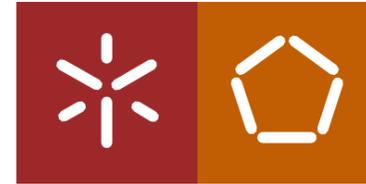




Hefestos – Desenvolvimento de folhas em polietileno tereftalato (PET) para produção de embalagens para enchimento a quente

Ana Rita Neiva

UMinho | 2021



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Ana Rita Carvalho Neiva

Hefestos – Desenvolvimento de folhas em polietileno tereftalato (PET) para a produção de embalagens para enchimento a quente

Setembro 2021



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Ana Rita Carvalho Neiva

Hefestos - Desenvolvimento de folhas em polietileno tereftalato (PET) para a produção de embalagens para enchimento a quente

Dissertação de Mestrado

Mestrado Integrado em Engenharia de Polímeros

Trabalho realizado sob a orientação de

Professora Doutora Olga Sousa Carneiro

Professor Doutor Zlatan Denchev

Engenheira Susana Gonçalves

Setembro 2021

DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

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

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

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

Licença concedida aos utilizadores deste trabalho



Atribuição-SemDerivações

CC BY-ND

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

AGRADECIMENTOS

Todo o meu percurso académico e elaboração da dissertação ficaram marcados pela presença de várias pessoas, que me prestaram apoio e orientação e às quais quero prestar um agradecimento especial.

À engenheira Susana Gonçalves, pela orientação nesta etapa tão importante. Pela oportunidade de realizar o projeto em ambiente empresarial, pelos ensinamentos, dedicação e total disponibilidade.

À professora Olga Carneiro, por todo o apoio e dedicação demonstrado durante o projeto. Agradeço a sua orientação e ajuda prestada não só na dissertação, mas também ao longo do percurso académico.

Ao professor Zlatan Denchev, pela disponibilidade e partilha de conhecimentos para o sucesso do projeto.

A todos os colaboradores da Intraplás, em especial ao Danilo e à Catarina, pelo acolhimento, pela receptividade e participação no estudo e pela paciência no acompanhamento dos ensaios. Pela partilha de conhecimentos e pela amizade que se criou.

Ao Rúben e ao Vítor pela amizade e companheirismo. A aproximação a estes colegas durante este último ano permitiu-nos um apoio mútuo e a descoberta de uma nova amizade.

Aos meus pais e ao meu irmão, um especial agradecimento, por todo o apoio e carinho ao longo destes 5 anos de formação académica, sem eles não teria tido as condições para atingir os meus objetivos.

Ao Tomé que, apesar da distância, me demonstrou apoio incondicional e me fez acreditar sempre nas minhas capacidades.

A todos os meus amigos, em particular à Carol, Cris, Marta, Meireles, Diana, Rui e Lomba pelo carinho e companheirismo. Por serem um enorme suporte neste meu percurso e acima de tudo, por todos os momentos de amizade vividos.

A todos, o meu mais sincero agradecimento.

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Despacho RT - 31 /2019 - Anexo 4

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

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

RESUMO

Atualmente a procura por materiais com o ciclo de reciclagem bem estabelecido tem sido uma prioridade para a indústria alimentar. Com esse propósito desenvolveram-se folhas em Polietileno tereftalato (PET) para embalagens alimentares sujeitas a enchimento através de processos *hot fill* (enchimento a quente). Estipularam-se como principais objetivos do projeto, o desenvolvimento de copoliésteres que suportem diferentes temperaturas de enchimento (70 °C, 75 °C, 80 °C, 85 °C e 90 °C), garantindo um produto com a transparência requerida e reciclável, assentando nos princípios da sustentabilidade. Assim, após pesquisa e obtenção de três materiais copoliésteres (*PET MOD X*, *PET MOD Y* e *PET MOD Z*), com propriedades mecânicas e térmicas superiores, os novos materiais foram estudados através da projeção de várias formulações em combinação com o PET. Definiu-se como ponto de partida, a realização de estrutura bicamada e monocamada com mistura de materiais. A utilização de bicamada provou ser mais eficaz, ficando o material com maior Tg na camada interior do copo. A incorporação dos novos materiais não devia ultrapassar os 20 %, por razões económicas, assim, ao realizar o estudo com *PET MOD X*, foi possível concluir que o facto do material apresentar Polietileno naftalato na sua estrutura, permitiu que 200 µm do material no interior do copo, garantia uma solução eficaz até aos 80 °C. O copo apresentou elevada transparência devido à compatibilidade das camadas e à carência de cristalização decorrente do processo. Aquando da utilização do *PET MOD Y*, foram várias as possibilidades estudadas, contudo a incompatibilidade e imiscibilidade dos materiais resultou numa formulação final (500 µm *PET_base* + 500 µm (75 % *PET_base* + 25 % *PET MOD Y*)) com mistura dos materiais em meia camada, para corrigir o problema de delaminação. Com a imiscibilidade dos materiais e o sobre estiramento biaxial ocorrido no processo de termoformação, o copo não apresentou elevada transparência, mas os valores encontram-se dentro dos admissíveis do projeto. Através do estudo por FTIR, possíveis derivados do grupo Nitro foram encontrados na estrutura deste material, que permitiu ao copo suportar temperaturas até aos 90 °C. A utilização de bicamada, com 200 µm de *PET MOD Z*, permitiu ao copo resistir aos 80 °C e com elevada transparência, no entanto, o facto de apresentar uma baixa viscosidade intrínseca (IV), para este tipo de processo, resultou numa dificuldade de processamento e num material quebradiço, difícil de extrudir. Foram encontradas soluções para todas as temperaturas, contudo, apenas os materiais PET e *PET MOD X* são possíveis de utilizar no processo de reciclagem.

PALAVRAS-CHAVE

PET, Termoformação, Enchimento a quente, Tg, Transparência

ABSTRACT

Currently, the demand for materials with a well-established recycling cycle has been a priority for the food industry. For this purpose, Polyethylene terephthalate sheets were developed for food packaging subject to filling through hot fill processes. The main objectives of the project were to development copolyesters that withstand different filling temperatures (70 °C, 75 °C, 80 °C, 85 °C and 90 °C), guaranteeing a product with the required recyclable and transparency, based on sustainability principles. Thus, after researching and obtaining three copolyester materials (*PET MOD X*, *PET MOD Y* and *PET MOD Z*) with superior properties, they were studied through the projection of the most varied formulations, with PET. It was defined as a starting point, the realization of bilayer structure and monolayer with mixture of materials. The use of bilayer proved to be more effective, leaving the material with higher Tg in the inner layer of the cup. The incorporation of new materials does not exceed 20 % for economic reasons, as that, performing the study with *PET MOD X*, allowed to conclude that, the fact that the material has on is structure Polyethylene Naphthalene, allowed 200 µm of the material in the cup's interior guarantee an effective solution for 80 °C. The cup present high transparency, due to the compatibility of the layers and the lack of crystallization, resulting from the process. When *PET MOD Y* was used, several possibilities were studied, however the materials incompatibility and immiscibility resulted in a final formulation (500 µm *PET_base* + 500 µm (75 % *PET_base* + 25 % *PET MOD Y*)), with mixture of materials in a half layer, to correct the delamination problem. With the materials immiscibility and overstretching, resulting from the thermoforming process, the cup did not show high transparency, but the values are within the admissible for the project. Through the FTIR study, possible Nitro groups were found in the material structure, which allowed the cup to withstand temperatures up to 90 °C. The use of bilayer, with 200 µm of *PET MOD Z*, allowed the cup to resist 80 °C, with high transparency, however, the fact of presenting a low IV, for this type of process, resulted in a processing difficulty and a brittle material, difficult to obtain. Were found solutions for all temperatures, however, only PET and *PET MOD X* were admitted in the recycling process.

KEYWORDS

PET, Thermoforming, Hot fill, Tg, Transparency

ÍNDICE

| | |
|--|-----|
| Agradecimentos..... | iii |
| Declaração de integridade | v |
| Resumo..... | vi |
| Abstract..... | vii |
| Índice de Tabelas | xv |
| Lista de Abreviaturas, Siglas e Acrónimos | xix |
| 1. Introdução..... | 21 |
| 1.1 Enquadramento | 21 |
| 1.2 Objetivo da Dissertação | 24 |
| 1.3 Estrutura da Dissertação | 25 |
| 2. Conceitos Teóricos..... | 27 |
| 2.1 Técnicas de processamento | 27 |
| 2.1.1 Extrusão | 27 |
| 2.1.2 Co-extrusão | 28 |
| 2.1.3 Termoformação | 29 |
| 2.1.4 Form, Fill and Seal (FFS) | 30 |
| 2.2 Embalagens para enchimento a quente | 31 |
| 2.3 Matérias-primas | 33 |
| 3. Metodologia de investigação..... | 45 |
| 3.1 Matérias-primas | 45 |
| 3.1.1 Secagem do material..... | 48 |
| 3.1.2 Processo de Termoformação | 49 |
| 3.2 Procedimento Experimental..... | 50 |
| 3.2.1 Procedimento experimental do material <i>PET_base</i> | 52 |
| 3.2.2 Procedimento experimental do material <i>PET MOD X</i> | 54 |
| 3.2.3 Procedimento experimental do material <i>PET MOD Y</i> | 59 |
| 3.2.4 Procedimento experimental do material <i>PET MOD Z</i> | 68 |
| 3.2.5 Seleção de formulações..... | 76 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 4. | Trabalho experimental..... | 78 |
| 4.1 | Distribuição de espessuras | 78 |
| 4.2 | Técnicas de caracterização ótica | 79 |
| 4.2.1 | Espectrofotometria | 79 |
| 4.3 | Técnicas de caracterização térmica | 80 |
| 4.3.1 | Ensaio de contração | 80 |
| 4.3.2 | Temperatura de amolecimento Vicat | 80 |
| 4.3.3 | Calorimetria Diferencial de Varrimento – DSC | 81 |
| 4.3.4 | Espectrofotometria de infravermelhos – FTIR | 82 |
| 4.4 | Técnicas de caracterização mecânica | 83 |
| 4.4.1 | Ensaio de resistência à compressão vertical – RCV | 83 |
| 5. | Apresentação e discussão de resultados..... | 85 |
| 5.1 | Distribuição de espessuras – Folhas | 85 |
| 5.2 | Medição por espectrofotometria das folhas | 86 |
| 5.3 | Ensaio de contração | 87 |
| 5.4 | Vicat | 89 |
| 5.5 | DSC | 90 |
| 5.6 | FTIR..... | 97 |
| 5.7 | Medição por espectrofotometria dos copos | 103 |
| 5.8 | Resistência à compressão vertical - RCV | 105 |
| 5.9 | Ensaio de resistência à temperatura | 107 |
| 6. | Conclusões | 109 |
| 7. | trabalhos futuros..... | 111 |
| | Referências bibliográficas | 113 |
| | Anexos | 117 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Produção global de matéria-prima e respectivas aplicações em 2019. Retirado de [1]. | 21 |
| Figura 2 - Representação esquemática de um sistema de co-extrusão para três camadas (adaptado de [18]). | 28 |
| Figura 3 - Termoformação com punção e vácuo num molde fêmea (A). Representação do escoamento do material ao longo das paredes do molde (B). Retirado de [26]. | 30 |
| Figura 4 - Representação da transferência de calor no momento inicial do enchimento. | 32 |
| Figura 5 - Representação esquemática de uma linha FFS. | 32 |
| Figura 6 - Reação de policondensação para produção de PET. Adaptado de [36]. | 34 |
| Figura 7 - Curva térmica DSC de uma amostra de PET amorfo, sendo: T_g – temperatura de transição vítrea; T_c – Temperatura de cristalização; T_m – Temperatura de fusão. Retirada de [37]. | 36 |
| Figura 8 - Cristalizador e Desumidificador utilizado na secagem das matérias-primas. | 37 |
| Figura 9 – Exemplos de picos endotérmicos em DSC para amostras tratadas no estado sólido a várias temperaturas: (a) 4h a 200°C; (b) 4h a 210°C; (c) 4h a 220°C; (d) 8h a 225-230°C. Retirado de [3]. | 38 |
| Figura 10 - Substituição do anel benzênico pelo duplo anel naftalato aromático do PEN, na estrutura do PET. | 39 |
| Figura 11 - Estrutura química dos copolíesteres PETNI. Retirado de [42]. | 40 |
| Figura 12 - Exemplo de modificação com ácido t-butil isoftálico (TBIPA) utilizado na produção de copolímeros PET amorfos. Retirado de [3]. | 40 |
| Figura 13 - A e B representam a T_g dos copolímeros em função da concentração de PET num copolímero de PHB/PET e PEN /PET, respetivamente [45]. C representa a T_g do copolímero em função da concentração de POB no copolímero PET/POB. Retirada de [46]. | 42 |
| Figura 14 - Alterações no espetro de FTIR do PET na cristalização, durante o arrefecimento de 270 °C a 160 °C. Retirada de [37]. | 43 |
| Figura 15 - O desenvolvimento de absorvâncias em função de temperatura, no aquecimento e arrefecimento, de bandas no intervalo de 1350-1600 cm^{-1} . Retirada de [37]. | 44 |
| Figura 16 - Grânulos PET_base. | 45 |
| Figura 17 - Grânulos PET MOD X. | 47 |
| Figura 18 - Grânulos PET MOD Y. | 47 |
| Figura 19 - Grânulos PET MOD Z. | 48 |

| | |
|--|----|
| Figura 20 - Esquemática do processo de secagem. | 49 |
| Figura 21 - Ciclo representativo associado às variáveis do processo de termoformação. | 50 |
| Figura 22 - Copos 1000 μm PET_base e 1200 μm PET_base, respectivamente, após ensaio de enchimento com água a 75 $^{\circ}\text{C}$ | 54 |
| Figura 23 - Copos 1000 μm PET MOD X e 800 μm PET_base + 200 μm PET MOD X, respectivamente, após ensaio de enchimento com água a 80 $^{\circ}\text{C}$ | 57 |
| Figura 24 - Copo 900 μm PET_base + 100 μm PET MOD X, após ensaio de enchimento com água aos 75 $^{\circ}\text{C}$ e 80 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. | 58 |
| Figura 25 - Copo 1000 μm PET MOD Y, após ensaio de enchimento com água a 90 $^{\circ}\text{C}$ | 60 |
| Figura 26 - Delaminação apresentada nas folhas com (800 μm PET_base + 200 μm PET MOD Y) e (900 μm PET_base + 100 μm PET MOD Y), respectivamente e detecção de pontos de humidade. | 63 |
| Figura 27 - Delaminação do copo com 900 μm PET_base + 100 μm PET MOD Y durante o processo de termoformação. | 63 |
| Figura 28 - Copo 800 μm PET_base + 200 μm (50 % PET_base + 50 % PET MOD Y), após ensaio de enchimento com água a 75 $^{\circ}\text{C}$ | 65 |
| Figura 29 - Copo 500 μm PET_base + 500 μm (50 % PET_base + 50 % PET MOD Y), após ensaio de enchimento com água aos 85 $^{\circ}\text{C}$ e 90 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. | 66 |
| Figura 30 - Copo 500 μm PET_base + 500 μm (75 % PET_base + 25 % PET MOD Y), após ensaio de enchimento com água aos 85 $^{\circ}\text{C}$ e 90 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. | 68 |
| Figura 31 - Copo 800 μm PET_base + 200 μm PET MOD Z, após ensaio de enchimento com água aos 80 $^{\circ}\text{C}$ e 85 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. | 70 |
| Figura 32 - Copo 900 μm PET_base + 100 μm PET MOD Z, após ensaio de enchimento com água aos 75 $^{\circ}\text{C}$ e 80 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. | 72 |
| Figura 33 - Copo 90 % PET_base + 10 % PET MOD Z, após ensaio de enchimento com água aos 75 $^{\circ}\text{C}$ e 80 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. | 73 |
| Figura 34 - Pontos de referência na medição de espessura do copo termoformado ao longo da linha do punção para copos tipo “Kiss”. | 78 |
| Figura 35 - Representação esquemática de um feixe de luz a incidir sobre uma superfície plana (adaptada de [48]). | 79 |
| Figura 36 - Equipamento DSC Netzsch utilizado no projeto. | 81 |
| Figura 37 - Espectrofotômetro PerkinElmer utilizado no projeto. | 82 |
| Figura 38 - Distribuição de espessuras ao longo da folha para cada amostra. | 85 |

| | |
|--|-----|
| Figura 39 - Resultados do ensaio de opacidade da folha para cada amostra. | 86 |
| Figura 40 - Valores de contração nos sentidos longitudinal e transversal para cada amostra. | 88 |
| Figura 41 - Resultados obtidos do ensaio Vicat para cada amostra. | 89 |
| Figura 42 - Ensaio DSC da formulação PET_base, em que o 1º aquecimento, arrefecimento e 2º aquecimento, correspondem às cores preto, amarelo e azul, respetivamente. | 91 |
| Figura 43 - Ensaio DSC da formulação PET MOD X, em que o 1º aquecimento, arrefecimento e 2º aquecimento, correspondem às cores preto, amarelo e azul, respetivamente. | 92 |
| Figura 44 - Ensaio DSC da formulação PET MOD Y, em que o 1º aquecimento, arrefecimento e 2º aquecimento, correspondem às cores preto, amarelo e azul, respetivamente. | 93 |
| Figura 45 - Ensaio DSC da formulação PET MOD Z, em que o 1º aquecimento, arrefecimento e 2º aquecimento, correspondem às cores preto, amarelo e azul, respetivamente. | 93 |
| Figura 46 - Espetro FTIR da amostra PET_base. | 97 |
| Figura 47 - Conjugação do grupo éster com o anel aromático; 1740-1715 <i>cm</i> ⁻¹ da ligação C=O e 1600-1450 <i>cm</i> ⁻¹ do anel. Retirado de [49]. | 98 |
| Figura 48 - Identificação de alterações no espetro FTIR das amostras PET_base e PET MOD X. | 99 |
| Figura 49 - Espetro FTIR das amostras PEN e PET MOD X. | 100 |
| Figura 50 - Identificação de alterações no espetro FTIR das amostras PET_base e PET MOD Y. | 101 |
| Figura 51 - Identificação de alterações no espetro FTIR das amostras PET_base e PET MOD Z. | 102 |
| Figura 52 - Resultados do ensaio de opacidade do copo para cada amostra comparativamente com a opacidade da respetiva folha. | 104 |
| Figura 53 - Distribuição de espessuras ao longo do copo para cada amostra. | 105 |
| Figura 54 - Alturas dos copos após ensaio de enchimento com água quente. | 108 |
| Figura 55 - Ensaio DSC da formulação 500 µm PET_base + 500 µm (75 % PET_base + 25 % PET MOD Y) correspondente à rampa de aquecimento da amostra. | 122 |
| Figura 56 - Ensaio DSC da formulação 500 µm PET_base + 500 µm (50 % PET_base + 50 % PET MOD Y) correspondente à rampa de aquecimento da amostra. | 122 |
| Figura 57 - Espetro FTIR das amostras PET MOD X e PET_base. | 124 |
| Figura 58 - Espetro FTIR das amostras PET MOD Y e PET_base. | 125 |
| Figura 59 - Espetro FTIR das amostras PET MOD Z e PET_base. | 127 |
| Figura 60 - Espetro FTIR da amostra 500 µm PET_base + 500 µm (75 % PET_base + 25 % PET MOD Y). | 129 |

Figura 61 - Espectro FTIR da amostra 500 μm PET_base + 500 μm (50 % PET_base + 50 % PET MOD Y)..... 129

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Requisitos da matéria-prima, folha e recipiente (termoformado). | 23 |
| Tabela 2 - Algumas modificações na estrutura do PET que influenciam as suas propriedades físicas e químicas. | 39 |
| Tabela 3 – Valores de Tg de poliésteres. | 42 |
| Tabela 4 – Propriedades conhecidas da resina PET_base. | 46 |
| Tabela 5 - Propriedades conhecidas da resina PET MOD X. | 47 |
| Tabela 6 - Propriedades conhecidas da resina PET MOD Y. | 47 |
| Tabela 7 - Propriedades conhecidas da resina PET MOD Z. | 48 |
| Tabela 8 - Tabela representativa das variáveis de termoformação. | 50 |
| Tabela 9 - Condições de processamento de extrusão de folha com 1000 µm PET_base. | 52 |
| Tabela 10 - Condições de termoformação para o copo com 1000 µm PET_base. | 52 |
| Tabela 11 - Condições de processamento de extrusão de folha com 1200 µm PET_base. | 53 |
| Tabela 12 - Condições de termoformação para o copo com 1200 µm PET_base. | 53 |
| Tabela 13 - Condições de processamento de extrusão de folha com 1000 µm PET MOD X. | 55 |
| Tabela 14 - Condições de termoformação para o copo com 1000 µm PET MOD X. | 55 |
| Tabela 15- Condições de processamento de extrusão de folha bicamada com 800 µm PET_base + 200 µm PET MOD X. | 56 |
| Tabela 16 - - Condições de processamento de extrusão de folha bicamada com 900 µm PET_base + 100 µm PET MOD X. | 57 |
| Tabela 17 - Condições de termoformação para o copo bicamada com 800 µm PET_base + 200 µm PET MOD X e para o copo com 900 µm PET_base + 100 µm PET MOD X. | 58 |
| Tabela 18 - Condições de processamento de extrusão de folha com 1000 µm PET MOD Y. | 59 |
| Tabela 19 - Condições de enformação para o copo com 1000 µm PET MOD Y. | 59 |
| Tabela 20 - Condições de processamento de extrusão de folha bicamada com 800 µm PET_base + 200 µm PET MOD Y. | 61 |
| Tabela 21 - Condições de termoformação para o copo bicamada com 800 µm PET_base + 200 µm PET MOD Y. | 61 |
| Tabela 22 - Condições de processamento de extrusão de folha bicamada com 900 µm PET_base + 100 µm PET MOD Y. | 62 |

| | |
|--|----|
| Tabela 23 - Condições de termoformação para o copo bicamada com 900 µm PET_base + 100 µm PET MOD Y. | 62 |
| Tabela 24 - Condições de processamento de extrusão de folha bicamada com 800 µm PET_base + 200 µm (50 % PET_base + 50 % PET MOD Y)..... | 64 |
| Tabela 25 - Condições de termoformação para o copo bicamada com 800 µm PET_base + 200 µm (50 % PET_base + 50 % PET MOD Y). | 65 |
| Tabela 26 - Condições de processamento de extrusão de folha bicamada com 500 µm PET_base + 500 µm (50 % PET_base + 50 % PET MOD Y) e de folha bicamada com 500 µm PET_base + 500 µm (75 % PET_base + 25 % PET MOD Y). | 67 |
| Tabela 27 - Condições de termoformação para o copo bicamada com 500 µm PET_base + 500 µm (50 % PET_base + 50 % PET MOD Y) e para o copo bicamada 500 µm PET_base + 500 µm (75 % PET_base + 25 % PET MOD Y)..... | 67 |
| Tabela 28 - Condições de processamento de extrusão de folha bicamada com 800 µm PET_base + 200 µm PET MOD Z. | 69 |
| Tabela 29 - Condições de termoformação para os copos bicamada com 800 µm PET_base + 200 µm PET MOD Z. | 69 |
| Tabela 30 - Condições de processamento de extrusão de folha bicamada com 900 µm PET_base + 100 µm PET MOD Z. | 71 |
| Tabela 31 - Condições de termoformação para os copos bicamada com 900 µm PET_base + 100 µm PET MOD Z. | 71 |
| Tabela 32 - Condições de processamento de extrusão de folha monocamada com 90 % PET_base + 10 % PET MOD Z. | 73 |
| Tabela 33 - Condições de termoformação para o copo monocamada com 90 % PET_base + 10 % PET MOD Z. | 73 |
| Tabela 34 - Formulações realizadas ao longo do estudo das matérias-primas em estrutura monocamada e bicamada. | 75 |
| Tabela 35 - Apresentação geral das formulações selecionadas para as temperaturas 70/75/80/85/90 °C. | 76 |
| Tabela 36 - Apresentação geral das formulações sem sucesso, selecionadas para estudo. | 77 |
| Tabela 37 - Grau de cristalinidade apresentado pelo DSC dos materiais em grânulos no primeiro aquecimento. | 95 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 38 - Grau de cristalinidade apresentado pelo DSC das formulações em folha no primeiro aquecimento. | 96 |
| Tabela 39 - Resultados do ensaio de RCV. | 106 |
| Tabela 40 - Tabela de comparação do processamento do PS com o APET (extrusão e termoformação), (adaptado de [25])..... | 117 |
| Tabela 41 - Resultados da distribuição de espessuras das paredes das folhas. | 118 |
| Tabela 42 - Resultados da distribuição de espessuras das paredes do copo. | 118 |
| Tabela 43 - Resultados da variação de opacidade ao longo da folha. | 119 |
| Tabela 44 - Resultados da variação de opacidade ao longo do copo. | 119 |
| Tabela 45 - Resultados da contração longitudinal e transversal da folha..... | 119 |
| Tabela 46 - Resultados da Temperatura Vicat..... | 120 |
| Tabela 47 - Resultado dos ensaios de opacidade nas folhas. | 121 |
| Tabela 49 - Bandas e posicionamento do PET_base no espectro do FTIR..... | 123 |
| Tabela 50 - Possíveis alterações na estrutura do PET MOD X por análise do espectro do FTIR. | 124 |
| Tabela 51 - Possíveis alterações na estrutura do PET MOD Y por análise do espectro do FTIR. | 126 |
| Tabela 52 - Possíveis alterações na estrutura do PET MOD Z por análise do espectro do FTIR. | 128 |

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÓNIMOS

| | |
|---------|---|
| 2,6-NDC | Ácido 2,6-naftalenodicarboxílico |
| DSC | Calorimetria Diferencial de Varrimento |
| EFSA | <i>European Food Safety Agency</i> |
| FTIR | Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier |
| IV | Viscosidade Intrínseca |
| N/A | <i>No answer</i> |
| PA | Poliamida |
| PEAs | Copoli(éster-amida)s |
| PEN | Poli(naftalato de etileno) ou Poli(etileno naftalato) |
| PET | Poli(tereftalato de etileno) ou Poli(etileno tereftalato) |
| POB | <i>p</i> -oxybenzoate |
| PS | Poliestireno |
| RCV | Resistência à compressão vertical |
| rPET | Poli(etileno tereftalato) reciclado |
| TBIPA | tert-butil-isoftalato |
| T_c | Temperatura de cristalização |
| T_f | Temperatura de fusão |
| T_g | Temperatura de transição vítrea |

1. INTRODUÇÃO

Neste primeiro capítulo, apresenta-se uma contextualização do papel do plástico na sociedade, seguida do enquadramento do tema do projeto. Apresentam-se, ainda, os objetivos do trabalho e a respetiva organização da presente dissertação.

1.1 Enquadramento

Os plásticos são materiais que estão presentes em inúmeros objetos fundamentais no quotidiano da população mundial, tendo sido responsável por grandes avanços industriais e tecnológicos, ao longo dos anos. O facto de apresentar uma ampla gama de aplicações, associado a um custo relativamente baixo, faz dos plásticos materiais cada vez mais omnipresentes na sociedade moderna.

A sua extensa família de materiais, com diferentes propriedades, possibilitou a obtenção de uma variada gama de produtos finais, com características específicas e eficientes, para cada aplicação. Na Figura 1, destacam-se as principais aplicações do plástico na Europa, em 2019, nomeadamente na indústria da embalagem (representando cerca de 39,9 % da utilização desta matéria-prima), na indústria de construção (19,8 %), na indústria automóvel (9,9 %), na indústria eletrónica (6,2 %), na agricultura (3,4 %), na área de lazer e desporto (4,1 %) e nas restantes aplicações (16,7 %) [1].



Figura 1 - Produção global de matéria-prima e respetivas aplicações em 2019. Retirado de [1].

A relação custo/propriedades destes materiais justifica a sua extensa utilização e, por esse motivo, o seu consumo tem crescido a uma taxa contínua, especialmente na indústria da embalagem, sendo o alvo principal do presente trabalho. Ainda na Figura 1, é possível distinguir os polímeros mais utilizados, para cada aplicação, constatando-se que, na indústria de embalagem, os polímeros que ocupam o lugar de destaque são as poliolefinas, o polietileno tereftalato (PET) e o poliestireno (PS) [2].

Ao longo dos anos, a indústria da embalagem plástica foi progredindo a um nível acentuado, já que as empresas associadas a este setor se dedicam à constante inovação e desenvolvimento, de forma a facilitar a vida quotidiana da sociedade e evitar o desperdício. O presente trabalho é orientado nesse sentido, um projeto inovador, dedicado à procura de soluções eficientes, com o objetivo de responder aos pedidos dos clientes, ao mesmo tempo em que se preocupa em cumprir as normas exigidas pela sociedade. Deste modo, como dissertação de mestrado do curso de Engenharia de Polímeros, foi proposto, pela empresa Intraplás, um estudo com base no desenvolvimento de folhas em polietileno tereftalato (PET) transparentes, para embalagens rígidas de enchimento a quente (*hot-fill*), maioritariamente direcionadas para o consumo de alimentos lácteos (sobremesas), como pudins e gelatinas.

O polietileno tereftalato faz parte de uma importante classe de polímeros, os poliésteres, que, na sua forma mais simples, são produzidos pela reação de policondensação de um glicol (ou diálcool), com um diácido. Devido à imensa variedade de combinações entre diálcoois e diácidos, foi possível obter centenas de poliésteres, que, depois, permitiram a conceção de cerca de uma dúzia de poliésteres comerciais. Entre os poliésteres existentes, o PET destaca-se pela sua relevância para o uso na indústria de embalagens e pelo seu baixo custo. Utilizado em embalagens, garrafas moldadas e na produção de fibras para produtos têxteis, o consumo de PET é cada vez mais comum [3,4].

Atualmente, associada à enorme taxa de reciclagem do polímero PET, devido aos processos de limpeza cada vez mais desenvolvidos e à elevada disponibilidade de garrafas, a EFSA liberou o uso convencional de PET reciclado em embalagens de alimentos de contacto direto [5,6]. A procura por soluções, levou a empresa Intraplás, dedicada à produção de laminados e manufatura de embalagens plásticas para a indústria alimentar, ao encontro das atuais necessidades de criar um ciclo mais sustentável, que assenta nos princípios da economia circular. Seguindo esta linha de pensamento, a empresa propôs um estudo de poliésteres com elevado desempenho, para posteriormente, caso o projeto tenha resultados positivos, envolver a incorporação de PET reciclado (rPET) em alguns dos seus produtos.

Ainda que os plásticos tenham aplicações em variados setores e desempenhe um papel fundamental na economia mundial, o facto da sua utilização ter aumentado em aplicações de curta duração, que não são compatíveis com a reutilização ou reciclagem, tornaram a sua produção e consumo menos eficientes [7]. É importante inovar o modo como produzimos o plástico, o utilizamos e o regeneramos, em concordância com os princípios de funcionamento da economia circular, para ser possível diminuir o impacto negativo associado a este tipo de produtos. A estratégia europeia com base nos princípios da economia circular passa pela conceção e produção de plásticos e de produtos plásticos, respeitando a política dos 3R's e, tendo em conta o desenvolvimento de materiais mais sustentáveis [7]. Partindo desta contextualização, propôs-se a obtenção de produtos direcionados para o consumo de alimentos lácteos, utilizando apenas um material, ou combinações de materiais, compatíveis no processo de reciclagem e, se possível, incorporar material reciclado, tendo em atenção os requisitos de contacto com alimentos [8].

Antes do fabrico de uma embalagem, a empresa tem de se certificar que o produto obedece a todos os critérios estabelecidos pela União Europeia. Para o tipo de embalagem pretendida no presente trabalho, os requisitos têm de ser cumpridos desde a matéria-prima até ao recipiente termoformado. Quanto mais exigentes os requisitos técnicos, como é o caso de aplicações para enchimento a quente, mais aprimoradas terão de ser as suas propriedades intrínsecas. Na Tabela 1, apresentam-se os vários requisitos da matéria-prima, folha e recipiente do produto em causa, de modo a estabelecer-se um compromisso de qualidade do produto [9,10].

Tabela 1 – Requisitos da matéria-prima, folha e recipiente (termoformado).

| Requisitos | |
|----------------------------------|--|
| Matéria-prima | <ul style="list-style-type: none"> - Processável por extrusão - Cumprir a legislação e regulamentação aplicáveis (alimentar) |
| Folha | <ul style="list-style-type: none"> - Termoformabilidade - Resistência a quente à deformação por peso próprio - Estabilidade termomecânica - Boa soldabilidade e compatibilidade com a película vedante |
| Recipiente (termoformado) | <ul style="list-style-type: none"> - Transparente* - Baixa permeabilidade a compostos voláteis - Resistente à temperatura de enchimento (≥ 70 °C) - Reciclável |

*Considerando os níveis de opacidade exigidos pelo cliente.

Depois de verificados os requisitos da matéria-prima, folha e recipiente, também as próprias embalagens alimentares têm de cumprir as normas europeias que lhes são dirigidas. Todos os materiais que se encontrem em contacto com os produtos alimentares devem ser produzidos de acordo com as boas práticas de fabrico e de forma a cumprir com os regulamentos da legislação alimentar. O Regulamento (UE) n.º 1935/2004, de 27 de outubro, e o Regulamento (UE) n.º 10/2011 e as subsequentes alterações, de 14 de janeiro, ditam que estes materiais não devem representar perigo para a saúde humana, nem modificar a composição dos produtos ou as suas características organoléticas [11,12]. Em alguns casos, a possibilidade de substâncias tóxicas migrarem para os alimentos é elevada e, por isso, é fundamental o cumprimento das normas do Regulamento (UE) n.º 10/2011, de 14 de janeiro, e o Regulamento (UE) n.º 2019/794, de 15 de maio, “relativa a um plano de controlo coordenado com vista a determinar a prevalência de certas substâncias que migram de materiais e objetos destinados a entrar em contacto com os alimentos” [12,13]. Nos últimos anos, a redução do impacto de determinados produtos plásticos no ambiente tem sido um dos principais alvos e, como tal, a União Europeia promoveu, segundo o Regulamento (UE) n.º 2019/904, de 5 de junho, “as abordagens circulares que dão prioridade aos produtos reutilizáveis e aos sistemas de reutilização sustentáveis e não tóxicos em vez dos produtos de utilização única, tendo primordialmente em vista a redução dos resíduos gerados”.

1.2 Objetivo da Dissertação

A constante procura por soluções que visam a sustentabilidade ambiental, tem sido o principal objetivo da Intraplás, que sendo uma empresa dedicada à produção de laminados termoplásticos e embalagens plásticas para a indústria alimentar, visa desenvolver alternativas mais ecológicas. Assim sendo, existe uma procura incessante por soluções de matéria-prima reciclável, modificação da mistura polimérica com incorporação de materiais recicláveis na estrutura ou outras soluções existentes. A necessidade de acompanhar o constante crescimento do mercado é o foco principal deste projeto, que tem em vista a obtenção de uma alternativa mais viável ao poliestireno (PS), em aplicações de enchimento a quente.

No caso do poliestireno, não são apenas as questões levantadas sobre os problemas relacionados com o ambiente que originaram esta procura por alternativas. As restrições da produção de produtos em plástico de utilização única provocaram limitações quanto à sua colocação no mercado. Vários destes

produtos eram produzidos em PS, levando à necessidade de uma procura por alternativas eficazes para a empresa [7].

Atualmente, na indústria alimentar, tem-se verificado uma tendência pela procura de materiais com processos e sistemas de reciclagem bem estabelecidos, como é o caso do PET. Considerando esta tendência de mercado, surge o tema específico em ambiente industrial e de investigação, “*HEFESTOS* - Desenvolvimento de folhas em PET para produção de embalagens para enchimento a quente”. De carisma emblemático, *HEFESTOS* tem origem na mitologia grega e significa o “deus do fogo”, que remete para temperaturas elevadas, tal como o enchimento a quente realizado ao longo do projeto. O PET é um termoplástico com propriedades térmicas e mecânicas inferiores às desejadas e, quando termoformado e submetido a ensaios de resistência à água quente (temperaturas de enchimento superiores à sua temperatura de transição vítrea, T_g), perde a estabilidade térmica e deforma [14]. Existem, contudo, poliésteres e copoliésteres que apresentam algumas características de desempenho mais favoráveis que o PET [9,10,15].

O projeto é, então, direcionado ao desenvolvimento e ao estudo de formulações para a produção de folha com estrutura monocamada (mistura de materiais) e multicamada (camada de PET e camada do novo material), que apresentem os resultados mais promissores, tanto no desempenho térmico, como no desempenho mecânico, mantendo a transparência requerida pelo cliente e, atendendo ainda, às questões ambientais. Serão estudados, ao longo do projeto, várias taxas de incorporação de novos materiais, tendo em conta as percentagens máximas admissíveis para a obtenção de um produto viável. Proceder-se-á à produção e avaliação do desempenho da embalagem alimentar para enchimento a quente (≥ 70 °C) e, através de uma avaliação comparativa do desempenho e custos, serão selecionadas formulações, conforme as especificações do cliente. Alcançados os resultados pretendidos, seguir-se-á uma fase de industrialização do produto e, posteriormente, a sua venda.

1.3 Estrutura da Dissertação

Este projeto de dissertação consta de sete capítulos, em que o primeiro possibilitou o enquadramento dos plásticos nas diversas áreas de aplicação e a contextualização do tema do projeto.

O segundo capítulo consiste numa descrição dos conceitos teóricos, com foco nos processos e as características dos materiais utilizados no presente trabalho.

O terceiro capítulo abrange as metodologias de investigação, apresentando as primeiras etapas práticas do projeto.

O quarto capítulo descreve as condições de realização dos ensaios de caracterização, indicando cada equipamento utilizado para o estudo.

O quinto capítulo compreende uma discussão sobre os resultados obtidos e, ainda, uma avaliação e comparação de formulações.

O sexto capítulo apresenta as conclusões obtidas com a realização do projeto.

2. CONCEITOS TEÓRICOS

Este capítulo divide-se em três grandes temas, nomeadamente, na descrição das técnicas de processamento utilizadas, na contextualização das embalagens para enchimento a quente e, por último, nas propriedades que as matérias-primas têm de apresentar para suportarem o enchimento a quente.

2.1 Técnicas de processamento

Como técnicas de processamento importantes no desenvolver do projeto destacam-se as seguintes: extrusão, co-extrusão, termoformação e “*FFS – form, fill and seal*”.

2.1.1 Extrusão

A extrusão é um dos processos mais antigos de transformação e moldação de polímeros termoplásticos, sendo utilizada na obtenção de diversos produtos, devido, essencialmente, ao reduzido custo e à facilidade de processamento. A extrusão define-se como o escoamento sob pressão de um material, através de um orifício, para lhe dar forma (fieira) [16,17]].

Uma extrusora com um só fuso (monofuso) é a forma primária de extrusão, dada a facilidade de operação e de manutenção e, principalmente, aos custos reduzidos de equipamentos associados. A extrusora monofuso gera aproximadamente 80 % da energia térmica e mecânica para plasticizar o material, devido ao movimento e à taxa de corte sobre este. No entanto, o facto de os polímeros possuírem baixa condutividade térmica e elevada viscosidade no estado plástico limita a ocorrência da sua plastificação, já que, para fundir ou amolecer o material por aquecimento externo, seriam necessários tempos muito longos [18, 19]. Apesar da extrusora monofuso apresentar várias vantagens, a capacidade de realizar ensaios de extrusão reativa (polimerização e modificações de polímeros), ou fazer misturas entre materiais, é muito baixa, quando comparada com uma duplo-fuso.

As extrusoras duplo-fuso são, geralmente, utilizadas para projetos mais complexos que envolvam homogeneização, dispersão de pigmentos e aditivos, misturas reativas, polimerização, entre outros. As principais diferenças entre as extrusoras mono e duplo-fuso encontram-se no mecanismo de conversão, no mecanismo de fusão, na capacidade de mistura, no controlo de bombeamento e na geometria [20,21]. As extrusoras com duplo-fuso podem ser classificadas quanto ao sentido de rotação, nomeadamente, co-rotação, quando os fusos paralelos giram na mesma direção, ou contra-rotação, quando os fusos giram em direções opostas. Os fusos podem ser categorizados em vários formatos e selecionados consoante o processo de produção desejada. Devido à geometria dos fusos co-rotatórios,

são atingidas elevadas velocidades e taxas de corte, resultando em elevadas taxas de produção. O transporte do material de um fuso para outro resulta, ainda, numa boa dispersão [16].

2.1.2 Co-extrusão

A co-extrusão é a extrusão simultânea de dois ou mais polímeros, em que estes são unidos de forma a criarem várias camadas distintas, resultando um único produto. Na Figura 2, apresenta-se um exemplo de um sistema de co-extrusão para três camadas. A co-extrusão é utilizada em vários processos de extrusão e possibilita uma melhor ligação entre camadas, custos de processamento reduzidos, propriedades aprimoradas e a reutilização de materiais numa camada interna do produto [11].

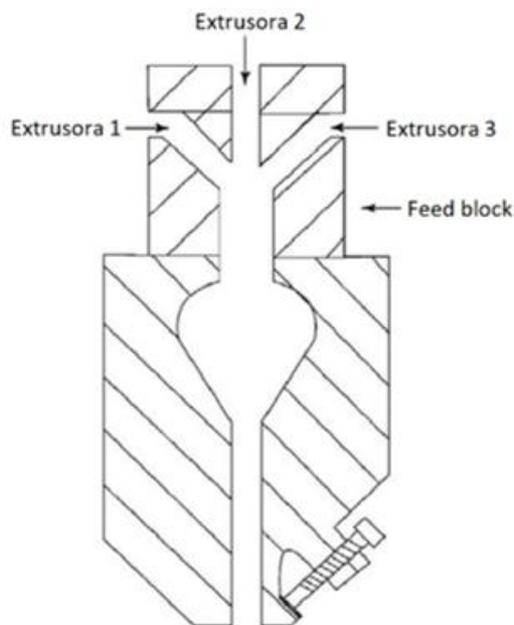


Figura 2 - Representação esquemática de um sistema de co-extrusão para três camadas (adaptado de [18]).

Este tipo de extrusão é utilizado de forma a otimizar o desempenho do produto, combinando várias resinas, com diferentes propriedades, para produzir produtos que não seriam possíveis obter num processo de extrusão única. Uma grande parte de aplicações de co-extrusão encontra-se na área da embalagem, onde existe a necessidade de obter resinas específicas, com propriedades aprimoradas de:

- barreira aos gases (dióxido de carbono, oxigénio e vapor de água)
- barreira térmica;
- resistência mecânica (resistência à contração);

- resistência à humidade;
- aspeto estético;

Este processo permite, ainda, a utilização de material reciclado ou reprocessado, numa camada interna da estrutura, de forma a reduzir os custos, e, também, a utilização de pigmentos e aditivos apenas nas camadas em que são necessários. Deste modo, nas camadas internas, são geralmente utilizados os polímeros de baixo custo e, na ausência de compatibilidade entre os materiais, adicionam-se camadas de adesivo que permitem a compatibilização entre ambos [22].

No projeto da co-extrusão de um material, é necessário ter especial atenção à reologia dos polímeros, e em particular aos padrões de fluxo, à viscosidade e à elasticidade, a fim de impedir a mistura entre as camadas, ou que se movam para uma posição diferente na estrutura [17]. A co-extrusão é promovida pelo fluxo laminar do fluido no *feedblock* e na feira, o que impede que ocorra essa mistura. No entanto, a interface entre os materiais líquidos requer que as viscosidades e as elasticidades entre as camadas sejam suficientemente compatíveis para impedir instabilidades de fluxo [18].

2.1.3 Termoformação

A termoformação é um importante método secundário de moldação de filme e de folha plástica, previamente extrudidos. O processo de termoformação, apresentado na Figura 3, consiste no aquecimento do laminado termoplástico, a uma temperatura superior à temperatura de amolecimento (para os polímeros amorfos) ou perto da temperatura de fusão (para os polímeros semicristalinos). Depois do aquecimento, força-se o laminado a ir de encontro às paredes de um molde, com a ajuda de pressão ou vácuo, com ou sem a assistência de um punção.

Em contacto com o molde arrefecido pela circulação de um fluido (geralmente água), o material arrefece ficando com a forma que o molde lhe deu. Por fim, procede-se à extração da peça [23,24,25].

No caso da termoformação assistida por um punção, deve-se garantir espessuras de parede uniformes, sem deixar marcas ou irregularidades na peça termoformada. As características do punção garantem essa boa distribuição, por isso deve-se ter em conta a sua forma, o seu deslocamento, o material do punção, a sua temperatura, o tempo do ar de formação em relação ao seu movimento e o tempo de contacto com a folha [24, 25].

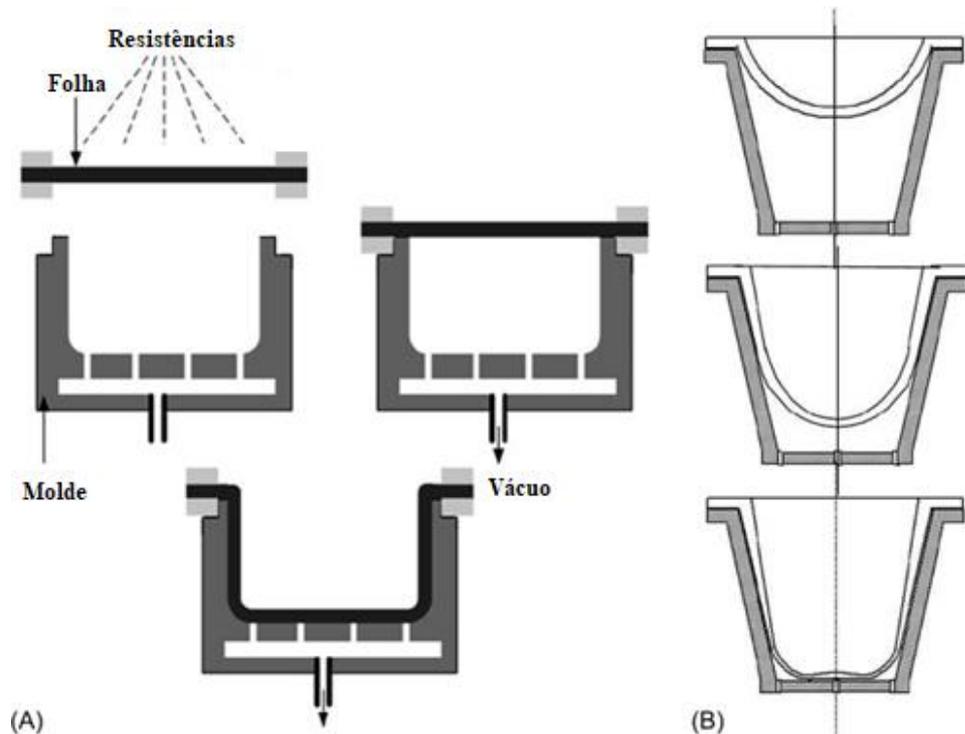


Figura 3 - Termoformação com punção e vácuo num molde fêmea (A). Representação do escoamento do material ao longo das paredes do molde (B). Retirado de [26].

2.1.4 Form, Fill and Seal (FFS)

A configuração mais comum desta linha de produção é “*FFS – form, fill and seal*”, ou seja, são máquinas que consistem em linhas completas de embalagem que integram o processo de termoformação, seguido do enchimento e subsequentemente da selagem. Após a selagem realiza-se o corte, com o uso de um cortante (mecanicamente) [24]. A selagem dá-se a quente com a utilização de um cordão de soldadura, com uma tampa flexível à base de papel, plástico e alumínio. Numa máquina FFS, apesar de ter todas as etapas desde a enformação até à selagem, existe uma organizada distinção entre elas que permite o correto controlo e manuseamento [24]. Este tipo de equipamentos demonstra os avanços tecnológicos adquiridos para facilitar o fluxo dos produtos e garantir um processo de embalagens sem falhas. É especialmente projetada para indústrias onde existe a necessidade de esterilização, como em aplicações farmacêuticas, médicas ou alimentares [24,27].

2.2 Embalagens para enchimento a quente

Na indústria alimentar, embalagens sujeitas a enchimento a temperaturas elevadas (*hot fill*), são comumente utilizadas no embalamento de produtos lácteos, como pudins e gelatinas. Estas surgem por vários motivos, no entanto para o presente trabalho é devido à obtenção deste género alimentício, que é realizada a elevadas temperaturas. Como para a sua obtenção se mantêm essas temperaturas até o produto entrar na embalagem, é necessário garantir que o copo possui resistência térmica para que não ocorram deformações.

Numa linha *hot fill*, o produto, após ser preparado é pasteurizado por trocas de calor contínuas a elevadas temperaturas e mantido no sistema por um período de tempo. O produto quente é então direcionado da zona de processamento para a zona de enchimento, mantendo a temperatura, que pode ser até um máximo de 90 °C [28].

O enchimento a quente tem vantagens, como garantir que tanto o alimento como a embalagem estão devidamente esterilizados, assegurando a qualidade do alimento, eliminando organismos indesejados, sem que o produto presente no interior da embalagem perca as suas características [8,29]. Neste tipo de enchimento, as embalagens não necessitam de esterilização ou moldação sob certas condições e é eliminada a necessidade de conservantes e produtos químicos, mantendo as propriedades e o tempo de vida útil (*shelf life*) [28,30]. O processo requer que o produto seja aquecido, embalado e selado a quente, sendo de seguida arrefecida a embalagem. O calor que provém do alimento esteriliza as superfícies internas da embalagem.

O recipiente deve ser produzido com materiais capazes de suportar a elevada temperatura durante o enchimento e a selagem, sem ocorrer distorção, assim como suportar as pressões internas que se desenvolvem durante o arrefecimento. É, portanto, muito importante a etapa de projeto e desenvolvimento da embalagem [30]. Assim, ao projetar a embalagem um dos pontos a ter em consideração é a variação de espessuras ao longo da parede, que tem de assegurar que a transferência de calor interna não deforme a embalagem durante um determinado período necessário de enchimento, Figura 4.

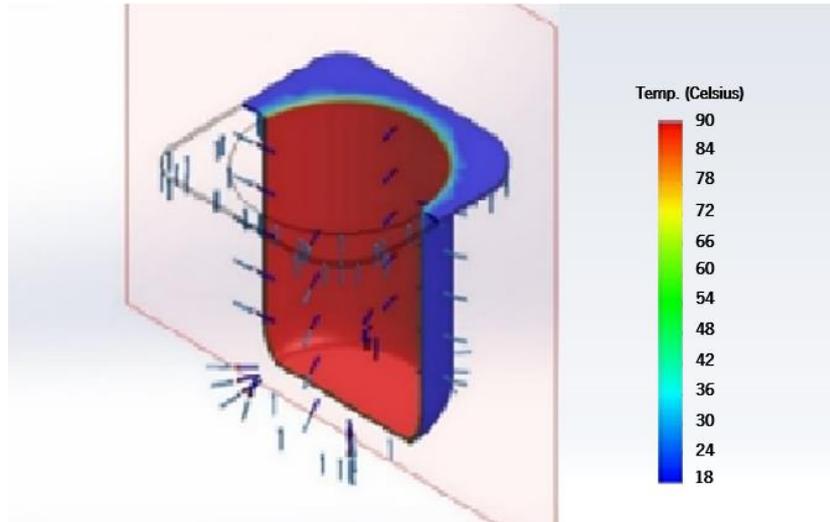


Figura 4 - Representação da transferência de calor no momento inicial do enchimento.

A figura mostra a configuração geométrica em corte de um copo, e representa a temperatura a que a embalagem se encontra no seu interior e exterior, nos primeiros momentos, após o enchimento. A área a vermelho diz respeito à zona em contacto direto com o alimento a quente e a azul, a zona mais fria, à temperatura ambiente.

Para a obtenção da embalagem, a linha FFS (Figura 5) é frequentemente utilizada em produtos lácteos pela sua eficiência nos processos de enchimento a quente. O alimento entra, a elevadas temperaturas, diretamente na embalagem, e de seguida é selado, de forma a garantir a ausência de substâncias tóxicas, a oxidação do alimento e a ausência de microrganismos causadores de doenças, capazes de se multiplicar sob várias condições de armazenamento e distribuição não refrigeradas [31,32].

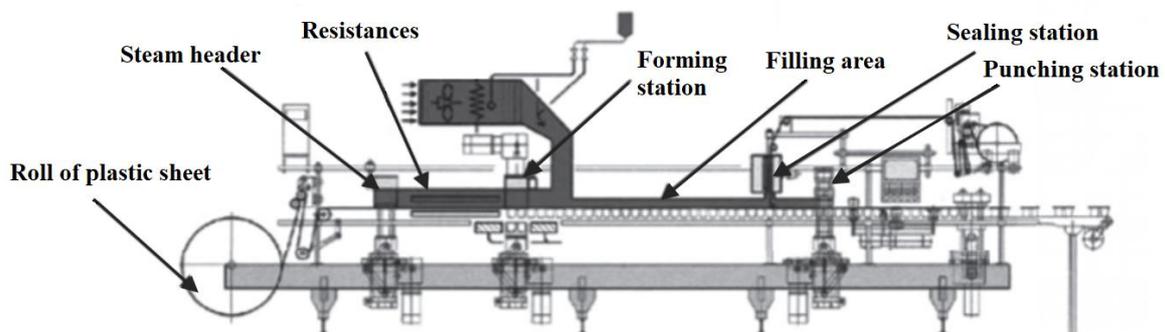


Figura 5 - Representação esquemática de uma linha FFS.

Ao conter o produto, as embalagens não são apenas responsáveis por manter a qualidade e segurança do género alimentício, mas também por prolongar o seu tempo de vida útil e minimizar as perdas por deterioração, reduzindo o desperdício. Para isso, tem de possuir certas características, a fim de garantir um bom compromisso entre ambos (embalagem e alimento).

No contacto entre o alimento e um material de qualquer natureza, verificam-se interações entre eles, ocorre migração de integrantes do material para o alimento e absorção de integrantes do alimento pelo material [33,34]. Estas interações são controladas através de testes, que ditam se o produto é ou não seguro e se mantém todas as propriedades requeridas até ao momento de consumo. Processos de enchimento a quente, como referido anteriormente, por vezes resultam em maiores interações entre as partes, devido ao facto de maiores temperaturas promoverem reações químicas mais rápidas e uma maior energia do sistema, favorecendo migrações e absorções, sendo essencial, em casos como este, uma maior atenção e rigor nos ensaios [34].

A embalagem tem de ter propriedades de barreira que protejam o produto de fatores ambientais, como o vapor de água, gases, luz e odores. Estas propriedades de barreira são intrínsecas ou adicionadas (aditivos) ao material da embalagem e são selecionadas dependendo da sensibilidade do produto que a embalagem vai conter. A polimerização de monómeros e as suas propriedades de barreira são dependentes do tipo de monómero(s) utilizado(s) e da forma como se dispõem dentro da estrutura da cadeia polimérica. As cadeias que são altamente ordenadas (cristalinas) apresentam melhores propriedades comparativamente às cadeias aleatórias (amorfas) [35]. Assim como a sua orientação molecular, vários fatores podem ter grande influência como é o caso da densidade, da copolimerização, de modificadores de impacto, entre outros, que serão discutidos no capítulo 2.3 [30].

2.3 Matérias-primas

Para a obtenção de uma embalagem com as características requeridas, entendeu-se que seria relevante a compreensão da estrutura e do comportamento durante o processamento que é imposto à matéria-prima base PET, assim como, entender possíveis modificações, por vezes realizadas na sua estrutura para a obtenção de um polímero com propriedades superiores.

O PET é produzido pela polimerização de ácido tereftálico e etileno glicol. Quando aquecidos sob a influência de catalisadores químicos, o etilenoglicol e o ácido tereftálico produzem PET na forma de uma massa viscosa fluida que pode ser solidificada para posteriormente se processar como um plástico. Quimicamente, o etileno glicol é um diol, ou seja, é um álcool com estrutura molecular que contém dois

grupos hidroxilo (OH) e o ácido tereftálico é um ácido aromático dicarboxílico, que na sua estrutura molecular contém um anel aromático e dois grupos carboxilo (COOH). Quando um ácido carboxílico com dois grupos carboxílicos é esterificado com um álcool que contém dois grupos hidrogênio, longas cadeias são desenvolvidas. Por influência do calor e de catalisadores, os grupos hidroxilo e carboxilo reagem e formam grupos éster (CO-O), que servem quimicamente como elos entre unidades PET em polímeros de cadeia longa. A água é um subproduto produzido através dessa reação [4,36]. A Figura 6 representa a reação geral:

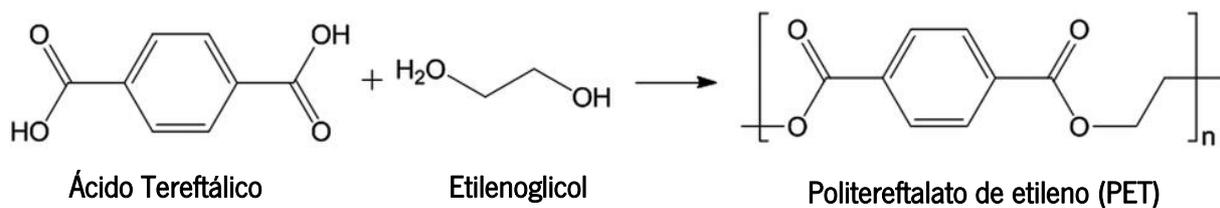


Figura 6 - Reação de policondensação para produção de PET. Adaptado de [36].

O anel aromático presente na unidade repetitiva do PET concede-lhe notável rigidez e resistência [36]. Os produtos obtidos apresentam elevada estabilidade numa ampla faixa de temperaturas de serviço, resistência à tração, resistência química e propriedades barreira (baixa permeabilidade a gases). Apesar da massa específica das matérias-primas utilizadas para a finalidade de embalagem ser ligeiramente mais elevada que a dos polímeros mais comuns (aproximadamente $0,9 \text{ g/cm}^3$ para o PP, 1 g/cm^3 para o PS, $0,96 \text{ g/cm}^3$ para o HDPE e $1,3 \text{ g/cm}^3$ para o PET) é transformado num plástico de elevada resistência em vários tipos de processos [4,36]. O seu IV afeta muitas propriedades físicas, que por consequência, afetam a processabilidade, sendo aconselhável uma viscosidade intrínseca a rondar os $0,8 \text{ dl/g}$ para a extrusão de folha e termoformação [23].

O PET é um termoplástico semicristalino com uma temperatura de fusão (T_f) de aproximadamente 255°C e uma temperatura de transição vítrea (T_g) de cerca de 75°C . É rígido, dúctil e resistente no seu estado vítreo, ou seja, a temperaturas abaixo de T_g em que o movimento das cadeias poliméricas é limitado [14]. Durante o processamento, quando o PET sofre um aquecimento acima da sua transição vítrea, mas abaixo da temperatura de cristalização, as moléculas que se encontram desorganizadas, sofrem um rearranjo molecular, ficando orientadas na direção do alongamento. A sua resistência é assim aumentada nesta direção, ficando na forma cristalizada, branco e quebradiço [14,30].

Apesar da regularidade e polaridade da molécula favorecerem a cristalização, os seus grupos aromáticos são volumosos e possuem pouca mobilidade, o que torna a sua cristalização lenta. Embora o polímero seja inerentemente cristalizável, o facto de o ser a uma baixa velocidade, torna-o dependente das condições de processamento e arrefecimento, podendo ser obtido tanto no estado amorfo (APET) como semicristalino (CPET). O APET é obtido pelo rápido arrefecimento da folha extrudida, adquirindo assim a transparência requerida, o que o torna desejável para qualquer aplicação de embalagem em que seja importante a visualização do conteúdo. Essa transparência dos produtos amplamente amorfos caracteriza-se pela sua pequena estrutura cristalina, contrariamente ao CPET, que apresenta um elevado grau de cristalinidade, resultante da presença de estruturas cristalinas de grande dimensão, que resultam numa maior refração de luz, causando a opacidade do material [4,30].

O APET é um material resistente e apresenta elevado alongamento e resistência à tração, facilitando o processo de termoformação. Contudo, apresenta baixa resistência à temperatura, dificultando o uso em aplicações de enchimento a quente. Já o CPET foi o primeiro polímero a atender essa necessidade de embalagens alimentares resistentes a elevadas temperaturas, graças ao seu elevado grau de cristalinidade [23,24]

Em processos *hot fill*, onde a embalagem foi previamente termoformada, o PET orientado tende a deformar-se quando submetido a elevadas temperaturas. A possibilidade de um pré-aquecimento da embalagem melhora a sua estabilidade, mas prejudica a sua transparência [4].

Como referido anteriormente, o uso de PET vem como uma possível alternativa ao PS em embalagens para lacticínios, produzidas por extrusão e termoformação seguido de processos *hot fill*. No Anexo A é possível obter uma visão geral e comparativa dessas particularidades durante o processo de extrusão e termoformação de resinas PS e APET na obtenção dessas embalagens.

O método DSC (calorimetria diferencial de varrimento) é uma técnica de análise comum que apresenta os efeitos térmicos consequentes das transformações físicas e químicas dos polímeros numa rampa de aquecimento e arrefecimento controlados, com registo das variações de entalpia do polímero. A Figura 7 ilustra uma curva típica de DSC de uma amostra de PET, em aquecimento, desde a temperatura ambiente até acima do ponto de fusão, a uma velocidade de 10 °C min [37]. Através desta técnica são determinadas as temperaturas de transição vítrea, de cristalização e fusão de cada composição.

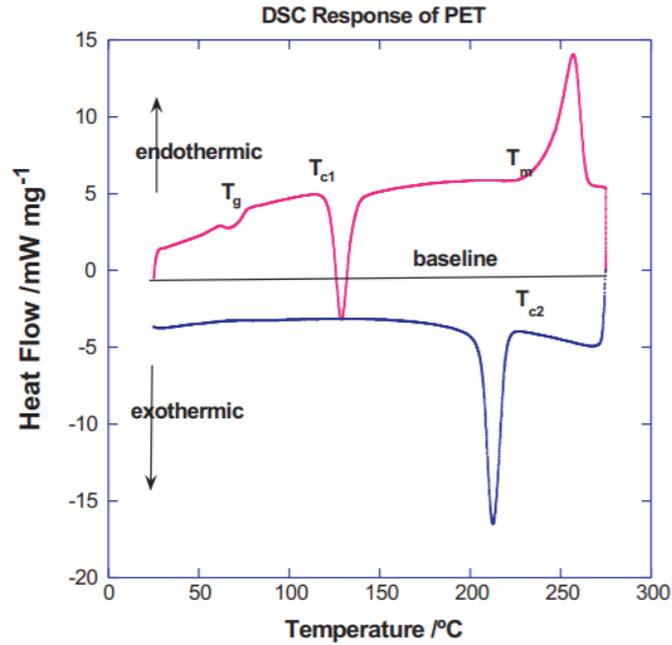


Figura 7 - Curva térmica DSC de uma amostra de PET amorfo, sendo: T_g – temperatura de transição vítrea; T_c – Temperatura de cristalização; T_m – Temperatura de fusão. Retirada de [37].

A Figura 7 é um exemplo representativo do caso típico de um PET amorfo, em que a temperatura de transição vítrea (aproximadamente 78 °C) mostra-se bem definida com um degrau de subtransição, seguido pela cristalização a frio a aproximadamente 125 °C (T_{c1}) e, fusão na faixa dos 225–255 °C, T_f . No arrefecimento (acima do ponto de fusão até à temperatura ambiente) a cristalização ocorre a cerca de 230 °C, T_{c2} , uma temperatura superior à observada na rampa de aquecimento [37]. A transição para o estado vítreo nem sempre é consistente pelo facto da amostra se apresentar parcialmente cristalina. As transições que modificam as curvas DSC podem ser de primeira ordem, ou seja, apresentam variação de entalpia (endotérmica ou exotérmica) dando origem a formação de picos, como por exemplo a fusão ou a cristalização, ou de segunda ordem, em que são caracterizadas pela variação da capacidade calorífica, por exemplo a T_g e relaxações térmicas da cadeia polimérica. O lento aquecimento acima da sua T_g poderá levar a um rearranjo molecular e conseqüentemente a cristalização a frio a partir do estado sólido (amorfo) e não a partir do estado de fusão como na cristalização convencional de alguns polímeros [38, 39].

Quanto ao processamento da PET existe um conjunto de particularidades que são determinantes, como o facto de qualquer água residual existente, motivada pela falta de secagem do material antes do processo, causar a degradação hidrolítica do PET, por este ser um polímero de condensação. Esta degradação resulta na perda de peso molecular, que por sua vez resultará numa

alteração das suas propriedades mecânicas e conseqüentemente de termoformabilidade, demonstrando a importância de uma correta secagem. Na secagem, a aglomeração dos grânulos é particularmente influenciada pelas propriedades de cristalização do polímero, sendo geralmente observada em baixos níveis de cristalização (< 30 %) ou na cristalização lenta de copolíesteres altamente modificados. Além disso, J. Scheirs e T. E. Long, verificaram que grânulos húmidos (com 0,6 % em peso de água) cristalizam nove vezes mais rápido que material seco [3].

Para o processo de secagem, dependendo da estrutura química do PET, podem ser utilizadas várias temperaturas. No caso do polímero ser amorfo, ele amolece, aglomera e adere às paredes do desumidificador, o que determina o uso de baixas temperaturas de secagem, mas elevados tempos de residência. O mesmo não acontece para polímeros semi-cristalinos, que na eventualidade dessa necessidade, são cristalizados antes de iniciar o seu ciclo de secagem. Por norma é instalado um “silo de recristalização” no desumidificador que inicia a cristalização (130°C), Figura 8 [3,24].



Figura 8 - Cristalizador e Desumidificador utilizado na secagem das matérias-primas.

A qualidade da secagem realizada é muitas vezes observada pelo termograma DSC. Por exemplo, a aderência ocorre no início da cristalização e posteriormente, estando associada a um segundo pico de absorção endotérmico. O aparecimento deste segundo pico é influenciado por fatores como o seu histórico térmico, taxa de cristalização, temperatura e o aparecimento do primeiro pico endotérmico (pico de amolecimento). O desaparecimento deste segundo pico, ou seja, da adesão da resina ao secador, está geralmente associada a tempos de residência altos, tal como pode ser visto na Figura 9 [3].

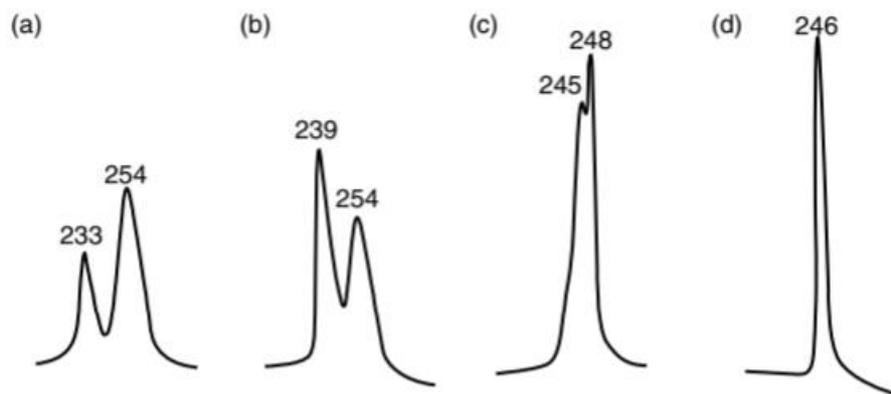


Figura 9 – Exemplos de picos endotérmicos em DSC para amostras tratadas no estado sólido a várias temperaturas: (a) 4h a 200°C; (b) 4h a 210°C; (c) 4h a 220°C; (d) 8h a 225-230°C. Retirado de [3].

Uma grande desvantagem do processamento de PET é que, quando fundido, apresenta baixa viscosidade, o que dificulta o arranque da linha de produção [4,17]. A sua baixa resistência à fusão, depende da presença de ramificações de cadeia longa ou espécies de maior peso molecular que forneçam emaranhados à estrutura. Apresenta uma limitada distribuição de peso molecular e não exibe nenhuma ramificação de cadeia longa, contudo, classes especiais podem ser produzidas por copolimerização, de forma a proporcionar à resina melhores propriedades. Através da literatura, sabe-se que os copoliésteres são polímeros obtidos pela copolimerização de novos monómeros na estrutura química do PET, concedendo ao polímero propriedades superiores. Copolímeros com base comonómeros como o ácido isoftálico ou ciclohexanodimetanol, tornam a estrutura molecular menos regular e assim menos possível de cristalizar durante o aquecimento [3,38].

A copolimerização é utilizada quando se pretende associar as características intrínsecas de diferentes homopolímeros. As propriedades obtidas pelo copolímero são maioritariamente determinadas pela sua composição (percentagem de cada homopolímero presente) e a sua estrutura química.

Abordando a copolimerização do PET, é conhecido que dependendo das alterações impostas na estrutura química da molécula, diferentes propriedades podem ou não ser obtidas. Alguns exemplos destas alterações podem ser encontrados na Tabela 2 [3].

Tabela 2 - Algumas modificações na estrutura do PET que influenciam as suas propriedades físicas e químicas.

| Modificação | | Consequência |
|--|--|--|
| Introdução da unidade repetitiva compatível (dietilenoglicol) | | Aumento da transparência e brilho, minimizando a cristalização |
| co-monomero diácido ou diálcool [3] | Incorporação de + 30 % isoftalato | Gerar copolímeros amorfos |
| | Incorporação de 20-80 % de 2,6-naftalato | |
| Co-monomeros naftalatos | | Aumenta o valor de Tg e diminui a cristalização |
| Introdução de ácido 2,6-NDC | | Aumenta consideravelmente a Tg |
| Introdução de ligações amida | | Aumenta o valor de Tg e a cristalização |
| Introdução de grupos Nitro no anel aromático do PET | | Aumenta o valor de Tg e diminui a cristalização |
| Ligação do anel do grupo Tereftalato substituído por metil | | Aumenta o valor de Tg e diminui a cristalização |
| Introdução de ácido Isoftálico t-butila no anel aromático do PET | | Aumenta o valor de Tg e diminui a cristalização |

A tabela apresenta várias alterações químicas, impostas à estrutura do Polietileno Tereftalato, e as consequências que advêm dessas alterações, termicamente e mecanicamente, no material. Por exemplo, modificações na estrutura do ácido isoftálico terá reduzidos efeitos na Tg do material, porém, a introdução de co-monomeros como o naftalato ou isoftalato, poderão ter efeitos na sua estrutura química que afetem positivamente a Tg.

Na produção de PEN, o ácido Tereftálico é substituído pelo ácido 2,6-naftalenodicarboxílico (2,6-NDC), ou seja, o anel benzênico aromático do PET é substituído por um duplo anel naftalato aromático, resultando na obtenção do polímero PEN (Figura 10), e fornecerá ao polímero propriedades térmicas muito superiores. Em ambos os casos o monómero glicol é o etileno glicol (EG) [3,40].

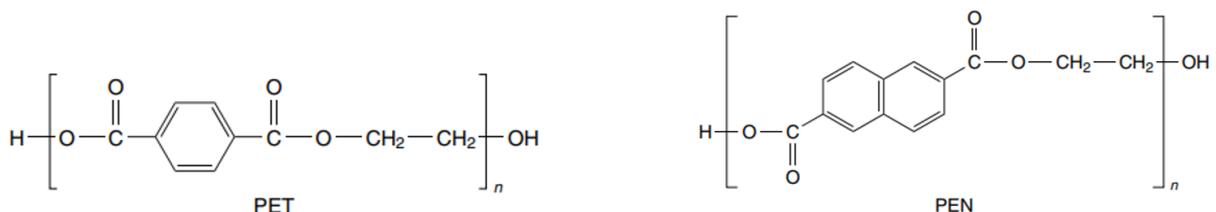


Figura 10 - Substituição do anel benzênico pelo duplo anel naftalato aromático do PEN, na estrutura do PET.

A introdução de ligações amida também foram estudadas como possíveis soluções para aumentar a Tg do PET, contudo, aumentam também a sua cristalização, influenciando a transparência [3].

Banihashemi e Toiserkani, estudaram a combinação de poliésteres com poliamidas para obtenção de copoli(éster-amida)s (PEAS), e concluíram que ocorre uma melhoria na solubilidade e nas propriedades térmicas quando comparado com as poliamidas e poliésteres [41].

Os grupos Nitro, ao ser introduzidos reduzem a cristalização e aumentam a Tg do material, Figura 11, tornando-se uma possível solução no desenvolvimento deste tipo de produtos [3,42].

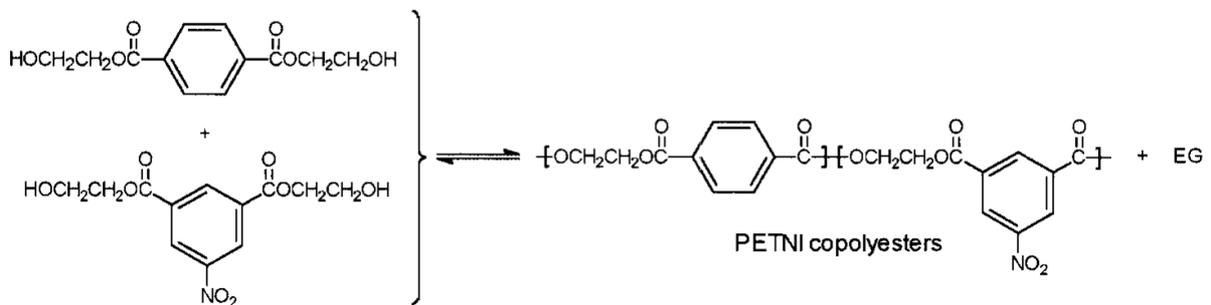


Figura 11 - Estrutura química dos copoliésteres PETNI. Retirado de [42].

Um monômero adicional eficaz na redução da cristalização do PET é o ácido *t*-butil isoftálico (TBIPA). A presença do grupo *t*-butil limita o movimento molecular, Figura 12, resultando em propriedades de impacto mais baixas. Esta mesma limitação no movimento molecular leva a um aumento da sua Tg, mas todas as outras propriedades mecânicas do polímero foram consideradas inferiores às do PET não modificado [3,43].

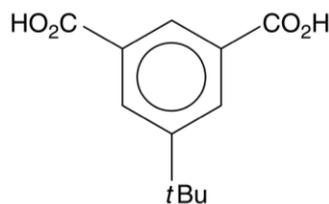


Figura 12 - Exemplo de modificação com ácido *t*-butil isoftálico (TBIPA) utilizado na produção de copolímeros PET amorfos. Retirado de [3].

São várias as modificações realizadas na estrutura molecular de um polímero para se obter as características desejadas. Nos últimos anos o Polietileno Naftalato ou PEN, tem sido estudado e

desenvolvido para utilização em processos *hot-fill* [3]. O PEN é um poliéster aromático com características gerais de desempenho superiores ao PET. Apresenta maior resistência química, melhores propriedades de barreira, uma resistência superior à hidrólise e uma maior temperatura de distorção térmica (T_g de aproximadamente 120 °C). Numa fase inicial do projeto foi estudada a copolimerização entre reagentes fundamentais deste polímero com o PET, de forma a viabilizar economicamente o material [44]. Concluiu-se que somente com os elementos adequados de mistura, em certas condições de tempo e processamento, é que os polímeros sofriam uma reação de transesterificação, produzindo uma folha com transparência, isto é, em condições ideais pode ocorrer reação química entre os monómeros dos diferentes materiais (entre ligações éster existentes nas suas estruturas químicas ou entre copolímeros em bloco com os grupos Tereftalato e Naftalato) formando copoliésteres [44]. Estes são alguns dos exemplos estudados anteriormente, contudo, concluiu-se que apesar da utilização da matéria-prima PEN para a obtenção do produto desejado, ter demonstrado bons resultados para temperaturas até 80 °C com 20 % de incorporação de PEN na mistura, a quantidade utilizada não resultava num produto economicamente viável, para além do controlo que é necessário garantir para que ocorra a transesterificação durante o processamento. O facto de serem dois materiais imiscíveis e, o tamanho das partículas ser grande o suficiente para dispersar a luz visível, produzindo uma neblina na mistura, dificulta a compatibilidade e compromete a transparência de ambos [3]. Uma possível solução para este problema seria a utilização de uma matéria-prima já com a presença dessa estrutura.

Quando se fala sobre a temperatura de transição vítrea (T_g) intrínseca aos copolímeros, ela está maioritariamente ligada à estrutura química e ao grau de cristalinidade que os homopolímeros que o constituem apresentam, sendo possível que cada polímero tenha associado a si duas temperaturas de transição vítrea e da fração mássica, estando a T_g mais baixa associada a uma maior quantidade de segmentos poliméricos amorfos, e a T_g mais elevada associada a segmentos mais cristalinos e rígidos.

Como referido, a T_g de um copolímero vai estar relacionada com a sua composição, e a sua relação pode ser expressa pela Equação (1) de Wood:

$$W_A(T_g - T_{g_A}) + k W_B (T_g - T_{g_B}) = 0 \quad (1)$$

Onde:

T_g – Temperatura de transição vítrea do copolímero;

T_{g_A} e T_{g_B} – Representam as T_g 's de cada homopolímero;

W_A e W_B – Frações mássicas no copolímero;

k – Constante característica do sistema [46].

Colocando em gráfico a T_g do copolímero, comparativamente à fração mássica dos homopolímeros que o constituem, é possível verificar-se essa dependência através de exemplos práticos presentes na literatura, tal como pode ser visto na Figura 13.

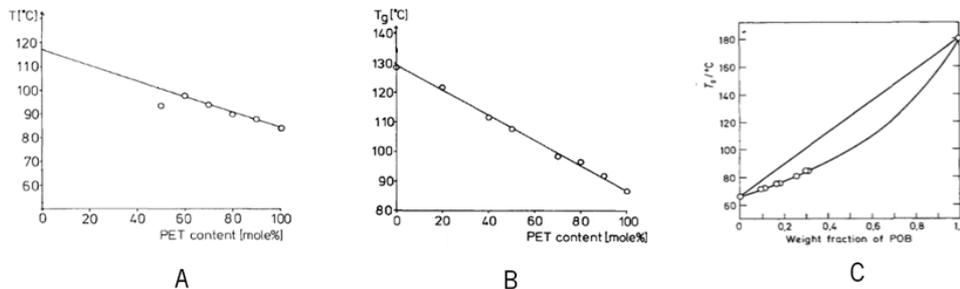


Figura 13 - A e B representam a T_g dos copolímeros em função da concentração de PET num copolímero de PHB/PET e PEN/PET, respetivamente [45]. C representa a T_g do copolímero em função da concentração de POB no copolímero PET/POB. Retirada de [46].

Os valores encontrados por DSC para os polímeros referidos acima são:

Tabela 3 – Valores de T_g de poliésteres.

| PEN | PHB | POB | PET |
|--------|--------|--------|-------|
| 120 °C | 120 °C | 180 °C | 70 °C |

Balachanda mostrou que é possível prever a T_g de um copolímero com um desvio de 4,0 % de precisão, apenas com os valores das T_g 's dos homopolímeros que o constituem [46].

A Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier, ou FTIR, foi considerada uma técnica importante na identificação das características físicas e químicas que ocorrem no material polimérico devido à irradiação. Com a utilização do FTIR, são estudadas as alterações realizadas na estrutura dos polímeros, a cinética das reações acompanhada pela mudança na intensidade dos grupos funcionais e qualquer alteração significativa na composição química, determinada pelo aparecimento e desaparecimento de bandas [37, 47].

Ziyu e Jenkins [37] mostraram que numa análise de FTIR muitas das bandas médias e fracas são atribuídas a configurações de cadeia e são sensíveis a se a amostra é amorfa, orientada ou cristalina. Um dos exemplos retratados é o caso do PET, em que a intensidade das bandas está relacionada com a configuração do grupo etileno glicol e de ligações fenil carbonil. Mudanças substanciais são observáveis, como a posição, a intensidade do pico e amplitude das bandas de absorção na cristalização durante o arrefecimento de uma amostra amorfa no fundido Figura 14.

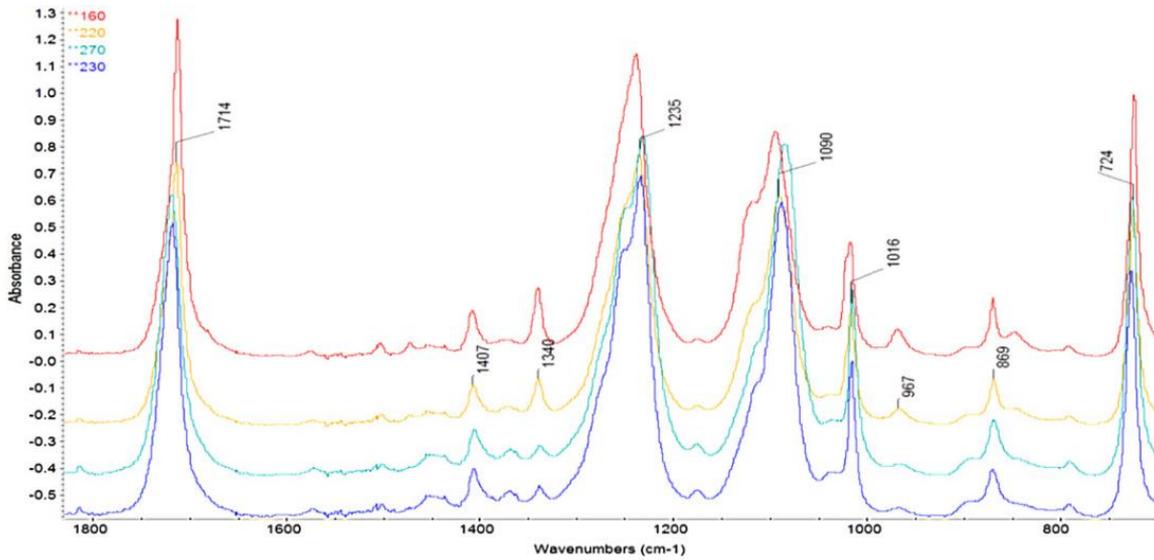


Figura 14 - Alterações no espectro de FTIR do PET na cristalização, durante o arrefecimento de 270 °C a 160 °C. Retirada de [37].

Um caso particular é o da banda carbonilo em aproximadamente 1727 cm^{-1} , que diminui em intensidade durante o arrefecimento, enquanto que a segunda banda em aproximadamente 1717 cm^{-1} se desenvolve durante a cristalização. As suas intensidades são uma medida do conteúdo amorfo e cristalino do material. Foram observadas alterações semelhantes de forma, largura e intensidade relativas das principais bandas, que podem ser separadas em quatro regiões distintas de temperatura, associadas às transições de fase presentes no polímero, ou seja, T_g , T_g para T_c , T_c para T_f e no arrefecimento acima do ponto de fusão que revelam em detalhe, as variações de entalpia observadas no gráfico de DSC referido anteriormente. Na Figura 15, observam-se essas transições de fase, onde os valores de absorvância das bandas no intervalo $1350\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ se exibem em função da temperatura durante o aquecimento até ao ponto de fusão e no arrefecimento [37].

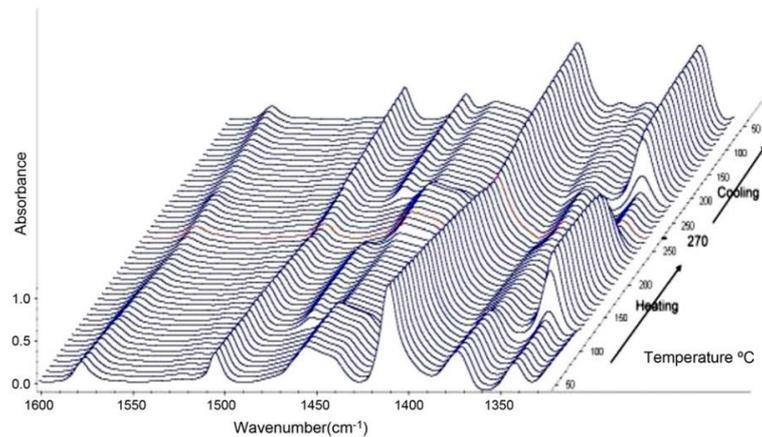


Figura 15 - O desenvolvimento de absorbâncias em função de temperatura, no aquecimento e arrefecimento, de bandas no intervalo de $1350\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$. Retirada de [37].

Observam-se dois diferentes tipos de comportamento de bandas, em que os picos aparecem e desaparecem durante a cristalização e fusão. Por exemplo, as intensidades das bandas em 1472 cm^{-1} e 1342 cm^{-1} aumentam a $110\text{-}120\text{ °C}$, diminuem a 240 °C no aquecimento e aumentam novamente no arrefecimento, a 230 °C . Esta tendência está associada à cristalização, fusão e recristalização. Os picos a $1440\text{-}1458\text{ cm}^{-1}$, e 1370 cm^{-1} exibem a tendência contrária de aumentar na fusão e diminuir na cristalização. Contudo, a banda a 1410 cm^{-1} , que está associada ao estiramento do anel aromático, apresenta uma variação de absorbância suave com o aumento e diminuição da temperatura e não apresenta nenhuma alteração abrupta de transição de fase [37].

Aquando da análise de copoliésteres, a utilização de FTIR auxiliará na compreensão das alterações impostas às estruturas químicas dos mesmos, e uma análise comparativa entre os gráficos de polietileno tereftalato (PET) e o novo material, poderá fornecer-nos informação relevante quanto às propriedades que advêm dessas alterações.

3. METODOLOGIA DE INVESTIGAÇÃO

Neste capítulo, será apresentada a metodologia de investigação do projeto, iniciando-se com a seleção das matérias-primas que serão estudadas, seguida da descrição do procedimento experimental para obtenção dos copos termoformados. Nesta fase, serão apresentados os copos obtidos de várias formulações, partindo de diferentes matérias-primas, dando origem a uma folha com estrutura monocamada ou estrutura bicamada.

3.1 Matérias-primas

A procura de matérias-primas necessárias à obtenção do produto pretendido, é o primeiro passo para o sucesso do projeto e, como tal, é necessária uma boa avaliação de mercado. A avaliação passa pela análise cuidada das propriedades de cada material, que são apresentadas nas suas fichas técnicas ou providas pelo fornecedor. Deste modo, os materiais estudados na presente dissertação foram selecionados, tendo em consideração, numa primeira fase, as suas especificações.

O material standard utilizado foi um PET, servindo como padrão de comparação entre os vários ensaios realizados, referido ao longo da presente dissertação como “PET_base”. Pela leitura da ficha técnica, sabe-se que o PET_base é um copolímero feito a partir de ácido tereftálico (PTA), ácido isoftálico (IPA) e mono etilenoglicol (MEG). Caracteriza-se por ser um polímero de condensação, produzido por um processo contínuo de polimerização, durante a fase de fusão, seguido de um processo de polimerização, no estado sólido, Figura 16. É um poliéster de uso geral, que cumpre os regulamentos da EU e FDA (agência federal do Departamento de Saúde e Serviços Humanos dos Estados Unidos), respeitantes a produtos em contacto direto com alimentos. As suas aplicações são variadas, nomeadamente em garrafas, extrusão de folha, recipientes termoformados e outras aplicações que requerem transparência. As propriedades providas pela ficha técnica deste material, PET_base, encontram-se resumidas na

Tabela 4.



Figura 16 - Grânulos PET_base.

Tabela 4 – Propriedades conhecidas da resina *PET_base*.

| Propriedades | Valores | Unidade | Método |
|------------------------|-------------|---------|--------------|
| Viscosidade Intrínseca | 0.80 ± 0.02 | dl/g | Interno |
| Densidade | 1.2 | | ASTM D1238** |
| T_f | 245 ± 5 | °C | ASTM D3418* |
| T_g (seco) | 78 ± 2 | °C | ASTM D3418** |

* Norma ASTM (determinado por DSC no segundo ciclo de aquecimento)

** Norma ASTM

O *PET_base* é um material higroscópico e, como tal, a humidade afeta adversamente a viscosidade intrínseca durante o processo de fusão do polímero, devendo-se proceder à secagem do material antes do processamento, como descrito no Capítulo 3.1.1. Quanto ao processamento do material, devem ser ajustadas as temperaturas entre 30 °C e 40 °C, acima do ponto de fusão.

Para o presente trabalho de investigação, além do *PET_base*, foram reunidos três materiais distintos, com propriedades promissoras, selecionados através dos dados adquiridos nas fichas técnicas. Por uma questão de sigilo empresarial, optou-se por não usar o nome dos materiais, utilizando-se a nomenclatura *PET MOD X*, *PET MOD Y* e *PET MOD Z*, para os distinguir. Na realização dos ensaios laboratoriais, foi estudada a compatibilidade dos materiais em camadas e/ou misturas, utilizando como elemento comum o *PET_base*.

O primeiro material testado com o *PET_base* foi o *PET MOD X*, uma resina modificada, Figura 17. Este material é descrito como um polímero de elevado desempenho, com uma maior temperatura de transição vítrea e uma maior temperatura de deflexão, quando comparado com o PET *standard*. Exibe uma excelente transparência e estabilidade dimensional, impedindo a retração e expansão em aplicações que exijam temperaturas elevadas. Utilizado em aplicações comuns de processos de enchimento a quente, também apresenta compatibilidade alimentar, de acordo com os regulamentos EU e FDA, e é reciclável com PET geral. As propriedades conhecidas da resina *PET MOD X* encontram-se sintetizadas na Tabela 5.



Figura 17 - Grânulos PET MOD X.

Tabela 5 - Propriedades conhecidas da resina PET MOD X.

| Propriedades | Valores | Unidade | Método |
|------------------------|-------------|---------|-------------|
| Viscosidade Intrínseca | 0.81 ± 0.02 | dl/g | ASTM D4603* |
| Densidade | 1.39 | | Picnómetro |
| T_f | 252 | °C | DSC** |

*Norma ASTM

**Método interno da empresa fornecedora

Seguidamente, foi estudado o *PET MOD Y*, Figura 18, um copoliéster amorfo, que combina uma excelente transparência com resistência térmica e química. Cumpre com os regulamentos EU e FDA e, com o certificado “The Cradle to Cradle”, garante ser um material sustentável e possível de reciclar. A Tabela 6 reúne as propriedades conhecidas desta resina.



Figura 18 - Grânulos PET MOD Y.

Tabela 6 - Propriedades conhecidas da resina PET MOD Y.

| Propriedades | Valores | Unidade | Método |
|--------------|---------|---------|-------------|
| Densidade | 1.19 | | ASTM D1505* |
| T_g | 119 | °C | DSC |
| T_f | 280 | °C | Interno |

| | | | |
|----------------------------|--------------|---|------------|
| Alongamento | 114 | % | ASTM D882* |
| Ótica | Transparente | | |
| Resistência Térmica | Elevada | | |

*Método ASTM

Por último, estudou-se o *PET MOD Z*, Figura 19, um copoliéster amorfo promissor, com elevado desempenho. Os dados adquiridos na ficha técnica caracterizam-no como uma alternativa aos produtos *hot-fill* em PS, apresentando elevada resistência térmica, superior ao APET, para embalagens de parede fina (até 110 °C). No processamento, o material é compatível com PET e pode ser coextrudido com rPET, cumprindo, ainda, os regulamentos alimentares da FDA e o regulamento EU. As propriedades fornecidas encontram-se na Tabela 7.



Figura 19 - Grânulos PET MOD Z.

Tabela 7 - Propriedades conhecidas da resina PET MOD Z.

| Propriedades | Valores | Unidade | Método |
|----------------------------|--------------|---------|---------|
| Viscosidade Intrínseca | 0,64 | dl/g | PO120-6 |
| Densidade | 1.24 | | |
| T_g | 110 | °C | D7426* |
| T_f | 220 - 270 | °C | |
| Alongamento | 140 | % | D638* |
| Ótica | Transparente | | |
| Resistência Térmica | Elevada | | |

*Método ASTM

3.1.1 Secagem do material

Os materiais supramencionados são, na sua estrutura, sensíveis ao processamento, sendo necessário prevenir alguns problemas que podem advir do seu uso. O facto de apresentarem cadeias macromoleculares com grupos éster e sequências de dimetileno, que são altamente reativas ao oxigénio,

quando utilizadas com temperaturas acima da de fusão, resultam por vezes em indesejadas hidrólises, degradações térmicas, processos de oxidação ou até policondensação (dependendo do teor de água presente no material). Estas consequências repercutem-se nos resultados, afetando as propriedades reológicas, físicas e óticas do material e, conseqüentemente, provocando defeitos que são irreversíveis durante a produção.

Em algumas estruturas poliméricas, a humidade provoca uma reação de hidrólise na extrusora, que resulta numa redução do peso molecular do polímero e, naturalmente, um menor desempenho das propriedades [22].

O processo de desumidificação dentro do secador é composto por duas fases distintas, sendo a primeira o aquecimento dos grânulos, que resulta na migração das moléculas de água para a superfície dos mesmos, seguida da extração da humidade através da circulação de ar. Ambos os processos são obtidos pela entrada de ar quente na parte inferior do secador, aquecendo o polímero, e a ascensão e extração do ar na parte superior do secador faz com que se retire humidade do sistema, Figura 20.

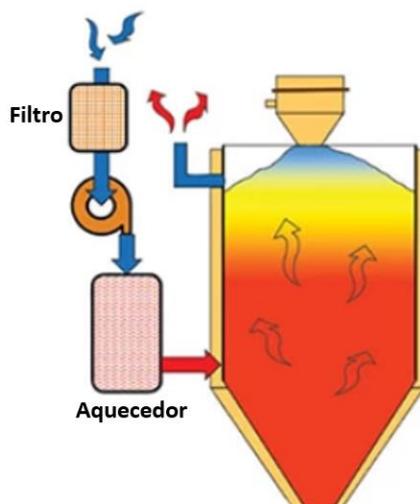


Figura 20 - Esquematização do processo de secagem.

Assim, antes de proceder a qualquer procedimento experimental, todos os materiais foram submetidos ao processo de secagem num desumidificador e conforme a necessidade do material foram submetidos a tempo e temperatura diferentes (valores referidos para cada material ao longo do procedimento experimental) , para prevenir a degradação e possíveis defeitos na produção de folha.

3.1.2 Processo de Termoformação

A termoformadora utilizada para o desenvolvimento do projeto difere nas suas características das habitualmente utilizadas. Como tal e de forma a simplificar a interpretação de tabelas do próximo capítulo, seguir-se-á um exemplo representativo.

O tempo de ciclo de termoformação é geralmente expresso em segundos, sendo que no desenvolvimento do projeto se utilizaram diferentes tempos de ciclo. Uma forma simplificada de o representar é associando-o a 360°.

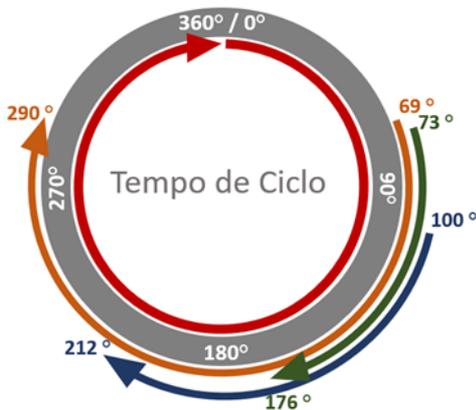


Figura 21 - Ciclo representativo associado às variáveis do processo de termoformação.

Tabela 8 - Tabela representativa das variáveis de termoformação.

| Termoformação | |
|--------------------------|-------------|
| Temperatura Resistências | 220°C |
| Formação | 100° / 212° |
| Guias | 69° / 290° |
| Punção | 73° / 176° |
| Velocidade | 4,9 m/min |

O exemplo representativo da Figura 21 e Tabela 8, interpreta-se da seguinte forma: um novo ciclo inicia-se aos 0° a uma velocidade 4,9m/min. Aos 69° as guias do molde fecham e seguidamente, aos 73°, ocorre a entrada dos punções. Aos 100°, com a entrada de ar, a folha é deformada até cobrir as paredes do molde, formando a cavidade pretendida. Aos 176° os punções são retirados e aos 212° a entrada de ar de formação termina. Por fim, aos 290° as guias do molde abrem e a peça moldada é extraída, terminando o seu ciclo aos 360°. O tempo de ciclo e as temperaturas são ajustadas manualmente e controladas conforme a matéria-prima e o comportamento durante o processamento, no entanto, não existe nenhum dispositivo que permita um controlo mais rigoroso da temperatura ao longo da folha durante o processo. O mesmo acontece ao punção e ao molde que se encontram, durante todo o ciclo, à temperatura ambiente.

Quanto à geometria do molde utilizado, internamente designado de copo do tipo "Kiss", como é um copo em desenvolvimento a pedido de um cliente da empresa, a sua geometria é confidencial.

3.2 Procedimento Experimental

Em contexto de desenvolvimento do projeto em ambiente industrial, os ensaios são geralmente realizados de acordo com a chegada dos novos materiais, provenientes de vários países, não havendo nenhuma ordem específica para a sua realização. Conforme adquiridos os materiais mais promissores, procedeu-se à parte experimental. Foi, então, disponibilizada a linha de laboratório de co-extrusão da empresa, com três extrusoras monofuso acopladas a uma cabeça de extrusão. De acordo com a capacidade do equipamento de extrusão, foi possível a produção de vários tipos de folha, tendo como partida, duas vertentes distintas: mistura de diferentes polímeros, dando origem a uma folha com estrutura monocamada, e produção de folha com estrutura bicamada.

Inicialmente, foi definido o procedimento experimental, para cada formulação testada, resumindo-se em 4 etapas:

- secagem dos materiais (processo mencionado na secção 3.1.1);
- processo de extrusão de folha monocamada ou bicamada, com uma espessura total de 1000 μm ;
- processo de termoformação, utilizando a termoformadora laboratorial, com o molde para copos do tipo Kiss, uma configuração geométrica utilizada internamente;
- ensaio de enchimento a quente (*hot fill*), a cinco temperaturas diferentes (70 °C, 75 °C, 80 °C, 85 °C e 90 °C) durante 5 minutos, com o propósito de se verificar a capacidade de resistência à deformação dos copos, para cada uma das formulações testadas.

Uma vez obtidos os copos termoformados, observou-se, durante cerca de cinco minutos, a resposta de cada material, fotografando-se o produto final, para posterior comparação de resultados. Importa referir que, para cada ensaio, foram estabelecidas e ajustadas as condições de processamento de extrusão e de termoformação.

Definiu-se, ainda, um delineamento experimental, de forma a reduzir as várias possibilidades de combinação dos materiais ao longo do procedimento apresentado de seguida:

- O estudo de um novo material iniciar-se-á com 100 % desse novo material no total da folha para, através de ensaios, ser possível verificar a exatidão dos dados providos pelo fornecedor da matéria-prima, mais concretamente o valor de T_g ;
- Aquando do uso de dois materiais, a estrutura bicamada será a primeira a ser estudada, ficando, na camada interna do copo, o material com maior T_g e, portanto, em contacto direto com o alimento quente, diminuindo a possibilidade de ocorrer deformação.

Seguidamente, descrevem-se, com maior detalhe, as várias etapas do procedimento experimental, para os quatro materiais estudados (*PET_base*, *PET MOD X*, *PET MOD Y*, *PET MOD Z*), apresentando-se os resultados obtidos.

3.2.1 Procedimento experimental do material *PET_base*

A secagem deste material ocorreu durante cerca de quatro horas, a uma temperatura de 160 °C. Como descrito no procedimento experimental, procedeu-se à extrusão de folha monocamada, com espessura 1000 µm, obtendo-se uma folha com boa transparência, seguindo-se a produção do copo termoformado e o ensaio de enchimento a quente. As condições do processo de extrusão de folha e do processo de termoformação do copo são apresentadas, a título de exemplo, no corpo de texto (Tabela 9 e Tabela 10).

Tabela 9 - Condições de processamento de extrusão de folha com 1000 µm PET_base.

| | Extrusão |
|---------------------------------|--------------------|
| Temperatura Extrusora | 280 °C |
| Velocidade Extrusora | 190 rpm |
| Temperatura Blocos | 250 °C |
| Temperatura Fieira | 250 °C |
| Temperatura Rolos Arrefecimento | 20°C / 28°C / 38°C |
| Velocidade Rolos Arrefecimento | 1,72 m/min |
| Velocidade Rolo Puxo | 1,85 m/min |

Tabela 10 - Condições de termoformação para o copo com 1000 µm PET_base.

| | Termoformação |
|--------------------------|----------------------|
| Temperatura Resistências | 220°C |
| Formação | 100° / 212° |
| Guias | 69° / 290° |
| Punção | 73° / 176° |
| Velocidade | 4,9 m/min |

O copo termoformado em *PET_base* (1000 µm) apresentou uma pequena deformação no fundo da parede aos 75 °C (*roll out* da base), concluindo-se que este material, para a respetiva espessura,

seria insuficiente para o objetivo do trabalho. Apenas para este caso específico, foram realizados novos ensaios, aumentando a espessura da folha para 1200 μm . Quando são adicionados outros polímeros mais dispendiosos, a adição de mais 200 μm à folha tornam o produto menos apelativo economicamente para a empresa.

Para a obtenção da folha com 1200 μm as condições de extrusão foram adaptadas, aumentando a abertura dos rolos de calandragem e diminuindo a velocidade dos rolos de arrefecimento e de puxo, controlando o estiramento na folha. Quanto às condições de termoformação, foram aumentadas as temperaturas das resistências uma vez que a folha é mais espessa.

As condições de extrusão e de termoformação encontram-se nas tabelas 11 e 12.

Tabela 11 - Condições de processamento de extrusão de folha com 1200 μm PET_base.

| Extrusão | |
|---------------------------------|--------------------|
| Temperatura Extrusora | 280 °C |
| Velocidade Extrusora | 190 rpm |
| Temperatura Blocos | 250 °C |
| Temperatura Fieira | 250 °C |
| Temperatura Rolos Arrefecimento | 20°C / 28°C / 38°C |
| Velocidade Rolos Arrefecimento | 1,52 m/min |
| Velocidade Rolo Puxo | 1,65 m/min |

Tabela 12 - Condições de termoformação para o copo com 1200 μm PET_base.

| Termoformação | |
|--------------------------|-------------|
| Temperatura Resistências | 235°C |
| Formação | 100° / 212° |
| Guias | 69° / 290° |
| Punção | 73° / 176° |
| Velocidade | 4,9 m/min |

Na Figura 22, apresentam-se as fotografias dos copos termoformados, utilizando *PET_base* (1000 μm) e *PET_base* (1200 μm), respetivamente, após o ensaio de enchimento com água quente a 75 °C. Para todos os ensaios, a temperatura da água é controlada através de um termómetro e é medido durante 5 minutos o comportamento do copo.

É possível observar que com 1200 μm de espessura de parede, o copo resistiu aos 75 °C. Note-se que, ao longo desta secção, apenas serão apresentadas as fotografias para os ensaios mais relevantes, para cada formulação. As deformações apresentadas pelos copos são avaliadas pelo departamento de qualidade da Intraplás e categorizadas da seguinte forma: "Nenhuma deformação" para os copos apresentados sem nenhum comentário, "Deformação pouco acentuada" para os copos com pouca deformação (geralmente os copos são avaliados pela equipa de qualidade da empresa e posteriormente ajustadas as condições para obtenção de um copo otimizado) e "Deformação acentuada" para os copos rejeitados, por apresentarem uma deformação salientada.

Procedeu-se ao enchimento do copo, com as várias temperaturas de água discutidas, a uma altura de aproximadamente 55 mm da base do copo, controlada por um termómetro e verificou-se o seu comportamento durante 5 minutos, Figura 22.

Neste caso, ocorreu deformação aos 75 °C, os ensaios a temperaturas superiores já não foram considerados para tratamento de resultados.

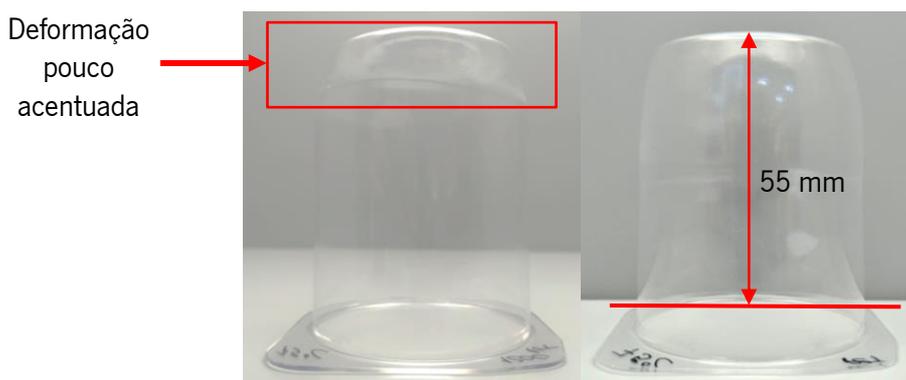


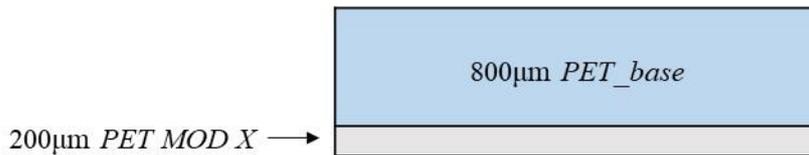
Figura 22 - Copos 1000 μm PET_base e 1200 μm PET_base, respetivamente, após ensaio de enchimento com água a 75 °C.

3.2.2 Procedimento experimental do material *PET MOD X*

A matéria-prima *PET MOD X* deu seguimento ao estudo. Tal como foi definido no delineamento experimental, produziu-se uma folha com 100 % desse material, para testar a veracidade da informação fornecida na ficha técnica, seguida de extrusão de folha bicamada com o material *PET_base*.

Antes de iniciar a extrusão, ambos os materiais foram colocados no desumidificador durante cerca de quatro horas, a 160 °C, conforme indicação da ficha técnica. Na folha bicamada, utilizou-se uma incorporação máxima de 20 % de *PET MOD X*, sendo o máximo de incorporação definido para manter o produto economicamente vantajoso. Deste modo, foram obtidas folhas com as seguintes formulações:

- 1000 μm *PET MOD X*
- 800 μm *PET_base* + 200 μm *PET MOD X*



As condições de extrusão da folha 1000 μm *PET MOD X* foram definidas tendo em consideração os valores utilizados para o *PET_base*, pelo facto de serem materiais idênticos, e foram ajustadas conforme o comportamento do material, de forma a garantir uma folha com as espessuras pretendidas. Da mesma forma, para a obtenção do copo com esta formulação, as condições de termoformação utilizadas são idênticas às da Tabela 10. No entanto, como o copo apresentava pouca espessura na sua base, a formação sofreu um atraso de 100° para 104°, permitindo ao material mais tempo para escoar para o fundo e assim aumentar a espessura da base do copo, e reduziu-se a velocidade para 4,2 m/min. Ambas as condições estão apresentadas nas tabelas 13 e 14.

Tabela 13 - Condições de processamento de extrusão de folha com 1000 μm *PET MOD X*.

| Extrusão | |
|---------------------------------|--------------------|
| Temperatura Extrusora | 280 °C |
| Velocidade Extrusora | 150 rpm |
| Temperatura Blocos | 260 °C |
| Temperatura Fieira | 260 °C |
| Temperatura Rolos Arrefecimento | 20°C / 28°C / 38°C |
| Velocidade Rolos Arrefecimento | 2,08 m/min |
| Velocidade Rolo Puxo | 2,23 m/min |

Tabela 14 - Condições de termoformação para o copo com 1000 μm *PET MOD X*.

| Termoformação | |
|--------------------------|-------------|
| Temperatura Resistências | 220°C |
| Formação | 104° / 212° |
| Guias | 69° / 290° |

| | |
|------------|------------|
| Punção | 73° / 176° |
| Velocidade | 4,2 m/min |

Para a obtenção de folha com 800 μm *PET_base* + 200 μm *PET MOD X*, utilizaram-se as condições de extrusão idênticas às da Tabela 9, diferindo apenas nas velocidades das extrusoras, que tiveram de ser selecionadas conforme a espessura desejada das camadas, ou seja, 190 rpm para a camada de *PET_base* e 48 rpm para a camada de *PET MOD X*. É possível observar que para a camada com *PET MOD X* se definiu uma temperatura de extrusão aproximadamente 30 °C superior à temperatura de fusão (252 °C) indicada na sua ficha técnica, já que se consideraram as perdas de calor existentes entre as resistências e o material. Relativamente às condições de termoformação em relação às do *PET_base*, uma vez que se estavam a obter copos com pouca espessura na base, atrasou-se o início da formação do copo de 100° para 104°, garantindo mais tempo ao material para escoar e se posicionar na base por ação gravítica, antes de entrar em contacto com o molde.

As condições de extrusão e de termoformação estão apresentadas nas tabelas 15 e 17.

Tabela 15- Condições de processamento de extrusão de folha bicamada com 800 μm *PET_base* + 200 μm *PET MOD X*.

| Extrusão | |
|--|--------------------|
| Temperatura Extrusora (<i>PET_base</i>) | 280 °C |
| Temperatura Extrusora (<i>PET MOD X</i>) | 280 °C |
| Velocidade Extrusora (<i>PET_base</i>) | 190 rpm |
| Velocidade Extrusora (<i>PET MOD X</i>) | 48 rpm |
| Temperatura Blocos | 250 °C |
| Temperatura Fieira | 250 °C |
| Temperatura Rolos Arrefecimento | 20°C / 28°C / 38°C |
| Velocidade Rolos Arrefecimento | 1,72 m/min |
| Velocidade Rolo Puxo | 1,85 m/min |

Após o ensaio de enchimento a quente, concluiu-se que o copo com 1000 μm de *PET MOD X* tem capacidade de suportar temperaturas até aos 80 °C, com umas ligeiras deformações na base. Já o copo com a estrutura 800 μm *PET_base* + 200 μm *PET MOD X* sofreu as mesmas deformações ligeiras para a mesma temperatura, Figura 23. Esta ligeira deformação foi analisada pelo departamento de inovação da empresa e considerada como aceitável.

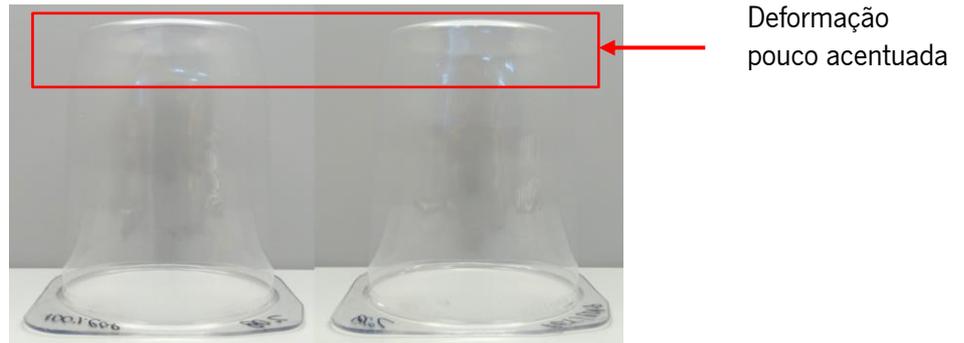
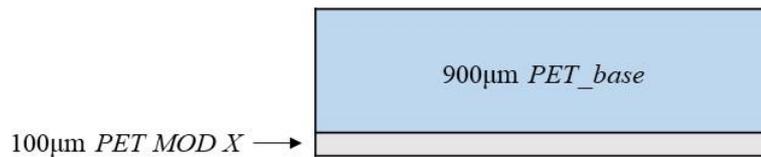


Figura 23 - Copos 1000 μm PET MOD X e 800 μm PET_base + 200 μm PET MOD X, respectivamente, após ensaio de enchimento com água a 80 °C.

Com o objetivo de otimizar a percentagem utilizada da resina PET MOD X, foi extrudida uma folha bicamada com a seguinte formulação:

- 900 μm PET_base + 100 μm PET MOD X



A redução da camada para 100 μm implicou uma redução na velocidade da extrusora para 21 rpm e um ajuste na velocidade dos rolos de arrefecimento de forma a garantir a espessura desejada. Relativamente às condições de termoformação, não foram alteradas, uma vez que a capacidade térmica dos polímeros é idêntica.

As condições de extrusão e de termoformação estão apresentadas nas tabelas 16 e 17.

Tabela 16 - - Condições de processamento de extrusão de folha bicamada com 900 μm PET_base + 100 μm PET MOD X.

| Extrusão | |
|-----------------------------------|--------------------|
| Temperatura Extrusora (PET_base) | 280 °C |
| Temperatura Extrusora (PET MOD X) | 280 °C |
| Velocidade Extrusora (PET_base) | 190 rpm |
| Velocidade Extrusora (PET MOD X) | 21 rpm |
| Temperatura Blocos | 250 °C |
| Temperatura Fieira | 250 °C |
| Temperatura Rolos Arrefecimento | 20°C / 28°C / 38°C |

| | |
|--------------------------------|------------|
| Velocidade Rolos Arrefecimento | 1,55 m/min |
| Velocidade Rolo Puxo | 1,85 m/min |

Tabela 17 - Condições de termoformação para o copo bicamada com 800 μm *PET_base* + 200 μm *PET MOD X* e para o copo com 900 μm *PET_base* + 100 μm *PET MOD X*.

| Termoformação | |
|--------------------------|-------------|
| Temperatura Resistências | 220°C |
| Formação | 104° / 212° |
| Guias | 69° / 290° |
| Punção | 73° / 176° |
| Velocidade | 4,9 m/min |

Com o ensaio de enchimento a quente foi possível observar uma deformação mais acentuada da base do copo aos 80 °C. Ambos os copos foram analisados pelo departamento de inovação da empresa, concluindo-se que a deformação da base do copo obtido com a folha com 100 μm de *PET MOD X* é demasiado elevada, sendo rejeitada, Figura 24.



Figura 24 - Copo 900 μm *PET_base* + 100 μm *PET MOD X*, após ensaio de enchimento com água aos 75 °C e 80 °C, respetivamente.

Em suma, a utilização de uma folha bicamada, com 800 μm *PET_base* + 200 μm *PET MOD X*, provou ser uma formulação possível para o enchimento com temperaturas de aproximadamente 80 °C.

O facto de ter sido encontrada uma possível solução para a temperatura de 80 °C, em folha bicamada, e como referido anteriormente, era a formulação com maior probabilidade de sucesso, a resina *PET MOD X* não foi estudada em mistura numa folha monocamada.

3.2.3 Procedimento experimental do material *PET MOD Y*

Antes de iniciar qualquer procedimento, o novo material foi colocado no desumidificador durante dez horas a 85 °C, conforme indicado na ficha técnica.

- 1000 µm *PET MOD Y*

O material *PET MOD Y* exibe na sua ficha técnica valores de propriedades térmicas e químicas superiores, apresentando-se como uma resina promissora para o projeto. Procedeu-se à extrusão de folha monocamada de material, com o auxílio da ficha técnica e de apoio técnico da empresa fornecedora, ajustando-se os valores até obter a folha mais homogênea possível.

Para a termoformação as condições de processamento foram ajustadas, com o aumento da temperatura das resistências de aproximadamente 50 °C, pelo facto deste material apresentar uma Tg muito elevada (119 °C) comparativamente com o *PET_base*, necessitando de mais energia para ativar a mobilidade das moléculas e poder ser termoformado. Para além da temperatura, também ocorreu redução de velocidade de formação de 4,9 m/min para 3,9 m/min, aumentando o tempo de ciclo e permitindo ao material um maior período em contacto com a temperatura definida, de forma a garantir uma correta moldagem.

As condições de extrusão e de termoformação estão apresentadas nas tabelas 18 e 19.

Tabela 18 - Condições de processamento de extrusão de folha com 1000 µm PET MOD Y.

| Extrusão | |
|---------------------------------|--------------------|
| Temperatura Extrusora | 260 °C |
| Velocidade Extrusora | 150 rpm |
| Temperatura Blocos | 260 °C |
| Temperatura Fieira | 260 °C |
| Temperatura Rolos Arrefecimento | 40°C / 60°C / 58°C |
| Velocidade Rolos Arrefecimento | 2,13 m/min |
| Velocidade Rolo Puxo | 2,28 m/min |

Tabela 19 - Condições de enformação para o copo com 1000 µm PET MOD Y.

| Termoformação | |
|--------------------------|------------|
| Temperatura Resistências | 275°C |
| Formação | 94° / 212° |

| | |
|------------|------------|
| Guias | 69° / 290° |
| Punção | 73° / 176° |
| Velocidade | 3,9 m/min |

Finalizados ambos os processos, o ensaio de enchimento demonstrou o que já era expectável, o copo resistiu aos 90 °C, contudo o processo de termoformação induziu opacidade ao copo, Figura 25. As razões da obtenção do copo translúcido podem ser várias, por exemplo, pode ter ocorrido um sobre estiramento do material *PET MOD Y*, uma vez que o seu alongamento na rutura é 114 %, de acordo com a ficha técnica, comparativamente com o PET que apresenta um alongamento superior a 300 %, resultando no aparecimento de tensões na parede do copo. Uma possível correção para o problema, seria o aumento da temperatura das resistências na termoformação, fornecendo ao polímero uma menor viscosidade, facilitando o estiramento da folha na moldação do copo. Outra possível justificação é o chamado “*burnskin*”, em que demasiado calor é fornecido à superfície mais próxima das resistências de aquecimento de termoformação, fazendo com que essa superfície quando moldada garanta um aspeto translúcido ao copo. Para reduzir este efeito deve diminuir-se a temperatura e/ou aumentar a velocidade de termoformação. O controlo de temperatura ao longo da folha durante o processo seria importante, porém a empresa não possui nenhum dispositivo que permita este estudo. Uma outra razão podia ser a cristalização do material. Contudo, uma vez que é um copoliéster amorfo, esta justificação não é plausível.



Figura 25 - Copo 1000 µm PET MOD Y, após ensaio de enchimento com água a 90 °C.

Seguindo a mesma linha de pensamento anterior, combinaram-se os materiais em estrutura bicamada, obtendo-se assim as seguintes estruturas:

- 800 µm *PET_base* + 200 µm *PET MOD Y*



Para a obtenção da folha foram utilizadas as condições de extrusão de cada um dos materiais, definidas anteriormente. Para o processo de termoformação com 200 µm *PET MOD Y* foram utilizadas as condições de *PET_base*, diferindo apenas na temperatura das resistências (275 °C) para ser possível moldar o copo, tal como utilizado no copo com 1000 µm *PET MOD Y*.

As condições de extrusão e de termoformação estão apresentadas nas tabelas 20 e 21.

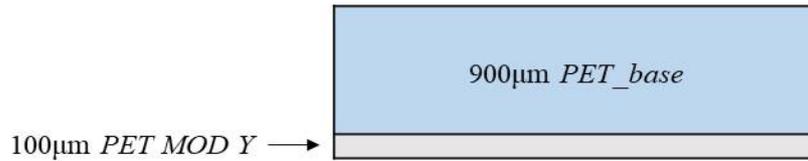
*Tabela 20 - Condições de processamento de extrusão de folha bicamada com 800 µm *PET_base* + 200 µm *PET MOD Y*.*

| Extrusão | |
|--|--------------------|
| Temperatura Extrusora (<i>PET_base</i>) | 280 °C |
| Temperatura Extrusora (<i>PET MOD Y</i>) | 260 °C |
| Velocidade Extrusora (<i>PET_base</i>) | 190 rpm |
| Velocidade Extrusora (<i>PET MOD Y</i>) | 46 rpm |
| Temperatura Blocos | 260 °C |
| Temperatura Fieira | 260 °C |
| Temperatura Rolos Arrefecimento | 20°C / 60°C / 38°C |
| Velocidade Rolos Arrefecimento | 1,68 m/min |
| Velocidade Rolo Puxo | 1,82 m/min |

*Tabela 21 - Condições de termoformação para o copo bicamada com 800 µm *PET_base* + 200 µm *PET MOD Y*.*

| Termoformação | |
|--------------------------|-------------|
| Temperatura Resistências | 275°C |
| Formação | 100° / 212° |
| Guias | 69° / 290° |
| Punção | 73° / 176° |
| Velocidade | 4,9 m/min |

- 900 µm *PET_base* + 100 µm *PET MOD Y*



As condições de extrusão são idênticas às anteriores, diferindo apenas na velocidade de extrusão e nas velocidades dos rolos de arrefecimento e puxo, garantindo uma correta espessura de camadas. As condições de termoformação são semelhantes às anteriores, contudo a redução da espessura da camada com *PET MOD Y* traduziu-se numa redução da temperatura das resistências, e um adiantamento do início da formação para diminuir a espessura do fundo do copo.

As condições de extrusão e de termoformação estão apresentadas nas tabelas 22 e 23.

Tabela 22 - Condições de processamento de extrusão de folha bicamada com 900 µm PET_base + 100 µm PET MOD Y.

| Extrusão | |
|--|--------------------|
| Temperatura Extrusora (<i>PET_base</i>) | 280 °C |
| Temperatura Extrusora (<i>PET MOD Y</i>) | 260 °C |
| Velocidade Extrusora (<i>PET_base</i>) | 190 rpm |
| Velocidade Extrusora (<i>PET MOD Y</i>) | 21 rpm |
| Temperatura Blocos | 260 °C |
| Temperatura Fieira | 260 °C |
| Temperatura Rolos Arrefecimento | 20°C / 60°C / 38°C |
| Velocidade Rolos Arrefecimento | 1,5 m/min |
| Velocidade Rolo Puxo | 1,67 m/min |

Tabela 23 - Condições de termoformação para o copo bicamada com 900 µm PET_base + 100 µm PET MOD Y.

| Termoformação | |
|--------------------------|------------|
| Temperatura Resistências | 260°C |
| Formação | 96° / 212° |
| Guias | 69° / 290° |
| Punção | 73° / 176° |
| Velocidade | 4,9 m/min |

Comparando as folhas obtidas com 200 μm e 100 μm de *PET MOD Y*, era possível prever que ocorreria delaminação durante o processo de termoformação, que pode ser consequência de alguns fatores, como por exemplo, não se ter procedido à secagem do material de forma correta, o que se fez notar nas marcas apresentadas ao longo da folha, como é possível observar-se na primeira imagem da Figura 26, e/ou incompatibilidade entre os materiais utilizados. É possível notar que o defeito na folha com 200 μm é mais acentuado.



Figura 26 - Delaminação apresentada nas folhas com (800 μm PET_base + 200 μm PET MOD Y) e (900 μm PET_base + 100 μm PET MOD Y), respetivamente e deteção de pontos de humidade.

Com a utilização de 200 μm de *PET MOD Y* o copo abriu por completo, não tendo sido possível produzir nenhuma amostra. O copo obtido com 100 μm de *PET MOD Y* apresentou a delaminação referida anteriormente e a falta de alongamento que era expectável pela informação fornecida pela ficha técnica sobre o alongamento do material *PET MOD Y* (114 %), ser muito baixa quando comparado com um PET comum (>300 %), Figura 27.

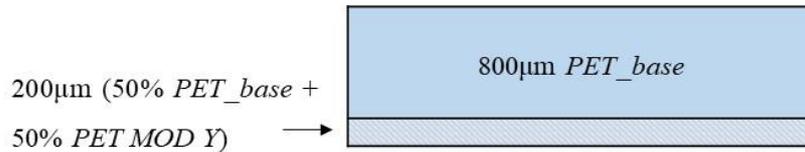


Figura 27 - Delaminação do copo com 900 μm PET_base + 100 μm PET MOD Y durante o processo de termoformação.

Por este motivo, as formulações não foram consideradas para o projeto, não havendo o prosseguimento dos ensaios.

Como possível correção ao problema de delaminação foram misturadas, na camada com 200 μm as matérias-primas numa proporção de 50 %/50 %, numa tentativa de obter compatibilidade entre os materiais no processo, tendo sido estruturada a seguinte formulação:

- 800 μm *PET_base* + 200 μm (50 % *PET_base* + 50 % *PET MOD Y*)



As condições de extrusão são idênticas às utilizadas para 800 μm *PET_base* + 200 μm *PET MOD Y*, com exceção da temperatura de extrusão da camada com 200 μm , que neste caso foi aumentada para 280 °C por incorporar *PET_base* na mistura, que apresenta uma temperatura de extrusão superior. As velocidades dos rolos de arrefecimento e de puxo foram ligeiramente ajustadas para se obter a espessura pretendida.

Ao observar a folha extrudida constatou-se que os materiais eram imiscíveis, pois apresentavam uma folha parcialmente baça.

O processo de termoformação realizou-se tendo em conta as condições de termoformação do *PET_base*, sendo apenas aumentada a temperatura das resistências devido à incorporação de *PET MOD Y* que necessita de maior temperatura para ser moldado, e a falta de espessura na base traduziu-se num atraso no início da formação do copo de 100° para 104°.

As condições de extrusão e de termoformação estão apresentadas nas tabelas 24 e 25.

*Tabela 24 - Condições de processamento de extrusão de folha bicamada com 800 μm *PET_base* + 200 μm (50 % *PET_base* + 50 % *PET MOD Y*).*

| Extrusão | |
|---|--------------------|
| Temperatura Extrusora (<i>PET_base</i>) | 280 °C |
| Temperatura Extrusora (Mistura) | 280 °C |
| Velocidade Extrusora (<i>PET_base</i>) | 190 rpm |
| Velocidade Extrusora (Mistura) | 46 rpm |
| Temperatura Blocos | 260 °C |
| Temperatura Fieira | 260 °C |
| Temperatura Rolos Arrefecimento | 20°C / 60°C / 38°C |
| Velocidade Rolos Arrefecimento | 1,70 m/min |
| Velocidade Rolo Puxo | 1,85 m/min |

Tabela 25 - Condições de termoformação para o copo bicamada com 800 μm PET_base + 200 μm (50 % PET_base + 50 % PET MOD Y).

| Termoformação | |
|--------------------------|-------------|
| Temperatura Resistências | 240°C |
| Formação | 104° / 212° |
| Guias | 69° / 290° |
| Punção | 73° / 176° |
| Velocidade | 4,9 m/min |

Quando termoformado o copo, as variações de transparência tornaram-se visíveis devido às tensões originadas pelo stress, obtido por sobre estiramento, ocorrido na camada interna (200 μm (50 % PET_base + 50 % PET MOD Y)).

O problema de delaminação obtido com as formulações anteriores foi resolvido utilizando a mistura de materiais, contudo observou-se uma deformação acentuada obtida no ensaio de enchimento de 75 °C, tal como é observável na Figura 28.

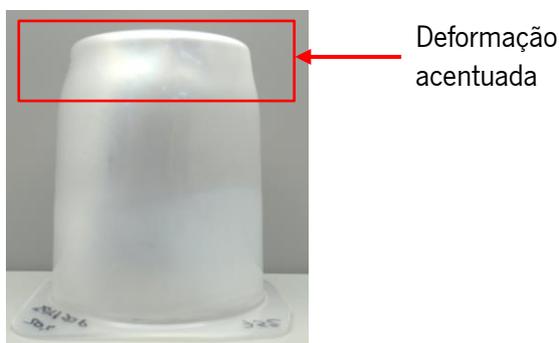


Figura 28 -- Copo 800 μm PET_base + 200 μm (50 % PET_base + 50 % PET MOD Y), após ensaio de enchimento com água a 75 °C.

Com o intuito de obter um copo que não apresentasse nenhuma deformação com enchimento a quente aos 75 °C e 80 °C, foi testada uma nova folha com 500 μm PET_base + 500 μm (50 % PET_base + 50 % PET MOD Y).

- 500 μm PET_base + 500 μm (50 % PET_base + 50 % PET MOD Y)

| |
|---|
| <i>500µm PET_base</i> |
| <i>500µm (50% PET_base + 50% PET MOD Y)</i> |

No processo de extrusão as temperaturas das extrusoras foram iguais às do *PET_base*. As velocidades de processamento e dos rolos (arrefecimento e de puxo) foram ajustadas de forma a fazer uma folha uniforme com duas camadas de 500 µm, contudo o resultado obtido foi uma folha com baixa transparência devido à imiscibilidade entre os materiais referida anteriormente.

No processo de termoformação, devido à necessidade de fornecer mais calor à folha resultante de uma maior incorporação de *PET MOD Y*, uma menor velocidade de termoformação (3,8 m/min) foi utilizada no processo, garantindo que a folha recebesse mais calor antes de se iniciar a moldação.

As condições de extrusão e de termoformação estão apresentadas nas tabelas 26 e 27.

No ensaio de enchimento a quente, apesar da baixa transparência, o copo suportou o enchimento a 85 °C e apenas sofreu uma ligeira deformação aos 90 °C, Figura 29.



Figura 29 - Copo 500 µm *PET_base* + 500 µm (50 % *PET_base* + 50 % *PET MOD Y*), após ensaio de enchimento com água aos 85 °C e 90 °C, respetivamente.

Após termoformação, era notável a necessidade de otimizar a percentagem de incorporação de *PET MOD Y* e melhorar a sua transparência. Para atingir este objetivo reduziu-se a incorporação dessa matéria-prima na camada com a mistura. A formulação para esse estudo foi a seguinte:

- 500 µm *PET_base* + 500 µm (75 % *PET_base* + 25 % *PET MOD Y*)

| |
|---|
| <i>500µm PET_base</i> |
| <i>500µm (75% PET_base + 25% PET MOD Y)</i> |

Os processos de extrusão e de termoformação foram realizados com as mesmas condições da formulação anterior, para se proceder a uma comparação quanto à opacidade e deformação dos copos.

As condições de extrusão e de termoformação estão apresentadas nas tabelas 26 e 27.

Tabela 26 - Condições de processamento de extrusão de folha bicamada com 500 µm PET_base + 500 µm (50 % PET_base + 50 % PET MOD Y) e de folha bicamada com 500 µm PET_base + 500 µm (75 % PET_base + 25 % PET MOD Y).

| Extrusão | |
|---|--------------------|
| Temperatura Extrusora (<i>PET_base</i>) | 280 °C |
| Temperatura Extrusora (Mistura) | 280 °C |
| Velocidade Extrusora (<i>PET_base</i>) | 150 rpm |
| Velocidade Extrusora (Mistura) | 150 rpm |
| Temperatura Blocos | 260 °C |
| Temperatura Fieira | 260 °C |
| Temperatura Rolos Arrefecimento | 20°C / 60°C / 38°C |
| Velocidade Rolos Arrefecimento | 2,13 m/min |
| Velocidade Rolo Puxo | 2,28 m/min |

Tabela 27 - Condições de termoformação para o copo bicamada com 500 µm PET_base + 500 µm (50 % PET_base + 50 % PET MOD Y) e para o copo bicamada 500 µm PET_base + 500 µm (75 % PET_base + 25 % PET MOD Y).

| Termoformação | |
|--------------------------|-------------|
| Temperatura Resistências | 240°C |
| Formação | 104° / 212° |
| Guias | 69° / 290° |
| Punção | 73° / 176° |
| Velocidade | 3,8 m/min |

No ensaio de enchimento a quente, o copo com as características atuais apresentou uma pequena deformação aos 90 °C, mas uma maior transparência em relação ao anterior. Atendendo que a incorporação de *PET MOD Y* é menor que a anterior, ocorreu uma otimização para a temperatura de 85 °C, Figura 30.



Figura 30 - Copo 500 μm *PET_base* + 500 μm (75 % *PET_base* + 25 % *PET MOD Y*), após ensaio de enchimento com água aos 85 °C e 90 °C, respetivamente.

Após uma avaliação das formulações com a utilização do material *PET MOD Y*, foi possível pré-selecionar a formulação 500 μm *PET_base* + 500 μm (75 % *PET_base* + 25 % *PET MOD Y*) como uma possível solução para a temperatura de 85 °C. Como a folha com estrutura bicamada apresentou bons resultados e, como referido, era a camada com maior probabilidade de sucesso, a estrutura monocamada não foi estudada.

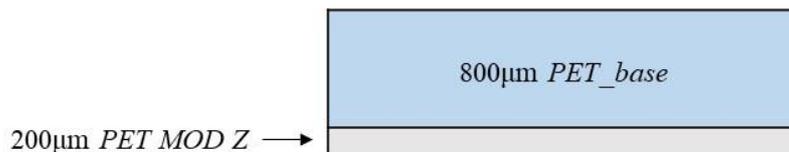
3.2.4 Procedimento experimental do material *PET MOD Z*

Terminado o estudo com *PET MOD Y*, iniciou-se a procura por novas soluções de combinações com a matéria-prima *PET MOD Z*. Antes de iniciar qualquer processamento, a nova matéria-prima foi, também, colocada num desumidificador, durante dez horas a 85 °C, e o *PET_base*, durante quatro horas a 160 °C. Por indicação da ficha técnica e aconselhamento por parte da empresa fornecedora, a secagem do material deve ser realizada em condições ideais para obter o produto final desejado.

Como aconteceu com os restantes materiais, iniciou-se a extrusão de folha monocamada com 1000 μm de material *PET MOD Z*. Contudo, o material era extremamente frágil, devido ao reduzido valor de IV e, durante o processo, mostrou-se quebradiço, não tendo sido possível obter a folha.

Deu-se então início ao estudo de folha bicamada com a seguinte formulação:

- 800 μm *PET_base* + 200 μm *PET MOD Z*



No processo de extrusão como as temperaturas recomendadas para processar *PET MOD Z*, são ligeiramente inferiores às do *PET_base* e as temperaturas dos rolos de arrefecimento recomendadas são superiores, foi necessário encontrar as condições ótimas para proceder à extrusão.

As condições de termoformação foram inicialmente utilizadas tendo em conta as do *PET_base*. Contudo, a baixa temperatura na folha implicou um aumento gradual da temperatura até se atingir os valores necessários à moldação (250 °C). Para se afinar a distribuição de espessuras na base, atrasou-se o início da formação para 104° e reduziu-se a velocidade de termoformação para 4,2 m/min.

As condições de extrusão e de termoformação estão apresentadas nas tabelas 28 e 29.

Tabela 28 - Condições de processamento de extrusão de folha bicamada com 800 µm PET_base + 200 µm PET MOD Z.

| Extrusão | |
|--|--------------------|
| Temperatura Extrusora (<i>PET MOD Z</i>) | 250 °C |
| Temperatura Extrusora (<i>PET_base</i>) | 280 °C |
| Velocidade Extrusora (<i>PET MOD Z</i>) | 50 rpm |
| Velocidade Extrusora (<i>PET_base</i>) | 160 rpm |
| Temperatura Blocos | 250 °C |
| Temperatura Fieira | 260 °C |
| Temperatura Rolos Arrefecimento | 35°C / 20°C / 60°C |
| Velocidade Rolos Arrefecimento | 1,63 m/min |
| Velocidade Rolo Puxo | 1,49 m/min |

Tabela 29 - Condições de termoformação para os copos bicamada com 800 µm PET_base + 200 µm PET MOD Z.

| Termoformação | |
|--------------------------|-------------|
| Temperatura Resistências | 250°C |
| Formação | 104° / 212° |
| Guias | 69° / 290° |
| Punção | 73° / 176° |
| Velocidade | 4,2 m/min |

O copo com 200 µm *PET MOD Z* manteve a sua forma até, aproximadamente, os 80 °C. À temperatura de 85 °C, o fundo da parede começou a deformar, perdendo o copo a sua estabilidade, como apresentado na Figura 31.



Figura 31 - Copo 800 μm *PET_base* + 200 μm *PET MOD Z*, após ensaio de enchimento com água aos 80 °C e 85 °C, respetivamente.

Como definido anteriormente, para otimizar a relação custo/performance dos copos procedeu-se ao estudo de bicamada com a seguinte formulação:

- 900 μm *PET_base* + 100 μm *PET MOD Z*



As condições de extrusão utilizadas para a obtenção da folha foram idênticas às da formulação 800 μm *PET_base* + 200 μm *PET MOD Z*. Como a camada de *PET MOD Z* é menor que a anterior, reduziu-se a velocidade de extrusão desta camada.

Os parâmetros de termoformação são idênticos aos utilizados na formulação 800 μm *PET_base* + 200 μm *PET MOD Z*, mas pelo facto da camada de *PET MOD Z* ter menor espessura, a temperatura das resistências necessária para a moldação foi menor (240 °C).

As condições de extrusão e de termoformação estão apresentadas nas tabelas 30 e 31.

Tabela 30 - Condições de processamento de extrusão de folha bicamada com 900 µm PET_base + 100 µm PET MOD Z.

| Extrusão | |
|--|--------------------|
| Temperatura Extrusora (<i>PET MOD Z</i>) | 250 °C |
| Temperatura Extrusora (<i>PET_base</i>) | 280 °C |
| Velocidade Extrusora (<i>PET MOD Z</i>) | 25 rpm |
| Velocidade Extrusora (<i>PET_base</i>) | 185 rpm |
| Temperatura Blocos | 250 °C |
| Temperatura Fieira | 260 °C |
| Temperatura Rolos Arrefecimento | 35°C / 20°C / 60°C |
| Velocidade Rolos Arrefecimento | 1,63 m/min |
| Velocidade Rolo Puxo | 1,49 m/min |

Tabela 31 - Condições de termoformação para os copos bicamada com 900 µm PET_base + 100 µm PET MOD Z.

| Termoformação | |
|--------------------------|-------------|
| Temperatura Resistências | 240°C |
| Formação | 104° / 212° |
| Guias | 69° / 290° |
| Punção | 73° / 176° |
| Velocidade | 4,2 m/min |

No seguimento dos ensaios, o copo com 100 µm *PET MOD Z* manteve a resistência e forma até aos 75 °C. Para a temperatura da água a 80 °C, já se verificou uma deformação no fundo da parede, enquanto para os 85 °C, o fundo do copo cedeu, como se pode ver na Figura 32. Ambas as folhas, apesar de estruturas diferentes, mantiveram a transparência requerida.



Figura 32 - Copo 900 μm *PET_base* + 100 μm *PET MOD Z*, após ensaio de enchimento com água aos 75 °C e 80 °C, respectivamente.

De forma a estudar a mistura de *PET_base* com *PET MOD Z*, obteve-se a seguinte formulação (percentagens iguais à formulação anterior):

- 90 % *PET_base* + 10 % *PET MOD Z*

90% *PET_base*
+
10% *PET MOD Z*

As condições de extrusão tiveram como ponto de partidas as utilizadas no *PET_base* uma vez que este representa 90 % da sua composição (280 °C). As velocidades de extrusão e dos rolos de puxo e arrefecimento foram ajustadas para se obter uma folha com a espessura pretendida. Ao realizar a mistura no processo de extrusão, observou-se que a folha estava baça devido à imiscibilidade entre os materiais.

As condições de termoformação foram inicialmente utilizadas tendo em conta as do *PET_base*, contudo, a necessidade de fornecer calor à folha para facilitar a moldação, resultou num aumento da temperatura das resistências gradual até atingir 250 °C. A distribuição de espessuras na base foi otimizada por ajuste do início da formação para 104° e reduziu-se a velocidade de termoformação para 4,2 m/min.

As condições de extrusão e de termoformação estão apresentadas nas tabelas 32 e 33.

Tabela 32 - Condições de processamento de extrusão de folha monocamada com 90 % PET_base + 10 % PET MOD Z.

| Extrusão | |
|---------------------------------|--------------------|
| Temperatura Extrusora | 280 °C |
| Velocidade Extrusora | 195 rpm |
| Temperatura Blocos | 250 °C |
| Temperatura Fieira | 260 °C |
| Temperatura Rolos Arrefecimento | 20°C / 28°C / 60°C |
| Velocidade Rolos Arrefecimento | 1,63 m/min |
| Velocidade Rolo Puxo | 1,42 m/min |

Tabela 33 - Condições de termoformação para o copo monocamada com 90 % PET_base + 10 % PET MOD Z.

| Termoformação | |
|--------------------------|-------------|
| Temperatura Resistências | 250°C |
| Formação | 104° / 212° |
| Guias | 69° / 290° |
| Punção | 73° / 176° |
| Velocidade | 4,2 m/min |

A termoformação resultou num produto com baixa transparência, como se observa na Figura 33.

Observou-se um pior desempenho térmico e um copo mais baço em comparação com a formulação 900 µm PET_base + 100 µm PET MOD Z, este facto invalida uma posterior continuação do estudo da estrutura monocamada com o PET MOD Z.



Figura 33 - Copo 90 % PET_base + 10 % PET MOD Z, após ensaio de enchimento com água aos 75 °C e 80 °C, respetivamente.

A utilização de material *PET MOD Z* provou ser uma possível solução para a temperatura de 80 °C, com a combinação 800 µm *PET_base* + 200 µm *PET MOD Z*, que apresentou bons resultados térmicos, assim como uma excelente transparência.

Na Tabela 34, apresenta-se, ainda, uma síntese de todas as formulações estudadas, pela respectiva ordem de produção e custos. A estrutura “MO” é referente a uma folha monocamada, e “BI” a uma folha bicamada.

Tabela 34 - Formulações realizadas ao longo do estudo das matérias-primas em estrutura monocamada e bicamada.

| Matéria-prima | Estrutura | Formulações (espessuras totais de 1000 µm) | Custo das formulações (€/Kg) |
|-----------------------|-----------|---|---------------------------------|
| PET_base | MO | 1000 µm PET_base | 1,000 |
| PET MOD X | MO | 1000 µm PET MOD X | 3,100 |
| PET_base + PET MOD X* | BI | 800 µm PET_base + 200 µm PET MOD X | 1,420 |
| | | 900 µm PET_base + 100 µm PET MOD X | 1,210 |
| PET MOD Y | MO | 1000 µm PET MOD Y | 3,950 |
| PET_base + PET MOD Y* | BI | 800 µm PET_base + 200 µm PET MOD Y | 1,590 |
| | | 900 µm PET_base + 100 µm PET MOD Y | 1,295 |
| | | 800 µm PET_base + 200 µm (50 % PET_base + 50 % PET MOD Y) | 1,295 |
| | | 500 µm PET_base + 500 µm (50 % PET_base + 50 % PET MOD Y) | 1,738 |
| | | 500 µm PET_base + 500 µm (75 % PET_base + 25 % PET MOD Y) | 1,369 |
| PET_base + PET MOD Z* | BI | 800 µm PET_base + 200 µm PET MOD Z | 1,600 |
| | | 900 µm PET_base + 100 µm PET MOD Z | 1,300 |
| | MO | 90 % PET_base + 10 % PET MOD Z | 1,300 |

* Material utilizado na camada interior dos copos na estrutura bicamada

3.2.5 Seleção de formulações

A seleção das formulações é uma das fases mais importantes do projeto. Esta fase marca o ponto de viragem entre as várias possibilidades existentes e as que constituem uma solução eficaz para o problema. As formulações selecionadas para cada temperatura desejada, estão sintetizadas na Tabela 35.

Tabela 35 - Apresentação geral das formulações selecionadas para as temperaturas 70/75/80/85/90 °C.

| Nº | Estrutura | Formulações | Temperatura (°C) | | | | |
|----|-----------|--|------------------|----|----|----|----|
| | | | 70 | 75 | 80 | 85 | 90 |
| 1 | MO | 1000 µm <i>PET_base</i> | ✓ | | | | |
| 2 | MO | 1200 µm <i>PET_base</i> | ✓ | ✓ | | | |
| 3 | BI | 800 µm <i>PET_base</i> + 200 µm <i>PET MOD X</i> | ✓ | ✓ | ✓ | | |
| 4 | BI | 500 µm <i>PET_base</i> + 500 µm (75 % <i>PET_base</i> + 25 % <i>PET MOD Y</i>) | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 5 | BI | 800 µm <i>PET_base</i> + 200 µm <i>PET MOD Z</i> | ✓ | ✓ | ✓ | | |

As formulações com um certo (✓) apresentaram bons resultados para as temperaturas correspondentes, no entanto os certos a vermelho (✓) representam as formulações selecionadas tendo em conta os parâmetros qualidade/preço, com o apoio da Tabela 34. A primeira e segunda formulação (1^o/2^o) têm o menor custo e apresentam baixa deformação para os 70 °C e os 75 °C, respetivamente. Relativamente à terceira formulação (3^a), apesar do custo ser mais elevado, o respetivo copo apresenta resistência térmica até aproximadamente 80 °C, no enchimento a quente, e uma excelente transparência. A quarta formulação (4^a), apesar da transparência ser menor, suportou, sem deformar, a temperatura de enchimento de 85 °C, apenas deformando ligeiramente aos 90 °C. Por último, a quinta formulação (5^a) suportou os 80 °C, sem deformações.

Por outro lado, na continuidade do projeto foi também definido que seria relevante a identificação e posterior compreensão dos problemas que surgiram em alguns dos casos em que não se obtiveram os resultados desejados. Assim, de forma a obter um termo de comparação e compreender alguns resultados, selecionaram-se as formulações nº 6, 7 e 8, Tabela 36.

Tabela 36 - Apresentação geral das formulações sem sucesso, selecionadas para estudo.

| Nº | Estrutura | Formulações |
|----|-----------|---|
| 6 | BI | 900 μm <i>PET_base</i> + 100 μm <i>PET MOD X</i> |
| 7 | BI | 500 μm <i>PET_base</i> + 500 μm (50 % <i>PET_base</i> + 50 % <i>PET MOD Y</i>) |
| 8 | BI | 900 μm <i>PET_base</i> + 100 μm <i>PET MOD Z</i> |

O copo com a formulação 6 apresenta uma excelente transparência, mas uma baixa resistência na base do copo com enchimento a quente aos 80 °C, uma análise da variação da distribuição de material na folha e no copo, em linha com uma compreensão da resistência do copo à compressão vertical poderá suportar este resultado. Posteriormente, caso seja compreendido, com uma possível alteração nas condições de extrusão e/ou termoformação, talvez se obtenha o pretendido.

O copo com a formulação 7, com pouca deformação suportou os 90 °C, mas revelou uma baixa transparência. O copo com a formulação 8 apesar da boa transparência apresentada, não resistiu a uma temperatura superior a 75 °C, quando colocado em bicamada com 100 μm de *PET MOD Z*, contrariamente ao esperado, já que a ficha técnica indicava uma T_g de 110 °C. Uma possível explicação é a espessura da camada de *PET MOD Z* utilizada, a temperatura da água rapidamente atingiu a camada externa de *PET_base*, fazendo com que esta cede-se e conseqüentemente a camada interior de *PET MOD Z* também.

4. TRABALHO EXPERIMENTAL

Para a caracterização das matérias-primas e formulações, foram utilizadas várias técnicas, que serão referidas de seguida, e deram auxílio na sua identificação, contribuindo para entendermos como os materiais se comportam.

4.1 Distribuição de espessuras

A distribuição de espessuras é um dos fatores impactantes nas caracterizações subsequentes do material e conceção de uma embalagem termoformada, fornecendo uma ideia do quão desviado se encontra do valor admitido (para as folhas - 1000 μm). Com a ajuda de um micrómetro, foram recolhidos uma média de 3 valores de espessura em 6 pontos ao longo da folha, Tabela 41, Anexo B.

De forma a compreender a distribuição de espessuras ao longo do copo (base, parede e aba) mediram-se, também com a ajuda de um micrómetro, uma média de 3 valores de espessura, Tabela 42, Anexo B, para cada um dos 6 pontos representados na Figura 34, correspondendo o ponto 6 (P6) à base do copo e o ponto 1 (P1) à sua aba. Os pontos ao longo da parede apresentam a mesma distância entre eles.

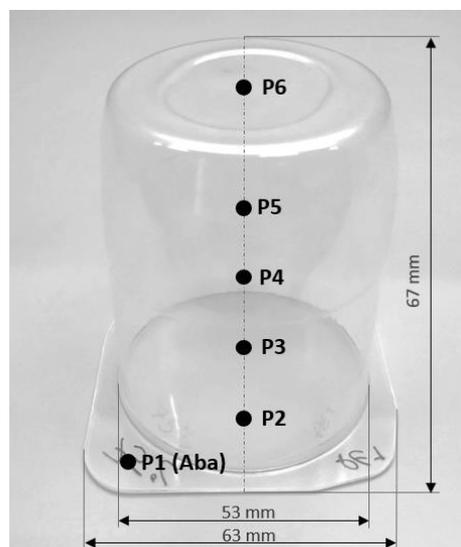


Figura 34 - Pontos de referência na medição de espessura do copo termoformado ao longo da linha do punção para copos tipo "Kiss".

A determinação das espessuras é realizada de forma a auxiliar a compreensão de possíveis irregularidades de outros ensaios, como por exemplo, no teste de resistência à tração ou no ensaio de contração [24].

4.2 Técnicas de caracterização ótica

4.2.1 Espectrofotometria

A caracterização ótica é uma etapa de avaliação determinante no projeto, e como tal as suas propriedades serão influenciadas pela morfologia do polímero.

À transmissão de luz obtida quando se mede apenas o feixe de luz transmitido, que sofre uma dispersão superior a $2,5^\circ$ em relação à direção do feixe de luz incidente chama-se opacidade, Figura 35 [48].

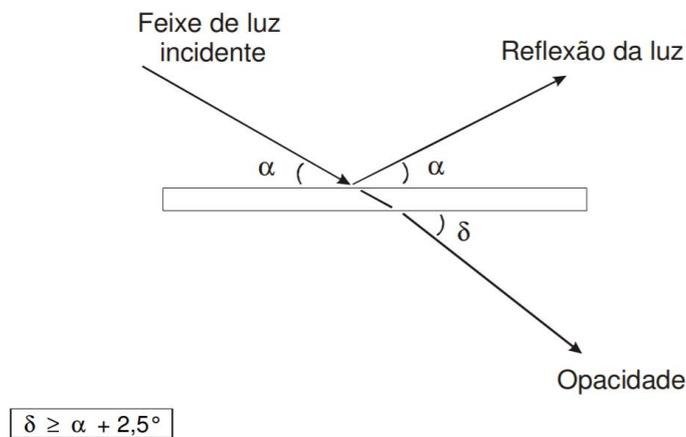


Figura 35 - Representação esquemática de um feixe de luz a incidir sobre uma superfície plana (adaptada de [48]).

A medição da opacidade fornece informação importante quando se pretende obter materiais transparentes ou opacos e pode ser calculada através da Equação (2):

$$\% \text{ opacidade} = \frac{\text{intensidade da luz transmitida com dispersão}}{\text{intensidade da luz incidente}} \times 100 \quad (2)$$

Atendendo que, apenas é considerado um produto final transparente caso o valor do ensaio corresponda a valores menores que 40 % de opacidade (valor determinado pelo cliente), foi realizado o estudo para todas as folhas e copos das formulações selecionadas e discutidos os resultados no capítulo 5.

Com a ajuda de um espectrofotômetro X-rite color i5 existente na Intraplás, foram medidos transversalmente uma média de 5 valores para cada folha (Tabela 43, Anexo B) e uma média de 5 valores para cada copo (Tabela 44, Anexo B).

4.3 Técnicas de caracterização térmica

4.3.1 Ensaio de contração

O ensaio de contração caracteriza-se pela contração que as folhas extrudidas sofrem quando expostas a elevadas temperaturas. As cadeias moleculares dos polímeros, desenvolvem durante o processamento um variado grau de orientações. Estas cadeias orientadas tendem sempre a retornar o seu estado original, a chamada “memória do polímero”, criando tensões internas. Conseqüentemente, influenciará no aumento da resistência mecânica no sentido da orientação. A contração tenderá a ser maior no sentido desta orientação e não transversalmente devido às condições do processamento da linha de extrusão utilizadas.

Para o ensaio, as amostras que se encontram a 22 ± 2 °C, foram colocadas verticalmente entre chapas de aço inoxidável e mergulhadas em óleo a uma temperatura de 152 °C, durante 10 minutos. Ao fim do tempo são registados os valores percentuais de contração em ambos os sentidos, longitudinal e transversal, Tabela 45, Anexo B.

4.3.2 Temperatura de amolecimento Vicat

A temperatura de amolecimento Vicat está relacionada com a temperatura à qual se inicia a mobilidade molecular de um polímero e, como tal, os valores são associados à Tg do material. O ensaio de Vicat por norma, complementa os resultados obtidos por DSC.

O equipamento utilizado apresenta duas estações constituídas por duas agulhas que penetram o material sob a ação de uma carga de 5 kg. As agulhas são mergulhadas num banho de óleo de silicone que se encontra a uma temperatura inicial de 23 °C, aumentando 50 °C/hora. No momento em que as amostras sofrem a penetração até uma profundidade de 1.50 mm, o ponto inicial de amolecimento dos materiais é registado. Foram recolhidos uma média de 3 valores para cada formulação (Tabela 46, Anexo B).

Para o ensaio recorreu-se ao equipamento *Ray-Ran HDT-VICAT Softening Point Apparatus*, conforme a norma ISO 10350 recorrente ao método B50.

4.3.3 Calorimetria Diferencial de Varrimento – DSC

Para a avaliação das propriedades térmicas dos polímeros, recorreu-se a calorimetria diferencial de varrimento (DSC) com o equipamento da marca *Netzsch*, modelo DSC 200 F3, Figura 36. **Erro! A origem da referência não foi encontrada.**, sustentando os resultados obtidos pelo ensaio de Vicat. O ensaio é realizado segundo a norma ISO 11357-1:2016 que descreve os princípios gerais de análise diferencial calorimétrica em plásticos. É então possível através deste ensaio determinar a T_g , a T_f e a temperatura de cristalização (T_c) das matérias-primas e das formulações com mistura de materiais.

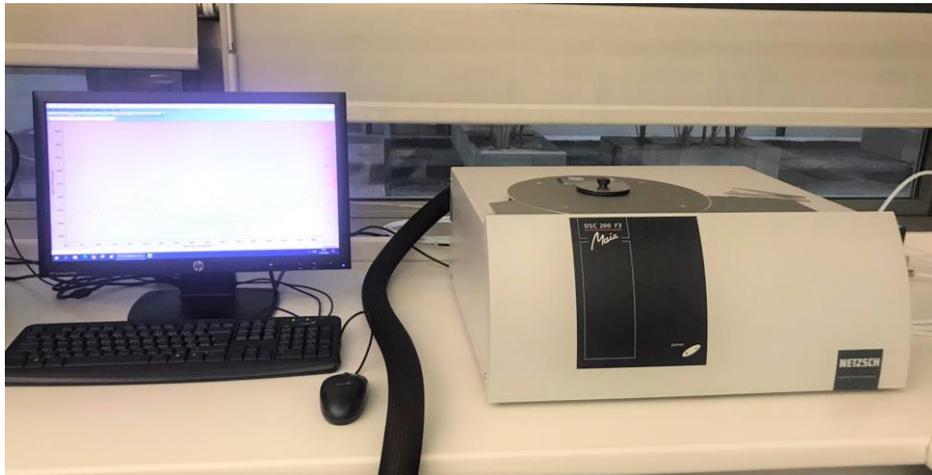


Figura 36 - Equipamento DSC Netzsch utilizado no projeto.

A uma taxa de aquecimento de 10 °C/min foi feita uma corrida térmica de 0 a 300 °C, numa atmosfera de azoto, detetando-se as variações de temperatura entre as amostras selecionadas e uma amostra de referência com aproximadamente 20 mg, em cápsulas hermeticamente fechadas. De seguida a amostra sofre um arrefecimento à mesma velocidade seguida de um outro aquecimento. O grau de cristalinidade das amostras foi calculado, levando em consideração a fração mássica de PET, utilizando a Equação (3) [38,39]:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{\Delta H_f^0 \cdot \varphi_m} \times 100 \quad (3)$$

Onde:

χ_c = grau de cristalinidade da amostra (%);

ΔH_f = entalpia de fusão da amostra (J/g);

ΔH_c = entalpia de cristalização (J/g);

ΔH_f^0 = entalpia de fusão do PET hipoteticamente 100 % cristalino, valor tabelado 117 J/g [39];

φ_m = fração mássica de PET.

4.3.4 Espectrofotometria de infravermelhos – FTIR

O FTIR é um método espectroscópico de análise onde os raios IV são absorvidos pelas ligações moleculares. A energia desses raios IV esta relacionada com a energia vibracional das diferentes ligações encontradas nos grupos funcionais de um composto, ou seja, a energia de cada pico num espectro de absorção corresponde à frequência de vibração de parte da molécula da amostra e para que ocorra essa absorção infravermelha, a molécula precisa que o momento dipolar sofra uma variação durante a vibração.

Analisaram-se de forma qualitativa, as posições e intensidades das bandas de absorção presentes nas amostras previamente selecionadas e possíveis alterações na sua estrutura química com a ajuda do espectrofotómetro *PerkinElmer* modelo *Spectrum 100*, Figura 37. Foram registados valores numa faixa de 400 – 4000 cm^{-1} , usando 16 varrimentos e uma resolução de 4 cm^{-1} .



Figura 37 - Espectrofotómetro *PerkinElmer* utilizado no projeto.

4.4 Técnicas de caracterização mecânica

4.4.1 Ensaio de resistência à compressão vertical – RCV

O ensaio de RCV determina a resistência do copo à compressão vertical. Se a distribuição de espessuras ao longo do copo estiver otimizada os valores de RCV obtidos serão elevados, no caso de existirem zonas críticas sem material suficiente para suportar os limites requeridos obter-se-ão valores de RCV baixos, que podem comprometer o embalamento e transporte do produto.

A obtenção de um copo com a distribuição de espessuras necessárias para um RCV elevado, deve por norma apresentar uma maior espessura no fundo da parede e na base do copo. Ao longo da parede a distribuição de espessuras deve ser o mais uniforme possível.

Analisou-se uma média de três ensaios para cada condição a uma velocidade de carga de 50 mm/min, com força de carga de 5N, velocidade de compressão de 10 mm/min e um limite de paragem de ensaio de 4 mm de extensão, com recurso a uma máquina de ensaios universal da marca *Lloyd Instruments*.

5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

As formulações previamente selecionadas, foram estudadas e caracterizadas ao longo deste capítulo, assim como as número 6, 7 e 8, com o intuito de entender os fatores que poderão ter influenciado os resultados.

5.1 Distribuição de espessuras – Folhas

Para cada uma das formulações foram recolhidos os valores de espessura em seis pontos igualmente espaçados ao longo de cada uma das folhas, a **Erro! A origem da referência não foi encontrada.** apresenta os resultados obtidos.

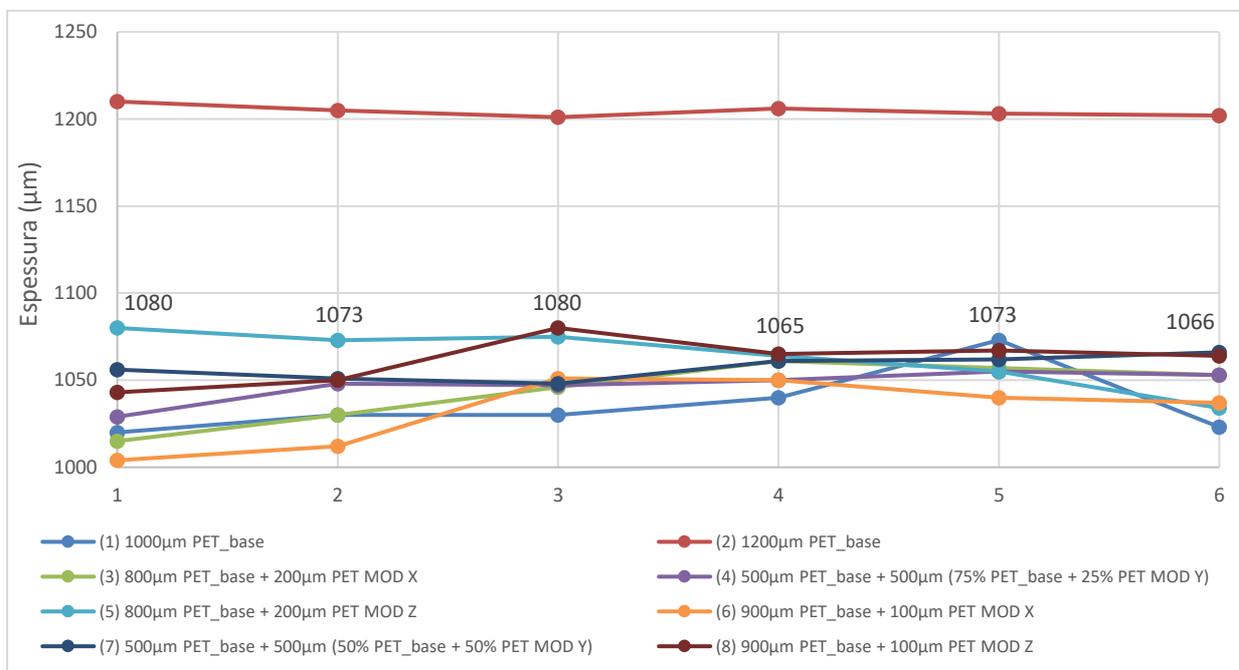


Figura 38 - Distribuição de espessuras ao longo da folha para cada amostra.

Com a exceção da folha com espessura 1200 µm de *PET_base*, a espessura definida inicialmente para cada formulação foi de 1000 µm. Contudo existem variações em algumas das folhas selecionadas. Esta variação de espessura terá influência nas caracterizações subsequentes das amostras e está relacionada com as condições de processamento estabelecidas.

Por observação do gráfico, é possível notar um desvio na espessura de até + 80 µm do valor estabelecido em todas as formulações e elevadas diferenças de espessura ao longo de cada folha, que podem comprometer os resultados da variação de espessuras dos ensaios que se realizarão, por

exemplo, uma posterior incorreta distribuição das espessuras, ao longo das paredes do copo, e consequente deformação, após enchimento nas zonas com menos material, sendo necessário admiti-las nas justificações. Este erro deve-se ao difícil manuseamento da extrusora teste utilizada e pode estar associado à velocidade dos rolos utilizada ou até, em último caso, ser resultado de uma calibração incorreta da feira na extrusora. Os ajustes apesar de serem realizados, as folhas apresentam sempre uma pequena variação de espessuras, necessária ter em consideração.

5.2 Medição por espectrofotometria das folhas

Todas as formulações apresentaram um nível de opacidade diferente na folha, **Erro! A origem da referência não foi encontrada.**, que está dependente da morfologia dos materiais, ou seja, da percentagem de cristalização de cada um, da compatibilidade e miscibilidade entre os materiais em cada folha e do estiramento induzido durante o processo de extrusão.

A Tabela 47 com os valores correspondentes às medições efetuadas, encontra-se no Anexo C.

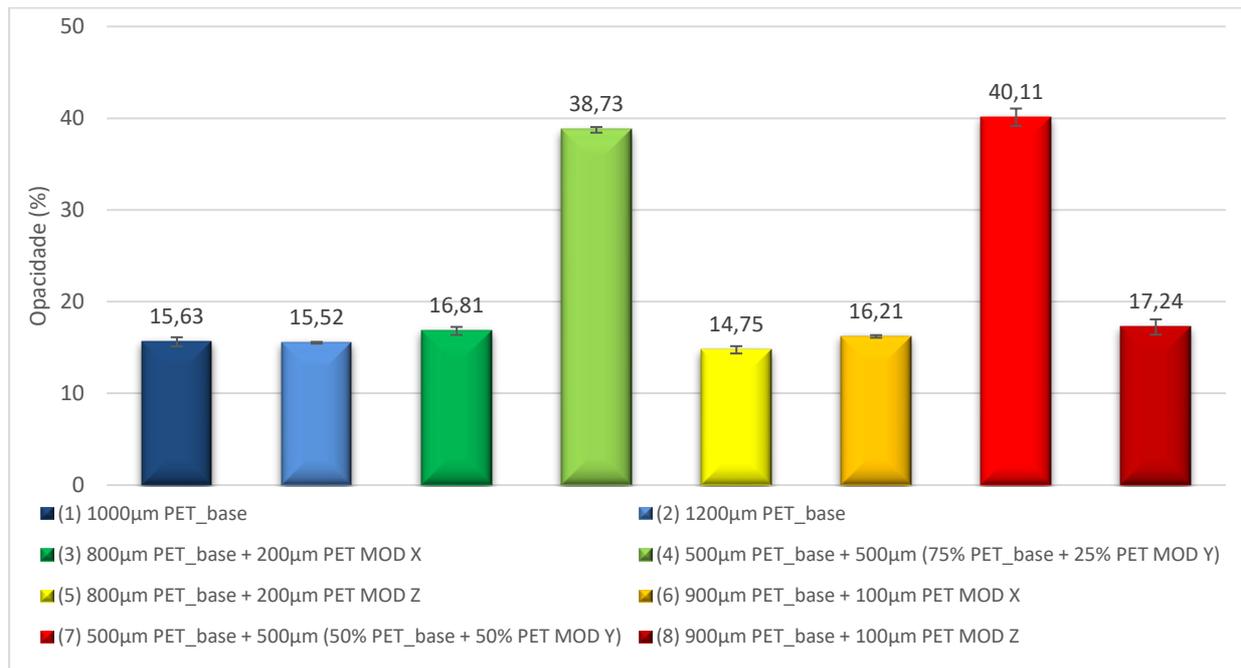


Figura 39 - Resultados do ensaio de opacidade da folha para cada amostra.

Tendo em conta os valores de transparência requeridos para o projeto (<40 % de opacidade), é possível fazer uma análise das formulações que integram esse limite.

A reduzida diferença observada entre a folha com 1000 μm e 1200 μm de *PET_base* pode ser desprezada, uma vez que os valores são semelhantes, concluindo que o *PET_base* tem um valor de opacidade de aproximadamente 15,5%.

A utilização de *PET MOD X* ou de *PET MOD Z* em bicamada apresenta um nível de opacidade muito baixo. Os ensaios 3, 5, 6 e 8 têm valores muito semelhantes aos do *PET_base*, indicando que os materiais acima referidos têm valores de transparência semelhantes à do *PET_base*, quando processados em uma camada sem mistura, o que se demonstra ideal para este projeto

Quando se obtiveram as folhas para as formulações 4 e 7, era observável uma baixa transparência devido à imiscibilidade entre matérias-primas, e o aumento do teor de *PET MOD Y* na mistura concede à folha uma menor transparência. O ensaio de espectrofotometria comprovou esse aumento de opacidade, apesar disso, a formulação 4 apresentou valores admissíveis no âmbito do projeto. Contudo, torna-se recomendável uma otimização dos parâmetros de processamento para a formulação 4, uma vez que os valores de opacidade estão próximos do limite.

Estes valores tem um nível de confiança elevado, uma vez que a variação é baixa para cada uma das amostras (desvio padrão ilustrado na Figura 39).

5.3 Ensaio de contração

Os ensaios de contração foram realizados no sentido longitudinal e transversal do processamento dos materiais, e como tal, está intrinsecamente relacionado com as condições de extrusão. Níveis mais elevados de orientação geralmente levam a valores mais elevados de contração. A Figura 40 apresenta os valores de contração em percentagem (%) para cada uma das formulações.

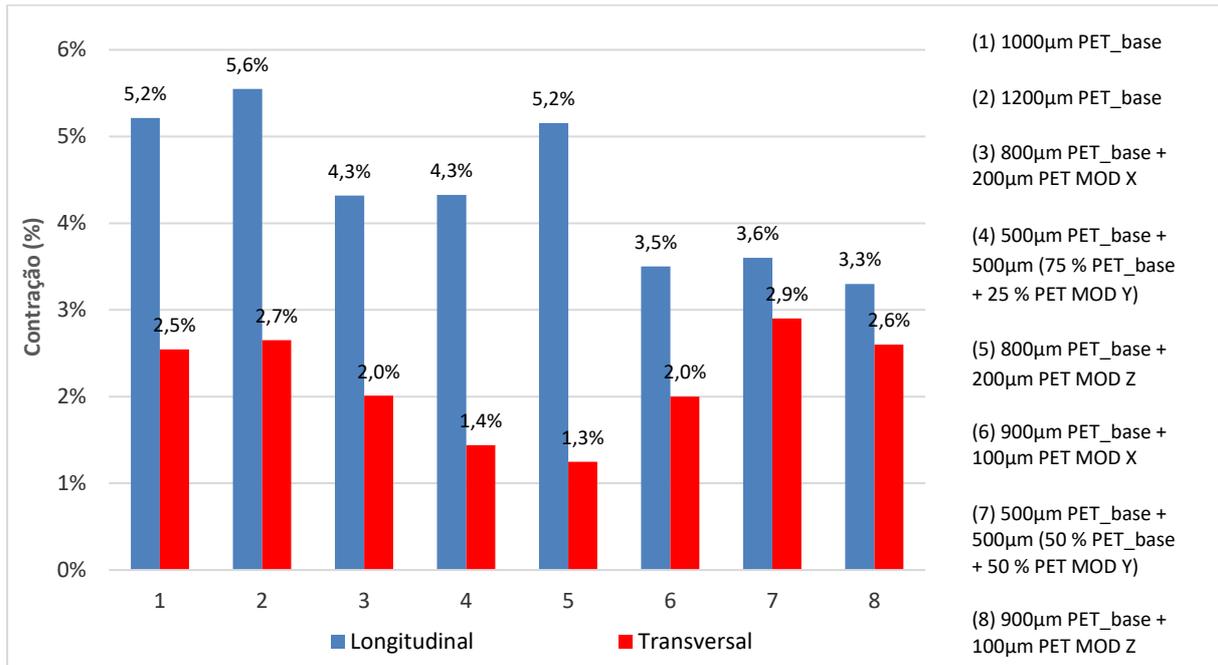


Figura 40 - Valores de contração nos sentidos longitudinal e transversal para cada amostra.

No processo de extrusão, os polímeros são orientados no sentido do processamento, devido às condições de linha utilizadas, ou seja, longitudinalmente. Como era esperado, a contração de todas as folhas foi mais elevada neste sentido e, quando comparado com o *PET_base* todos as amostras obtiveram percentagens de contração iguais ou inferiores, o que indica que a contração ocorrida para todas as amostras pode ser aceita.

Contrações elevadas podem provocar dificuldades na termoformação, uma vez que caso aconteçam, a qualidade da distribuição de espessuras pode ser comprometida, devido à obtenção de uma folha com espessuras acima das pretendidas ou de uma folha com diferentes espessuras na área a ser termoformada. No caso de uma linha FFS, a contração poderá resultar na saída da folha das guias de orientação, e as zonas de termoformação dos copos aproximar-se-ão, influenciando a distância entre elas.

Embora a variação das contrações longitudinais, tendo em conta a formulação (1) 1000 μ m *PET_base* como base, seja alta (5,2 % na formulação 1 e 3,3 % na formulação 8), esta variação representa apenas uma diferença de 1,9 % nas dimensões totais da folha e por essa razão, a contração tem uma influência limitada na qualidade dos copos obtidos, podendo ser desprezada. Uma vez que as percentagens das contrações transversais são menores que as longitudinais, não há a necessidade de analisá-las.

5.4 Vicat

A Figura 41 corresponde a uma média de valores de Vicat para cada uma das amostras. Estes ensaios de Vicat apresentam os valores de temperatura de amolecimento dos materiais e sustentam os resultados de DSC, ou seja, dependendo da variação entre a temperatura de amolecimento dos materiais e a Tg (obtida por DSC), a janela inicial de mobilidade molecular poderá ser larga ou curta, o que determina quantos graus de deformação o material tem e é capaz de se deformar inicialmente, em alguns casos sem que seja visível a olho nu e influencie diretamente o projeto.

Nos materiais bicamada a agulha penetra a camada que ficará em contacto com a água, ou seja, as camadas que apresentam os materiais *PET MOD X*, *PET MOD Y* e *PET MOD Z*.

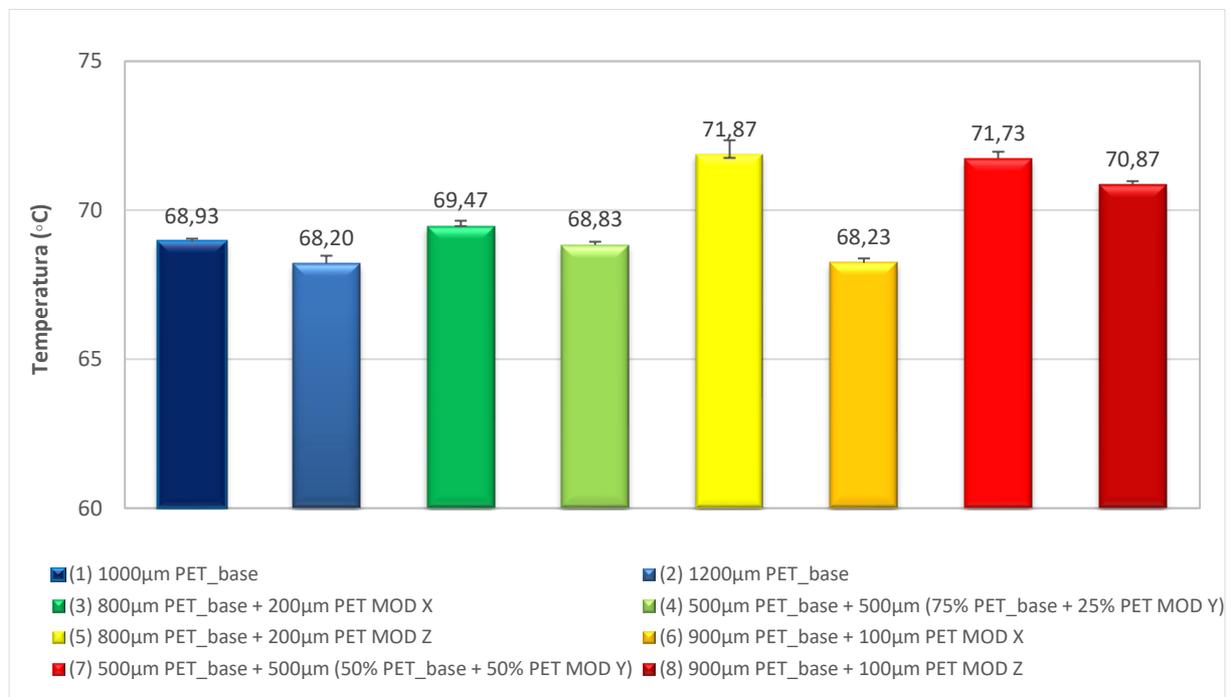


Figura 41 - Resultados obtidos do ensaio Vicat para cada amostra.

A diferença observada entre a folha com 1000 µm e 1200 µm de *PET_base* pode justificar-se por um valor superior de cristalinidade para a folha com menor velocidade nos rolos de arrefecimento (1000 µm), obtendo-se assim um menor valor de Vicat para esta folha, como existe pouca variação entre os valores, esta pode ser desprezada.

O *PET_base* com 1000 µm de espessura tem uma temperatura de Vicat de 69 °C e uma Tg indicada na ficha técnica de 78 °C, sugerindo que num aumento de aproximadamente 10 °C o material

adquire pouca mobilidade, o mesmo acontece para as restantes folhas que referem valores de Tg muito mais elevados que os valores fornecidos pelo ensaio de Vicat.

Relativamente às folhas 3 e 6, como esperado a temperatura de amolecimento aumentou com a incorporação de *PET MOD X*. O mesmo aconteceu para as folhas 4 e 7, e para as folhas 5 e 8 com a incorporação de *PET MOD Y* e *PET MOD Z*, respetivamente.

Devido à proximidade dos valores obtidos (entre 68 °C e 72 °C), as conclusões tiradas para este ensaio podem ser diferentes se o número de ensaios por formulação aumentar. Contudo, devido ao baixo valor de desvio padrão obtido nas medições efetuadas, o nível de confiança nos resultados é elevado.

Os ensaios de temperatura de amolecimento Vicat foram determinados para complementar os resultados de DSC.

5.5 DSC

Realizaram-se ensaios de DSC aos grânulos de *PET_base*, *PET MOD X*, *PET MOD Y* e *PET MOD Z*, para sustentarem as informações das fichas técnicas, e às formulações com mistura, de forma a prever o comportamento dos materiais durante o processamento imposto.

Para o estudo do *PET_base* foram utilizados no ensaio grânulos do material. No ensaio de DSC, Figura 42, como o grânulo se encontrava no estado cristalizado, após o primeiro aquecimento (linha preta), não ocorreu nenhuma cristalização. Ao atingir a temperatura de fusão (242,2 °C) a estrutura polimérica ficou desorganizada (estado amorfo). Durante o arrefecimento parte da sua estrutura cristalizou. Quando se analisa o gráfico DSC apenas tem relevância o primeiro aquecimento (linha preta) para o projeto, isto porque, o processo de arrefecimento ocorrido no DSC não é realizado nas mesmas condições que o processo na indústria, e os resultados obtidos podem ser diferentes. Como referido anteriormente, um rápido arrefecimento a baixas temperaturas determina o grau de cristalinidade da amostra, assim para o efeito requerido no projeto para a obtenção de transparência, foram controlados estes parâmetros. É possível observar que a Tg do material corresponde a 84,7 °C e como tal, justifica o facto de suportar o enchimento com água quente a 75 °C, embora apresente uma ligeira deformação (1000 µm *PET_base*), uma vez que a sua temperatura de Vicat é 69 °C.

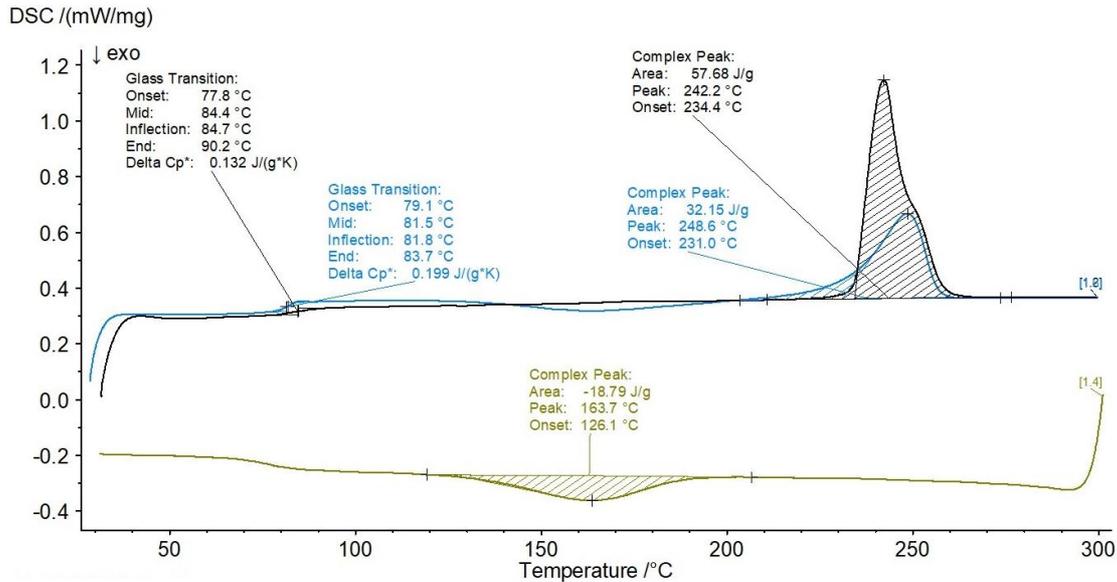


Figura 42 - Ensaio DSC da formulação PET_base, em que o 1º aquecimento, arrefecimento e 2º aquecimento, correspondem às cores preto, amarelo e azul, respetivamente.

O ensaio de DSC do material *PET MOD X*, Figura 43, revelou que devido ao grânulo já se encontrar cristalizado, não desenvolveu cristalização no primeiro aquecimento (linha preta).

Apesar de, no ensaio de DSC, o arrefecimento do material ocorrer de forma lenta, não se observa cristalização. Como, na maior parte da sua estrutura, o material está molecularmente desorganizado, ao realizar o segundo aquecimento (linha azul), observa-se uma Tg pronunciada e uma Tf pouco perceptível. O baixo valor de energia necessário ao sistema ($\Delta f = 2,46\text{J/g}$), durante a segunda rampa de aquecimento, deve-se à falta de estrutura cristalina presente no material, isto porque se formou um copolímero sem capacidade de cristalizar com as condições de ensaio utilizadas ($10^\circ\text{C}/\text{min}$). Ou seja, antes do primeiro varrimento havia um copolímero de blocos que após o primeiro aquecimento se tornou num copolímero estatístico incapaz de cristalizar. Após o processamento do material na extrusora e termoformadora teste, o material inicialmente cristalizado, tornou-se incapaz de cristalizar. Através do ensaio DSC, foi possível entender o comportamento do material e, assim, entender que para a finalidade do projeto, este material será capaz de manter a transparência requerida. No entanto, a falta de cristalização influencia a capacidade de suportar mais temperatura.

O valor de Tg ($83,9^\circ\text{C}$) do material, ainda não era conhecido, contudo o copo com $200\ \mu\text{m}$ apresentou resistência para os 80°C .

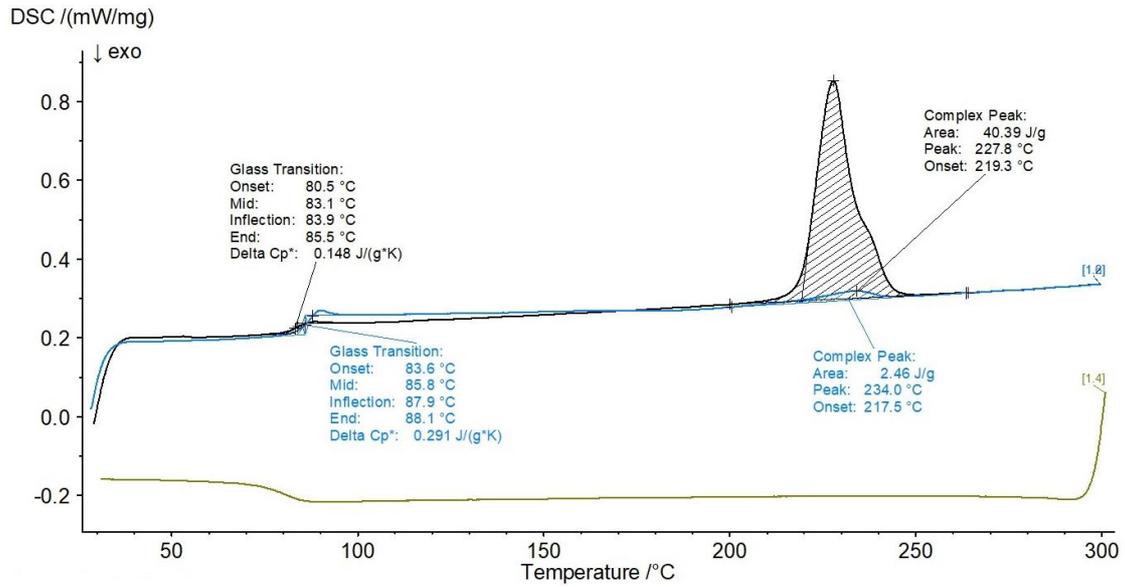


Figura 43 - Ensaio DSC da formulação PET MOD X, em que o 1º aquecimento, arrefecimento e 2º aquecimento, correspondem às cores preto, amarelo e azul, respetivamente.

Na Figura 44 é observável o típico comportamento de um material amorfo, em que existe apenas uma temperatura de transição vítrea bem definida. O facto de ser um PET modificado proveu-lhe uma elevada Tg, de 122,1 °C, a qual se aproxima do valor apresentado pela ficha técnica (119 °C). Quando se produziu a folha com 100 % PET MOD Y, era notável a elevada transparência, contudo no copo termoformado o mesmo não aconteceu, o que não é justificável com o aparecimento de cristalização, como se pode observar pelo seu comportamento no DSC. Podemos afirmar que possíveis tensões se desenvolveram devido ao sobre estiramento durante a moldação do copo.

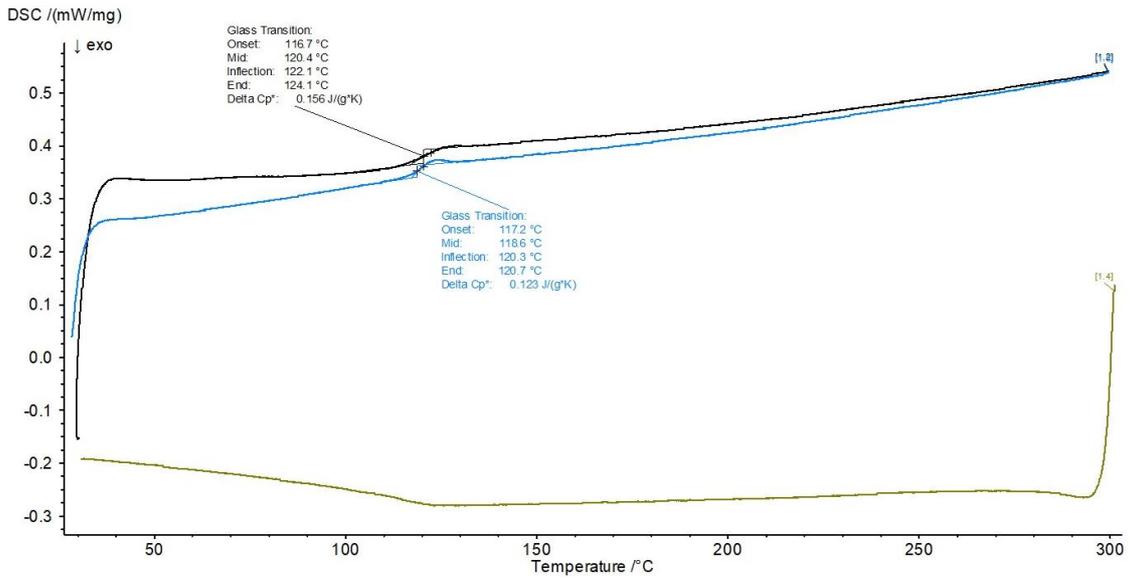


Figura 44 - Ensaio DSC da formulação PET MOD Y, em que o 1º aquecimento, arrefecimento e 2º aquecimento, correspondem às cores preto, amarelo e azul, respetivamente.

O mesmo comportamento aconteceu quando se estudou o grânulo *PET MOD Z*, Figura 45, com a apresentação de uma Tg bem assinalada a 104,1 °C. Este valor não corresponde ao indicado pela ficha técnica (110 °C), no entanto é um valor que vai ao encontro dos interesses do projeto. Como referido anteriormente, no processamento da folha, o material mostrou um comportamento frágil resultando num material quebradiço no processo, e por esse motivo não foi possível extrudir uma folha 1000 µm *PET MOD Z*, o que é justificado pelo baixo valor de viscosidade intrínseca apresentado.

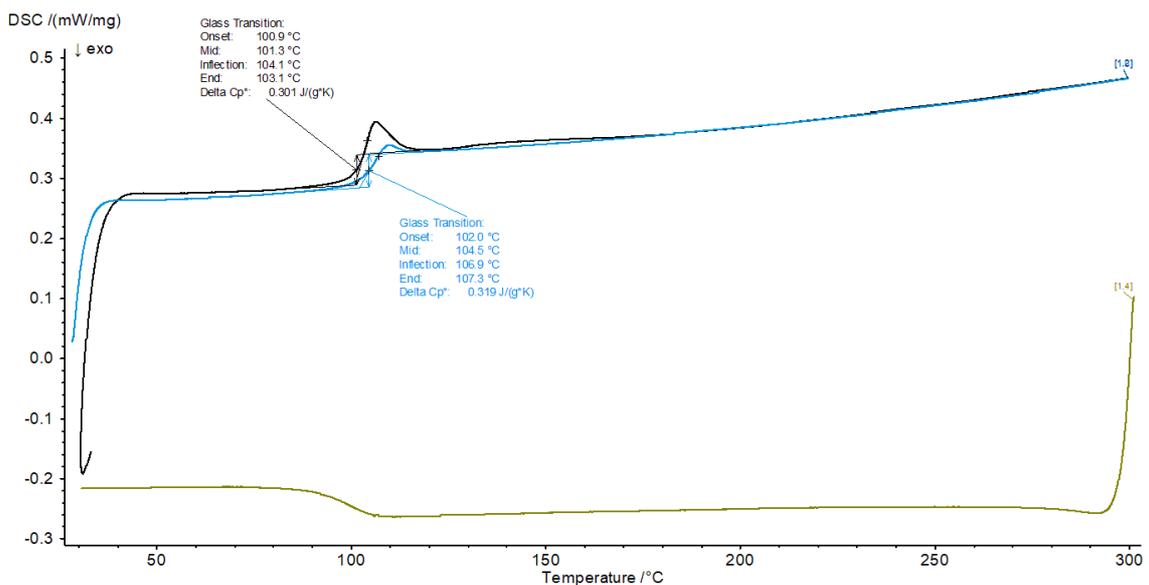


Figura 45 - Ensaio DSC da formulação PET MOD Z, em que o 1º aquecimento, arrefecimento e 2º aquecimento, correspondem às cores preto, amarelo e azul, respetivamente.

A Tabela 37, que também compreende o grau de cristalinidade adquirido pelos grânulos processados após a primeira rampa de aquecimento. Através da Equação (3), apresentada anteriormente no capítulo 3.3.3, foi possível calcular o grau de cristalinidade dos grânulos estudados.

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{\Delta H_f^0 \times \varphi_m} \times 100 \quad (3)$$

Substituindo para a amostra *PET_base*:

$$\chi_c = \frac{57,68 - 0}{117 \times 1} \times 100 = 49,29 \% \quad (4)$$

Substituindo para a amostra *PET MOD X*:

$$\chi_c = \frac{40,39 - 0}{117 \times 1} \times 100 = 34,52 \% \quad (5)$$

Tabela 37 - Grau de cristalinidade apresentado pelo DSC dos materiais em grânulos no primeiro aquecimento.

| Amostras | Tg (°C) | Tf (°C) | ΔH_f (J/g) | ΔH_c (J/g) | φ_m (g) | $X_{c,h}$ (%) |
|------------------|---------|---------|--------------------|--------------------|-----------------|---------------|
| <i>PET_base</i> | 84,7 | 242,2 | 57,68 | - | 1 | 49,29 |
| <i>PET MOD X</i> | 83,9 | 227,8 | 40,39 | - | 1 | 34,52 |

A Tabela 37 não apresenta valores para as amostras *PET MOD Y* e *PET MOD Z*, uma vez que ambas são amorfas, tal como visto nos ensaios DSC, não sendo possível calcular o grau de cristalinidade.

O valor do grau de cristalinidade apresentado pela amostra *PET_base* (49,29 %), é elevado, o que pode ser justificado pelo lento arrefecimento imposto à amostra no processo de DSC, contrariamente ao que acontece no processo de extrusão realizado industrialmente. Analisando esta informação pode concluir-se que os valores de cristalinidade das folhas extrudidas são mais baixos que os obtidos pelo DSC, contudo estes podem ser utilizados como suporte comparativo entre amostras.

Foram também realizados ensaios DSC para as formulações que apresentavam misturas na sua composição. No Anexo D encontram-se os termogramas de DSC correspondentes a cada amostra da Tabela 38. Atendendo que as misturas contêm uma percentagem de *PET_base* semicristalino, com o auxílio da Equação (3), foi possível calcular o grau de cristalização do *PET_base*, X_{cPET} (%) nas amostras, através da obtenção da Equação (6). Assim, numa estrutura com dois materiais diferentes aplica-se a seguinte equação:

$$X_{cPET} = \frac{(\Delta H_f \times \varphi_m - \Delta H_c \times \varphi_m)}{\frac{\varphi_{mPET}}{\Delta H_f^0}} \times 100 \quad (6)$$

Na Equação (6), a multiplicação dos parâmetros (ΔH_f) e (ΔH_c) pela massa total da amostra, seguida da divisão pela fração mássica de *PET_base* existente na sua estrutura, permitiu obter o valor da diferença de entalpia correspondente apenas ao *PET_base*. Após dividir pela entalpia de fusão do PET hipoteticamente 100% cristalino (117J/g), obtém-se o valor de cristalização de *PET_base* presente na amostra total.

Substituindo na Equação (6) os valores da amostra 500 μm *PET_base* + 500 μm (75 % *PET_base* + 25 % *PET MOD Y*):

$$X_{cPET} = \frac{(31,03 \times 0,008 - 19,13 \times 0,008)}{\frac{0,007}{117}} \times 100 = 11,62 \% \quad (7)$$

Substituindo na Equação (6) os valores da amostra 500 μm *PET_base* + 500 μm (50 % *PET_base* + 50 % *PET MOD Y*):

$$\chi_{c_{PET}} = \frac{\left(\frac{20,03 \times 0,02 - 7,4 \times 0,02}{0,015}\right)}{117} \times 100 = 14,39 \% \quad (8)$$

Atendendo que não é possível determinar corretamente a percentagem de cristalização do PET em cada uma das camadas e existe um erro associado ao declive da linha de base, este valor é uma aproximação ao valor real. Contudo, os valores de cristalização do PET na primeira rampa de aquecimento, para ambas as misturas, é baixo, confirmando que os elevados valores de opacidade na folha não se devem à presença de cristalização na estrutura.

Tabela 38 - Grau de cristalinidade apresentado pelo DSC das formulações em folha no primeiro aquecimento.

| Amostras | Massa (g) | ΔH_f (J/g) | ΔH_c (J/g) | $\Phi_{m_{PET}}$ (g) | X_c (%) |
|---|-----------|--------------------|--------------------|----------------------|-----------|
| 500 μm <i>PET_base</i> + 500 μm (75 % <i>PET_base</i> + 25 % <i>PET MOD Y</i>) | 0,008 | 31,03 | 19,13 | 0,007 | 11,62 |
| 500 μm <i>PET_base</i> + 500 μm (50 % <i>PET_base</i> + 50 % <i>PET MOD Y</i>) | 0,02 | 20,03 | 7,40 | 0,015 | 14,39 |

Pela observação dos termogramas de DSC são observáveis dois picos na zona de fusão. Como referido anteriormente, pela literatura, uma não correta realização de secagem poderá resultar no aparecimento de um segundo pico, que é corrigido durante o tratamento térmico com o aumento do tempo de residência [3]. Outra causa deste desfasamento do valor de T_f poderá estar relacionado com a percentagem de cristalização do *PET_base* presente em cada uma das camadas, que individualizará o valor de temperatura de fusão.

5.6 FTIR

De forma a compreender as ligações químicas apresentadas pelos materiais provenientes das modificações resultantes da sua copolimerização, foram realizados ensaios de FTIR a todos os grânulos dos materiais. Cada ligação química possui a sua própria frequência natural e vibração, e como tal, um determinado posicionamento, tornando-se únicas no espectro de infravermelhos.

As novas ligações resultantes das copolimerizações surgirão na forma de novos picos, ou com picos de maior ou menor intensidade, exibindo e permitindo identificar as alterações realizadas na composição inicial do PET.

Após realização do ensaio foram obtidos os resultados apresentados no Anexo E, que possibilitaram as interpretações.

A obtenção do espectro correspondente ao *PET_base*, Figura 46, permitiu a identificação das ligações apresentadas na sua estrutura química.

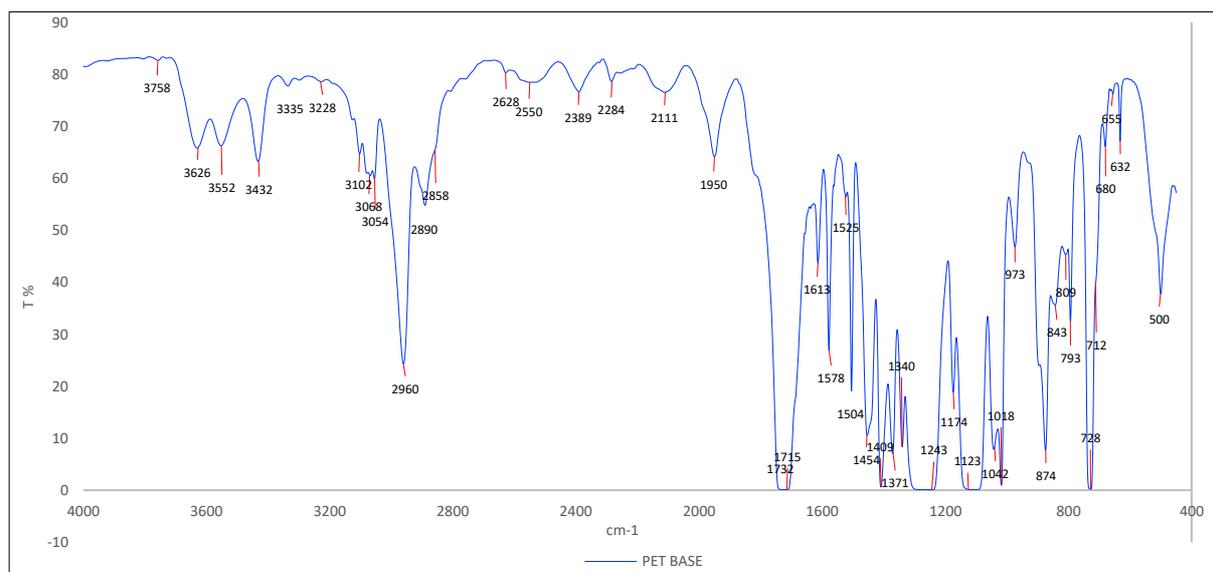


Figura 46 - Espectro FTIR da amostra *PET_base*.

A estrutura química do polietileno tereftalato apresenta vários tipos de ligações, entre elas encontram-se ligações C-H, C=O, C=C, C-O e O-H. Por observação do espectro, verifica-se a presença de bandas a 728 cm^{-1} e 712 cm^{-1} relacionadas com o estiramento da ligação C-H de anéis aromáticos na molécula de PET se encontra presente, e o mesmo acontece na banda 973 cm^{-1} [49,50]. A presença do anel aromático C-H no plano aparece ainda por volta dos 1018 cm^{-1} [51]. A banda a 1042 cm^{-1}

associa-se ao grupo metileno e vibrações da ligação C-O presente em grupos ésteres, sendo que esse estiramento é proveniente de um éster conjugado característico do PET [37,51].

Nas banda 1123 cm^{-1} e 1243 cm^{-1} , ocorre o estiramento de grupos ésteres de grupos de ácido carboxílicos presentes na molécula e a ligação -C-C-O- assimétrico [50,51]. Ésteres conjugados com o grupo C=C tem uma absorção forte no espectro, entre $1300\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ e geralmente revela várias bandas nessa gama [47].

Os picos com valores de 1340 cm^{-1} , 1409 cm^{-1} e 1455 cm^{-1} do espectro do *PET_base*, associam-se ao estiramento do grupo C-O, deformação do grupo O-H [50,52] e modos de vibração de flexão e agitação vibracional do segmento de etileno glicol [37].

Pela análise espectral, as bandas 1613 cm^{-1} , 1578 cm^{-1} , 1525 cm^{-1} e 1504 cm^{-1} são bandas de intensidade média/alta, e a suas ligações correspondem a vibração aromática da estrutura com estiramento do grupo C=C de ácidos carboxílicos (aromáticos) presentes na molécula [50]. A 1732 cm^{-1} e 1715 cm^{-1} a banda correspondente é muito intensa e ocorre o estiramento da ligação C=O de ácidos carboxílicos alifáticos simples na forma dimérica [49,50,52], Figura 47.

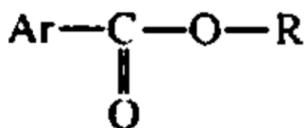


Figura 47 - Conjugação do grupo éster com o anel aromático; $1740\text{-}1715\text{ cm}^{-1}$ da ligação C=O e $1600\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ do anel. Retirado de [49].

A 2960 cm^{-1} , 2890 cm^{-1} e 2858 cm^{-1} associa-se o estiramento simétrico do grupo C-H alifático e a 3102 cm^{-1} , 3068 cm^{-1} e 3054 cm^{-1} o estiramento simétrico do grupo C-H aromático [52]. A banda 3432 cm^{-1} , deve-se à ocorrência do estiramento da ligação -O-H, associando-se à absorção dos grupos hidroxilas terminais nas cadeias de PET, assim como a presença de humidade, apesar da secagem realizada [50,52].

Na Tabela 49, do Anexo E, encontra-se em síntese a identificação das ligações químicas do espectro do *PET_base* que servirá posteriormente de referência na análise dos restantes materiais.

Quando se procedeu à realização do espectro para o material *PET MOD X*, Figura 48, foi obtido o gráfico da Figura 57, do Anexo E. Para uma melhor análise foram colocados os gráficos da seguinte forma:

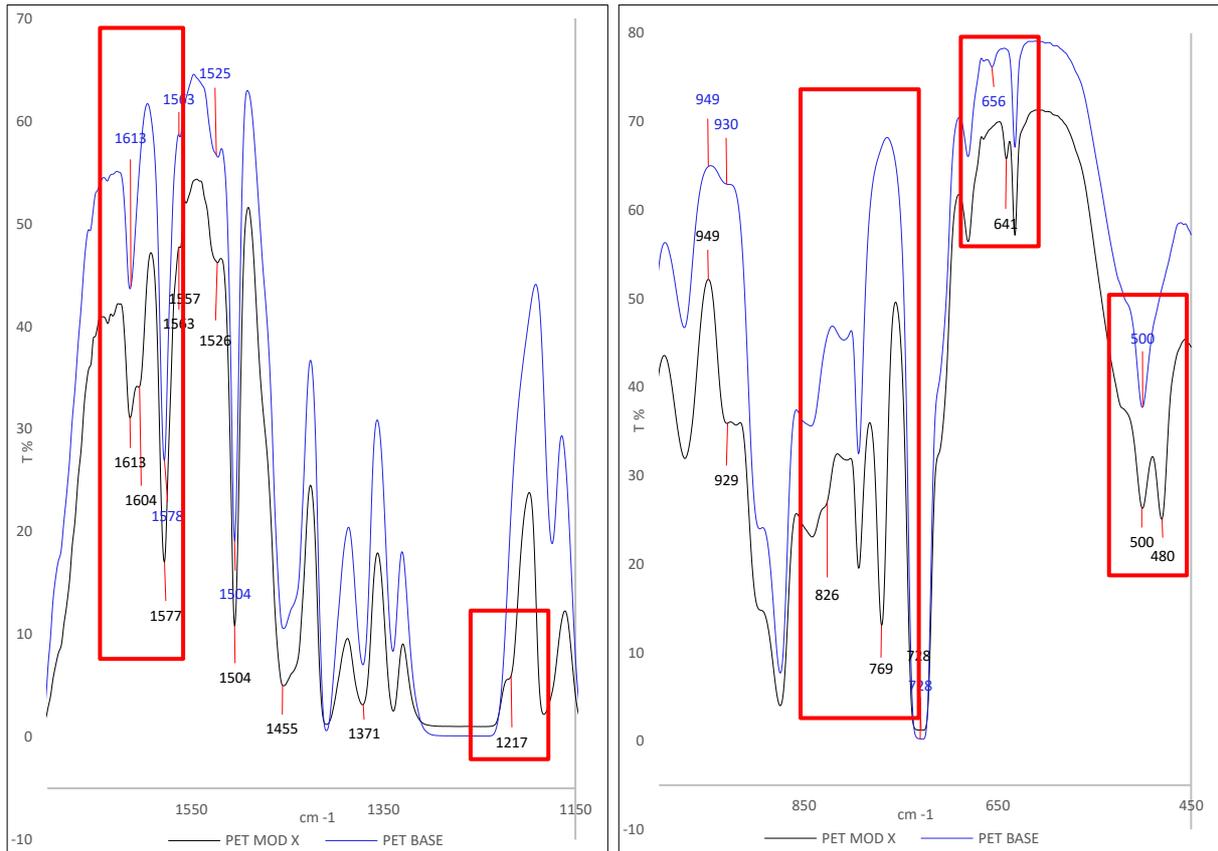


Figura 48 - Identificação de alterações no espectro FTIR das amostras PET_base e PET MOD X.

Por observação do gráfico é possível identificar variações em algumas zonas do espectro comparativamente com o *PET_base*. Observa-se o aparecimento de uma nova banda em aproximadamente 1604cm⁻¹, correspondente à vibração aromática com o estiramento do grupo C=C de ácidos carboxílicos no espectro do PET. Os ácidos carboxílicos têm um ponto de fusão elevado, uma característica presente devido à ligação dupla que contêm, fornecendo ao polímero resistência térmica. O aparecimento de um pico em 1217cm⁻¹, também revela uma possível alteração química no grupo éster.

A imagem do lado direito revela alterações nos anéis aromáticos. Com o auxílio da Tabela 2 e do espectro de FTIR do PEN, Figura 49, verificou-se que uma substituição do anel benzênico aromático do PET, por um duplo anel naftalato aromático do PEN em aproximadamente 826cm⁻¹.

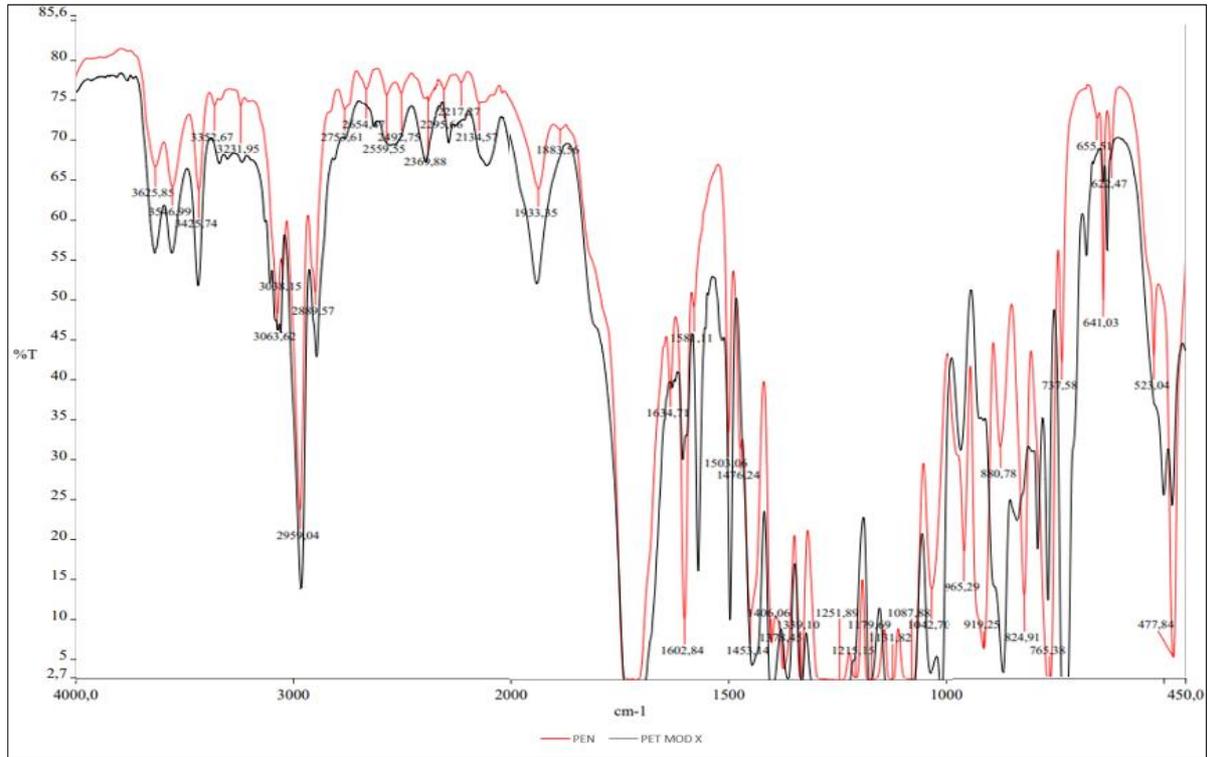


Figura 49 - Espectro FTIR das amostras PEN e PET MOD X.

Por comparação, é possível identificar um novo pico em 769 cm^{-1} (zona de anéis aromáticos) que não aparece no espectro do PET, no entanto, é um dos picos mais importantes do espectro do PEN. Também é possível observar duas nova bandas no espectro do *PET MOD X*, em 640 cm^{-1} e 480 cm^{-1} que uma vez mais, quando comparadas com um espectro de PEN, é possível identificá-las. Pela literatura, sabe-se que para aumentar o valor de Tg e diminuir a cristalização é comum a introdução de comonomeros naftalato, na estrutura química do polímero [3].

Como referido anteriormente, a intensidade dos picos, as amplitudes e as suas posições são dependentes do processamento, por vezes essas alterações observam-se no espectro como variações correspondentes à configuração dos grupos e das ligações, ou até da cristalinidade existente. Para uma melhor explicação, um gráfico como o da Figura 15, onde apresenta a dependência da energia absorvida com o processamento (aquecimento, arrefecimento e um novo aquecimento) seria ideal, no entanto, como não se realizou esse estudo para a produção do gráfico, os valores são admitidos com as variações referidas. Pode-se concluir dos ensaios FTIR que as amostras *PET MOD X* e *PET MOD Z* apresentam várias modificações químicas de PET. Provavelmente, trata-se de copolímeros de PET-PEN com várias histórias térmicas, com possíveis substituições nos anéis benzénicos (nafténicos). Um estudo mais

rigoroso da estrutura química destas amostras seria importante, contudo ultrapassa os objetivos da presente dissertação.

Após realizar o ensaio com a amostra *PET MOD Y*, foram observáveis as várias diferenças entre os materiais. A Figura 50 apresenta parte do gráfico do espectro de FTIR correspondente ao material *PET MOD Y*, o espectro completo encontra-se na Figura 58, do Anexo E.

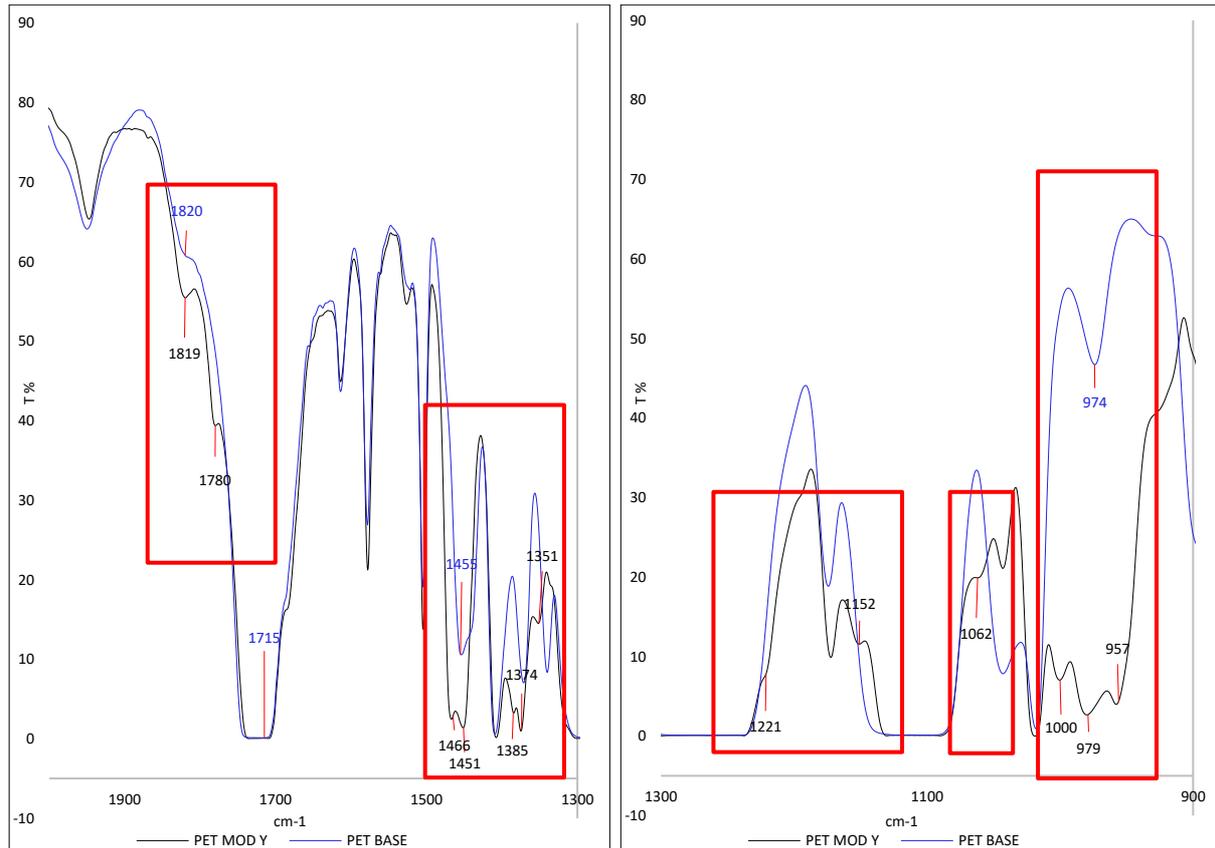


Figura 50 – Identificação de alterações no espectro FTIR das amostras *PET_base* e *PET MOD Y*.

São várias as possíveis modificações realizadas num material e a identificação FTIR não é suficiente para conseguirmos afirmar quais ocorreram, deste modo baseamo-nos em hipóteses encontradas na literatura. No caso do *PET MOD Y* muitas das bandas que não apareciam no espectro *PET_base* correspondiam a ligações Nitro, e algo que foi estudado anteriormente foi que a introdução destes grupos no anel aromático, proporcionam um aumento do valor de T_g e uma diminuição da cristalização. Por exemplo, uma banda em 772 cm^{-1} poderá corresponder a vibrações de curvatura NO_2 , e em 831 cm^{-1} a uma ligação -N-O- no anel aromático. Em 1062 cm^{-1} um possível estiramento

de ligações -C-N- e em 1351 cm^{-1} a um estiramento $(N = O)_2$ no anel [52]. Outras modificações possíveis durante a polimerização do material encontram-se em resumo na Tabela 51, do Anexo E.

As bandas 644, 598, 575 e 552 cm^{-1} não foram possíveis identificar, contudo, não fazem parte dos grupos funcionais característicos do espectro *PET_base*.

A Figura 51 apresenta parte do gráfico do espectro de FTIR correspondente ao material *PET MOD Z*, o espectro completo encontra-se na Figura 59 do Anexo E.

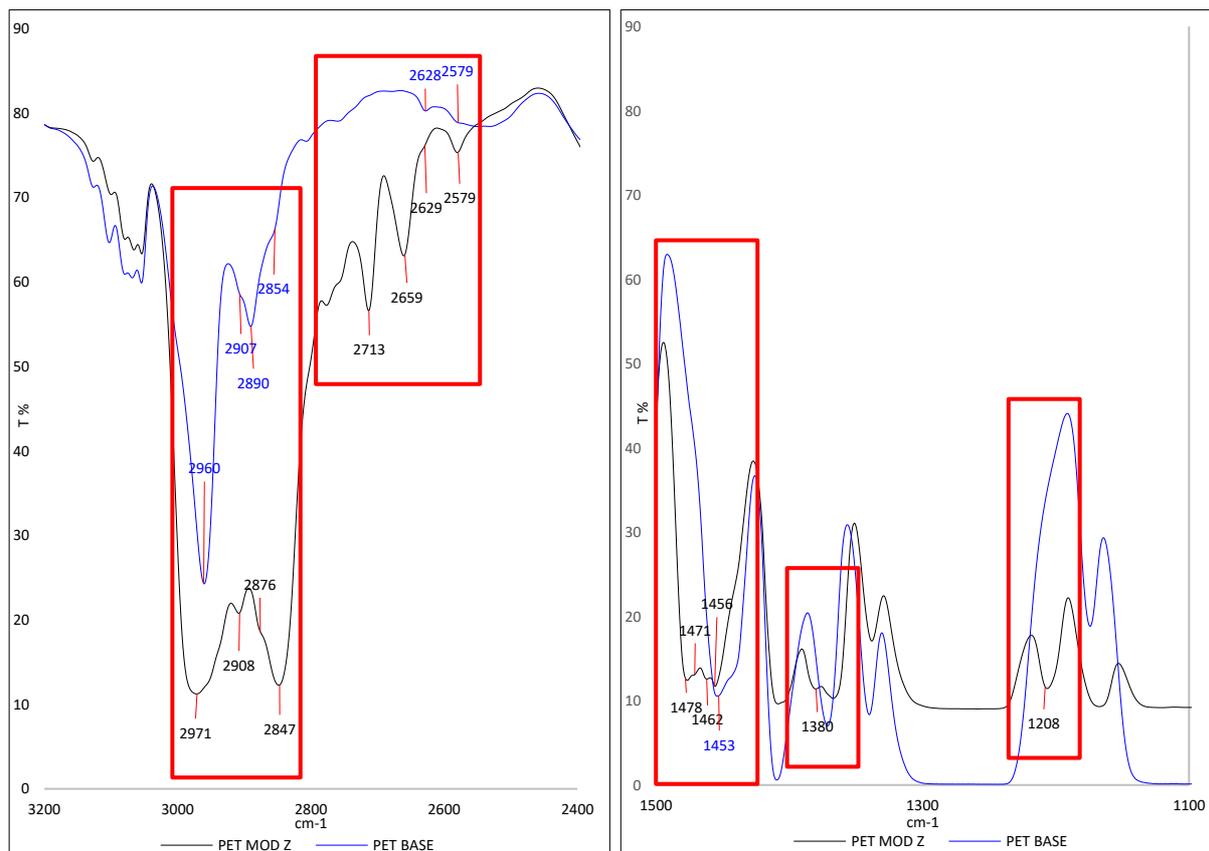


Figura 51 - Identificação de alterações no espectro FTIR das amostras *PET_base* e *PET MOD Z*.

No caso do material *PET MOD Z*, analisaram-se possibilidades muito distintas, por exemplo, em aproximadamente 1208 cm^{-1} a possível ocorrência de um estiramento assimétrico -C-O-C-, em 1471, 1462 e 1380 cm^{-1} uma forte ressonância nos sistemas aromáticos que contêm grupos NO_2 leva a uma vibração simétrica NO_2 e é deslocada para frequências mais baixas, aumentando a intensidade [52] ou até uma dobra no plano ou tesoura de ligações CH_2 [52]. Em 1478 cm^{-1} um estiramento C=C no anel aromático [52]. Em 2659 e 2713 cm^{-1} um estiramento -C-H- de grupos Aldeídos, em 2876 e 2847

vibrações de estiramento -C-H- associadas a grupos Metil e Metileno [52]. E por último, em 2971 o estiramento da ligação -C-H- alifático (sobreposto pelo estiramento -N-H-) em $C = CH_2$ do anel [52].

As possíveis modificações durante a polimerização do material encontram-se em resumo na Tabela 52, do Anexo E. Algumas bandas não foram identificadas, contudo, não fazem parte dos grupos funcionais característicos do espectro *PET_base*.

É necessário evidenciar que todas as associações são possíveis hipóteses que eventualmente fornecem ao polímero as características que procuramos para o projeto.

Procedeu-se à continuidade do estudo dos espectros apenas para as formulações selecionadas que apresentavam mistura de materiais (amostra 4 e 7), isto porque o estudo de formulações sem mistura de materiais não forneceria nenhuma informação nova, mas sim um espectro com as bandas características dos compostos utilizados.

Quando se estuda um espectro com mistura de materiais, procura-se o aparecimento de novas bandas ou o desaparecimento de bandas existentes, que providenciaram informação para a identificação de um novo composto, ou seja, evidências da mistura de materiais. Os espectros estudados encontram-se no Anexo E.

As amostras apresentaram um gráfico idêntico ao *PET_base*, com algumas variações de bandas características do novo material na sua estrutura, contudo, os espectros não revelaram o aparecimento de nenhuma banda nova originária da mistura (não ocorreu transesterificação) entre os materiais, nem o desaparecimento de nenhuma banda integrante nos compostos, significando que não ocorreu nenhuma reação entre os materiais utilizados. No entanto, em algumas zonas dos espectros das amostras os valores de transmitância surgem deslocados, alguns com variação na intensidade e/ou nas amplitudes, o que significa que poderá haver diferentes percentagens de cristalização ou até terem ocorrido alterações nas configurações dos grupos.

5.7 Medição por espectrofotometria dos copos

No ensaio de termoformação, por norma, a transparência aumenta em relação à folha devido ao estiramento do material. Contudo, existem consequências de processo anteriormente referidas como o sobre estiramento que levam ao aparecimento de tensões no copo, a cristalização dos materiais ou o “*burnskin*” que afetam negativamente a transparência.

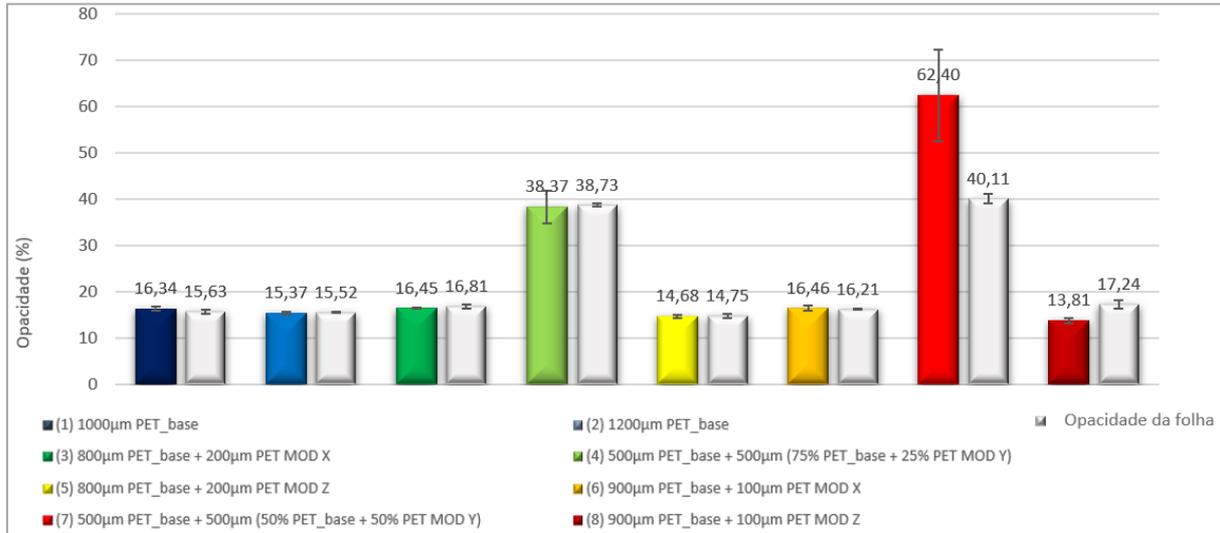


Figura 52 - Resultados do ensaio de opacidade do copo para cada amostra comparativamente com a opacidade da respetiva folha.

Pela interpretação da Figura 52, as amostras 1,2,3, 5, 6 e 8 mantiveram a transparência.

Mais uma vez, os valores para a opacidade do copo com 1000 µm e para o copo com 1200 µm, apresentaram resultados aproximados e esta pequena variação deve-se a condições de processo como, por exemplo, a temperatura das resistências utilizada na folha com 1000 µm, de 220 °C. Esta temperatura poderá ter sido suficiente para moldar o copo, no entanto, poderá ter ocorrido algum sobre estiramento que torne possível esta variação de valores entre os dois copos. Assim, um aumento da temperatura das resistências pode levar a um valor mais próximo do copo com 1200 µm.

As amostras 4 e 7 apresentaram imiscibilidade entre materiais na folha o que resultou num baixo valor para a transparência. Aquando da produção do copo, os valores de opacidade provaram que o estiramento não aumentou a sua transparência. Esta diminuição é o resultado das consequências do processo acima referidas, das tensões obtidas por sobre estiramento juntamente com a percentagem de cristalização do *PET_base* que se pode observar nos ensaios de DSC.

No caso da formulação 7, o valor da opacidade aumentou aproximadamente 20 comparativamente com a folha. Isto deve-se à linha provocada pelo punção no meio da parede do copo. Os valores dos ensaios para esta amostra variaram entre 45 % e 73 %, sendo o valor mais baixo correspondente à zona sem a linha e o mais alto à zona com a linha, resultando numa enorme variação. Neste caso é admitido o valor mais baixo, no entanto esse valor não se encontra dentro dos parâmetros requeridos.

É possível notar que o valor de desvio padrão é mais elevado para estes casos particulares, o que demonstra que o processo de termoformação tem relevância na variação da transparência dos copos. É

necessário, portanto, um controlo elevado de processo de forma a garantir que os valores são o mais baixo possível, não ultrapassando os valores definidos no projeto.

5.8 Resistência à compressão vertical - RCV

Antes de iniciar o teste de RCV procedeu-se à recolha dos dados das distribuições de espessuras dos copos em seis pontos, para cada amostra, Figura 53, de forma a auxiliar posteriormente na interpretação dos resultados obtidos pelo ensaio de RCV e a deformação ocorrida com o enchimento.

Por critérios de qualidade interna, o valor mínimo admissível de RCV para um copo termoformado, com as espessuras de folha (1000 µm) e dimensões dos copos testados, é de 14 kgf.

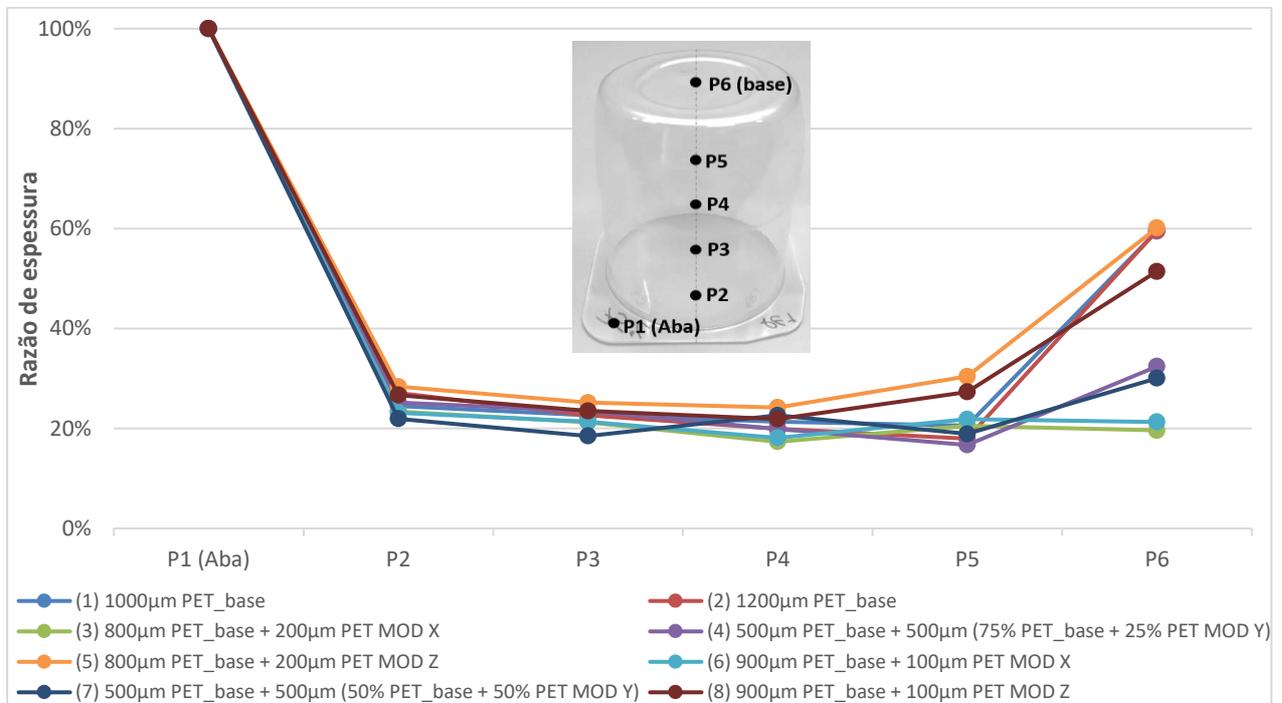


Figura 53 - Distribuição de espessuras ao longo do copo para cada amostra.

Observa-se que para os pontos de 1 a 4, no copo, não ocorreram variações de espessura que pudessem comprometer a resistência à compressão vertical. O ponto 6 revela uma elevada espessura na base para as amostras 1, 2, 5 e 8 e uma menor para as formulações 3 e 6. Para o ponto 5 que corresponde ao fim da parede, as amostras 5 e 8 apresentam uma maior espessura comparativamente às restantes, isto devido ao atraso do valor de formação de forma a que o material escoar-se para o fundo da parede e base, aumentando assim a espessura do copo nestes dois pontos, P5 e P6 respetivamente, este facto irá influenciar positivamente a RCV dos copos.

Quanto aos ensaios de RCV obtiveram-se os resultados da Tabela 39.

Tabela 39 - Resultados do ensaio de RCV.

| Formulações (espessuras totais de 1000 μm) | Resistência máxima (kgf) | Extensão na carga (mm) |
|--|-----------------------------|---------------------------|
| (1) 1000 μm <i>PET_base</i> | 10,52 \pm 1,23 | 3,98 \pm 0,00 |
| (2) 1200 μm <i>PET_base</i> | 24,47 \pm 0,36 | 1,82 \pm 0,29 |
| (3) 800 μm <i>PET_base</i> + 200 μm <i>PET MOD X</i> | 10,71 \pm 0,80 | 3,01 \pm 1,37 |
| (4) 500 μm <i>PET_base</i> + 500 μm (75 % <i>PET_base</i> + 25 % <i>PET MOD Y</i>) | 7,20 \pm 0,06 | 3,70 \pm 0,40 |
| (5) 800 μm <i>PET_base</i> + 200 μm <i>PET MOD Z</i> | 14,34 \pm 1,37 | 0,67 \pm 0,07 |
| (6) 900 μm <i>PET_base</i> + 100 μm <i>PET MOD X</i> | 10,77 \pm 0,03 | 3,95 \pm 0,03 |
| (7) 500 μm <i>PET_base</i> + 500 μm (50 % <i>PET_base</i> + 50 % <i>PET MOD Y</i>) | 7,40 \pm 0,17 | 3,81 \pm 0,22 |
| (8) 900 μm <i>PET_base</i> + 100 μm <i>PET MOD Z</i> | 16,76 \pm 3,85 | 1,81 \pm 0,27 |

A resistência à compressão é determinada pelas propriedades dos materiais e pela distribuição de espessura de material ao longo das paredes do copo. Existem duas variantes a ter em consideração: a resistência máxima e a extensão na carga. Define-se pela extensão na carga, o decréscimo em mm que o copo perde até ao ponto antes de cedência, tendo sido definido 4 mm o ponto máximo de extensão (valor definido por especificação interna). A resistência máxima é a resistência atingida aquando do valor de extensão na carga final.

A amostra 1 (*PET_base*) apesar de ter um valor de espessura elevado na base, apresenta pouca espessura no fundo da parede (P5), resultando num valor de RCV baixo. O mesmo comportamento relativo às espessuras é observado para a amostra 2, mas como a espessura inicial da folha é superior, esta revela um valor de RCV superior à anterior, não podendo ser comparadas.

No caso do *PET MOD Y*, o valor de resistência é baixo, o que poderá ser consequência da humidade presente na folha, que pode significar uma degradação da resina e uma consequente redução acentuada do IV após o processamento. Uma redução elevada de IV traduzir-se-á numa alteração de propriedades físicas dos copos e uma não otimizada distribuição de espessuras (baixos valores no ponto 5 e 6 do copo), podem justificar o baixo valor obtido para o RCV das amostras 4 e 7.

As amostras 3 e 6 apresentam baixa espessura no fundo da parede e na base do copo, para garantir um bom valor de RCV, apesar do material ter um IV relativamente elevado (0,81 dl/g para o *PET MOD X*). Apesar destas duas observações contribuírem em sentidos opostos para a resistência à compressão, verificou-se que os valores obtidos estão abaixo dos necessários por especificação.

As amostras 5 e 8 apesar de conterem *PET MOD Z* que tem um IV baixo (0,64 dl/g), o que se traduz em baixas propriedades físicas, apresentaram elevada espessura no fundo da parede e na base dos copos, contrariando o efeito negativo do IV. Por análise dos valores de RCV, pode concluir-se que a distribuição de espessuras no copo é mais influente que o IV do material relativamente à resistência à compressão. O facto deste material apresentar um IV mais baixo significa que terá uma maior mobilidade molecular, por este motivo, o material terá uma maior facilidade em escoar por ação da gravidade para o fundo durante o processo de termoformação, sendo mais fácil obter uma maior espessura no fundo da parede e na base do copo. Um controlo de temperatura da folha no processamento poderia ajudar neste efeito.

Todos os copos para os quais não se observaram distribuições de espessuras otimizadas, tem o seu valor de RCV comprometido. Para estes casos, um processo otimizado de termoformação pode melhorar os valores obtidos.

5.9 Ensaio de resistência à temperatura

Na realização dos ensaios de resistência ao enchimento com água quente para as temperaturas de 70 °C, 75 °C, 80 °C, 85 °C e 90 °C verificou-se, como era expectável, que ocorreria um decréscimo na altura dos copos com o aumento da temperatura, devido à deformação e contração do material. Com o auxílio de um paquímetro, mediram-se as alturas dos copos para as diferentes temperaturas que cada formulação suportava, Figura 54, e verificaram-se distintas deformações consoante as diferentes formulações.

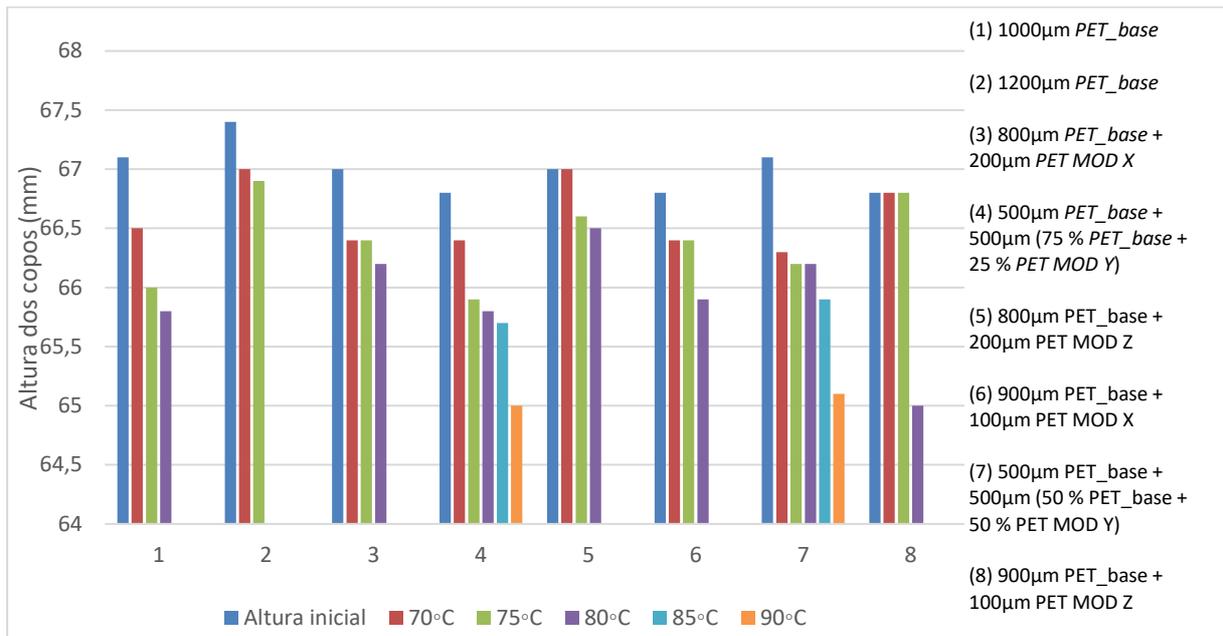


Figura 54 - Alturas dos copos após ensaio de enchimento com água quente.

A altura média inicial dos copos é de aproximadamente 67 mm. Em alguns casos os copos cederam completamente, não tendo sido considerados no gráfico os valores correspondentes a essas temperaturas de enchimento.

Analisando as amostras 1 e 2, é possível concluir que quanto maior a espessura, menor vai ser a deformação do copo ao enchimento a quente quando este apresenta a mesma composição, um aumento de espessura superior a 1200µm não seria solução devido à limitativa Tg do material. Comparando as amostras 3 e 6, é possível verificar que a utilização de *PET MOD X* em bicamada permite ao copo resistir aos 80 °C, confirmando a informação obtida pelo ensaio de DSC que indica uma Tg da matéria-prima de 80,5 °C. Pela observação do gráfico verifica-se que a amostra 3 não perdeu altura significativa com o aumento de temperatura de 75 °C para 80 °C, apresentando-se um copo estável. É possível observar uma redução de alturas nos copos para as amostras 5 e 8, quando se diminui a quantidade de *PET MOD Z* na estrutura. Apesar do valor de altura ainda ser aceitável para a amostra 8, o copo apresentou uma elevada deformação na base, não resistindo à temperatura de 80 °C. Para ser possível resistir aos 85 °C e 90 °C apenas as amostras 4 e 7 podem ser consideradas, contudo é possível observar-se que quando se procede ao enchimento a 90 °C, a perda de altura é acentuada. Apesar dessa variação, a amostra 4 foi considerada melhor opção para o enchimento a quente por comparação de custo de produção e transparência apresentada. Apesar da imiscibilidade entre os materiais, a incorporação de material com uma Tg de 117,2 °C (*PET MOD Y*), permitiu ao copo apresentar uma estrutura capaz de suportar temperaturas de 85 °C e 90 °C.

6. CONCLUSÕES

Todo o processo de desenvolvimento de folhas em PET para produção de embalagens a quente, é realizado de forma a dar resposta aos requisitos do cliente. Considerando os objetivos finais do projeto, conclui-se que a utilização dos materiais *PET MOD X*, *PET MOD Y* e *PET MOD Z* constituem soluções viáveis para melhorar a resistência à temperatura do PET.

Inicialmente a produção de um copo com a folha de espessura 1000 μm *PET_base*, apresentou resultados promissores para a temperatura de 70 °C e uma pequena deformação para os 75 °C, que foi posteriormente corrigida com o aumento da espessura de folha para 1200 μm .

A utilização de 200 μm de material *PET MOD X* em bicamada provou ser uma solução para a temperatura de enchimento de 80 °C. Após a realização dos ensaios, a formulação apresentou elevados valores de transparência na folha e no copo e a temperatura de amolecimento sofreu um aumento de 0,6 °C comparativamente com o *PET_base*. O ensaio de DSC comprovou a resistência térmica do material até aos 80 °C e a ausência de cristalização, decorrente do processamento, que justifica a elevada transparência do material. Através do espectro FTIR do material *PET MOD X*, realizou-se a análise por comparação com o espectro do PEN anteriormente efetuado, e concluiu-se que ocorreu uma alteração do anel benzénico aromático por um duplo anel naftalato, entre outras alterações relacionadas com a introdução de co-mónómeros naftalatos, na estrutura química do PET. Estas alterações concedem ao polímero propriedades superiores, aumentando o valor de Tg e diminuindo a capacidade de cristalização. Quanto ao valor de RCV, e apesar de apresentar um IV relativamente elevado, o facto do copo apresentar pouca espessura no fundo da parede e na base, influenciou negativamente o seu valor.

Relativamente ao estudo com o material *PET MOD Y*, foi selecionada a formulação 500 μm *PET_base* + 500 μm (75 % *PET_base* + 25 % *PET MOD Y*) para as temperaturas de enchimento de 85 °C e 90 °C. Apesar da resistência do copo ser elevada, a sua transparência foi afetada pela imiscibilidade apresentada pelos materiais na camada com mistura e parte por sobre estiramento do processo de termoformação. O resultado do valor de opacidade, apesar de elevado, encontrava-se dentro dos valores admissíveis ao projeto. Este valor de opacidade não está dependente da cristalização do *PET_base* como se observou no ensaio de DSC, podendo continuar a afirmar que a principal causa será a imiscibilidade dos materiais. Pela análise de FTIR, algumas bandas que se identificam no espectro obtido são possíveis ligações Nitro, comumente utilizadas quimicamente para proporcionar um aumento do valor de Tg e uma diminuição da cristalização. A falta de espessura no fundo da parede do copo e a humidade ainda presente (alteração das propriedades físicas) resultou num baixo valor de RCV da amostra.

Por último, após o estudo com o material *PET MOD Z* selecionou-se a formulação 800 μm *PET_base* + 200 μm *PET MOD Z* para a temperatura de enchimento de 80 °C. No ensaio de opacidade da folha e do copo, os valores obtidos foram de aproximadamente menos 2 % de opacidade comparativamente com o *PET_base*. Quanto à temperatura de amolecimento Vicat e ao ensaio de DSC, os resultados foram positivos, apresentando o início da sua mobilidade molecular 3 °C acima dos valores do *PET_base* e a Tg a 100,9 °C, correspondendo ao que era expectável. Não foram obtidos resultados evidentes da realização do ensaio de FTIR e, portanto, não se pode retirar conclusões. Na obtenção do copo apresentado, a facilidade de escoamento do material durante a termoformação para o fundo da parede e base, devido ao seu baixo IV, permitiu uma favorável distribuição de espessuras, resultando num valor de RCV apropriado.

Pela análise comparativa do copo com *PET MOD X* e do copo com *PET MOD Z*, este último apresenta uma maior otimização de processo, contudo o *PET MOD X* é um copo economicamente mais viável para produção, ficando a formulação 800 μm *PET_base* + 200 μm *PET MOD X*, selecionada para a temperatura de enchimento de 80 °C.

Para o processo de reciclagem, apenas os materiais *PET_base* e *PET MOD X*, são materiais recicláveis, isto porque, no processo de reciclagem os materiais passam por um processo de moagem, seguido de lavagem, sendo posteriormente encaminhados para um processo de secagem. Este último implica atingir temperaturas de aproximadamente 150 °C (muito acima da Tg do PET) que apenas polímeros cristalizados garantem que não ocorra a aglutinação de material. Os materiais referidos são os únicos com estrutura capaz de cristalizar e atender aos requisitos de reciclagem.

7. TRABALHOS FUTUROS

Para etapas futuras é proposta uma otimização das condições de processamento para a formulação $800 \mu\text{m } PET_base + 200 \mu\text{m } PET_MOD\ X$ para aumentar a espessura na base do copo, através de, por exemplo, um atraso no valor de formação (entrada de ar mais tardia para o material escoar para o fundo do copo) no processo de termoformação.

No desenvolvimento da formulação $500 \mu\text{m } PET_base + 500 \mu\text{m } (75 \% PET_base + 25 \% PET_MOD\ Y)$, um aumento da temperatura de extrusão e a redução da velocidade de rotação do fuso potencializaria na camada com mistura, a reação de transesterificação. No processo de termoformação, uma otimização exequível para melhorar a transparência seria o aumento da temperatura da folha, de forma a corrigir o sobre estiramento existente. O atraso no parâmetro da formação para conceder ao copo uma maior espessura de parede e um maior controlo do processo de secagem, também podem ser trabalhados para melhorar a distribuição de espessuras na parede e consequentemente o valor de RCV.

Também se propõe, que para a realização de ensaios por extrusão, para obtenção de produtos com mistura, seja utilizada uma extrusora com duplo-fuso, de forma a melhorar a reação de transesterificação entre os materiais. Ensaios de migração e propriedades barreira serão necessários numa próxima fase, de forma a validar/certificar os produtos obtidos.

Propõe-se também uma análise das misturas, recorrendo a técnicas de caracterização como SEM (scanning electron microscopy), SALS (small-angle- light scattering) e/ou STXM (scanning transmission X-ray microscopy) para estudar a morfologia das amostras e comparar com a miscibilidade resultante.

O uso de alguns aditivos, também é visto como uma possível solução, no entanto, a percentagem de incorporação tem de compreender os valores admitidos pela legislação.

Tendo em conta a situação atual vivida, e o objetivo final do estudo de obtenção de um produto mais sustentável que seja possível reciclar, também seria importante o estudo de incorporação de PET reciclado (RPET), por exemplo numa camada interior da estrutura coextrudida.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] “Plastics Europe.” [Online]. Available: <https://www.plasticseurope.org/en/resources/market-data>. [Acedido: 02-Feb-2020].
- [2] F. Licciardello, “Packaging, blessing in disguise. Review on its diverse contribution to food sustainability,” *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 65, pp. 32–39, 2017.
- [3] John Scheirs and Timothy E. Long, *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2004.
- [4] S. Selke and J. Culter, *Plastics Packaging*, 3rd ed. Munich: Carl Hanser Verlag, 2016.
- [5] C. A. Harper and E. M. Petrie, *Plastics Materials and Processes - A Concise Encyclopedia*, 1st ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2013.
- [6] EFSA, “Scientific Opinion on the criteria to be used for safety evaluation of a mechanical recycling process to produce recycled PET intended to be used for manufacture of materials and articles in contact with food.” 2011. [Acedido: 21-Feb-2020].
- [7] Jornal Oficial da União Europeia, “Regulamento (CE) n.º 2019/904 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 5 de junho de 2019, relativa à redução do impacto de determinados produtos de plástico no ambiente,” 2019.
- [8] K. Verghese, H. Lewis, and L. Fitzpatrick, *Packaging for sustainability*, 1st ed. Springer-Verlag, London, 2012.
- [9] R. Po, E. Occhiello, G. Giannotta, L. Pelosini, and L. Abis, “New polymeric materials for containers manufacture based on PET/PEN copolyesters and blends,” *Polym. Adv. Technol.*, vol. 7, no. 5–6, pp. 365–373, 1996.
- [10] T. A. Bullions, E. M. Edeki, F. E. Porbeni, M. Wei, X. Shuai, C. C. Rusa, A. E. Tonelli, “Intimate Blend of Poly (ethylene terephthalate) and Poly (ethylene 2, 6-naphthalate) via Formation with and coalescence from their common inclusion compound with γ cyclodextrin,” *Polym. Sci.*, pp. 139–148, 2002.
- [11] Jornal Oficial da União Europeia, “Regulamento (CE) n.º 1935/2004 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 27 de outubro de 2004, relativo aos materiais e objetos destinados a entrar em contacto com os alimentos,” 2004.
- [12] Jornal Oficial da União Europeia, “Regulamento (UE) n.º 10/2011 da Comissão, de 14 janeiro de 2011, relativo aos materiais e objetos de matéria plástica destinados a entrar em contacto com os alimentos,” 2011.

- [13] Jornal Oficial da União Europeia, “Regulamento (CE) n.º 2019/794 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 15 de maio de 2019, relativo a um plano de controlo coordenado com vista a determinar a prevalência de certas substâncias que migram de materiais e objetos destinados a entrar em contacto com os alimentos,” 2019.
- [14] T. A. Osswald, G. Menges, T. A. Osswald, and G. Menges, *Material Science of Polymers for Engineers*, 3rd ed. Munich, Carl Hanser Verlag, 2012.
- [15] Z. Gan, K. Kuwabara, M. Yamamoto, and H. Abe, “Solid-state structures and thermal properties of aliphatic – aromatic poly (butylene adipate-co-butylene terephthalate) copolyesters,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 83, pp. 289–300, 2004.
- [16] R. G. Griskey, *Polymer Process Engineering*, Dordrecht, Chapman & Hall, 1995.
- [17] C. Rauwendaal, *Polymer Extrusion*, 5th ed. Munich: Carl Hanser Verlag, 2014.
- [18] M. Kutz, *Applied Plastics Engineering Handbook*, Elsevier, vol. 4, no. 1. 2016.
- [19] S. Manrich, “Processamento de Termoplásticos,” 1o., Artliber, Ed. São Paulo, 2005.
- [20] F. Awaja and D. Pavel, “Recycling of PET,” *Eur. Polym. J.*, vol. 41, no. 7, pp. 1453–1477, 2005.
- [21] M. J. Stevens and J. A. Covas, *Extruder Principles and Operation*. 2nd ed. Chapman & Hall, Braga, 1995.
- [22] H. F. Giles, J. R. Wagner, and E. M. Mount, *Extrusion: the definitive processing guide and handbook*, no. November. 2005.
- [23] J. L. Throne, *Understanding Thermoforming*. 2nd ed. Hanser, Dunedin, 2008.
- [24] Mark, F.S., *Advanced Thermoforming: Methods, Machines and Materials, Applications and Automation*, vol. 53, pp. 1689-1699, 2013.
- [25] J. R. D. David, R. H. Graves, and T. Szemplenski, *Handbook of Aseptic Processing and Packaging*, 2nd ed. CRC Press, Boca Raton, 2013.
- [26] Jerry M. Fischer, *Handbook of Molded Part Shrinkage and Warpage*, William Andrew Inc., Norwich, 2004.
- [27] S. A. Ashter, *Thermoforming of Single and Multilayer Laminates*. Elsevier, Waltham, 2014.
- [28] M. Manfredi and G. Vignali, “Comparative Life Cycle Assessment of hot filling and aseptic packaging systems used for beverages,” *J. Food Eng.*, vol. 147, pp. 39–48, 2015.
- [29] G. L. Robertson, *Food packaging, principle and practices*, no. 3. Sound Parkway, Taylor & Francis Group, 2013.

- [30] F. Hannay, "Rigid Plastics Packaging - Materials, Processes and Applications," vol. 13, no. 7, p. 139, 2016.
- [31] L. E. Garver and G. L. Kimbrough, "System, method and apparatus for hot fill PET container", Cleveland, 1991.
- [32] A. L. Rippen, "Aseptic Packaging of Grade a Dairy Products," *J. Dairy Sci.*, vol. 53, pp. 111–115, 1970.
- [33] Jorge, N. (2013). "Embalagens para Alimentos". Pró-Reitoria de Graduação, Universidade Estadual Paulista, São Paulo, Brasil.
- [34] F. Poças, "Migration From Packaging and Food Contact Materials Into Foods," *Ref. Modul. Food Sci.*, pp. 1–18, 2018.
- [35] P. Subramaniam, *The stability and shelf life of food*. 2nd ed. Persis Subramaniam, Duxford, 2016.
- [36] The Editors of Encyclopaedia Britannica, "Polyethylene terephthalate chemical compound." [Online]. Available: <https://www.britannica.com/science/polyethylene-terephthalate>. [Accessed: 05-Oct-2020].
- [37] Z. Chen, J. N. Hay, and M. J. Jenkins, "The thermal analysis of poly (ethylene terephthalate) by FTIR spectroscopy," *Thermochim. Acta*, vol. 552, pp. 123–130, 2013.
- [38] R. M. R. Wellen and M. S. Rabello, "The kinetics of isothermal cold crystallization and tensile properties of poly (ethylene terephthalate)", *Journal of Materials Science*, pp. 6099–6104, 2005.
- [39] M. S. Rabello and R. M. R. Wellen, "Estudo da cristalização a frio do poli (tereftalato de etileno) (PET) para produção de embalagens", *Revista Eletrônica de materiais e Processos*, vol. 2, pp. 1–9, 2008
- [40] S. R. Tharmapuram and S. A. Jabarin, "Processing characteristics of PET/PEN blends, part 1: Extrusion and transesterification reaction kinetics," *Adv. Polym. Technol.*, vol. 22, no. 2, pp. 137–146, 2003.
- [41] B. García-Gaitán, M. D. P. Pérez-González, M. C. Zárate-Acevedo, A. Martínez-Richa, G. Luna-Bárceñas, and S. M. Nuño-Donlucas, "Synthesis and characterization of a poly(ether-ester) copolymer from poly(2,6 dimethyl-1,4-phenylene oxide) and poly(ethylene terephthalate)," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 99, no. 5, pp. 2124–2131, 2005.
- [42] D. P. R. Kint, A. M. De Ilarduya, and S. Muñoz-Guerra, "Poly(ethylene terephthalate) copolymers containing 5-nitroisophthalic units. II. Crystallization studies," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 39, no. 13, pp. 1553–1564, 2001.
- [43] D. J. Fenoglio and J. J. Foster, "The effect of the t-butyl substituent on polymer properties in homopolymer systems," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 28, no. 10, pp. 2753–2764, 1990.

- [44] A. Fernandes, “Hefestos - Desenvolvimento de folhas em polietileno tereftalato (PET) para produção de embalagens para enchimento a quente,” Universidade do Minho, Guimarães, 2019.
- [45] D. Chen and H. G. Zachmann, “Glass transition temperature of copolyesters of PET, PEN and PHB as determined by dynamic mechanical analysis,” Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, University of Hamburg, Bundesstrasse, Hamburg, Germany, 1990.
- [46] M. Balachandar, T. Balakrishnan, and H. Kothandaraman, “Glass transition and melting temperatures of random copolyesters of poly(ethylene terephthalate) with p-hydroxybenzoic acid, 3,” *Die Makromol. Chemie*, vol. 184, no. 2, pp. 443–453, 1983.
- [47] D. Lin-Vien, N. B. Colthup, J. G. Grasselli, and W. G. Fateley, “The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules”. Academic Press, 1991.
- [48] A. Pouzada, A. S.; Bernardo, C. A., “Introdução à Engenharia de Polímeros”, Universidade do Minho, Braga 1983..
- [49] D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, and J. R. Vyvyan, “Introdução à Espectroscopia”, 4ª ed. Cengage Learning, Washington, 2006.
- [50] M. Edge, R. Wiles, N. Allen, W. McDonald, S. Mottock, “Characterization of the species responsible for yellowing in melt degraded aromatic polyesters” *Polymer Degradation and Stability*, pp. 141–151, 1996.
- [51] F. A. Shepherd and R. R. Light, “Tricomponent polymer blends of poly(ethylene terephthalate), poly(ethylene naphthalate) and a copolyester”, Kingsport 1991.
- [52] R. M. Silverstein, F. X. Webster, and D. J. Kiemle, “Spectrometric identification of organic compounds”, 7th ed. John Wiley & Sons, New York, 2005.

ANEXOS

Anexo A – Condições de Processamento de extrusão e termoformação para o PS e APET.

Tabela 40 - Tabela de comparação do processamento do PS com o APET (extrusão e termoformação), (adaptado de [25]).

| Processo | PS | APET |
|---------------|--|--|
| Secagem | Nenhuma | <ul style="list-style-type: none"> • Requer uma pré-secagem para evitar degradação hidrolítica; • A moagem requer cristalização antes da pré-secagem; |
| Extrusão | <ul style="list-style-type: none"> • Processo amorfo (170 °C e 240 °C); • Defeitos podem ser detetados durante a extrusão; | <ul style="list-style-type: none"> • Ponto de fusão cristalino > 240 °C; • Processamento (290 °C – 240 °C); • Propriedades perdidas devido à degradação, não são detetáveis facilmente; • Viscosidade baixa; |
| Calandragem | <ul style="list-style-type: none"> • Nenhuma limitação na largura da folha ou velocidade de linha; • Maior força de calandragem necessária; • Output: 5.5 kg/kwh; | <ul style="list-style-type: none"> • Devido à baixa resistência à fusão, existem limitações na largura da folha e potencial de cristalização; • Superfície de calandra apropriada para evitar um arrefecimento descontrolado; • Output: 4.7kg/kwh; |
| Termoformação | <ul style="list-style-type: none"> • Não é necessária uma pré-secagem do material; • PS é considerado referência para facilitar a termoformação e não são necessários requisitos especiais; • PS em FFS é referência para facilitar a termoformação e para unitização; • Output: 40 ciclos/min para um copo de 450 mL; | <ul style="list-style-type: none"> • Necessário pré-secagem • Perda não detetável de propriedades devido à umidade; • Potencial cristalização; • Dificuldade de termoformação aumenta com a espessura da folha; • Nenhum conceito de unificação; • Output: 31 ciclos/min para um copo de 450 mL; |
| Corte | <ul style="list-style-type: none"> • Corte de 2/3 da espessura total da folha; | <ul style="list-style-type: none"> • Corte em 100 % da espessura da folha; • Corte a quente de preferência, para reduzir os requisitos de força; |

Anexo B – Resultados gerais dos ensaios realizados.

Tabela 41 - Resultados da distribuição de espessuras das paredes das folhas.

| Distribuição de espessura das paredes da folha | | | | | | |
|---|------------------------|------|------|------|------|------|
| Referência Amostra | Pontos analisados (µm) | | | | | |
| | P1 | P2 | P3 | P4 | P5 | P6 |
| (1) 1000µm PET_base | 1020 | 1030 | 1030 | 1040 | 1073 | 1023 |
| (2) 1200µm PET_base | 1210 | 1205 | 1201 | 1206 | 1203 | 1202 |
| (3) 800µm PET_base + 200µm PET MOD X | 1015 | 1030 | 1046 | 1061 | 1057 | 1053 |
| (4) 500µm PET_base + 500µm (75% PET_base + 25% PET MOD Y) | 1029 | 1048 | 1047 | 1050 | 1055 | 1053 |
| (5) 800µm PET_base + 200µm PET MOD Z | 1080 | 1073 | 1075 | 1064 | 1055 | 1034 |
| (6) 900µm PET_base + 100µm PET MOD X | 1004 | 1012 | 1051 | 1050 | 1040 | 1037 |
| (7) 500µm PET_base + 500µm (50% PET_base + 50% PET MOD Y) | 1056 | 1051 | 1048 | 1061 | 1062 | 1066 |
| (8) 900µm PET_base + 100µm PET MOD Z | 1043 | 1050 | 1080 | 1065 | 1067 | 1064 |

Tabela 42 - Resultados da distribuição de espessuras das paredes do copo.

| Distribuição de espessura das paredes do copo | | | | | | |
|---|-------------------|------------|------|------|------------|--------------------|
| Referência Amostra | Pontos analisados | Nº ensaios | | | Média (µm) | Razão de espessura |
| | | 1º | 2º | 3º | | |
| (1) 1000µm PET_base | P1 (Aba) | 955 | 956 | 885 | 932 | 100% |
| | P2 | 226 | 239 | 220 | 228 | 24% |
| | P3 | 215 | 219 | 198 | 211 | 23% |
| | P4 | 205 | 193 | 199 | 199 | 21% |
| | P5 | 188 | 197 | 190 | 192 | 21% |
| | P6 | 558 | 554 | 551 | 554 | 59% |
| (2) 1200µm PET_base | P1 (Aba) | 1097 | 1088 | 1057 | 1081 | 100% |
| | P2 | 286 | 289 | 304 | 293 | 27% |
| | P3 | 239 | 242 | 252 | 244 | 23% |
| | P4 | 201 | 221 | 225 | 216 | 20% |
| | P5 | 194 | 198 | 190 | 194 | 18% |
| | P6 | 647 | 634 | 650 | 644 | 60% |
| (3) 800µm PET_base + 200µm PET MOD X | P1 (Aba) | 1050 | 1046 | 1043 | 1046 | 100% |
| | P2 | 242 | 245 | 248 | 245 | 23% |
| | P3 | 225 | 224 | 218 | 222 | 21% |
| | P4 | 186 | 182 | 176 | 181 | 17% |
| | P5 | 233 | 223 | 188 | 215 | 21% |
| | P6 | 203 | 203 | 210 | 205 | 20% |
| (4) 500µm PET_base + 500µm (75% PET_base + 25% PET MOD Y) | P1 (Aba) | 1000 | 998 | 997 | 998 | 100% |
| | P2 | 251 | 255 | 249 | 252 | 25% |
| | P3 | 230 | 233 | 240 | 234 | 23% |
| | P4 | 202 | 197 | 196 | 198 | 20% |
| | P5 | 169 | 162 | 169 | 167 | 17% |
| | P6 | 324 | 320 | 327 | 324 | 32% |
| (5) 800µm PET_base + 200µm PET MOD Z | P1 (Aba) | 799 | 844 | 796 | 813 | 100% |
| | P2 | 229 | 237 | 226 | 231 | 28% |
| | P3 | 205 | 206 | 203 | 205 | 25% |
| | P4 | 199 | 197 | 194 | 197 | 24% |
| | P5 | 241 | 248 | 253 | 247 | 30% |
| | P6 | 489 | 496 | 482 | 489 | 60% |
| (6) 900µm PET_base + 100µm PET MOD X | P1 (Aba) | 996 | 984 | 974 | 985 | 100% |
| | P2 | 232 | 224 | 228 | 228 | 23% |
| | P3 | 212 | 211 | 208 | 210 | 21% |
| | P4 | 180 | 178 | 177 | 178 | 18% |
| | P5 | 218 | 212 | 215 | 215 | 22% |
| | P6 | 212 | 208 | 209 | 210 | 21% |
| (7) 500µm PET_base + 500µm (50% PET_base + 50% PET MOD Y) | P1 (Aba) | 1031 | 1031 | 1037 | 1033 | 100% |
| | P2 | 226 | 224 | 230 | 227 | 22% |
| | P3 | 186 | 192 | 195 | 191 | 18% |
| | P4 | 235 | 230 | 236 | 234 | 23% |
| | P5 | 196 | 195 | 195 | 195 | 19% |
| | P6 | 322 | 305 | 304 | 310 | 30% |
| (8) 900µm PET_base + 100µm PET MOD Z | P1 (Aba) | 876 | 892 | 939 | 902 | 100% |
| | P2 | 244 | 248 | 230 | 241 | 27% |
| | P3 | 221 | 211 | 204 | 212 | 23% |
| | P4 | 208 | 213 | 171 | 197 | 22% |
| | P5 | 256 | 277 | 206 | 246 | 27% |
| | P6 | 471 | 468 | 453 | 464 | 51% |

Tabela 43 - Resultados da variação de opacidade ao longo da folha.

| Opacidade da folha | | | | | | | |
|---|-----------|--------|--------|--------|--------|-----------|---------------|
| Referência Amostra | Nº Ensaio | | | | | Média (%) | Desvio padrão |
| | 1º | 2º | 3º | 4º | 5º | | |
| (1) 1000µm PET_base | 16,410 | 14,930 | 15,570 | 15,860 | 15,360 | 15,626 | 0,496 |
| (2) 1200µm PET_base | 15,400 | 15,570 | 15,640 | 15,410 | 15,570 | 15,518 | 0,096 |
| (3) 800µm PET_base + 200µm PET MOD X | 17,450 | 16,570 | 16,500 | 16,320 | 17,200 | 16,808 | 0,437 |
| (4) 500µm PET_base + 500µm (75% PET_base + 25% PET MOD Y) | 39,070 | 38,620 | 38,300 | 38,580 | 39,100 | 38,734 | 0,307 |
| (5) 800µm PET_base + 200µm PET MOD Z | 14,470 | 14,570 | 15,540 | 14,550 | 14,610 | 14,748 | 0,399 |
| (6) 900µm PET_base + 100µm PET MOD X | 16,250 | 16,440 | 16,050 | 16,070 | 16,220 | 16,206 | 0,141 |
| (7) 500µm PET_base + 500µm (50% PET_base + 50% PET MOD Y) | 39,890 | 41,210 | 38,550 | 39,910 | 40,990 | 40,110 | 0,949 |
| (8) 900µm PET_base + 100µm PET MOD Z | 16,900 | 17,880 | 16,680 | 18,500 | 16,220 | 17,236 | 0,833 |

Tabela 44 - Resultados da variação de opacidade ao longo do copo.

| Opacidade do copo | | | | | | | |
|---|-----------|--------|--------|--------|--------|-----------|---------------|
| Referência Amostra | Nº Ensaio | | | | | Média (%) | Desvio padrão |
| | 1º | 2º | 3º | 4º | 5º | | |
| (1) 1000µm PET_base | 16,600 | 16,870 | 16,230 | 15,750 | 16,260 | 16,342 | 0,378 |
| (2) 1200µm PET_base | 15,200 | 15,190 | 15,920 | 15,300 | 15,230 | 15,368 | 0,279 |
| (3) 800µm PET_base + 200µm PET MOD X | 16,630 | 16,450 | 16,410 | 16,410 | 16,340 | 16,448 | 0,098 |
| (4) 500µm PET_base + 500µm (75% PET_base + 25% PET MOD Y) | 36,230 | 36,440 | 45,330 | 37,730 | 36,110 | 38,368 | 3,529 |
| (5) 800µm PET_base + 200µm PET MOD Z | 14,220 | 14,420 | 14,840 | 14,930 | 14,990 | 14,680 | 0,304 |
| (6) 900µm PET_base + 100µm PET MOD X | 16,550 | 16,980 | 15,510 | 16,390 | 16,850 | 16,456 | 0,517 |
| (7) 500µm PET_base + 500µm (50% PET_base + 50% PET MOD Y) | 62,930 | 59,110 | 45,780 | 70,380 | 73,820 | 62,404 | 9,813 |
| (8) 900µm PET_base + 100µm PET MOD Z | 13,370 | 13,480 | 14,020 | 13,280 | 14,880 | 13,806 | 0,595 |

Tabela 45 - Resultados da contração longitudinal e transversal da folha.

| Contração da folha | | | | | |
|---|---------|----------------------|---------------------|------------------------|------------------------|
| Referência Amostra | Inicial | Diminuição | | Razão de contração (L) | Razão de contração (T) |
| | | Sentido Longitudinal | Sentido transversal | | |
| (1) 1000µm PET_base | 100 | 5,2 | 2,5 | 5% | 3% |
| (2) 1200µm PET_base | 100 | 5,6 | 2,7 | 6% | 3% |
| (3) 800µm PET_base + 200µm PET MOD X | 100 | 4,3 | 2,0 | 4% | 2% |
| (4) 500µm PET_base + 500µm (75% PET_base + 25% PET MOD Y) | 100 | 4,3 | 1,4 | 4% | 1% |
| (5) 800µm PET_base + 200µm PET MOD Z | 100 | 5,2 | 1,3 | 5% | 1% |
| (6) 900µm PET_base + 100µm PET MOD X | 100 | 3,5 | 2,0 | 4% | 2% |
| (7) 500µm PET_base + 500µm (50% PET_base + 50% PET MOD Y) | 100 | 3,6 | 2,9 | 4% | 3% |
| (8) 900µm PET_base + 100µm PET MOD Z | 100 | 3,3 | 2,6 | 3% | 3% |

Tabela 46 - Resultados da Temperatura Vicat.

| Temperatura Vicat (°C) | | | | | |
|---|------------|--------|--------|------------|---------------|
| Referência Amostra | Nº Ensaios | | | Média (°C) | Desvio padrão |
| | 1º | 2º | 3º | | |
| (1) 1000µm PET_base | 68,800 | 68,900 | 69,100 | 68,933 | 0,125 |
| (2) 1200µm PET_base | 68,200 | 67,900 | 68,500 | 68,200 | 0,245 |
| (3) 800µm PET_base + 200µm PET MOD X | 69,300 | 69,500 | 69,600 | 69,467 | 0,125 |
| (4) 500µm PET_base + 500µm (75% PET_base + 25% PET MOD Y) | 68,800 | 69,000 | 68,700 | 68,833 | 0,125 |
| (5) 800µm PET_base + 200µm PET MOD Z | 71,200 | 72,500 | 71,900 | 71,867 | 0,531 |
| (6) 900µm PET_base + 100µm PET MOD X | 68,100 | 68,400 | 68,200 | 68,233 | 0,125 |
| (7) 500µm PET_base + 500µm (50% PET_base + 50% PET MOD Y) | 71,400 | 71,900 | 71,900 | 71,733 | 0,236 |
| (8) 900µm PET_base + 100µm PET MOD Z | 70,900 | 70,700 | 71,000 | 70,867 | 0,125 |

Anexo C – Resultados do ensaio de opacidade nas folhas e nos copos

Tabela 47 - Resultado dos ensaios de opacidade nas folhas.

| Referência Amostras | Média | Desvio padrão |
|---|--------|---------------|
| (1) 1000 μm <i>PET_base</i> | 15,626 | 0,496 |
| (2) 1200 μm <i>PET_base</i> | 15,518 | 0,096 |
| (3) 800 μm <i>PET_base</i> + 200 μm <i>PET MOD X</i> | 16,808 | 0,437 |
| (4) 500 μm <i>PET_base</i> + 500 μm (75 % <i>PET_base</i> + 25 % <i>PET MOD Y</i>) | 38,734 | 0,307 |
| (5) 800 μm <i>PET_base</i> + 200 μm <i>PET MOD Z</i> | 14,748 | 0,399 |
| (6) 900 μm <i>PET_base</i> + 100 μm <i>PET MOD X</i> | 16,206 | 0,141 |
| (7) 500 μm <i>PET_base</i> + 500 μm (50 % <i>PET_base</i> + 50 % <i>PET MOD Y</i>) | 40,11 | 0,949 |
| (8) 900 μm <i>PET_base</i> + 100 μm <i>PET MOD Z</i> | 17,236 | 0,833 |

Tabela 48 - Resultado dos ensaios de opacidade nos copos.

| Referência Amostras | Média | Desvio padrão |
|---|--------|---------------|
| (1) 1000 μm <i>PET_base</i> | 16,342 | 0,378 |
| (2) 1200 μm <i>PET_base</i> | 15,368 | 0,279 |
| (3) 800 μm <i>PET_base</i> + 200 μm <i>PET MOD X</i> | 16,448 | 0,098 |
| (4) 500 μm <i>PET_base</i> + 500 μm (75 % <i>PET_base</i> + 25 % <i>PET MOD Y</i>) | 38,368 | 3,529 |
| (5) 800 μm <i>PET_base</i> + 200 μm <i>PET MOD Z</i> | 14,68 | 0,304 |
| (6) 900 μm <i>PET_base</i> + 100 μm <i>PET MOD X</i> | 16,456 | 0,517 |
| (7) 500 μm <i>PET_base</i> + 500 μm (50 % <i>PET_base</i> + 50 % <i>PET MOD Y</i>) | 62,404 | 9,813 |
| (8) 900 μm <i>PET_base</i> + 100 μm <i>PET MOD Z</i> | 13,806 | 0,595 |

Anexo D – Resultados do ensaio de Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

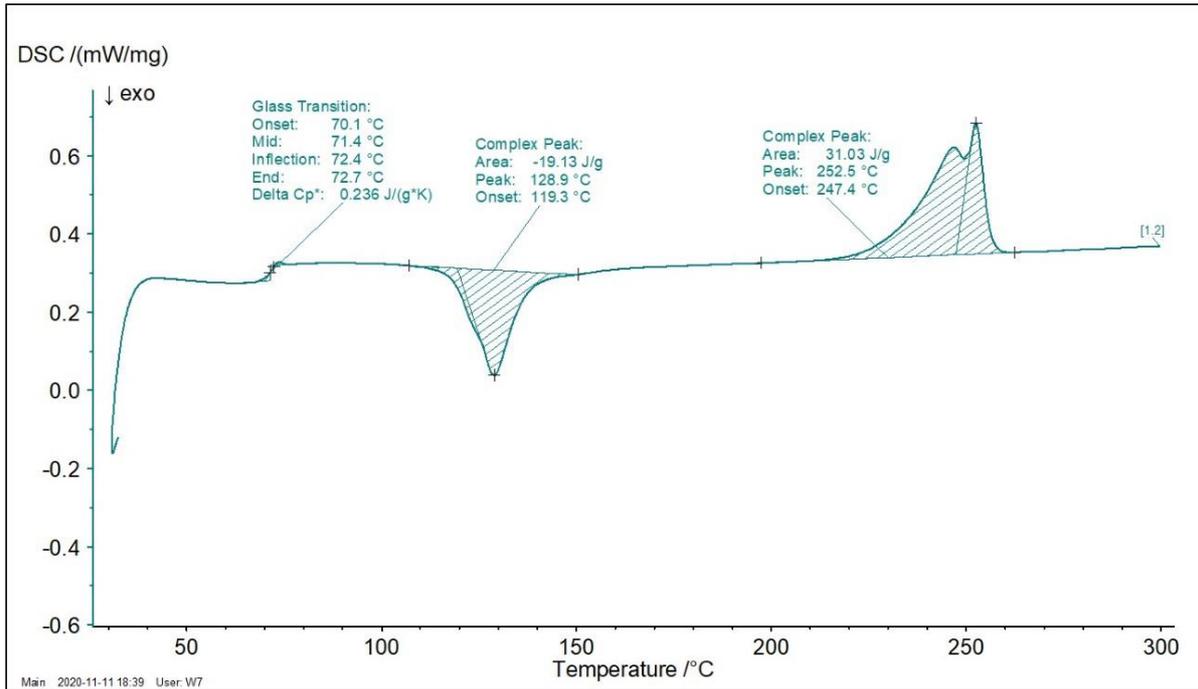


Figura 55 - Ensaio DSC da formulação 500 µm PET_base + 500 µm (75 % PET_base + 25 % PET MOD Y) correspondente à rampa de aquecimento da amostra.

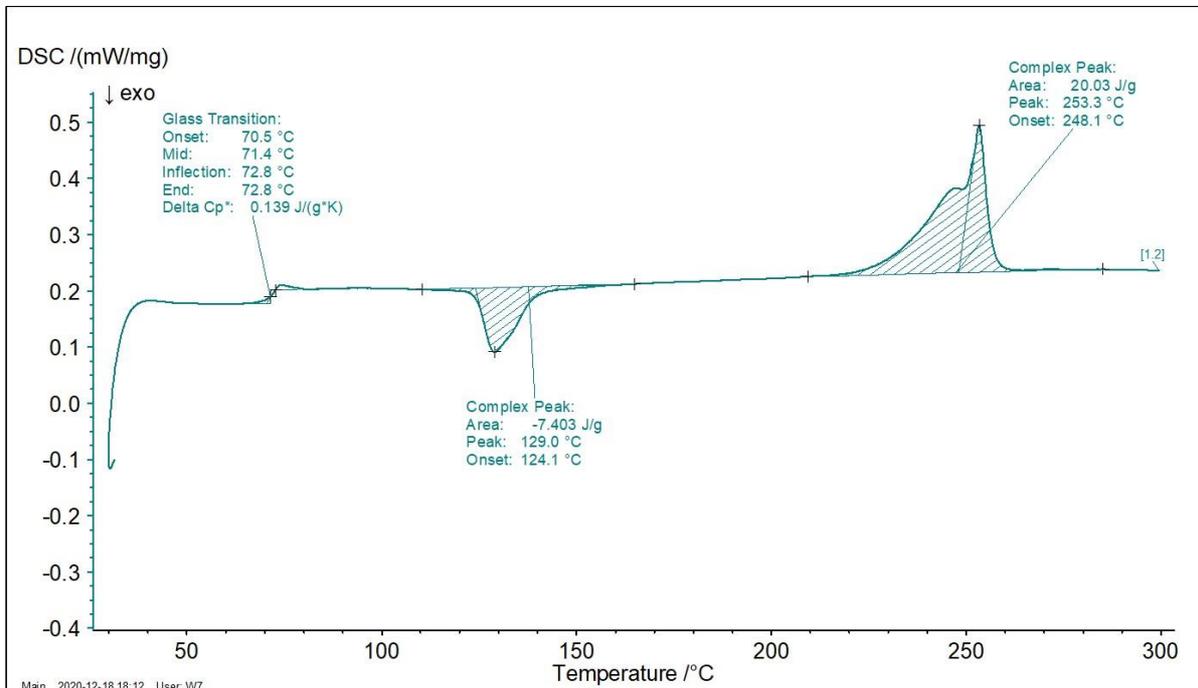


Figura 56 - Ensaio DSC da formulação 500 µm PET_base + 500 µm (50 % PET_base + 50 % PET MOD Y) correspondente à rampa de aquecimento da amostra.

Anexo E – Resultados do ensaio de Espectrofotometria de infravermelhos (FTIR)

Tabela 48 - Bandas e posicionamento do PET_base no espectro do FTIR.

| Bandas | | Posicionamento no espectro (cm^{-1}) |
|---|---|--|
| Grupo O-H (hidroxila) | | 3432 |
| Grupo C-H (anel aromático) | | 3102, 3068 e 3054 |
| Grupo C-H (alifático) | | 2960, 2890 e 2858 |
| Grupo C=O de ácidos carboxílicos | | 1732 e 1715 |
| Grupo C=C (anel aromático), vibrações da estrutura aromática com estiramento. Banda média/intensa. | | 1613, 1578, 1525 e 1504 |
| Estiramento do grupo C-O, deformação do grupo O-H e modos de vibração de flexão e agitação vibracional do segmento de etileno glicol. | Grupo metileno CH ₂ nos alcanos | 1455 |
| | Deformação de C-H nos alcanos | 1409 |
| | Agitação CH ₂ | 1371 e 1340 |
| Estiramento do grupo éster -C-O-C=O- | | 1243, 1174 |
| Estiramento do grupo éster -C-O-C- | | 1123 |
| Grupo metileno e vibrações da ligação éster C-O | | 1042 |
| Anel C-H no plano | | 1018 |
| Anéis aromáticos | Estiramento assimétrico de C-O | 973 |
| | Anel ArC-H fora de plano | 874 |
| | 2 H adjacentes (anéis para-substituídos e 1,2,3,4-tetrassubstituídos) | 843 |
| | Estiramento de ligação C-H | 728 e 712 |

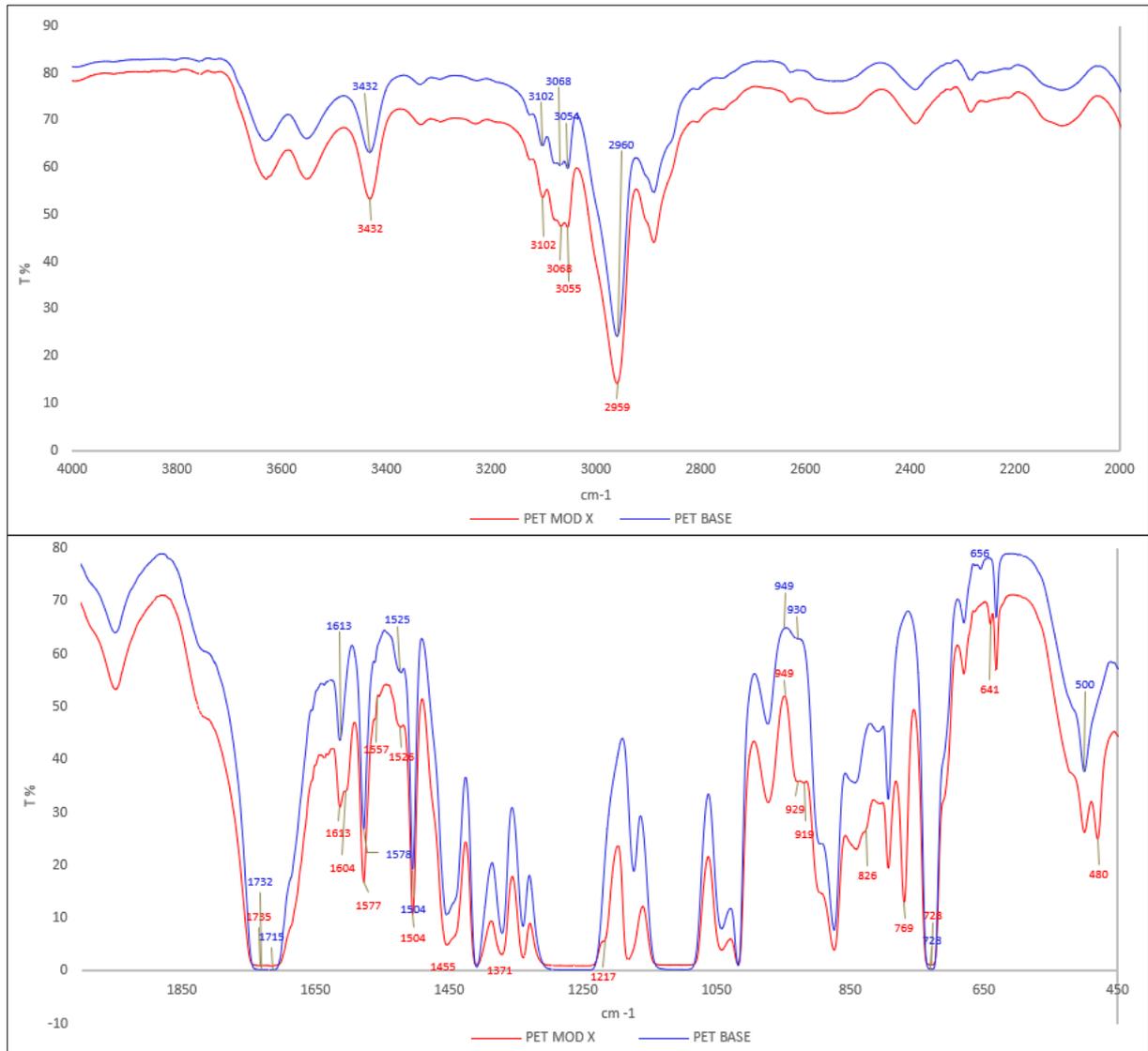


Figura 57 - Espectro FTIR das amostras PET MOD X e PET_base.

Tabela 49 - Possíveis alterações na estrutura do PET MOD X por análise do espectro do FTIR.

| Posicionamento no espectro PET_base e PET MOD X (cm⁻¹) | Posicionamento apenas no espectro PET MOD X (cm⁻¹) | Possíveis modificações na estrutura PET MOD X |
|--|--|--|
| - | 1604 | Introdução de co-monomeros naftalatos [3] |
| - | 1217 | Introdução de co-monomeros naftalatos [3] |
| - | 826 | Substituição do anel benzênico aromático do PET pelo duplo anel naftalato aromático do PEN [3] |
| - | 641 | Introdução de co-monomeros naftalatos [3] |
| - | 480 | Introdução de co-monomeros naftalatos [3] |

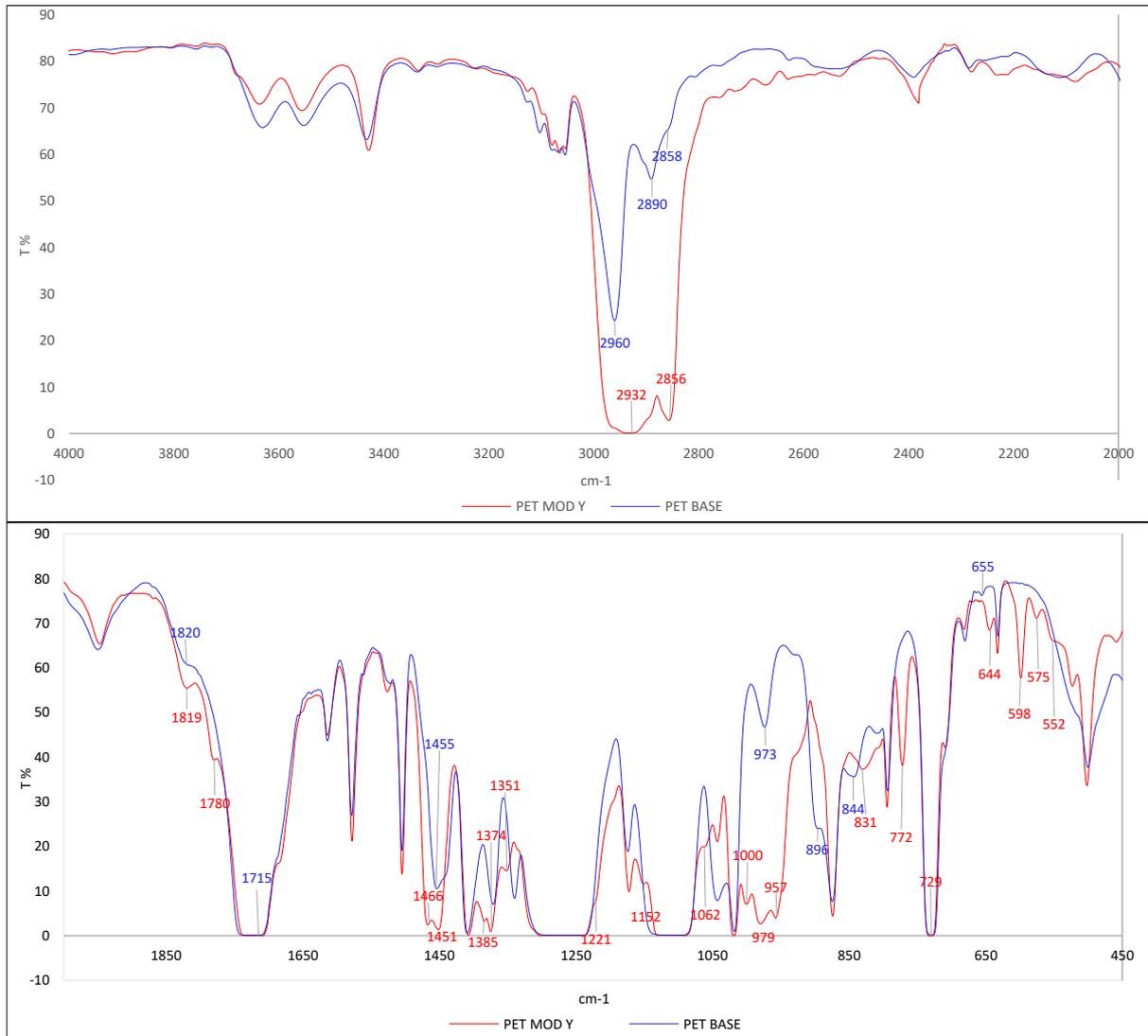


Figura 58 - Espectro FTIR das amostras PET MOD Y e PET_base.

Tabela 50 - Possíveis alterações na estrutura do PET MOD Y por análise do espectro do FTIR.

| Posicionamento no espectro <i>PET_base</i> e <i>PET MOD Y</i> (cm^{-1}) | Posicionamento apenas no espectro <i>PET MOD Y</i> (cm^{-1}) | Possíveis modificações na estrutura <i>PET MOD Y</i> | |
|---|--|--|--|
| - | 1780 | Anidrido, porque apresenta duas absorções C=O próximas a 1300-1000 cm^{-1} [52] | |
| - | 1466 | Dobra no plano ou tesoura (CH_2) [52] | |
| - | 1385 | Dobra C-H Aldeídica [52] | |
| - | 1351 | Estiramento ($N=O$) ₂ em ($ArNO_2$) [52] | OU Absorção de hidrocarbonetos devido a vibrações de metileno são observadas na região 1350-1150 cm^{-1} [52] |
| - | 1221 e 1152 | Estiramento - C-O-C- assimétrico [52] | |
| - | 1062 | Estiramento -C-O-C- simétrico OU Estiramento -C-N- [52] | |
| 1018 | 1000 | N/A | |
| aprox. 973 | 957 | N/A | |
| - | 831 | Substituição do anel benzénico aromático do PET pelo duplo anel naftalato aromático do PEN [3] OU Ligação -N-O- [52] | |
| - | 772 | Introdução de co-monómeros naftalatos [3] OU Vibrações de curvatura NO_2 [52] | |

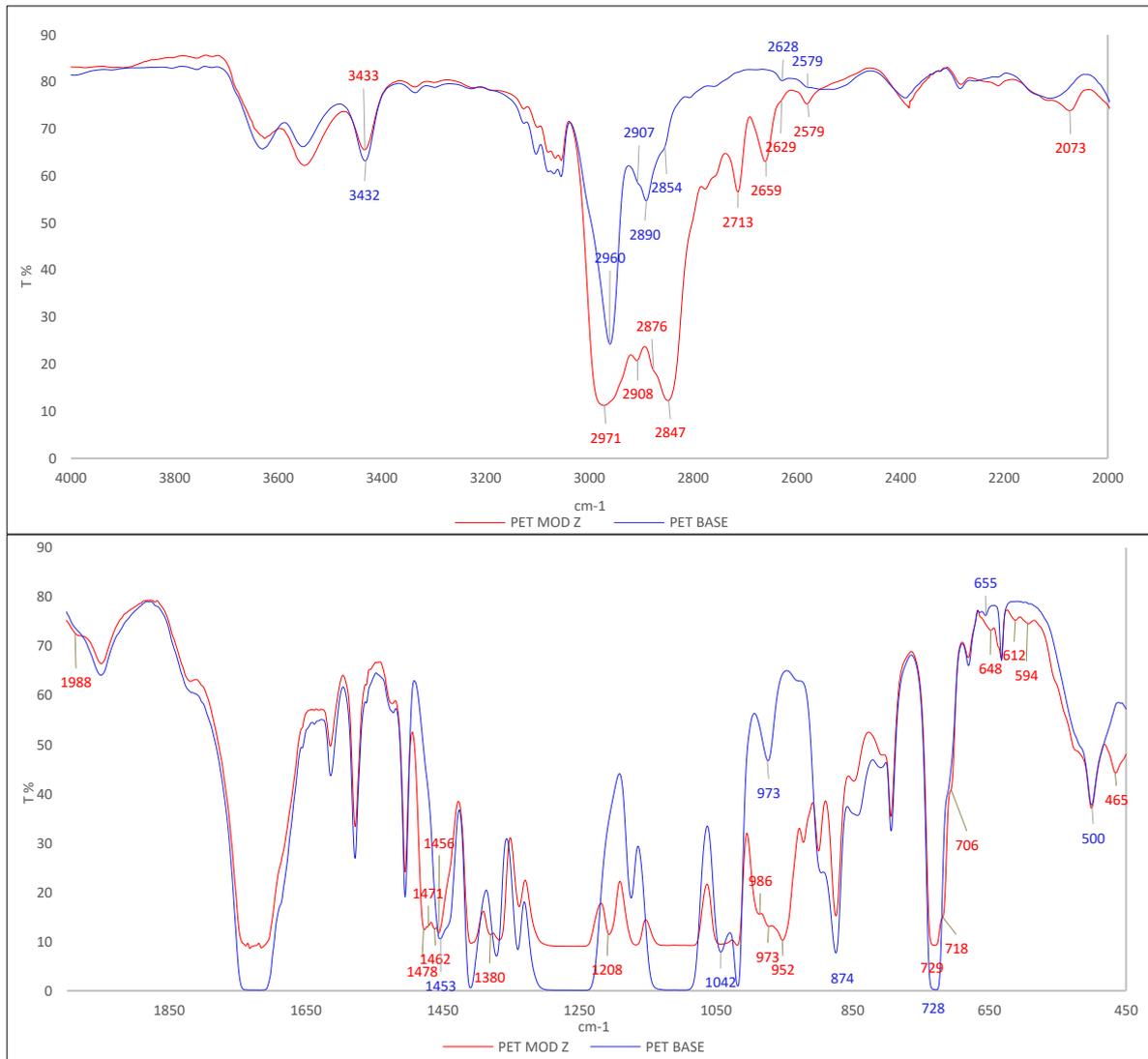


Figura 59 - Espectro FTIR das amostras PET MOD Z e PET_base.

Tabela 51 - Possíveis alterações na estrutura do PET MOD Z por análise do espectro do FTIR.

| Posicionamento no espectro PET_base e PET MOD Z (cm^{-1}) | Posicionamento apenas no espectro PET MOD Z (cm^{-1}) | Possíveis modificações na estrutura PET MOD Z |
|--|--|---|
| - | 2971 | Estiramento -C-H- Alifático (sobreposto pelo estiramento -N-H-) em $C = CH_2$ [52] |
| Aprox. 2907 | 2876 e 2847 | Vibrações de estiramento -C-H- associadas a grupos Metil e Metileno [52] |
| - | 2713 | Estiramento -C-H- de grupos Aldeídos [52] |
| - | 2659 | N/A |
| - | 1478 | Estiramento C=C no anel Aromático [52] |
| - | 1471, 1462, 1380 | A forte ressonância nos sistemas aromáticos que contêm grupos NO_2 , a vibração simétrica NO_2 é deslocada para frequências mais baixas e aumenta a intensidade. [52] OU Dobra no plano ou tesoura CH_2 [52] |
| aprox. 1174 | 1208 | Estiramento assimétrico -C-O-C- [52] |

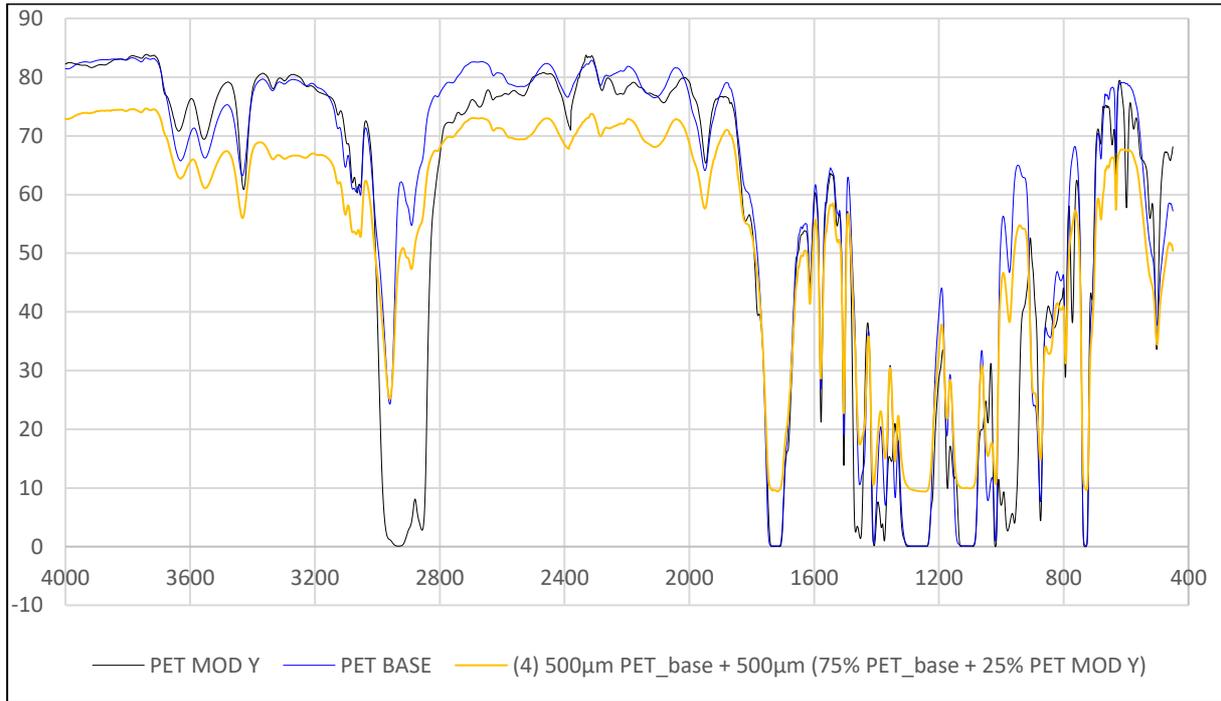


Figura 60 - Espectro FTIR da amostra 500 µm PET_base + 500 µm (75 % PET_base + 25 % PET MOD Y).

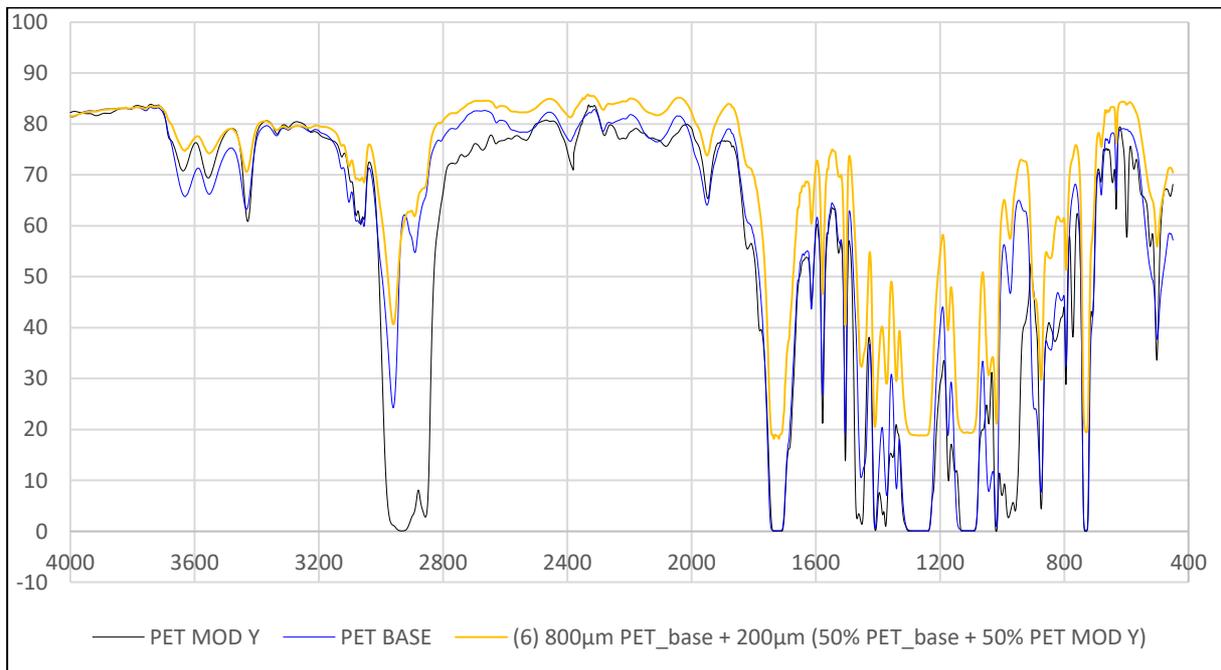


Figura 61 - Espectro FTIR da amostra 500 µm PET_base + 500 µm (50 % PET_base + 50 % PET MOD Y).