



**Desenvolvimento de Compósitos de Biopolímeros e Cargas Naturais
para Termoformação de Alvéolos de Fruta**

Sara de Jesus Costa Barbosa

UMinho | 2022



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Sara de Jesus Costa Barbosa

**Desenvolvimento de Compósitos de
Biopolímeros e Cargas Naturais para
Termoformação de Alvéolos de Fruta**

outubro de 2022



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Sara de Jesus Costa Barbosa

**Desenvolvimento de Compósitos de
Biopolímeros e Cargas Naturais para
Termoformação de Alvéolos de Fruta**

Dissertação de Mestrado

Mestrado em Engenharia de Polímeros

Trabalho efetuado sob a orientação de

Professor Doutor Fernando Moura Duarte

Professor Doutor António José Vilela Pontes

dezembro de 2022

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-NãoComercial-SemDerivações
CC BY-NC-ND**

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

AGRADECIMENTOS

A realização desta dissertação foi sem dúvida um desafio exigente, mas gratificante. Ao longo desta etapa, foram várias as pessoas que estiveram presentes e contribuíram, direta ou indiretamente, para a concretização da mesma.

Um agradecimento especial aos meus orientadores, Professor Doutor Fernando Moura Duarte, por toda a disponibilidade, apoio e partilha de conhecimento ao longo deste percurso e ao Professor Doutor António José Vilela Pontes, pelo apoio e suporte no projeto Pack2Life que acrescentou valor a este trabalho.

Agradeço aos meus colegas Francisca e Filipe, pelo seu precioso contributo, apoio e disponibilidade para ajudar.

Agradeço aos meus pais e irmã que sempre me apoiaram e incentivaram a ultrapassar todos os desafios impostos pela vida.

Agradeço ao meu companheiro de vida Pedro, por toda a paciência, compreensão, carinho e palavras de apoio ao longo destes anos.

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

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

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

RESUMO

Desenvolvimento de compósitos de biopolímeros e cargas naturais para termoformação de alvéolos de fruta

Sendo o café uma das bebidas mais consumidas em todo o mundo, engloba um grande mercado mundial, e gera enormes quantidades de resíduos sólidos, como as cascas de café (CC), entre outros. Como estes resíduos são constituídos por compostos orgânicos, podem ser reaproveitados e valorizados. Assim, uma das possíveis utilizações, consiste na produção de materiais compósitos de matriz biopolimérica, com o objetivo de produção de vários produtos que inovam pelo aspeto, textura e até cheiro, ao introduzir as cascas de café nas suas misturas de biopolímeros. O trabalho realizado focou-se na produção de compósitos com o biopolímero Inzea F38 da Nurel, um aditivo de acoplamento, Vinnex 8880 da Wacker e cascas de café com diferentes taxas de incorporação, 5%, 10% e 15%. Numa primeira fase, preparam-se dois *masterbatch* com 50% de carga, um com o F38 e outro o Vinnex. Na segunda fase do trabalho, foram preparadas por extrusão as várias composições em forma de folha, diluindo nas proporções adequadas o *masterbatch* para se obter composições com 5%, 10% e 15% de carga. Para a caracterização mecânica dos materiais compósitos foram preparados provetes a partir das folhas, cortados no sentido da extrusão e no sentido perpendicular ao da extrusão. Os resultados de tração mostraram que a ductilidade do material aumenta na direção transversal ao fluxo. Os ensaios de distribuição das cargas na folha, observados através da passagem de luz, mostraram uma distribuição homogénea. A adesão carga/matriz foi observada por SEM em amostras cortadas em folhas antes de termoformar e em regiões das peças termoformadas que sofrerem maior deformação. Em ambas as situações, antes e depois de termoformar, os resultados mostraram uma excelente compatibilidade e adesão entre a carga e a matriz polimérica. A presença do aditivo, também identificada nas imagens de SEM como uma fase não miscível e muito bem distribuída, facilita o processo de adesão. A termoformabilidade dos materiais compósitos foi estudada termoformando as folhas obtidas, usando um molde protótipo com diferentes razões de estiramento e a várias temperaturas. Os resultados mostraram um excelente comportamento à termoformabilidade num intervalo de temperaturas de cerca de 20°C. Os testes de resistência à degradação em água e em terra, não mostraram vestígios de degradação nas amostras com aditivo.

Palavras-chave: biocompósitos, biopolímeros, cascas de café, termoformabilidade.

ABSTRACT

Development of composites of biopolymers and natural fillers for thermoforming fruit alveoli

As coffee is one of the most consumed beverages in the world, includes a large world market, and generates huge amounts of solid waste, such as coffee husks, among others. As these residues are organic, they can be reused and consequently valued. So, one of its possible uses is the production of biopolymer matrix compounds, with the aim of producing various products that innovate in terms of appearance, texture and even smell, by introducing coffee husks into their biopolymer mixtures. The realized work focused on the production of composites with the biopolymer Inzea F38 from Nurel, a cuppling additive, Vinnex 8880 from Wacker, and coffee husks with different incorporation rates, 5%, 10% and 15%. In a first phase, two masterbatch were prepared with 50% filler, one with F38 and the other with Vinnex. In the second phase of the work, the various compositions in sheet form were prepared by extrusion, diluting the masterbatch in the appropriate proportions to obtain compositions with 5%, 10% and 15% filler. For the mechanical characterization of the composite materials, test pieces were prepared from the sheets, cut in the direction of the extrusion and in perpendicular to extrusion direction. The tensile results showed that the ductility of the material increases in the transverse direction to the flow. The tests on the distribution of coffee husk particles on the sheet, observed through the passage of light, showed a homogeneous distribution. Filler/matrix adhesion was observed by SEM in samples cut into sheets before thermoforming and in regions of thermoformed parts that undergo greater deformation. In both situations, before and after thermoforming, the results showed excellent compatibility and adhesion between the filler and the polymer matrix. The presence of the additive, also identified in the SEM images as an immiscible and very well distributed phase, facilitates the adhesion process. The thermoformability of composite materials was studied by thermoforming the obtained sheets, using a prototype mold with diferente stretch ratios and at various temperatures. The results showed excellent thermoformability behavior in a temperature range of about 20°C. Tests of resistance to degradation in water and on land, showed no traces of degradation in samples with additive.

Keywords: biocomposites, biopolymers, coffee husks, thermoformability.

ÍNDICE

Direitos de autor e condições de utilização do trabalho por terceiros.....	iv
Agradecimentos.....	v
Declaração de Integridade	vi
Resumo.....	vii
Abstract.....	viii
Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xiv
1. Introdução	2
1.1 Enquadramento e Motivação	2
1.2 Objetivos da dissertação.....	5
1.3 Organização da dissertação.....	5
2. Estado de Arte	8
2.1 Processamento de Polímeros	8
2.2 Termoformabilidade dos Materiais.....	12
2.3 Considerações das Cargas	12
2.4 Café.....	13
2.4.1 Subprodutos do Café	13
2.4.2 Casos de Estudo.....	14
3. Procedimento Experimental.....	17
3.1 Materiais.....	18
3.2 Preparação do <i>Masterbatch</i>	19
3.3 Produção da Folha	21
3.4 Caracterização dos Compósitos.....	23
3.4.1 Desempenho Mecânico das Folhas	23
3.4.2 Distribuição Visual das Cargas	26
3.4.3 Distribuição e Adesão das Cargas antes e depois de Termoformar	26
3.4.4 Termoformabilidade dos Compósitos	28
3.4.5 Ensaio de resistência à degradabilidade em terra e em água	35
4. Apresentação e Discussão de Resultados	37

4.1	Caracterização dos Compósitos	37
4.1.1	Caracterização Mecânica	37
4.1.2	Ensaio de Dispersão Visual das Cargas	48
4.1.3	Ensaio à Distribuição e Adesão das Cargas antes e depois de Termoformar	51
4.1.4	Ensaio à Termoformabilidade dos Compósitos.....	59
4.1.5	Resultados dos ensaios de resistência à degradabilidade em terra e em água.....	67
4.2	Aplicação Final	69
5.	Conclusões e Trabalhos Futuros.....	73
	Bibliografia	76
	Anexos	78
	Anexo I – Fichas Técnicas dos Materiais Utilizados.....	78
	Anexo II – Perfis de Temperaturas Utilizados na Extrusão.....	81
	Anexo III – Espessura dos Provetes em Ambas as orientações - Longitudinal e Transversal	82

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação das fases de um compósito [3].	3
Figura 2 e Figura 3 - Alvéolo de Celulose e Alvéolo de Polipropileno, respetivamente, normalmente utilizados no mercado [7, 8].	4
Figura 4 - Molde macho e molde fêmea, respetivamente [10].	8
Figura 5 - Em (A) está representada a deformação da folha; em (B) o gradiente de espessuras que se forma [11].	9
Figura 6 - Ciclo de Produção do processo de Termoformação.	9
Figura 7 - Processo de enformação a vácuo [12].	10
Figura 8 - Processo de enformação por pressão [12].	11
Figura 9 - Processo de enformação com recurso a punção auxiliar ou contramolde [12].	11
Figura 10 - Planta do café, subprodutos e as suas principais composições [1].	14
Figura 11 - Fluxograma do Procedimento Experimental.	17
Figura 12 - Cascas de café após processo de remoção das mesmas.	19
Figura 13 - Extrusora de duplo fuso com movimento co-rotativo Leistritz AG (modelo LSM 34 6 L) do Departamento de Engenharia de Polímeros da Universidade do Minho.	20
Figura 14 - Moinho utilizado na granulagem do Masterbatch.	21
Figura 15 - Fieira para produção de chapa/folha.	22
Figura 16 e Figura 17 - Na Figura 16 (esquerda) vê-se a calandra composta pelos rolos de calibração e os rolos de puxo que é acoplada à máquina de extrusão; na Figura 17 (direita) vê-se o material a passar pelos rolos de puxo, ganhando a largura que se pretendeu para termoformar.	23
Figura 18 - Prensa hidráulica utilizada no corte dos provetes.	24
Figura 19 e Figura 20 – Cortante (esquerda) utilizado para cortar o provete (direita) utilizado para os ensaios à tração, respetivamente.	24
Figura 21 - Equipamento Instron 5969 utilizado para tracionar os provetes.	25
Figura 22 - Proвете após tração uniaxial provocada pelo equipamento	26
Figura 23 - Microscópio eletrónico de varrimento (FEG/SEM), Nova Nano SEM 200, da marca FEI, do laboratório SEMAT/UM da Universidade do Minho – polo de Azurém.	27
Figura 24 - Zonas rodeadas a preto foram cortadas da peça termoformada e utilizadas para os ensaios de SEM.	27

Figura 25 - Amostras colocadas nos pinos com fita cola de dupla face de carbono.	28
Figura 26 - Molde de alumínio utilizado, nos ensaios de termoformação.	29
Figura 27 – Dimensões em milímetros da primeira placa do molde.	29
Figura 28 - Esquema dos raios de comprimento dos vários patamares da parte do molde macho. ...	30
Figura 29 - Esquema dos raios de comprimento das várias profundidades da parte do molde fêmea.	31
Figura 30 - Máquina de termoformação Formech 450DT, utilizada para termoformar as folhas.	32
Figura 31 - Câmara Termográfica FLIR utilizada para captar imagens e medir a temperatura das folhas no momento da termoformação.	33
Figura 32 - Amostras de cada composição em água, uma em cada tubo de ensaio.	35
Figura 33 – Amostras devidamente identificadas e colocadas num frasco com terra húmida.	35
Figura 34 - Curvas tensão-deformação de a) provetes F10 0% carga na longitudinal; b) provetes de F10 0% carga na transversal; c) provetes de F38 0% carga na longitudinal; d) provetes de F38 0% carga na transversal; e) provetes da composição de F38 + F10 0% carga na longitudinal; f) provetes da composição F38 + F10 0% carga na transversal.	38
Figura 35 - Curvas tensão-deformação de a) provetes 5%CCF38 na longitudinal; b) provetes de 5%CCF38 na transversal; c) provetes de 10%CCF38 na longitudinal; d) provetes de 10%CCF38 na transversal; e) provetes de 15%CCF38 na longitudinal; em f) provetes de 15% CCF38 na transversal	39
Figura 36 - Curvas tensão-deformação de a) provetes 5%CCVinnex na longitudinal; b) provetes de 5%CCVinnex na transversal; c) provetes de 10%CCVinnex na longitudinal; d) provetes de 10%CCVinnex na transversal; e) provetes de 15%CCVinnex na longitudinal; em f) provetes de 15%CCVinnex na transversal.	40
Figura 37 - Variação das propriedades mecânicas dos compósitos com a adição de carga, na orientação longitudinal ao fluxo.	42
Figura 38 - Variação das propriedades mecânicas dos compósitos com a adição de carga, na orientação transversal ao fluxo.	44
Figura 39 - Curvas tensão-deformação da composição 15%CC25%F1075%F38. Em a) na direção longitudinal ao fluxo; em b) na direção transversal ao fluxo.	45
Figura 40 - Variação das propriedades mecânicas dos compósitos com a adição de carga, na orientação longitudinal ao fluxo.	46
Figura 41 - Variação das propriedades mecânicas dos compósitos com a adição de carga, na orientação transversal ao fluxo.	48

Figura 42 - Região de termoformabilidade avaliada pelo rácio de comprimento do Molde Macho: a) 5% carga, b) 10% carga e c) 15% carga	65
Figura 43 - Região de termoformabilidade avaliada pelo rácio de comprimento do Molde Fêmea: a) 5% carga, b) 10% carga e c) 15% carga.	66
Figura 44 - Molde dos alvéolos de pêssego produzidos no Pack2Life.	70
Figura 45 - Desenho CAD do molde com a dimensão adequada às folhas produzidas nesta dissertação.	70
Figura 46 - Peça termoformada com o molde utilizado nesta dissertação (esquerda) e peça termoformada com o molde do projeto Pack2Life.	71
Figura 47 - Ficha Técnica do Biopolímero F10.....	78
Figura 48 - Ficha Técnica do Biopolímero F38.....	79
Figura 49 - Ficha Técnica do aditivo Vinnex 8880.....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composições realizadas	21
Tabela 2 - Tabela com as imagens térmicas das amostras, e respectivas temperaturas médias de cada composição.....	33
Tabela 3 - Folhas de todas as composições efetuadas neste trabalho, sem luz e com luz, à esquerda e direita, respetivamente.	48
Tabela 4 - Imagens de SEM antes e depois de termoformar - composição 5%CCF38	52
Tabela 5 - Imagens de SEM antes e depois de termoformar - composição 15%CCF38	53
Tabela 6 - Imagens de SEM antes e depois de termoformar - composição 5%CCVinnex.....	56
Tabela 7 - Imagens de SEM antes e depois de termoformar - composição 15%CCVinnex.....	57
Tabela 8 - Peças termoformadas das composições: 5%CCF38, 10%CCF38 e 15%CCF38	60
Tabela 9 - Peças termoformadas das composições: 5%CCVinnex, 10%CCVinnex e 15%CCVinnex	62
Tabela 10 - Peças termoformadas da composição: 15%CC25%F1075%F38	63
Tabela 11 - Imagens das amostras após 2 meses de submersão em água vs amostras de referência	67
Tabela 12 - Amostras após 2 meses de estarem enterradas em terra húmida vs amostras de referência	68
Tabela 13 - Pesagens das composições antes e após serem submetidas aos ensaios.....	69
Tabela 14 - Perfil de temperaturas utilizado nas composições com F38.....	81
Tabela 15 - Perfil de Temperaturas utilizado nas composições com aditivo.	81
Tabela 16 - Espessuras dos provetes da composição 5%CCF38 - Longitudinal e Transversal.	82
Tabela 17 - Espessuras dos provetes da composição 10%CCF38 - Longitudinal e Transversal.	82
Tabela 18 - Espessuras dos provetes da composição 15%CCF38 - Longitudinal e Transversal.	83
Tabela 19 - Espessuras dos provetes da composição 5%CCVinnex - Longitudinal e Transversal.	83
Tabela 20 - Espessuras dos provetes da composição 10%CCVinnex - Longitudinal e Transversal.	84
Tabela 21 - Espessuras dos provetes da composição 15%CCVinnex - Longitudinal e Transversal.	84

Capítulo I
Introdução

1. INTRODUÇÃO

1.1 Enquadramento e Motivação

Estudos que são direcionados ao desenvolvimento de novas tecnologias ou produtos, e que visam a redução de resíduos pós-colheita e pós-processamento, são fundamentais para a economia, pois, para além de minimizarem perdas, elevam a competitividade, promovem novas economias, e procuram responder às qualidades de um mercado cada vez mais exigente. Este tipo de desperdícios, sejam eles provenientes da indústria agroalimentar ou produzidos a nível doméstico, são uma boa fonte de matérias-primas renováveis. Assim, e considerando que o café é o segundo maior mercado comercial com uma produção global e mundial de 105 milhões de toneladas por ano, esta indústria gera uma enorme quantidade de resíduos durante o seu processamento, desde o fruto à chávana, com potencial para ser explorado. Estima-se que o seu desperdício anual seja de 23 milhões de toneladas por ano [1].

Apesar da incorporação de uma carga natural a um material termoplástico permitir acrescentar valor a esse resíduo, mitigando o seu desperdício e gerando simultaneamente uma nova fonte de rendimento e a promoção de uma nova economia, cria um produto com menor probabilidade de ser reciclável: um material compósito. Na verdade, para além da possível reciclagem primária dentro da indústria produtiva, os sistemas de recolha e reciclagem implementados atualmente não permitem a reciclagem destes materiais, que acabam maioritariamente depositados em aterros.

Os materiais compósitos, são uma composição de dois ou mais materiais estruturalmente diferentes com o objetivo de obter um único material com a combinação das características dos componentes individuais, para uma dada aplicação [2]. São insolúveis entre as partes e separados por uma interface com propriedades superiores que não se encontram em cada um dos materiais separadamente, Figura 1. A fase contínua que é a matriz, tem a função principal de transferir as tensões de reforço, e envolver a fase dispersa, protegendo-a contra a humidade, agentes mecânicos, químicos e orgânicos, além de dar forma ao material compósito final. A fase dispersa, conhecida como reforço ou carga, é responsável por absorver as cargas mecânicas aplicadas sobre o compósito, além de prover a rigidez e a resistência mecânica aos compósitos [3].

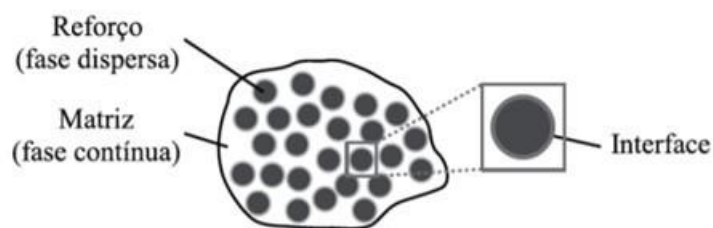


Figura 1 - Representação das fases de um compósito [3].

Como já foi referido, os compósitos, sendo uma mistura de materiais, praticamente inviabilizam a possibilidade de reciclagem ou reaproveitamento. Nesse sentido, existem cada vez mais estudos direcionados para o desenvolvimento de compósitos biopoliméricos, com especial atenção nos que são totalmente biodegradáveis, feitos a partir de fibras naturais e polímeros biodegradáveis, já que estes sofrem degradação pela ação de microorganismos como bactérias, algas e fungos [4].

Os polímeros biodegradáveis mais populares e com maior importância são os poliésteres alifáticos, como por exemplo o ácido polilático (PLA), amido de milho, entre outros. Plásticos biodegradáveis que derivam destes polímeros, têm propriedades idênticas aos plásticos normais, mas sem a carga ambiental adversa, já que estes vão eventualmente decompor-se em, CO_2 , H_2O e outros compostos, quando descartados. Apesar de serem bastante mais caros quando comparados com o plástico comum, o custo pode ser reduzido com a utilização de cargas/fibras lignocelulósicas, mantendo na mesma a sua biodegradabilidade [5].

Existem vários estudos direcionados ao desenvolvimento de compósitos recorrendo à utilização de resíduos reciclados, especialmente agro-resíduos com reduzido impacto ambiental, (materiais lignocelulósicos) como cargas de reforço, e polímeros termoplásticos como matriz. Os materiais lignocelulósicos estão amplamente disponíveis a partir de plantas que existem o ano todo, na maioria dos países. Apresentam um conjunto de vantagens interessantes, particularmente a sua baixa densidade, elevada rigidez específica, carácter renovável, baixa energia de processamento, a sua disponibilidade em qualquer lado, baixo custo e uma variedade de morfologias e dimensões. Todas estas propriedades fazem com que sejam materiais convenientes para reforços de matriz polimérica. A conveniência de compósitos de base biológica reside no facto de que os ingredientes são obtidos facilmente a partir de resíduos vegetais e, portanto, os compósitos podem ser usados para resolver problemas ambientais e fabricar produtos com várias propriedades físicas e funções eficazes. Os materiais lignocelulósicos podem ser usados como alternativa às fibras inorgânicas e sintéticas, normalmente usadas como cargas de reforço nos plásticos. No final da sua vida útil, podem ser descartados e são facilmente decompostos naturalmente, sem prejudicar o meio ambiente, são um recurso renovável e a sua produção requer baixa

energia e dióxido de carbono neutro, ou seja, não devolvem à atmosfera o excesso de dióxido de carbono aquando da sua queima ou compostagem [6].

Esta dissertação pretende dar continuidade ao estudo das estruturas alveolares anteriormente desenvolvidas no projeto Pack2Life, que teve como principal objetivo a conceção de caixas e alvéolos para fruta de valor acrescentado. No âmbito do projeto desenvolveram-se alvéolos constituídos por duas folhas de HIPS previamente termoformadas e posteriormente soldadas que permitem armazenar um material de mudança de fase (PCM) que através da sua mudança de fase, ajuda a manter a temperatura, preservando a fruta e as suas propriedades. Contudo, nesta dissertação, visa-se perceber a viabilidade da termoformação de alvéolos mais baratos, recorrendo à utilização de resíduos naturais provenientes do café, mas que ainda assim, sejam uma mais valia relativamente aos que já existem no mercado, nomeadamente, os de celulose ou mesmo polipropileno (PP). Os alvéolos de celulose, apresentados na Figura 2, rasgam-se com bastante facilidade, para além de absorverem toda a humidade, tornando-se facilmente e rapidamente descartáveis. Os de PP, ilustrados na Figura 3, apesar de mais resistentes às condições climáticas e de serem recicláveis, na grande maioria das vezes não são encaminhados para a reciclagem, acabando frequentemente em aterros no fim do tempo de vida útil, e como não são biodegradáveis, a sua decomposição demora demasiado tempo.



Figura 2 e Figura 3 - Alvéolo de Celulose e Alvéolo de Polipropileno, respetivamente, normalmente utilizados no mercado [7, 8].

Neste trabalho ambiciona-se ainda uma solução que possa trazer valor acrescentado aos resíduos que de outra forma não seriam aproveitados, ao pretender a conceção destes alvéolos em biocompósitos e cargas naturais, nomeadamente, cascas de café incorporadas numa matriz biopolimérica. Deste modo, torna-se possível a valorização de resíduos bem como a possibilidade de surgimento de novas oportunidades de negócio, permitindo ainda a obtenção de produtos mais baratos e que possam minimizar o seu impacto ambiental quando depositados em aterro. Como qualquer produto, existem

alguns requisitos a que estes alvéolos devem responder, nomeadamente: i) função de proteção, ou seja, para além do simples acondicionamento da fruta, devem protegê-la contra possíveis choques, vibrações e compressões durante o seu transporte, distribuição e manuseamento e ii) função de conservar, manter a durabilidade do produto e minimizar as perdas por deterioração. Nesta dissertação, o foco principal passará por perceber a capacidade de termoformabilidade destes materiais, bem como a adesão e compatibilidade entre os mesmos.

1.2 Objetivos da dissertação

Esta dissertação tem como objetivo principal, o desenvolvimento de compósitos à base de biopolímeros e cargas naturais, particularmente, cascas de café, para termoformação de alvéolos de fruta, de maneira a acrescentar valor a resíduos que de outra forma não seriam aproveitados, acabando depositados em aterros, e conseguindo um produto final mais barato através da sua incorporação. Assim, por forma a ser mais fácil atingir o objetivo principal, este trabalho foi dividido em vários objetivos intermédios:

- Preparar as várias composições, com diferentes percentagens de carga, para avaliar o efeito das mesmas;
- Estudar o efeito do agente de acoplamento;
- Caracterizar e avaliar todas as diferentes composições:
 - ✓ Mecanicamente;
 - ✓ Quanto à sua capacidade de termoformabilidade;
 - ✓ Morfologicamente;
 - ✓ Quanto à sua resistência à degradação.
- Avaliar o potencial das composições desenvolvidas para o fabrico de alvéolos de fruta.

1.3 Organização da dissertação

A dissertação apresenta-se dividida em cinco capítulos principais. No primeiro capítulo, Introdução, é apresentado o enquadramento do problema, a motivação derivada do mesmo para a realização deste trabalho, e os objetivos que se pretendem alcançar. O capítulo II, diz respeito ao Estado de Arte, e envolve os fundamentos teóricos fundamentais para a compreensão da dissertação, nomeadamente, sobre a técnica de processamento de polímeros a utilizar, a termoformação, considerações a ter em conta sobre as cargas, relativamente à sua dispersão e ligação/adesão com as matrizes, e ainda sobre o café. Foram

ainda apurados alguns estudos realizados anteriormente que utilizam resíduos de café em compósitos. No terceiro capítulo, Procedimento Experimental, é feita uma apresentação dos materiais utilizados para a realização do trabalho, é explicado o processo de preparação das composições, é descrito o processo de preparação dos corpos de prova e, por fim, é detalhado também o processo da realização de todos os ensaios. No capítulo IV, Apresentação e Discussão dos Resultados, apresentam-se os resultados obtidos em todos os testes e ensaios e a discussão e interpretação dos mesmos. Por último, o capítulo V, Conclusões e Trabalhos Futuros, abrange uma explicação mais aprofundada dos resultados obtidos e as conclusões atingidas a partir dos mesmos, para além de serem ainda apresentadas ideias para a continuidade desta dissertação.

Capítulo II

Estado de Arte

2. ESTADO DE ARTE

2.1 Processamento de Polímeros

Na termoformação a folha é aquecida até que atinja uma temperatura que a torne flexível e estirável, mas que, ainda assim, retenha resistência suficiente para suportar a força gravitacional a que está sujeito durante a fase de aquecimento, e que não rompa, durante o processo de enformação. A enformação da folha contra a superfície fria de um molde ocorre pela utilização de um diferencial de pressões, através da aplicação de vácuo ou de ar pressurizado. Por fim, a folha é arrefecida mantendo a forma do molde, cortada e empilhada [9]. Os moldes são de baixa complexidade e feitos com materiais económicos, e podem ser de dois tipos: fêmea ou macho. No primeiro, a folha desloca-se para o seu interior, enquanto que no segundo, a folha coloca-se sobre ele, como representado na Figura 4. A termoformação apresenta várias vantagens comparativamente a outras técnicas de processamento de termoplásticos, nomeadamente a simplicidade das ferramentas moldantes, fácil automação do processo, elevada taxa de produção no que concerne às peças simples, e produção de peças de grandes dimensões e/ou com paredes finas. No entanto, esta técnica tem algumas limitações, nomeadamente a obtenção de peças com espessura não constante e a produção de peças com uma geometria relativamente simples. Isto acontece porque não há fluxo do material, apenas estiramento, o que significa que o material disponível para a enformação é constante, havendo a sua redistribuição no momento da deformação, formando peças com espessura não uniforme, como apresentado na Figura 5. Além disso, a folha não entra em contacto com as paredes do molde todas ao mesmo tempo, e no arrefecimento já não há mais hipótese de deformação, sendo o material que ainda não contactou as paredes do molde, a cobrir as restantes áreas.



Figura 4 - Molde macho e molde fêmea, respetivamente [10].

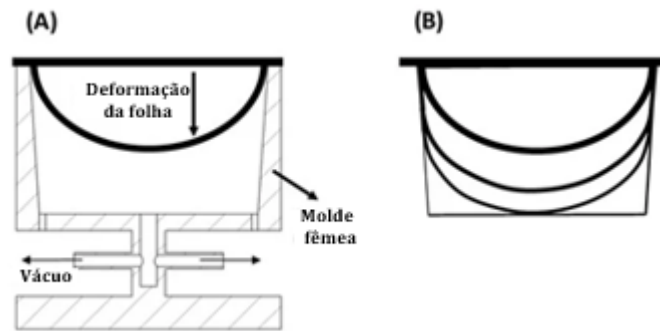


Figura 5 - Em (A) está representada a deformação da folha; em (B) o gradiente de espessuras que se forma [11].

❖ Ciclo de Produção/Processamento da Termoformação

O ciclo produtivo da termoformação pode ser dividido em seis etapas, representadas na Figura 6, abaixo.



Figura 6 - Ciclo de Produção do processo de Termoformação.

A primeira etapa – colocação da folha – pode ocorrer de forma manual ou automática, dependendo do equipamento que se utiliza. A folha deve ficar bem presa, por forma a garantir uniformidade nas etapas posteriores.

A segunda etapa – aquecimento – é a mais longa e a que requer um maior gasto energético em todo o ciclo de produção, visto que as folhas são aquecidas até, pelo menos, atingirem a temperatura de transição vítrea (T_g) em polímeros amorfos, e para polímeros semicristalinos até atingirem uma temperatura entre a T_g e em torno da temperatura de fusão (T_m). A temperatura e o tempo de aquecimento são definidos conforme a espessura e tipo de material. Existem três hipóteses de

aquecimento: por convecção, por contacto ou por radiação infravermelha, sendo este último o mais utilizado, por ser o mais rápido, diminuindo o tempo de processamento. O objetivo desta etapa é aquecer a folha o mais rápido possível sem uma diferença de temperatura excessiva através da espessura. A difusividade térmica tipicamente baixa dos materiais termoplásticos e o aquecimento radiativo da superfície, resulta inevitavelmente numa variação da temperatura através da espessura.

A terceira etapa – enformação – inicia-se com o contacto entre a folha e o molde, e dá-se o acionamento do vácuo no interior do molde, fazendo com que a folha seja atraída por pressão negativa até à superfície do molde, ganhando os contornos deste. Existem três principais tipos de enformação:

- Enformação por vácuo, na qual é criado vácuo entre a cavidade do molde e a folha termoplástica. A pressão do vácuo vai forçar a folha contra o molde, ganhando esta os seus contornos, de maneira a formar a peça, como representado na Figura 7 [12].

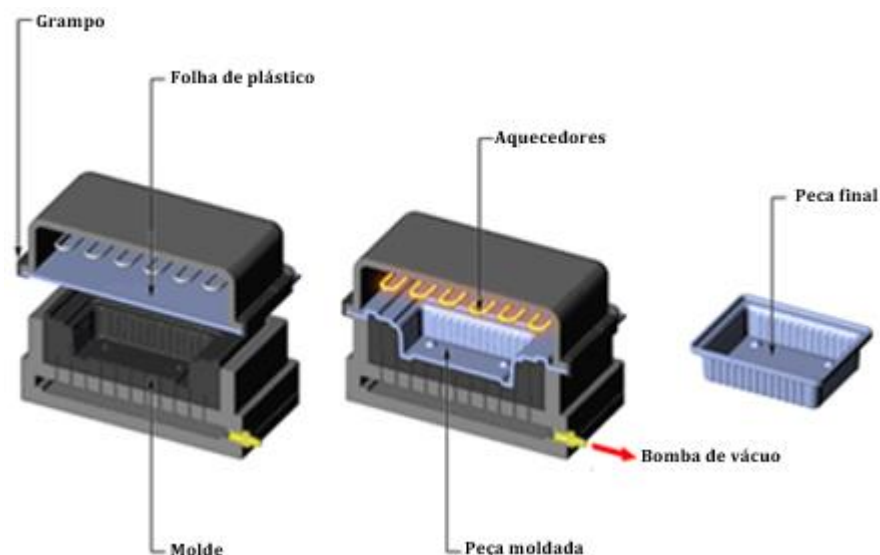


Figura 7 - Processo de enformação a vácuo [12].

- Enformação por pressão, representada na Figura 8, onde para além do vácuo é também aplicada uma pressão de ar na parte superior da folha com o objetivo de a obrigar a deformar contra o molde. Esta força extra permite a formação de folhas com maiores espessuras, criação de detalhes mais finos, texturas, reentrâncias e cantos afiados [12].

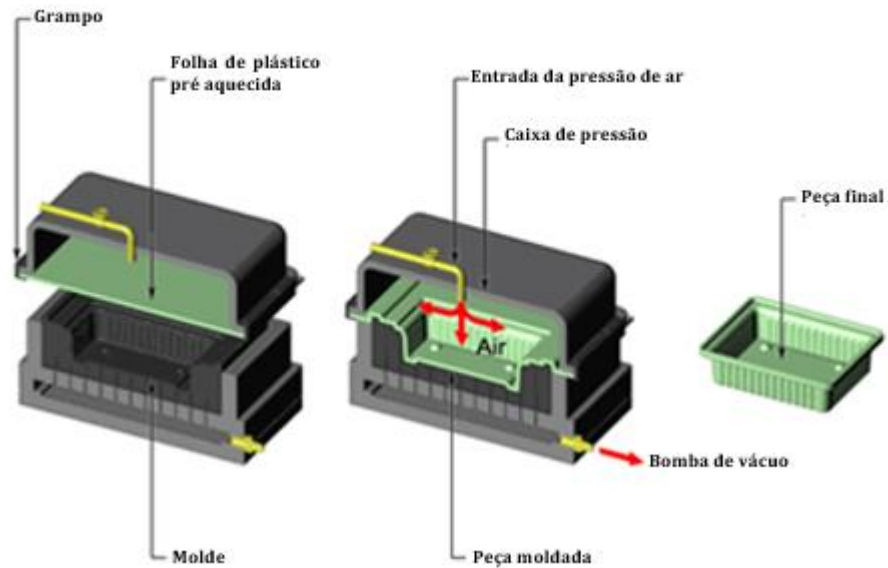


Figura 8 - Processo de enformação por pressão [12].

- Enformação com punção auxiliar, como apresentado na Figura 9, onde a folha é deformada pelo punção para o interior do molde antes da aplicação do vácuo e/ou ar sob pressão. É uma variante que é usada em moldes fêmea quando se pretende um controlo dimensional e de espessura mais precisos relativamente aos dois métodos anteriores [12].

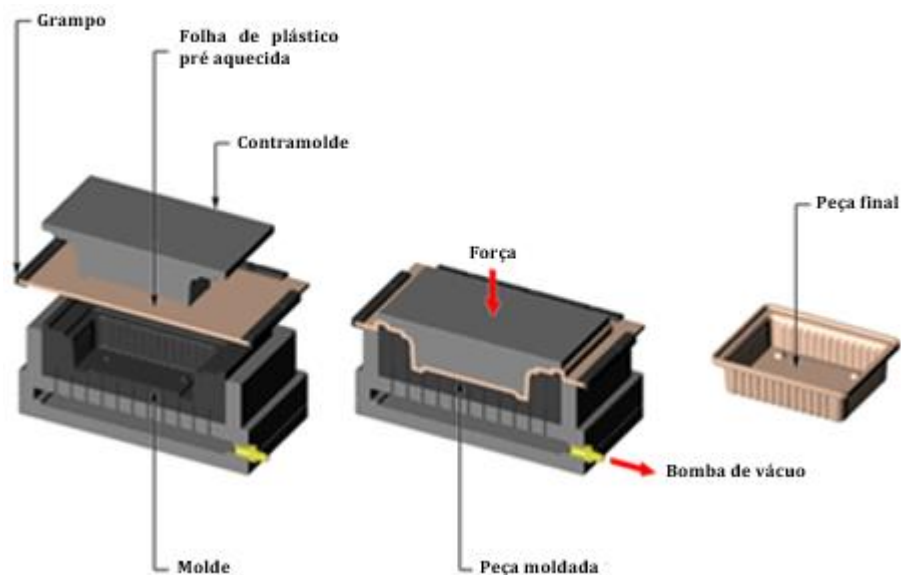


Figura 9 - Processo de enformação com recurso a punção auxiliar ou contramolde [12].

A quarta etapa – arrefecimento – dá-se através de ventilação forçada e pelo contacto da folha com o molde, refrigerado por circuitos de água. Esta etapa é de extrema importância para a estabilidade

dimensional do produto final e deve ser monitorizada por forma a que corresponda aos requisitos dos produtos e produtividade do equipamento.

A quinta etapa – extração – ocorre quando a peça estiver perfeitamente moldada e a temperatura da folha reduzida, de forma a que esteja dimensionalmente estável, elimina-se a pressão negativa no interior do molde e aplica-se pressão positiva, por forma a desmoldar a peça.

Por fim, a sexta etapa – acabamentos – removem-se os excessos, e de acordo com as especificidades finais dos produtos, podem-se conferir acabamentos como pintura, estampagem, soldadura, entre outros.

2.2 Termoformabilidade dos Materiais

A termoformabilidade de um polímero refere-se aos limites das suas condições de processamento sob as quais a folha será termoformada com sucesso. Por outras palavras, é a capacidade que um material possui de deformar, quando aquecido, de modo a reproduzir todos os contornos do molde. Há muitos aspetos a ter em consideração para se poder definir estes limites de processamento, como a conformabilidade do material sobre pressão de vácuo e controlo da espessura. No processo de termoformação, o fator principal que controla estes problemas é a viscosidade extensional, que é a capacidade de deformar um material fundido, e que é controlada pela temperatura e pela massa molecular do material. Muitos materiais utilizados em embalagens requerem elevada deformação à rutura, além de boas propriedades de resistência mecânica. No entanto, muitos polímeros de base natural têm baixa ductilidade devido à forte ligação de hidrogénio entre as moléculas constituintes, o que vai resultar numa estrutura mais rígida [14]. A adição de cargas, materiais que não sofrem deformação durante o processo de estiramento da folha, acrescentam um potencial de rutura prematuro durante o processo de enformação se a adesão matriz/carga não for a adequada. Assim, existe a necessidade do estudo da influência da incorporação das cargas na termoformabilidade destes materiais.

2.3 Considerações das Cargas

A interface carga/polímero pode ser vista como um grande desafio, já que o desempenho mecânico final ou as suas propriedades de utilização dependem significativamente da sua qualidade. Uma vez que a tensão é transferida entre a matriz e as fibras através da interface, é necessária uma boa ligação interfacial para obter um reforço ideal. Porém, também é possível que uma ligação seja tão forte que promova a propagação de fissuras, que podem reduzir a tenacidade e a resistência do material

compósito. Para compósitos de fibras lignocelulósicas, há geralmente uma interação limitada entre as fibras hidrofílicas e as matrizes, que são geralmente hidrofóbicas, levando a uma má interface, limitando a resistência mecânica, bem como a baixa resistência à humidade, afetando as propriedades a longo prazo. Existem, no entanto, tratamentos que podem melhorar a interface, nomeadamente, a ligação química, que pode ser alcançada através do uso de um agente de acoplamento que vai atuar como ponte entre a fibra e a matriz, melhorando assim a sua adesão [15]. A dispersão da fibra é também um fator importante que influencia as propriedades dos compósitos de fibra curta, sendo um desafio principalmente para os compósitos de fibras naturais (NFC), que geralmente possuem fibras hidrofílicas e matrizes hidrofóbicas. A utilização de fibras mais longas pode aumentar a sua tendência para a aglomeração. Uma boa dispersão das fibras promove uma boa ligação interfacial, reduzindo os vazios e garantindo que as fibras estão totalmente envolvidas pela matriz. A dispersão pode ser influenciada por parâmetros de processamento como a temperatura e a pressão. O uso de processos de mistura mais intensivos, como a extrusora de duplo fuso com secções especiais, leva a uma melhor dispersão das fibras, podendo, no entanto, reduzir drasticamente o seu comprimento aquando do processamento [15].

2.4 Café

2.4.1 Subprodutos do Café

As cerejas de café são o fruto das plantas ou arbustos de café, que pertencem à família *Rubiaceae*. Existem duas espécies de plantas de café que são exploradas comercialmente, *Coffea arabica* (Arábica) e *Coffea canephora* (Robusta), que são 75% e 25%, respetivamente, da produção mundial de café. Dependendo do método de processamento, húmido ou seco, a polpa e a casca do café são os primeiros subprodutos do processo industrial e representam 29% e 12% do total da cereja do café. A quantidade de polpa e casca de café produzidos por uma tonelada de café fresco é de 0.5 e 0.18 toneladas, respetivamente [16]. Do ponto de vista químico, os resíduos do café são uma matéria-prima barata que contém ácidos gordos, que podem ser usados como fonte sustentável de carbono, além de que representam uma fonte interessante de compostos bioativos e de fibras. Na realidade, estes resíduos já demonstraram ser um excelente recurso para a produção de composto de alto valor acrescentado. As principais composições das várias frações podem ser vistas na Figura 10, abaixo [1].



Figura 10 - Planta do café, subprodutos e as suas principais composições [1].

2.4.2 Casos de Estudo

É possível encontrar ao longo da literatura alguns estudos sobre a utilização das cascas do café e outras cargas naturais para a produção de compósitos termoplásticos.

Leal *et al.* [17], estudaram o efeito do uso de cascas de café em polipropileno, onde a casca de café moída foi incorporada com sucesso ao PP, atuando mais como enchimento do que como reforço. A resistência à tração do compósito diminuiu 20% com a incorporação da casca de café, observando-se, no entanto, um aumento da resistência à flexão de até 35%. A rigidez do compósito também aumentou, tendo em conta que os módulos de tração e flexão aumentaram em 75% e 90%, respetivamente. A estabilidade dimensional do compósito quando exposto ao calor também aumentou aquando da incorporação das cargas. Contudo, a ductilidade e a resistência ao impacto foram afetadas negativamente, apresentando reduções de até 95% e 40%, respetivamente, provavelmente devido às restrições impostas à mobilidade das cadeias poliméricas pelas cascas.

Lemos *et al.* [18], estudaram o comportamento térmico, morfológico e mecânico de compósitos de polipropileno (PP) com diferentes fibras naturais. As fibras utilizadas foram madeira, cana-de-açúcar, bambu, babaçu, coco e kenaf, com e sem agente de acoplamento. As propriedades térmicas, morfológicas e mecânicas foram avaliadas, tendo como referência o compósito PP + GFPP (fibra de vidro). Os desempenhos térmicos, mecânicos e morfológicos dos compósitos reforçados com fibras naturais foram inferiores aos do compósito reforçado com fibra de vidro, mas em alguns casos a diferença não é significativa. A utilização do agente de acoplamento em compósitos com fibras naturais melhorou tanto as propriedades térmicas quanto mecânicas. A presença de agente de acoplamento

nestes compósitos, comparativamente ao mesmo material sem o agente, confirma uma melhor interação interfacial entre a fibra e a matriz de reforço, sendo que, permitiu que a matriz transferisse a tensão para o componente de reforço. Cada tipo de fibra estudado fornece propriedades diferentes ao respectivo compósito. A densidade demonstra ser uma vantagem no uso de fibras naturais como agentes de reforço, significando uma redução de peso das peças e menor consumo de combustível nos carros.

Borghesi *et al.* [19], estudaram a biodegradação de um novo filme composto por policaprolactona e casca de café. A policaprolactona (PCL) é um poliéster biodegradável e compatível com cargas orgânicas. A casca de café (C.C) é um subproduto do processamento de café com potencial de utilização como carga orgânica. Neste estudo, preparou-se um novo filme composto por PCL-CC e foi investigado o efeito na biodegradação do PCL. O estudo de biodegradação foi realizado no solo por 120 dias e avaliado por pesagens para perceber as perdas de peso. Além disso, realizaram-se análises granulométricas ao solo microbiológico onde foram encontrados bactérias e fungos, tendo sido considerado um solo arenoso. O filme com a casca de café degradou duas vezes mais rápido que o filme PCL, provavelmente devido à adesão de microorganismos na casca de café.

Capítulo III
Procedimiento Experimental

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental deste trabalho, seguiu os seguintes pontos, apresentados no fluxograma, na Figura 11, abaixo:

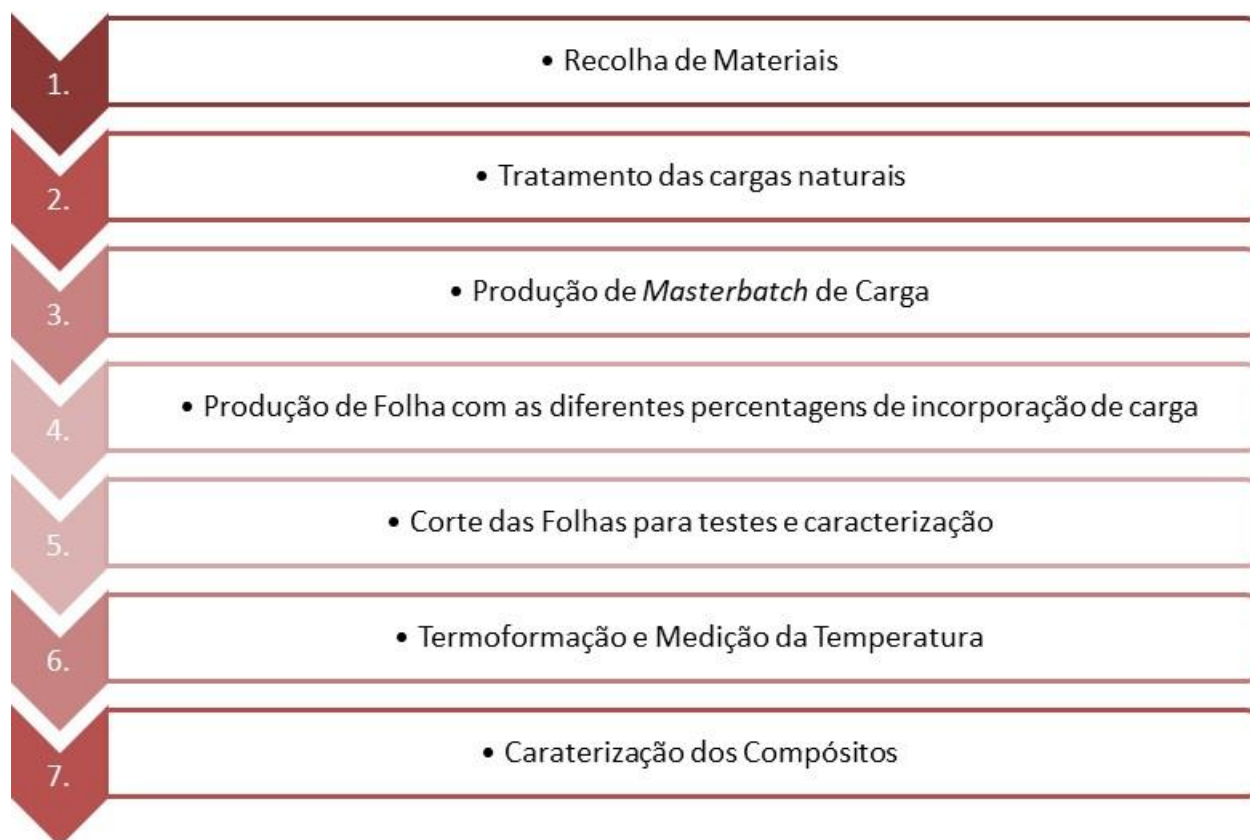


Figura 11 - Fluxograma do Procedimento Experimental.

Inicialmente as cargas são recolhidas e preparadas para poderem ser usadas na extrusão. Posteriormente, são preparados dois *masterbatch* (concentrado) com 50% de carga, um usando como matriz o polímero base a estudar e o outro, um agente de acoplamento e dispersão. Na preparação dos *masterbatch* são usados polímeros com menor viscosidade (maior MFI/MVR), tanto do polímero da matriz como do agente de acoplamento, de modo a permitir uma melhor mistura carga/polímero e simultaneamente minimizar o risco de excesso de amperagem do equipamento. Na fase seguinte são produzidas folhas, por extrusão, com diferentes concentrações de carga diluindo adequadamente os *masterbatch* previamente preparados, de modo a obter-se folhas com 5%, 10% e 15% de carga. As folhas produzidas são cortadas em porções para avaliar a sua termoformabilidade, através da medição da razão

de estiramento num molde protótipo a diferentes temperaturas, e as suas propriedades mecânicas avaliadas. É também avaliada a dispersão das cargas e a adesão entre as cargas e a matriz polimérica.

3.1 Materiais

Neste trabalho, para a produção dos compósitos, foram utilizados três materiais de matriz biopolimérica e uma carga natural:

- Biopolímero F10: É um biopolímero semicristalino do fornecedor *Nurel S.A.*, denominado F10, cuja respetiva ficha técnica se encontra no Anexo 1. Apresenta uma cor amarelada e é um polímero sintetizado a partir de monómeros de Ácido Láctico (PLA) e Amido termoplástico (PSAC) [20]. Segundo as informações fornecidas pelo fabricante, este material é constituído por 32% de conteúdo renovável, possui um módulo de 200 MPa, uma tensão à rutura de 20 MPa e uma deformação à rutura entre 200 e 300%. A temperatura de fusão inicia-se nos 120 °C. O fabricante indica, ainda, que este polímero é adequado para a termoformação, 100% compostável e possui boas propriedades barreira [20].

- Biopolímero F38: É também um Biopolímero semicristalino do fornecedor *Nurel S.A.*, denominado F38, cuja ficha técnica se apresenta no Anexo 1. De acordo com as informações fornecidas pelo fabricante, este material é constituído por mais de 70% de conteúdo renovável à base de PLA e PSAC, possui um módulo de 2300 MPa, uma tensão de 46 MPa e uma deformação à rutura de 20%. A temperatura de fusão varia entre os 140°C e 155°C. O fabricante indica, ainda, que este polímero é adequado para a termoformação, 100% compostável e possui boas propriedades barreira [21].

Utilizou-se o F38 de extrusão, com um *Melt Volume-Flow Rate* (MVR) de 1.8 cc/10 min a 190°C, 2.16kg, para a extrusão das folhas usadas na termoformação e o F38 grau de injeção, com um *Melt Volume-Flow Rate* (MVR) de 20 a 190°C 2,16 kg, para a produção de concentrado de carga (*masterbatch*).

- Vinnex 8880: É um copolímero biodegradável, de base biológica de Acetato Vinílico, do fornecedor *Wacker*, cuja ficha técnica se apresenta no Anexo 1. De acordo com as informações

fornecidas pelo fabricante, este material possui um *Melt Volume-Flow Rate* (MVR) de 46,6 a 100°C 2,16 kg e uma temperatura de transição vítrea (Tg) de 21 °C [22].

- Como carga natural a incorporar nos compósitos, como já foi referido numa fase anterior deste trabalho, foram aproveitados resíduos de café, nomeadamente, cascas de café, Figura 12, provenientes de estabelecimentos comerciais, mais especificamente, da Meltino. Antes da extrusão, as cascas de café foram peneiradas de modo a eliminar aglomerados que surgem com frequência como consequência do processo de remoção antes da torra de café (processo interno da Meltino). Antes da preparação dos compósitos, foram secas durante pelo menos duas horas a 60 °C numa estufa de convecção forçada Binder para eliminar a humidade. Um dos desafios na utilização deste tipo de resíduos está relacionado com a sua temperatura de degradação, já que as cascas de café são um resíduo orgânico, e o processamento a temperaturas elevadas pode levar à sua degradação. Leyla *et al.* [23] através de análises de termogravimetria (TGA) à casca de café mostrou que a 195°C, no processamento por extrusão, a perda de massa foi apenas 9,6%. Essa perda foi atribuída à humidade e compostos voláteis presentes na casca, demonstrando que o resíduo foi estável em todas as temperaturas de processamento, não se tendo degradado nos processos de mistura e produção de produtos por extrusão.



Figura 12 - Cascas de café após processo de remoção das mesmas.

3.2 Preparação do *Masterbatch*

Os *masterbatch* da carga e polímero prepararam-se na extrusora de duplo fuso com movimento rotativo Leistritz AG (modelo LSM 34 6 L), Figura 13.



Figura 13 - Extrusora de duplo fuso com movimento co-rotativo Leistriz AG (modelo LSM 34 6 L) do Departamento de Engenharia de Polímeros da Universidade do Minho.

Foram preparadas duas misturas, uma de F38 e outra de Vinnex, ambas com 50% de polímero e 50% de carga. Foi utilizado o F38 grau de injeção porque este apresenta uma viscosidade mais baixa, fazendo com que a mistura entre a carga e o polímero seja mais eficaz. E utilizou-se o Vinnex, com o objetivo de promover uma melhor adesão entre o polímero e a carga. A velocidade dos alimentadores da carga e do polímero foi ajustada de modo a permitir um débito de extrusão total de 3 kg/h, enquanto que a velocidade de rotação dos fusos foi de 150 r.p.m., de modo a evitar a acumulação de material. O perfil de temperatura foi definido em função do material, tabelas Anexo 2, para as misturas com F38 de injeção e Vinnex 8880, respetivamente. Os compósitos, recolhidos em forma de pequenos troços de varão, foram posteriormente granulados usando um moinho GRIND, ilustrado na Figura 14.



Figura 14 - Moinho utilizado na granulagem do Masterbatch.

3.3 Produção da Folha

Depois da produção dos *masterbatch*, procedeu-se então à produção da folha com as diferentes percentagens de incorporação de carga, 5%, 10% e 15%, com o objetivo de estudar o efeito da mesma nos materiais, nomeadamente, ao nível da termoformabilidade, mistura e adesão entre a carga e a matriz, propriedades mecânicas e degradabilidade. Foram também feitas composições com agente de acoplamento, com a mesma variação de carga, por forma a perceber a influência deste na mistura e adesão das cargas à matriz. Assim, as composições realizadas, estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Composições realizadas

Composições
5%CCF38
10%CCF38
15%CCF38
5%CCVinnex
10%CCVinnex
15%CCVinnex
15%CC25%F1075%F38

Para o efeito, recorreu-se à extrusora de duplo fuso com movimento co-rotativo Leistritz AG (modelo LSM 34 6 L) do Departamento de Engenharia da Universidade do Minho, representada na Figura 13. Antes da extrusão, os materiais foram secos durante 3 horas a 60°C numa estufa de convecção Binder. Depois de secos, o *masterbatch* e o F38 foram pesados nas proporções devidas, para se obter a percentagem de carga pretendida, 5%, 10% ou 15%, e misturados manualmente até se obter uma mistura homogénea. O alimentador foi calibrado de modo a obter-se um débito mássico de extrusão de 3 kg/h. A velocidade de rotação dos fusos foi de 150 rpm, e a temperatura das resistências variou entre os 120 °C junto à tremonha até 170 °C, na feira.

Para a produção da folha plana foi acoplada à extrusora uma feira, Figura 15, conjuntamente com a calandra composta pelos rolos de calibração e os rolos de puxo, Figuras 16 e 17. A abertura dos lábios da feira e abertura dos rolos da calandra foram ajustados de modo a produzir folha com espessura de 0.8 mm. A temperatura dos rolos da calandra foi ajustada a 70 °C.



Figura 15 - Feira para produção de chapa/folha.



Figura 16 e Figura 17 - Na Figura 16 (esquerda) vê-se a calandra composta pelos rolos de calibração e os rolos de puxo que é acoplada à máquina de extrusão; na Figura 17 (direita) vê-se o material a passar pelos rolos de puxo, ganhando a largura que se pretendeu para termoformar.

3.4 Caracterização dos Compósitos

A caracterização dos materiais é essencial para se obter a informação necessária para o seu estudo. Assim, procedeu-se à realização de vários ensaios e testes, por forma a perceber a viabilidade da utilização de casca de café em compósitos biopoliméricos para a produção de alvéolos de fruta. Realizaram-se ensaios de caracterização mecânica, nomeadamente, ensaios à tração, testes à termoformabilidade dos materiais compósitos, usando para o efeito a termoformação de peças num molde protótipo, avaliação da dispersão das cargas e compatibilidade carga/polímero através de ensaios de luz e de ensaios de SEM, e ainda testes de resistência à degradação em água e em terra.

3.4.1 Desempenho Mecânico das Folhas

❖ Ensaios de Tração

Realizaram-se ensaios de tração em provetes cortados no sentido da extrusão e no sentido transversal ao da extrusão, usando provetes normalizados, segundo ISO 527-4. Os provetes foram cortados numa prensa hidráulica, Figura 18, com o auxílio de um cortante, Figura 19. Foram cortados 15 provetes em

cada direção de cada material compósito a estudar. Na Figura 20 é ainda possível perceber a geometria e dimensões dos provetes de tração.



Figura 18 - Prensa hidráulica utilizada no corte dos provetes.



Figura 19 e Figura 20 – Cortante (esquerda) utilizado para cortar o provete (direita) utilizado para os ensaios à tração, respetivamente.

Os ensaios de tração foram realizados segundo a norma ASTM D638 no equipamento *Instron 5969*, Figura 21, à temperatura ambiente e a uma velocidade de 10 mm/min. Antes dos ensaios foi necessário proceder à medição da espessura dos provetes, apresentadas nas tabelas do Anexo 3. Foram ensaiados dez provetes de cada composição. Durante os ensaios, os provetes foram fixados com uma distância entre amarras de 80 mm e tracionados uniaxialmente, como se pode visualizar na Figura 22.



Figura 21 - Equipamento Instron 5969 utilizado para tracionar os provetes.



Figura 22 - Provete após tração uniaxial provocada pelo equipamento

3.4.2 Distribuição Visual das Cargas

De maneira a perceber a distribuição visual das cargas, nomeadamente, a sua homogeneidade e observar a eventual presença de aglomerados formados das mesmas, foram analisadas as folhas de cada composição a olho nu, em ambiente de luz normal, e na presença de uma lâmpada de luz a incidir diretamente sobre amostras.

3.4.3 Distribuição e Adesão das Cargas antes e depois de Termoformar

❖ Caracterização da Morfologia por SEM

A caracterização morfológica das composições foi realizada no microscópio eletrónico de varrimento (FEG/SEM), Nova Nano SEM 200, da marca FEI, do laboratório SEMAT/UM da Universidade do Minho – polo de Azurém, apresentado na Figura 23.



Figura 23 - Microscópio eletrônico de varrimento (FEG/SEM), Nova Nano SEM 200, da marca FEI, do laboratório SEMAT/UM da Universidade do Minho – polo de Azurém.

Foram analisadas as superfícies das folhas das várias matérias-primas e a secção transversal no sentido da direção do fluxo, antes e depois da termoformação. As amostras foram cortadas, Figura 24, manualmente e colocadas em azoto líquido, sendo observada a zona da fratura. Apesar de ser este o procedimento usual, é relevante mencionar que o esforço aplicado para fraturar as amostras pode influenciar alguns resultados, nomeadamente a adesão entre a carga e o polímero.



Figura 24 - Zonas rodeadas a preto foram cortadas da peça termoformada e utilizadas para os ensaios de SEM.

Para evitar o efeito do carregamento elétrico nas amostras aquando das análises por SEM, estas foram colocadas nos pinos porta-amostras com fita-cola de dupla face de carbono, como se pode ver na Figura 25. Foi ainda necessário o recobrimento (deposição catódica) de 2nm com filme de ouro/paládio (80% de Au e 20% de Pd). As ampliações utilizadas foram de 500 x, 1000 x e 5000 x. Para as análises superficiais recolheram-se imagens com ampliações de 500 x e 1000 x.



Figura 25 - Amostras colocadas nos pinos com fita cola de dupla face de carbono.

3.4.4 Termofomabilidade dos Compósitos

De modo a avaliar o efeito da adição de cargas CC na termofomabilidade das matérias-primas biopoliméricas utilizadas, realizaram-se ensaios de termofomação por vácuo com recurso a um molde protótipo que inclui molde macho e fêmea com diferentes níveis de deformação, apresentado na Figura 26, e as respetivas dimensões da primeira placa, na Figura 27.



Figura 26 - Molde de alumínio utilizado, nos ensaios de termoformação.

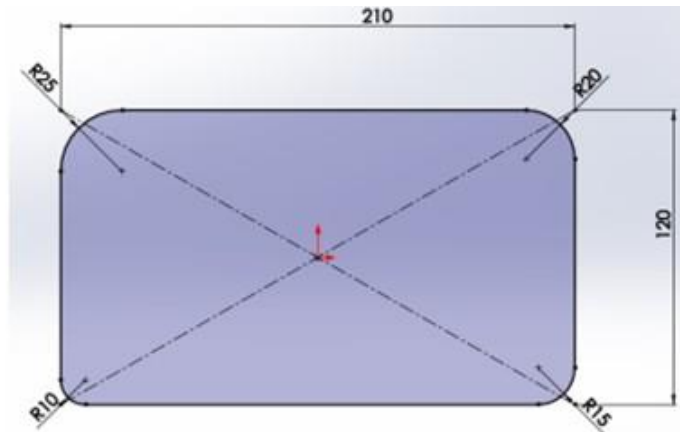


Figura 27 – Dimensões em milímetros da primeira placa do molde.

Com o objetivo de obter as gamas de temperaturas em que cada composição pode ser processada por termoformação, foi calculada a área superficial inicial da folha antes de ser termoformada. Posteriormente, foi possível calcular a razão de enformação de cada patamar (parte macho do molde) bem como de cada profundidade (parte do molde fêmea). Assim, o rácio de comprimentos da parte macho do molde foi calculado através da equação 1, e é apresentado o esquema do mesmo abaixo, na Figura 28:

$$R_{enformação} = \frac{x1 + (x2 \times n^{\circ} \text{ de patamar})}{x1} \quad (1)$$

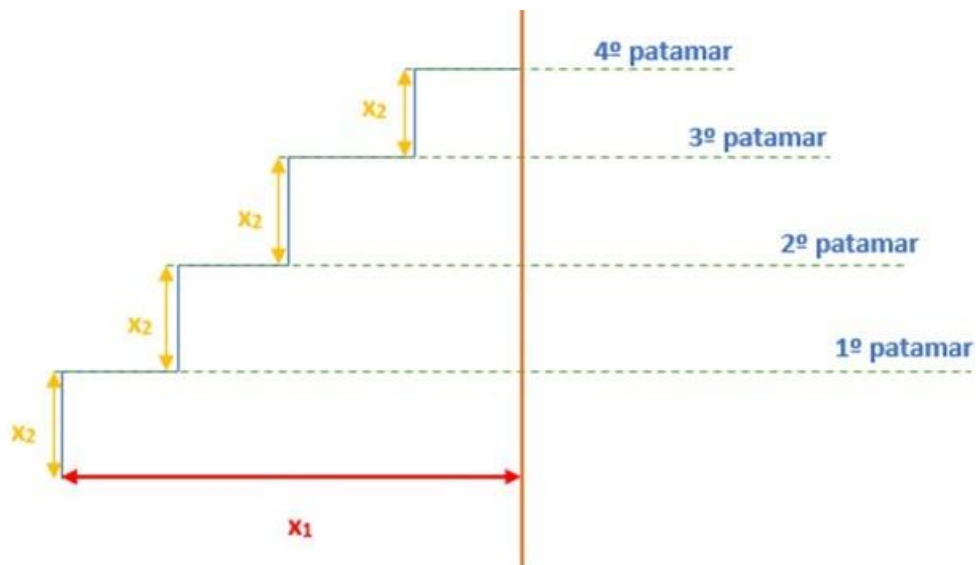


Figura 28 - Esquema dos rácios de comprimento dos vários patamares da parte do molde macho.

Os valores de X_1 e X_2 são 105 mm e 15 mm, respectivamente, e do patamar horizontal, 10 mm. Os rácios de comprimentos para cada patamar, são os seguintes:

$$1^\circ \text{ patamar: } \frac{x_1 + x_2}{x_1} = \frac{105 + 15}{105} = 1,14$$

$$2^\circ \text{ patamar: } \frac{x_1 + (2 \times x_2)}{x_1} = \frac{105 + (2 \times 15)}{105} = 1,29$$

$$3^\circ \text{ patamar: } \frac{x_1 + (3 \times x_2)}{x_1} = \frac{105 + (3 \times 15)}{105} = 1,43$$

$$4^\circ \text{ patamar: } \frac{x_1 + (4 \times x_2)}{x_1} = \frac{105 + (4 \times 15)}{105} = 1,57$$

Através da Equação 2, foi possível calcular a razão de enformação do molde fêmea, estando apresentado no esquema da Figura 29.

$$R_{\text{enformação}} = \frac{\text{Comprimento final}}{\text{Comprimento inicial}} \quad (2)$$

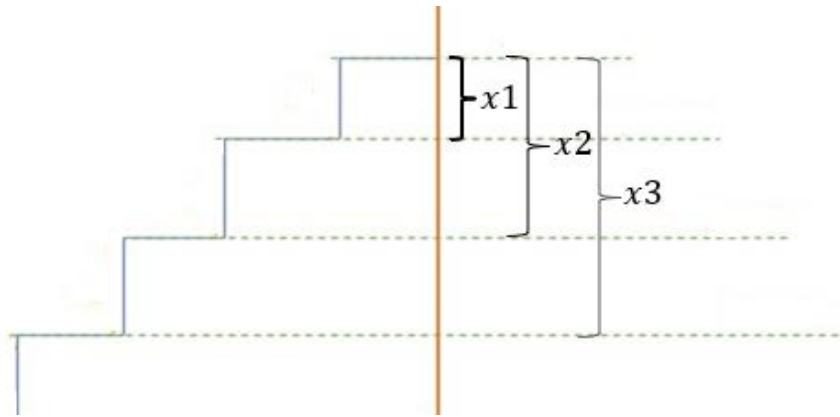


Figura 29 - Esquema dos raios de comprimento das várias profundidades da parte do molde fêmea.

X1, X2 e X3 dizem respeito às três alturas diferentes, sendo que X1 = 15 mm, X2 é o dobro da primeira e X3 o triplo da primeira, e a largura dos quadrados é de 30 mm, assim, abaixo estão calculadas as três razões de deformação para cada uma delas.

$$1^{\text{a}} \text{ profundidade:} \quad R_{\text{enformação}} = \frac{60}{30} = 2$$

$$2^{\text{a}} \text{ profundidade:} \quad R_{\text{enformação}} = \frac{90}{30} = 3$$

$$3^{\text{a}} \text{ profundidade:} \quad R_{\text{enformação}} = \frac{120}{30} = 4$$

❖ Termoformação

De maneira a ser possível a termoformação das composições efetuadas por extrusão, foi necessário cortar os rolos em folhas com as medidas adequadas, neste caso, 250 x 170 mm. Por forma a ser mais fácil medir a capacidade extensível dos materiais, foi ainda desenhada uma grelha de quadrados de 10 x 10 mm, em algumas folhas de cada composição, para posteriormente à termoformação das mesmas perceber se esses quadrados aumentaram ou não.

A termoformação dos compósitos foi realizada na máquina de termoformar *Formech 450DT*, apresentada na Figura 30.



Figura 30 - Máquina de termoformação Formech 450DT, utilizada para termoformar as folhas.

O processo de termoformação inicia-se com a centragem e a fixação manual das folhas previamente cortadas com 250 x 170 mm, na máquina de termoformar. O aquecimento é unifacial e inicia-se e termina pelo avanço e recuo manual do sistema de aquecimento posicionado na parte superior da folha. O sistema de aquecimento é composto por quatro resistências de quartzo, ajustadas a potência uniforme de 70% do seu valor nominal, que assegura uma temperatura uniforme ao longo da superfície da folha. Após o tempo de aquecimento previamente definido, é acionado o motor de produção de vácuo, o sistema de aquecimento recua para a sua posição inicial e o molde sobe, manualmente, ao encontro da folha previamente aquecida. Depois da folha enformada e arrefecida (cerca de 10 segundos), é interrompido o vácuo e acionado o sistema de auxílio de separação folha/molde (sopro de ar comprimido entre a folha e o molde). Por fim, o molde desce manualmente até à sua posição inicial e dá-se então a remoção da folha termoformada. No fim do tempo de aquecimento e antes da subida do molde é feito o registo da temperatura de enformação da folha com o auxílio da câmara termográfica da *FLIR*, como se mostra na Figura 31, com o objetivo de perceber a gama de temperaturas em que cada composição atua. Posteriormente, com o software *ThermaCAM Researcher Pro SR-2* foi possível traçar dois perfis de temperatura para cada uma das imagens térmicas registadas. Os perfis de temperatura foram posteriormente utilizados na determinação da temperatura média de cada amostra.

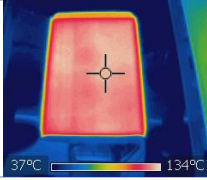
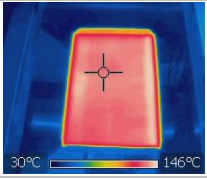
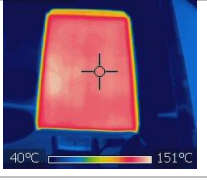
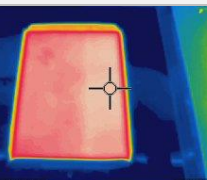
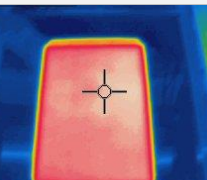
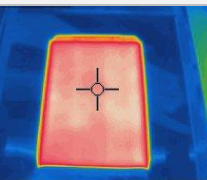
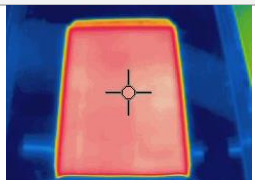
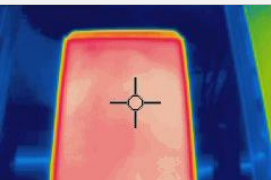

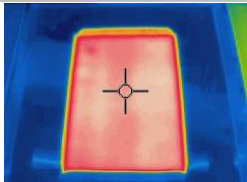
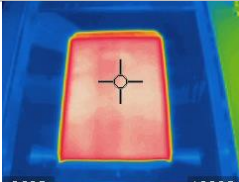
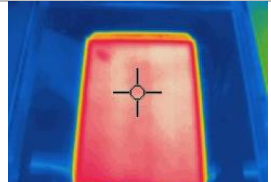
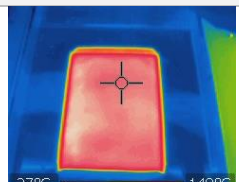
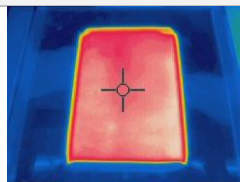
Na Tabela 2, apresentam-se, respetivamente, as imagens térmicas registadas, o local de registo dos perfis de temperatura e as temperaturas médias de termoformação às quais as amostras foram termoformadas.



Figura 31 - Câmara Termográfica FLIR utilizada para captar imagens e medir a temperatura das folhas no momento da termoformação.

Tabela 2 - Tabela com as imagens térmicas das amostras, e respetivas temperaturas médias de cada composição

5%CCF38		
		
138,6 °C	146,2 °C	159 °C
10%CCF38		
		
138,9 °C	144,7 °C	151,7 °C
15%CCF38		

		
129 °C	134 °C	141 °C
5%CCVinnex		
		
130 °C	140 °C	146 °C
10%CCVinnex		
		
122 °C	125 °C	133 °C
15%CCVinnex		
		
119 °C	128 °C	140 °C
15%CC25%F1075%F38		
		
136 °C	145 °C	

3.4.5 Ensaios de resistência à degradabilidade em terra e em água

Para testar a resistência das diferentes composições à degradação em água e em terra, foram cortadas pequenas amostras das composições 5%CCF38, 10%CCF38, 15%CCF38, 5%Vinnex 8880, 10%Vinnex 8880 e 15%Vinnex 8880 que foram devidamente identificadas e posteriormente colocadas em água e em terra, com o objetivo de observar as diferenças do material, antes e depois de expostos a estas condicionantes.

Para o efeito, de modo a estudar os efeitos da água no material, cortaram-se pequenas amostras com 10 x 30 mm e mergulharam-se em água dentro de tubos de ensaios, Figura 32, expostos ao ar (tubos de ensaio abertos). O nível da água foi mantido, adicionando água semanalmente, de modo a que as amostras ficassem sempre submersas. No que concerne ao estudo dos efeitos da terra na degradação do material, foram cortados corpos de prova com 20 x 20 mm e colocados em terra num frasco de vidro, representado na Figura 33. A terra foi recolhida do quintal de casa e colocada num frasco, tendo sido também semanalmente humedecida com água, por forma a simular um ambiente mais aproximado da realidade.

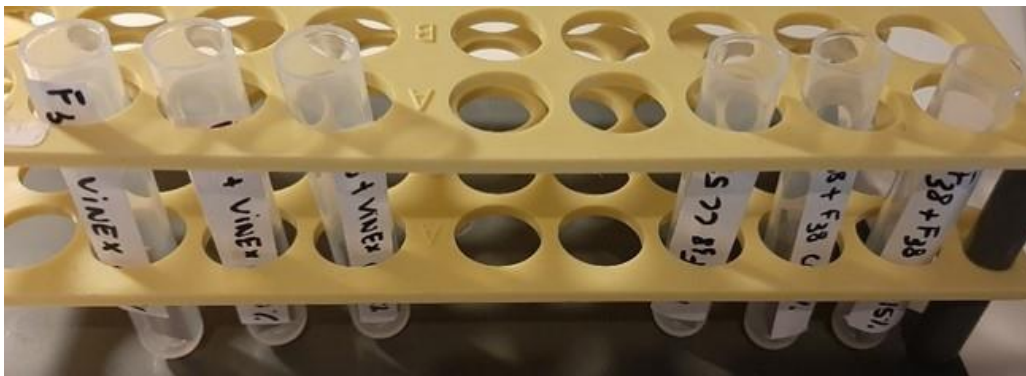


Figura 32 - Amostras de cada composição em água, uma em cada tubo de ensaio.



Figura 33 – Amostras devidamente identificadas e colocadas num frasco com terra húmida.

Capítulo IV

Apresentação e Discussão de Resultados

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

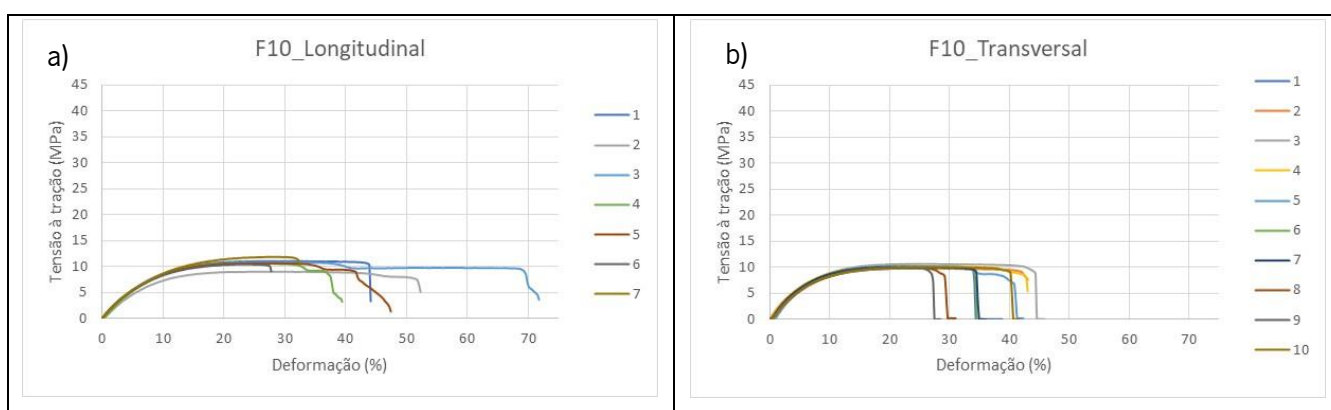
4.1 Caracterização dos Compósitos

4.1.1 Caracterização Mecânica

❖ Biopolímeros com 0% de carga

Na Figura 34 a), b), c) e d) apresentam-se as curvas tensão-deformação em ambas as direções, longitudinal ao fluxo e transversal ao fluxo, obtidas após os ensaios de tração realizados aos dois biopolímeros virgens. Por sua vez, na Figura 34 e) e f) encontram-se as curvas tensão-deformação da mistura entre os dois biopolímeros, F10 e F38 na orientação longitudinal ao fluxo e transversal ao fluxo, respetivamente.

Conforme é possível observar nas curvas tensão-deformação apresentadas na Figura 34, existem diferenças nos regimes plásticos entre amostras do mesmo biopolímero, quando estudadas em diferentes orientações. Pode ver-se, em todos os casos, que quando a orientação é a do fluxo, longitudinal, a tensão é sempre mais elevada. Se se comparar o F10 com o F38, observa-se alguma dispersão de valores entre os diferentes provetes testados nas mesmas condições, principalmente na deformação à rotura. Algumas destas flutuações podem estar associadas a variação da espessura da folha extrudida.



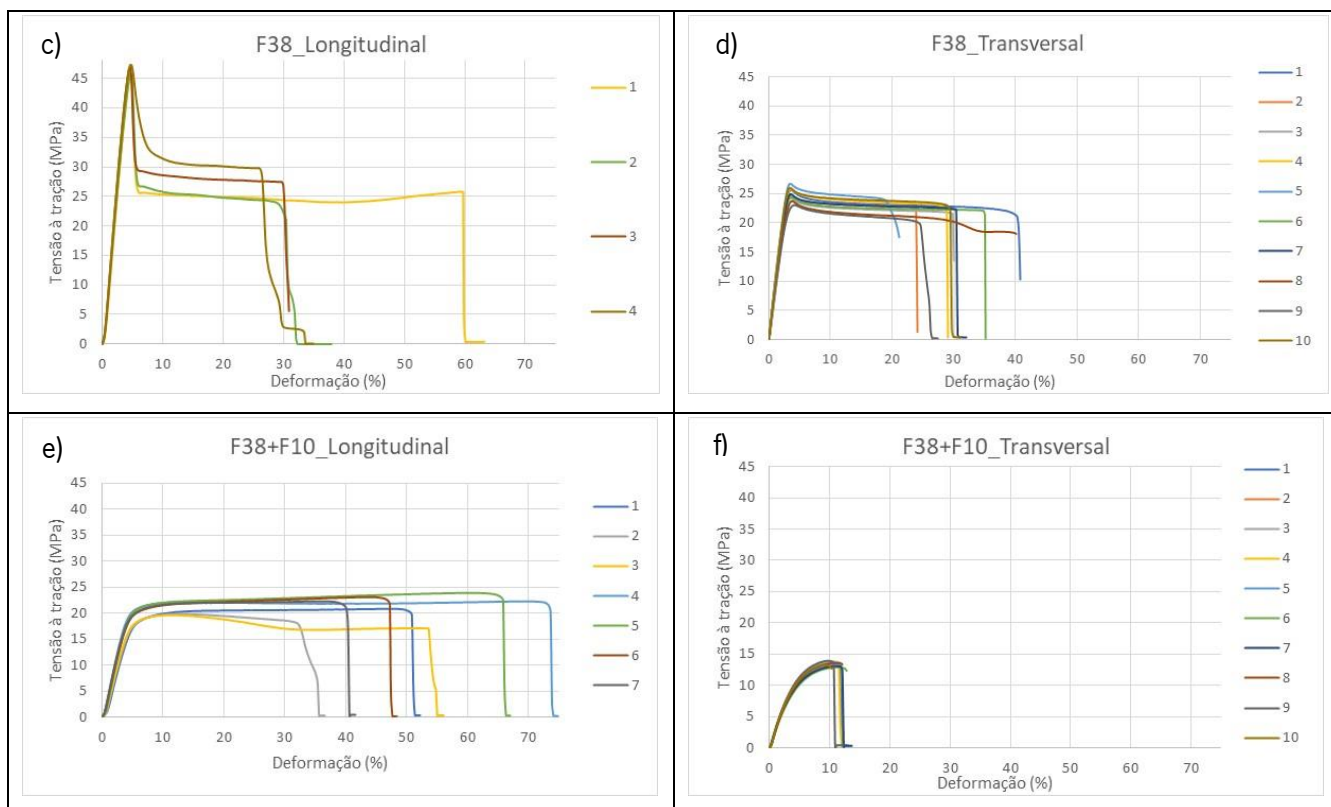


Figura 34 - Curvas tensão-deformação de a) provetes F10 0% carga na longitudinal; b) provetes de F10 0% carga na transversal; c) provetes de F38 0% carga na longitudinal; d) provetes de F38 0% carga na transversal; e) provetes da composição de F38 + F10 0% carga na longitudinal; f) provetes da composição F38 + F10 0% carga na transversal.

❖ Variações de Carga nas Composições com F38

Nas Figura 35 a) à 35 f) apresentam-se as curvas tensão-deformação em ambas as direções, longitudinal ao fluxo e transversal ao fluxo, obtidas após os ensaios de tração realizados às diferentes percentagens de incorporação de carga nas composições com o biopolímero F38. Assim, em a) e b), as curvas dizem respeito à incorporação de carga de 5%, na orientação do fluxo e na orientação transversal ao fluxo, em c) e b) as curvas tensão-deformação dizem respeito à percentagem de incorporação de carga de 10% em ambas as orientações, e em e) e f) apresentam-se as curvas tensão-deformação com a percentagem de incorporação de carga mais elevada, 15%. É possível observar uma diminuição da tensão em ambas as orientações com a adição de carga, o que é espectável, bem como uma maior homogeneidade dos resultados na direção transversal ao fluxo.

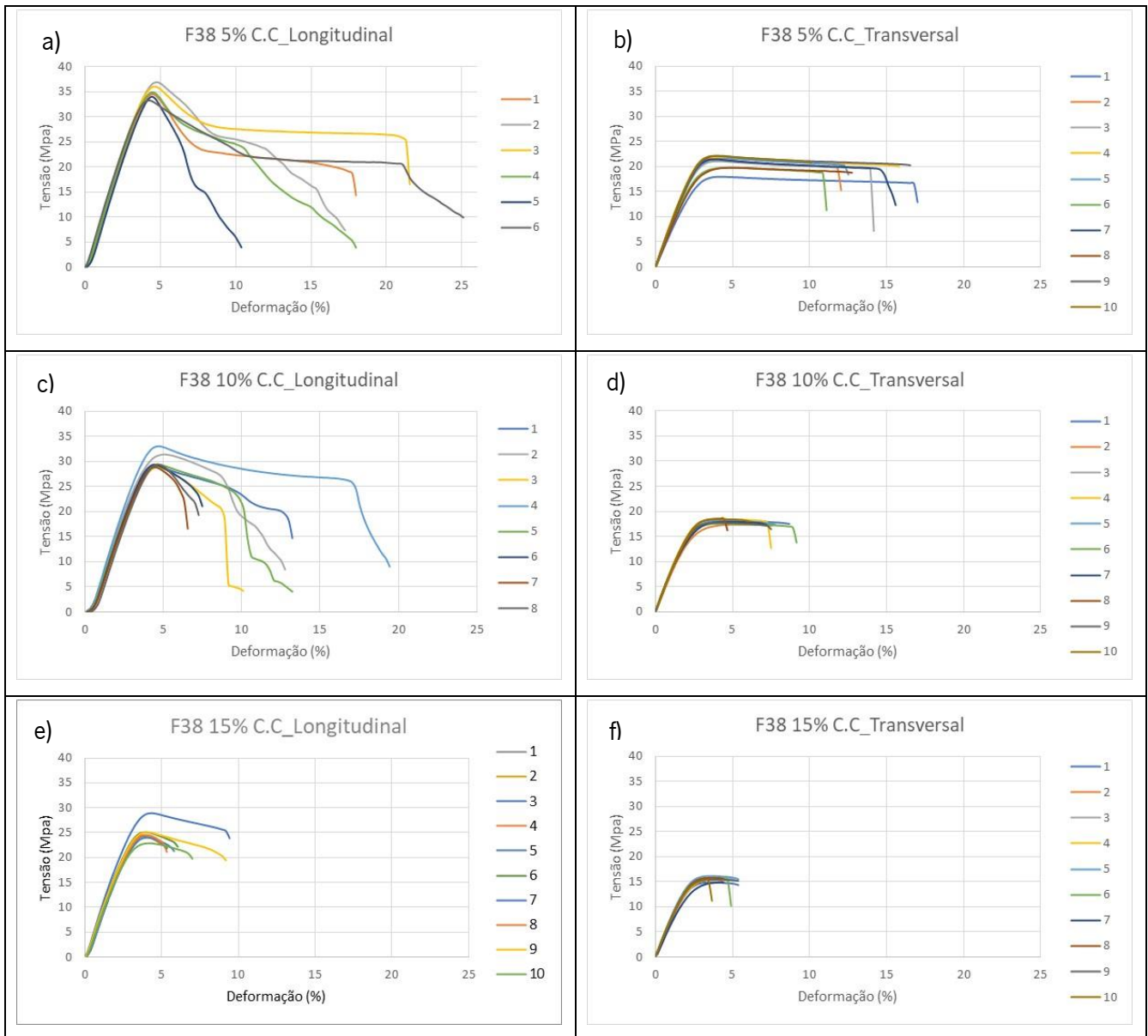


Figura 35 - Curvas tensão-deformação de a) provetes 5%CCF38 na longitudinal; b) provetes de 5%CCF38 na transversal; c) provetes de 10%CCF38 na longitudinal; d) provetes de 10%CCF38 na transversal; e) provetes de 15%CCF38 na longitudinal; em f) provetes de 15% CCF38 na transversal

❖ Variações de Carga nas Composições com Vinnex

Nas Figura 36 a), à 36 f) apresentam-se as curvas tensão-deformação em ambas as orientações, longitudinal ao fluxo e transversal ao fluxo, obtidas após os ensaios de tração realizados às diferentes percentagens de incorporação de carga nas composições com o agente de acoplamento Vinnex. Assim, em a) e b), as curvas dizem respeito à incorporação de carga de 5%, na orientação do fluxo e na orientação transversal ao fluxo, em c) e d) as curvas tensão-deformação dizem respeito à percentagem

de incorporação de carga de 10% em ambas as orientações, e em e) e f) apresentam-se as curvas tensão-deformação com a percentagem de incorporação de carga mais elevada, 15%. É possível observar uma diminuição da tensão em ambas as orientações com a adição de carga, o que é espectável, para além de tensões mais elevadas na direção do fluxo e um comportamento mais homogêneo na direção transversal ao fluxo.

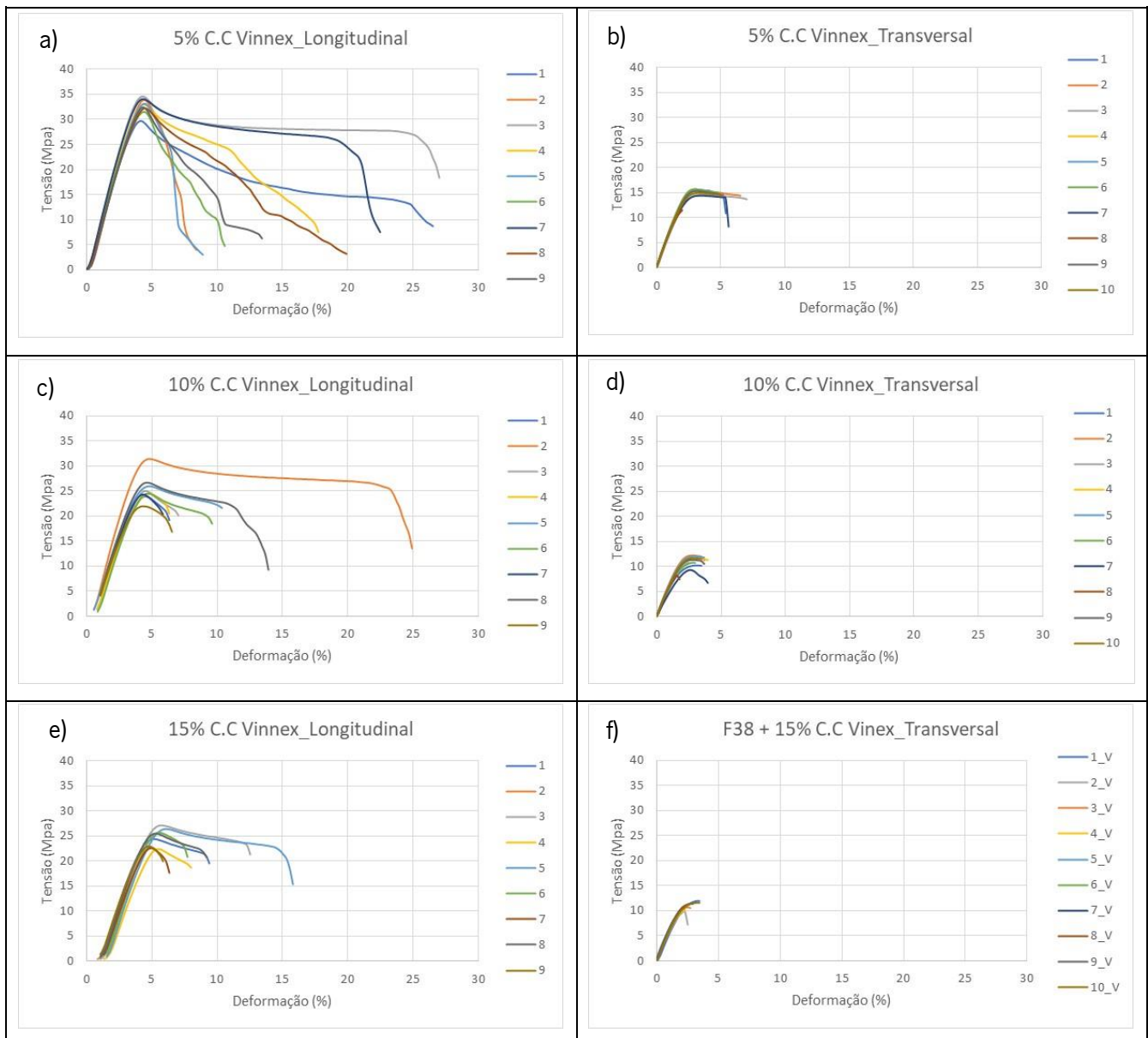


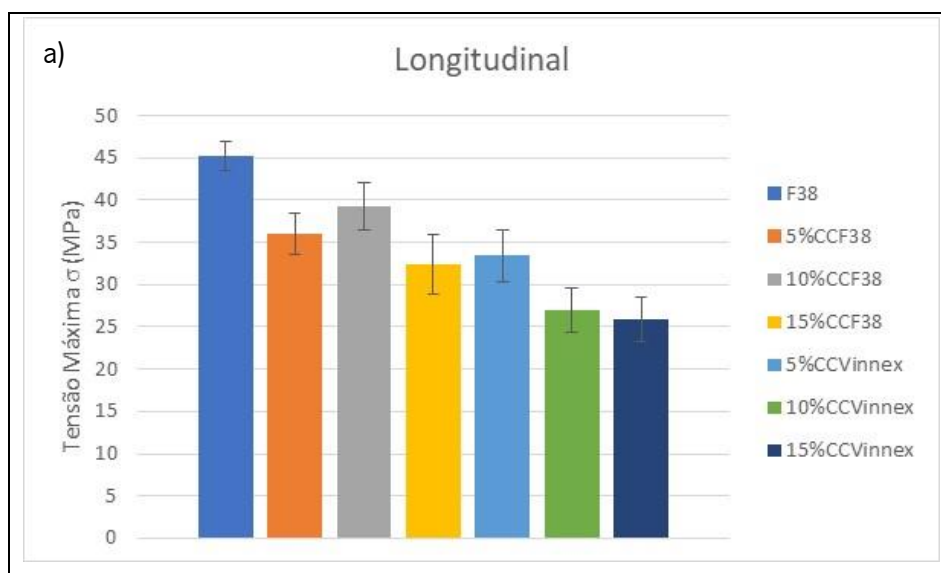
Figura 36 - Curvas tensão-deformação de a) provetes 5%CCVinnex na longitudinal; b) provetes de 5%CCVinnex na transversal; c) provetes de 10%CCVinnex na longitudinal; d) provetes de 10%CCVinnex na transversal; e) provetes de 15%CCVinnex na longitudinal; em f) provetes de 15%CCVinnex na transversal.

❖ Variação das propriedades mecânicas na orientação Longitudinal ao fluxo

Na Figura 37 a), b) e c) encontram-se os resultados da variação das propriedades mecânicas, das várias incorporações de cargas, 5%, 10% e 15% utilizadas nas composições com F38 e Vinnex na orientação longitudinal ao fluxo. Na Figura 37 a) estão apresentados os resultados que dizem respeito à tensão máxima, apresentando uma diminuição da tensão máxima com a incorporação de carga, quando comparados com o F38 com 0% de incorporação de carga, bem como a existência de diminuição dos valores da mesma com o aumento da percentagem de incorporação de carga, com exceção do 10%CCF38 que é o mais elevado. Na sua maioria existe uma tensão máxima mais elevada para as composições sem Vinnex.

A Figura 37 b) diz respeito aos resultados obtidos para a deformação à rotura, e verificou-se que houve uma diminuição da mesma relativamente ao F38 virgem. Para as composições com o biopolímero F38 observa-se valores mais elevados para os 5% de CC, bem como para as composições com Vinnex. Na sua generalidade há uma diminuição da deformação com o aumento da incorporação de carga, à exceção da amostra com 15%CC e aditivo que volta a subir ligeiramente.

Quanto ao módulo de elasticidade, apresentado na Figura 37 c), quando comparado com o F38 virgem que apresenta um módulo na casa dos 1000 MPa, os módulos das composições baixaram 30% a 40%, enquanto que nas composições com aditivo, o módulo baixou entre 14% a 60%, apresentando valores mais baixos de módulo com o aumento da percentagem de incorporação de carga.



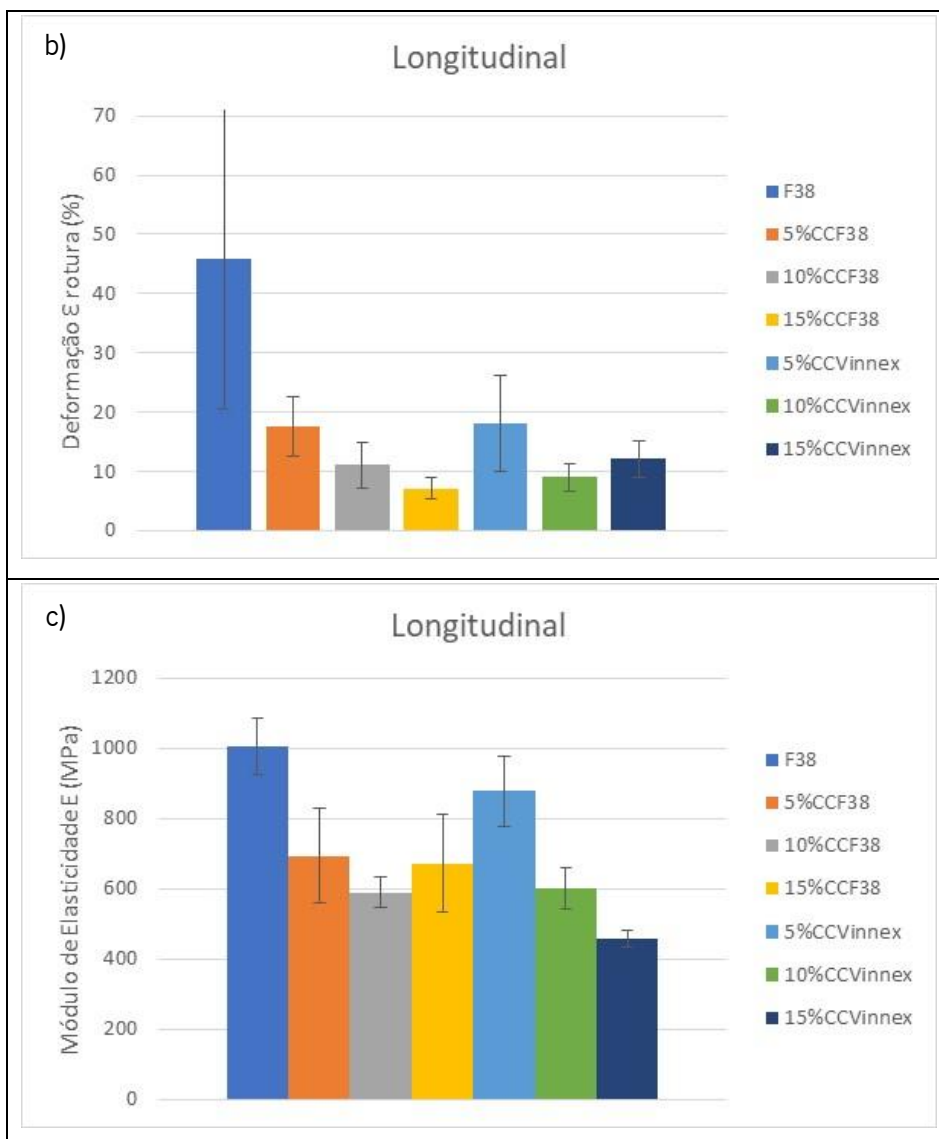


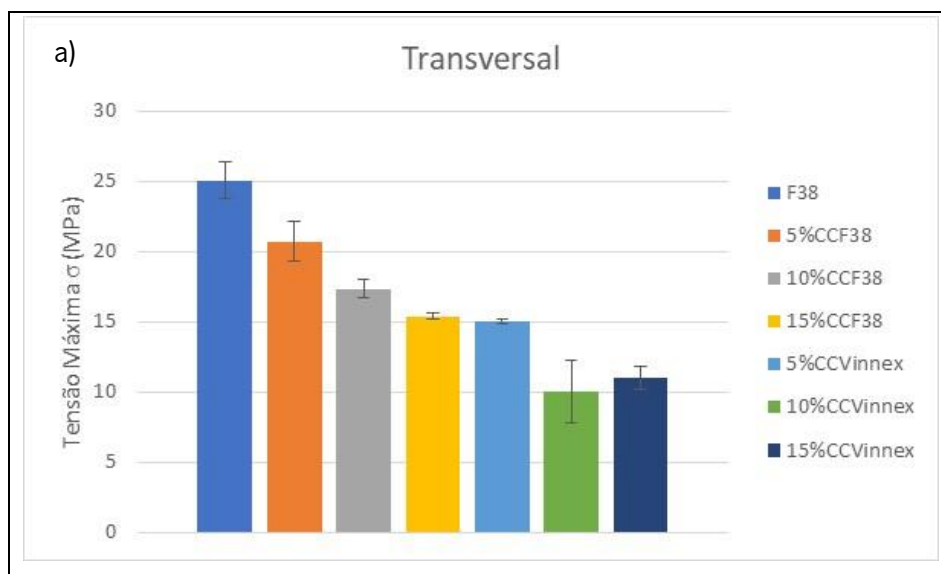
Figura 37 - Variação das propriedades mecânicas dos compostos com a adição de carga, na orientação longitudinal ao fluxo.

❖ Variação das propriedades mecânicas na orientação Transversal ao fluxo

Na Figura 38 a), b) e c) encontram-se os resultados da variação das propriedades mecânicas, das várias incorporações de cargas, 5%, 10% e 15% utilizadas nas composições com F38 e nas composições com Vinnex na orientação transversal ao fluxo. Na Figura 38 a) estão apresentados os resultados que dizem respeito à tensão máxima, e é o F38 virgem que apresenta o valor mais elevado de tensão, como aconteceu na direção longitudinal ao fluxo. Observa-se que a tensão diminui com o aumento da incorporação de carga e as composições com aditivo apresentam os valores mais baixos de tensão como já tinha sido observado na longitudinal.

A Figura 38 b), diz respeito aos resultados obtidos para a deformação à rotura. Observa-se que nas composições com F38, a deformação diminuiu com o aumento da incorporação da percentagem de carga. As composições com Vinnex apresentam os valores mais baixos, tanto quando comparada com o material virgem como com as composições de F38 com as diferentes percentagens de carga.

Quanto ao módulo de elasticidade, tal como na direção longitudinal ao fluxo, nesta direção também há uma diminuição do mesmo com a incorporação de carga. Nas composições sem aditivo observa-se uma diminuição do módulo entre 8% e os 60%, sendo os 10% de CC que apresentam o menor módulo. Nas composições com Vinnex, observa-se uma diminuição do módulo entre os 20% e os 45%, sendo também os 10%CC a apresentar o menor módulo. As composições com aditivo apresentam maior módulo quando comparadas com as sem aditivo, à exceção da composição 5%CCF38 que apresenta o módulo mais elevado a seguir ao F38 virgem. Observam-se valores de módulo menores nesta direção, sugerindo um aumento da ductilidade do material na direção transversal ao fluxo.



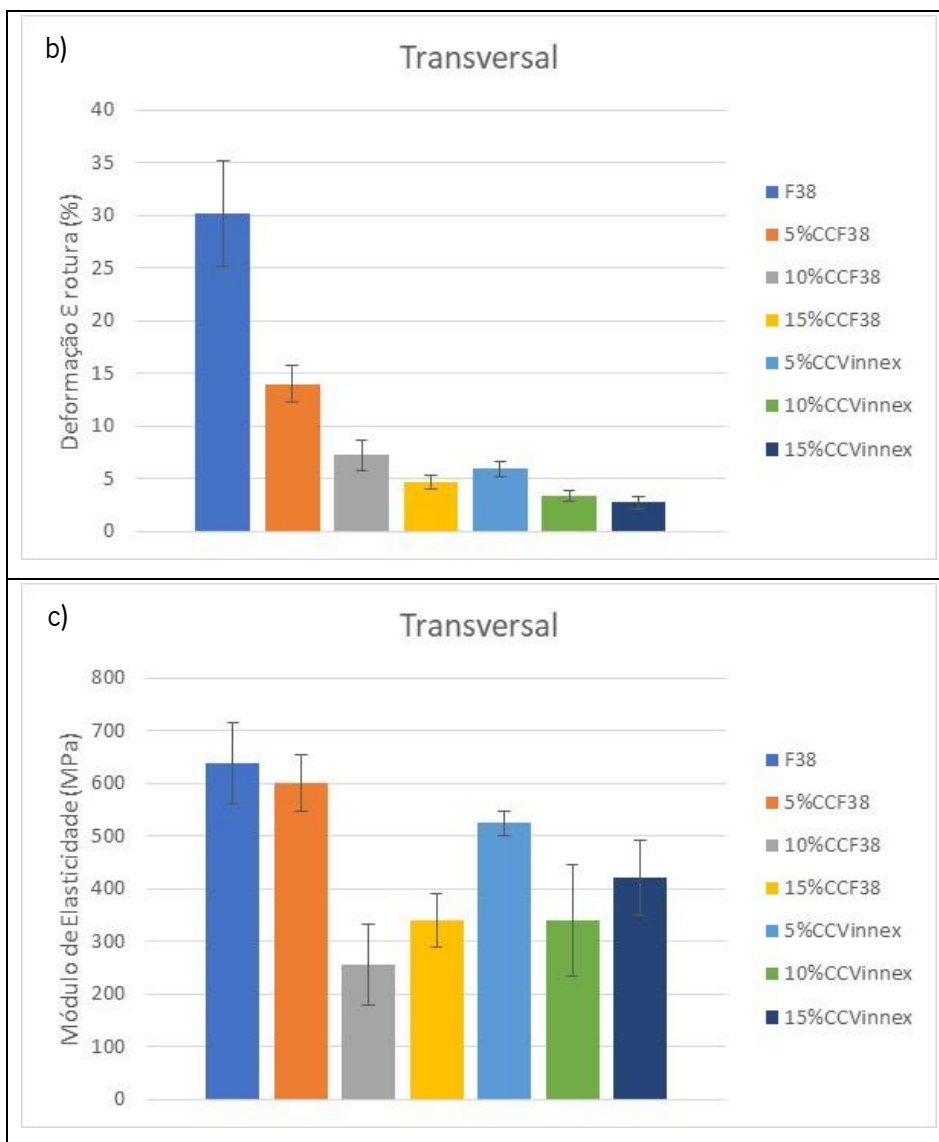


Figura 38 - Variação das propriedades mecânicas dos compósitos com a adição de carga, na orientação transversal ao fluxo.

Por fim, ao comparar os resultados entre as composições com e sem aditivo em ambas as direções, observa-se valores de módulo de elasticidade mais baixos na direção transversal ao fluxo, promovendo uma maior flexibilidade do material. As composições com o Vinnex apresentam os valores de módulo de elasticidade mais elevados em ambas as direções, conferindo assim rigidez ao material, provavelmente devido ao aditivo promover a boa adesão entre as cargas e a matriz. No entanto, quando comparados com o F38 virgem, todos os módulos diminuem, significando que a incorporação de carga está de facto a conferir uma maior ductilidade ao material, o que não é expectável, já que as cargas criam limitações na mobilidade das cadeias poliméricas.

❖ Composição com os dois biopolímeros e 15% de incorporação de carga

Na Figura 39, em a) e b) encontram-se apresentados os resultados da composição com 15% de incorporação de CC e os dois biopolímeros, na orientação longitudinal e transversal ao fluxo, respetivamente. Pode observar-se valores de tensão mais elevados na orientação do fluxo, bem como uma menor resistência à deformação na direção transversal ao fluxo. Existe uma maior homogeneidade nos resultados da direção transversal ao fluxo.

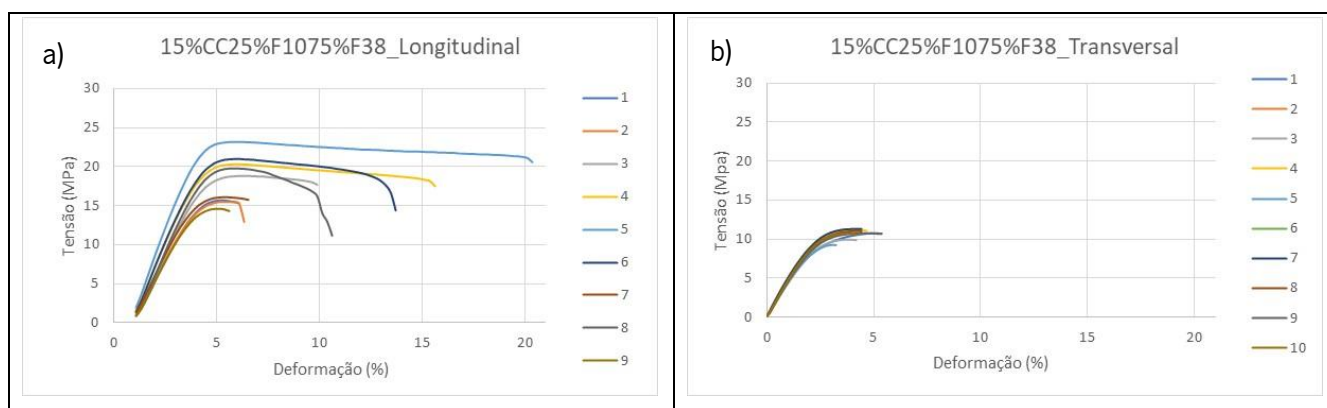


Figura 39 - Curvas tensão-deformação da composição 15%CC25%F1075%F38. Em a) na direção longitudinal ao fluxo; em b) na direção transversal ao fluxo.

Na Figura 40 a), b) e c) encontram-se os resultados da variação das propriedades mecânicas, da incorporação de cargas, 15% utilizada na composição 15%CC25%F1075%F38, na orientação longitudinal ao fluxo. Na imagem a), pode observar-se que é o F38 virgem que apresenta a tensão mais elevada, de 45 MPa e o F10 apresenta a tensão mais baixa, de aproximadamente 12 MPa. Na composição com os dois biopolímeros virgens, F10+F38 a tensão é praticamente igual à que tem os 15% de CC, a rondar aproximadamente os 20 MPa.

Relativamente à deformação à rotura, na Figura 40 b), observa-se valores elevados de deformação para o F10+F38 e aproximadamente menos 80% para a composição com 15%CC e a mistura dos dois biopolímeros.

No módulo de elasticidade, na Figura 40 c), pode ver-se o módulo mais elevado de 1000 MPa para o F38 virgem e um módulo de menos 97% para o F10, o que significa que este último tem um comportamento bastante mais dúctil que o primeiro. A composição F10+F38 apresenta um módulo de aproximadamente 300 MPa e a composição com 15% de CC apresenta o segundo maior módulo, a rondar os 400 MPa.

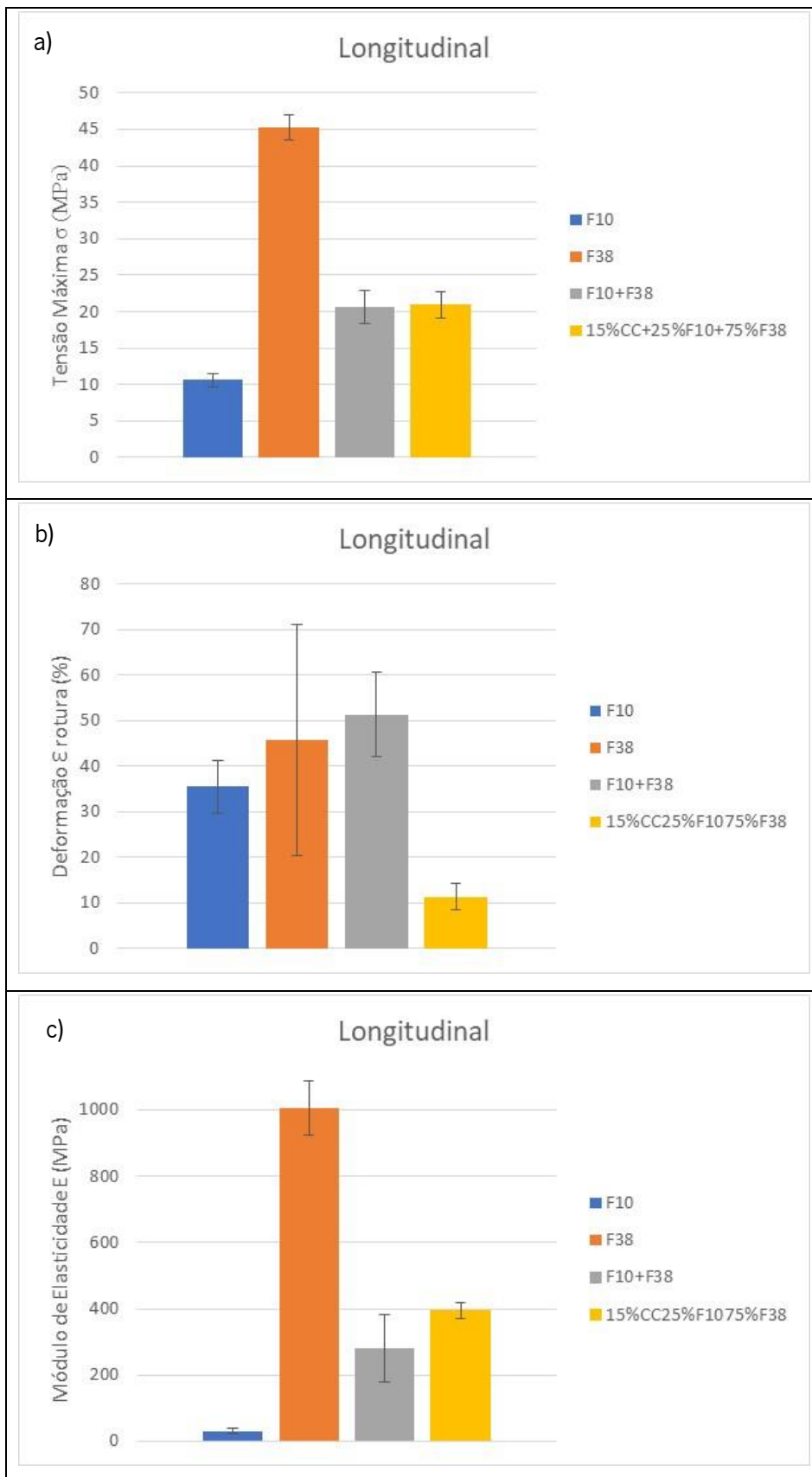
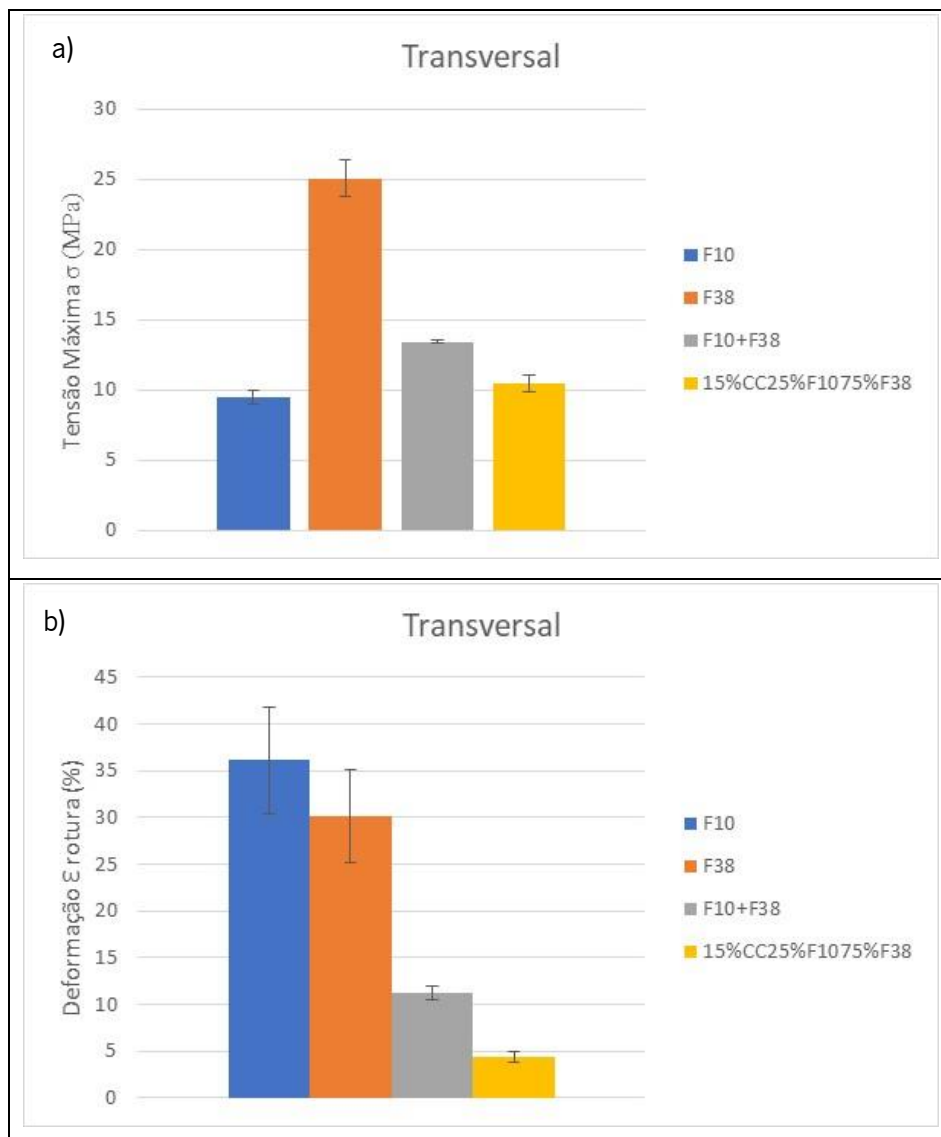


Figura 40 - Variação das propriedades mecânicas dos compósitos com a adição de carga, na orientação longitudinal ao fluxo.

Na Figura 41 a), b) e c) encontram-se os resultados da variação das propriedades mecânicas, da incorporação de carga, 15% na composição 15%CC25%F1075%F38, na orientação transversal ao fluxo. Tal como na orientação longitudinal ao fluxo, a tensão máxima, Figura 41 a), é mais elevada para o F38 virgem e mais baixa para o F10 virgem.

Na Figura 41 b) observam-se os resultados para a deformação à rotura, e é o F10 virgem que apresenta a maior deformação, havendo uma diminuição da mesma nos restantes, de 17% a 90%, sendo o F38 virgem que detém o valor de deformação mais próximo e a mistura entre os dois biopolímeros com 15% CC detém o valor mais baixo, exatamente como se observou na direção longitudinal ao fluxo.

Relativamente ao módulo de elasticidade, na Figura 41 c), os resultados são iguais à direção longitudinal ao fluxo, contudo os valores são mais baixos, sugerindo um aumento da ductilidade na direção transversal ao fluxo.



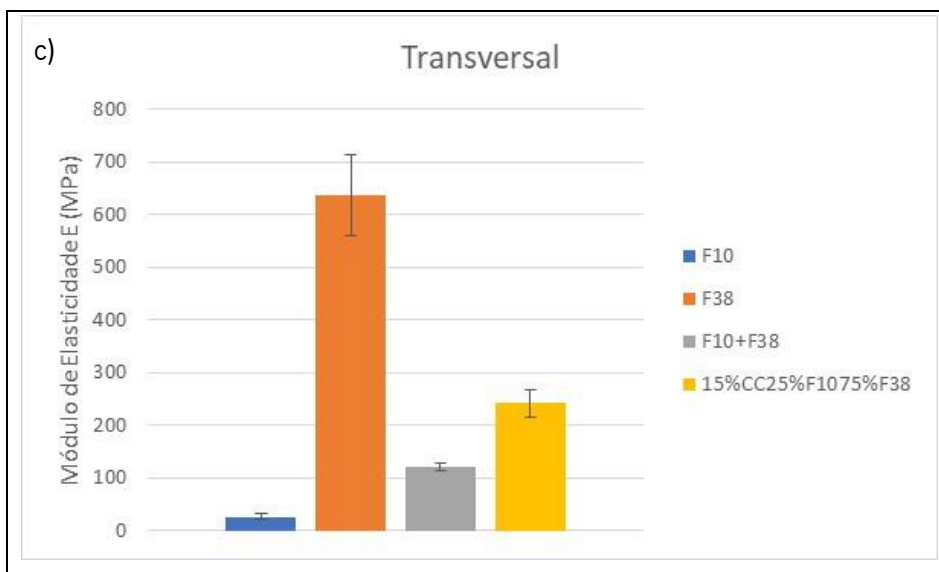


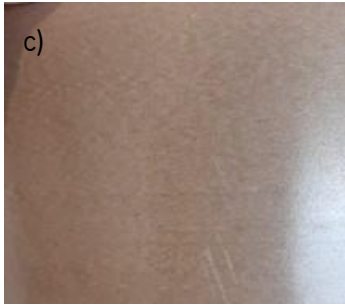
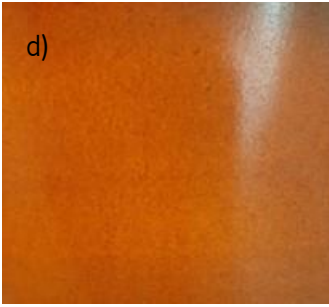


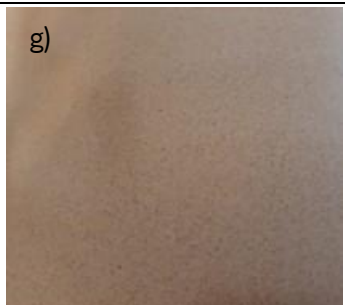
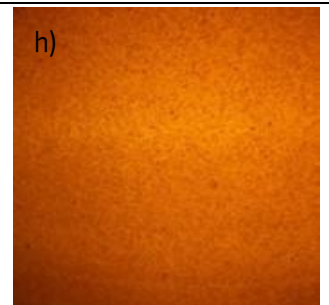
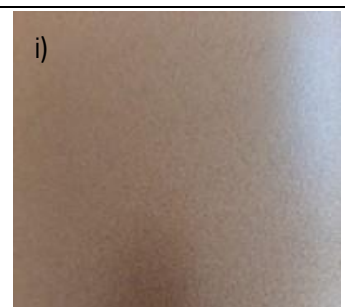
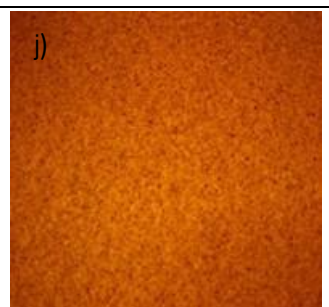
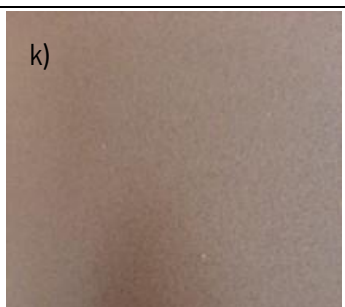
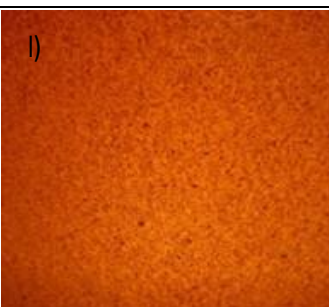
Figura 41 - Variação das propriedades mecânicas dos compósitos com a adição de carga, na orientação transversal ao fluxo.

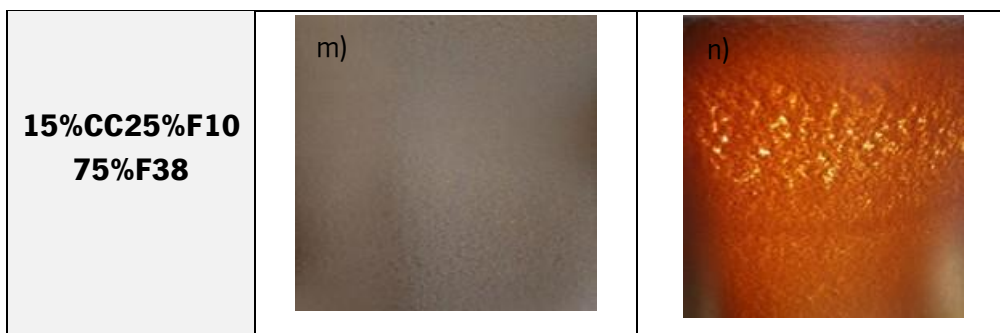
4.1.2 Ensaios de Dispersão Visual das Cargas

Estes ensaios foram realizados com o objetivo de ajudar a entender a dispersão de cargas e a presença ou não de aglomerados das mesmas, bem como a homogeneidade, uniformidade, fendas, entre outras que as folhas possam apresentar. Assim, na Tabela 3 estão apresentadas duas imagens, em refletância e em transmitância, respectivamente, para todas as composições efetuadas neste trabalho.

Tabela 3 - Folhas de todas as composições efetuadas neste trabalho, em refletância e em transmitância, à esquerda e direita, respectivamente.

Composição	Imagens das composições	
5%CCF38	<p>a)</p>	<p>b)</p>

<p>10%CCF38</p>	<p>c)</p> 	<p>d)</p> 
<p>15%CCF38</p>	<p>e)</p> 	<p>f)</p> 
<p>5%CCVinnex</p>	<p>g)</p> 	<p>h)</p> 
<p>10%CCVinnex</p>	<p>i)</p> 	<p>j)</p> 
<p>15%CCVinnex</p>	<p>k)</p> 	<p>l)</p> 



Após a análise das imagens, observa-se na Tabela 3, em todas as composições, com e sem aditivo, imagem a) à l), um escurecimento gradual da cor, bem como uma menor passagem da luz com o aumento da incorporação de carga. Nas imagens expostas à luz é possível ver-se uma grande quantidade de pontos pretos espalhados homogeneamente e uniformemente, indicando uma boa dispersão das cascas de café na matriz. Quando comparadas as imagens com e sem aditivo, observa-se com maior nitidez uma maior quantidade destes pontos nas imagens relativas às composições com Vinnex. Quanto ao tato, todas as folhas apresentam um lado com maior rugosidade que o outro, indicando que o lado mais liso se deve à passagem do material pelos rolos da calandra à saída da fieira no processamento por extrusão.

Analisando as imagens da composição 15%CC25%F1075%F38, na Tabela 3, m) e n), observa-se a cor castanha mais escura de todas as composições produzidas neste trabalho. Nesta folha, já não são nítidos os pontos pretos ao longo da folha, contudo, observam-se algumas granularidades que aparentam ser pedaços de cascas de café. Quando expostas à luz, em n) são claramente visíveis algumas fendas na folha, com se houvesse falhas de material ao longo da mesma. Quando analisada ao tato, sente-se alguma rugosidade em ambos os lados e percebem-se as várias irregularidades ao longo do material, bem como diferenças de espessura. Apresenta-se ainda com muito pouca resistência, sendo que se rasga com alguma facilidade.

4.1.3 Ensaios à Distribuição e Adesão das Cargas antes e depois de Termoformar

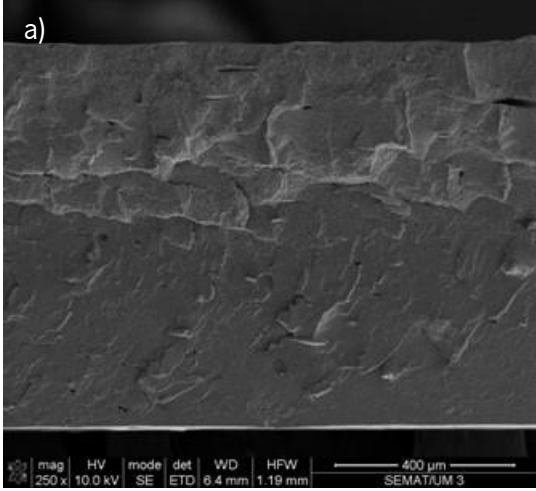
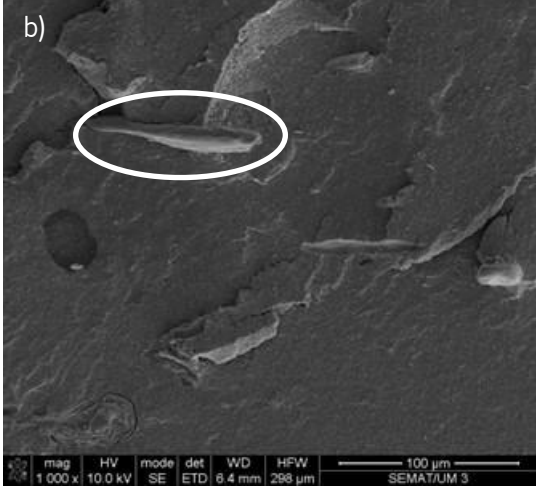
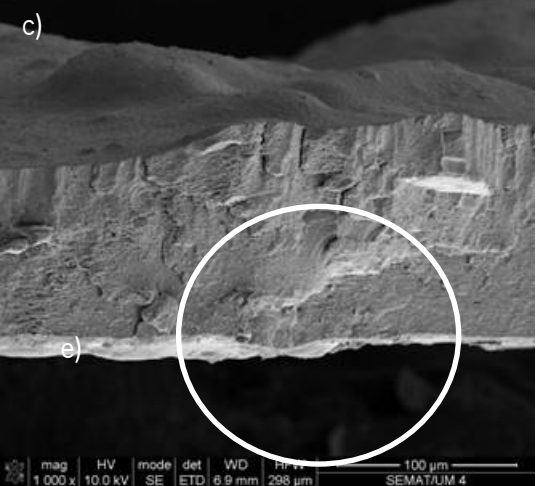
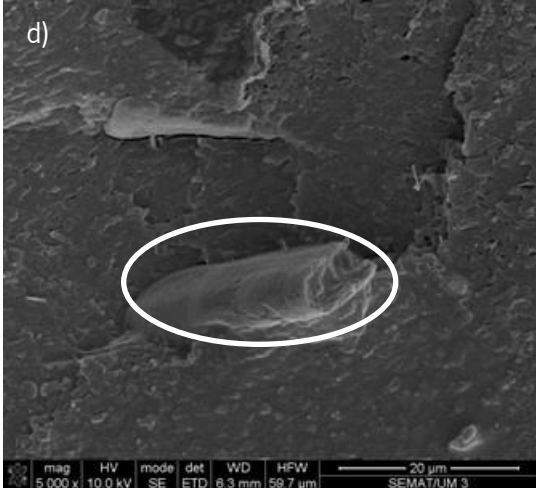
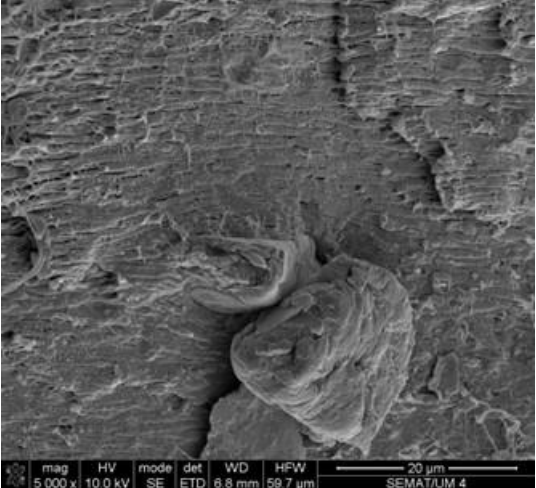
❖ Caracterização da Morfologia das Composições por SEM

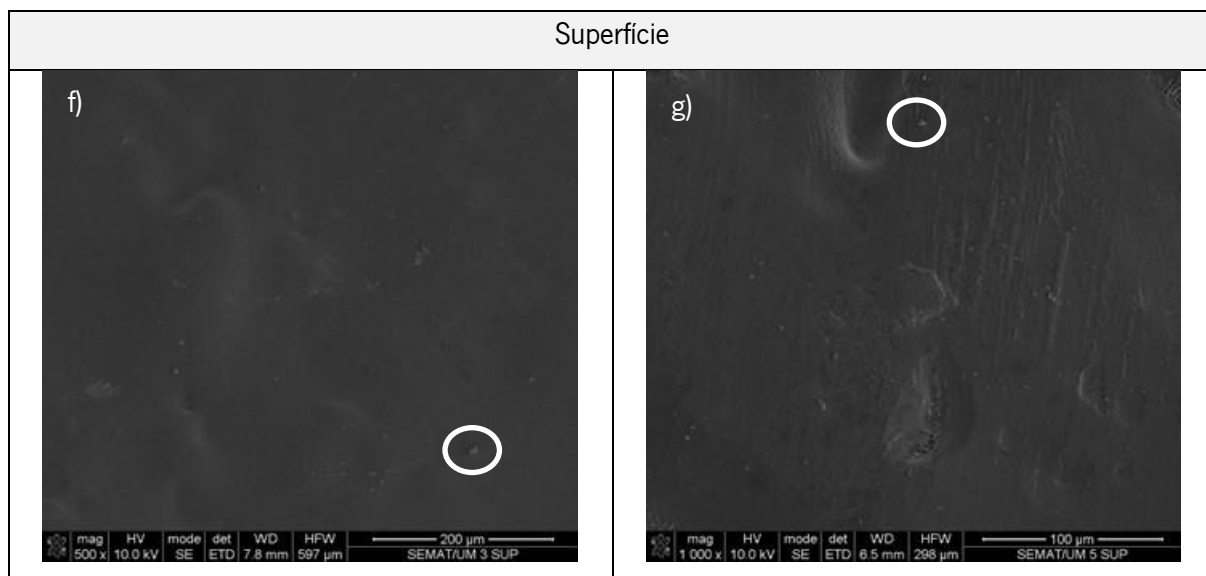
Para compreender o efeito do processamento por termoformação na dispersão e integração das cargas naturais nas matrizes biopoliméricas com e sem aditivo, e ainda a compatibilidade entre as diferentes matrizes utilizadas, estudou-se as morfologias obtidas por SEM dos graus de incorporação mínimo e máximo, 5% e 15%, respetivamente, antes e depois da termoformação, e assim perceber se há discrepâncias relevantes entre as mesmas. Para o efeito, foram retiradas imagens da superfície de cada amostra e de cada secção de corte na orientação do fluxo. As amostras foram recortadas das zonas de maior estiramento, nomeadamente, das profundidades da parte do molde fêmea e da parte superior dos patamares da parte do molde macho. Assim, nos próximos pontos apresentam-se os resultados alusivos às amostras de cada composição efetuada neste trabalho.

➤ Composição 5%CCF38

Na Tabela 4 estão as imagens que dizem respeito à composição 5%CCF38, antes e após ter sido submetida ao processo de termoformação. A imagem a) diz respeito à espessura inicial da amostra. As imagens b), e c) dizem respeito à ampliação de 1000 x e as imagens d) e e) à ampliação de 5000 x. Antes de termoformar observa-se uma grande uniformidade e integração das fibras na matriz, visualizadas claramente e rodeadas a branco nas duas ampliações em b) e d), indicando também uma boa compatibilidade entre os biopolímeros utilizados na matriz. Depois da termoformação, os resultados mostram muito boa orientação e integração das cargas na matriz, rodeadas em e). Nas imagens retiradas à superfície em f) e g), antes e após processamento, respetivamente, observa-se uma elevada homogeneidade, e podem ser visualizadas (rodeadas a branco) algumas cargas dispersas uniformemente e completamente envolvidas pelo polímero.

Tabela 4 - Imagens de SEM antes e depois de termoformar - composição 5%CCF38

Antes de Termoformar	Depois de Termoformar
Espessura inicial	
	
Ampliação 1	
	
Ampliação 2	
	

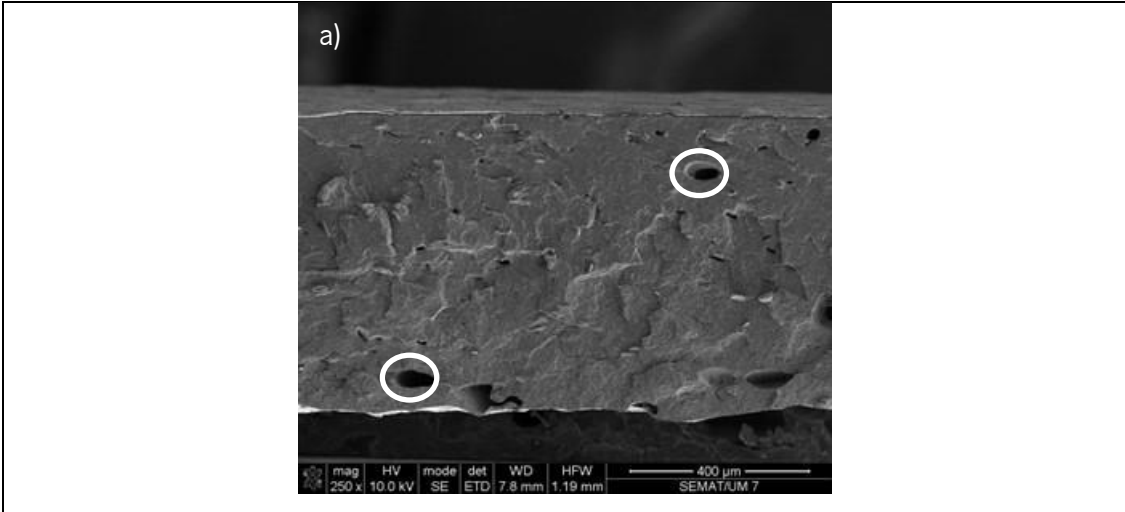


➤ **Composição 15%CCF38**

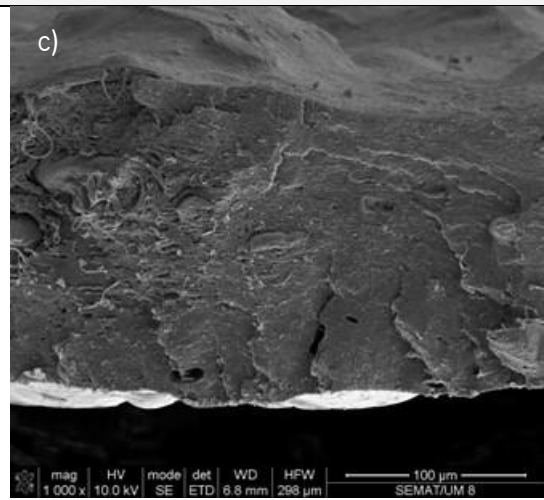
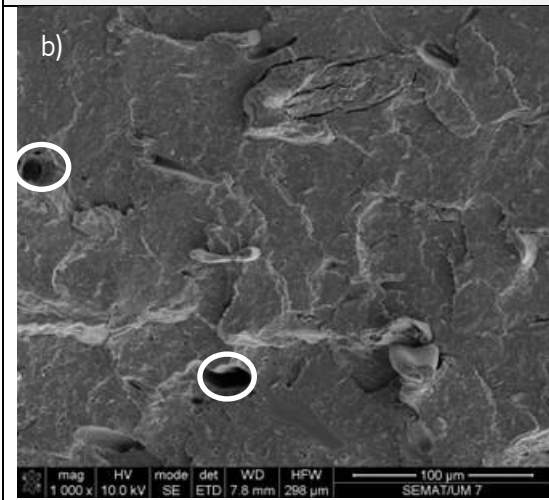
Na Tabela 5 estão as imagens que dizem respeito à composição 15%CCF38, antes e depois desta ter sido submetida ao processo de termoformação. A imagem a) diz respeito à espessura inicial da amostra. As imagens b) e c) dizem respeito à ampliação de 1000x e as imagens d) e e) à ampliação 5000x. Em a) e b), antes de termoformar, os resultados mostram a existência de alguns vazios, rodeados a branco, mas as cargas aparentam uma boa integração em d). Nas imagens após termoformação, observa-se que as cargas continuam bem integradas, rodeada em e), mesmo depois de terem sido estiradas. É ainda visível a diferença entre os dois biopolímeros utilizados, devido à sua diferença de viscosidade. Nas imagens à superfície, antes de termoformar em f) são visíveis algumas cargas rodeadas a branco, uniformemente dispersas e em g), após a termoformação, são visíveis uma espécie de teias poliméricas (rodeadas) que se formam por cima dos vazios, ou seja, há uma camada de polímero, sobreposta por um vazio e este é consequentemente sobreposto por uma teia polimérica.

Tabela 5 - Imagens de SEM antes e depois de termoformar - composição 15%CCF38

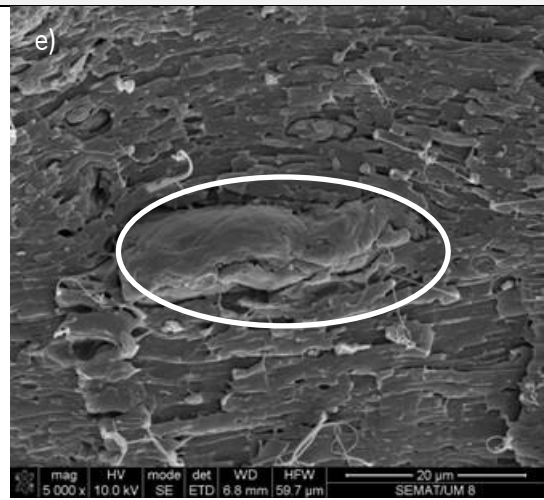
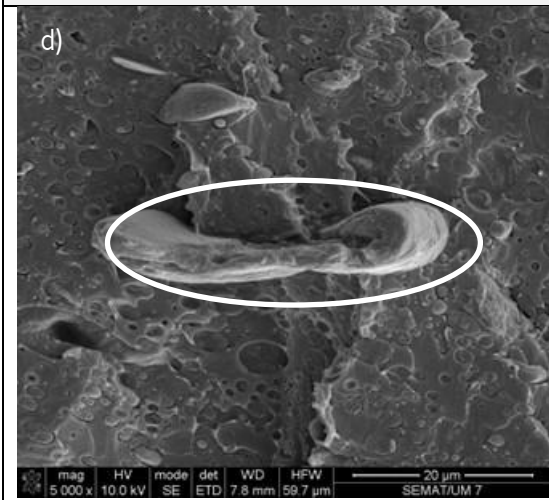
Antes de Termoformar	Depois de Termoformar
Espessura inicial	



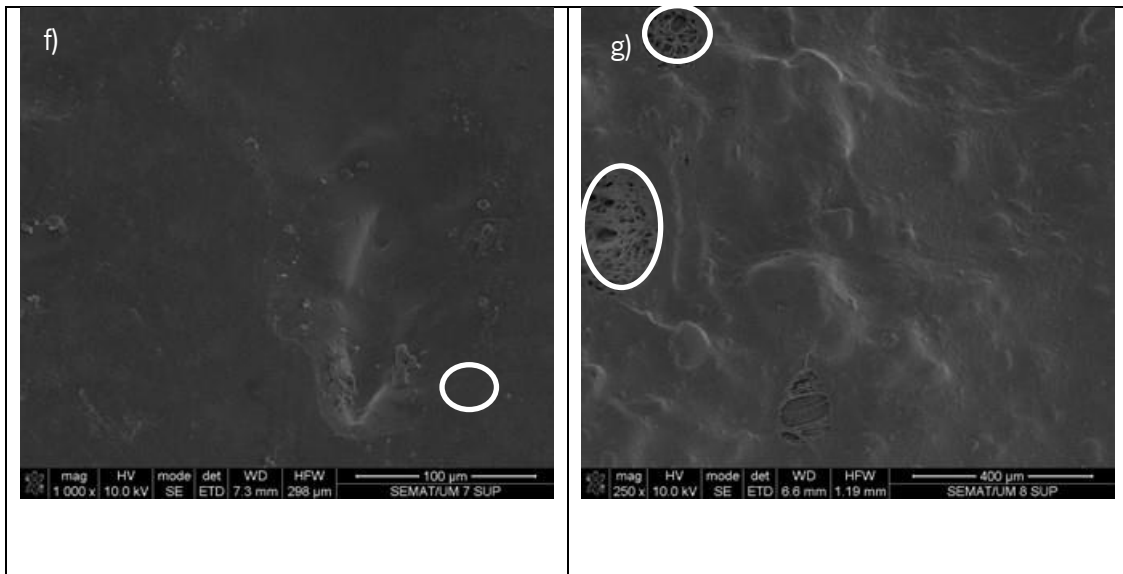
Ampliação 1



Ampliação 2



Superfície

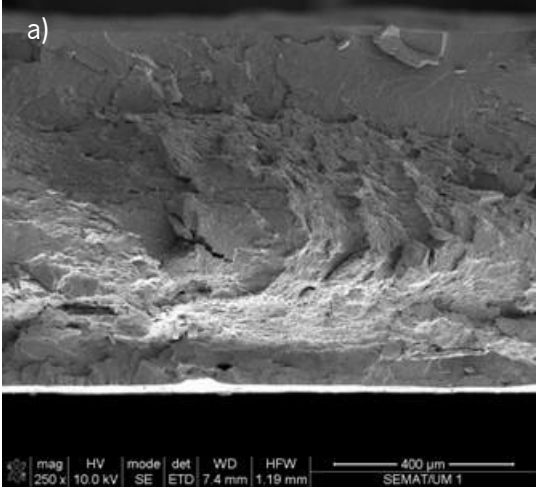
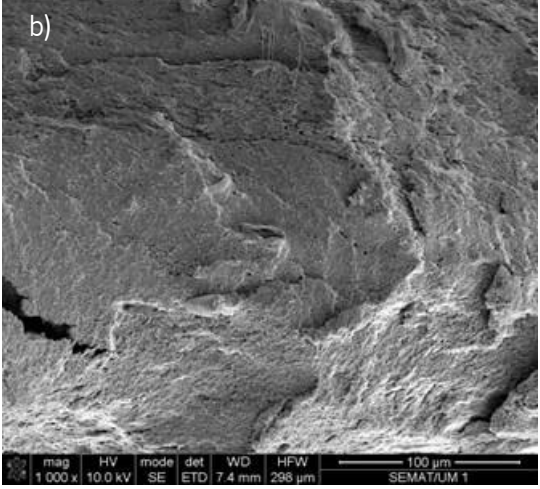
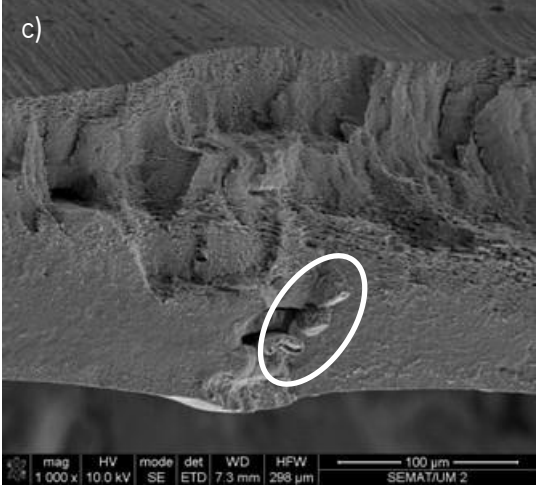




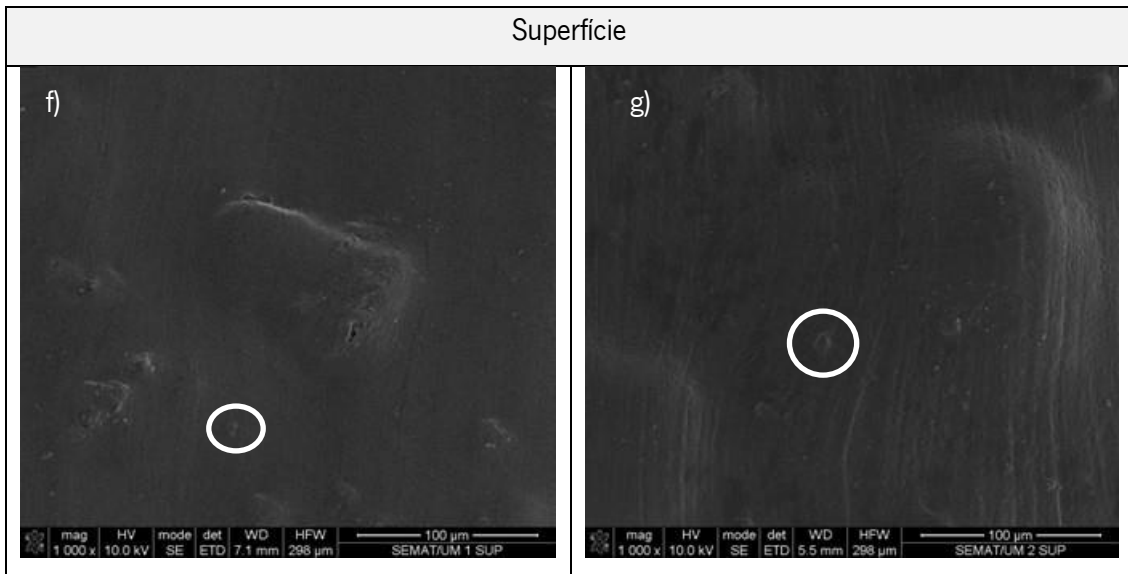
➤ **Composição 5%CCVinnex**

Na Tabela 6 estão as imagens que dizem respeito à composição 5%CCVinnex, antes e depois ter sido submetida ao processo de termoformação. A imagem a) diz respeito à espessura inicial da amostra. As imagens b) e c) dizem respeito à ampliação de 1000x e d) e e) à ampliação 5000x. É possível observar a existência de duas fases de polímeros, que dizem respeito ao biopolímero F38 e ao aditivo Vinex 8880, sendo visíveis na ampliação maior, em d), umas “esferas” resultantes da utilização deste último. Há uma boa integração da carga, estando esta bem envolvida pela matriz, rodeada a branco em d).

Depois do processamento, em c) e e) pode observar-se que há cargas bem envolvidas pela matriz. Apesar de existirem cargas que descolaram, como se pode visualizar claramente na imagem e), devido ao facto de o polímero envolvente ter sofrido um elevado estiramento, no entanto, estas não se deslocaram, tendo permanecido na sua posição. É ainda visível alguma separação entre os dois biopolímeros, estando o aditivo na parte superior. Nas imagens que dizem respeito à superfície em g) é bastante perceptível a orientação do fluxo, que pode estar relacionado com o facto de um dos polímeros ter uma temperatura de fusão mais baixa que o outro. Observa-se ainda, uma boa homogeneidade, podendo ser visualizadas algumas cargas dispersas uniformemente e totalmente envolvidas pela matriz, sugerindo boa compatibilidade entre as cargas e a matriz.

Tabela 6 - Imagens de SEM antes e depois de termoformar - composição 5%CCVinnex

Antes de Termoformar	Depois de Termoformar
Espessura inicial	
	
Ampliação 1	
	
Ampliação 2	
	

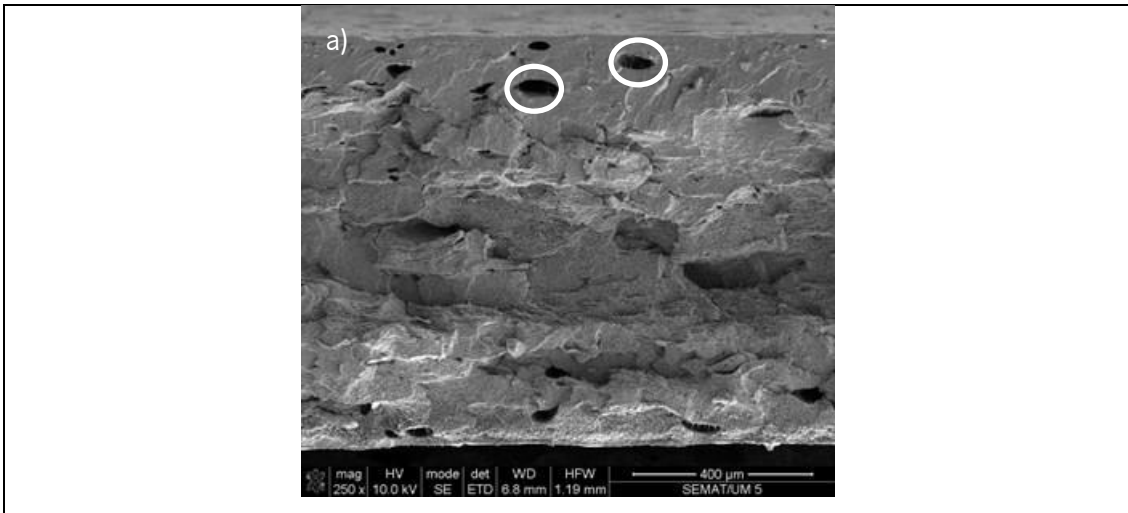


➤ **Composição 15%CCVinnex**

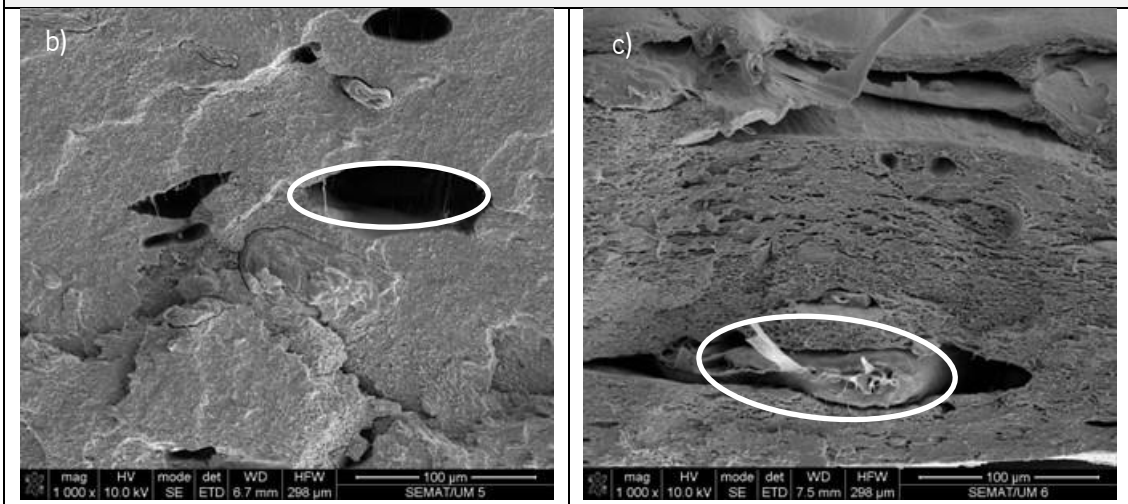
Na Tabela 7 estão as imagens que dizem respeito à composição 15%CCVinnex, antes e depois ter sido submetida ao processo de termoformação. A imagem a) diz respeito à espessura inicial da amostra. As imagens b) e c) dizem respeito à ampliação de 1000x e d) e e) à ampliação 5000x. Nas imagens anteriores à termoformação são visíveis alguns vazios, rodeados em a) e b) provocados pelo ar, já que são muito lisos, se apresentassem rugosidade poderia indicar que uma carga se desintegrou. Há uma boa compatibilidade entre os dois polímeros, misturaram-se bem, e a carga está bem envolvida pelos mesmos, rodeada em d). Após a termoformação, nas imagens c) e e) pode visualizar-se perfeitamente que as cargas estão mais desintegradas, no entanto, continuam no sítio, não se deslocaram. Apresentam alguma variação no tamanho das cargas, devido às diferenças de tamanho das cascas. Os dois polímeros apresentam boa compatibilidade. Nas imagens à superfície f) e g) são visíveis algumas cargas, e os vultos são a zona das cargas onde o polímero está a ser estirado, mas como a carga não é estirável, gera uma espécie de ondas.

Tabela 7 - Imagens de SEM antes e depois de termoformar - composição 15%CCVinnex

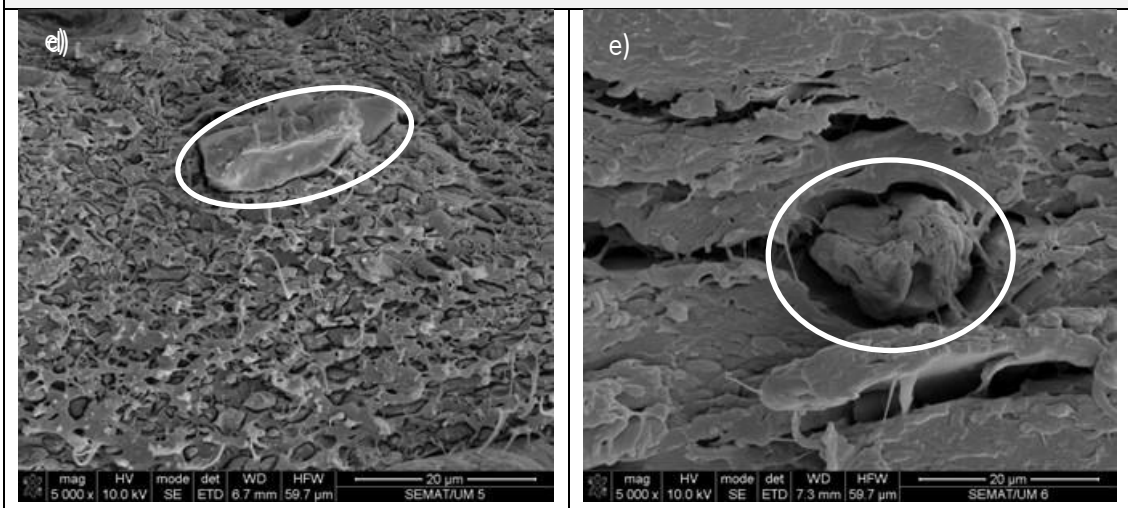
Antes de Termoformar	Depois de Termoformar
Espessura inicial	



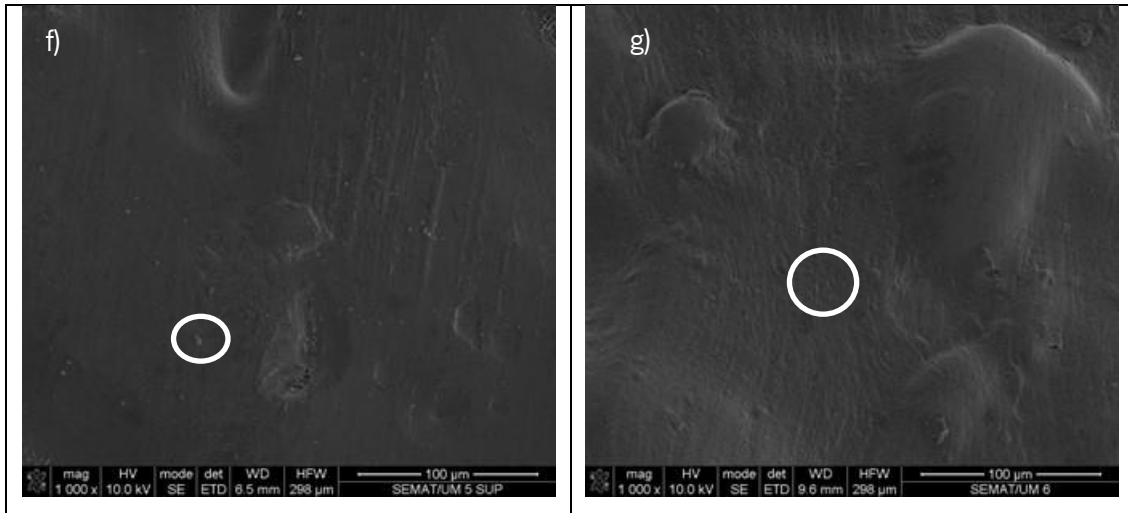
Ampliação 1



Ampliação 2



Superfície



Fazendo uma análise geral, todas as amostras das diferentes percentagens de incorporação de carga aqui apresentadas, nomeadamente, 5% e 15%, com e sem aditivo, demonstram uma boa integração, adesão e envolvimento das cascas de café nas matrizes biopoliméricas. Mesmo depois de submetidas ao processamento por termoformação, sujeitando-as a uma elevada força de estiramento, algumas desintegram-se, como por exemplo nas composições 5%CCVinnex, e 15%CCVinnex após processamento, mas ainda assim mantendo-se exatamente no mesmo lugar. Contudo, a desintegração só acontece nas composições às quais se adicionou o aditivo Vinnex e após o processamento, o que pode sugerir que com o aquecimento o Vinnex funde mais facilmente que o biopolímero, deixando de envolver tão bem as cargas como antes do processamento. Quando se passa de uma carga mais baixa, 5% neste caso, para uma mais elevada, 15%, há uma maior ocorrência de vazios provocados pelo ar e de vultos em várias zonas à superfície provocados pelo não estiramento das cascas de café.






4.1.4 Ensaio à Termoformabilidade dos Compósitos

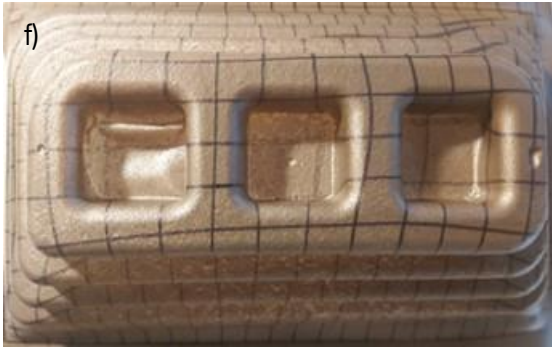



❖ Termoformação das diferentes composições

Na Tabela 8, é possível observar algumas das peças termoformadas das composições 5%CCF38, 10%CCF38 e 15%CCF38, nomeadamente, as peças que dizem respeito à temperatura mínima e máxima e uma peça com uma grelha desenhada, por forma a medir a capacidade extensional dos materiais. Em todas as peças de todas as composições foi possível a termoformação de todos os patamares da parte do molde macho e de todas as profundidades da parte do molde fêmea. No que diz respeito à parte do molde fêmea, na profundidade mais elevada, forma-se uma película muito fina no fundo e rasgável. Nas imagens com grelha, c), f) e i), os quadrados desenhados mostraram que na maior parte da peça, a área

dos quadrados duplica e na deformação máxima da peça, que diz respeito às profundidades do molde fêmea, quadruplica.





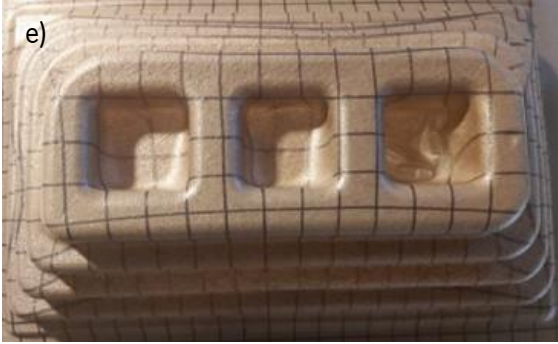
Tabela 8 - Peças termoformadas das composições: 5%CCF38, 10%CCF38 e 15%CCF38

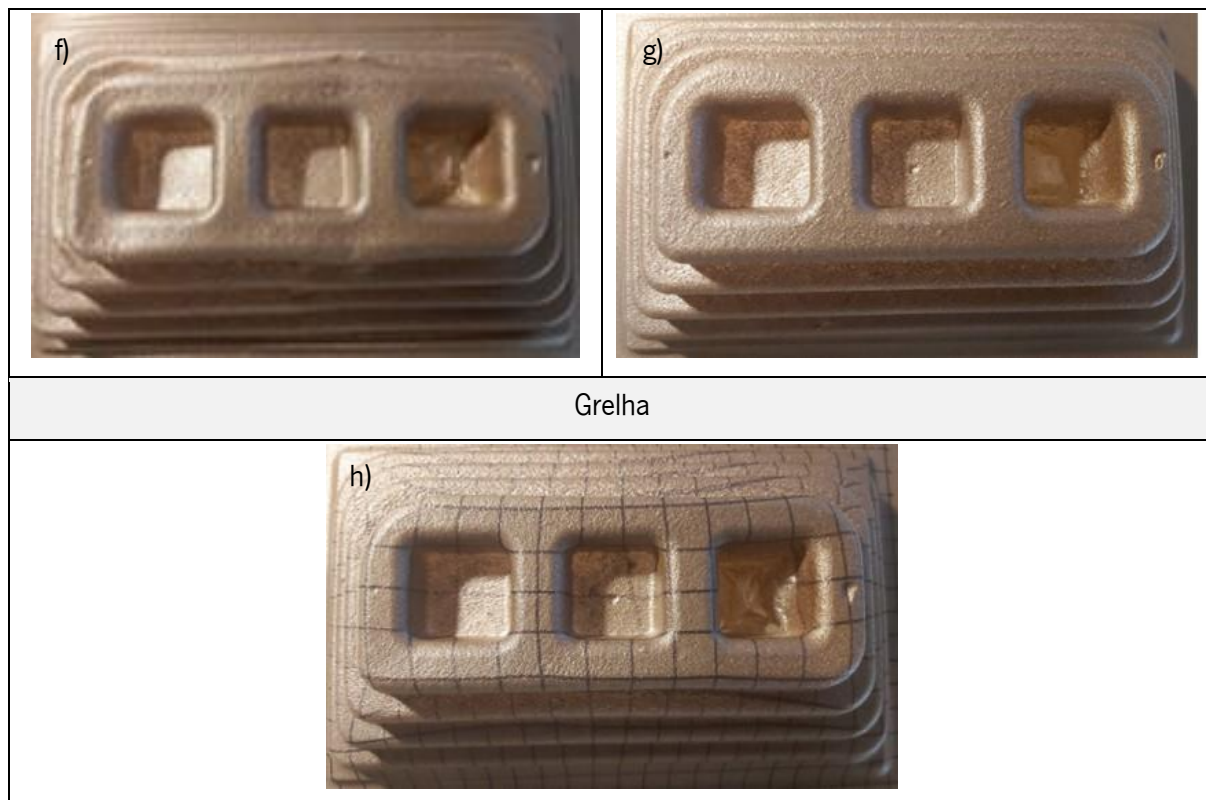
Composição 5%CCF38	
Temperatura folha mínima = 139 °C	Temperatura folha máxima = 159 °C
	
Grelha	
	
Composição 10%CCF38	
Temperatura folha mínima = 140 °C	Temperatura folha máxima = 152 °C
	
Grelha	

	
Composição 15%CCF38	
Temperatura folha mínima = 129 °C	Temperatura folha máxima = 140 °C
	
Grelha	
	

Na Tabela 9, tal como na anterior, é possível observar algumas das peças termoformadas das composições com aditivo 5%CCVinnex, 10%CCVinnex e 15%CCVinnex, nomeadamente, as peças que dizem respeito à temperatura mínima e máxima e uma peça com uma grelha desenhada, por forma a medir a capacidade extensional dos materiais. Nestas composições houve uma maior dificuldade na termoformação das peças em todas as percentagens de incorporação da carga, sendo que algumas delas não estão totalmente vincadas, nomeadamente, a a), e) e f). Quando comparadas com as composições sem aditivo apresentam também uma menor capacidade extensional, tendo apresentado nas peças com grelha, uma deformação máxima de até três vezes maior. Para além disso, operam numa gama de temperaturas mais baixa.

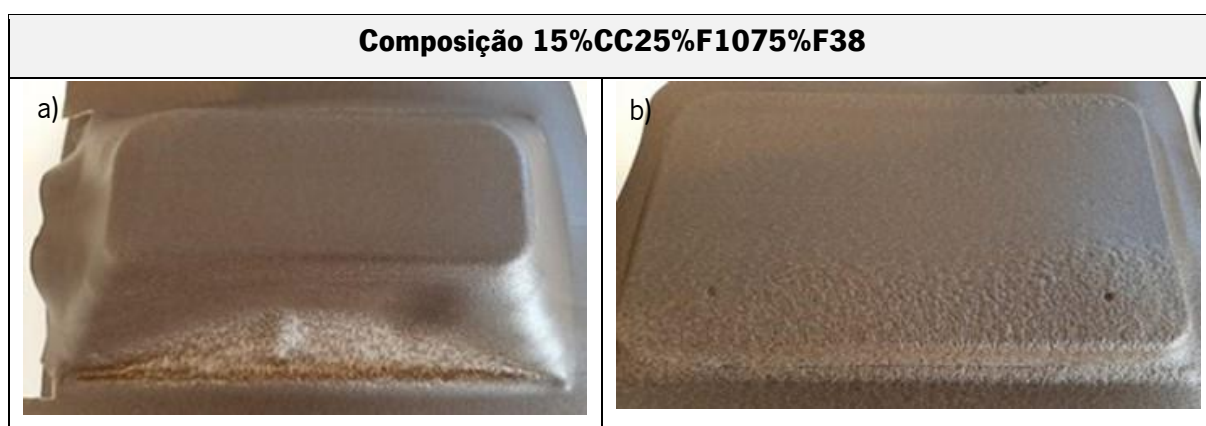
Tabela 9 - Peças termoformadas das composições: 5%CCVinnex, 10%CCVinnex e 15%CCVinnex

Composição 5%CCVinnex	
Temperatura folha mínima = 130 °C	Temperatura folha máxima = 140 °C Grelha
	
Composição 10%CCVinnex	
Temperatura folha mínima = 123 °C	Temperatura folha máxima = 133 °C
	
Grelha	
	
Composição 15%CCVinnex	
Temperatura folha mínima = 128 °C	Temperatura folha máxima = 140 °C



Na Tabela 10, estão as imagens que representam a termoformação da composição 15%CC25%F1075%F38. Em a) pode observar-se uma peça sem qualquer tipo de definição de contorno do molde, pois o material rasgou deixando passar todo o ar, impedindo a definição por vácuo. Em b) testou-se a termoformação deste material, apenas com um patamar do molde, e já foi possível obter uma peça. Ainda assim, esta apresenta bastantes irregularidades.

Tabela 10 - Peças termoformadas da composição: 15%CC25%F1075%F38

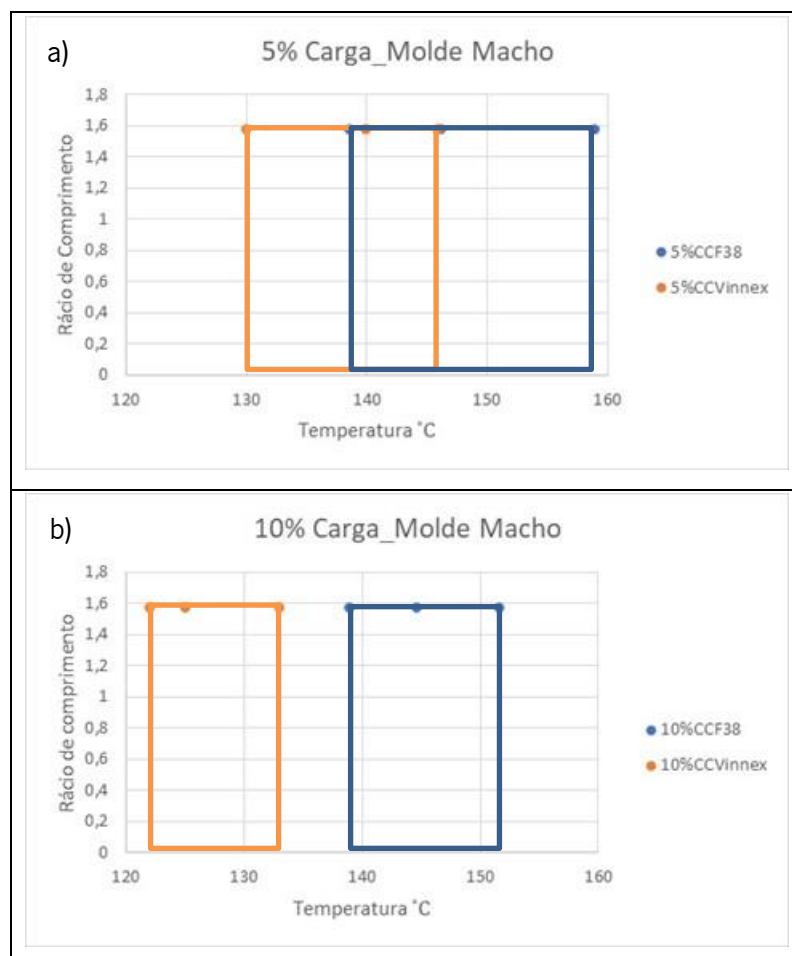


Comparando todos os resultados obtidos da termoformação de todas as composições, percebe-se que quando a peça não tem aditivo tende a apresentar uma maior capacidade de deformação, bem como

uma melhor definição dos contornos do molde. A última composição, apresentada na Tabela 10, tem uma capacidade de deformação demasiado baixa, tendo sido apenas possível termoformar com um patamar do molde.

❖ Termofomabilidade dos compósitos

Tal como referido anteriormente, a termofomabilidade dos diversos compósitos será apresentada graficamente, definindo regiões de rácio de deformação e de temperatura, onde se obteve peças termoformadas com sucesso. Na Figura 42 mostra-se a região de termofomabilidade avaliada pelo rácio de comprimento para os materiais com 5%, 10% e 15% de carga, considerando o molde macho, e na Figura 43, a termofomabilidade avaliada pelo rácio de comprimento para o molde fêmea. Cada ponto do gráfico representa um ponto experimental. Para a composição 15%CC25%F1075%F38 não foi executado um gráfico pois não se obteve nenhuma gama de temperaturas para a mesma, já que, como já foi referido, apenas foi possível obter uma peça termoformada com um patamar, e mesmo esta apresentava defeitos.



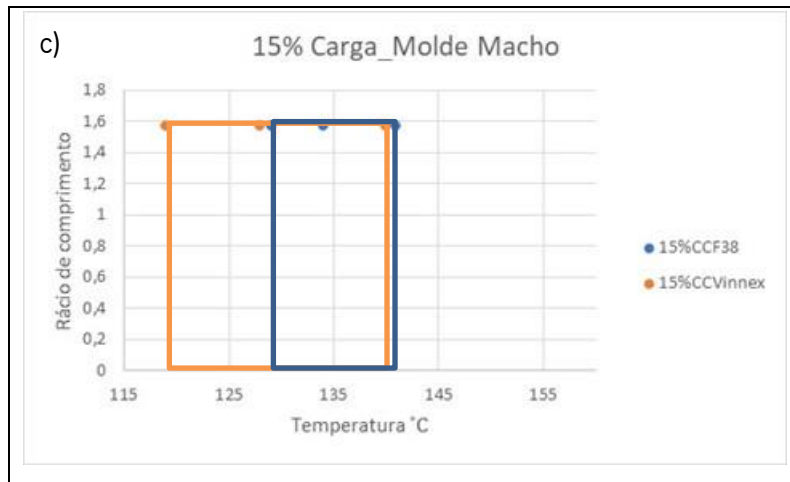
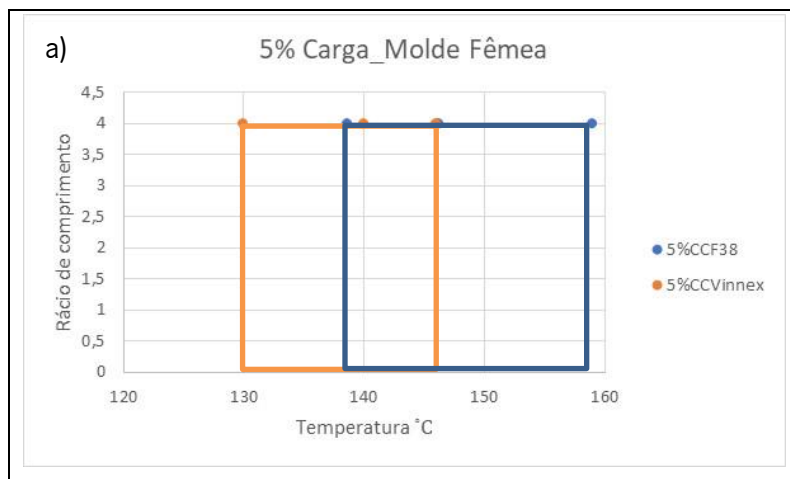


Figura 42 - Região de termoformabilidade avaliada pelo rácio de comprimento do Molde Macho: a) 5% carga, b) 10% carga e c) 15% carga

Ao observar a Figura 42 a), b) e c) relativos às gamas de temperatura das várias incorporações de cargas, nomeadamente, 5%, 10% e 15%, observa-se que em todas foi possível a termoformação no patamar mais elevado, ou seja, o que está associado ao 4º patamar. Nos gráficos a) e b), que dizem respeito às percentagens de 5% e 10%, respetivamente, de incorporação de carga, percebe-se que as composições com aditivo permitem o processamento numa gama de temperaturas mais baixa que as que não têm o aditivo, e têm uma janela operacional mais baixa. Já na incorporação mais elevada de carga, 15%, a janela de operação da composição com aditivo é mais elevada, variando em mais de 20 °C. Contudo, nas temperaturas intermédias desta gama, as composições operam em gamas muito semelhantes. Para as composições sem aditivo, observa-se ainda que à medida que a taxa de incorporação de carga é mais elevada, o material opera numa gama de temperaturas mais pequena, ou seja, há uma menor margem de processamento. A composição que apresenta uma maior janela de processamento é a que tem a maior percentagem de incorporação de carga e aditivo, 15%CCVinnex.



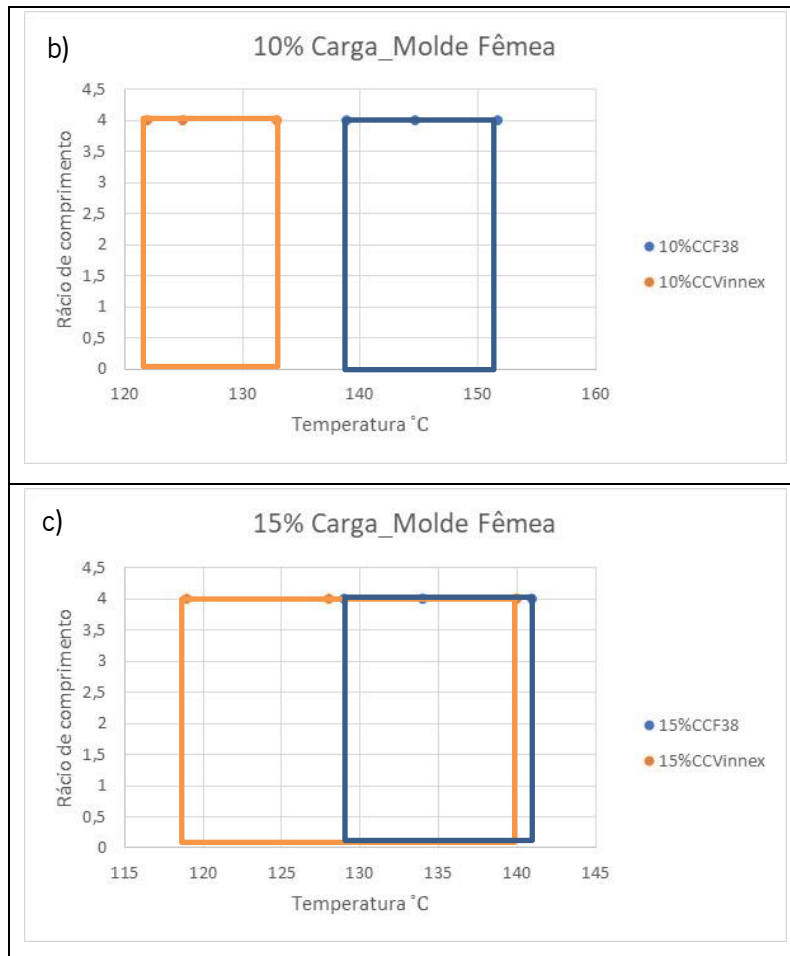


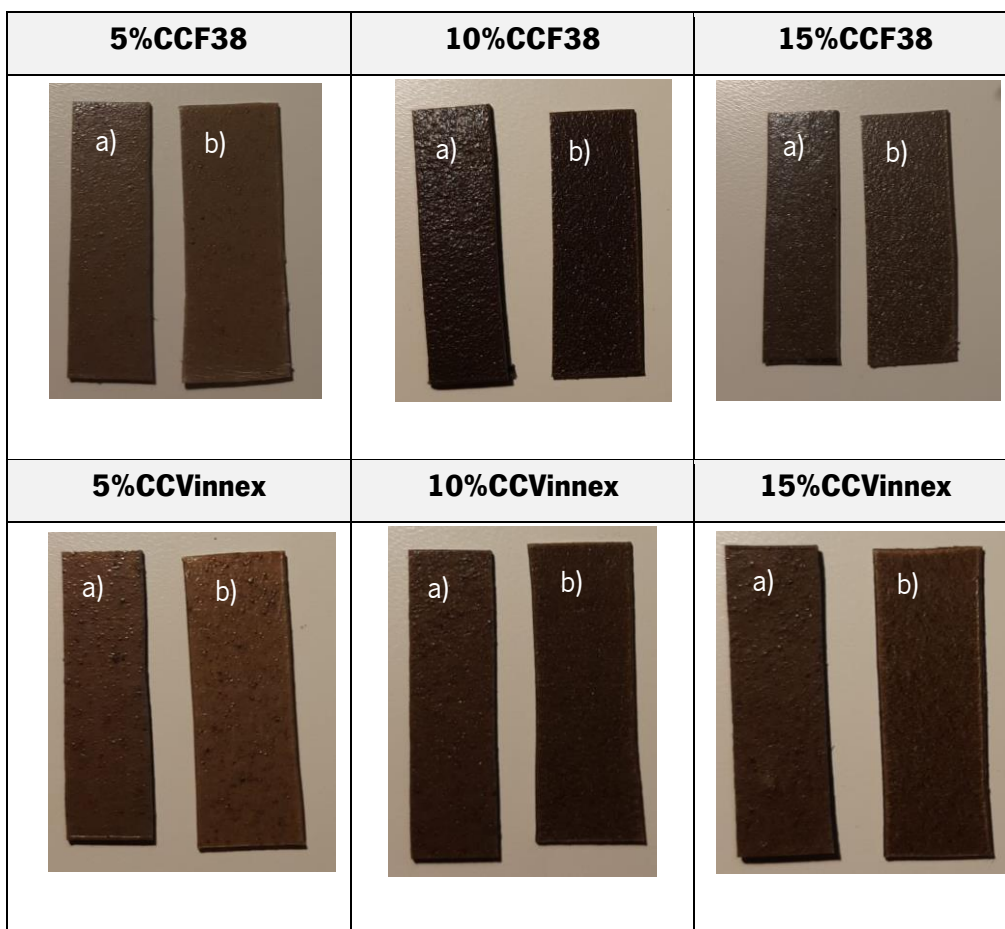
Figura 43 - Região de termoformabilidade avaliada pelo rácio de comprimento do Molde Fêmea: a) 5% carga, b) 10% carga e c) 15% carga.

A Figura 43 a), b) e c) mostra os resultados relativos às gamas de temperatura das várias incorporações de cargas, nomeadamente, 5%, 10% e 15%, observa-se que em todas foi possível a termoformação na profundidade mais elevada, ou seja, o que está associado à 3ª profundidade da parte do molde fêmea. Nos gráficos a) e b), que dizem respeito às percentagens de 5% e 10%, respetivamente, de incorporação de carga, tal como no molde macho, observa-se que as composições com aditivo permitem o processamento numa gama de temperaturas mais baixa que as que não têm o aditivo. Já na incorporação mais elevada de carga, 15%, a janela de operação da composição com aditivo é mais elevada, variando em cerca de 20 °C. Contudo, nas temperaturas intermédias desta gama, as composições operam em gamas muito semelhantes. A composição 15%CCVinnex apresenta a janela de temperaturas mais elevada, tal como no molde macho.

4.1.5 Resultados dos ensaios de resistência à degradabilidade em terra e em água

Na Tabela 11 e Tabela 12 mostram-se os resultados obtidos das amostras submetidas ao teste de biodegradação em água e em terra, respectivamente. As amostras identificadas com a) correspondem às que ficaram submersas em água ou enterradas no frasco ao longo de dois meses, enquanto que as amostras identificadas com b) não foram submetidas a qualquer tipo de ensaio, servindo apenas como meio de comparação. Relativamente aos ensaios em água, observa-se que não há diferença significativa entre as amostras dos diferentes compósitos nem entre as amostras de referência e as amostras testadas.

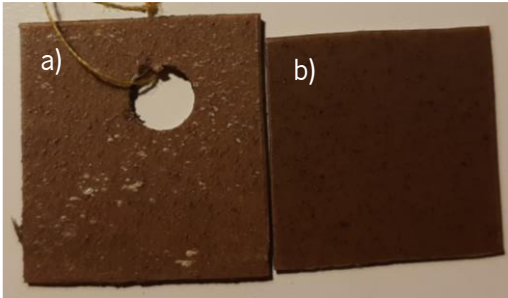
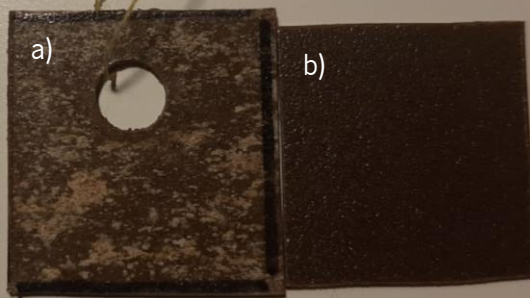
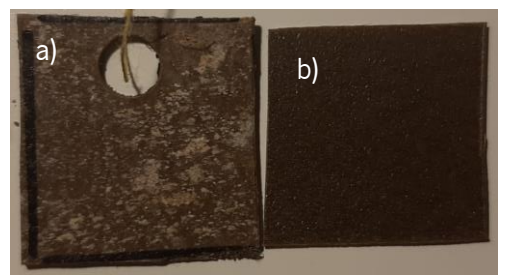
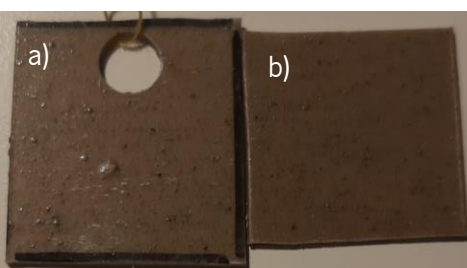
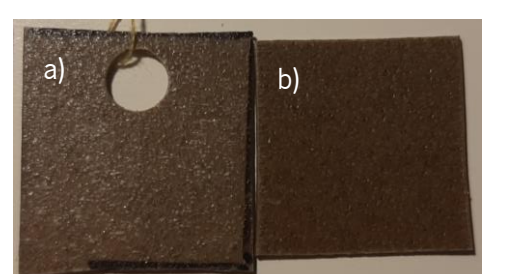
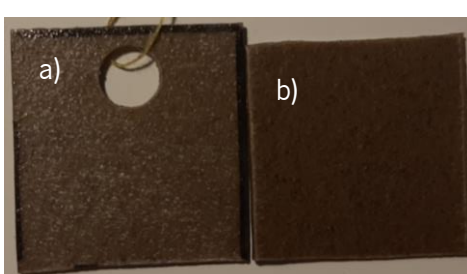
Tabela 11 - Imagens das amostras após 2 meses de submersão em água vs amostras de referência



Na Tabela 12 podem ser visualizados todos os resultados que dizem respeito às amostras que estiveram aproximadamente dois meses em terra húmida. Pelos resultados das composições 5%CCF38, 10%CCF38 e 15%CCF38, é claramente visível que as peças estão desgastadas, malhadas, como se tivessem perdido a cor em vários pontos, indicando que poderá ter havido alguma degradação. Nas restantes amostras, que correspondem às composições com aditivo Vinnex 8880 os sinais de que a peça

se esteja a biodegradar não são tão evidentes, apresentando apenas uma tonalidade ligeiramente mais clara que as outras.

Tabela 12 - Amostras após 2 meses de estarem enterradas em terra húmida vs amostras de referência

<p align="center">5%CCF38</p>	<p align="center">10%CCF38</p>
	
<p align="center">15%CCF38</p>	<p align="center">5%CCVinnex</p>
	
<p align="center">10%CCVinnex</p>	<p align="center">15%CCVinnex</p>
	

Na Tabela 13, estão os resultados relativos às pesagens das amostras que estiveram em água e em terra. Nas pesagens das amostras que estiveram em água apenas a amostra 4 apresentou uma muito ligeira descida de peso, o que pode apenas significar que a balança não foi precisa, já que todas as outras amostras mantiveram o peso. Relativamente à pesagem das amostras que foram colocadas em

terra, todas as composições sem aditivo tiveram uma ligeira descida de peso, corroborando os resultados da Tabela 12, onde é demonstrado que as composições 5%CCF38, 10%CCF38 e 15%CCF38, apresentaram um desgaste bastante visível na sua superfície.

Tabela 13 - Pesagens das composições antes e após serem submetidas aos ensaios

Pesagens em água (g)					
<i>Antes</i>	<i>Depois</i>	<i>Antes</i>	<i>Depois</i>	<i>Antes</i>	<i>Depois</i>
5%CCF38		10%CCF38		15%CCF38	
0,4	0,4	0,3	0,3	0,4	0,39
5%CCVinnex		10%CCVinnex		15%CCVinnex	
0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3
Pesagens em Terra (g)					
<i>Antes</i>	<i>Depois</i>	<i>Antes</i>	<i>Depois</i>	<i>Antes</i>	<i>Depois</i>
5%CCF38		10%CCF38		15%CCF38	
0,6	0,5	0,5	0,39	0,5	0,3
5%CCVinnex		10%CCVinnex		15%CCVinnex	
0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4

4.2 Aplicação Final

Como já foi inicialmente explicado, o objetivo principal deste trabalho foi perceber a viabilidade de produção de alvéolos de frutos com as cascas de café. Para isso, foi necessário avaliar se a capacidade de deformar (termoformabilidade) que as folhas produzidas com este resíduo natural possuem, é adequada para produzir eficazmente os contornos do molde dos alvéolos.

No projeto Pack2Life desenvolveram-se dois modelos diferentes que se adequassem à necessidade de acomodação do pêssego, com cavidades para alojar cada fruto individualmente, e da cereja, com uma superfície lisa para acondicionar as cuvetes de 250 gr. Contudo, devido à forma ser comum a uma maior variedade de tipos de fruta, este trabalho focou-se apenas nos alvéolos de pêssego. Assim, inicialmente estabeleceu-se as especificações e os requisitos para o alvéolo, tais como, peso e dimensões máximas, material e processo de fabrico e características geométricas para que possua resistência e seja flexível

(fácil de manusear). Seguiu-se o desenvolvimento da geometria dos alvéolos finais bem como a concepção do modelo 3D da ferramenta de termoformação dos alvéolos de pêsego, apresentado na Figura 44.



Figura 44 - Molde dos alvéolos de pêsego produzidos no Pack2Life.

Devido à impossibilidade da produção de folhas com as medidas do molde, não foi possível a produção de alvéolos neste molde como prova de conceito. Ainda assim, foi desenhado em SolidWorks um molde da estrutura alveolar com as medidas adequadas às folhas produzidas nesta dissertação, como modelo de comparação, apresentado abaixo na Figura 45.

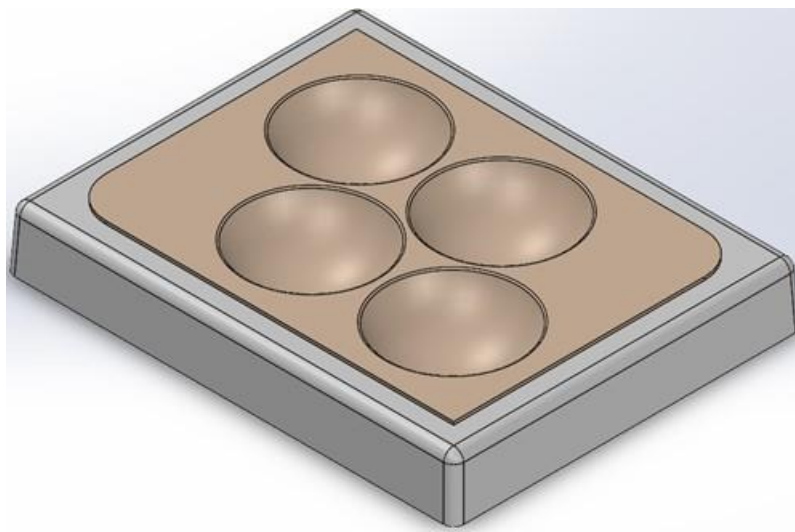


Figura 45 - Desenho CAD do molde com a dimensão adequada às folhas produzidas nesta dissertação.

O molde que se utilizou na termoformação das matérias-primas estudadas nesta dissertação, apresenta-se na Figura 26 deste trabalho. De forma a averiguar a exigência geométrica deste, na Figura 46 apresentam-se um componente fabricado com recurso ao molde utilizado neste trabalho e uma estrutura alveolar produzida no molde da Figura 44. Na Figura 46 é perceptível que o primeiro requer claramente um esforço à deformação bastante mais elevado que o segundo, contudo, este facto por si só não é sinónimo de que o molde para os alvéolos seja menos exigente que o molde que se utilizou na termoformação das peças neste trabalho.



Figura 46 - Peça termoformada com o molde utilizado nesta dissertação (esquerda) e peça termoformada com o molde do projeto Pack2Life.

Então, de maneira a comparar a exigência referida recorreu-se ao cálculo da razão de enformação de áreas, através da equação 3.

$$R_{\text{enformação}} = \frac{\text{Área de superfície}_{\text{componente}}}{\text{Área projetada}_{\text{componente no plano de enformação}}} \quad (3)$$

A partir desta, obteve-se uma razão de enformação de 7,78 para o molde utilizado neste trabalho e de 1,82 para o molde da estrutura alveolar. Assim, e como no decorrer do trabalho se demonstrou que o material compósito suporta uma deformação praticamente quatro vezes maior quando comparado com o molde utilizado para os alvéolos de fruta, pode-se concluir que os materiais desenvolvidos são adequados para aplicação pretendida, no que respeita à termoformação. No entanto, outros testes terão de ser realizados, como por exemplo testes de resistência ao impacto, para confirmar a adequação dos materiais para a produção de alvéolos de fruta.

Capítulo V
Conclusões e Trabalhos Futuros

5. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho teve como principal objetivo desenvolver compósitos biopoliméricos com cascas de café e caracterizar a sua termoformabilidade e propriedades mecânicas bem como avaliar a sua morfologia e degradabilidade em água e em terra. Foram extrudidas folhas de material compósito com 5%, 10% e 15% de carga diluindo adequadamente um *masterbatch* com 50% de carga previamente preparado. Foi preparado um *masterbatch* com o mesmo polímero usado na extrusão, o F38, e um outro com um agente de acoplamento, Vinnex 8880, para avaliar o efeito do aditivo nas características dos compósitos.

Para a caracterização mecânica, utilizaram-se provetes cortados segundo as orientações longitudinal e transversal ao fluxo observado na extrusão da folha. Verificou-se que a incorporação de casca de café até um máximo de 15% manteve o caráter dúctil dos materiais, observando-se uma ligeira diminuição da tensão máxima à tração nas composições com e sem aditivo. Nas composições sem aditivo houve um decréscimo na direção transversal ao fluxo de 25%, e nas composições com o agente de acoplamento verificou-se uma diminuição de aproximadamente 28% na direção do fluxo e de 33% na direção transversal. Quando à deformação à rotura, em ambas as composições, com e sem aditivo, houve uma diminuição da deformação com o aumento da incorporação de carga. Na direção transversal ao fluxo, as composições com Vinnex apresentam os valores mais baixos, tanto quando comparadas com o F38 virgem como com as amostras sem aditivo. Quanto ao módulo de elasticidade, na direção longitudinal ao fluxo, quando comparado com o F38 virgem que apresenta um módulo na casa dos 1000 MPa, os módulos das composições baixaram 30% a 40%, enquanto que nas composições com aditivo, o módulo baixou entre 14% a 60%, apresentando valores mais baixos de módulo com o aumento da percentagem de incorporação de carga. Na direção transversal ao fluxo também se verificou uma diminuição do módulo de elasticidade com a incorporação de carga. Nas composições sem aditivo observou-se uma diminuição do módulo entre 8% e os 60%, sendo os 10% de CC que apresentam o menor módulo. Nas composições com Vinnex, verificou-se uma diminuição do módulo entre os 20% e os 45%, sendo mais uma vez os 10%CC a apresentar o menor módulo. As composições com aditivo apresentam maior módulo quando comparadas com as que não têm, à exceção da composição 5%CCF38 que apresenta o módulo mais elevado a seguir ao F38 virgem. Observaram-se valores de módulo menores na direção transversal ao fluxo, sugerindo um aumento da ductilidade do material nesta direção.

Relativamente à distribuição das cargas, observados nos ensaios de luz, e à adesão entre carga e matriz, observado por SEM, verificou-se uma boa dispersão e integração das cargas naturais na matriz biopolimérica, antes e após o processamento das folhas por termoformação. Para além disso, são ainda visíveis os diferentes biopolímeros e a boa adesão entre eles. Nas imagens das superfícies da folha, é possível observar várias cargas bem distribuídas e envoltas na matriz polimérica.

Quanto à termoformabilidade dos compósitos, é possível concluir que os materiais desenvolvidos apresentam uma capacidade de estiramento de um rácio de comprimento superior a 1,5 num intervalo de temperatura de pelo menos 20°C. Nos ensaios de termoformação obtiveram-se compósitos de boa qualidade com o registo de um número reduzido de defeitos pouco relevantes. A exceção foi a composição 15%CC25%F1075%F38, que devido à presença do material F10, a sua capacidade de estiramento a quente é fortemente comprometida.

Relativamente aos testes de resistência à biodegradação, os da resistência à água não apresentaram qualquer diferença que se tenha detetado a olho nu, ou mesmo nas pesagens. No entanto, os ensaios em terra apresentaram desgaste eminente nas amostras que não têm adição de aditivo, o que sugere que a casca está menos “protegida”, ou menos envolvida pela matriz, possibilitando aos microrganismos acedê-la com maior facilidade promovendo a sua biodegradação. As restantes amostras, às quais foi adicionado o Vinnex, verifica-se um ligeiro clareamento na tonalidade das amostras que pode indicar que o aditivo não impede a biodegradação, mas que ainda assim, a atrasa.

Por fim, através da razão de enformação, verificou-se que é perfeitamente exequível a produção de alvéolos para fruta com estas composições, e que muito provavelmente pode ainda ser aumentada a incorporação da casca de café sem comprometer a estrutura do produto final. Assim sendo, em trabalhos futuros poderá ser testada uma maior percentagem de incorporação de cascas de café nesta matriz ou noutra matriz biopolimérica e perceber a sua influência no comportamento mecânico, na sua morfologia e também quanto à degradação, bem como fazer outro tipo de testes que neste trabalho não foram feitos, já que o tempo é limitado.

Em suma, foi demonstrado com sucesso que a incorporação de casca de café na matriz F38 com adição ou não de aditivo é viável na produção de termoformados, e em específico para o objetivo de caso de uso final deste projeto. A incorporação de cascas de café apresenta assim múltiplas funções: i) funciona

como carga orgânica na matriz; ii) serve de suporte para adesão de microrganismos, promovendo a biodegradação; iii) aumenta a taxa de biodegradação polimérica; iv) reaproveita um subproduto do processamento de café; e v) reduz o custo final do compósito biopolimérico. Portanto, este material apresenta potencial na aplicação em biocompósitos, bem como na produção de alvéolos para fruta.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Sisti, L., Celli, A., Totaro, G., Cinelli, P., Signori, F., Lazzeri, A., Bikaki, M., Corvini, P., Ferri, M., Tassoni, A., Navarini, L. (2021). Monomers, Materials and Energy from Coffee By-Products: A Review. Sustainability.
- [2] William D. Callister, Jr., David G. Rethwisch – Composites, chapter 16. In William D. Callister, Jr., David G. Rethwisch – Materials Science and Engineering na Introduction, p. 579, John Wiley & Sons.
- [3] Cavalcanti, W. M., Oliveira, S.L., Maziero, R., Fernandes, G. M., Cangussu, L. B., Viabilidade de produção de painéis lignocelulósicos à base de resíduos de casca de café e resinas epóxi de óleos vegetais. XI Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental Vitória/ES. 2020
- [4] Mei, L.H., & Oliveira, N. – Caraterização de um compósito polimérico biodegradável utilizando poli (ε - caprolactona) e borra de café. 2017. Acedido em dezembro de 2021.
- [5] Baek, B. S., Park, J. W., Lee, B. H., & Kim, H. J. (2013). Development and Application of Green Composites: Using Coffee Ground and Bamboo Flour. *Journal of Polymers and the Environment*, 21(3).
- [6] Reis, K. C., Pereira, L., Melo, I. C. N. A., Marconcini, J. M., Trugilho, P. F., & Tonoli, G. H. D. (2015). Particles of coffee wastes as reinforcement in polyhydroxybutyrate (PHB) based composites. *Materials Research*, 18(3).
- [7] Alvéolo para fruta, de celulose. <https://fontanetgroup.com/producto/alveolos-celulosa/>. Acedido em janeiro de 2022.
- [8] Alvéolo para fruta, de PP. <https://www.acudam.com/en/packaging-and-alveoli/alveoli-for-fruit-and-other>. Acedido em janeiro de 2022.
- [9] Throne L. J. – Introduction to Thermoforming, chapter 1. In Throne L. J. – Understanding Thermoforming. ISBN 978-1-56990-428-2
- [10] Molde macho e molde fêmea, respetivamente. <https://www.amtekcompany.com/vacuum-forming-difference-male-female-tooling/>. Acedido em fevereiro de 2022.
- [11] Em (A) está representada a deformação da folha; em (B) o gradiente de espessuras que se forma. <https://www.mdpi.com/2227-7390/9/15/1760/htm>. Acedido em janeiro de 2022.
- [12] Polymer Processing. Thermoforming. Acedido em janeiro de 2022. Disponível em: <https://www.custompartnet.com/wu/thermoforming>
- [13] Laroche, Denis & Erchiqui, Fouad. (1998). Experimental and Theoretical Study of the Thermoformability of Industrial Polymers. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*.

- [14] Sirviö J. A., Visanko M., Ukkola J., Liimatainen H., Effect of plasticizers on the mechanical and thermomechanical properties of cellulose-based biocomposite films, *Industrial Crops and Products*, Volume 122, Pages 513-521. 2018
- [15] K.L. Pickering, M.G. Aruan Efendy, T.M. Le, A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Volume 83, 2016, Pages 98-112,
- [16] Janissen B., Huynh T., Chemical composition and value-adding applications of coffee industry by-products: A review, *Resources, Conservation and Recycling*, Volume 128, Pages 110-117. 2018
- [17] Leal H. A., Babetto A. S., *Bonse B. C.* Properties of Lignocellulosic Composites of Coffee Husk Filled Polypropylene. AIP Conference Proceedings 2205, 020072 (2020); <https://doi.org/10.1063/1.5142987>
- [18] Lemos, Alessandra Luiza de et al. Biocomposites reinforced with natural fibers: thermal, morphological and mechanical characterization. *Matéria (Rio de Janeiro)* [online]. 2017, v. 22, n. 2 [Accessed 9 February 2022], e11840. Available from: <<https://doi.org/10.1590/S1517-707620170002.0173>>. Epub 20 July 2017. ISSN 1517-7076
- [19] Borguesi D. C., Molina M. F., Guerra M. A., Campos M. G. N., Biodegradation Study of a Novel Poly-Caprolactone-Coffee Husk Composite Film. Available from: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0586>
- [20] “This is the free Material Data Center Datasheet of Inzea® F10 - (PLA+PSAC) - Nurel S.A.” <https://www.materialdatacenter.com/ms/pt/tradenames/Inzea/Nurel+S%252EA/Inzea®+F10/04e623f9/7279>.
- [21] “This is the free Material Data Center Datasheet of Inzea® F38 - (PLA+PSAC) - Nurel S.A.” <https://www.materialdatacenter.com/ms/pt/tradenames/Inzea/Nurel+S%252EA/Inzea®+F38/471b2509/7279#page74717>.
- [22] Universal Selector. Available from: <https://coatings.specialchem.com/product/r-wacker-vinnex-8880>
- [23] Jaramillo, LY, Vásquez-Rendón, M., Upegui, S. *et al.* Ecocompósitos de polietileno-casca de café para produção de produtos de consumo de valor agregado. *Sustain Environ Res* 31, 34 (2021). Available from: <https://doi.org/10.1186/s42834-021-00107-6>

ANEXOS

Anexo I – Fichas Técnicas dos Materiais Utilizados

❖ F10

Universal Selector by Compucon [View entire product page](#)

Extrusion	Value & Unit	Test Condition	Test Method
Barrel Temperature	130 - 150 °C		
Filter Temperature	130 - 150 °C		
Die Temperature	130 - 150 °C		
Melt Temperature	140 - 150 °C		
Feed Temperature	25 °C		
Moisture Content	< 2.6 %		

Help us improve the Universal Selector

You can't find what you are looking for? Please report missing products / suppliers, point out errors, or simply tell us how we could make the Universal Selector better.

[Send a Feedback](#)

Latest edited March 10, 2021 <http://compucon.specialchem.com>

Universal Selector by Compucon [View entire product page](#)

INZEA® F10
Technical DataSheet | Supplied by Nural

INZEA® F10 by Nural is a bio-based, flexible, biodegradable and home compatible poly(lactic acid (PLA) grade. It has 37% bio-based content and 40% renewable content. Offers excellent tear resistance & elongation and low modulus. It is suitable for blown and cast film extrusion, thermforming, extrusion and transfer molding applications. It is used in including films, bags for garden waste, film, gutters, window profiles and other plastic. INZEA® F10 is also used in hygiene products packaging, sanitary towels, diapers, non-woven clothing, initial bags such as 1 liter bags (single use), shopping bags, patch handles & knapsack bags, fruits & vegetable bags and waste management bags such as organic waste bags, garden, food, dog waste bags & cat litter bags. Complies with the requirements of EN 13053 for biodegradability in soil, EN 13432 international standards for compostability in industrial composting, USDA and FDA, ISO2011 regulations.

Product Type	PLA (Polylactide) + PLA
Product Status	COMMERCIAL
Applications / Recommended for	Packaging Agriculture + Multi-Site Garbage Recycling - Thermoplastics Thermoforming - Thermoplastics Extrusion + Films (Blown) Extrusion + Films (Cast)
Food contact approval	Yes
Biodegradable	Yes
Bio Based	Yes
Bio Based Content (%)	32
Labels/Agency Rating	BioPreferred label (USDA), OK Compost, EN 13432 FDA Registered 1022011 EN 13053
Key Features	Biodegradable Compostable Flexibility - Good Food contact approval

INZEA® F10 Properties

Mechanical	Value & Unit	Test Condition	Test Method
Tensile Strain	200 - 300 %	At Break, MD, 20µm	ISO 527-3
Tensile Modulus	200 MPa	20 m	ISO527-3
Five Tensile Strength at Yield, MD	7 MPa	20 m	ISO 527-3
Five Tensile Strength at Break, MD	20 MPa	20 m	ISO 527-3
Tensile Strain	7 %	At Yield, MD, 20µm	ISO 527-3
Tear Force	2.2 N	At 20 m, Transverse Direction	ISO 527-3
Puncture Force	0.6 N	At 20 µm	ISO 14477
Puncture Elongation	2.7 mm	At 20 µm	ISO 14477
Puncture Strength	1.0 mJ	At 20 µm	ISO 14477
Tear Strength	105 N/mm	At 20 m, Transverse Direction	ISO 6383-1

Physical	Value & Unit	Test Condition	Test Method
Melt Volume Flow Rate (MVR)	< 5 cm ³ /10 min	At 190°C, 2.16 kg	ISO 1133

Optical	Value & Unit	Test Condition	Test Method
Haze	< 80 %	20 m	ASTM D1003

INZEA® F10 Processing Guidelines

Latest edited March 10, 2021 <http://compucon.specialchem.com>

Figura 47 - Ficha Técnica do Biopolímero F10.

❖ F38

Universal Selector TM <small>by Inzeal</small>			
Thermal	Value & Unit	Test Condition	Test Method
Melting Point	140 - 155 °C	10°C/min, Differential Scanning Calorimetry (DSC)	ISO 3148
Deflection Temperature at 0.45 MPa (66 psi)	80 °C	Molded amorphous with 20°C mold temperature	ISO 75-1/2
Mechanical			
Value & Unit	Test Condition	Test Method	
Elongation at Yield	2.7 %	23°C, 50 mm/min, Molded amorphous with 20°C mold temperature	ISO 527-1/2
Tensile Modulus	2200 MPa	23°C, 5mm/min, Molded amorphous with 20°C mold temperature	ISO 527-1/2
Tensile Strength	46 MPa	23°C, 50mm/min, Molded amorphous with 20°C mold temperature	ISO 527-1/2
Elongation at Break	30 %	23°C, 50 mm/min, Molded amorphous with 20°C mold temperature	ISO 527-1/2
Flexural Modulus	2200 MPa	23°C, 2mm/min, Molded amorphous with 20°C mold temperature	ISO 178
Flexural Strength	55 MPa	23°C, 2mm/min, Molded amorphous with 20°C mold temperature	ISO 178
Impact Strength, Charpy Notched	5.6 kJ/m ²	23°C, Molded amorphous with 20°C mold temperature	ISO 179/1e4
Physical			
Value & Unit	Test Condition	Test Method	
Density	1.23 g/cm ³	At 23°C, 50% H.R.	ISO 1183-1

Universal Selector TM <small>by Inzeal</small>			
Melt Rate (MFR)	Volume Flow	1.9 cc/10 min	At 190°C, 2.16 kg
ISO 1133			
INZEA® F38 Processing Guidelines			
Injection Molding			
Melt Temperature	Value & Unit	Test Condition	Test Method
	155 - 175 °C		
Mold Temperature	20 - 30 °C		
Drying Temperature	80 °C		
Extrusion/Injection Molding			
Mixture Content	Value & Unit	Test Condition	Test Method
	+ 1 %		

Help us improve the Universal Selector


You can't find what you are looking for? Please report missing products / suppliers, point out errors, or simply tell us how we could make the Universal Selector better.

[Send a Feedback](#)

Universal Selector TM <small>by Inzeal</small>	
INZEA® F38	
Textual DataSheet Supplied by Nural	
<p>INZEA® F38 by Nural is a bio-based, biodegradable rigid polylactic acid (PLA) grade. Exhibits improved thermal stability & complete 100% renewable content. It is suitable for 3D printing filament, injection blow molding, extrusion thermoforming, blown film extrusion and sheet molding extrusion applications. Recommended for compostable bottles, dietary bottles, beverage bottles, containers for pharmaceutical products or consumer goods, disposable food service products such as trays, bowls, plates, glasses & lids, cutlery, straws. It is also used in single use items including stationary items, pens, table components, medical packaging, sanitary items, disposable health & beauty items. INZEA® F38 by Nural complies with EN 13432 international standards for compostability in industrial composting, USDA and FDA 192511 regulations.</p>	
Product Type	3D Printing Polymer (Polylactides) PLA (Polylactide) - PLA
Product Status	COMMERCIAL
Applications/ Recommended for	Packaging - Food - Trays Stationery - Pens & Pencils Packaging - Food - Bottle, carbonated drinks Packaging - Food - Closures (lids, caps) Injection Molding - Thermoplastic - Blow molding Thermoforming - Vacuum forming Extrusion - Film (sheet) 3D Printing/Additive Manufacturing Extrusion - Blow molding
Food contact approval	Yes
Biodegradable	Yes
Bio Based	Yes
Bio Based Content (%)	>70
Labels/Agency Rating	BioPreferred label (USDA), OK Compost, EN 13432 FDA Regulation 192511
Key Features	Biodegradable Compostable Food contact approved Renewable Resource Content
INZEA® F38 Properties	

Figura 48 - Ficha Técnica do Biopolímero F38.

❖ Vinnex 8880


[View entire product page](#)

VINNEX® 8880


Technical DataSheet | Supplied by Wacker

Vinyl acetate-vinyl laurate copolymer. Acts as an impact modifier. Exhibits enhanced flexibility, higher mechanical toughness & optimized crystallinity and enables film blowing with PEB. It has increased melt strength, improved processability, reduced noise of PLA films, maintained transparency, good performance in film sealing and improved adhesion to paper. It does not show reduction in hardness or modulus and enables improved stiffness without affecting biodegradability. Suitable for extrusion (Sheet & blown film), injection molding, calendaring and thermoforming. Used in (soft) packaging (boxes, bags, trays), multi films, office supplies (pens), toys and household wares. Also used in medical applications, disposable tableware & cups and non-woven fabric.

Product Type	Impact Modifiers
Chemical Composition	Vinyl acetate-vinyl laurate copolymer
Physical Form	Granules
Appearance	Transparent
Product Launch Date	Jul 1, 2013
Product Status	COMMERCIAL
Applications/ Recommended for	Bioplastics > PHA Bioplastics > PLA Household products/ Consumer Goods > Toys Stationery > Pens & Pencils Fibers/ Textiles/ Carpets > Non-wovens Agriculture > Mulch films Electronics > Computers Packaging > Food > Bags & sachets Buildings & construction Packaging > Food > Cups & Pots Healthcare / Medical > Medical goods Packaging > Food > Boxes Fibers/ Textiles/ Carpets > Fabrics Injection molding > Thermoplastics Thermoforming/ Vacuum forming Calendaring Extrusion > Films (blown) Mechanical physical performance > Stiffness Mechanical physical performance > Flexibility Visual aspect & aesthetics > Transparency Safety, regulation & environment > Biodegradability Polymer surface adhesion > Adhesion to substrates Polymer Conversion > Melt stability
Food contact approval	No

VINNEX® 8880 Properties

Last edited December 16, 2017 <http://polymer-additives.specialchem.com>


[View entire product page](#)

Property	Value & Unit	Test Condition	Test Method
Glass transition temperature (Tg)	21 °C		
Density	1120 kgm ⁻³		
Bulk Density	700 - 800 kgm ⁻³		
MFR melt index, 150 °C/2.16 kg/2 mm	46.6		

Help us improve the Universal Selector

You can't find what you are looking for? Please report missing products / suppliers, point out errors, or simply tell us how we could make the Universal Selector better.

Send a Feedback

Last edited December 16, 2017 <http://polymer-additives.specialchem.com>

Figura 49 - Ficha Técnica do aditivo Vinnex 8880.

ANEXO II – PERFIS DE TEMPERATURAS UTILIZADOS NA EXTRUSÃO

Tabela 14 - Perfil de temperaturas utilizado nas composições com F38.

Perfil extrusora duplo fuso – Composições F38 (injeção) + n % de C.C	
Zona 1	120°C
Zona 2	150°C
Zona 3	160°C
Zona 4	160°C
Zona 5	160°C
Zona 6	145°C
Zona 7	140°C
Zona 8	140°C

Tabela 15 - Perfil de Temperaturas utilizado nas composições com aditivo.

Perfil extrusora duplo fuso – Composições Vinnex 8880 + n % de C.C	
Zona 1	100°C
Zona 2	125°C
Zona 3	135°C
Zona 4	135°C
Zona 5	120°C
Zona 6	110°C
Zona 7	110°C
Zona 8	110°C

ANEXO III – ESPESSURA DOS PROVETES EM AMBAS AS ORIENTAÇÕES - LONGITUDINAL E TRANSVERSAL

Tabela 16 - Espessuras dos provetes da composição 5%CCF38 - Longitudinal e Transversal.

5%CCF38 – Longitudinal (mm)	5%CCF38 – Transversal (mm)
0,997	1,170
1,000	1,007
0,993	1,037
1,000	1,010
1,000	1,007
1,000	1,070
1,007	1,007
1,000	1,070
1,000	1,010
1,000	1,007
0,999	1,039

Tabela 17 - Espessuras dos provetes da composição 10%CCF38 - Longitudinal e Transversal.

10%CCF38 – Longitudinal (mm)	10%CCF38 – Transversal (mm)
0,950	0,997
0,950	0,993
0,950	1,000
0,977	0,983
0,950	0,993
0,950	1,033
0,970	1,000
0,950	0,997
0,983	1,000

0,950	1,003
0,958	1,000

Tabela 18 - Espessuras dos provetes da composição 15%CCF38 - Longitudinal e Transversal.

15%CCF38 – Longitudinal (mm)	15%CCF38 – Transversal (mm)
0,967	1,030
0,950	0,980
0,950	0,997
0,963	0,997
0,963	0,983
0,990	1,000
0,950	0,980
0,950	1,000
0,950	1,000
0,963	0,993
0,960	0,993

Tabela 19 - Espessuras dos provetes da composição 5%CCVinnex - Longitudinal e Transversal.

5%CCVinnex– Longitudinal (mm)	5%CCVinnex – Transversal (mm)
0,993	0,983
0,967	1,000
0,983	1,000
0,967	1,000
0,980	0,983
0,983	1,000
0,980	1,000
0,967	1,007
0,980	1,000
0,977	1,000

0,976	0,997
--------------	--------------

Tabela 20 - Espessuras dos provetes da composição 10%CCVinnex - Longitudinal e Transversal.

10%CCVinnex – Longitudinal (mm)	10%CCVinnex – Transversal (mm)
0,967	1,033
0,917	0,950
0,950	0,983
0,983	0,967
0,967	1,000
0,967	0,983
0,967	0,983
0,983	0,983
0,983	0,983
0,950	0,983
0,963	0,983

Tabela 21 - Espessuras dos provetes da composição 15%CCVinnex - Longitudinal e Transversal.

15%CCVinnex – Longitudinal (mm)	15%CCVinnex – Transversal (mm)
0,963	0,967
0,950	0,983
0,950	0,967
0,950	1,000
0,950	1,000
0,950	0,967
0,950	0,960
0,950	0,963
0,950	0,963
0,950	0,950
0,950	0,972

0,951	0,973
--------------	--------------