valores de empeno obtidos para o PET com 4 % de antiblocking.



Figura 91 – Valores de empeno obtidos para o PP.

Uma vez que se verificaram diferenças de diâmetros nas duas direções dos discos, seria expectável o aparecimento de algum empeno para ambas as matérias-primas, uma vez que se comprovou que o material não contraiu de igual forma em todas as direções.

Analisando os dados obtidos para o PET e o PP (figuras 89 e 91), é possível observar que nenhuma das temperaturas utilizadas excedeu ou atingiu o limite admissível, os 2,4 mm. Para além disso, também se verifica, em cada material, que o aumento do empeno é acompanhado pelo aumento

da temperatura de corte, explicado pelo efeito do aumento da mobilidade molecular e consequente relaxação da orientação molecular do material [38,53].

Os valores do empeno do PP são superiores aos do PET, o que pode ser corroborado pelo facto de as diferenças entre os diâmetros medidos do PP serem superiores às do PET, como demonstrado na tabela 25.

Através do gráfico da figura 90 verifica-se que o PET com 4 % de incorporação excedeu os 2,4 mm e registou a maior diferença entre diâmetros, podendo-se afirmar que o material contraiu de forma muito distinta nas duas direções principais gerando um empeno excessivo. Como observado nas secções 4.2.3. e 4.4.5. , o *antiblocking* na mistura de 4 % encontra-se mal disperso e surtiu um efeito de agente nucleante na mistura. Posto isto, o que pode ter ocorrido, é que essa má dispersão pode ter provocado alterações pontuais na morfologia do material, repercutindo-se em alterações localizadas no arrefecimento do material, pela diferença de cristalinidade, induzindo o empeno registado.

Conclui-se então que às temperaturas utilizadas, ambas as misturas de PET com antiblocking não cumprem as especificações de diâmetro requeridas, sendo que a mistura de 4 % excede o empeno máximo, levando a uma necessidade de revisão ao projeto. Por outro lado, às condições utilizadas, os discos de PP cumpriram todas as especificações requeridas.

5. Estudo da nova solução produtiva

No âmbito do projeto, foi requerido um aumento da cadência de fabrico dos discos, para uma ordem de grandeza de cerca da produção de 1 milhão por dia, com a possibilidade de também fabricar, paralelamente, discos com 66,6 mm de diâmetro. Contudo, o equipamento de corte utilizado apenas possui uma capacidade de produção de 3000 discos por hora. Isto significa que, mesmo operando em regime de 24 horas a capacidade por dia restringe-se a 72 000 *tokens*, muito abaixo do pretendido, especialmente tendo em consideração não é possível aproveitar a totalidade da bobine devido ao efeito memória nas regiões mais próximas do mandril.

Torna-se por isso necessária a aquisição de um novo equipamento de corte que consiga dar resposta à produção pedida, antecedida de um estudo e avaliação. O corte via punção e matriz de material plástico não é comum, sendo esta uma técnica mais utilizada em chapas metálicas de baixa espessura. No entanto, uma vez que os materiais poliméricos são possíveis de maquinar através de instrumentos convencionais utilizados para o metal, o estudo e seleção de alguns dos aspetos do equipamento de corte foi baseada em literatura referente a chapas metálicas [61].

Requisitos:

Para além da cadência de produção mencionada, existem uma série de requisitos que o novo equipamento de corte tem de possuir, nomeadamente:

• Garantia de qualidade de corte para discos de PET e PP;

Como anteriormente verificado, o aquecimento da folha antes do corte surtiu efeito direto na qualidade do corte de ambas as matérias-primas. Apesar disso, este aspeto não é exclusivamente determinante na obtenção de um corte com qualidade. Existem outros fatores determinantes na qualidade de corte de materiais poliméricos nomeadamente: geometria da ferramenta, tensão aplicada, profundidade do corte e velocidade do mesmo [61,96,99]. Torna-se por isso essencial ter todos os aspetos mencionados em conta na escolha de um novo equipamento, principalmente pelo facto de não se ter conseguido eliminar na totalidade os defeitos dos rebordos dos discos independentemente das temperaturas utilizadas.

Neste âmbito destacam-se a geometria da ferramenta e a tensão aplicada. Relativamente à geometria do punção, existem dois aspetos fulcrais: o diâmetro (uma vez que se trata de corte em discos) e o comprimento [98]. De acordo com a *American Society for Metals* [102], para chapas metálicas com

espessuras acima dos 2,18 mm o diâmetro do punção deve corresponder a, pelo menos, 70 % da espessura da chapa a ser cortada. Uma vez que se trata de material termoplástico cuja espessura no máximo atingirá os 1,1 mm, esta regra não será aplicada, permitindo a liberdade da utilização de diâmetros variados. Quanto ao comprimento da ferramenta de corte, o recomendado segundo Boff *et al.* [103], é de que este corresponda a 8 vezes o diâmetro a utilizar, de forma a evitar a encurvadura do punção em relação à chapa a cortar. No entanto, uma vez que se trata de chapa de material termoplástico, a encurvadura do punção é algo improvável de ocorrer, dada a diferença de dureza dos materiais.

Relativamente à tensão a aplicar, a literatura refere que no corte de punção matriz, a tensão necessária para provocar a rutura do material situa-se entre os 50 e os 80 % da tensão máxima do material [103,104]. Posto isto, para casos cuja razão entre o diâmetro do punção e a espessura da chapa a cortar for superior a 2, pode-se utilizar a equação 6, que fornece a tensão necessária ao corte de cada matéria-prima, que será um dos requisitos da máquina a adquirir [103,104].

$$\tau_{\rm c} = 0.8 \,\sigma_{\rm máx} \tag{6}$$

Uma vez que os diâmetros pretendidos são de 79,9 e 66,6 mm e a espessura da folha é de 0,9 mm, podendo, para outras situações atingir os 1,1 mm, a equação 6 pode ser aplicada. Utilizando para o valor de tensão máxima, assinalada como $\sigma_{máx}$ na equação 6, os valores de tensão máximos registados nos ensaios de tração efetuados no âmbito do trabalho, presentes na secção 4.2.1., chegam-se aos valores expostas na tabela 26.

Matéria-prima	$\sigma_{máx}$ (MPa)	τ _c (MPa)
PET	60,07	48,06
PP	39,32	31,46

Tabela 26 – Tensão necessária para o corte via punção matriz para os dois materiais em questão.

Conclui-se, portanto, que o equipamento de corte deve possuir capacidade de gerar uma tensão de corte de pelo menos 50 MPa garantido a produção em PP e PET.

Inclusão de uma unidade de colocação da bobine para esta se desenrolada;

Na eventualidade de se selecionar um equipamento com o mesmo princípio que o atual, tornase necessária a inclusão de uma unidade de colocação da bobine para que esta seja desenrolada e, com espaçamento suficiente para a instalação de um periférico como um ionizador, que permita combater a eletricidade estática acumulada pelo PET.

• Empilhamento automático;

Uma vez que se trata de um produto com contacto alimentar direto, é fundamental reduzir ao máximo o contacto direto com o operador, diminuindo o risco de contaminações. Este aspeto permite também uma maior eficiência do tempo de produção.

• Precisão de ferramenta

Apesar de os materiais poliméricos serem possíveis de maquinar através de equipamentos convencionais e projetados para metais, estes possuem propriedades físicas diferentes, o que acarreta algumas implicações. Os materiais plásticos pelo facto de serem mais dúcteis, são mais aptos a sofrerem deformação proveniente da pressão do corte, o que exige ferramentas com maior grau de precisão e que fixem bem o material, para evitar o efeito [61]. Paralelamente, o facto de possuírem um coeficiente de expansão térmica cerca de 10 vezes superior aos metais faz com que tenham uma tendência superior a empenar e a proporcionar um corte menos preciso [22,61]. Posto isto, tem-se que para além de uma ferramenta com elevado grau de precisão, a uniformidade de aquecimento é um aspeto a ter em consideração, de forma a evitar o efeito.

Na tabela 27 segue-se a síntese dos requisitos necessários para o futuro equipamento de corte: **Tabela 27** – Requisitos necessário para o equipamento de corte do projeto.

Requisitos					
Cadência de produção	1 milhão p/ dia				
Geometria de ferramenta de corte	Precisa, sem restrições significativas				
Tensão mínima necessária	50 MPa				
Aquecimento da folha	Recomendado, mas não necessário				
	Unidade de colocação de bobine				
Periféricos	Ionizador				
	Empilhamento automático				

Soluções:

Dado o montante disponível para investir neste projeto, existem três soluções de equipamento que cumprem os requisitos abordados, sendo estas descritas de seguida, nomeadamente com as vantagens e desvantagens associadas.

1. Termoformadora adaptada

Uma das soluções passaria pela aquisição de uma nova máquina termoformadora, utilizando o molde para o corte dos discos.

Vantagens:

• Versatilidade

A opção por esta solução permite intercalar entre o molde de corte e um molde convencional de termoformação, permitindo ao equipamento desempenhar duas funções conforme a produção pretendida. Este fator acrescenta segurança ao investimento na medida em que, caso o projeto não obtenha a procura pretendida, pode ser amortizado funcionando como termoformadora convencional.

• Zona de aquecimento da máquina

Uma vez que as temorformadoras convencionais são equipadas pela unidade de aquecimento, precedida da região de enformação, esta pode ser igualmente utilizada, antecedendo o corte, o que vai melhorar a qualidade de corte. Para além disso pode ser selecionada uma unidade com um método de aquecimento mais preciso que evite defeitos como o empeno, o que se apresenta como uma vantagem.

Desvantagens:

• Transporte

As unidades fabris de extrusão e termoformação não se encontram na mesma localização, o que envolve o transporte das bobines produzidas. Este processo dura cerca de três dias uma vez que envolve a colocação e embalamento da bobine em paletes, produção e colocação da devida etiqueta e organização logística. Isto representa uma enorme desvantagem, comprometendo o ritmo de produção e datas a cumprir.

2. Prensa mecânica

Outra solução abordada trata-se de uma prensa mecânica de corte, projetada por um fornecedor externo.

Vantagens:

• Melhor qualidade de corte

O princípio de corte deste equipamento, apesar de ser via punção-matriz, possui uma tecnologia adicional baseada em calcadores que permite obter um corte com qualidade, para ambas as matériasprimas, sem necessitar do seu aquecimento, o que permite uma redução do gasto energético e consequentemente monetário.

Desvantagens:

• Menor versatilidade de utilização

Ao contrário da termoformadora, este tipo de equipamento apenas trabalha como máquina de corte. Isto representa uma desvantagem na medida em que, caso o conceito não obtenha procura, o equipamento fica sem utilização, representando um ativo parado e sem rendimento.

• Inclusão de periféricos

Para além do custo de equipamento, é necessário a instalação de uma unidade de colocação e desenrolamento da bobine para que a folha seja cortada, o que representa uma desvantagem em relação a uma termoformadora, que já tem na sua constituição essa mesma região. Para além disso, é necessário a incorporação de um mecanismo/ferramenta que garanta o embalamento e empilhamento dos discos.

• Necessidade de transporte

Do mesmo modo que a termoformadora adaptada, o transporte também se apresenta como uma desvantagem, uma vez que este equipamento se encontrará presente na unidade de termoformação da empresa.

3. Corte "in-line"

Surge também a opção de efetuar o corte em linha, idêntica à técnica de termoformação contínua, ou *in line*, isto é, a extrusão da folha seguida do seu corte na mesma linha de produção, como exemplificado na figura 92 [1,2]. Esta técnica implicaria a adaptação de uma linha de extrusão ou a aquisição de uma nova para o efeito.



Figura 92 – Termoformadora "in line". Adaptado de: [1].

Vantagens:

• Desperdício reduzido;

O desperdício do corte, pode ser reaproveitado aquando da produção. Incorporando um moinho na linha de produção, o esqueleto proveniente do corte pode ser triturado e pronto para ser colocado na tremonha quase que imediatamente [38]. Este fator permite assim uma maior incorporação do desperdício do processo e um maior controlo do mesmo.

• Aproveitamento da temperatura;

Uma vez que a folha é diretamente extrudida para a calandra deslocando-se de seguida para a região de termoformação, a folha possui algum calor residual [27]. Este pode ser aproveitado para obter *tokens* com melhor qualidade de corte sem ser necessário uma unidade de aquecimento. Para além disso, tanto o PP como o PET tratam-se de materiais semi-cristalinos, sendo que aquando do arrefecimento tendem a contrair e empenar mais, o que pode comprometer as tolerâncias e dimensões das partes termoformadas [2,27]. Utilizando esta técnica, elimina-se o risco deste fenómeno uma vez que não é necessário reaquecer o material [27,37]. Paralelamente, estes materiais requerem mais energia para aquecer, o que implica maiores gastos. Ao poder aproveitar a temperatura residual da folha para o corte, esta etapa é eliminada [37].

• Ausência da bobinagem da folha

Uma vez que a folha é extrudida diretamente para a termoformadora não existe a necessidade de a bobinar, tornando-se dispensável a unidade de bobinagem. Este fator é também vantajoso uma vez que elimina a existência do efeito memória, que impede o aproveitamento da bobine na sua totalidade [26,27]. Não existindo o enrolamento a folha pode ser sempre continuamente aproveitada, reduzindo também o desperdício.

• Sem necessidade de transporte

Cortando os discos diretamente seguidos da extrusão, estes podem ser imediatamente embalados e armazenados numa só unidade. Isto permite eliminar os três dias de espera de transporte entre unidades fabris, sendo apenas transportada para o cliente.

Desvantagens:

• Processamento de diferentes matérias-primas

O facto de o projeto requerer duas matérias-primas apresenta-se como uma desvantagem uma vez que se tratam de matérias-primas com comportamento reológico e químico distinto, e processá-los na mesma linha de produção não é o mais recomendado, uma vez que na eventualidade de aparecimento de resíduos de um material, estes não se misturam, representando numa impureza. Para além disso, e como anteriormente abordado, o PET requer uma pré-secagem, ou uma linha equipada com vácuo que lhe possa retirar humidade, ao contrário do PP.

• Tempo de ação na correção de defeitos reduzido

O tempo de ação na resolução de defeitos torna-se alto, uma vez que não é recomendado, ao observarem-se não conformidades nos discos, se pare a extrusora, o que pode levar à degradação do material e a um novo arranque para estabilizar o processo. Por outro lado, observando-se defeitos na folha, haverá inevitavelmente discos de má qualidade [1,2,27].

• Limitação de espessura de folha

Esta técnica não é recomendada para folha com espessuras inferiores ou iguais a 500 µm, pois perdem temperatura muito rapidamente, podendo comprometer a qualidade do corte [27]. Isto apresenta uma limitação na utilização da gama de espessuras a utilizar.

• Compatibilidade de ritmo produtivo

Para um bom funcionamento da técnica, torna-se necessário que o ritmo de extrusão seja compatível com o ritmo de corte do equipamento. Isto pode trazer desvantagens na medida em que pode limitar os débitos da extrusora [27].

De seguida segue-se a tabela 28 com a síntese das vantagens e desvantagens das opções disponíveis.

Solução	Vantagens	Desvantagens	
	Versatilidade de utilização		
Termofomadora adaptada	Presença de zona de	Transporte	
	aquecimento		
		Transporte	
Balancé de corte	Corte com melhor qualidade	Falta de versatilidade	
		Necessidade de periféricos	
	Desperdício reduzido	Utilização limitada	
Temofomadora adantada "in	Temperatura residual da folha	Tempo de ação corretivo alto	
line"	Sem bobinggem	Limitação de espessuras	
	Sem bobinagem	utilizadas	
	Sem transporte	Débitos limitados	

Tabela 28 – Síntese das vantagens e desvantagens das soluções abordadas para o projeto.

6. Conclusões e sugestões de trabalhos futuros

Através dos resultados obtidos e analisados ao longo da dissertação, pode-se afirmar em primeira análise que num processo de extrusão, a folha extrudida sofre eletrificação sendo o seu mecanismo indutor a sua triboeletrificação com os rolos metálicos das linhas de extrusão. Dos materiais analisados, o PET destaca-se pelo facto de ter sido aquele que adquiriu mais eletricidade estática, sendo bobinado com cargas relativamente altas e com polaridade não uniforme, o que se deve a dois aspetos: rigidez elevada comparativamente com o PP e PS-HIPS (comprovado pela diferença de módulos de elasticidade obtidos nos ensaios de tração) e incapacidade dos ionizadores da linha de extrusão neutralizarem as cargas elevadas desenvolvidas ao longo do processo. Este fenómeno apresenta-se como o mais plausível para a selagem excessiva observada entre os discos sobrepostos, especialmente tendo em consideração que o mesmo não acontece nos discos/ *tokens* de PP.

Através da extrusão de PET na linha experimental foi possível concluir que o aumento da temperatura de arrefecimento do material reduz a eletricidade estática desenvolvida, o que pode apresentar-se como uma ação corretiva para combater o efeito. Para além disso, este aumento de temperaturas surte um efeito pouco significativo quer na transparência do material quer nas suas propriedades mecânicas como foi observado nos ensaios de turbidez e de tração efetuados à folha de PET, respetivamente.

A adesão entre os discos compromete totalmente o desempenho do produto, o que levou à decisão de aumentar para o dobro a percentagem de *antiblocking* (4 %), como medida de revisão do projeto. Porém, esta solução mostrou-se como sendo ineficaz e desvantajosa na medida em que não evitou a adesão e surtiu efeitos secundários negativos no material tais como: má dispersão do aditivo, o que levou a alterações na morfologia do material; perda de transparência e empeno excessivo dos discos. Estes fatores permitem concluir que a incorporação deste aditivo não é uma solução viável para o projeto.

Relativamente ao corte dos discos, foi possível observar que para ambas as matérias-primas, o aparecimento de defeitos provenientes do corte é inevitável, sendo a temperatura de aquecimento da folha um fator determinante para a qualidade do mesmo: no caso do PP reduz o efeito esbranquiçado, no do PET elimina o aspeto fissurado e lascado. Para ambas as matérias-primas os 70 °C apresentaram-se como a temperatura ótima de corte.

Os discos de PP produzidos cumprem todas as especificações tanto de empeno como contração, ao contrário dos de PET que para todas as temperaturas de corte testadas ultrapassaram o limite de diâmetro admissível, para ambas as incorporações de *antiblocking*. Através dos dados obtidos, pode-se concluir que a utilização de temperaturas superiores a 90 °C pode ser benéfica na medida em que provoca maior contração, fazendo com que o diâmetro se aproxime do pretendido, sem desenvolver empeno e opacidade significativos. Esta solução tem a desvantagem de requerer um maior gasto de energia.

Quanto à nova solução produtiva, pode-se concluir que o corte de discos em contínuo é aquela que traz mais vantagens e que melhor se enquadra no intuito do projeto, principalmente pelo facto de não requerer transporte do material entre unidades fabris e permitir aproveitar na totalidade tanto o desperdício gerado como a temperatura residual das folhas para obter cortes de boa qualidade sem necessidade de aquecimento. Todavia, devido ao facto de o projeto ainda se encontrar numa fase inicial e não ser possível prever a procura que este vai ter, a aquisição de uma nova termoformadora com maior ritmo produtivo apresenta-se como a solução mais rentável na medida em que não requer instalação de periféricos e na eventualidade de o projeto não obter a procura pretendida, pode desempenhar a função de termoformadora convencional, bastando que para isso se troque o molde.

Devido ao facto de os discos de PET apresentarem *blocking*/aderência excessiva, torna-se necessário em ensaios futuros estudar e aplicar soluções para este problema, tais como: aplicação de silicone nas camadas externas do PET; utilização de novos ionizadores na linha de extrusão e na máquina de corte; avaliação do efeito com temperaturas de calandra mais altas do que as habitualmente utilizadas; entre outras.

Para além disso, os diâmetros ultrapassam o limite máximo admissível, o que requer um novo estudo de temperatura ótima de corte para o PET, na medida em que lhe permita contrair o suficiente sem ultrapassar o empeno admissível.

Futuramente, seria também relevante avaliar a influência da rugosidade superficial das folhas extrudidas na eletricidade estática gerada, permitindo uma maior compreensão do fenómeno da triboeletrificação ocorrente nas linhas de extrusão. Este teste pode ser efetuado através de um rugosímetro. Seria igualmente relevante estudar a relação da velocidade de rolos de puxo na eletricidade estática da folha de PET e como as diferentes velocidades podem influencia a orientação do material.

7. Referências bibliográficas

- 1. P. E. Mitchel, Plastic Part Manufacturing. *Tool Manuf. Eng. Handb.* (Michigan: Society of Manufacturing Engineers, 1998).
- 2. S. Selke & J. Culter, *Plastic Packaging Properties, Processing, Applications and Regulations* (Munich: Hanser Publications, 2016).
- 3. C. A. Harper & E. M. Petrie, *Plastics Materials and Processes a Concise Encyclopedia* (New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2003).
- 4. S. Ebnesajjad, *Plastic Films in Food Packaging: Materials, Technology and Applications* (Amsterdam: Elsevier, 2013).
- 5. K. Marsh & B. Bugusu, Food Packaging-Roles, Materials and Environmental Issues. *Journal of Food Science*, 72 (2007) 39–55.
- 6. D. Raheem, Application of plastics and paper as food packaging materials An overview. *Nutricion and Food Science*, 25 (2012) 177–188.
- 7. J. Jambeck, R. Geyer, C. Wilcox, T. Siegler, M. Perryman, A. Andrady, R. Narayan, & K. Law, Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science*, 347 (2015) 768–770.
- 8. O. G. Piringer & A. L. Baner, Characteristics of plastic materials. *Plast. Packag. Mater. Food Barrier Funct. Mass Transp. Qual. Assur. Legis.* (Weinheim: Wiley-VCH, 2000), pp. 9–46.
- 9. PlasticsEurope, *Plastics The Facts 2019* (Düsseldorf, 2019).
- 10. Mergers Alliance, *European Plastic Packaging* (London, 2012).
- 11. L. M. Duizer, T. Robertson, & J. Han, Requirements for Packaging from an Ageing Consumer's Perspective. *Packaging Technology and Science*, 22 (2008) 187–197.
- 12. S. Allahvaisi, Polypropylene in the Industry of Food Packaging. *Polypropylene* (Rijeka: InTech, 2012), pp. 3–22.
- 13. H. Ritchie & M. Roser, Plastic Pollution. *Our World Data*, 1 (2018).
- 14. C. Wilcox, E. Sebille, & D. Hardesty, Threat of plastic pollution to seabirds is global, pervasive, and increasing. *PNAS*, 1 (2015) 1–6.
- 15. D. Cressey, Bottles, bags, ropes and toothbrushes: the struggle to track ocean plastics. *Nature International Weekly Journal of Science*, 536 (2016) 263–265.
- 16. M. Gross, Oceans of plastic waste. *Current Biology*, 25 (2015) 93–96.
- 17. S. Engelmann, *Advanced Thermoforming: Methods, Machines and Materials, Applications and Automation* (New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2012).
- 18. WRAP, *Plastics Market Situation Report* (2019).
- 19. Diretiva (UE) 2018/852. (2018) 142-150.
- 20. M. Forrest, Recycling of Polyethylene Terephthalate (Shawbury: Smithers Rapra Technology Ltd,

2016).

- 21. F. Awaja & D. Pavel, Recycling of PET. *European Polymer Journal*, 41 (2005) 1453–1477.
- 22. T. A. Osswald & G. Menges, *Materials Science of Polymers for Engineers* (Munich: Hanser Publications, 2012).
- 23. H. C. Lau, S. N. Bhattacharya, & G. J. Field, Influence of Rheological Properties On the Sagging of Polypropylene and ABS Sheet for Thermoforming Applications. *Polymer Engineering and Science*, 40 (2000) 1564–1570.
- 24. PlasticsEurope, *The Compelling Facts About Plastics An analysis of plastics production, demand and recovery for 2006 in Europe* (Düsseldorf, 2006).
- 25. M. V. Pergal & M. Balaban, Poly(Ethylene Terephthalate): Synthesis and Physicochemical Properties. *Polyethyl. Terephtalate Uses, Prop. Degrad.* (New York: Nova Science Publishers, 2017), pp. 1–103.
- 26. S. A. Ashter, *Thermoforming of Single and Multilayer Laminates* (Amsterdam: Elsevier, 2014).
- 27. J. L. Throne, *Understanding Thermoforming* (Munich: Hanser Publications, 2008).
- 28. T. Whelan & J. Brydson, *Practical Rheology Handbook* (eDoc Publish, Inc., 2002).
- 29. D. Mancini, Sandro, G. Mattos, Itley, & R. F. Almeida, Determinação da viscosidade intrínseca do poli (tereftalato de etileno) de garrafas. *An. do 7º Congr. Bras. Polímeros* (2003), pp. 474–475.
- G. Kostov, A. Atanassov, & D. Kiryakova, Rheological Behaviour of Recycled and Virgin Polyethyleneterephthalate and Mixtures of Them. *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*, 4 (2013) 255–270.
- M. Freire, A. Damant, L. Castle, & F. Reyes, Thermal Stability Of Polyethylene Terephthalate (PET): Oligomer Distribution And Formation Of Volatiles. *Packaging Technology and Science*, 12 (1999) 29–36.
- I. Duarte, A. Tavares, P. Lima, D. Andrade, L. Carvalho, E. Cannedo, & S. Silva, Chain extension of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate): Effect of processing conditions and reprocessing. *Polymer Degradation and Stability*, 124 (2016) 1–19.
- 33. J. Scheirs, *Polymer Recycling: Science, Technology and Applications* (John Wiley & Sons, Inc, 1999).
- F. La Mantia & M. Vinci, Recycling poly(ethyleneterephthalate). *Polymer Degradation and Stability*, 45 (1994) 121–125.
- 35. B. Bimestre & C. Saron, Chain Extension of Poly (Ethylene Terephthalate) by Reactive Extrusion with Secondary Stabilizer. *Materials Research*, 15 (2012) 467–472.
- 36. Sikoplast, PET Recycling without loss of Viscosity. *International Fiber Journal*, 25 (2010) 41.
- 37. A. Emblem & H. Emblem, *Packaging Technology: Fundamentals, materials and processes* (Cambridge: Woodhead Publishing, 2012).
- 38. C. Maier & T. Calafut, *Polypropylene: The Definitive User's Guide and Databook* (Plastics Design Library, 1999).

- 39. J. Goff & T. Whelan, The Dynisco Extrusion Processors Handbook (Dynisco, 2000).
- W. Kissel, J. Han, & J. Meyer, Polypropylene: Structure, Properties, Manufacturing Processes, and Applications. *Handb. Plypropylene Polypropyl. Compos.* (New York: Marcel Dekker, Inc., 2003), pp. 11–35.
- 41. C. Rosa & F. Auriemma, Structure and physical properties of syndiotactic polypropylene: A highly crystalline thermoplastic elastomer. *Progress in Polymer Science*, 31 (2006) 145–237.
- 42. H. Maddah, Polypropylene as a Promising Plastic: A Review. *American Journal os Polymer Science*, 6 (2016) 1–11.
- 43. Z. Ariff, A. Ariffin, S. Jikan, & N. Rahim, Rheological Behaviour of Polypropylene Through Extrusion and Capillary Rheometry. *Polypropylene* (Rijeka: InTech, 2012), pp. 29–48.
- 44. D. Tripathi, *Practical Guide to Polypropylene* (Shawbury: Rapra Technology, 2002).
- 45. J. Karger-Kocsis, Amorphous or atactic polypropylene. *Polypropyl. An A-Z Ref.* (Dordrecht: Kluwer Publishers, 1999), pp. 7–12.
- 46. D. W. Posch, Polyolefins. *Appl. Plast. Eng. Handb. Process. Mater. Appl.* (Amsterdam: Elsevier, 2017), pp. 27–53.
- 47. M. Ezrin, *Plastics Failure Guide: Cause and Prevention* (Munich: Hanser Publications, 2013).
- 48. H. M. Costa, V. D. Ramos, & M. Rocha, Rheological properties of polypropylene during multiple extrusion. *Polymer Testing*, 24 (2005) 86–93.
- 49. L. Incarnato, P. Scarfato, & D. Acierno, Rheological and Mechanical Properties of Recycled Polypropylene. *Polymer Engineering and Science*, 39 (1999) 749–755.
- 50. F. De Santis & R. Pantani, Optical Properties of Polypropylene upon Recycling. *The Sientific World Journal*, 2013 (2013) 1–7.
- 51. W. McMahon, H. Birdsall, G. R. Johnson, & C. T. Camilli, Degradation Studies of Polyethylene Terephthalate. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 4 (1959) 57–79.
- 52. A. Elamri, K. Abid, O. Harzallah, & A. Lallam, Characterization of Recycled/ Virgin PET Polymers and their Composites. *American Journal of Nano Research and Application*, 3 (2015) 11–16.
- 53. H. Giles, J. Wagner, & E. Mount, *Extrusion: The Definitive Processing Guide and Handbook* (Norwich: William Andrew Publishing, 2005).
- 54. L. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science* (New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2006).
- 55. P. Flynn, R. McConnell, H. Jacobus, W. Moolenaar, & T. Sanders, Polyester Resin Compositions for Calendering, US 6,846,440 B2, 2005.
- 56. K. Thomson, Process for Extruding Films of Thermoplastic Polyester Film-Forming Materials, US 4,272,312, 1981.
- 57. J. R. Wagner, *Multilayer Flexible Packaging* (Amsterdam: Elsevier, 2016).
- 58. W. Li, A. K. Schlarb, & M. Evstatiev, Influence of Processing Window and Weight Ratio on the Morphology of the Extruded and Drawn PET/PP Blends. *Polymer Engineering and Science*, (2009)

1929–1936.

- 59. J. Dooley & H. Tung, Coextrusion. *Process. Finish. Polym. Mater.* (New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2011), pp. 461–485.
- A.-K. Vynckier, L. Dierickx, J. Voorspoels, Y. Gonnissen, J. Remnon, & C. Vervaet, Hot-melt coextrusion: requirements, challenges and opportunities for pharmaceutical applications. *Journal of Phamarcy and Pharmacology*, 66 (2013) 167–179.
- 61. J. Bralla, Handbook of Manufacturing Processes (New York: Industrial Press, Inc.).
- 62. C. Rauwendaal, *Polymer Extrusion* (Munich: Hanser Publications, 2014).
- 63. P. Collins, A. Harkin-Jones, & P. Martin, The Role of Tool/Sheet Contact in Plug-assited Thermoforming. *International Polymer Processing*, 4 (2002) 361–369.
- 64. K. Adewale, The Effects of Processing Conditions on the Physical Properties of Extruded High Impact Polystyrene Sheets. *Journal of Plastic Film and Sheeting*, 16 (2000) 256–272.
- 65. H. C. Lau, S. N. Bhattacharya, & G. J. Field, Melt Strength of Polypropylene: Its Relevance to Thermoforming. *Polymer Engineering and Science*, 38 (1998) 1915–1923.
- 66. J. L. Throne, Thermoforming. *Process. Finish. Polym. Mater.* (New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2011), pp. 251–222.
- 67. E. Harkin-Jones, N. J. Macauley, & W. R. Murphy, Thermoforming of polypropylene. *Polypropyl. An A-Z Ref.* (Dordrecht: Kluwer Publishers, 1999), pp. 847–852.
- 68. M. Mazumder, H. Sheardown, & A. Al-Ahmed, Functional Polymers. *Funct. Polym. Polym. Polym. Compos. A Ref. Ser.* (Springer, Cham, 2018).
- 69. D. V Rosato, M. G. Rosato, & D. V Rosato, *Concise Encyclopedia of Plastics* (Boston: Kluwer Academic Publishers, 1999).
- 70. G. Wypych, *Handbook of Antiblocking, Release, and Slip Additives* (Toronto: ChemTec Publishing, 2011).
- 71. J. U. Zilles, Fillers for Polymer Applications. *Funct. Polym. Polym. Polym. Compos. A Ref. Ser.* (Springer, Cham, 2018).
- 72. G. Lüttgen, S. Lüttgens, & W. Schubert, *Static Electricity: Understanding, Controlling, Applying* (Weinheim: Wiley-VCH, 2017).
- 73. S. Chuayjuljit, C. Kunsawat, & P. Potiyaraj, Use of Silica from Rice Husk Ash as an Antiblocking Agent in Low-Density Polyethylene Film. *Journal of Applied Polymer Science*, 88 (2003) 848–852.
- 74. J. Markarian, Slip and antiblock assitives: surface medication for film and sheet. *Plastics Additives & Compounding*, 9 (2007) 32–35.
- 75. D. Nolan, *Handbook of Fire and Explosion Protection Engineering Principles for Oil, Gas, Chemical, and Related Facilities* (Houston: Gulf Professional Publishing, 2018).
- 76. N. Jonassen, *Electrostatics* (Cham: Springer, 2002).
- 77. G. R. Freeman & N. H. March, Triboelectricity and some associated phenomena. *Materials Science*

and Technology, 15 (1999) 1454–1457.

- S. D. Cezan, A. A. Nalbant, M. Buyuktemiz, Y. Dede, H. T. Baytekin, & B. Baytekin, Control of triboelectric charges on common polymers by photoexcitation of organic dyes. *Nature Comunications*, 10 (2019) 1–8.
- 79. J. Zhang, N. Darwish, M. Coote, & S. Ciampi, Stactic Electrification of Plastics under Friction: The Position of Engineering-Grade Polyethylene Terephtalate in the Triboelectric Series. *Advanced Engineering Materials*, 22 (2019).
- 80. N. K. Myshkin & A. V Kovalev, Adhesion and Friction of Polymers. *Polym. Tribol.* (London: Imperial College Press, 2009), pp. 3–37.
- 81. N. K. Myshkin, M. I. Petrokovets, & A. V Kovalev, Tribology of polymers: Adhesion, friction, wear and mass-transfer. *Tribology International*, 38 (2005) 910–921.
- 82. R. Conway, Technical textile finishing. *Handb. Tech. Text.* (Cambridge: Woodhead Publishing, 2016), pp. 189–210.
- 83. L. Liliana, A new model of Ishikawa diagram for quality assessment. *Mater. Sci. Eng.* (IOP Publishing, 2016).
- 84. F. P. Beer, E. R. Johnston, J. T. DeWolf, & D. F. Mazurek, *Mecânica dos Materiais* (Porto Alegre: AMGH Editora Ltda, 2011).
- 85. G. Erhard, *Designing with Plastics* (Munich: Hanser Publications, 2006).
- 86. K. Kodre, S. Attarde, P. Yendhe, R. Patil, & V. Barge, Differential Scanning Calorimetry: A Review. *Journal of Pharmaceutical Analysis*, 3 (2014) 11–22.
- 87. J. S. Zaroulis & M. C. Boyce, Temperature, strain rate, and strain state dependence of the evolution in mechanical behaviour and structure of poly(ethylene terephthalate) with finite strain deformation. *Polymer*, 38 (1997) 1303–1315.
- 88. F. Galembeck, T. Burgo, L. Balestrin, R. Gouveia, C. Silva, & A. Galembeck, Friction, tribochemistry and triboelectricity: recent progress and perspectives. *The Royal Scociety of Chemistry*, 4 (2014) 64280–64298.
- J. G. Khan, R. S. Dalu, & S. S. Gadekar, Defects in Extrusion Process an their Impact on Product Quality. *International Journal of Mechhanical Engineering and Robotics Research*, 3 (2014) 187– 194.
- 90. E. E. Ferg & L. L. Bolo, A Correlation Between the Variable Melt Flow Index and the Mass Distribution of Virgin and Recycled Polypropylene used in the Manufacturing of Battery Cases. *Polymer Testing*, 32 (2013) 1452–1459.
- 91. Innova, Guia de Resolução de Problemas (2019).
- 92. B. Elliott, Film, Sheet and Laminates. *Pharm. Extrus. Technol.* (New York: Marcel Dekker, Inc., 2003), pp. 235–255.
- 93. L. J. Dietsche & A. C. Neubauer, Computational fluid dynamics model of viscous droplet breakup. *Chemical Engineering Science*, 64 (2009) 4543–4552.

- 94. D. V Rosato, *Extruding Plastics: A practical processing handbook* (Dordrecht: Springer-Science+Business Media, B.V., 1998).
- 95. K. Q. Xiao & L. C. Zhang, The role of viscous deformation in the machining of polymers. *Journal of Mechanical Sciences*, 44 (2002) 2317–2336.
- 96. C. Fetecau, F. Stan, A. Munteanu, & V. Popa, Machining and surface integrity of polymeric materials. *International Journal of Material Forming*, (2008) 515–518.
- 97. A. M. Eto, Otimização da precisão em furos estampados por ferramenta combinada de puncionamento e brochamento, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2005.
- 98. F. Antunes, Estudo da perfuração de chapas grossas de aço ASTM A-36, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2017.
- 99. O. Jacobs, W. Dalock, & H. Demenus, Shear cutting of thermoplastic foils. *Polymer Testing*, 22 (2002) 579–587.
- 100. E. Brinkman, Light transmission of aluminium oxide. *Advanced Ceramics*, (2017). shorturl.at/aFGNX (accessed October 6, 2020).
- 101. E. Demiral, B Yaraş, A Hüseyin, Crystallization behavior of PET materials. *Balıkesir Üniversitesi*, 13 (2011) 26–36.
- 102. ASM, Forming and Forjing. *Met. Handb.* (American Society for Metals, 1993).
- 103. U. Boff & L. Shaeffer, Fundamentos do projeto de ferramentas para o processo de corte. *Corte & Conformação de Metais*, 78 (2011) 39–44.
- 104. K. Lange, Blechbearbeitung. Umformtechnik (Köln: Springer Verlag, 1990).
- 105. S. Homolka, How active ionizers function. (n.d.).
- 106. K. Lange, Handbook of Metal Forming, Piercing and Blanking (New York: McGraw Hill, 1985).

Anexos

Anexo A

Valores de eletricidade estática registados para os diferentes materiais analisados.

PET:

 Tabela 29 – Valores obtidos da eletricidade estática na linha de extrusão industrial à saída dos rolos de arrefecimento (Região A) para o PET.

	Medição	Carga (kV)
Região A	1	- 30
	2	- 30
	3	- 30

Tabela 30 – Valores obtidos da medição de eletricidade estática na linha de extrusão industrial de PET para a bobine 1.

Bobine 1		Região					
		В	С	D	E	F	G
	Medição 1	+22	-19	-18,5	+22,3	-19,8	-18,5
Carga (kV)	Medição 2	+22,4	-22	-21,5	+19,4	-18,9	-21,5
	Medição 3	+26,6	-18,7	-16,9	+23,6	-19,4	-22
	Valor médio	+23,7±2,1	-19,9±1,5	-19±1,9	+21,8±1,8	-19,4±0,4	-20,7±1,5

 Tabela 31 – Valores obtidos da medição de eletricidade estática na linha de extrusão industrial de PET para a bobine 2.

Bobine 2		Região					
		В	С	D	E	F	G
	Medição 1	-22,2	+2	-12,6	-10	+11,8	+6
Carga (kV)	Medição 2	-14,5	+6	-13,8	-16	+12,1	+10,7
	Medição 3	-18,9	+5,8	-14	-14,9	+10	+7
	Valor médio	-18,5±3,2	+4,6±1,8	-13,5±0,6	-13,6±2,6	+11,3±0,9	+7,9±2
Tabela 32 – Valores obtidos da eletricidade estática na linha de extrusão industrial de PP à saída dos rolos de arrefecimento (Região A).

	Medição	Carga (kV)
Região A	1	- 9,1
	2	- 8,8
	3	- 7,7
	Valor médio	-8,5±0,6

Tabela 33 – Valores obtidos da medição de eletricidade estática na linha de extrusão industrial de PP para a bobine analisada.

		Região					
		В	С	D	E	F	G
	Medição 1	-0,32	-0,74	+0,58	-0,09	-0,18	-0,9
Carga (kV)	Medição 2	-0,44	-0,8	+0,77	-0,1	-0,32	-0,7
ourga (itt)	Medição 3	-0,31	-0,1	+0,6	-0,36	-0,2	-0,9
	Valor médio	-0,4±0,1	-0,5±0,3	0,7±0,1	-0,2±0,1	-0,7±0,06	-0,8±0,1

PS-HIPS:

 Tabela 34 – Valores obtidos da eletricidade estática na linha de extrusão industrial de PS-HIPS à saída dos rolos de arrefecimento (Região A).

	Medição	Carga (kV)
	1	-2,5
Região A	2	-2,7
	3	-3
	Valor médio	-2,7±0,2

		Região					
		В	С	D	E	F	G
	Medição 1	+3,7	-0,1	-2,4	-0,1	-0,8	-0,8
Carga (kV)	Medição 2	+1,9	-0,2	-3	-0,1	-0,2	-0,4
	Medição 3	+2,5	-0,2	-3,4	-0,1	-1,1	-0,7
	Valor médio	+2,7±0,8	-0,2±0,1	-2,9±0,4	-0,1±0,01	-0,2±0,4	-0,6±0,2

Tabela 35 – Valores obtidos da medição de eletricidade estática na linha de extrusão industrial de PS-HIPS para a bobine analisada.

Anexo B

Valores de eletricidade estática registados na extrusão de PET na linha experimental às diferentes condições.

		Carga (kV)			
Ensaio	Medição	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	
	1	-18	-22	-22	
	2	-18,9	-17,3	-19	
Δ	3	-22	-18,3	-17,8	
	4	-18,6	-20,1	-19,5	
	5	-19,2	-19,5	-19,5	
	I Média I	19,4 ± 1,3	19,6 ± 1,4	19,6 ± 1,4	
	1	-16,7	-15	-14	
	2	-15	-17	-16,9	
B	3	-15,6	-17,2	-15	
	4	-15,7	-17	-14,6	
	5	-16,8	-16,3	-16,4	
	I Média I	16 ± 0,7	16,5 ± 0,8	15,4 ± 1,1	
	1	-15,2	-12	-12,3	
	2	-14,4	-15	-13	
C	3	-15	-11,9	-13,4	
Ŭ	4	-13,9	-12,2	-13	
	5	-14,4	-13,4	-12,4	
	I Média I	14,6 ± 0,5	12,9 ± 1,2	12,8 ± 0,4	

Tabela 36 – Dados obtidos da medição da eletricidade estática na linha experimental nos pontos selecionados.

Anexo C

Sobre-espessura registada na primeira bobine produzida de PP.



Figura 93 - Registo da sobre-espessura ocorrente na primeira bobine de PP produzida.

Anexo D

Curvas tensão-deformação obtidas para os materiais testados.



• PET 0 % antiblocking

Figura 94 - Curva tensão-deformação para o PET sem antiblocking.



• PET 2 % antiblocking

Figura 95 – Curva tensão-deformação para o PET com 2% de antiblocking.

• PET 4 % antiblocking



Figura 96 - Curva tensão-deformação para o PET com 4% de antiblocking.



Figura 97 – Curva tensão-deformação para o PP.

PS-HIPS



Figura 98 – Curva tensão-deformação para o PS-HIPS.



• PET condição A

Figura 99 – Curva tensão-deformação para o PET condição A.

• PET condição B



Figura 100 – Curva tensão-deformação para o PET condição B.



• PET condição C

Figura 101 – Curva tensão-deformação para o PET condição C.

Anexo E



Tabela 37 – Imagens capturadas na microscopia de campo claro para ambas as misturas de PET com antiblocking.



Anexo F

Avaliação do efeito do fio de cobre na remoção de eletricidade estática das folhas de PET.

	Medicão	Ponto			Coluna de discos		
	moulçuo	P ₁	P ₂	P ₃	C ₁	C ₂	C ₃
2 %	1	- 14,9 kV	+ 0,5 kV	+ 1,2 kV	+ 3,4 kV	+ 3,9 kV	+ 3,5 kV
	2	- 14,2 kV	+ 18,3 kV	- 12,2 kV	+ 5,5 kV	+ 3,2 kV	+ 1,3 kV
	3	+15,7 kV	+ 8,7 kV	+ 9,3 kV	+ 3,2 kV	+ 3,3 kV	+ 1,9 kV
	Medicão		Ponto		Co	oluna de disc	:0S
	Medição	P ₁	Ponto P ₂	P ₃	Сс С ₁	oluna de disc C ₂	cos C ₃
4 %	Medição 1	P 1 16,7 kV	Ponto P2 + 4,5 kV	P 3 - 6,9 kV	Cc C ₁ - 4,2 kV	oluna de disc C ₂ - 5 kV	C 3 -5,3 kV
4 %	Medição 1 2	P ₁ 16,7 kV -18,8 kV	Ponto P2 + 4,5 kV + 8,8 kV	P ₃ - 6,9 kV + 9,6 kV	Cc C ₁ - 4,2 kV + 4,9 kV	oluna de disc C ₂ - 5 kV - 4,3 kV	cos C ₃ -5,3 kV + 3,7 kV

 Tabela 38 – Valores de eletricidade estática obtidos nos pontos e cavidades selecionadas.

Anexo G

Dados obtidos para os ensaios de turbidez

• PET folha

 Tabela 39 – Valores medidos da turbidez da folha de PET às diferentes condições testadas.

Condição	Tt	Td	Turbidez (%)
	89,4	1,1	1,23
	89,2	1,5	1,68
А	89,1	0,9	1,01
	88,9	0,8	0,9
	89,1	1,6	1,8
	89,6	1,3	1,45
	89,6	1,4	1,57
В	89,5	1,9	2,12
	90,4	1,9	2,1
	89,2	1,4	1,57
	89,5	2,4	2,68
	89,2	1,9	2,13
С	89,7	2,1	2,34
	89,7	2,6	2,9
	90	2,2	2,44

• PET discos

Tabela 40 – Valores de turbidez obtidos para	a medição dos discos	cortados às temperaturas	testadas.
--	----------------------	--------------------------	-----------

Temperatura	Tt	Td	Turbidez (%)
	89,4	3,6	4,03
0 °C	89,3	4,2	4,70
	89,2	3,8	4,26
	89,2	3,9	4,37
	89	4,3	4,83
	88,9	4,1	4,61
	88,9	4,5	5,06
50 °C	88,9	4,5	5,06
	89	4,4	4,94
	89	4,8	5,39
	88,9	4,4	4,95
	88,9	4,9	5,51
60 °C	88,9	4,3	4,84
	89	4,4	4,94
	89,9	3,9	4,34
	89,6	4,4	4,91
	88,8	4,2	4,73
70 °C	89	4,7	5,28
	89	4,4	4,94
	89	4,9	5,51
	89	4,2	4,72
	89,2	4,8	5,38
80 °C	89,1	5	5,61
	89,1	5,3	5,95
	88,9	4,9	5,51
	89,4	5,5	6,15
	89,5	5,5	6,15
90 °C	88,2	5,8	6,58
	89,1	4,9	5,50
	89,4	5	5,59
	87,6	12,6	14,38
70/4% de antiblacting)	87,5	12,6	14,4
	87,6	13,2	15,07
	87,6	12,8	14,61
	87,5	12,9	14,74

Anexo H

Temperatura de	Tg (°C)	Tm (°C)	∆H _f (J/g)	Grau de
aquecimento (°C)				cristalinidade (%)
Sem aquecimento	81,2	248,9	27,56	22,97
50	68	250	31,83	26,53
60	80,1	250,2	34,14	28,46
70 (4 %	74.6	251.1	30.42	25 35
antiblocking)	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	201,1	00,12	20,00
70	77,9	249,9	34,47	28,73
80	71	250,1	35,26	29,38
90	74,9	250,7	37,56	31,3

 Tabela 41 – Valores obtidos para o ensaio de calorimetria diferencial de varrimento.

Tabela 42 – Curvas obtidas para os ensaios de calorimetria diferencial de varrimento.









Anexo I

<u>PET</u>

Temperatura de	Direção 1 (mm)	Direção 2 (mm)	Empono (mm)
aquecimento (°C)	\longleftrightarrow	•	Empeno (mm)
S/ aquecimento	80,28 ± 0,03	80,28 ± 0,05	0,48 ± 0,09
50	80,17 ± 0,02	80,18 ± 0,03	0,63 ± 0,16
60	80,19 ± 0,01	80,2 ± 0,02	0,69 ± 0,1
70	80,2 ± 0,02	80,2 ± 0,03	0,67 ± 0,08
80	80,20 ± 0,02	80,22 ± 0,05	0,76 ± 0,11
90	80,16 ± 0,02	80,17 ± 0,02	1,02 ± 0,10
70 (4 % antiblocking)	80,19 ± 0,05	80,3 ± 0,05	3,5 ± 0,15

Tabela 43 – Contração e empeno obtidos na medição dos discos de PET.

<u>PP</u>

Tabela 44 – Contração e empeno obtidos na medição dos discos de PP.

Temperatura de aquecimento (°C)	Direção 1 (mm) ◀─►	Direção 2 (mm) ↓	Empeno (mm)
S/ aquecimento	80,05 ± 0,01	80,07 ± 0,01	1,37 ± 0,13
50	80,02 ± 0,01	80,04 ± 0,01	1,54 ± 0,13
60	80 ± 0,02	80,04 ± 0,03	1,72 ± 0,15
70	79,96 ± 0,02	80,02 ± 0,01	1,82 ± 0,12