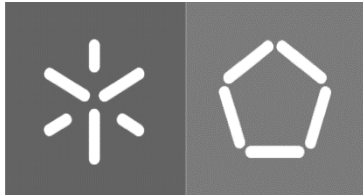




Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Ana Catarina Sereno Santos

Estudo da incorporação de material reciclado na
extrusão de folha e termoformação de embalagem
para a indústria alimentar



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Ana Catarina Sereno Santos

Estudo da incorporação de material reciclado na
extrusão de folha e termoformação de embalagem
para a indústria alimentar

Dissertação de Mestrado

Mestrado Integrado em Engenharia de Polímeros

Trabalho efetuado sob a orientação de:

Professor Doutor Fernando Duarte

Engenheira Ana Maria Carneiro

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.



Atribuição-NãoComercial-SemDerivações
CC BY-NC-ND

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

AGRADECIMENTOS

Esta Dissertação de Mestrado resulta de cinco anos de esforço, dedicação e momentos que permitiram superar todas as adversidades sentidas.

Um agradecimento muito especial à Intraplás – Indústria Transformadora de Plásticos por me permitir efetuar a presente Dissertação nas suas instalações e pelo apoio fornecido durante a realização da mesma. À Universidade do Minho, agradeço as memórias felizes que me proporcionou e que irei relembrar com nostalgia.

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer à Engenheira Ana Carneiro por todo o apoio, disponibilidade, preocupação e orientação prestados durante a realização do projeto.

Ao Professor Doutor Fernando Duarte pela excelente orientação e paciência durante as várias etapas do projeto e apoio constante.

Quero também agradecer a toda a Equipa da Intraplás que me ajudaram, de forma direta ou indireta, na execução do presente projeto, particularmente, aos meus colegas do Departamento de Qualidade, Dr.^a Sónia Mendes e Bruno Sousa, e aos meus colegas da Conceção e Desenvolvimento, Engenheiros Susana Gonçalves, Catarina Pereira e Danilo Pereira.

Aos técnicos dos laboratórios do Departamento de Engenharia de Polímeros, Engenheiro Maurício, Sr. Manuel e Sr. Mateus, pelo auxílio na realização dos ensaios presentes na Dissertação.

Aos meus colegas de curso e às minhas amigas Maria João, Helena e Inês, agradeço por todo o companheirismo, motivação, momentos felizes e memoráveis vividos ao longo destes cinco anos.

Acima de tudo, quero agradecer ao meu namorado, Duarte, e à minha família, principalmente, à minha mãe e ao meu irmão, pelo apoio incondicional ao longo deste percurso, pela constante motivação e pela possibilidade de ingressar na Universidade do Minho.

Um agradecimento especial a todos.

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

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

O aumento exponencial dos resíduos de plástico verificado nos ambientes terrestres e marinhos levou a que a União Europeia tomasse a iniciativa de emitir uma diretiva a restringir e proibir os produtos considerados mais problemáticos e de utilização única. A Diretiva EC 2019/904, mais conhecida por Diretiva SUP (Single Use Plastics), relativa à redução do impacto dos produtos de uso único, além de indicar quais os produtos que, brevemente, irão abandonar o mercado, inclui medidas para incentivar uma economia circular, onde os resíduos são transformados e reaproveitados para novos ciclos de vida. Uma das principais medidas de combate aos resíduos, é a integração de material reciclado nas embalagens alimentares. Neste sentido a Intraplás – Indústria Transformadora de Plásticos propôs a realização da presente Dissertação de Mestrado de forma a estudar como o material reciclado poderia ser integrado numa embalagem alimentar, evitando o contacto direto com o alimento e, posteriormente, analisar quais as influências da incorporação a nível de processamento e de propriedades.

Numa primeira fase, foram estudadas duas estratégias de produção da folha, estrutura ABA, onde a camada B correspondia a uma mistura de material reciclado (polipropileno reciclado) e com material virgem (polipropileno), e as camadas A, as camadas barreira, constituídas por material virgem. A segunda estratégia baseou-se em analisar a mistura de ambos os materiais, com o objetivo de analisar detalhadamente o seu comportamento. O processamento de ambas as estratégias foi feito por co-extrusão, seguida de termoformação para embalagens alimentares, nomeadamente, copos de iogurte.

Recorrendo ao ensaio de *FTIR*, identificou-se a presença de um outro material polimérico na estrutura química do material reciclado, o polietileno de alta densidade (HDPE). Através da realização de ensaios de caracterização térmica, corroborou-se a presença de HDPE na composição do material reciclado, o que tem influência no ponto de amolecimento do material. Com a caracterização mecânica observou-se que a integração do material reciclado, o polipropileno (PP) mantém o seu comportamento dúctil, mas, cede para deformações mais baixas devido ao aumento do grau de cristalização. Este, posteriormente, tem impacto na capacidade de resistência das embalagens alimentares termoformadas, pelo que as amostras de material reciclado demonstraram uma menor resistência quando sujeitas a forças de compressão, o que pode levar a dificuldades devido ao peso a suportar, ou seja, podem não aguentar o peso de várias caixas durante o transporte.

Palavras-chave: co-extrusão, diretiva, embalagem alimentar, incorporação, material reciclado, termoformação.

ABSTRACT

The exponential increase in plastic waste in terrestrial and marine environments has led the European Union to take the initiative to issue a directive to restrict and ban products considered problematic, unnecessary and single use. The Directive CE 904/2019, also known as SUP Directive (Single-Use Plastics), regarding the reduction of the impact of certain plastic products, in addition to indicating which products will soon not be placed in the market, includes measures to encourage a circular economy where waste is included in multiples life cycles. One of the main measures to fight waste is the integration of recycled material into food packaging. In this sense Intraplás – Indústria Transformadora de Plásticos, has proposed the realization of this Master Thesis in order to study how recycled material could be integrated into food packaging, avoiding direct contact with the food and, subsequently, to analyze the influence of incorporation at the level of processing and properties.

In the first phase, two strategies for the production of the sheet were studied, ABA structure, where layer B corresponded to a mixture of recycled material (recycled polypropylene) and virgin material (polypropylene), and layers A, the functional barrier layers, consisting of virgin material. The second strategy was based on analyzing the mixture of both materials, with the aim of analyzing their behavior in detail. The processing of both strategies was done by co-extrusion, followed by thermoforming for food packaging, namely yoghurt cups.

Using the FTIR test, the presence of another polymeric material was identified in the chemical structure of the recycled material, high density polyethylene (HDPE). Through thermal characterization tests, the presence of HDPE was confirmed in the composition of the recycled material, which has an influence on the softening point of the material, which it's crucial if the product placed in the food packaging is hot-filled. With the mechanical characterization it was observed that the integration of the recycled material, polypropylene (PP) maintains its ductile behavior, but gives lower deformations due to the increase in the degree of crystallization. This subsequently has an impact on the strength of thermoformed food packaging, so that samples of recycled material showed less strength when subjected to compression forces, that can lead to difficulties on the weight support when packed, i.e., it may not withstand the weight of several boxes during transportation.

Keywords: co-extrusion, directive, food packaging, incorporation, recycled material, thermoforming.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO	iv
ABSTRACT	v
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	ix
ÍNDICE DE FIGURAS.....	x
ÍNDICE DE TABELAS	xii
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Apresentação da Empresa	1
1.2 Enquadramento.....	1
1.3 Objetivos	2
1.4 Estrutura da Dissertação.....	3
CAPÍTULO 2 – ESTADO DE ARTE.....	5
2.1 Embalagem Alimentar	5
2.2 Processos Produtivos.....	5
2.2.1 Extrusão	5
2.2.1.1 Vantagens e Desvantagens.....	6
2.2.1.2 Seleção dos Materiais	7
2.2.2 Termoformação.....	8
2.2.2.1 Vantagens e Desvantagens	9
2.2.2.2 Seleção dos Materiais.....	10
2.2.3 Seleção de Materiais para Embalagem Alimentar	11
2.2.2.3.1 Polipropileno.....	12
2.3 Legislações e Normas: Nível europeu e nacional	14
2.4 Reciclagem.....	15

2.4.1 Reciclagem de Polipropileno (PP).....	17
2.5 Incorporação de Material Reciclado.....	19
2.5.1 Exemplos de produtos com incorporação	19
2.5.2 Efeito da incorporação nas propriedades.....	19
CAPÍTULO 3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	21
3.1 Materiais	21
3.2 Estratégia para a produção da folha.....	21
3.3 Extrusão.....	23
3.4 Termoformação	25
3.5 Caraterização da matéria-prima	26
3.5.1 FTIR (<i>Fourier-Transformed Infrared Spectroscopy</i>)	26
3.5.2 DSC (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>).....	26
3.5.3 MFI (<i>Melt Flow Index</i>).....	27
3.6 Caraterização da folha co-extrudida.....	28
3.6.1 Caraterização Mecânica.....	28
3.6.1.1 Ensaio de Tração	28
3.6.2 Caraterização Térmica	29
3.6.2.1. Vicat Softening Temperature	29
3.7 Caraterização dos Copos Termoformados	29
3.7.1 Medição da Distribuição de Espessuras.....	29
3.7.2 Resistência à Compressão Vertical (RCV)	31
CAPÍTULO 4 – APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS	32
4.1 Caraterização da matéria-prima	32
4.1.1 FTIR (<i>Fourier-Transformed Infrared Spectroscopy</i>)	32
4.1.2 DSC (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>).....	34
4.1.3 <i>MFI</i> (<i>Melt Flow Index</i>).....	37

4.2 Caraterização da folha co-extrudida.....	38
4.2.1 Ensaio de Tração	38
4.2.2 <i>Vicat Softening Temperature</i>	51
4.3 Caraterização dos Copos Termoformados	52
4.3.1 Medição da Distribuição de Espessuras.....	52
4.3.2 Resistência à Compressão Vertical	56
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	63
Referências Bibliográficas	66
Anexos	69
Anexo A. Curvas DSC.....	69

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DSC – *Differential Scanning Calorimetry*

FTIR – *Fourier-Transformed Infrared Spectroscopy*

HDPE – Polietileno de Alta Densidade

MB – *Masterbatch*

MFI – *Melt Flow Index*

PP – Polipropileno

PS – Poliestireno

RCV – Resistência à Compressão Vertical

rPP – Polipropileno reciclado

SUP – *Single Use Plastics*

vPP – Polipropileno virgem

T_f – Temperatura de fusão

ΔH_f – Entalpia de fusão

ΔH_f^0 – Entalpia de fusão da amostra padrão

χ_c – Grau de cristalização

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Etapas a realizar	3
Figura 2: Esquema de extrusão adaptada de [8].....	6
Figura 3: Variação do módulo de elasticidade com a temperatura [16]	11
Figura 4: Figura adaptada de [17].....	12
Figura 5: Estrutura do copolímero heterofásico [18]	13
Figura 6: Estrutura ABA	13
Figura 7: Polipropileno Homopolímero	21
Figura 8: Polipropileno Reciclado	21
Figura 9: Copo <i>Kiss</i>	25
Figura 10: Dimensões dos provetes para ensaios de tração.....	28
Figura 11: Ponto de Referência na medição de espessura	29
Figura 12: Pontos de Medição ao longo do copo.....	30
Figura 13: Pontos de Medição ao longo da linha do punção.....	31
Figura 14: Esquema Ilustrativo do Ensaio à Resistência de Compressão Vertical.....	31
Figura 15: FTIR para Amostra vPP	32
Figura 16: FTIR para Amostra rPP.....	33
Figura 17: FTIR para Amostra Mistura com 15% rPP	33
Figura 18: FTIR para amostra mistura com 30% rPP	34
Figura 19: Segunda Curva Endotérmica para vPP.....	35
Figura 20: Segunda Curva Endotérmica para rPP.....	35
Figura 21: Segunda Curva Endotérmica para 15% Mistura rPP	36
Figura 22: Segunda Curva Endotérmica para 30% Mistura rPP	36
Figura 23: Tensão-Deformação para vPP - Sentido Longitudinal	38
Figura 24: Tensão-Deformação para vPP - Sentido Transversal.....	39
Figura 25: Tensão-Deformação para 15% rPP - Sentido Longitudinal.....	39
Figura 26: Tensão-Deformação para 15% rPP - Sentido Transversal	39
Figura 27: Tensão-Deformação para 30% rPP - Sentido Longitudinal.....	40
Figura 28: Tensão-Deformação para 30% rPP - Sentido Transversal	40
Figura 29: Tensão-Deformação para 15% ABA - Sentido Longitudinal	41
Figura 30: Tensão-Deformação para 15% ABA - Sentido Transversal.....	41
Figura 31: Tensão-Deformação para 15% ABA com MB - Sentido Longitudinal	42
Figura 32: Tensão-Deformação para 15% ABA com MB - Sentido Transversal	42
Figura 33: Tensão-Deformação para 30% ABA - Sentido Longitudinal	43
Figura 34: Tensão-Deformação para 30% ABA - Sentido Transversal.....	43
Figura 35: Tensão-Deformação para 15% ABA com MB - Sentido Longitudinal	44
Figura 36: Tensão-Deformação para 30% ABA com MB - Sentido Transversal	44

Figura 37: Tensão de Cedência para Mistura - Sentido Longitudinal.....	45
Figura 38: Deformação de Cedência para Mistura – Sentido Longitudinal	46
Figura 39: Módulo de <i>Young</i> para Mistura - Sentido Longitudinal	46
Figura 40: Tensão de Cedência para Mistura - Sentido Transversal.....	46
Figura 41: Deformação de Cedência para Mistura – Sentido Transversal	47
Figura 42: Módulo de <i>Young</i> para Mistura - Sentido Transversal	47
Figura 43: Tensão de Cedência para Estrutura ABA - Sentido Longitudinal.....	48
Figura 44: Deformação de Cedência para Estrutura ABA – Sentido Longitudinal	48
Figura 45: Módulo de <i>Young</i> para Estrutura ABA - Sentido Longitudinal	49
Figura 46: Tensão de Cedência para Estrutura ABA - Sentido Transversal.....	49
Figura 47: Deformação de Cedência para Estrutura ABA – Sentido Transversal	50
Figura 48: Módulo de <i>Young</i> para Estrutura ABA - Sentido Transversal	50
Figura 49: Distribuição da espessura ao longo do copo para Estrutura ABA	52
Figura 50: Distribuição da espessura ao longo do copo para Mistura	53
Figura 51: Distribuição da espessura ao longo da linha para Estrutura ABA	53
Figura 52: Distribuição da espessura ao longo da linha para Mistura	54
Figura 53: Distribuição da espessura ao longo do copo para Estrutura ABA	54
Figura 54: Distribuição da espessura ao longo do copo para Mistura	55
Figura 55: Distribuição da espessura ao longo da linha do punção para Estrutura ABA	55
Figura 56: Distribuição da espessura ao longo da linha do punção para Mistura	56
Figura 57: Copos após Ensaio de RCV	57
Figura 58: Resistência Máxima para mistura - Cavidade 1	57
Figura 59: Extensão na Carga Máxima para mistura - Cavidade1	58
Figura 60: Resistência Máxima Média - Cavidade 2	59
Figura 61: Extensão na Carga Máxima Média - Cavidade 2	59
Figura 62: Resistência Máxima Média para Estrutura ABA – Cavidade 1	60
Figura 63: Extensão na Carga Máxima Média para Estrutura ABA – Cavidade 1	60
Figura 64: Resistência Máxima Média para Estrutura ABA – Cavidade 2	61
Figura 65: Extensão na Carga Máxima para Estrutura ABA – Cavidade 2	61
Figura 66: DSC para a amostra de vPP	69
Figura 67: Primeira curva endotérmica para vPP	69
Figura 68: DSC para a amostra de RPP.....	70
Figura 69: Primeira curva endotérmica para rPP	70
Figura 70: DSC para a amostra com 15% rPP	71
Figura 71: Primeira curva endotérmica para a amostra com 15% rPP	71
Figura 72: DSC para a amostra com 30% rPP	72
Figura 73: Primeira curva endotérmica para a amostra com 30% RPP	72

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Adesão dos materiais [8]	7
Tabela 2: Propriedades das matérias-primas	21
Tabela 3: Composição das misturas.....	22
Tabela 4: Condições de Processamento Material Virgem	23
Tabela 5: Condições de Processamento Mistura.....	24
Tabela 6: Condições de Processamento Estrutura ABA.....	24
Tabela 7: Condições de Termoformação	25
Tabela 8: Massa das amostras em gramas	27
Tabela 9: Resultados obtidos do DSC para as amostras em grânulo	36
Tabela 10: Resultados obtidos do DSC para as amostras em Folha Extrudida	37
Tabela 11: Vicat Softening Temperature: Estrutura ABA.....	51
Tabela 12: Vicat Softening Temperature: Mistura.....	51

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1 Apresentação da Empresa

A Intraplás foi fundada a 17 de Outubro de 1968 e dedica-se ao setor industrial de fabricação de artigos de matérias plásticas. O início da atividade teve origem em Roriz, onde eram utilizadas máquinas de moldação por vácuo e chapa termoplástica importada. Em 1974, a empresa mudou-se para a sede atual, Rebordões – Santo Tirso e, nesse ano, foi adquirida a primeira linha de extrusão para a produção de termoplásticos, com o objetivo de venda e de consumo no processo produtivo interno. A produção da empresa consiste, essencialmente, em folhas termoplásticas e embalagens para a indústria alimentar.

A Intraplás é reconhecida pelos seus diversos produtos, tais como: bobines de folha termoplástica extrudida ou co-extrudida e embalagens com ou sem impressão (copos para bebidas, embalagens alimentares, tabuleiros e pratos monouso). Desta forma, a empresa encontra-se presente no mercado da indústria de produtos alimentares, armazenistas, *vending*, mercados de embalagens ou folhas termoplásticas.

Em 2014, a Intraplás construiu uma nova unidade em Lordelo, direcionada para termoformação e impressão. Assim, os processos produtivos existentes na empresa são: extrusão, laminação, termoformação e impressão *offset* a seco.

Em todas as áreas de atividade, a Intraplás apresenta sucesso a nível do mercado nacional e 80% das vendas são exportação. Atualmente, a empresa fornece cerca de 500 clientes, em mais de 20 países, distribuídos pelos diferentes continentes.

1.2 Enquadramento

Com o decorrer dos anos, o consumo de plástico tem vindo a aumentar continuamente, o que tem causado repercussões a nível ambiental, isto é, uma presença mais notória em meios marinhos (mares, rios) e terrestres (cidades, florestas). O excesso de plástico fora das respetivas cadeias de tratamento de gestão de resíduos deve-se à evolução do consumo de plástico pela população mundial e incorreta deposição dos resíduos, que tem início no consumidor. Do excesso visível no meio ambiente, os produtos encontrados mais frequentemente são as embalagens, especialmente, copos, palhinhas e garrafas. A razão para estes serem descartados para o ambiente com mais facilidade deve-se ao facto de serem considerados de utilização única, ou seja, são projetados e produzidos de forma que o consumidor utilize

uma única vez e sejam descartados, praticamente de imediato. No ano de 2018, aproximadamente, 39.9% da produção europeia de plástico destinou-se à indústria da embalagem.

Devido às funções que confere, o plástico é o material de eleição para aplicações de embalagem, particularmente, para embalagem alimentar. De forma a desempenhar as funções para a qual é projetada, a embalagem tem de possuir determinados requisitos, tais como: propriedades barreira a gases, humidade e odores, boa resistência mecânica, baixa migração de substâncias para o alimento, proteção da luz e da radiação UV.

O crescente consumo destas embalagens cria uma economia linear, ou seja, o consumidor compra o produto, utiliza e descarta, sem considerar o fim de vida. De modo a abrandar o consumo excessivo de produtos plásticos considerados desnecessários ou problemáticos (copos, pratos, talheres, redes de pesca, toalhetas, palhinhas), em Junho de 2019, a Comissão Europeia publicou a Diretiva 2019/94, mais conhecida por Diretiva SUP (*Single Use Plastics*), relativa à redução do impacto dos produtos de uso único.

Dois dos principais objetivos desta diretiva passam por restringir os produtos de uso único, sendo estes maioritariamente produzidos em poliestireno (PS), e a necessidade de implementar uma economia circular. Este conceito consiste em estabelecer uma cadeia de valor em que produtos nunca se transformem em resíduos, ou seja, recorrer ao uso de material reciclado de forma a diminuir a quantidade de material virgem utilizada atualmente no fabrico.

Posto isto, o presente projeto tem como motivação estudar como a incorporação de material reciclado pode afetar o processamento de embalagens para a indústria alimentar, nomeadamente, extrusão e termoformação.

Com base nas medidas previstas a entrar em vigor na Europa em 2025 e, após a consulta da Diretiva da União Europeia 2019/904 juntamente com as medidas pretendidas pelo Pacto Português para os Plásticos, a percentagem de material reciclado a incluir na embalagem alimentar foi de 15% e 30%, recorrendo a uma estrutura que permitisse integrar material reciclado, mas de forma a que este não se encontre em contacto direto com o alimento. Assim, foi definida uma estrutura tricamada, também designada por ABA, onde a camada B corresponde a uma mistura de material virgem com material reciclado e as camadas A ao material virgem.

1.3 Objetivos

O objetivo da presente Dissertação consiste na análise do material reciclado pós-consumo que atualmente se encontra disponível no mercado e no estudo da incorporação de material reciclado na

extrusão de folha e na termoformação de uma embalagem a ser usada na indústria alimentar. Além disso, pretende-se estudar as implicações de integrar material reciclado pós-consumo na composição, nas propriedades mecânicas, térmicas e reológicas e o desempenho da embalagem alimentar final.

Para atingir os objetivos previamente identificados, foram efetuadas as tarefas presentes na Figura 1.

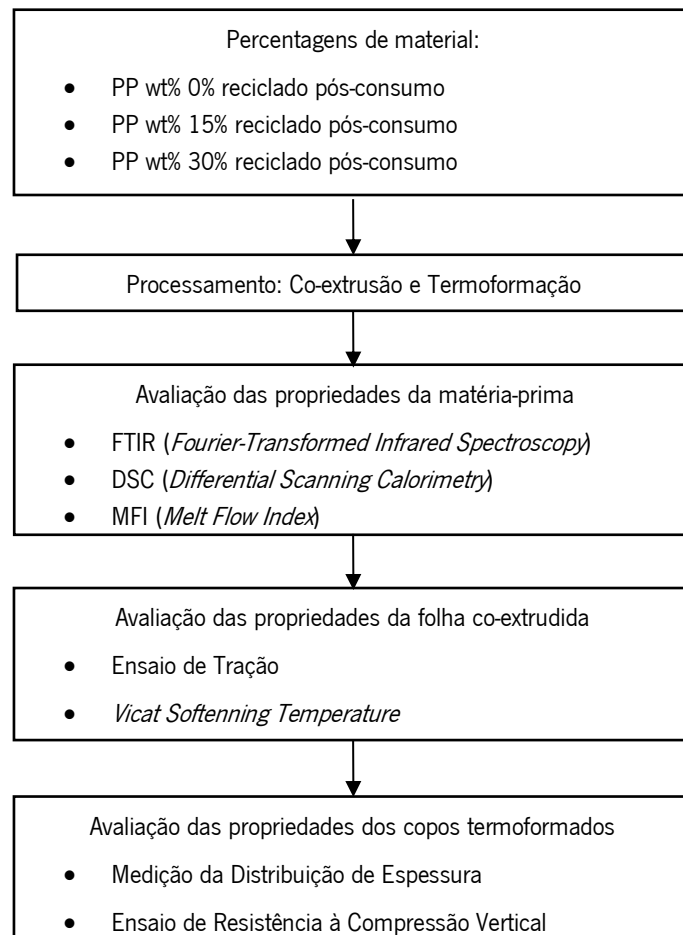


FIGURA 1: ETAPAS A REALIZAR

1.4 Estrutura da Dissertação

A Dissertação de Mestrado é constituída por 5 capítulos, os quais se encontram descritos abaixo.

O capítulo 1 consiste num breve enquadramento, onde é apresentado o problema que fundamentou a execução do presente projeto.

O capítulo 2 apresenta o Estado de Arte, que contém um enquadramento teórico sobre o mercado da embalagem alimentar, os processos e os materiais utilizados para a sua produção, juntamente com uma descrição das etapas, vantagens e desvantagens e as implicações da seleção do material nos

processos produtivos. É também feito um levantamento sobre as legislação e normas europeias que estão atualmente em vigor e que referem a utilização e a incorporação de material reciclado na indústria da embalagem, os tipos existentes de reciclagem e os benefícios económicos e ambientais ao introduzir material reciclado na indústria transformadora de plásticos.

O capítulo 3 é referente ao procedimento experimental do projeto, onde são descritas as condições dos processos produtivos, quais os ajustes necessários a fazer no processamento, defeitos verificados durante o processamento e a descrição e condições dos ensaios a realizar à matéria-prima, folha co-extrudida e aos copos termoformados.

No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos do procedimento experimental.

No capítulo 5 são descritas as principais conclusões que o presente projeto permitiu retirar relativamente à utilização de material reciclado pós-consumo e como este interfere nos processos produtivos e no desempenho do produto finais. Também são expostas as principais dificuldades que ocorreram durante a realização do projeto, juntamente com propostas de sugestões de trabalhos futuros.

Por fim, são apresentadas as referências bibliográficas e os anexos.

CAPÍTULO 2 – ESTADO DE ARTE

2.1 Embalagem Alimentar

A embalagem alimentar tem como principais funções a: proteção do seu conteúdo evitando a entrada de possíveis bactérias, fungos e a saída de nutrientes e a promoção/informação do consumidor, isto é, as funções recaem sobre a contenção, prevenção, preservação e comunicação com o consumidor final [1, 2].

A capacidade de contenção da embalagem alimentar é um requisito necessário, de modo a evitar qualquer possibilidade de desperdício do conteúdo que resguarda. Além disso, como a embalagem é sujeita a certas operações logísticas é de elevada importância que seja capaz de proteger o seu conteúdo de efeitos exteriores como: choques, quedas, luz, humidade, gases, odores e microrganismos. De forma a manter a melhor qualidade do alimento, a embalagem tem de possuir uma elevada capacidade de preservação, para que possa prevenir quaisquer mudanças químicas e a deterioração do alimento. Outro aspeto importante é a informação relativa ao produto que a embalagem conserva, pelo que tem como função comunicar ao consumidor final informações relevantes, tais como: a composição, ingredientes, data de validade e cuidados a ter com o produto [1–4]. Além das funções referidas, a embalagem alimentar permite retardar a degradação do alimento, permitindo estender a vida do produto (*shelf life*), o que assegura as propriedades do mesmo [3, 5].

Com base nas interações e nas condições a que a embalagem alimentar se encontra exposta, de forma a não prejudicar o seu conteúdo, esta deve possuir alta capacidade de barreira. Esta propriedade é considerada a principal função da embalagem alimentar, pois evita que ocorram reações que interfiram com as propriedades organoléticas do alimento, sem comprometer a sua qualidade e segurança, mantendo sempre a melhor qualidade possível [5–7].

2.2 Processos Produtivos

2.2.1 Extrusão

A extrusão de termoplásticos é um processo contínuo vastamente utilizado na indústria de transformação de polímeros. A técnica inicia-se com a alimentação da extrusora através da deposição da matéria-prima, por exemplo, sob a forma de grânulos, na tremonha que, ao serem sujeitos a altas

temperaturas, pressões e à ação do parafuso, vão formar um fundido homogéneo. Posteriormente, este é expelido pela fieira onde, vai adotar a forma desejada, neste caso, uma folha plana.

De seguida, a folha é calibrada e arrefecida, sendo sujeita a um processo de calandragem. Após sair da fieira, a folha entra em contacto com um primeiro conjunto de rolos metálicos, denominados por rolos de arrefecimento, com o objetivo de arrefecer, conferir dimensões e fornecer um bom acabamento superficial. No entanto, dado que o polímero é aquecido durante o processo, as moléculas vão ganhar mobilidade, pelo que as calandras devem estar a uma temperatura controlada e devidamente polidas para garantir um arrefecimento uniforme.

Por fim, a folha extrudida é encaminhada para a bobinagem. A figura 2 representa um esquema da extrusão de folha.

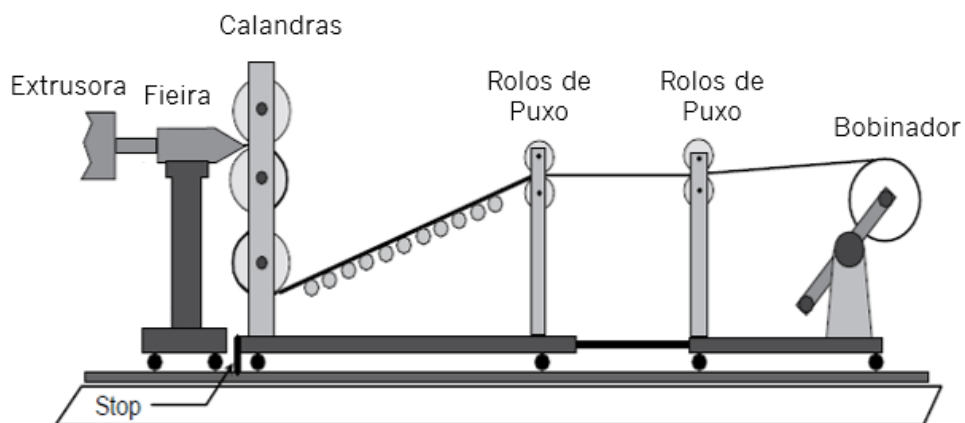


FIGURA 2: ESQUEMA DE EXTRUSÃO ADAPTADA DE [8]

Tendo em consideração que a principal função da embalagem alimentar consiste na sua capacidade de barreira, a indústria procurou recorrer a métodos que permitam a otimização desta característica. Uma das estratégias mais vantajosas de alcançar este objetivo consiste na produção de embalagem com uma estrutura multicamada, de modo a fornecer propriedades adequadas ao produto final que não são possíveis atingir com o uso de um único material. Assim, a otimização do desempenho final da embalagem passa pelo processo de co-extrusão, uma variante da extrusão [8, 9].

2.2.1.1 Vantagens e Desvantagens

Ao recorrer a esta técnica de extrusão que conjuga diversos materiais, é possível fornecer propriedades relevantes que permitem um excelente desempenho por parte da embalagem como, por exemplo, capacidade de barreira ao oxigénio, humidade e gases, melhoria na resistência mecânica, boa capacidade de selagem a quente e uma aparência mais apelativa [8, 9]. A co-extrusão permite a inclusão de materiais poliméricos de menor custo como, material reciclado, em detrimento da utilização de um

único material. Ou seja, em vez de ser utilizado um material de maior custo, é possível adicionar materiais na camada interior da estrutura para minimizar os custos associados [8].

No entanto, este processo possui certas desvantagens que estão relacionadas com a combinação de vários materiais, nomeadamente, o custo associado. Além deste fator, de uma perspetiva ambiental, a co-extrusão requer um elevado consumo energético devido ao número de extrusoras necessárias e dificulta a reciclabilidade da folha extrudida.

2.2.1.2 Seleção dos Materiais

Para obter um produto derivado de uma folha co-extrudida com elevada qualidade, deve-se ter em consideração os materiais a combinar, mais concretamente, a nível de propriedades (índice de fluidez, cristalinidade, densidade). Contudo, para que não se verifiquem complicações durante o processamento, a seleção dos materiais é uma etapa crítica da co-extrusão, visto que é necessário considerar certos fatores, tais como: adesão e compatibilidade, comportamento reológico e temperaturas de processamento [8].

Um dos problemas associados à inadequada escolha dos materiais é a adesão e compatibilidade química entre si. Caso os materiais não apresentem compatibilidade química, é necessário adicionar uma camada capaz de os interligar, o que implicaria um maior custo e a introdução de um novo material e, conseqüentemente, uma nova extrusora. Então, para que tal não ocorra e, de modo a evitar uma delaminação da folha co-extrudida, a escolha do material deve ser ponderada de forma a garantir uma boa compatibilidade e uma boa adesão. A tabela 1 retrata a adesão dos termoplásticos [8].

TABELA 1: ADESÃO DOS MATERIAIS [8]

Material	LDPE	LLDPE	HDPE	Ionomer	EVA	PP	PA6	PET	PC	EVOH	PS
LDPE	GA										
LLDPE	GA	GA									
HDPE	GA	GA	GA								
Ionomer	V	V	V	GA							
EVA	GA	GA	GA	TL	GA						
PP	TL	TL	TL	TL	GA	GA					
PA 6	TL	TL	TL	TL	TL	TL	GA				
PET	TL	TL	TL	TL	TL	TL	TL	GA			
PC	TL	TL	TL		TL	TLTL	TL	TL	GA		
EVOH	TL	TL	TL	TL	TL	TL	GA	TL	TL	GA	
PS	TL	TL	TL	V	TL	TL	TL	TL	TL	TL	GA

GA - Good Adhesion
 TL - Need for Tie Layer or Adhesive to Provide Bonding
 V - Variable Adhesion Depends on Resin Type

Juntamente com este fator, o comportamento reológico dos materiais também é de elevada importância, pois no caso de um dos materiais exibir uma viscosidade de fundido inferior, este vai fluir no canal de extrusão e vai começar a encapsular o material de maior viscosidade. Esta ocorrência tem implicações nas espessuras das camadas individuais, verificando-se uma redução das mesmas. A diferença gradual de viscosidades dos materiais pode provocar uma instabilidade na interface das camadas, nomeadamente, sobreposição, comprometendo as propriedades e estética da folha. Então, para que estas dificuldades possam ser minimizadas ou evitadas, a seleção dos materiais deve ter em conta temperaturas de processamento semelhantes, assim como, valores de índice de fluidez (MFI), assim como viscosidade e elasticidade. [8].

2.2.2 Termoformação

A termoformação é um processo utilizado na indústria de embalagem alimentar para fabricar determinados produtos de uso único, tais como taças, tampas, tabuleiros, copos para bebidas e copos de iogurte. Esta técnica de processamento consiste no aquecimento de uma folha previamente extrudida que, após atingir a temperatura de enformação, com o auxílio de um diferencial de pressão ou vácuo e/ou assistida por um componente mecânico designado por punção, vai reproduzir os contornos do molde desejado. Em seguida, ocorre o arrefecimento e, posteriormente, a ejeção da peça final pretendida [7].

As etapas do ciclo produtivo da termoformação decorrem na seguinte ordem: colocação da matéria-prima, aquecimento, enformação, arrefecimento, extração e operações de corte [7, 9-11].

Como a matéria-prima utilizada na termoformação é a folha extrudida, é necessário que ocorra a extrusão da mesma numa fase anterior. Após a colocação da bobine da folha extrudida num suporte metálico, esta é colocada nas guias para que, à medida que vai avançando na termoformadora, seja possível aquecer a maior quantidade da superfície da folha. Assim, dá-se início à etapa mais longa da termoformação, o aquecimento. Este é feito através da transferência de calor de uma fonte quente, mais concretamente, por radiação numa ou ambas as faces da folha, através de resistências. A radiação é o método de aquecimento mais utilizado na indústria para aumentar a temperatura da folha até esta atingir a capacidade de enformação, ou seja, a temperatura de enformação [7, 10-13].

Após o aquecimento da folha, procede-se à sua enformação, recorrendo a um diferencial de pressão ou a um componente mecânico ou combinação de ambos. Assim, estes esforços obrigam a folha aquecida a ir contra as paredes do molde e ocorre a formação da peça por estiramento do material. Em seguida, ocorre o arrefecimento da moldação por contacto com as paredes arrefecidas do molde, onde

circula um líquido de arrefecimento, por norma, água, que permite a remoção de calor da peça, de modo a conferir estabilidade ao produto final [10, 11]. Por fim, ocorrem as operações de corte dentro molde e a extração da peça do molde [7,9–11].

2.2.2.1 Vantagens e Desvantagens

A termoformação é uma técnica de processamento vantajosa do ponto de vista económico quando se pretende produzir peças com uma grande área superficial e peças relativamente simples, pequenas e de paredes finas. Esta técnica de moldação é a eleita pelo mercado da embalagem, pois permite obter peças de geometria simples, num curto ciclo de produção, a uma elevada taxa de produção [7,11]. Em comparação aos restantes processos de moldação, nomeadamente a moldação por injeção, a termoformação é economicamente vantajosa devido à baixa pressão necessária para conformar a peça. Esta característica, permite o uso de moldes simples e conseqüentemente mais baratos, sendo usado para o seu fabrico o alumínio. Os moldes são assim mais leves, possuem uma maior condutividade térmica, o que melhora a capacidade de arrefecimento do produto moldado e têm um menor custo [7, 9–11].

A nível de equipamento, como se pretende obter produtos finais com dimensões significativas e com paredes finas, não são necessárias ferramentas com elevada solitação mecânica, pois são utilizadas pressões baixas para prosseguir com a enformação da folha extrudida. Logo, o custo do equipamento é menor, em comparação aos restantes processos de moldação [7, 9–11, 13].

Uma das grandes vantagens da termoformação é o facto de esta permitir o processamento de folhas extrudidas cuja composição contém múltiplas camadas. Ou seja, o facto de processar uma estrutura multicamada, vai fornecer uma vasta variedade de propriedades ao produto final termoformado [7, 9, 10]. Porém, esta apresenta certas limitações. Dada a simplicidade da técnica referida, grande parte dos produtos termoformados apresenta uma geometria relativamente simples [7, 9–11]. A matéria-prima necessária para iniciar a termoformação é a folha extrudida. Então, o sucesso do produto final termoformado está relacionado com a extrusão, pois caso se verifiquem variações de espessura muito abruptas, a qualidade do produto em causa é prejudicada. Logo, umas das desvantagens da termoformação é o facto de esta ser completamente dependente da extrusão e da qualidade da folha extrudida [7, 11].

Um fator limitante da termoformação é a seleção do material, uma vez que o material necessita de ser extrudido e, em seguida, termoformado. Assim, os principais requisitos do material a selecionar são o ser processável por extrusão e possuir determinadas propriedades para que seja possível proceder às

principais etapas da termoformação, nomeadamente, o aquecimento e a enformação. Caso o material não seja adequado, podem-se verificar dois acontecimentos: *sagging* e a rutura da folha [7, 9–11].

Na etapa da enformação, apenas uma porção da folha extrudida é utilizada, enquanto que a restante segue para as operações de corte. Assim sendo, a termoformação gera um elevado desperdício de material e, de modo a compensar os custos da extrusão, este desperdício é então reciclado [7, 9–11]. No entanto, a maior desvantagem da termoformação é a limitada capacidade de controlar a espessura das paredes da peça obtendo-se inevitavelmente peças com distribuição de espessura. Esta característica está associada ao facto de a folha não contactar com as paredes do molde ao mesmo tempo e ao facto de, após a insuflação e contacto com as paredes do molde, a folha solidificar, não se deformando mais. É a restante folha que ainda não contactou o molde que continua a estirar, originando regiões da peça com menor espessura [7, 9–11].

Contudo, visto que uma das grandes vantagens da termoformação está relacionada com o facto de ser possível obter produtos termoformados com uma estrutura multicamada, é necessário que ao proceder à sua termoformação, ter em consideração a camada barreira, especialmente quando não possuem uma camada de adesivo na sua composição. De facto, para uma folha co-extrudida em que as camadas exteriores são as camadas barreira, a termoformação deve ser efetuada para que não haja possibilidade de reduzir a sua espessura, de modo a que consigam minimizar a difusão de moléculas [14].

2.2.2.2 Seleção dos Materiais

A seleção dos materiais a utilizar na termoformação deve considerar os seguintes requisitos: processável por extrusão, boa resistência mecânica a quente (nomeadamente, viscosidade extensional elevada e capacidade de deformação a taxas de deformação elevadas) e baixo valor de MFI (*Melt Flow Index*) [4, 7, 9, 10, 14].

A processabilidade da folha polimérica extrudida encontra-se dependente das duas principais etapas da termoformação: o aquecimento e a enformação. O aquecimento permite aumentar a temperatura da folha para que seja possível proceder à sua enformação. Contudo, caso seja utilizada uma temperatura de enformação elevada e que não seja adequada para o material em questão, verifica-se a deformação por peso próprio (*sagging*), o que se pode traduzir pelo aquecimento não uniforme ao longo da área superficial e uma excessiva redução da espessura da folha na região central e pode originar o rompimento da folha durante o aquecimento. Relativamente à fase de enformação, esta consiste em forçar a folha aquecida a contornar os detalhes do molde através da utilização de um diferencial de pressão ou vácuo

ou com o auxílio do punção. No entanto, é necessário que o material selecionado possua uma alta resistência mecânica a quente, pois devido à força e/ou pressão a que a folha é sujeita, o material está sujeito a rutura [7, 9–11, 14, 15].

É importante ter em consideração na escolha do material para a termoformação o seu grau de cristalinidade, pois este influencia o processamento, nomeadamente, a janela de temperaturas e o desempenho mecânico [15]. A Fig. 3 mostra a relação da temperatura com o módulo de elasticidade para os materiais amorfos e semicristalinos.

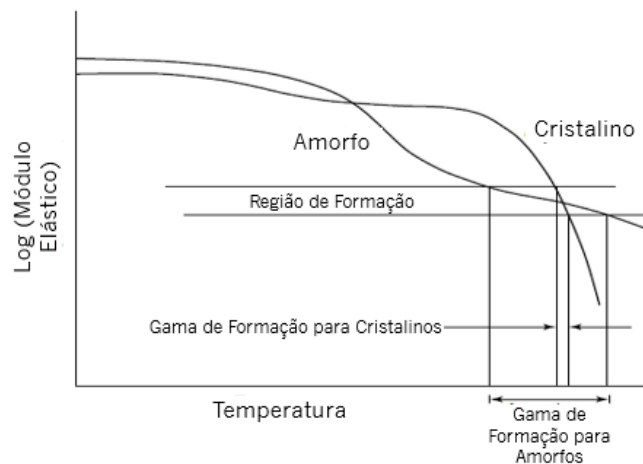


FIGURA 3: VARIAÇÃO DO MÓDULO DE ELASTICIDADE COM A TEMPERATURA [16]

Em comparação aos materiais amorfos, os materiais semicristalinos apresentam uma variação do módulo de elasticidade mais rápida com a variação da temperatura. Assim, com esta rápida transição, o módulo de elasticidade vai ser menor, pois a folha perde a sua estabilidade dimensional e, como consequência, vai ceder ao peso próprio, pelo que se vai verificar o *sagging* da folha. [10, 11, 13, 15]. Deste modo, para que seja possível termoformar materiais semicristalinos da melhor maneira possível, a seleção destes materiais deve recair sobre a sua capacidade de enformação, principalmente nas seguintes características: resistência mecânica a quente, tendência a ceder ao peso próprio e orientação molecular [16].

2.2.3 Seleção de Materiais para Embalagem Alimentar

De modo a responder aos requisitos exigidos, os produtores recorrem aos materiais que possuem as propriedades necessárias para responder às características pretendidas, nomeadamente os plásticos. Atualmente, uma grande produção dos plásticos encontra-se direcionada para a produção de embalagem, pois além do baixo custo, apresentam excelentes propriedades que vão de encontro às características pretendidas para a embalagem. Assim, são o material mais abundante nas embalagens,

devido à facilidade em processar e moldar, são quimicamente inertes, têm boas propriedades físicas, boas propriedades barreira, um baixo peso, permitem a possibilidade de obter um produto transparente, opaco, com cor e, além disso, apresentam um baixo custo para o mercado alimentar [1, 6].

A figura 4 mostra a procura por tipo de polímero para os diversos setores no ano de 2018, onde se pode verificar que para a embalagem, o polipropileno é um dos materiais predominantes, juntamente com o polietileno de alta e baixa densidade. Através desta figura é possível concluir que as poliolefinas são os materiais preferidos para a produção de embalagem.



FIGURA 4: FIGURA ADAPTADA DE [17]

2.2.2.3.1 Polipropileno

Através da observação na figura 4, no ano de 2018, o polipropileno foi um dos materiais mais utilizados na indústria da embalagem. Este facto prende-se com as características, nomeadamente, a alta rigidez, a boa resistência térmica, boas propriedades barreiras o que assegura as propriedades organoléticas do alimento, baixa condutividade térmica, boa resistência à fadiga, boa resistência química, boa resistência ao *environmental stress cracking*, boa processabilidade por extrusão e baixo custo. No entanto, o polipropileno também tem desvantagens: baixa resistência ao impacto, alta percentagem de contração, e uma baixa resistência à radiação UV. Apesar das vantagens e desvantagens que o polipropileno possui, é um dos polímeros mais versáteis, sendo por isso usado em vários setores de diversos tipos de indústria. [16–18]

O polipropileno é um material termoplástico semicristalino que resulta da polimerização do monómero propileno na presença de um catalisador adequado, designado por homopolímero [16, 18]. Existem vários *grades* de polipropileno, sendo os mais comercializados o homopolímero e o copolímero. O copolímero é obtido através da polimerização do monómero de propileno e etileno, o que permite a formação de um copolímero heterofásico [16, 18].



FIGURA 5: ESTRUTURA DO COPOLÍMERO HETEROFÁSICO [18]

O facto de possuir na sua composição uma percentagem de etileno, o grau de cristalização é inferior, em comparação ao polipropileno homopolímero, pelo que este apresenta maior resistência ao impacto a baixas temperaturas, o que o torna ideal para a produção de produtos que necessitam de refrigeração. [16, 18].

Um dos processos mais comuns de transformar o polipropileno é a extrusão. Contudo, visto que o polipropileno é um dos materiais mais frequentes na indústria da embalagem alimentar, este tem vindo a ser integrado na co-extrusão, mais especificamente, em estruturas ABA, onde a camada B é constituída por uma mistura de material reciclado e material virgem e, as camadas A por material virgem, como se pode observar pela figura 6 [16, 19].

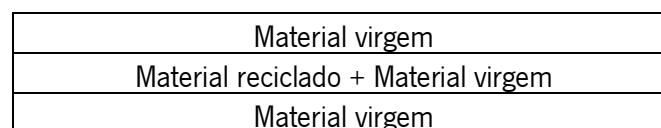


FIGURA 6: ESTRUTURA ABA

Recentemente, tem vindo a surgir um elevado interesse por aplicações termoformadas em polipropileno, mas apesar das excelentes propriedades que este material tem, a termoformação das folhas de polipropileno é um processo com um certo grau de dificuldade. Isto deve-se ao facto de ser necessária uma gama de temperaturas de enformação mais altas para que seja possível proceder à moldação e, conseqüentemente, tempos de arrefecimentos mais longos. Além destas complicações, o polipropileno apresenta baixa resistência a quente, pelo que é expectável que ocorra *sagging* ou deformação por peso próprio durante a termoformação [16, 20].

2.3 Legislações e Normas: Nível europeu e nacional

Atualmente, existe uma elevada produção e utilização de componentes plásticos, que possuem um tempo de vida reduzido e cujo *design* não é compatível com a sua reutilização ou reciclagem. Assim, devido ao crescente consumo e à má gestão dos resíduos gerados, é notório um aumento de resíduos de embalagens plásticas presentes no meio ambiente. [22]

Para tal, é necessário que a conceção e produção seja rigorosamente pensada para que, posteriormente, seja possível reutilizar, reciclar e a incluir materiais reciclados. [22]

De forma a incentivar a implementação das medidas sustentáveis na União Europeia, a Diretiva 94/62/CE e alterações posteriores do Parlamento Europeu e do Conselho relativa a embalagens e resíduos de embalagens, pretende melhorar a sua gestão, para prevenir a produção de resíduos, incluir a valorização dos resíduos de embalagem através de reutilização e reciclagem e, principalmente, diminuir as percentagens de resíduos plásticos enviados para as estações de incineração. [23]

Em setembro de 2019, o Governo Português emitiu a Lei n.º 76/2019 que determina a não utilização e não disponibilização de louça de plástico de utilização única nas atividades do setor de restauração e/ou bebidas e no comércio a retalho. Esta lei implica a restrição do uso de embalagens plásticas de utilização única a nível nacional e promove alternativas ao uso de embalagens de plástico descartáveis, tais como: adoção de práticas reutilizáveis e utensílios que sejam constituídos por materiais biodegradáveis, opondo-se à utilização de produtos descartáveis [24]. Visto que esta lei apresenta mais restrições para os produtores e transformadores de plástico do que a Diretiva da União Europeia 2019/904 do Parlamento Europeu e do Conselho relativa à redução, uma vez que não se encontra alinhada com a Diretiva SUP, esta foi adiada e, de momento, aguarda-se o alinhamento da mesma para a Diretiva SUP. Recentemente, também foi criado o Pacto Português para os Plásticos, que visa solucionar, na origem, os problemas associados ao plástico, em direção a uma economia mais circular dos plásticos. Este projeto liderado pela Associação *Smart Waste Portugal*, em parceria com a Fundação *Ellen MacArthur*, pretende alcançar metas consideradas sustentáveis até ao ano de 2025. O Pacto Português para os Plásticos tem como principal objetivo desenvolver a capacidade de resolver os problemas existentes associados aos plásticos e aos seus resíduos, através da implementação uma economia circular [21, 24]. Com base na missão, valores e objetivos da Fundação *Ellen MacArthur*, o Pacto Português para os Plásticos estabeleceu as diversas metas de sustentabilidade para Portugal em 2025, entre elas a base de estudo deste projeto: em média, incorporar 30% de material reciclado nas novas embalagens de plástico produzidas [25, 26].

2.4 Reciclagem

Apesar das inúmeras vantagens que o plástico fornece à embalagem, é impossível não mencionar o problema associado ao elevado consumo e o aumento na geração de resíduos pós-consumo. Como anteriormente referido, determinadas aplicações da embalagem apresentam um curto período de vida, pelo que são descartadas com bastante facilidade [27, 28].

Em junho de 2019 foi emitida a Diretiva 2019/904 da Comissão Europeia, relativa à redução do impacto de determinados produtos de plásticos no ambiente, em que está constatado que, aproximadamente, 80% dos resíduos marítimos são constituídos por materiais plásticos. Assim, a presente Diretiva restringe a utilização de produtos de uso único e propôs metas para aumentar a taxa de reciclagem dentro da União Europeia, um papel vital na implementação da economia circular dos plásticos [22]. A reciclagem compreende todas as etapas necessárias para proceder ao tratamento de resíduos de plástico para que se possa adquirir material reciclado de alta qualidade ser utilizado na produção de aplicações com propriedades semelhantes às produzidas com material virgem. Visto que tipicamente o material reciclado é proveniente de uma aglomeração de resíduos pós-consumo (*waste stream*), é expectável que estes contenham um alto nível de contaminação (metais, papel, terra, resíduos de alimentos, outros tipos de plásticos). Com a presença de contaminantes, nomeadamente, a presença de outros materiais poliméricos, a reciclagem torna-se um processo com um alto grau de dificuldade e, conseqüentemente, bastante dispendiosa. Logo, como o tratamento não é economicamente viável nem benéfico, os resíduos são reencaminhados e depositados em aterros. De forma a garantir a sua realização, é necessário adotar uma abordagem que permita criar uma fonte de matéria-prima de alta qualidade para que, posteriormente, seja possível reduzir a quantidade de material virgem que é utilizado em determinados produtos, tendo sempre em consideração que estes devem ser concebidos para serem reciclados e/ou reutilizados [29].

A reciclagem de plásticos é uma alternativa bastante viável no que toca ao fim de vida dos resíduos, uma vez que apresenta determinados benefícios tanto a nível económico como a nível ambiental. Além de ajudar a proteger e a conservar o ambiente, a reciclagem possibilita a redução da quantidade de resíduos municipais que são encaminhados para incineração e aterros, a recuperação das matérias-primas através de diversas metodologias, a diminuição da energia necessária para a produção de matérias-primas virgens e, conseqüentemente, o seu consumo [30]. Para que a reciclagem possua uma taxa elevada de sucesso e eficácia, é necessário colocar em prática a junção de diversas etapas, tais como: recolha, separação por tipo de polímero, processamento dos resíduos e produção em aplicações

finais, sempre tendo em consideração que os resíduos plásticos têm de ser submetidos a operações de limpeza e descontaminação.

Um dos grandes objetivos da União Europeia e, no caso particular, do Pacto Português dos Plásticos, é iniciar a recolha seletiva de resíduos municipais. Atualmente, a recolha é feita pelas Câmaras Municipais que, posteriormente, enviam para as entidades gestoras de resíduos como, por exemplo, Sociedade Ponto Verde. Após esta etapa, os resíduos são enviados para as devidas instalações de tratamento onde, de acordo com a Sociedade Ponto Verde, é feita a sua separação manual e por tipo de polímero, seguindo para a limpeza e descontaminação. Esta etapa é feita antes, durante e após a separação. De seguida, os resíduos são reencaminhados para o seu processamento, ou seja, são sujeitos a ciclos de granulação até se obterem *flakes* ou *pellets*, permitindo assim obter as matérias-primas secundárias [30]. Porém, estas etapas são procedimentos que exigem um elevado consumo de energia e os custos associados são demasiado altos para a quantidade de matérias-primas que são possíveis recuperar. Estas apenas são efetuadas em casos específicos de polímeros como, por exemplo, na separação de plásticos mistos, PET e HDPE. Caso os resíduos plásticos não sejam previamente separados, a mistura das diferentes propriedades advindas dos distintos materiais podem causar efeitos contraditórios, pelo que se obtém um material reciclado de baixa qualidade. Contudo, apesar do nível de contaminação, os plásticos mistos podem ser reciclados, mas, como consequência, têm limitações em relação ao produto final pretendido, pois é necessário ter em especial atenção para a possibilidade da adição de aditivos durante o primeiro ciclo térmico de material, quais as suas implicações no peso molecular e nas propriedades do mesmo [28].

As atuais estratégias de gestão de resíduos municipais baseiam-se na deposição em aterros ou na incineração de resíduos sem a recuperação do valor energético, pelo que foram desenvolvidos métodos de reciclagem: reciclagem primária, reciclagem mecânica (ou reciclagem secundária), reciclagem química ou *feedstock* (ou reciclagem terciária), incineração ou recuperação de energia (reciclagem quaternária) e aterro [27–29]. A reciclagem primária, além de ser um processo simples e de baixo custo, concentra-se no material pré-consumo, ou seja, no material resultante do desperdício dos processos produtivos. Visto que é feita a reutilização do material polimérico inicial e como se trata de apenas um único tipo de material, a estrutura molecular não sofre alterações significativas [30]. Na reciclagem mecânica a matéria-prima são os resíduos municipais recolhidos. Após a sua recolha, estes são sujeitos a um processo de lavagem e de descontaminação, sendo em seguida processados por extrusão em produtos finais ou em *flakes* para posteriores operações produtivas. Contudo, uma das grandes preocupações associadas a esta metodologia de reciclagem é a deterioração das propriedades

do material, pois verifica-se o início da perda de peso molecular devido à quebra das cadeias causada pelo processamento repetitivo a que este é sujeito e à presença de impurezas na sua constituição. Então, por norma, é feita a junção dos *flakes* de material reciclado com material virgem de modo a obter melhores resultados a nível de propriedades ou de qualidade [27–29]. A reciclagem química ou *feedstock* é uma metodologia de reciclagem com maior potencial de desenvolvimento, uma vez que é pouco utilizada, visto que nem sempre é a alternativa economicamente mais viável. Esta consiste na despolimerização total ou parcial dos resíduos plásticos em monómeros para que, numa fase posterior, possam ser sujeitos à repolimerização de forma a obter o polímero inicial [30].

Dado que, no caso particular da embalagem, são utilizados vários tipos de materiais poliméricos na sua composição, a sua separação nem sempre apresenta benefícios económicos, pelo que são encaminhados para a incineração. Este método, além de ajudar na redução do volume de resíduos municipais que são depositados em aterros, permite recuperar o valor energético do polímero transformando-o, por exemplo, em petróleo. Contudo, devido à emissão de gases que liberta durante o processo de incineração, é prejudicial para o ambiente [30]. Por fim, o aterro é a última alternativa de fim de vida dos resíduos municipais a considerar, pelo que deve ser evitado sempre que possível. O problema que atualmente existe com as aplicações plásticas deve-se ao facto de estas não serem projetadas para serem reutilizadas e/ou recicladas e, com o constante aumento dos materiais plásticos na vida quotidiana, o volume de resíduos plásticos nos aterros tem vindo a sofrer um aumento inigualável.

2.4.1 Reciclagem de Polipropileno (PP)

Tal como mencionado, a separação dos plásticos mistos é executada em situações que a exigem, como é o caso das poliolefinas, nomeadamente, o polipropileno e o polietileno, os materiais mais comuns na indústria da embalagem. Estes, além de possuírem uma estrutura química idêntica e propriedades semelhantes, apresentam uma densidade inferior a 1 g/cm^3 . Visto que os restantes tipos de polímeros presentes no *waste stream* têm uma densidade superior, é necessário proceder à sua separação. Por norma, esta é feita por flutuação, onde os resíduos plásticos são colocados em tanques e, devido à sua densidade, as poliolefinas irão manter-se à superfície [17, 19, 26, 30].

Apesar do mercado de material reciclado já estar bastante desenvolvido no caso do polietileno, o polipropileno não possui um mercado tão desenvolvido, pois não é economicamente viável. Dado que várias aplicações de embalagem possui ambos os materiais, a sua separação é um processo bastante rigoroso. De acordo com as especificações técnicas fornecidas pela Sociedade Ponto Verde, o polipropileno não é separado do polietileno, uma vez que esta não se justifica [31].

Uma das principais dificuldades em reciclar PP deve-se à grande gama de produtos que este abrange, desde alimentar a não alimentar. Como atualmente não está implementada uma recolha e separação seletiva para este polímero, a qualidade e o grau de pureza do reciclado pós-consumo será sempre questionada. De facto, devido à facilidade em absorver aromas e ao estar em contacto com resíduos provenientes desde produtos cosméticos até peças automóveis, juntamente com fatores externos (humidade, calor), a estrutura do PP vai estar em constante modificação, sendo praticamente impossível garantir um material homogéneo e livre de outros materiais [27, 32–34].

A reciclagem de PP apresenta certos obstáculos visto que, este polímero, dependendo da peça, devido às condições a que é exposto durante o ciclo de vida como, por exemplo, oxidação, vai degradar durante o processo de reciclagem e operações posteriores. Esta degradação oxidativa apresenta repercussões no carbono terciário presente na cadeia do PP uma vez que, devido a fatores externos, ocorre a formação de grupos funcionais oxigenados [35]. Estes têm impacto no peso molecular do polímero que, conseqüentemente, irá influenciar o índice de fluidez (MFI), uma propriedade de elevada importância para a extrusão e termoformação. Assim, pode-se afirmar que a degradação oxidativa pode causar a quebras das cadeias moleculares o que, como consequência, aumentará o valor de MFI, tornando o material mais fluido, não sendo apropriado para o processamento referido.

A nível europeu, a WRAP (*Waste and Resources Action Programme*), publicou em Setembro de 2011, um guia composto por sugestões de processos de limpeza ou descontaminação do polipropileno proveniente de resíduos pós-consumo no *waste stream*, com o principal de objetivo de obter rPP com aprovação alimentar de acordo com os requisitos exigidos pela União Europeia e pela EFSA. Este é constituído por propostas de possíveis processos eficazes na descontaminação de PP que surgiu como resposta ao aumento da procura e súbito interesse por parte do mercado, juntamente com a responsabilidade abrangida ao produtor, em integrar PP reciclado na embalagem de modo a reduzir custos de matéria-prima virgem e, ecologicamente, minimizar o impacto da produção de carbono [27]. O trabalho experimental pela WRAP pretendeu avaliar a eficácia da pureza e da descontaminação de um material cuja origem é de um *waste stream*. Para tal, esta associação introduziu, propositadamente, materiais distintos no PP e, posteriormente, sujeitou-o a processos de descontaminação a temperaturas entre os 120°C e os 145°C. O teste experimental que demonstrou ser mais eficiente na descontaminação do rPP resultou na combinação de dois processos, para os quais se recorreu a uma extrusora com uma secção de vácuo inserida junto à secção de mistura cujo objetivo consiste em remover químicos voláteis, seguido de uma desgaseificação a 145°C

durante 4 horas. Como resultado, obteve-se um processo de descontaminação que possibilitou a segregação de químicos cujos limites de migração global eram indetetáveis para 50 mg/kg, quando sujeitos a simuladores alimentares a uma temperatura ambiente (20°C), que classificam a gama de alimentos aquosos e alimentos gordurosos. Assim, este método permitiu determinar um método de descontaminação que poderá ser incluído na reciclagem do PP e, muito possivelmente, um passo mais próximo para que este tenha compatibilidade alimentar. No entanto, estas conclusões só foram possíveis devido à rigorosa e exigente separação manual dos resíduos provenientes da recolha seletiva [27, 36].

2.5 Incorporação de Material Reciclado

2.5.1 Exemplos de produtos com incorporação

Como já mencionado anteriormente, o polipropileno é um polímero versátil a nível de aplicações, pelo que é utilizado em vários tipos de produtos desde embalagens alimentares (copos, tabuleiros, recipientes) a produtos como tubos, vasos, shampoos e detergentes. No entanto, devido a esta diversificação, a sua recolha e separação é um processo complicado, pois além de estar em contacto com diversos tipos de produtos, o polipropileno pode absorver componentes ou fragâncias que são de difícil extração. Apesar dos diversos estudos efetuados para comprovar que o polipropileno reciclado pós-consumo pode ter compatibilidade alimentar, ainda nenhum demonstrou ser eficaz. Tendo isto em consideração, o mercado atual dos materiais reciclados pós-consumo recorre à utilização de polipropileno reciclado para a produção de vários produtos cujas propriedades do polipropileno são importantes, tais como: embalagens de detergentes e de shampoos, peças de indústria automóvel como, por exemplo, os capots dos carros e até mesmo mobiliário de jardim.

2.5.2 Efeito da incorporação nas propriedades

Atualmente a forma mais eficaz de obter rPP é através da reciclagem mecânica, onde os resíduos provenientes de *waste stream* são triturados e novamente processados por extrusão de forma a obter grânulos de tamanho homogêneo. Contudo, deve ser tido em consideração como estes se encontram expostos às mais diversas condições ambientais (raios UV, humidade) e aos mais diversos contaminantes (polímeros, resíduos orgânicos, fragâncias), juntamente com o fenómeno de degradação térmica que ocorre durante o processamento repetitivo, a aglomeração destes fatores vai ter influência na estrutura e propriedades do rPP, pondo em causa o seu comportamento quando utilizado nos processos produtivos

[32, 33]. No caso concreto dos processos produtivos que vão ser estudados na presente Dissertação, extrusão e termoformação, é necessário ter em consideração as seguintes propriedades do material reciclado: índice de fluidez (MFI- *Melt Flow Index*), cristalinidade, a gama de temperaturas operacionais e, por fim, a composição e estrutura.

Uma vez que durante o processamento ocorre degradação térmica, o que afeta a estrutura das cadeias, é importante compreender como esta afeta a cristalinidade do material reciclado. Devido à quebra das cadeias, o material vai-se tornar mais cristalino o que, conseqüentemente, irá afetar determinadas propriedades como, por exemplo, as mecânicas, nomeadamente a resistência à tração. Com este aumento, a extrusão requer um especial cuidado devido à possibilidade de o material cristalizar durante o arrefecimento. Caso a transparência seja um requisito imprescindível no produto final, as condições de processamento requerem um maior rigor. O mesmo acontece para a termoformação. Quanto mais cristalino o material for, mais restrita é a gama de temperaturas de aquecimento. Dada a complexidade de termoformar o PP virgem devido ao *sagging* causado pelo peso próprio, um aumento da sua cristalinidade só iria tender a restringir ainda mais essa gama de temperatura. Contudo, é de extrema importância ter sempre a noção do tipo de contaminante que está presente nos resíduos utilizados para obter rPP. Como referido na bibliografia [32, 33, 37] e, dado que é difícil proceder à separação de poliolefinas, o maior contaminante presente no rPP é o PE, polietileno, o que influencia maioritariamente as propriedades da mistura, nomeadamente, a cristalização e o comportamento mecânico. O aumento do grau de cristalização do material reciclado pode provocar um aumento das propriedades mecânicas, nomeadamente, na resistência à tração e no módulo de elasticidade, pelo que, o material terá um comportamento dúctil, mas, em comparação ao PP virgem, o alongamento será menor.

CAPÍTULO 3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Materiais

Para a realização deste trabalho, foram selecionadas duas matérias-primas: um *grade* de polipropileno homopolímero (fig. 7) e um *grade* polipropileno heterofásico reciclado com material pós-consumo (fig. 8), de forma a aproximar o presente projeto o mais possível do mercado nacional e europeu.



FIGURA 7: POLIPROPILENO HOMOPOLÍMERO



FIGURA 8: POLIPROPILENO RECICLADO

Na tabela 2, encontram-se as propriedades correspondentes a cada *grade* de material:

TABELA 2: PROPRIEDADES DAS MATÉRIAS-PRIMAS

Material	Densidade (kg/m^3)	MFI (g/10 min)	Vicat Softening Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Conteúdo de reciclado pós-consumo (%)
vPP	905	3.0	100	-
rPP	920	3.0	-	50

3.2 Estratégia para a produção da folha

Para uma melhor compreensão da influência da utilização de material reciclado na produção e termoformação da folha de PP, a preparação das matéria-prima foi feita de duas formas distintas: mistura de materiais e estrutura com camadas.

A tabela 3 mostra a composição para cada amostra obtida por mistura.

TABELA 3: COMPOSIÇÃO DAS MISTURAS

Amostra	Composição	
	PP Homopolímero	rPP
vPP	100%	0%
15% rPP (M)	85%	15%
30% rPP (M)	70%	30%

Dado que existe a necessidade de estudar a incorporação de material reciclado nas embalagens alimentares, sem que este esteja em contacto direto com o alimento, foram efetuados os cálculos para a produção de folha com uma estrutura ABA, com o material reciclado na camada B. Posto isto, a preparação da matéria-prima foi calculada de modo a que haja 15% e 30% de rPP na totalidade da espessura da folha extrudida. Para tal definiu-se que a espessura da folha é de 1200 μm , baseada num produto produzido pela empresa, e que as camadas A (camadas barreira) representam 15% da espessura, teoricamente equivalente a 180 μm cada. Esta percentagem foi definida devido a uma imposição técnica da extrusora piloto. Com isto, para que a folha extrudida tenha 15% e 30% de rPP na totalidade, foi necessário determinar a percentagem total de rPP a adicionar na camada B.

A primeira amostra efetuada foi a de 15% rPP. Como a espessura pretendida é 1200 μm , o que corresponde a 100%, primeiro determina-se a espessura equivalente a 15%. Ou seja:

$$x = \frac{1200 \mu\text{m} \cdot 15\%}{100\%} = 180 \mu\text{m} \quad (1)$$

Então, como a camada B irá ter 840 μm , o que corresponde a 100%, para calcular a percentagem equivalente a 15% fez-se:

$$x = \frac{180 \mu\text{m} \cdot 100\%}{840 \mu\text{m}} = 21,4\% \quad (2)$$

Assim, foi adicionada uma percentagem de 21% de rPP nas misturas de 4kg efetuadas para que a folha extrudida contivesse 15% de rPP na totalidade da espessura.

O mesmo raciocínio foi utilizado para a amostra com 30% de rPP. Sendo a espessura da folha 1200 μm , o que corresponde a 100%, determina-se a espessura equivalente a 30%:

$$x = \frac{1200 \mu\text{m} \cdot 30\%}{100\%} = 360 \mu\text{m} \quad (3)$$

Como 840 μm corresponde a 100% da camada B, para calcular a percentagem equivalente a 30%, recorreu-se ao seguinte cálculo:

$$x = \frac{360 \mu\text{m} \cdot 100\%}{840 \mu\text{m}} = 42,8\% \cong 43\% \quad (4)$$

Assim, para obter 30% de rPP na totalidade da espessura da folha, foi adicionada uma percentagem de 43% de rPP nas misturas de 4kg efetuadas.

Além da preparação da matéria-prima referida anteriormente, foram efetuadas as mesmas misturas para a estrutura ABA com a diferença no acréscimo de 3% de *masterbatch* branco. Esta percentagem foi colocada nas camadas A e B para averiguar qual o aspeto físico final da folha extrudida.

Devido a dificuldades técnicas de manter uma espessura das camadas A uniforme, uma vez que a terceira extrusora apresenta um débito menor, não foi possível obter a espessura teórica calculada de 180 μm para as camadas A. Dada esta situação, a única possibilidade para conseguir uma estrutura ABA foi fornecer uma espessura de 30 μm para as camadas barreira.

3.3 Extrusão

O processamento das diferentes amostras foi executado numa linha de extrusão piloto constituída por três extrusoras acopladas numa única cabeça de extrusão, pela fieira, pelos rolos de arrefecimento e pelos rolos de puxo. A tabela 4 mostra as condições de processamento para o material virgem.

TABELA 4: CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO MATERIAL VIRGEM

Condições de processamento para 100% PP virgem	
Temperatura da Extrusora 1	240°C / 240°C / 240°C / 240°C / 235°C
Temperatura da Extrusora 2	240°C / 240°C / 240°C / 240°C / 235°C
Temperatura da Extrusora 3	240°C / 240°C / 240°C / 240°C / 235°C
Velocidade do Parafuso da Extrusora 1	34 rpm
Velocidade do Parafuso da Extrusora 2	160 rpm
Velocidade do Parafuso da Extrusora 3	86 rpm
Temperatura dos Blocos	240°C / 240°C / 240°C / 240°C / 240°C
Temperatura da Fieira	240°C / 240°C / 240°C
Velocidade dos Rolos de Arrefecimento	0.91 m/min / 0.95m/min / 0.95m/min
Temperatura dos Rolos de Arrefecimento	80°C / 55°C / 90°C
Velocidade do Rolo de Puxo	1.09 m/min
Tensão de Bobinagem	60%

Para a extrusão das misturas com 15% e 30% de rPP foram utilizadas as condições de processamento descritas na tabela 5.

TABELA 5: CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO MISTURA

Condições de processamento mistura com 15% e 30% rPP	
Temperatura da Extrusora 1	240°C/ 240°C / 240°C / 240°C / 235°C
Temperatura da Extrusora 2	240°C/ 240°C / 240°C / 240°C / 235°C
Temperatura da Extrusora 3	240°C/ 240°C/ 240°C / 240°C / 235°C
Velocidade do Parafuso da Extrusora 1	120 rpm
Velocidade do Parafuso da Extrusora 2	120 rpm
Temperatura dos Blocos	240°C/ 240°C / 240°C / 240°C / 185°C
Temperatura da Fieira	240°C / 240°C / 240°C
Velocidade dos Rolos de Arrefecimento	1.25 m/min / 1.33m/min / 1.33m/min
Temperatura dos Rolos de Arrefecimento	80°C / 55°C / 90°C
Velocidade do Rolo de Puxo	1.58 m/min
Tensão de Bobinagem	40%

As condições de processamento utilizadas para as misturas com 0%, 15% e 30% de material reciclado pós-consumo estão apresentadas na Tabela 6 e 7.

TABELA 6: CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO ESTRUTURA ABA

Condições de processamento para 15% e 30% de PP reciclado pós-consumo: Estrutura ABA	
Temperatura da Extrusora 1	240°C/ 240°C / 240°C / 240°C / 235°C
Temperatura da Extrusora 2	240°C/ 240°C / 240°C / 240°C / 235°C
Temperatura da Extrusora 3	240°C/ 240°C/ 240°C / 240°C / 235°C
Velocidade do Parafuso da Extrusora 1	42 rpm
Velocidade do Parafuso da Extrusora 2	160 rpm
Velocidade do Parafuso da Extrusora 3	83 rpm
Temperatura dos Blocos	240°C/ 240°C / 240°C / 240°C / 240°C
Temperatura da Fieira	240°C / 240°C / 240°C
Velocidade dos Rolos de Arrefecimento	0.89 m/min / 0.97 m/min / 0.97 m/min
Temperatura dos Rolos de Arrefecimento	80°C / 55°C / 90°C
Velocidade do Rolo de Puxo	1.15 m/min
Tensão de Bobinagem	60 %

O perfil de temperaturas utilizado para as três extrusoras, ao longo de cada fuso, baseou-se nas temperaturas de produção industrial usadas pela empresa para extrudir o PP. Relativamente à gama de velocidade, o primeiro rolo de arrefecimento encontra-se a uma velocidade mais baixa de forma a garantir a estabilidade do material.

3.4 Termoformação

Após a extrusão, procedeu-se à termoformação das amostras. O equipamento utilizado para esta etapa foi uma termoformadora protótipo, cujo aquecimento da folha é feito por resistências cerâmicas e o molde selecionado foi o *Kiss*, como se pode observar na figura 9.

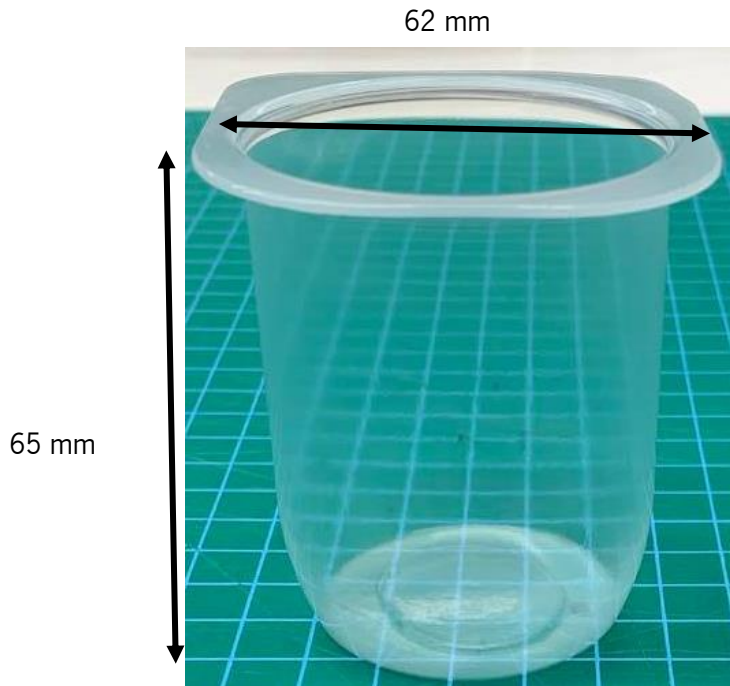


FIGURA 9: COPO *Kiss*

A tabela 7 apresenta as condições de termoformação, nomeadamente, a temperatura das resistências para cada amostra de folha extrudada.

Tabela 7: Condições de Termoformação

Amostra	Temperaturas das Resistências (°C)
vPP	310
Estrutura ABA	310
15% Mistura rPP (M)	290
30% Mistura rPP (M)	230

Inicialmente, foi utilizada a temperatura das resistências igual à utilizada para a amostra de mistura com 15% rPP, contudo durante a termoformação da folha correspondente à amostra de mistura com 30% rPP, foi necessário diminuir a temperatura das resistências, uma vez que a folha começou a deformar por peso próprio, pelo que rompia na fase de moldação. No entanto, apesar da diferença de gama de temperatura de termoformação, a produção de copos manteve-se constante.

3.5 Caraterização da matéria-prima

Antes de iniciar o processamento, procedeu-se à caraterização da matéria-prima, uma vez que a estrutura química do material reciclado pode encontrar-se modificada com a presença de materiais distintos ou alterada devido à degradação térmica ocorrida durante o múltiplo processamento. Assim, foi realizado o FTIR (*Fourier-Transformed Infrared Spectroscopy*), de modo a identificar os grupos funcionais do material e a presença de outros materiais, o DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) para corroborar os resultados obtidos no FTIR juntamente com a identificação da entalpia de fusão e o grau de cristalização e, por fim, o MFI (*Melt Flow Index*) para verificar o comportamento reológico da matéria-prima.

3.5.1 FTIR (*Fourier-Transformed Infrared Spectroscopy*)

De forma a identificar potenciais materiais orgânicos presentes na estrutura química da matéria-prima, recorreu-se a uma das técnicas mais utilizadas para a identificação de grupos funcionais presentes na cadeia polimérica, o FTIR: *Fourier-Transformed Infrared Spectroscopy*. Esta técnica de espectroscopia de infravermelho utiliza uma fonte externa para incidir um feixe de radiação numa amostra de material. Após atingir a amostra, uma fração da radiação incidida é absorvida, resultando num espectro de absorção IV para uma determinada gama de comprimento de onda, que corresponde à frequência de vibração de uma dada ligação química na amostra.

Antes de realizar o ensaio de FTIR, foram produzidos filmes finos, utilizando a prensa *SPECAC* a uma temperatura de 200°C.

Após a prensagem das amostras, procedeu-se à realização do ensaio, onde foi colocada cada amostra dentro de um compartimento do equipamento *Spectrum 100 FT-IR Spectrometer* da marca *PerkinElmer*.

3.5.2 DSC (*Differential Scanning Calorimetry*)

De modo a complementar a caraterização do rPP realizou-se o ensaio de DSC - *Differential Scanning Calorimetry*. Este método permite quantificar a diferença de energia absorvida ou libertada sob a forma de calor entre uma amostra de material e uma amostra padrão, em função do aquecimento ou arrefecimento, sob uma atmosfera controlada. O ensaio de DSC foi efetuado com base na norma ISO 11357-1, numa atmosfera inerte. O equipamento utilizado foi o DSC 200 F3 Maia da marca *Netsch*, em que foi pré-definida a velocidade de aquecimento de 10°C/min. Antes de iniciar o DSC foi necessário

pesar cada amostra recorrendo à balança *AD – 4 Autobalance* da marca *PERKIN-ELMER*. O peso de cada amostra analisada encontra-se na Tabela 8.

TABELA 8: MASSA DAS AMOSTRAS EM GRAMAS

Amostra	Massa (g)
vPP	6,632
rPP	4,798
15% rPP (M)	8,617
30% rPP (M)	6,197

Numa primeira etapa, as amostras de material foram sujeitas a um primeiro aquecimento entre 30°C e 200°C sendo, posteriormente, expostas a um arrefecimento a 10°C/min desde a temperatura máxima, 200°C, até à temperatura mínima, 0°C. Em seguida, procedeu-se novamente ao aquecimento das amostras, no mesmo intervalo de temperaturas. Através deste ensaio é possível obter a temperatura de fusão (T_f) com base no pico endotérmico e, a entalpia de fusão (ΔH_f) pode ser calculada com base na área do pico. Estes valores foram obtidos recorrendo ao *software* Proteus da *Netzsch*. O DSC também determinar o grau de cristalinidade, para o qual se utilizou a seguinte expressão:

$$\chi_c(\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} * 100 \quad (5)$$

Onde ΔH_f é a entalpia de fusão das amostras em questão e ΔH_f^0 a entalpia de fusão da amostra de PP 100% cristalino homopolímero, que tem o valor de 207 J/g [37].

3.5.3 MFI (*Melt Flow Index*)

Para analisar o comportamento reológico do material reciclado pós-consumo e do material virgem, mediu-se o MFI (*Melt Flow Index*). Este ensaio permite, de forma simples, aferir a variação do peso molecular dos materiais em questão. Para dar início ao ensaio, são colocados os grânulos de material num plastómetro de extrusão, que se encontra a uma determinada temperatura e, com o auxílio de um pistão e de uma carga para compactar os grânulos, o material vai fluir. Em seguida, são retiradas as amostras durante um certo intervalo de tempo para, posteriormente, serem pesadas.

O ensaio de MFI foi realizado duas vezes para cada amostra e todos de acordo com a norma *DIN EN ISO 1873-1*, usando o *MFI Daventest* a uma temperatura de 230°C e com uma carga de 2.16 kg. A recolha das amostras foi feita em intervalos de 60 segundos e prosseguiu-se com a pesagem das amostras retiradas na balança *Analitica Mettler Toledo X603S*.

Através das amostras recolhidas, foi calculada a média das massas. Então, de modo a determinar a facilidade com que o material tem em fluir, foi calculado o valor de MFI para o vPP, rPP, 15% rPP e 30% rPP, segundo a expressão (6):

$$MFI = \frac{600 * m}{t} \quad (6)$$

Onde m representa a média das massas, expressa em gramas, e t o intervalo de tempo em cada corte, expresso em segundos.

3.6 Caraterização da folha co-extrudida

3.6.1 Caraterização Mecânica

3.6.1.1 Ensaios de Tração

De modo a averiguar o efeito da incorporação do material reciclado pós-consumo nas propriedades mecânicas, foram efetuados ensaios de tração no sentido longitudinal e no sentido transversal. Para tal, começou-se por utilizar um cortante para obter 7 provetes de todas as amostras obtidas. Em seguida, foi feita a medição do comprimento, da largura e espessura de cada provete. A figura 10 apresenta o comprimento e a largura registados ao longo do provete para as amostras anteriormente referidas.

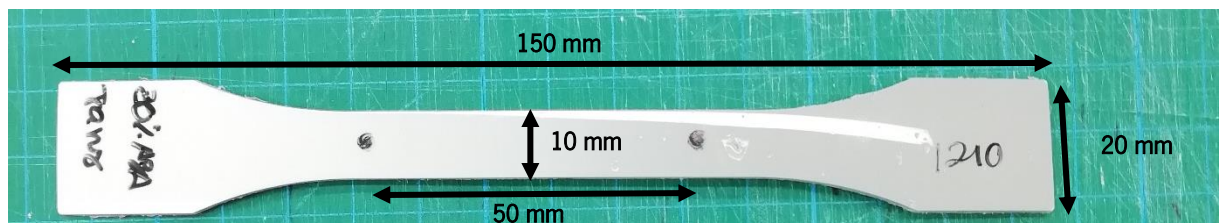


FIGURA 10: DIMENSÕES DOS PROVETES PARA ENSAIOS DE TRAÇÃO

Em relação à medição da espessura, esta foi feita em três pontos ao longo do comprimento de cada provete com o auxílio de um paquímetro sendo, posteriormente, efetuada a média das medições. Os ensaios de tração foram realizados num equipamento da marca *Instron*, com uma célula de carga de 50 kN, com o auxílio do extensómetro sem contacto. Para tal foram feitos 2 pontos distanciados por 50 mm, para que o extensómetro conseguisse recolher a informação do provete. Os ensaios de tração foram realizados segundo a norma ISO 527-1 e foi previamente definida a distância das amarras em 108 mm e uma velocidade em 50 mm/min.

3.6.2 Caraterização Térmica

3.6.2.1. *Vicat Softening Temperature*

Para averiguar a influência do material reciclado pós-consumo nas propriedades térmicas da folha extrudida, procedeu-se à medição do ponto de VICAT (*Vicat Softening Temperature*). Este ponto indica a temperatura de amolecimento do material, ou seja, onde existe um maior ambiente para mobilidade molecular do material polimérico. O ensaio de *Vicat* foi efetuado de acordo com a norma ISO 10350, com base no método B50, usando o equipamento *Ray-Ran HDT-VICAT Softening Point Apparatus*. Este equipamento é constituído por duas estações, incorporadas com duas agulhas, que penetram o material a uma profundidade de 1.5 mm sob a ação de uma carga, que neste caso foi 5 kg. As agulhas são posteriormente mergulhadas num banho de óleo de silicone a uma temperatura inicial de 23°C, aumentando 50°C/h. Para tal, o ensaio foi executado duas vezes, das quais se retiraram 8 amostras de cada condição, que foram empilhadas de modo a obter uma espessura mínima de 3 mm.

3.7 Caraterização dos Copos Termoformados

3.7.1 Medição da Distribuição de Espessuras

Foi feita a medição da distribuição de espessuras de 7 copos de cada cavidade de material 100% virgem, de material com mistura de 15% e 30% de rPP e de material com estrutura ABA com 15% e 30% de rPP. A medição foi efetuada uma vez ao longo da parede do copo e ao longo da linha do punção, originada pela ação arrefecida do contacto do punção com a folha. Para termos comparativos, foi selecionado um ponto de referência na aba de cada copo, P0, pois como este não é sujeito a estiramento durante o processo de termoformação, apresenta uma espessura semelhante à pretendida. A figura 11 indica o ponto de referência na aba dos copos medidos para cada material.



FIGURA 11: PONTO DE REFERÊNCIA NA MEDIÇÃO DE ESPESSURA

Visto que cada copo tem 65 mm de altura, os pontos de medição foram feitos com 15 mm de distância entre si, exceto o ponto 1 e 2 cuja distância foi de 10mm. A figura 12 indica os pontos de medição ao longo da altura do copo e no fundo.



FIGURA 12: PONTOS DE MEDIÇÃO AO LONGO DO COPO

Relativamente à medição da distribuição de espessura ao longo da linha do punção, foram seleccionados 6 pontos, 3 em cada metade do copo. A figura 13 representa os pontos de medição para cada copo ao longo da linha do punção.





FIGURA 13: PONTOS DE MEDIÇÃO AO LONGO DA LINHA DO PUNÇÃO

3.7.2 Resistência à Compressão Vertical (RCV)

Para averiguar a capacidade de resistência dos copos termoformados, foi feito o ensaio de resistência à compressão vertical a 7 copos para cada amostra de material. Para tal, recorreu-se ao equipamento *Materials Testing LS5* da marca *AMETEK Test & Calibration Instruments*. A figura 14 representa um esquema ilustrativo do ensaio de RCV que, após a definição da carga a exercer e qual a velocidade de compressão, a placa superior vai deslocar-se no sentido descendente e iniciar a compressão do copo. O ensaio termina após o copo atingir a deformação máxima imposta pelo equipamento, 4 mm, ou até atingir a carga máxima capaz de suportar antes de ceder totalmente.

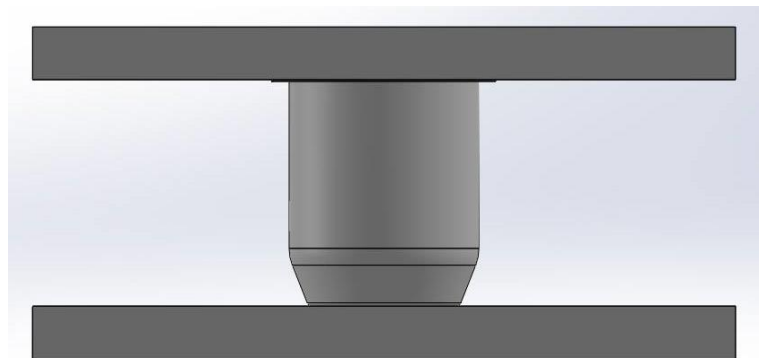


FIGURA 14: ESQUEMA ILUSTRATIVO DO ENSAIO À RESISTÊNCIA DE COMPRESSÃO VERTICAL

Para a realização do ensaio foi previamente definida uma carga de 5 N, a velocidade de compressão de 10 mm/min e um limite de extensão de 4 mm. A resistência de tensão máxima permite obter a resistência que o copo suporta quando exposto a uma força de compressão e a extensão na carga máxima mede a deformação do copo quando sujeito à força máxima de compressão.

CAPÍTULO 4 – APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

4.1 Caracterização da matéria-prima

4.1.1 FTIR (*Fourier-Transformed Infrared Spectroscopy*)

A Figura 15 representa o gráfico com as ligações obtidas para a amostra de vPP, enquanto que as figuras 16, 17 e 18 apresentam os gráficos com a sobreposição das ligações químicas com as respectivas amostras de estudo (vPP, rPP, mistura com 15% rPP e 30% rPP).

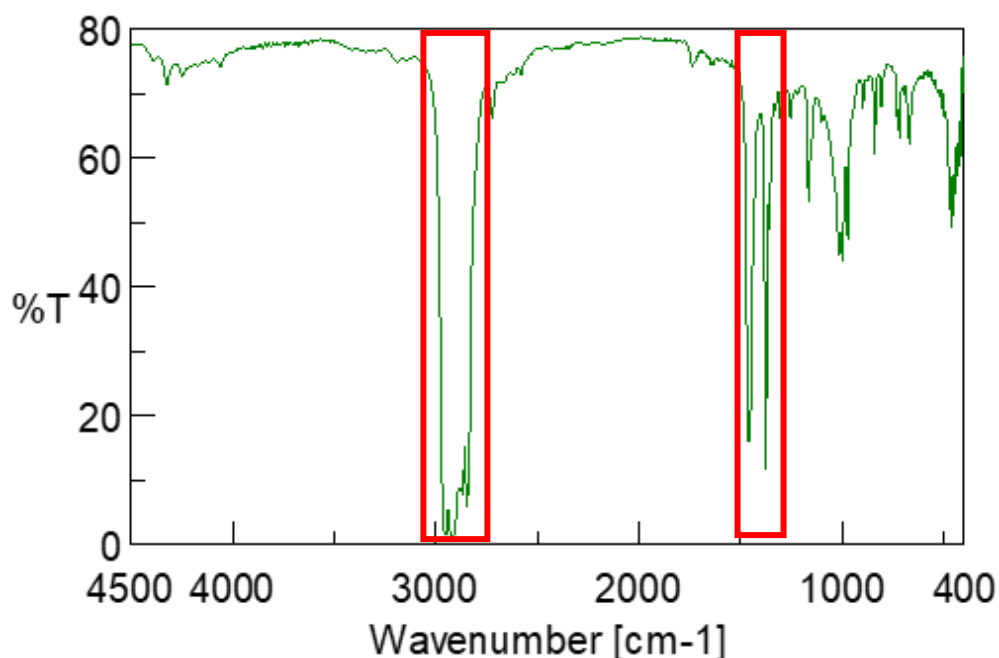


FIGURA 15: FTIR PARA AMOSTRA vPP

Através do auxílio de uma tabela com as bandas de moléculas orgânicas, foi possível observar que no número de onda entre $2950\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ ocorre o estiramento das ligações C-H. Também é possível observar uma banda no número de onda $1500\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ que representa a presença dos grupos CH_3 , a cadeia macromolecular do polipropileno. Posteriormente foi efetuado o mesmo raciocínio para os gráficos com a sobreposição do vPP com as respectivas amostras de estudo.

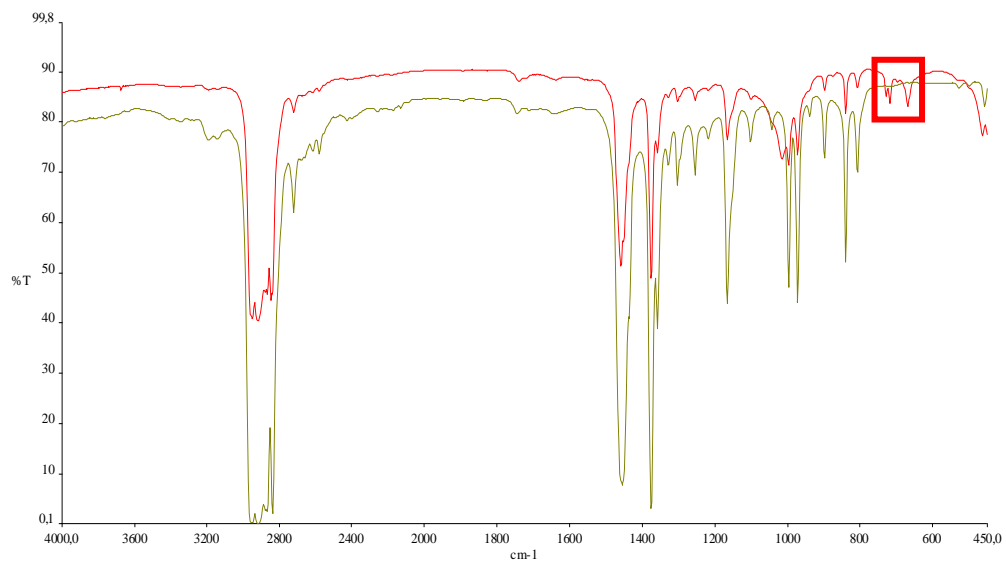


FIGURA 16: FTIR PARA AMOSTRA RPP

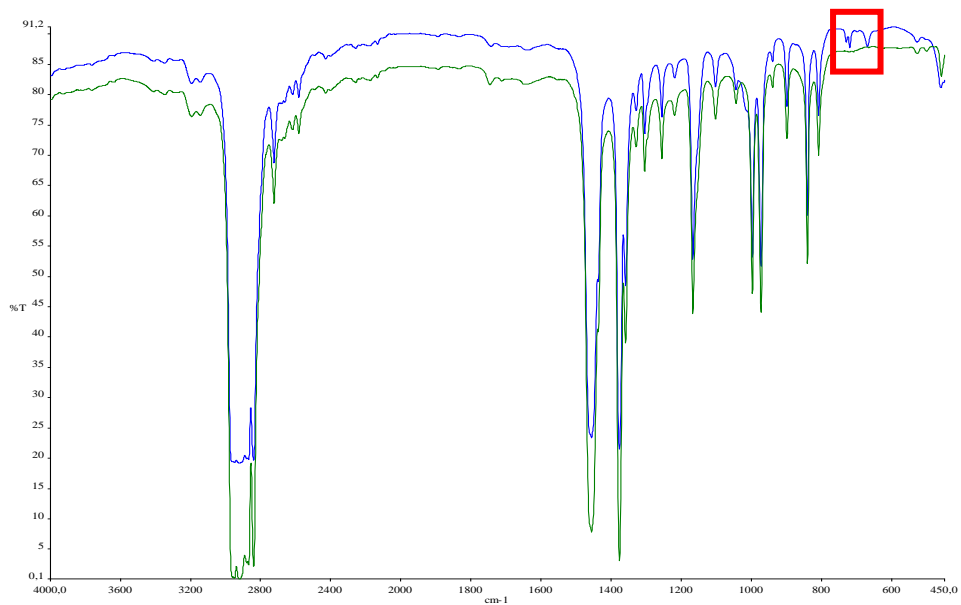


FIGURA 17: FTIR PARA AMOSTRA MISTURA COM 15% RPP

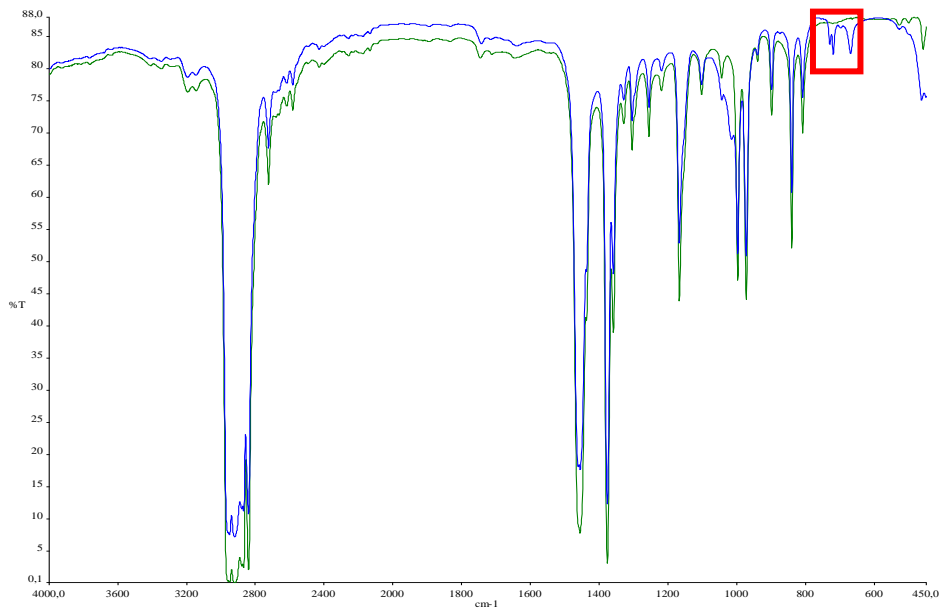


FIGURA 18: FTIR PARA AMOSTRA MISTURA COM 30% RPP

Para os gráficos obtidos das 3 amostras com integração do rPP é visível uma banda no número de onda $750-730\text{ cm}^{-1}$, que corresponde à mudança de ângulos entre os grupos CH_2 , típico para o Polietileno de Alta Densidade. Assim, através do FTIR, foi possível concluir que no material reciclado pós-consumo, rPP, é verificada a presença de PE. Esta observação seria expectável, uma vez que, o rPP já tem na sua composição percentagens de etileno juntamente com a dificuldade na separação de ambas as poliolefinas.

4.1.2 DSC (Differential Scanning Calorimetry)

Através da observação das figuras 19, 20, 21 e 22 das respectivas amostras, foi possível retirar a temperatura e entalpia de fusão, para cada amostra estudada. Recorrendo à expressão 6 e com os dados obtidos foi possível calcular o grau de cristalização.

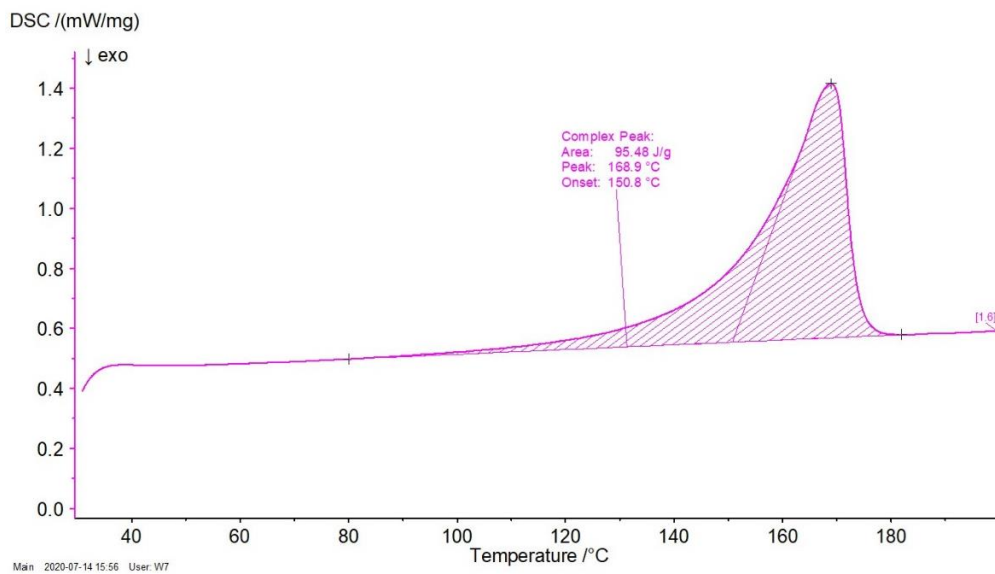


FIGURA 19: SEGUNDA CURVA ENDOTÉRMICA PARA VPP

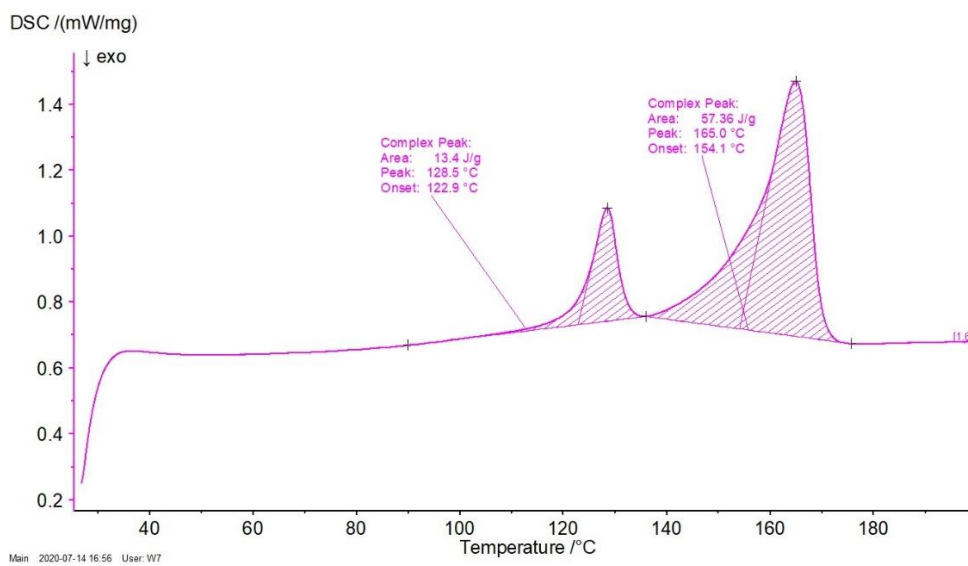


FIGURA 20: SEGUNDA CURVA ENDOTÉRMICA PARA RPP

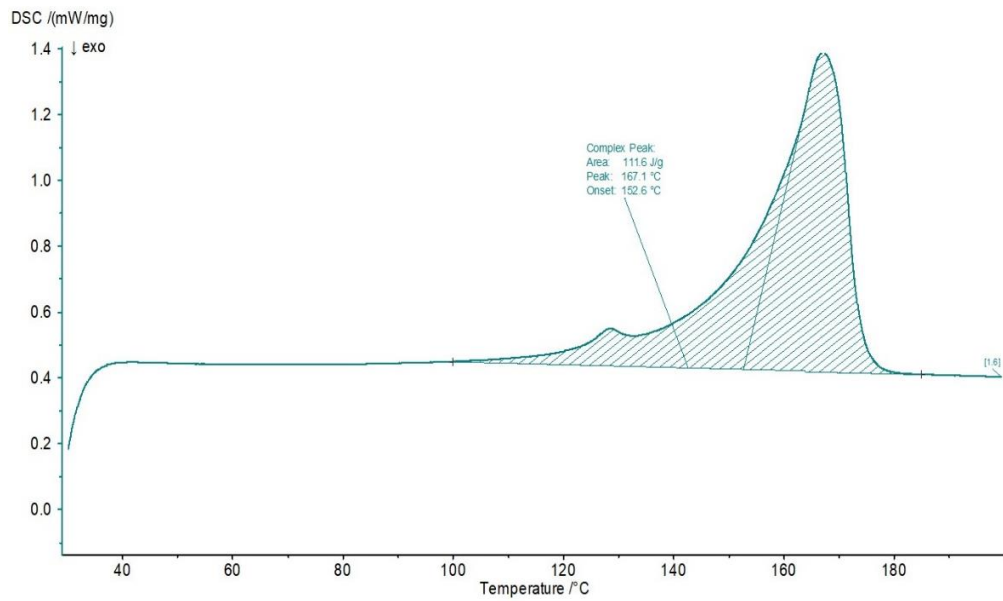


FIGURA 21: SEGUNDA CURVA ENDOTÉRMICA PARA 15% MISTURA RPP

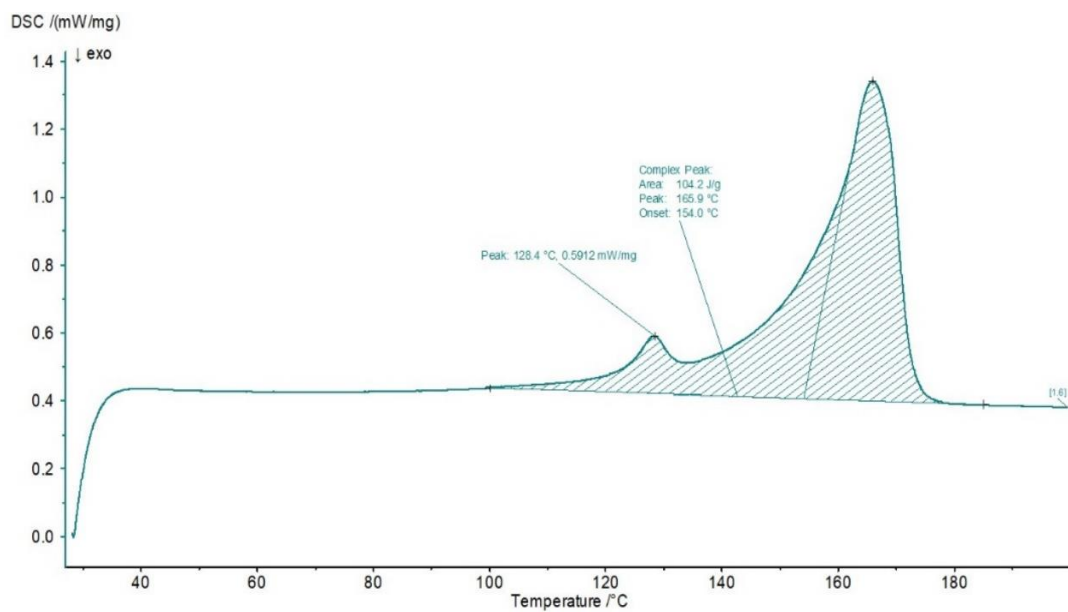


FIGURA 22: SEGUNDA CURVA ENDOTÉRMICA PARA 30% MISTURA RPP

A tabela 9 mostra os resultados obtidos após a análise dos gráficos de DSC para cada amostra de matéria-prima em grânulo:

Tabela 9: Resultados obtidos do DSC para as amostras em grânulo

Amostra	Tf (°C)	ΔH_f (J/g)	χ_c (%)
vPP	168,9	95,48	46,13
rPP	165,0	57,36	27,71

Ao comparar os resultados obtidos para o grau de cristalinidade de ambas as amostras, pode-se concluir que, o facto de o material reciclado pós-consumo ser um copolímero heterofásico, constituído por percentagens teóricas (5%-15%) de etileno, afeta a cristalinidade do material. Também foi possível concluir que, ao analisar os gráficos, é visível um ponto de fusão aos 128°C que corresponde ao HDPE. Com a análise dos resultados do DSC aos grânulos de vPP e rPP, confirmou-se os resultados obtidos no FTIR. De modo a analisar o grau de cristalinidade das misturas com 15% e 30% de rPP, também foi efetuado o ensaio de DSC a pequenas amostras das respetivas misturas. A tabela 10 mostra os resultados obtidos após a análise dos gráficos de DSC para cada amostra de folha:

TABELA 10: RESULTADOS OBTIDOS DO DSC PARA AS AMOSTRAS EM FOLHA EXTRUDIDA

Amostra	Tf (°C)	ΔH_f (J/g)	χ_c (%)
15% rPP Mistura	167,1	111,6	53,91
30% rPP Mistura	165,9	104,2	50,34

Após a análise dos dados expostos na tabela 10, verifica-se que a entalpia de fusão é superior para as amostras de mistura com, respetivamente, 15% e 30% de rPP. Este aumento encontra-se relacionado com o facto de a amostra utilizada se tratar de folha extrudida, pelo que, já terá ocorrido a cristalização durante o processamento (extrusão).

4.1.3 MFI (Melt Flow Index)

A tabela 7 mostra os resultados obtidos do MFI.

TABELA 7: RESULTADOS OBTIDOS NO MFI

Material	1º Ensaio	2º Ensaio
	MFI (g/10 min)	MFI (g/10 min)
vPP	3,46 ± 0,12	3,07 ± 0,14
rPP	3,18 ± 0,11	3,16 ± 0,16
15% rPP (M)	2,94 ± 0,18	2,81 ± 0,15
30% rPP (M)	3,00 ± 0,21	2,94 ± 0,20
15% rPP com MB	3,12 ± 0,23	3,09 ± 0,22
30% rPP com MB	3,16 ± 0,18	3,30 ± 0,11

Os resultados obtidos demonstram que não existem variações significativas no índice de fluidez. Contudo, podem-se verificar diferenças mínimas ao comparar o valor de MFI obtido para o vPP e para as misturas com 15% rPP e 30% rPP. Estas diferenças seriam expectáveis, uma vez que o material

reciclado é sujeito a novos ciclos de aquecimento e trituração, o que irá causar a quebra das cadeias moleculares e, conseqüentemente, tornar o material mais fluido, aumentando o valor do índice de fluidez. Então, pode-se afirmar que a incorporação de material reciclado não afeta de forma significativa a viscosidade, em comparação com o material virgem.

4.2 Caracterização da folha co-extrudida

4.2.1 Ensaio de Tração

Os ensaios de tração foram efetuados para as amostras de mistura e para as amostras com estrutura ABA, na direção longitudinal e na direção transversal. O comportamento das respectivas amostras pode ser observado da figura 23 até à figura 36, inclusive, onde se comparam os resultados obtidos para os cinco ensaios válidos para cada condição. A escala dos gráficos foi mantida para todas as situações de modo a permitir uma rápida comparação.

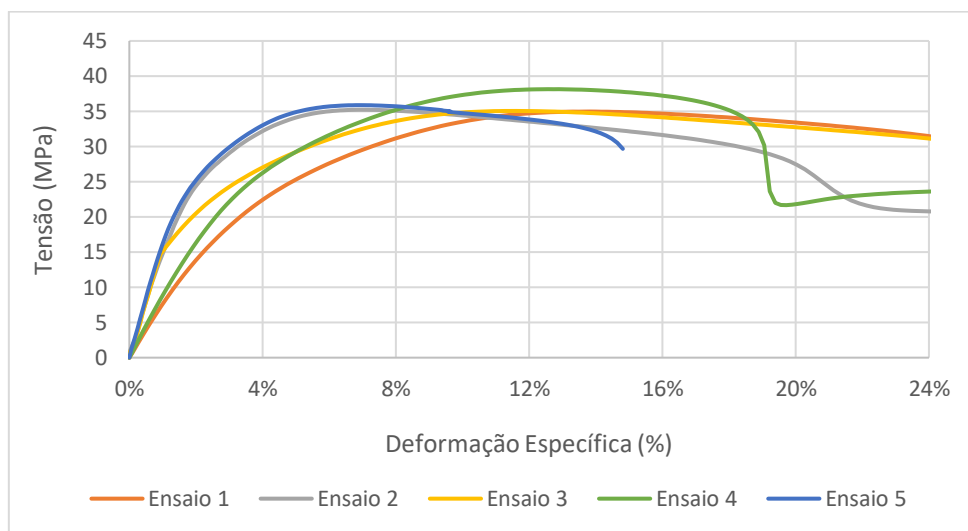


FIGURA 23: TENSÃO-DEFORMAÇÃO PARA VPP - DIREÇÃO LONGITUDINAL

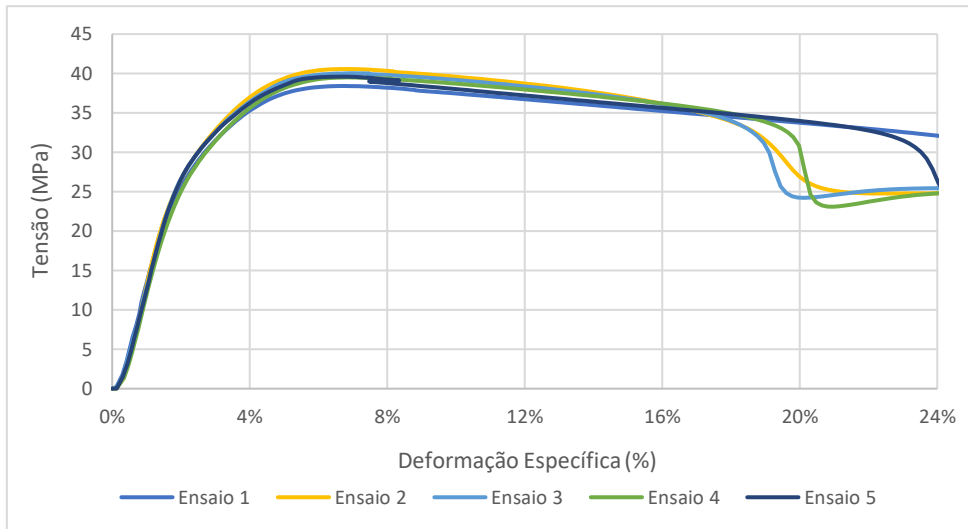


FIGURA 24: TENSÃO-DEFORMAÇÃO PARA VPP - DIREÇÃO TRANSVERSAL

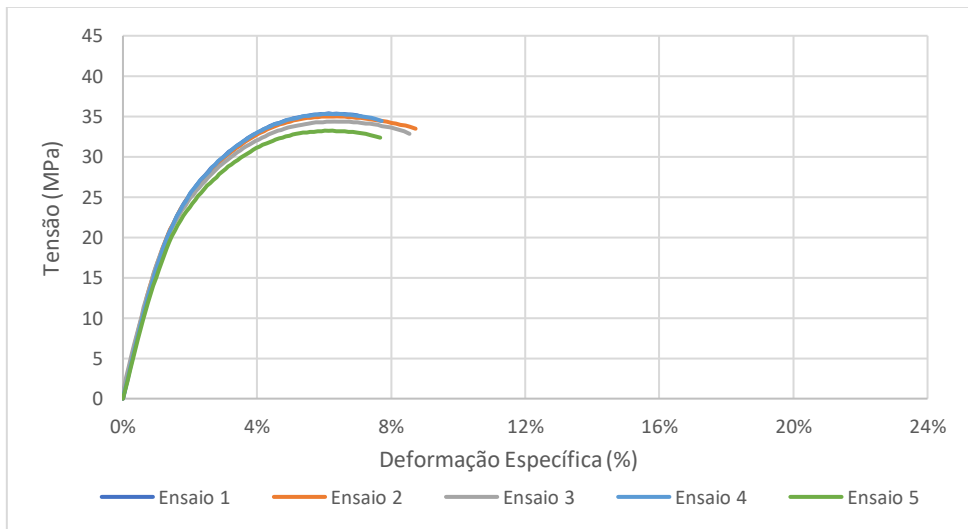


FIGURA 25: TENSÃO-DEFORMAÇÃO PARA 15% RPP - DIREÇÃO LONGITUDINAL

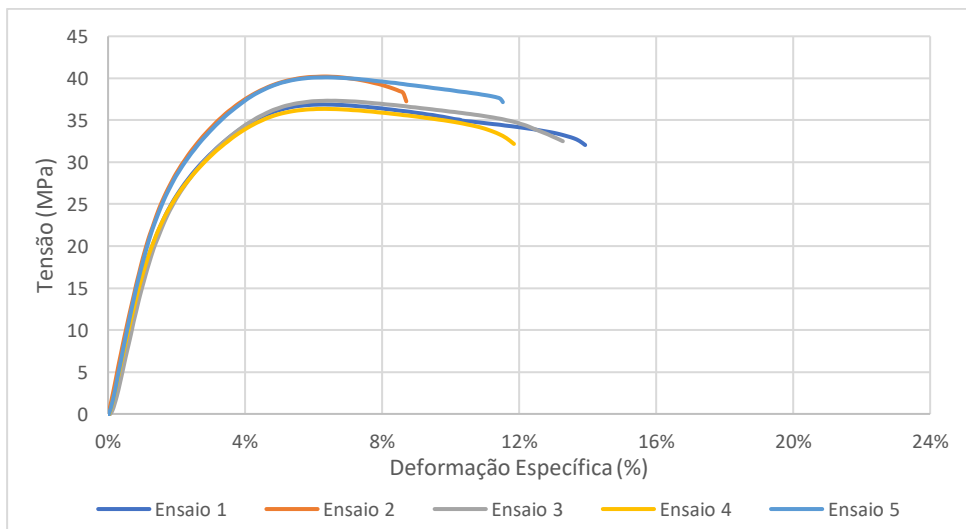


FIGURA 26: TENSÃO-DEFORMAÇÃO PARA 15% RPP - DIREÇÃO TRANSVERSAL

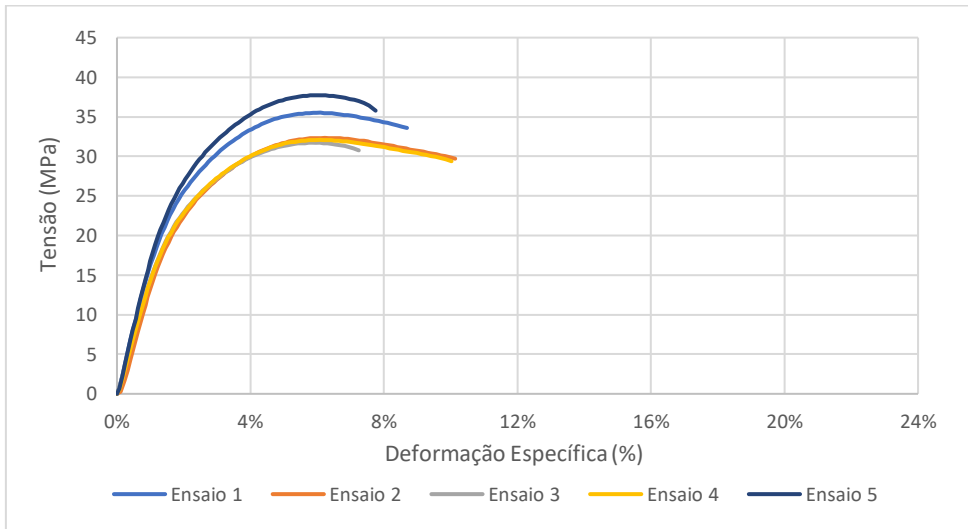


FIGURA 27: TENSÃO-DEFORMAÇÃO PARA 30% rPP - DIREÇÃO LONGITUDINAL

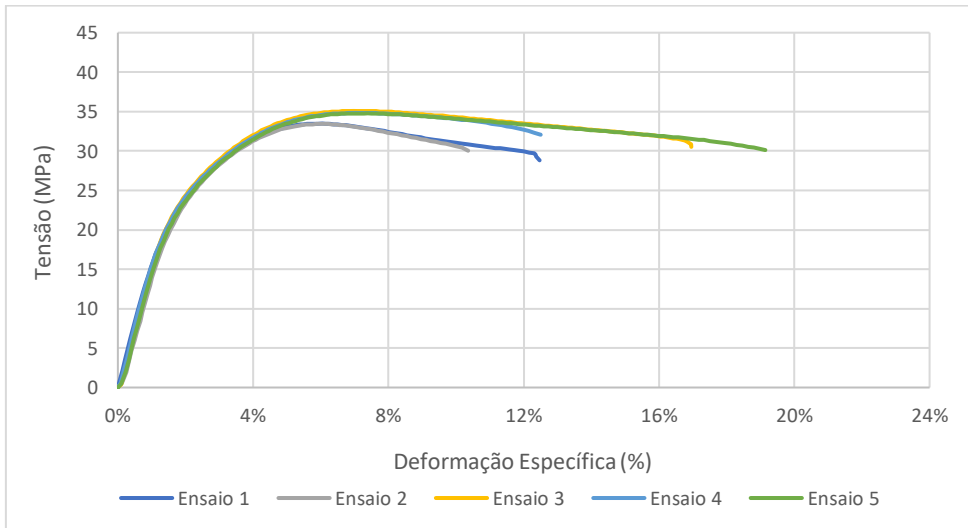


FIGURA 28: TENSÃO-DEFORMAÇÃO PARA 30% rPP - DIREÇÃO TRANSVERSAL

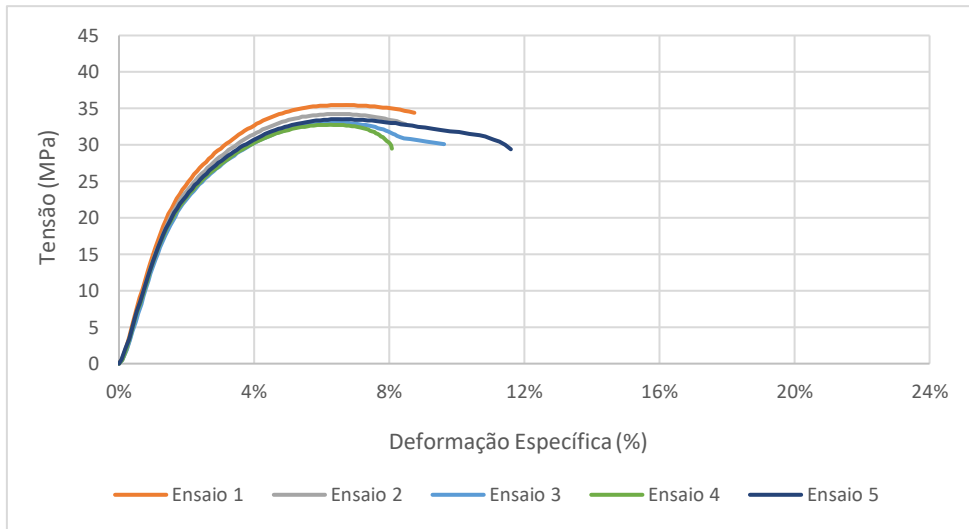


FIGURA 29: TENSÃO-DEFORMAÇÃO PARA 15% ABA - DIREÇÃO LONGITUDINAL

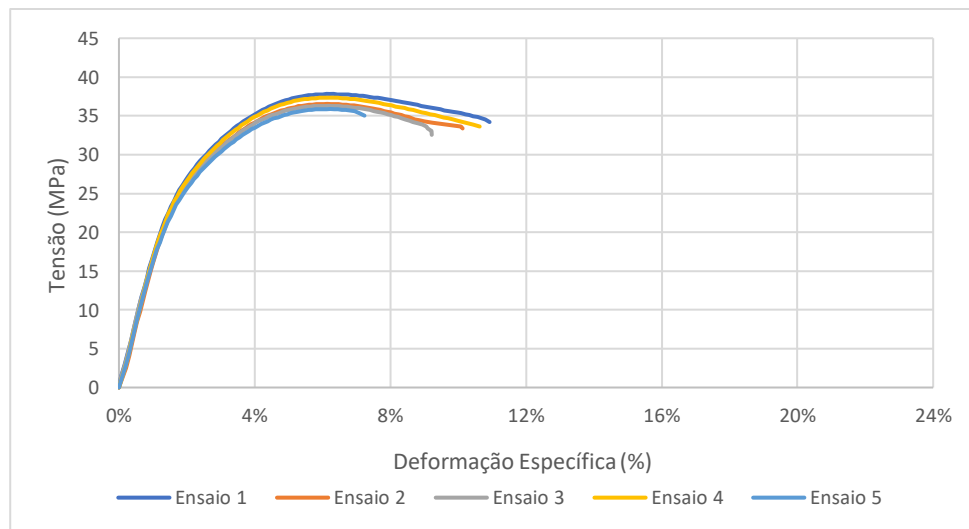


FIGURA 30: TENSÃO-DEFORMAÇÃO PARA 15% ABA - DIREÇÃO TRANSVERSAL

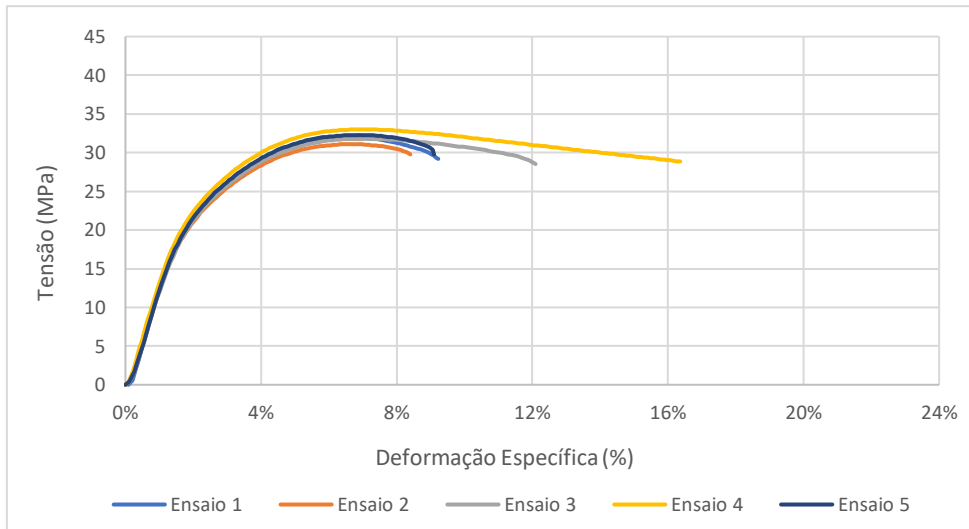


FIGURA 31: TENSÃO-DEFORMAÇÃO PARA 15% ABA COM MB - DIREÇÃO LONGITUDINAL

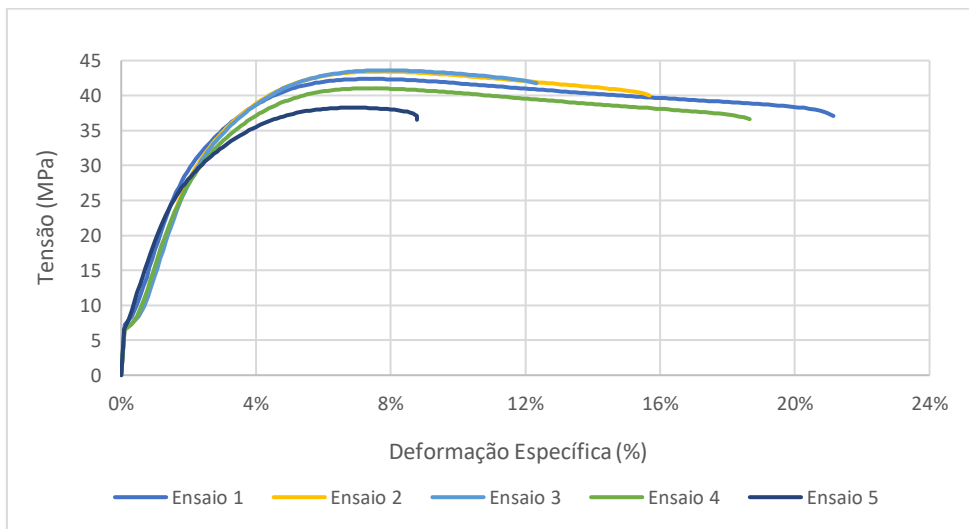


FIGURA 32: TENSÃO-DEFORMAÇÃO PARA 15% ABA COM MB - DIREÇÃO TRANSVERSAL

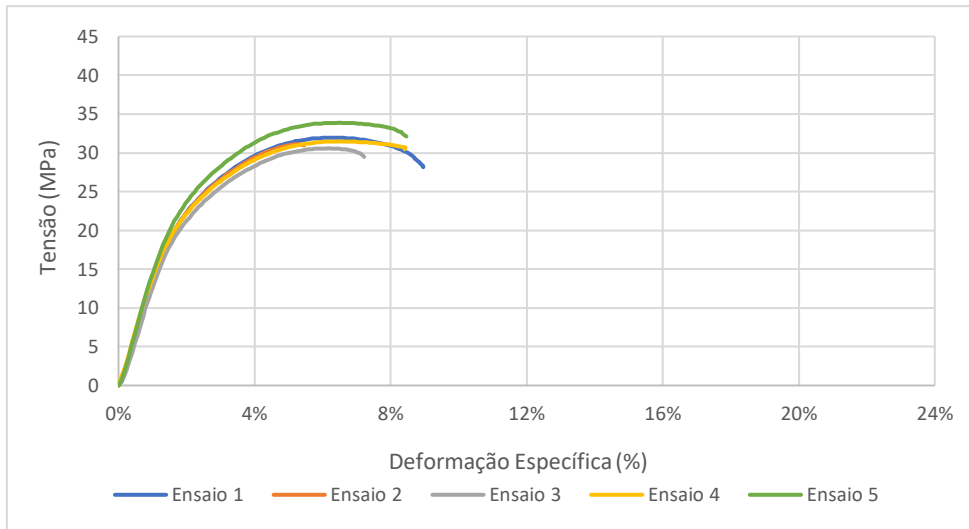


FIGURA 33: TENSÃO-DEFORMAÇÃO PARA 30% ABA - DIREÇÃO LONGITUDINAL

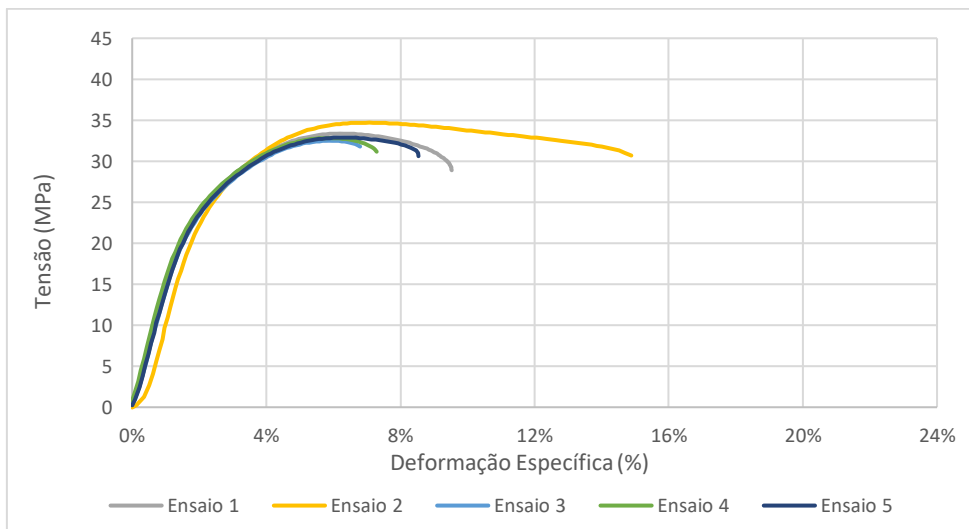


FIGURA 34: TENSÃO-DEFORMAÇÃO PARA 30% ABA - DIREÇÃO TRANSVERSAL

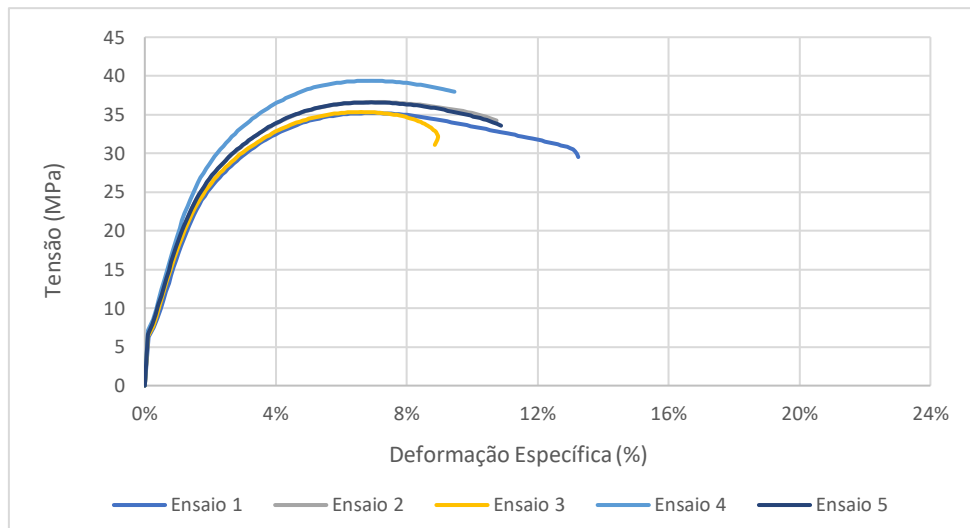


FIGURA 35: TENSÃO-DEFORMAÇÃO PARA 15% ABA COM MB - DIREÇÃO LONGITUDINAL

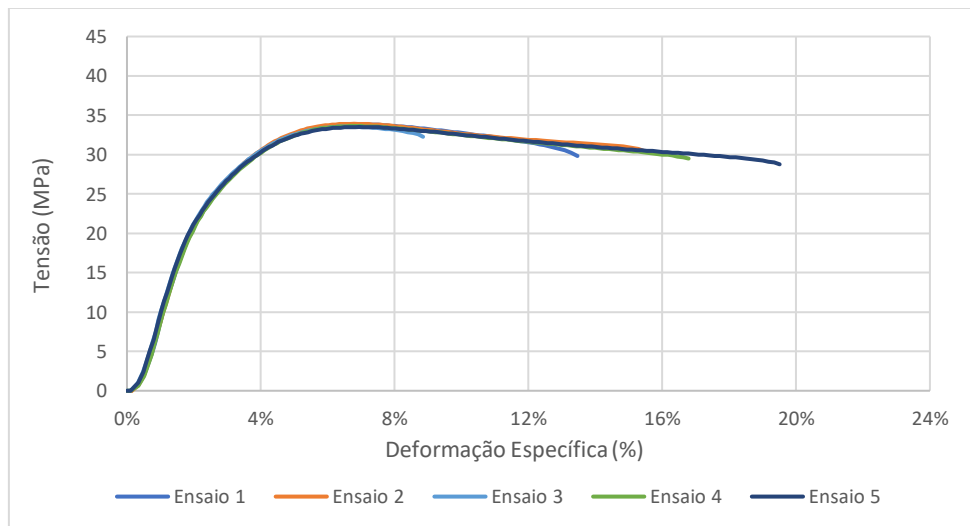


FIGURA 36: TENSÃO-DEFORMAÇÃO PARA 30% ABA COM MB - DIREÇÃO TRANSVERSAL

O polipropileno é um polímero com comportamento dúctil, o qual foi verificado aquando a realização dos testes de tração. Todos os provetes testados apresentaram uma deformação considerável na região plástica. É de referenciar que as amarras utilizadas não foram as apropriadas para as amostras, provocando deslizamento durante os ensaios, por exemplo, o ensaio de vPP, em que os 5 provetes testados atingiram o limite do equipamento.

Ao analisar os valores obtidos juntamente com os gráficos de tensão-deformação apresentados, pode concluir-se que as amostras de estudo demonstraram um comportamento dúctil, com ligeira diminuição da tensão de cedência e ligeiro aumento do módulo de *Young*. Estas diferenças podem ser justificadas pela adição de PE, que influencia a cristalinidade das amostras, e conseqüentemente, o comportamento

mecânico, ou seja, o aumento do grau de cristalização, implica um *upgrade* nas propriedades mecânicas, o que justifica os valores de tensão de cedência. A observação dos gráficos tensão-deformação permitiu verificar que, apesar do comportamento dúctil, o material não sofre o nível de deformação da amostra virgem. Também é possível verificar que, na região elástica, o declive dos gráficos encontra-se mais acentuado, devido ao aumento da cristalinidade que, conseqüentemente, corresponde a um aumento do módulo de *Young*.

As figuras 37, 38, 39, 40, 41 e 42 apresentam os resultados médios obtidos para as amostras de vPP, 15% Mistura rPP para o direção longitudinal e transversal, respetivamente.

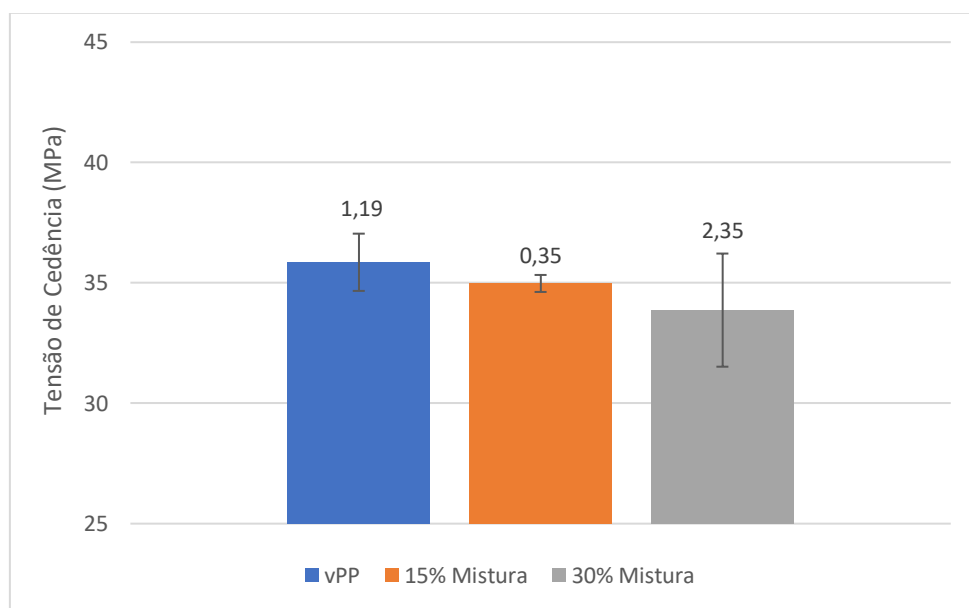


FIGURA 37: TENSÃO DE CEDÊNCIA PARA MISTURA - DIREÇÃO LONGITUDINAL

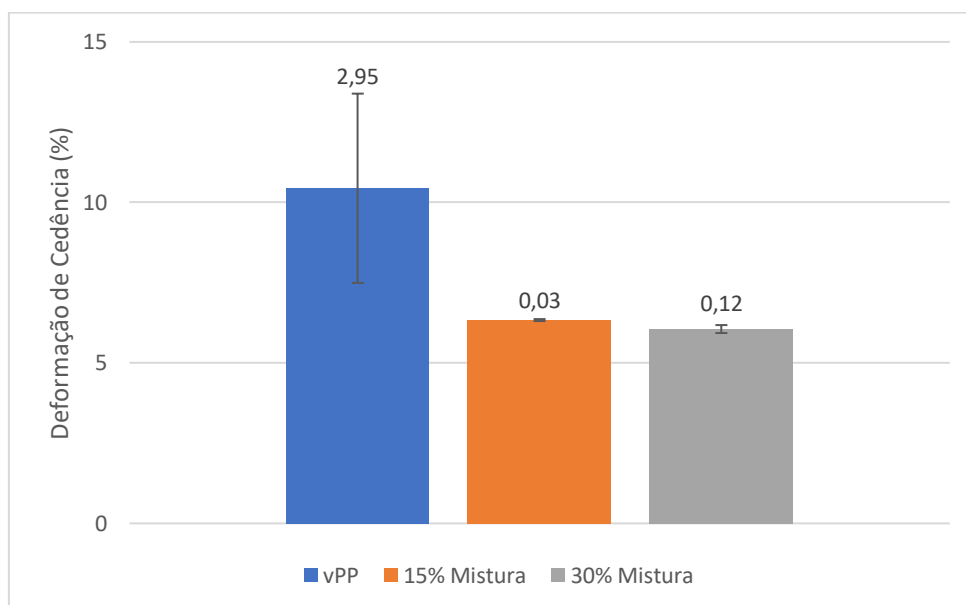


FIGURA 38: DEFORMAÇÃO DE CEDÊNCIA PARA MISTURA – DIREÇÃO LONGITUDINAL

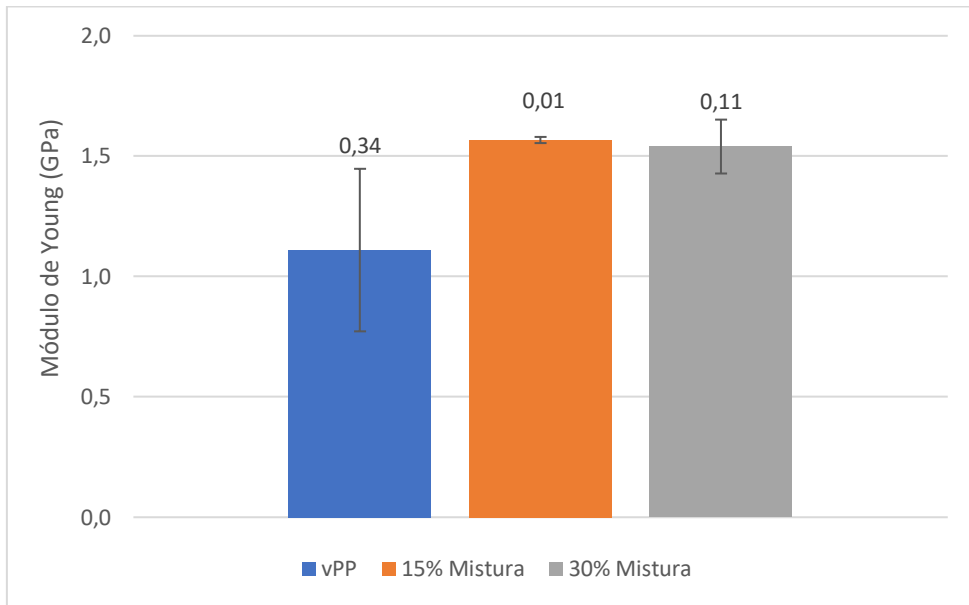


FIGURA 39: MÓDULO DE *YOUNG* PARA MISTURA - DIREÇÃO LONGITUDINAL

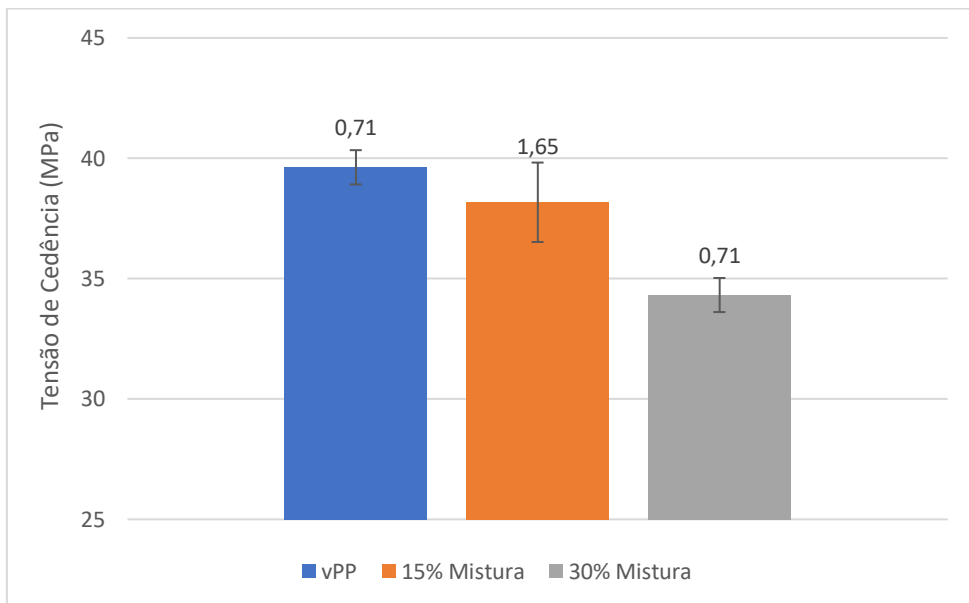


FIGURA 40: TENSÃO DE CEDÊNCIA PARA MISTURA - DIREÇÃO TRANSVERSAL

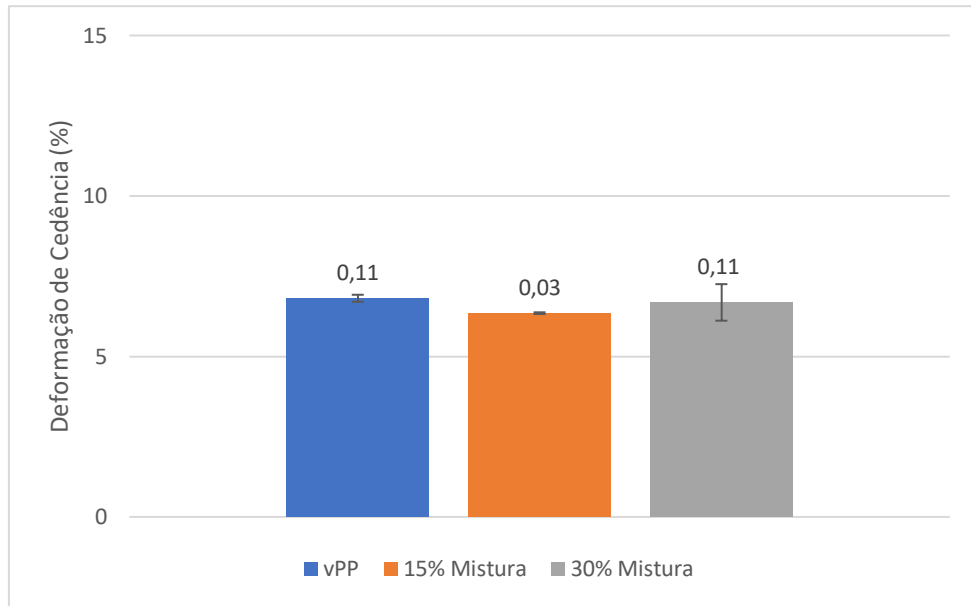


FIGURA 41: DEFORMAÇÃO DE CEDÊNCIA PARA MISTURA – DIREÇÃO TRANSVERSAL

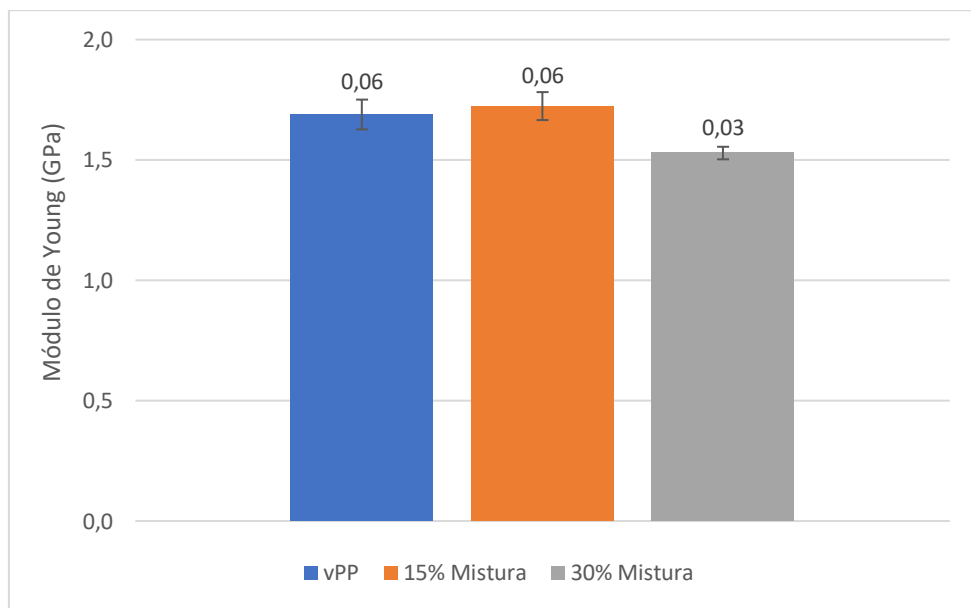


FIGURA 42: MÓDULO DE *YOUNG* PARA MISTURA - DIREÇÃO TRANSVERSAL

As figuras 43, 44, 45, 46, 47 e 48 apresentam os resultados médios obtidos para as amostras de vPP, 15% e 30% Estrutura ABA com e sem *masterbatch* para o direção longitudinal e transversal, respectivamente.

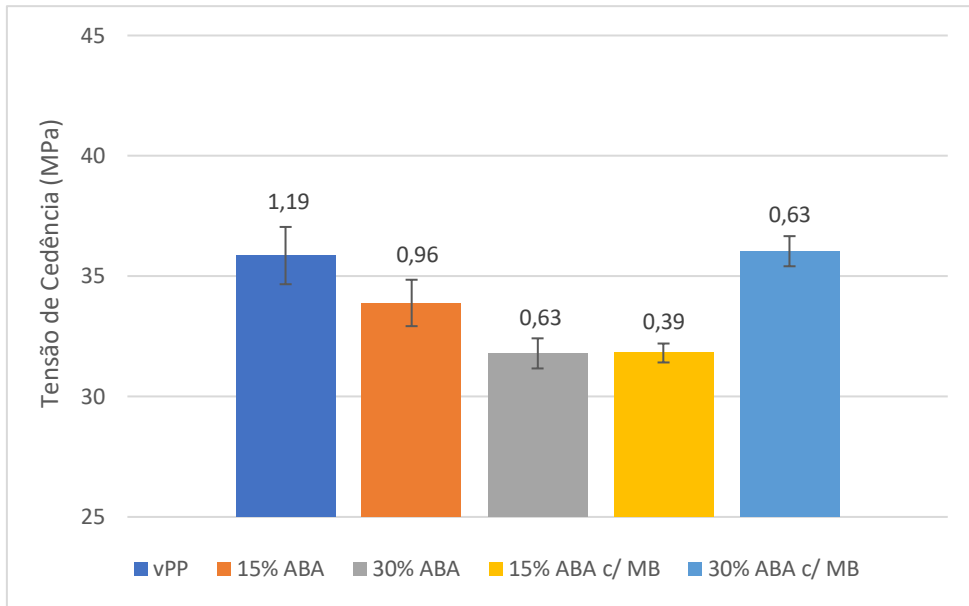


FIGURA 43: TENSÃO DE CEDÊNCIA PARA ESTRUTURA ABA - DIREÇÃO LONGITUDINAL

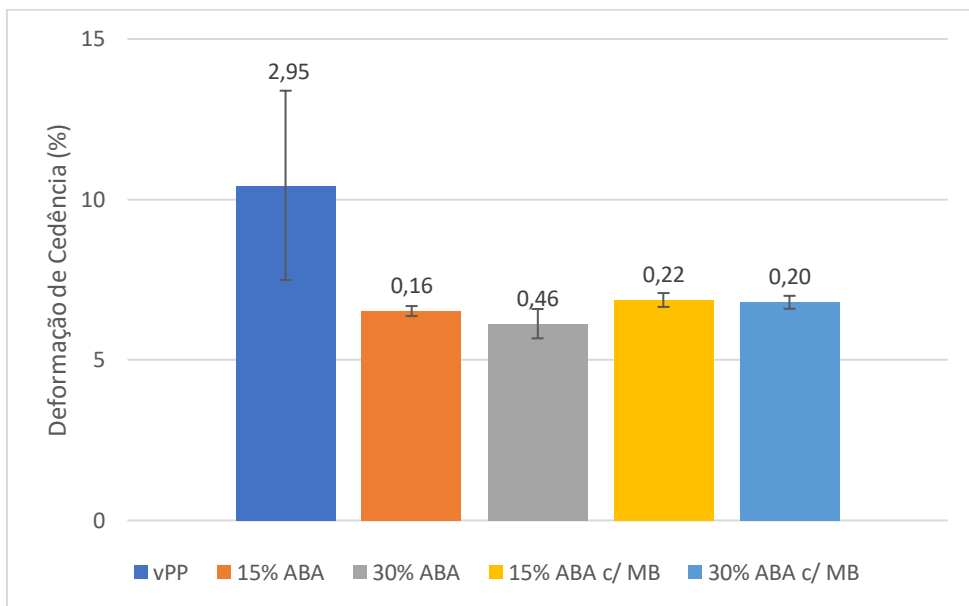


FIGURA 44: DEFORMAÇÃO DE CEDÊNCIA PARA ESTRUTURA ABA – DIREÇÃO LONGITUDINAL

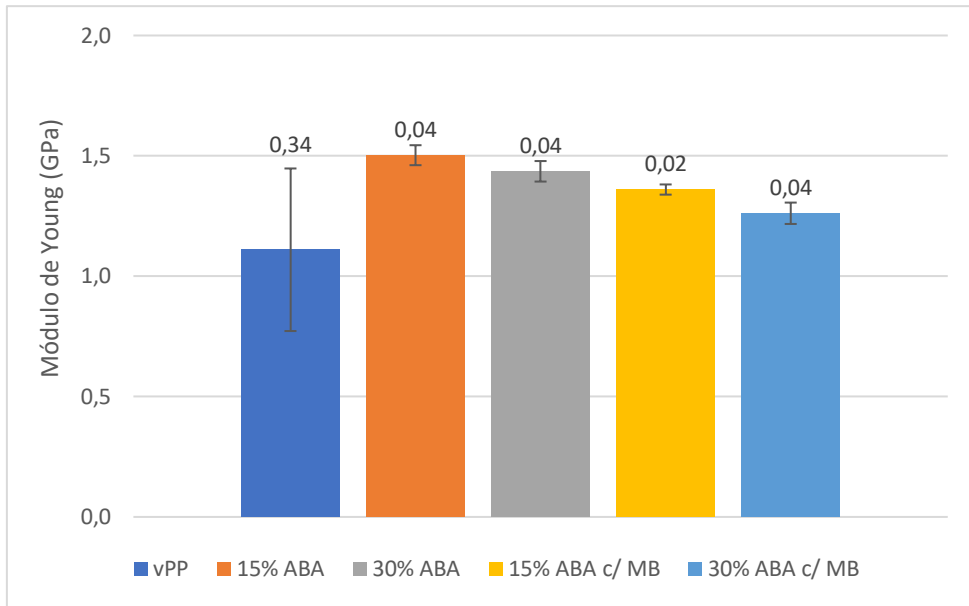


FIGURA 45: MÓDULO DE *YOUNG* PARA ESTRUTURA ABA - DIREÇÃO LONGITUDINAL

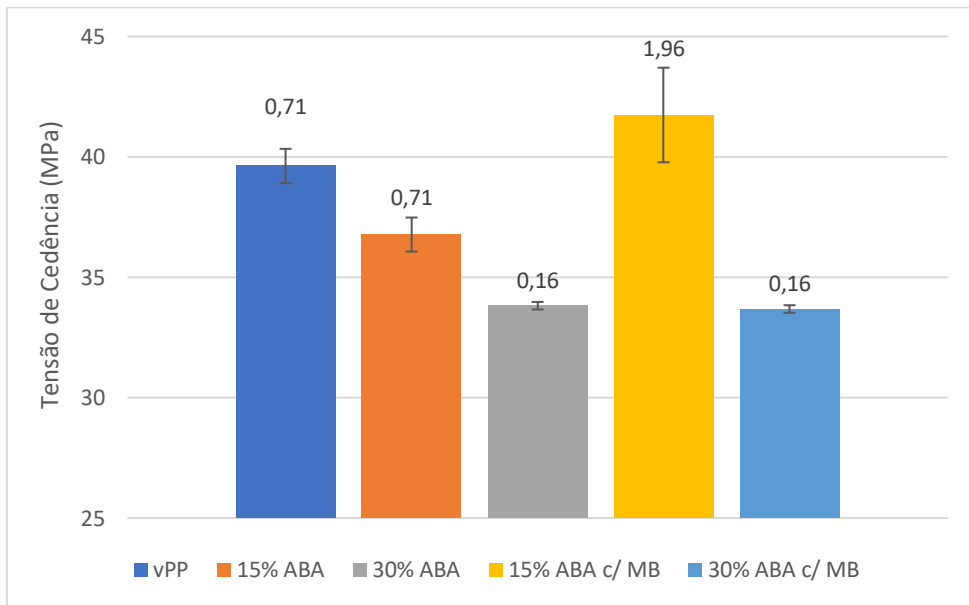


FIGURA 46: TENSÃO DE CEDÊNCIA PARA ESTRUTURA ABA - DIREÇÃO TRANSVERSAL

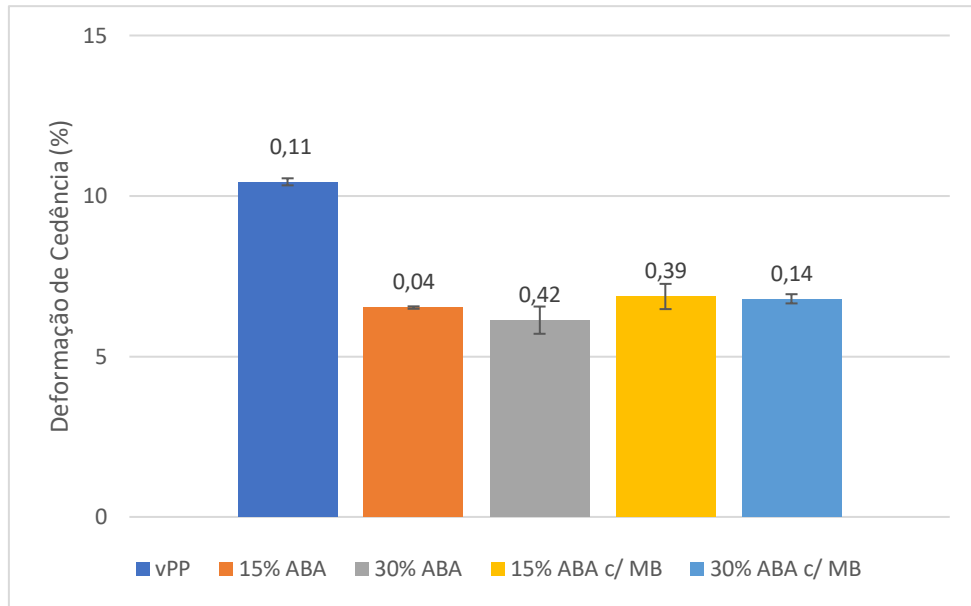


FIGURA 47: DEFORMAÇÃO DE CEDÊNCIA PARA ESTRUTURA ABA – DIREÇÃO TRANSVERSAL

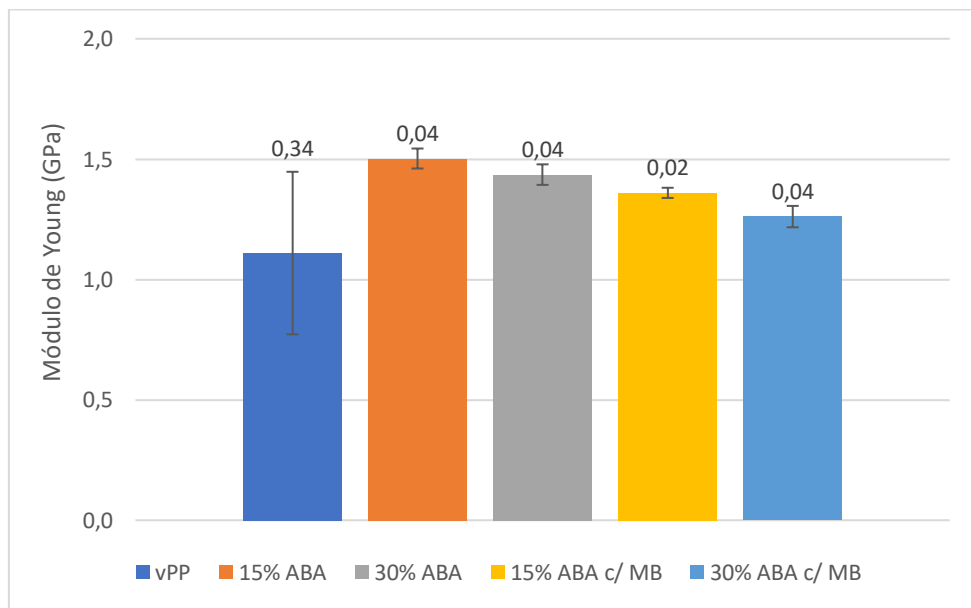


FIGURA 48: MÓDULO DE *Young* PARA ESTRUTURA ABA - DIREÇÃO TRANSVERSAL

Após análise dos gráficos obtidos para a tensão e deformação de cedência e do módulo de *Young*, pode afirmar-se que a incorporação de material reciclado, nomeadamente, a presença de PE, não afeta o comportamento dúctil do material, no entanto, não suporta deformações tão altas quando comparado ao material virgem.

4.2.2 Vicat Softening Temperature

As tabelas 11 e 12 mostram os resultados obtidos no ensaio *Vicat Softening Temperature*. Para cada amostra foi determinada a temperatura média final e o respetivo desvio-padrão.

TABELA 11: VICAT SOFTENING TEMPERATURE: ESTRUTURA ABA

Material	Temperatura VICAT (°C)
100% PP	95,6 ± 0,9
15% rPP	92,0 ± 0,5
30% rPP	89,0 ± 1,3
15% rPP MB	90,9 ± 0,7
30% rPP MB	86,8 ± 0,9

TABELA 12: VICAT SOFTENING TEMPERATURE: MISTURA

Material	Temperatura VICAT (°C)
100% PP	95,6 ± 0,9
15% rPP	90,0 ± 0,7
30% rPP	86,1 ± 1,1

Através dos resultados apresentados na Tabela 11, verificam-se diferenças significativas nas temperaturas finais obtidas. Estas diferenças devem-se a duas razões: a primeira recai sobre a estrutura multicamada e a segunda sobre a composição da matéria-prima. Dado que a estrutura das amostras analisadas na tabela 11 é constituída por três camadas com espessuras distintas, este é um fator a contabilizar aquando a realização do *Vicat*. Ou seja, uma vez que a espessura de cada camada difere para cada amostra, vai influenciar a entrada da agulha do material.

Visto que a matéria-prima é constituída por uma certa percentagem de PE, esta vai influenciar a temperatura VICAT do material. Isto é, através da observação dos resultados obtidos tanto para a estrutura ABA (tabela 11) como para a mistura (tabela 12), verifica-se que a temperatura média final é superior quanto menor for a percentagem de rPP e, conseqüentemente, menor a percentagem total de PE. Como o PE necessita de uma gama de temperaturas inferiores em comparação à gama do PP, este apresenta o ponto de amolecimento antecipadamente, aos 74°C.

Pode-se afirmar que a incorporação de material reciclado tem impacto na temperatura de VICAT, dado que com a diminuição da temperatura, é necessário ter em consideração qual o produto a colocar na embalagem alimentar, uma vez que poderá levar à sua deformação, quando é feito enchimento a quente.

4.3 Caracterização dos Copos Termoformados

4.3.1 Medição da Distribuição de Espessuras

De modo a analisar a distribuição de material do copo termoformado, foi feita a medição da espessura ao longo do copo e ao longo da linha do punção para 7 copos de cada amostra e, para uma melhor percepção, foi feita a separação das amostras por cavidade, sendo distinguidas por cavidade 1 e cavidade 2.

Assim, para cada medição efetuada procedeu-se à realização de um gráfico com a razão de espessura ao longo da distância dos pontos medidos na parede do copo e na linha do punção para o material virgem, para a estrutura ABA e para a mistura. A razão de espessura representa a razão entre a espessura do ponto a medir e entre o ponto inicial (P0). Inicialmente foi feita a medição da espessura em todos os copos da cavidade 1, para os quais se obteve os gráficos apresentados nas figuras 49 e 50.

Para cada gráfico de distribuição foi adicionada uma linha correspondente à linha do punção (linha azul) e uma linha correspondente ao canto inferior do copo (linha vermelha), com o objetivo de analisar a variações da espessura nos pontos nas diferentes amostras.

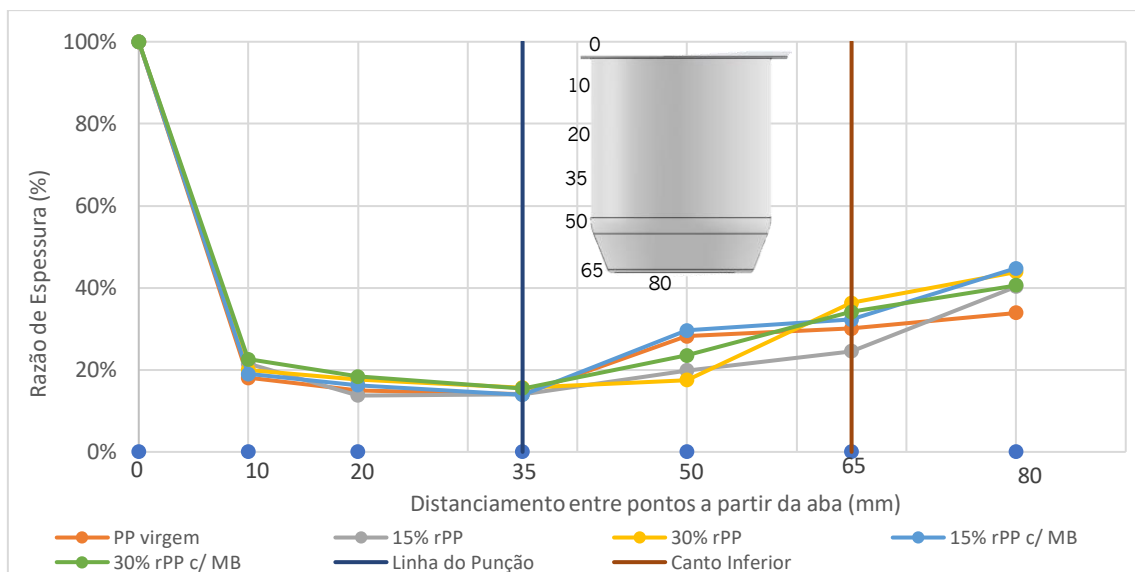


FIGURA 49: DISTRIBUIÇÃO DA ESPESSURA AO LONGO DO COPO PARA ESTRUTURA ABA

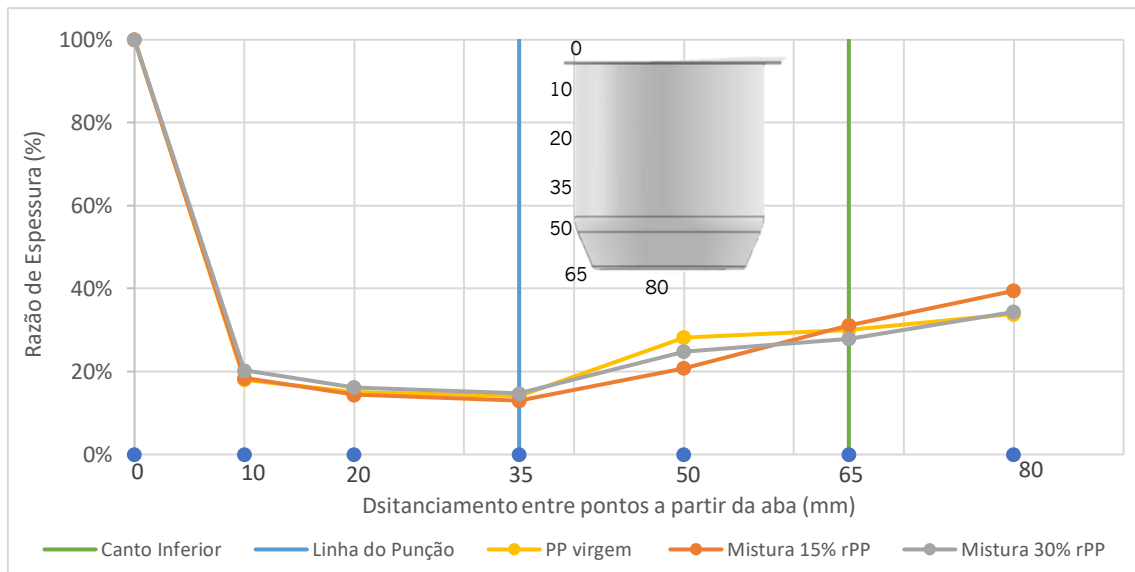


FIGURA 50: DISTRIBUIÇÃO DA ESPESSURA AO LONGO DO COPO PARA MISTURA

Observando as figuras 49 e 50, ao comparar o ponto inicial (0) com os restantes pontos medidos, verifica-se uma diminuição da espessura, que ocorre devido ao estiramento durante a moldação. Contudo, é notável que o canto inferior (65mm) e o fundo do copo (80mm) têm uma espessura superior em relação aos restantes pontos, pois são menos suscetíveis ao estiramento que o material sofre, uma vez que é arrefecido pela ação do punção.

De modo a analisar a distribuição de espessura ao longo da linha do punção, medida ao longo do perímetro do copo, também foi calculada a razão entre a espessura no ponto de medição e a espessura no ponto inicial (0) para os copos. Os gráficos das figuras 51 e 52 expõem as medições obtidas.

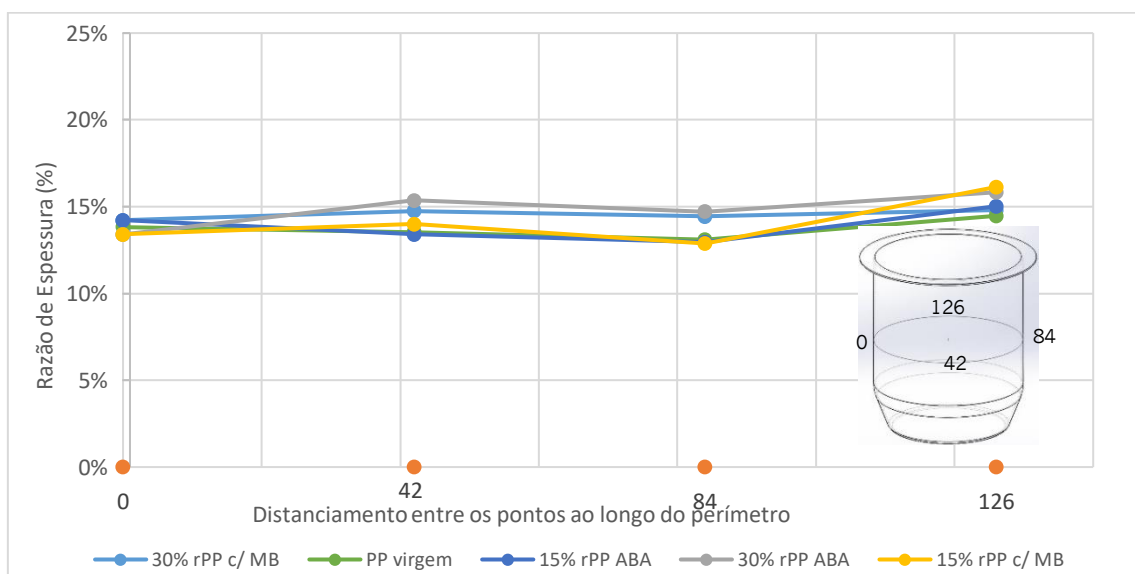


FIGURA 51: DISTRIBUIÇÃO DA ESPESSURA AO LONGO DA LINHA PARA ESTRUTURA ABA

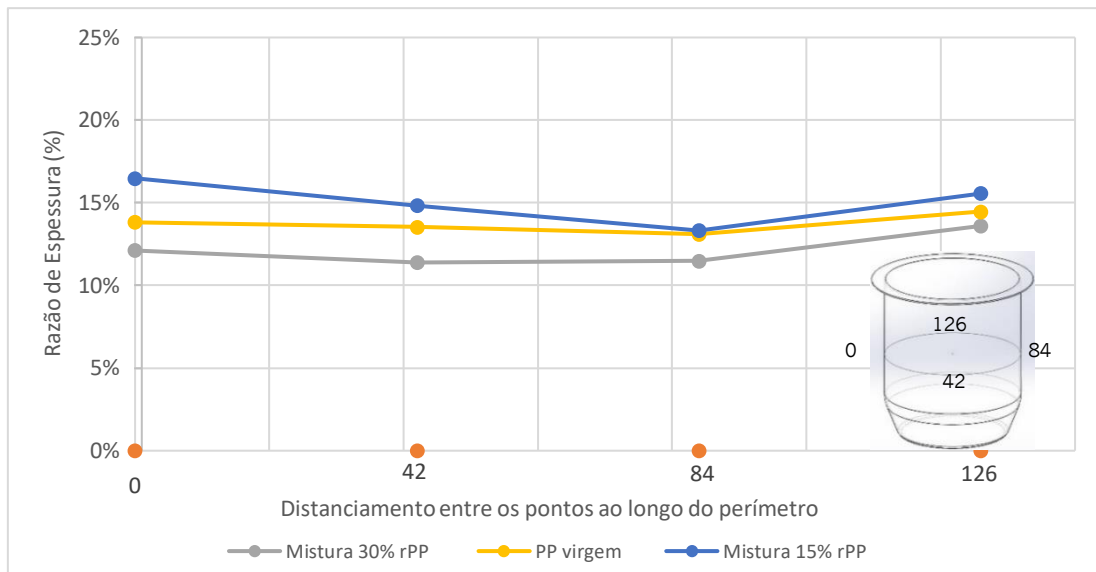


FIGURA 52: DISTRIBUIÇÃO DA ESPESSURA AO LONGO DA LINHA PARA MISTURA

No caso dos gráficos obtidos da distribuição de espessura ao longo da linha do punção, é possível verificar a variação da espessura ao longo da linha punção. Dado que o copo em estudo é simétrico, seria expectável que, para as amostras expostas na figura 52, a espessura fosse uniforme ao longo da linha do punção. Estas variações podem ser justificadas pelo facto de que o punção correspondente à cavidade 1 encontrar-se ligeiramente danificado, o que pode influenciar a distribuição de material.

Posteriormente procedeu-se à medição das amostras que correspondem à cavidade 2. Foi feita novamente a razão de espessura ao longo da distância dos pontos medidos na parede do copo e na linha do punção para o material virgem, para a estrutura ABA e para a mistura. As figuras 53 e 54 mostram as medições para cada condição.

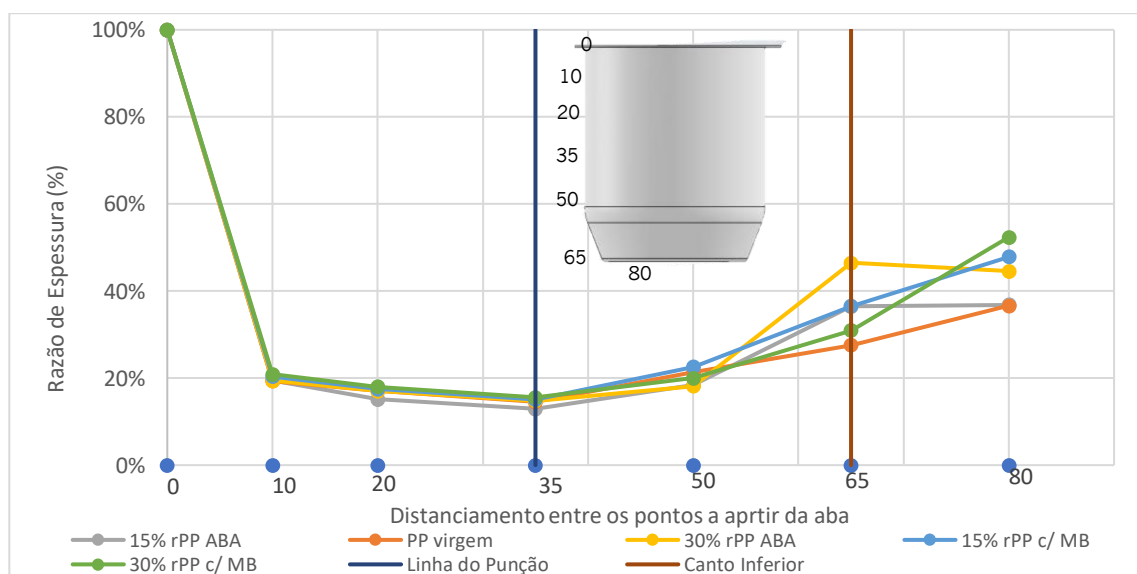


FIGURA 53: DISTRIBUIÇÃO DA ESPESSURA AO LONGO DO COPO PARA ESTRUTURA ABA

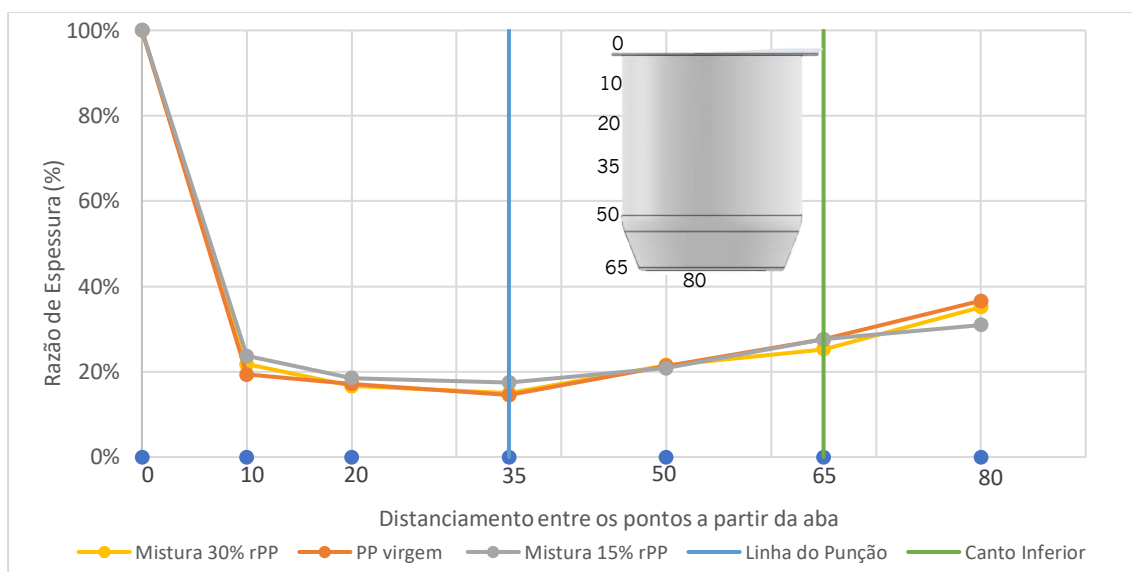


FIGURA 54: DISTRIBUIÇÃO DA ESPESSURA AO LONGO DO COPO PARA MISTURA

Ao comparar o ponto inicial (0) com os restantes pontos medidos nos gráficos, é visível uma diminuição da espessura cuja causa é o estiramento sofrido pelo material durante a etapa de moldação. No entanto, o canto inferior (65mm) e o fundo do copo (80) apresentam uma espessura superior aos restantes pontos, visto que são menos suscetíveis ao estiramento ocorrido.

Em seguida foi feita a análise da distribuição de espessura ao longo da linha do punção, para a qual também foi calculada a razão entre a espessura no ponto de medição e a espessura no ponto inicial (P0) para os copos. As figuras 55 e 56 mostram as medições obtidas.

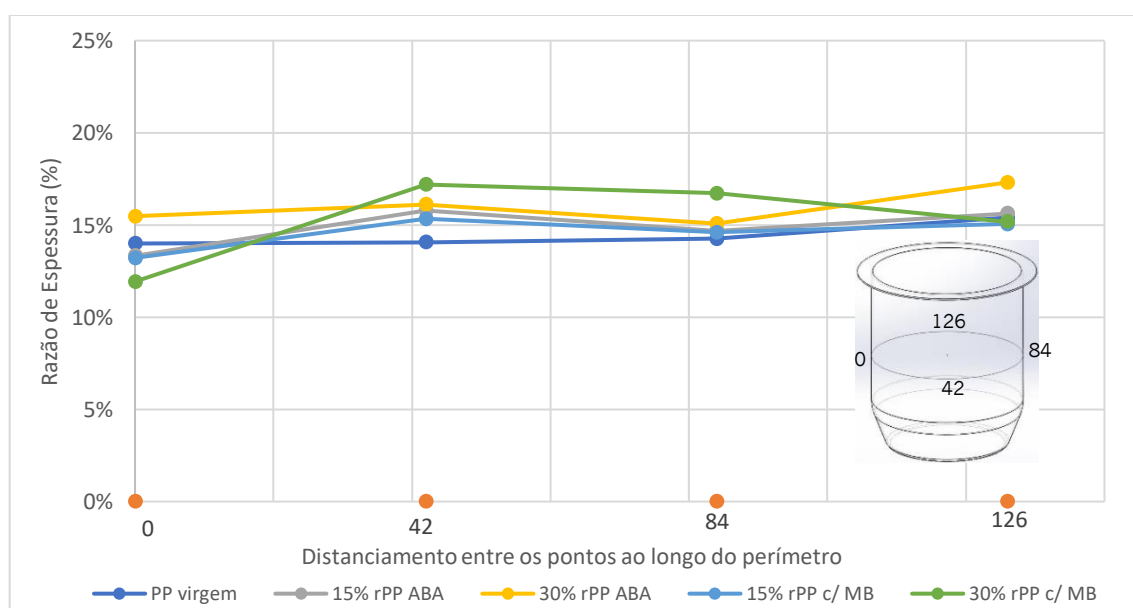


FIGURA 55: DISTRIBUIÇÃO DA ESPESSURA AO LONGO DA LINHA DO PUNÇÃO PARA ESTRUTURA ABA

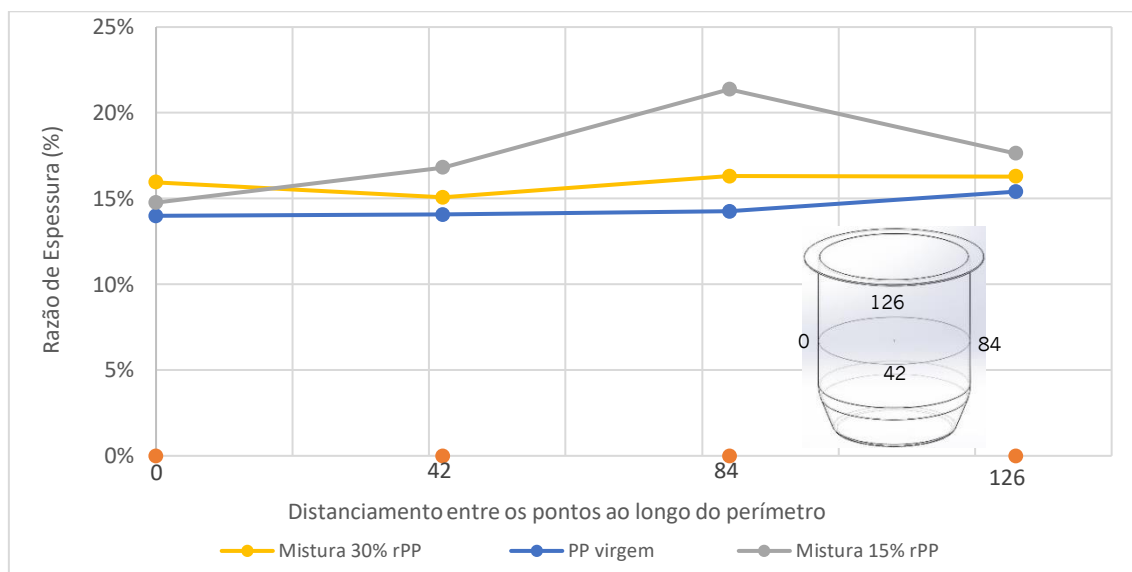


FIGURA 56: DISTRIBUIÇÃO DA ESPESSURA AO LONGO DA LINHA DO PUNÇÃO PARA MISTURA

No caso dos gráficos obtidos da distribuição de espessura ao longo da linha do punção, é possível verificar que algumas oscilações que se devem à distribuição do material durante a fase de moldação. Estas oscilações poderão ter influência no ensaio de Resistência de Compressão Vertical, uma vez que o copo poderá sofrer deformações quase imediatas, após a aplicação da compressão. Assim, conclui-se as variações da distribuição de espessura mais relevantes dependem da distribuição do material causada pelo punção durante o processo de termoformação, particularmente, na fase de moldação.

4.3.2 Resistência à Compressão Vertical

Para a análise do desempenho do copo termoformado, efetuaram-se ensaios de resistência à compressão vertical (RCV). Este ensaio indica qual a resistência máxima e a extensão da deformação do copo termoformado quando sujeito a uma carga.

A figura 57 apresenta a deformação sofrida pelos copos após a realização dos ensaios de RCV.



FIGURA 57: COPOS APÓS ENSAIO DE RCV

Observando a figura 57 pode-se concluir que o copo com deformação na parede apresenta uma diminuição da espessura ao longo da parede, pelo que, quando sujeito à compressão vai sofrer uma maior deformação nessa região. Relativamente ao copo com deformação no fundo, pode-se concluir que este apresenta uma menor quantidade de material nesta zona, pelo que, quando aplicada a compressão, irá deformar.

Foram feitos ensaios de RCV para a mistura e para as amostras com a estrutura ABA com as percentagens de 15% e 30% de rPP, de acordo com cada cavidade. As figuras 58, 59, 60 e 61 expõem os resultados obtidos para o vPP e para as misturas com 15% rPP e 30% rPP, para a cavidade 1 e cavidade 2, respetivamente:

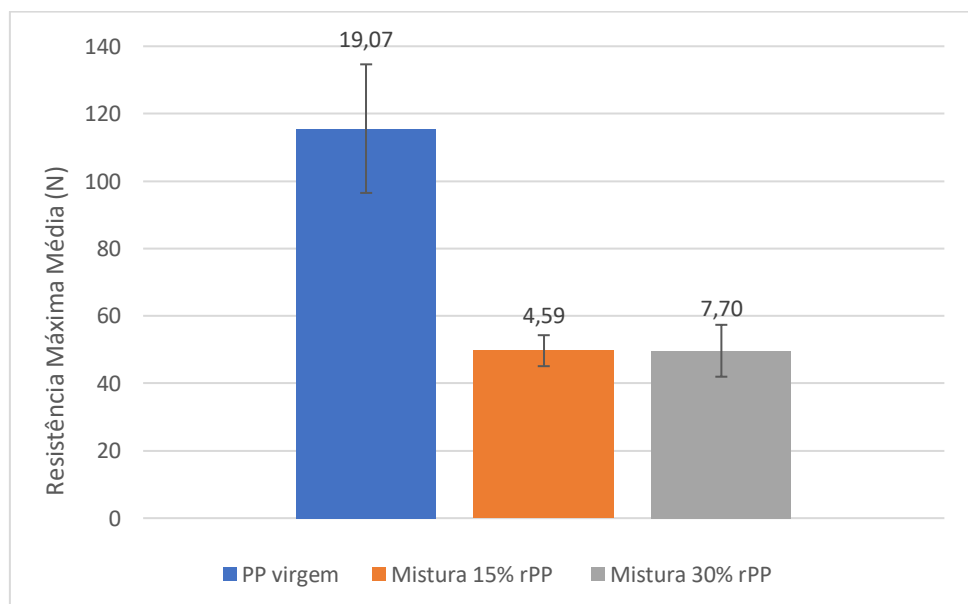


FIGURA 58: RESISTÊNCIA MÁXIMA PARA MISTURA - CAVIDADE 1

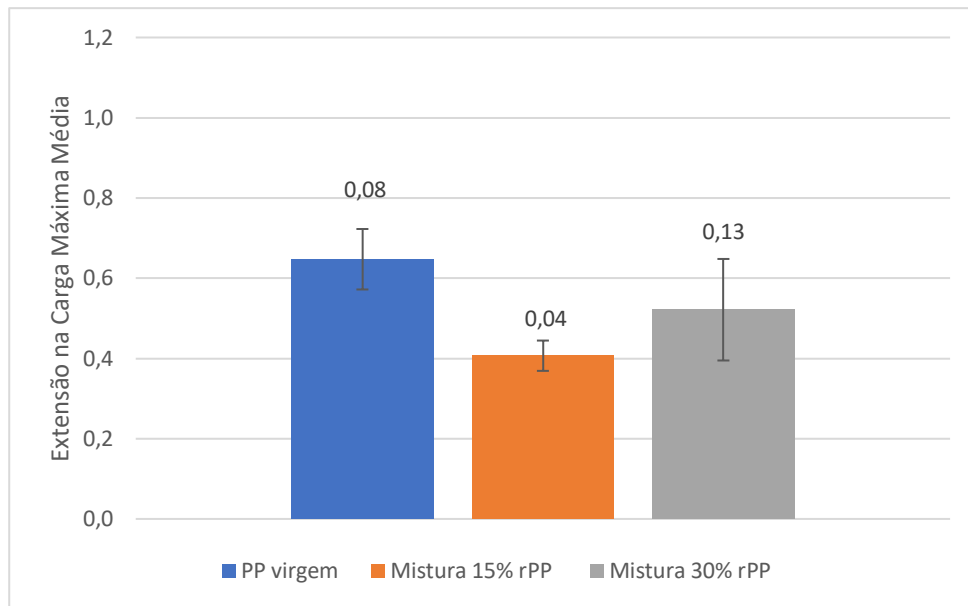


FIGURA 59: EXTENSÃO NA CARGA MÁXIMA PARA MISTURA - CAVIDADE 1

Tal como verificado nos ensaios de tração, o vPP, quando sujeito a uma força, neste caso, de compressão, apresenta uma resistência máxima superior às restantes amostras. Esta resistência tem influência na extensão na carga máxima, isto é, o copo aguenta uma maior deformação causada pela compressão aplicada. Relativamente aos resultados obtidos para as amostras de 15% e 30% mistura, é de notar que não existem diferenças significativas na resistência máxima, contudo, é possível verificar que na extensão de carga máxima, a amostra de 30% suporta a deformação, ao contrário da amostra de 15%. Estes resultados podem ser justificados pela menor espessura ao longo do copo para amostras de 15%, conforme a figura 49 na medição de distribuição de espessuras.

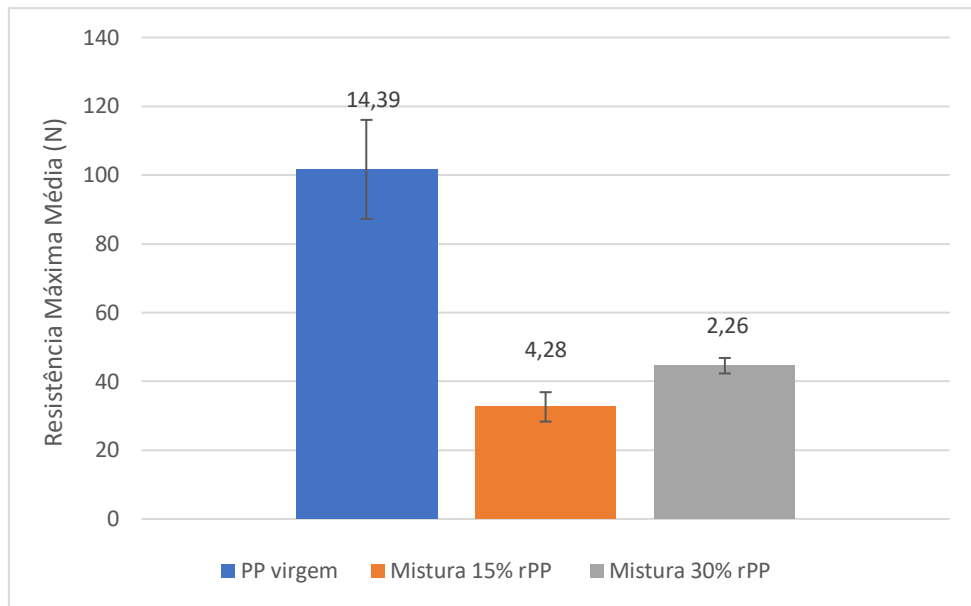


FIGURA 60: RESISTÊNCIA MÁXIMA MÉDIA - CAVIDADE 2

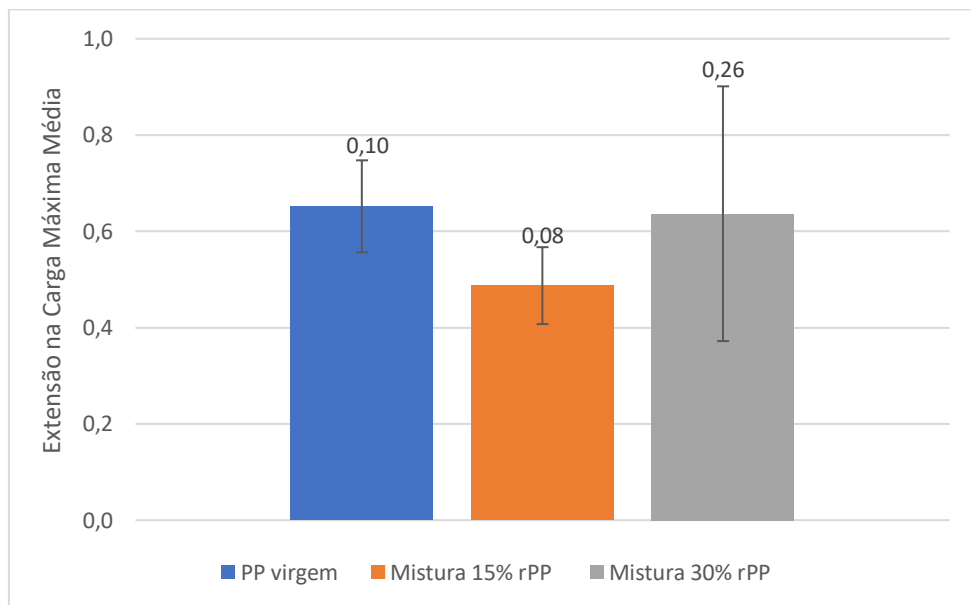


FIGURA 61: EXTENSÃO NA CARGA MÁXIMA MÉDIA - CAVIDADE 2

Com base no raciocínio anteriormente utilizado, o vPP suporta a resistência máxima aplicada pela força exercida. A variação entre a extensão na carga máxima para as amostras de 15% e 30% rPP mistura deve-se à distribuição do material, como pode ser verificado no gráfico de distribuição de espessura, figura 54.

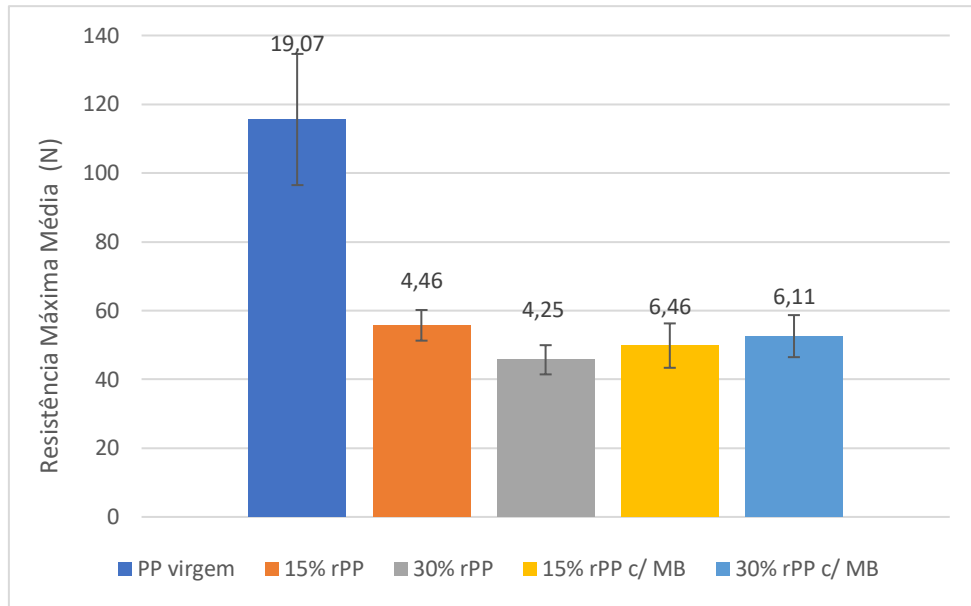


FIGURA 62: RESISTÊNCIA MÁXIMA MÉDIA PARA ESTRUTURA ABA – CAVIDADE 1

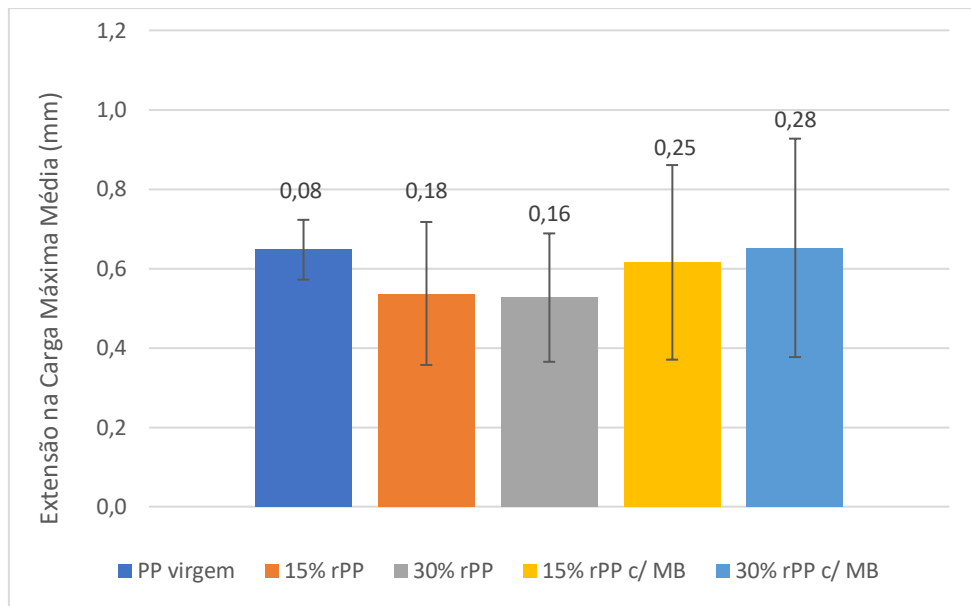


FIGURA 63: EXTENSÃO NA CARGA MÁXIMA MÉDIA PARA ESTRUTURA ABA – CAVIDADE 1

Tal como esperado, é visível que as amostras de vPP têm uma maior resistência à compressão e suportam uma deformação. As diferenças observadas entre as amostras para a estrutura ABA devem-se à diferença de espessuras verificadas no ponto 4 (50 mm) e 9 (65 mm), na figura 49, os pontos menos suscetíveis a estiramento durante a termoformação. Contudo, estas diferenças não revelam ser significativas.

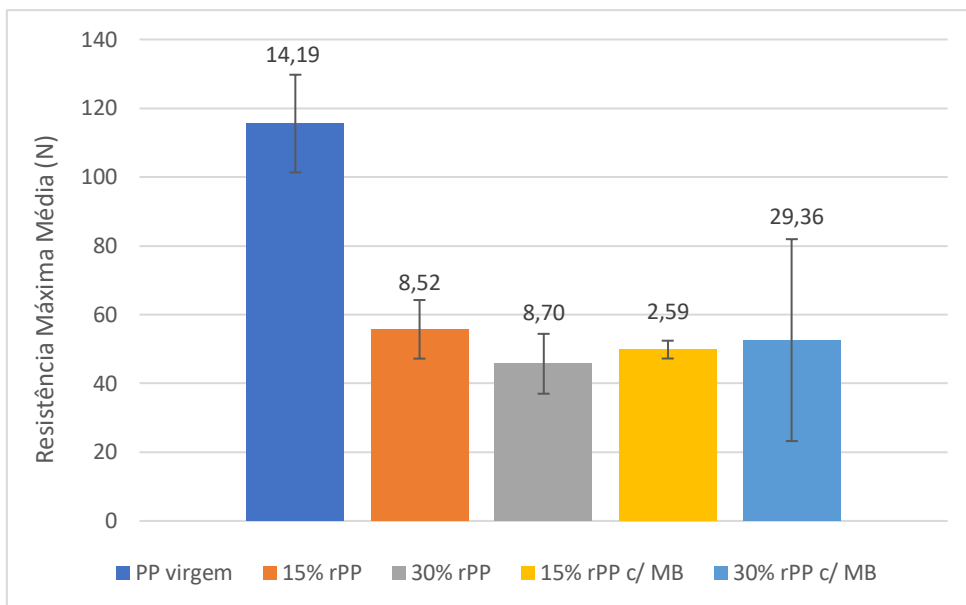


FIGURA 64: RESISTÊNCIA MÁXIMA MÉDIA PARA ESTRUTURA ABA – CAVIDADE 2

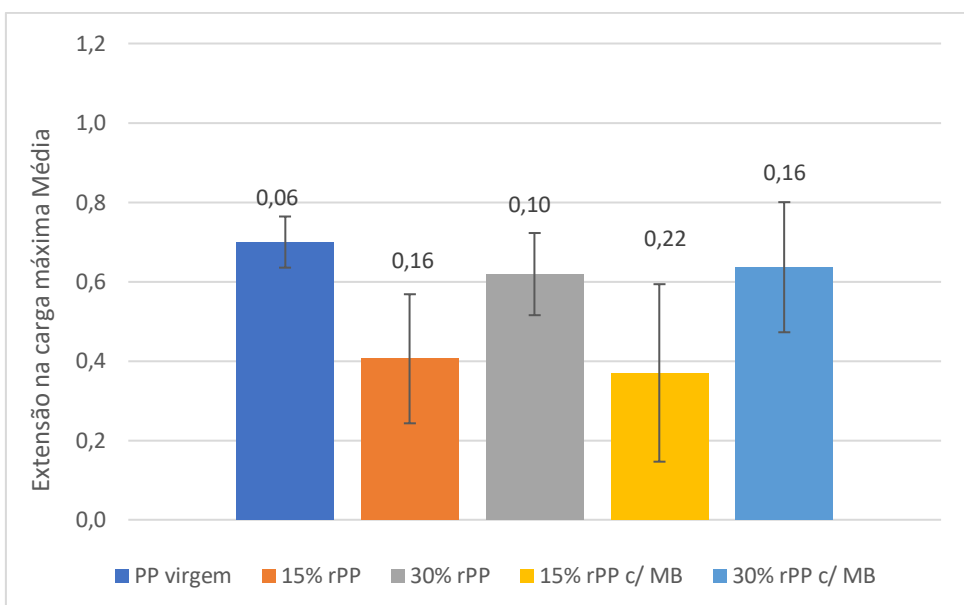


FIGURA 65: EXTENSÃO NA CARGA MÁXIMA PARA ESTRUTURA ABA – CAVIDADE 2

É novamente notório que o vPP possui uma resistência superior e extensão de carga máxima em comparação às amostras. Ao observar a figura 64, a discrepância entre os valores não é significativa, contudo, na figura 65 é visível as diferenças entre as amostras. Estas devem-se à variação de espessura na linha do punção, figura 53 na mediação da distribuição de espessuras. Assim, através da análise dos resultados obtidos para ambas as cavidades para todas as amostras de estudo, é possível concluir que a resistência à compressão vertical se encontra relacionada com a distribuição de espessura ao longo do copo e ao longo da linha de punção juntamente com o tipo de material utilizado na produção dos copos. Então, a incorporação de material reciclado demonstrou ser um fator relevante que deve ser tido

em consideração devido ao peso a que as embalagens são sujeitas durante o acondicionamento e transporte, de forma a que suportem, sem afetar a embalagem.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Com a realização do presente projeto pretendia-se estudar como a incorporação de material reciclado pós-consumo influencia a extrusão e a termoformação em embalagem alimentar juntamente com o efeito na estrutura química, nas propriedades reológicas, térmicas e mecânicas.

Durante a fase de processamento das amostras descritas, foram registadas dificuldades em manter o processo estabilizado na termoformação para a amostra 30% mistura rPP. Foi necessário proceder à diminuição da temperatura das resistências, uma vez que o material começou a deformar por peso próprio, *sagging*, fazendo com que o material rompesse ao ser moldado. Contudo, apesar de ser necessário ajustar a temperatura, a produção dos copos manteve-se constante.

Os resultados verificados com o ensaio de FTIR permitiram observar a presença de um outro material polimérico na estrutura química do material reciclado, o HDPE, o que seria expectável, uma vez que se trata de um material constituído por 50% de material pós-consumo e a separação destas poliolefinas nos fluxos de reciclagem é de elevada dificuldade, pelo que ocorre a mistura física dos materiais.

Com o DSC foi possível corroborar os resultados obtidos pelo FTIR, onde se observou o ponto de fusão correspondente ao HDPE. Também se verificou um aumento do grau de cristalização para as amostras com 15% e 30% mistura, que é justificado pelo facto de o material ter sido processado.

Através da caracterização reológica, recorrendo ao *MFI*, não foram verificadas variações significativas no índice de fluidez. As diferenças mínimas analisadas estão relacionadas com a degradação térmica sofrida pelo material reciclado devido aos ciclos de processamento a que é sujeito. No entanto, é importante ter em consideração que, uma vez que houve necessidade de ajustar a temperatura das resistências na termoformação, o MFI pode não ser a melhor propriedade para medir o impacto do material reciclado.

Os resultados obtidos com o ensaio de *VICAT* permitem analisar o ponto de amolecimento do material. Para as amostras estudadas, foi possível observar que a integração do material reciclado diminuiu a temperatura a qual o material inicia o seu amolecimento, uma vez que este necessita de temperaturas inferiores. Com os resultados obtidos é possível afirmar que a presença de material reciclado irá ter influência no produto que é colocado na embalagem alimentar, principalmente se o

produto for sujeito a enchimento a quente, dado que temperaturas mais altas podem levar à deformação da embalagem.

Para analisar como o material reciclado poderia influenciar as propriedades mecânicas foram efetuados ensaios de tração. Com os resultados obtidos verificou-se que a presença de PE tem impacto na tensão de cedência e no módulo de *Young* para as amostras que contém rPP. Assim, pode concluir-se que ao possuir PE na sua composição, o material apresenta um comportamento dúctil, mas, devido ao aumento do grau de cristalinidade, o material tem tendência a ceder para deformações mais baixas. No entanto, após ceder, o alongamento diminuiu em comparação ao vPP. Assim, verificou-se que o material não perde a sua ductilidade, contudo não suporta deformações altas em comparação ao material virgem.

De modo a caracterizar os copos termoformados foi feita a medição da espessura dos copos ao longo da parede e ao longo da linha do punção. Concluiu-se que a distribuição de espessuras ao longo do copo encontra-se diretamente relacionada com a capacidade de distribuição de material durante a fase de moldação. Tal como mencionado, o estado físico do punção, isto é, a integridade do mesmo, influencia numa correta e uniforme distribuição das espessuras das paredes e fundo dos copos.

Para quantificar a resistência à compressão vertical, propriedade absolutamente relevante para o uso pretendido do copo, foram realizados ensaios de RCV que permitiram verificar que o próprio material e a distribuição de material durante a termoformação influenciam o seu comportamento quando sujeito a uma carga. Foi possível observar que o copo irá deformar no ponto de menor espessura, nomeadamente, no ponto onde se verifica uma menor quantidade de material.

Com base no processamento e nos ensaios efetuados, pode-se afirmar que é importante garantir a consistência do material reciclado para não ser necessário ajustar a gama de temperaturas durante o processamento consoante a variação das percentagens de material reciclado. Através da integração de rPP pós-consumo verificou-se que este tem influência a nível de processamento, na estrutura química do material, nas propriedades térmicas e nas propriedades mecânicas da folha e copos.

Os resultados obtidos no presente trabalho podem ser explorados no sentido de produzir o próprio material reciclado e analisar como este irá influenciar o comportamento durante o processamento e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas, térmicas, reológicas e a estrutura química. Ou seja, visto que foi possível confirmar a presença de HDPE, seria de elevado interesse estudar como a adição de diferentes percentagens de HDPE, o *grade* de PE utilizado em embalagens juntamente com PP, irá influenciar o processamento e propriedades e, posteriormente, definir um limite de PE que pode ser incorporado sem perdas significativas.

Outra sugestão de trabalhos futuros, também de elevado interesse, seria avaliar a fluidez do material dado que, através do ensaio de MFI, não foram visíveis alterações no valor do índice de fluidez, MFI. Posto isto, seria relevante aumentar a temperatura utilizada no ensaio de MFI para verificar se existe algum ponto de maior sensibilidade que permita obter mais informação e, caso esta proposta não permita observar diferenças, recorrer ao ensaio de reometria capilar e, ao efetuar curvas de fluxo, , no sentido de conseguir nova informação.

Uma vez que a aplicação da embalagem em estudo é para a indústria alimentar e, como foi possível demonstrar a exequibilidade de embalagem termoformada com a incorporação de material reciclado, seria de elevado interesse efetuar ensaios de migração aos produtos termoformados obtidos para avaliar a possibilidade de migração do alimento com componentes do material reciclado.

Referências Bibliográficas

- [1] R. Coles, *Introduction*, vol. 58, no. 2. 2003.
- [2] G. L. Robertson, "Introduction to Food Packaging," in *Food Packaging - Principles and Practice*, 3rd ed., vol. 32, no. 3, Taylor & Francis Group, 2013.
- [3] G. L. Robertson, *Food Packaging and Shelf Life: A Practical Guide*. 2010.
- [4] R. Ahvenainen, "Active and intelligent packaging," in *Novel Food Packaging Techniques*, R. Ahvenainen, Ed. Woodhead Publishing Limited, 2003.
- [5] U. G. Spizzirri, G. Cirillo, and F. Iemma, "Polymers and Food Packaging: A Short Overview," in *Functional Polymers in Food Science*, G. Cirillo, U. Spizzirri, and F. Iemma, Eds. Scrivener Publishing, 2015.
- [6] L. S. P. Ferreira, "Desenvolvimento de embalagens alimentares poliméricas com propriedades antimicrobianas," Universidade do Minho, 2012.
- [7] S. Engelmann, "Basics of Thermoforming and Thermoplastics," in *Advanced Thermoforming: Methods, Machines and Materials, Applications and Automation*, First Edit., J. Wiley, Ed. New Jersey, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2012.
- [8] H. F. Giles, J. R. Wagner, and E. M. Mount, "Extrusion: the definitive processing guide and handbook," in *New York*, William Andrew, 2005, pp. 213–215.
- [9] S. E. Susan and C. D. John, *Plastics Packaging: Properties, Processing, Applications, and Regulations*, Third. Carl Hanser Verlag, 2016.
- [10] H. E. Conrad, *Tool and manufacturing engineers*, Fourth., vol. 133, no. 3455. Society of Manufacturing Engineers, 1996.
- [11] F. Duarte, "O que é a termoformação?," Azurém, Guimarães, 2019.
- [12] H. E. Conrad, "Thermoforming Basics," in *Tool and Manufacturing Engineers Handbook*, Fourth., vol. 3, P. E. Mitchell, Ed. SME Publications Resources Committee, 1961.
- [13] James L. Throne, "Thermoforming: Introduction," in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, vol. 8, John Wiley & Sons, Inc., 2002, pp. 222–251.
- [14] J. L. Throne, "Sheet Stretching and Cooling," in *Understanding Thermoforming*, Second., Hanser Gardner Publications, Inc., 2008.
- [15] H. C. Lau, S. N. Bhattacharya, and G. J. Field, "Melt strength of Polypropylene: Its relevance to thermoforming," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 38, no. 11, pp. 1915–1923, 1998.
-

- [16] S. Ebnesajjad, "The Thermoforming Process," in *Thermoforming of Single and Multilayer Laminates*, S. Ebnesajjad, Ed. Elsevier Inc., 2014.
- [17] P. Europe and EPRO, "Plastics - the Facts 2019," 2019.
- [18] D. Tripathi, *Practical Guide to Polypropylene*. Rapra Technology Limited, 2002.
- [19] C. Maier and T. Calafut, *Polypropylene: The Definitive User's Guide and Databook*. Plastics Design Library, 1998.
- [20] F. Dogan, *POLYPROPYLENE*. InTech, 2012.
- [21] H. C. Lau, S. N. Bhattacharya, and G. J. Field, "Melt strength of polypropylene: Its relevance to thermoforming," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 38, no. 11, pp. 1915–1923, 1998.
- [22] EUPPD (PT), "Directive 2019/904- Reduction of the impact of certain plastic products on the environment," 2019.
- [23] C. Europeia, "Diretiva 94/62/CE- Embalagens e Resíduos de Embalagens," 1994.
- [24] Assembleia da República, "Lei n.º 76/2019- Determina a não utilização e não disponibilização de louça de plástico de utilização única nas atividades do setor de restauração e/ou bebidas e no comércio a retalho," 2019.
- [25] W. U. P. Pact, "The UK Plastics Pact- A Roadmap to 2025," 2019.
- [26] P. P. dos Plásticos, "Metas- Pacto Português dos Plásticos," 2020. [Online]. Available: <http://www.smartwasteportugal.com/pt/atividades/pacto-portugues-para-os-plasticos/metas/>.
- [27] WRAP, "WRAP - UK Plastic Pact." .
- [28] C. Maier and T. Calafut, "Recycling," in *Polypropylene: The Definitive User's Guide and Databook*, Plastics Design Library, 1998.
- [29] N. Rudolph, R. Kiesel, and C. Aumnate, *Understanding Plastics Recycling*. HanserPublications, 2017.
- [30] R. Francis, *Recycling of Polymers: Methods, Characterization and Applications*. Wiley-VCH.
- [31] C. de A. de G. de Resíduos, "Revisão das Especificações Técnicas de materiais de embalagem com origem na recolha seletiva," 2018.
- [32] F. Kamleitner, B. Duscher, T. Koch, S. Knaus, and V. Archodoulaki, "Upcycling of Polypropylene - The Influence of Polyethylene Impurities," *Poly*, pp. 1–8, 2017.
- [33] J. Majumdar, F. Cser, M. C. Jollands, and R. A. Shanks, "Thermal properties of polypropylene post-consumer waste (pp pcw)," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 78, no. 3, pp. 849–863, 2004.
- [34] G. Ehrenstein, G. Riedel, and P. Trawiel, "Differential Scanning Calorimetry," in *Thermal analysis of plastics*, vol. 85, no. 3, Hanser Gardner Publications, Inc., 2008, pp. 404–407.

[35] F. P. Mantia, "Recycling of Polypropylene," in *Polypropylene*, 1999, pp. 701–705.

[36] Journal Oficial das Comunidades Europeias, "Regulamento (UE) N° 10/2011 da Comissão," 2011.

[37] S. A. Stoian, A. R. Gabor, A. M. Albu, C. A. Nicolae, V. Raditoiu, and D. M. Panaitescu, "Recycled polypropylene with improved thermal stability and melt processability," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 138, no. 4, pp. 2469–2480, 2019.

[38] L. Baltes, L. Costiuc, S. Patachia, and M. Tierean, "Differential scanning calorimetry—a powerful tool for the determination of morphological features of the recycled polypropylene," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 138, no. 4, pp. 2399–2408, 2019.

Anexo A. Curvas DSC

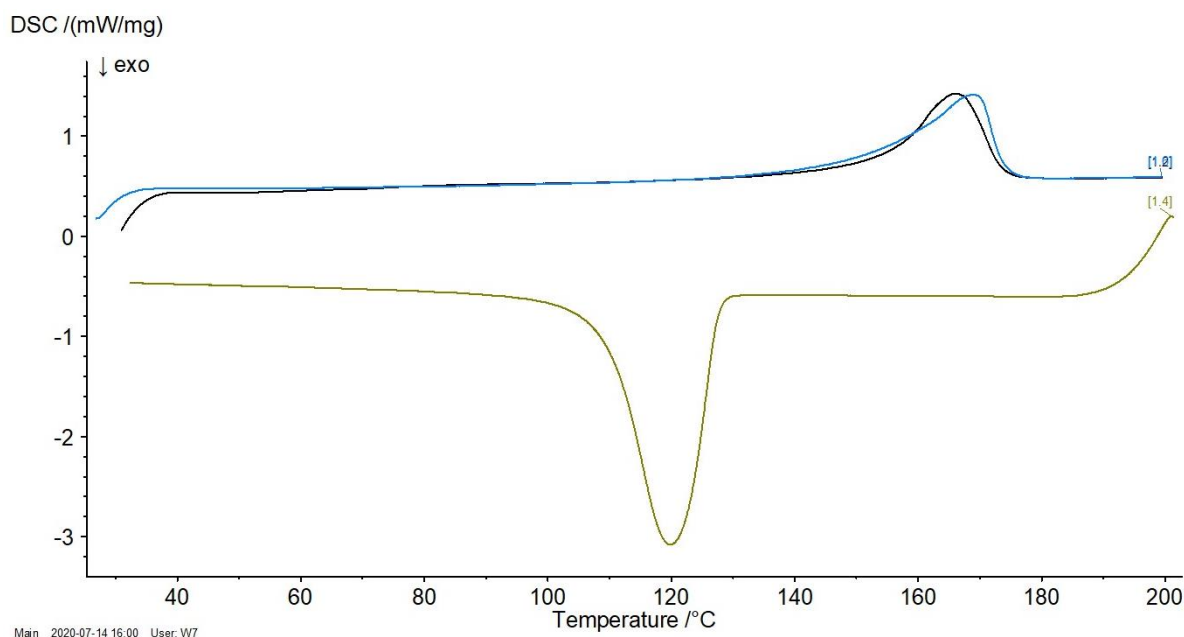


FIGURA 66: DSC PARA A AMOSTRA DE VPP

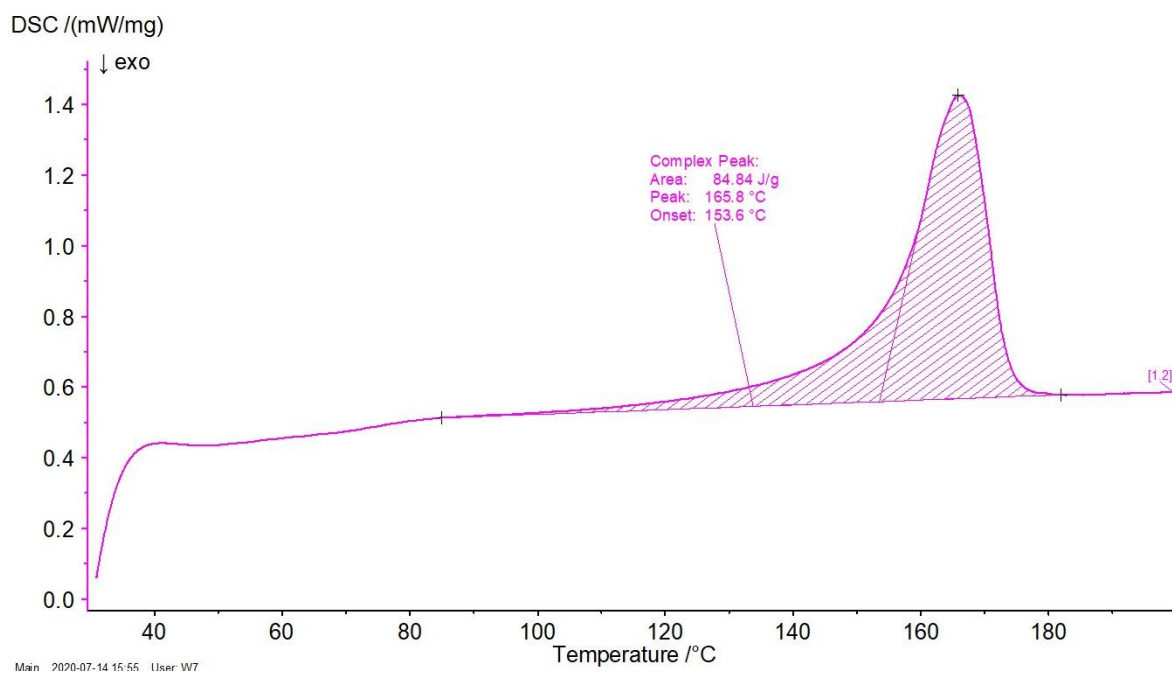


FIGURA 67: PRIMEIRA CURVA ENDOTÉRMICA PARA VPP

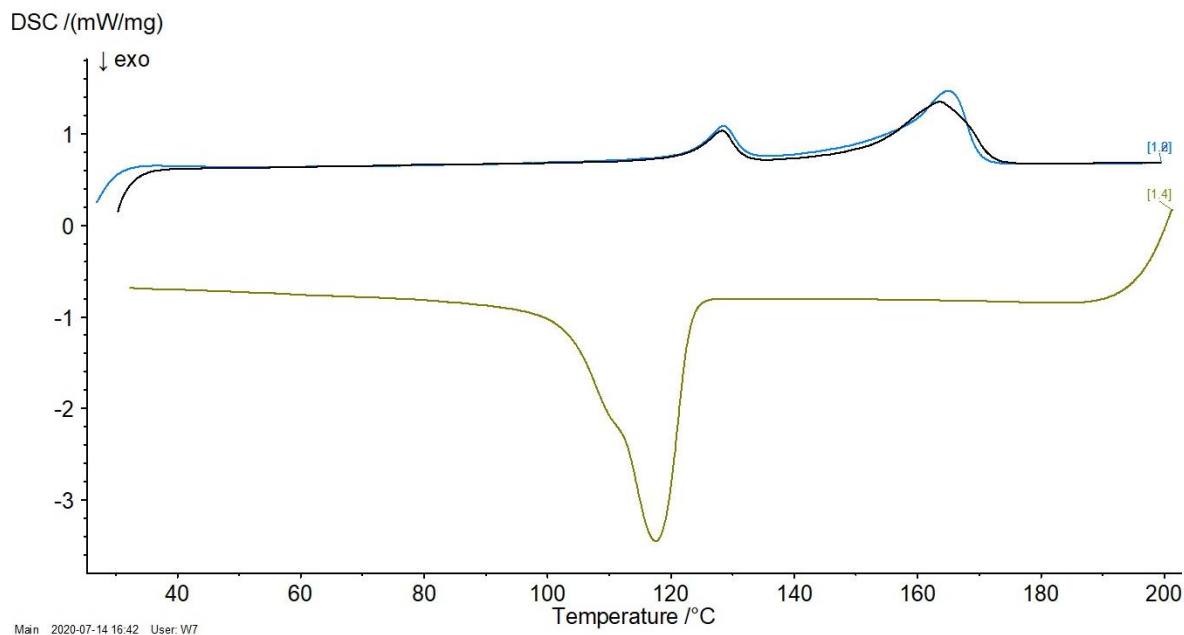


FIGURA 68: DSC PARA A AMOSTRA DE RPP

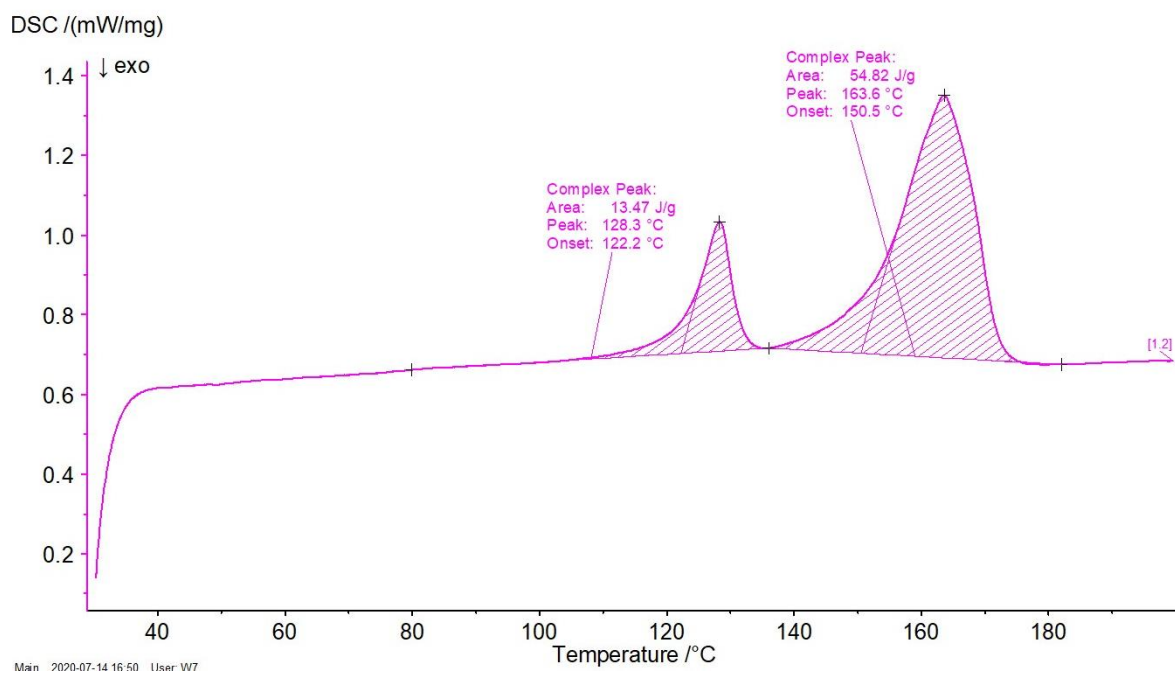


FIGURA 69: PRIMEIRA CURVA ENDOTÉRMICA PARA RPP

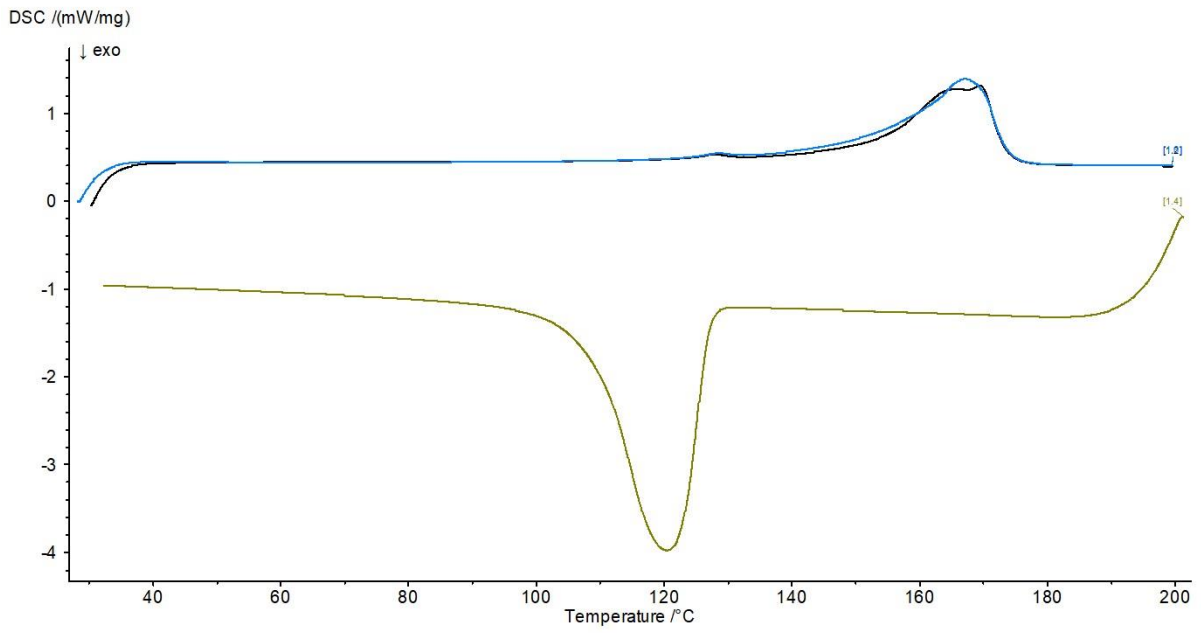


FIGURA 70: DSC PARA A AMOSTRA COM 15% RPP

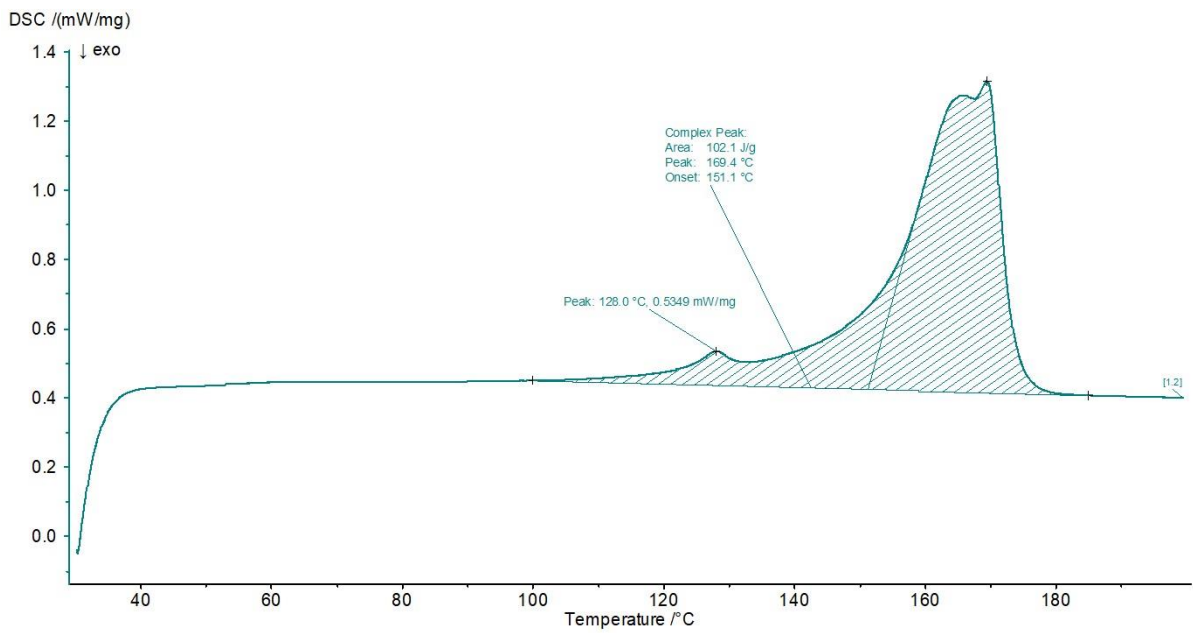


FIGURA 71: PRIMEIRA CURVA ENDOTÉRMICA PARA A AMOSTRA COM 15% RPP

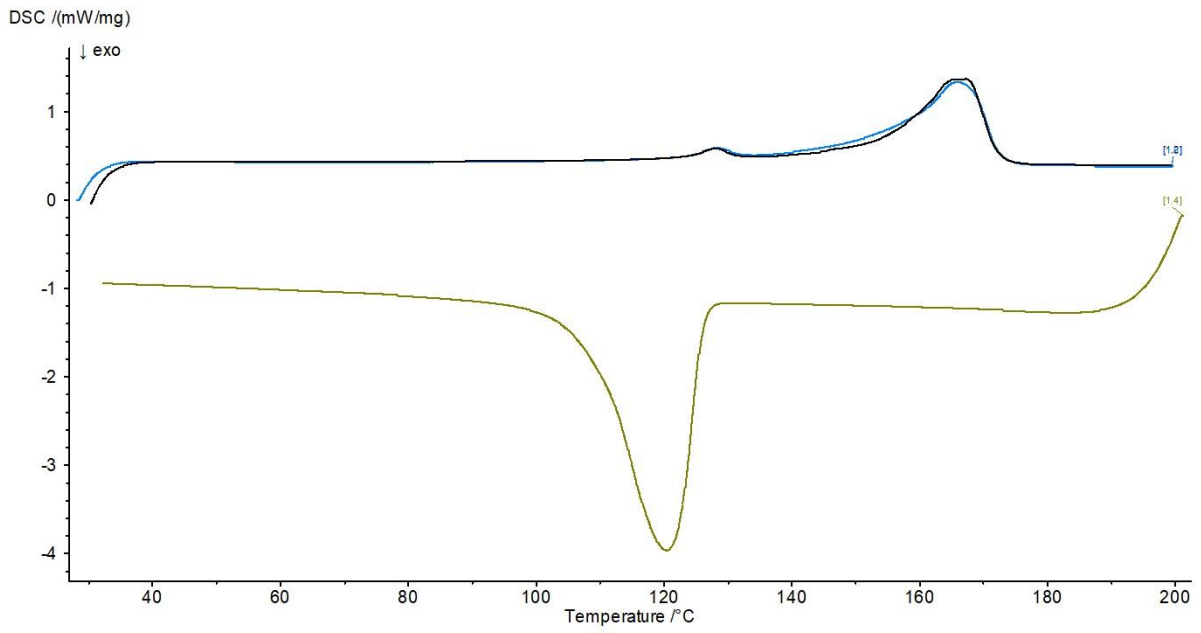


FIGURA 72: DSC PARA A AMOSTRA COM 30% RPP

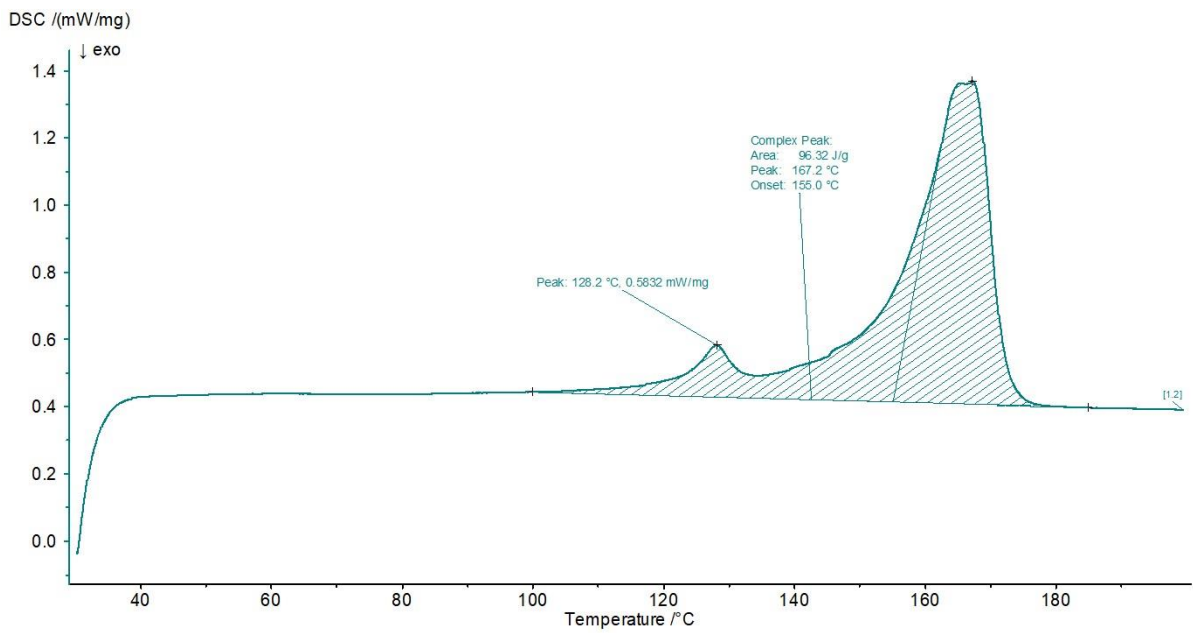


FIGURA 73: PRIMEIRA CURVA ENDOTÉRMICA PARA A AMOSTRA COM 30% RPP