

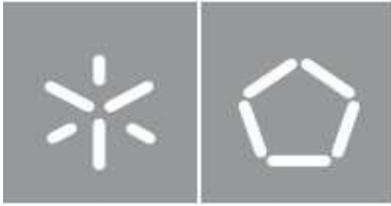


Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Mariana Guerreiro da Silva

**Desenvolvimento de uma embalagem de
origem natural para contacto alimentar
pelo processo de termoformação**

Dezembro de 2023



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Mariana Guerreiro da Silva

**Desenvolvimento de uma embalagem de
origem natural para contacto alimentar
pelo processo de termoformação**

Dissertação de Mestrado

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

Trabalho efetuado sob a orientação de:

Fernando Duarte

Susana Gonçalves

Dezembro de 2023

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 CC BY

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

Agradecimentos

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

Em primeiro lugar gostaria de agradecer ao professor Fernando Duarte por toda a disponibilidade e apoio prestados ao longo de toda a realização do projeto.

Um enorme agradecimento à Susana Gonçalves por ter aceitado guiar-me neste projeto e por toda a ajuda e conselhos que me deu.

Agradeço também à Intraplás S.A. pela oportunidade oferecida para a realização da minha dissertação de mestrado, assim como a todos os seus colaboradores, em especial ao departamento de R&D I por todos os momentos de incentivo e de ajuda.

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

Ao meu namorado Filipe por todo o carinho, ajuda, paciência e amor incondicional.

A todos os meus grupos de amigos pela amizade e por todos os bons momentos passados, com especial agradecimento à Carla, Isabel, Maria, Rita e Paula por todo o companheirismo, ajuda e motivação.

Por último a todos os meus colegas de curso por termos desenvolvido competências e enfrentarmos dificuldades inerentes que surgiram durante o nosso tempo na universidade.

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Despacho RT - 31 /2019 - Anexo 4

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

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

Resumo

Os termoplásticos derivados de recursos não renováveis desempenham um papel relevante na transformação de embalagens alimentares. A boa performance química e mecânica aliada ao baixo custo de produção, faz com que este material seja eleito para várias aplicações. No entanto, os termoplásticos enfrentam desafios significativos relativamente ao descarte final. Desta forma, existe a necessidade da procura por materiais com menor impacto ambiental desde a origem até ao descarte no fim de vida, a fim de contribuir para um uso mais responsável dos recursos. Os biopolímeros biodegradáveis são uma boa alternativa pois oferecem vantagens no fim de vida para produtos descartáveis ou de consumo rápido.

Neste estudo foram analisados três materiais da família dos polihidroxialcanoatos, nomeadamente o copolímero PHBV e dois PHBH distintos. As três matérias-primas foram submetidas a uma caracterização física, térmica, reológica e química, comparando as suas propriedades com as do poliestireno, a fim de avaliar a viabilidade no processo de extrusão e termoformação. Posteriormente, os materiais foram extrudidos com uma espessura de 1250 μm . O PHBH_2 apresentou dificuldades na calandragem, não conseguindo atingir o valor pretendido de espessura nem uniformidade ao longo da folha. De modo a avaliar as folhas extrudidas, foram conduzidos estudos dimensionais, térmicos, mecânicos e óticos. Em relação às propriedades mecânicas, o PHBH_1 foi o material que apresentou maior tensão de rotura no sentido longitudinal à extrusão (24,4 MPa) e maior módulo de elasticidade acima de 1280 MPa. O PHBV demonstrou maior deformação quando submetido ao ensaio de tração. Por fim, foi avaliada a janela operatória do processo de termoformação dos diferentes materiais. O PHBV e o PHBH_2 possuem uma janela operatória bastante restrita, não existindo um intervalo de temperaturas na termoformação adequado para a produção de peças sem defeitos. Por outro lado, o PHBV com uma espessura de 1050 μm e o PHBH_1 apresentam um intervalo de temperaturas, de aproximadamente 10°C, em que é possível termoformar peças sem a ocorrência de defeitos significativos. Esta janela operatória é bastante reduzida quando comparada com o poliestireno.

Por fim, com base no material que exibiu o desempenho mais promissor, no caso o PHBH_1, procedeu-se ao desenvolvimento de um molde protótipo para esta matéria-prima. O objetivo foi a conceção de uma embalagem de origem natural destinada ao contato alimentar, utilizando o processo de termoformação, resultando num produto final que promove a sustentabilidade, a inovação e a responsabilidade social da empresa.

Palavras-chave: Biopolímeros; Termoformação; Embalagem; Polihidroxialcanoatos.

Abstract

Thermoplastics derived from non-renewable resources play a significant role in the transformation of food packaging. Their strong chemical and mechanical performance, coupled with low production costs, make them the material of choice for various applications. However, thermoplastics face significant challenges when it comes to final disposal. Consequently, there is a need to search for materials with a lower environmental impact from their origin to the end of life, in order to contribute to a more responsible use of resources. Biodegradable biopolymers offer a promising alternative, as they provide end-of-life advantages for disposable or fast-consumption products.

In this study, three materials from the polyhydroxyalkanoate family were analysed, specifically the copolymer PHBV and two distinct PHBHs. These three raw materials underwent physical, thermal, rheological, and chemical characterization, with their properties compared to those of polystyrene to assess their feasibility in the extrusion and thermoforming processes. Subsequently, the materials were extruded to a thickness of 1250 μm . PHBH_2 encountered difficulties during calendaring, failing to achieve the desired thickness and uniformity along the sheet. To evaluate the extruded sheets, dimensional, thermal, mechanical, and optical studies were conducted. Regarding mechanical properties, PHBH_1 exhibited the highest tensile strength in the direction of extrusion (24.4 MPa) and a higher elastic modulus of over 1280 MPa. PHBV showed greater deformation when subjected to the tensile test. Finally, the process window for the thermoforming of different materials was assessed. PHBV and PHBH_2 had a very limited process window, with no suitable temperature range for defect-free part production. In contrast, PHBV with a thickness of 1050 μm and PHBH_1 had a temperature range of approximately 10°C where thermoforming parts without significant defects was possible. This process window is significantly narrower compared to polystyrene.

Finally, based on the material that exhibited the most promising performance, in this case, PHBH_1, a prototype mold was developed. The objective was to design a natural food-contact packaging using the thermoforming process, resulting in a final product that promotes sustainability, innovation, and the company's social responsibility.

Keywords: Biopolymers; Thermoforming; Packaging; Polyhydroxyalkanoate.

Índice

Agradecimentos	ii
Resumo	iv
Abstract	v
Índice de Figuras	ix
Índice de Tabelas	xi
Lista de Abreviaturas, Siglas e Acrónimos	xiii
Capítulo I – Introdução	1
1.1 Apresentação da Empresa	1
1.2 Enquadramento e Motivações	2
1.3 Organização da Dissertação	3
Capítulo II – Estado da Arte	5
2.1 Biopolímeros	5
2.2 Polímeros Biodegradáveis e Compostáveis	6
2.3 Regulamentos e Diretrizes Aplicados às Embalagens Alimentares	7
2.4 Produção de Embalagens Termoplásticas	9
2.4.1 Extrusão de Folha	9
2.4.2 Termoformação	10
Especificações do Design da Peça	12
2.6 Estudo do Mercado.....	14
2.6.1 Estudo do Mercado de Biopolímeros.....	14
2.6.2 Estudo do Mercado de Embalagens Biopoliméricas.....	17
2.7 Os Polihidroxialcanoatos	18
Capítulo III – Procedimento Experimental	22
3.1 Matéria-prima	22
3.1.1 Seleção da Matéria-prima	22
3.2 Técnicas de Caracterização da Matéria-prima.....	24
3.2.1 Caracterização Física	25
Massa Volúmica	25
3.2.2 Caracterização Térmica.....	25
Calorimetria Diferencial de Varrimento	25
3.2.3 Caracterização Reológica.....	26
Índice de Fluidez	26
3.2.4 Caracterização Química.....	27
Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier	27

3.3 Processo de Extrusão	28
3.3.1 Secagem do Material.....	28
3.3.2 Extrusão	29
3.4 Caracterização da Folha Extrudida	31
3.4.1 Caracterização Térmica.....	31
Análise Mecânica Dinâmica	31
Temperatura de Amolecimento Vicat.....	31
3.4.2 Caracterização Dimensional	32
3.4.3 Caracterização Ótica	32
Avaliação da Cor e Opacidade.....	32
3.4.4 Caracterização Mecânica.....	33
Ensaio de Tração	33
3.4.5 Caracterização Física	34
Capacidade de Absorção de Água	34
3.5 Termoformação	35
3.6 Produto Final.....	37
3.7 Termoformação do Produto Final.....	40
Capítulo IV – Apresentação e discussão de resultados	42
4.1 Estudo das Propriedades Físicas e Térmicas da Matéria-prima	42
4.2 Propriedades Reológicas dos Materiais.....	47
4.3 Caracterização Química	48
4.4 Análise da Processabilidade das Matérias-primas	51
4.5 Análise das Propriedades da Folha Extrudida	53
4.5 Propriedades Térmicas da Folha Extrudida.....	56
4.6 Caracterização Mecânica da Folha Extrudida.....	58
4.7 Avaliação da capacidade de Absorção de Água.....	61
4.8 Avaliação da Capacidade de Termoformação	62
4.9 Resultados do Produto Final.....	71
Capítulo V- Conclusões.....	75
Capítulo VI- Propostas de Trabalhos Futuros	77
Capítulo VII – Bibliografia e Webgrafia	79
Anexos 87	
Anexo I - Tabela com as organizações de certificação, normas aplicadas e símbolos utilizados.....	87
Anexo II- Tabela com os diferentes biopolímeros existentes.....	88

Anexo III – Propriedades físicas e mecânicas do PHBV	89
Anexo IV – Propriedades físicas e mecânicas do PHBH_1	89
Anexo V – Propriedades físicas e mecânicas do PHBH_2	89
Anexo VI – Linha laboratorial de co-extrusão	90
Anexo VII – Desenho técnico do molde utilizado para ensaios de termoformação	91
Anexo VIII – Deformação observada durante o ensaio de tração.....	92

Índice de Figuras

Figura 1- Classificação de polímeros de acordo com a sua origem e degradabilidade, adaptado de [19].5	
Figura 2- Esquema representativo das fases principais da biodegradação adaptado de [21]..... 6	6
Figura 3- Símbolo internacional para identificação de materiais "seguros para o contacto alimentar" [29]. 8	8
Figura 4- Logotipos para produtos que contêm materiais de origem natural [21]..... 8	8
Figura 5- Representação de uma linha de extrusão para folha plana, adaptada de [34]..... 10	10
Figura 6- Linha de compensação [35]...... 10	10
Figura 7- Diferentes tecnologias de termoformação utilizando um molde fêmea adaptado de [41]..... 11	11
Figura 8- Parâmetros definidos para o estudo da termoformabilidade adaptado de [42]...... 12	12
Figura 9- Altura de empilhamento para um produto termoformado. 13	13
Figura 10- Corte transversal de uma cavidade do molde com as distâncias recomendadas adaptado de [45]..... 13	13
Figura 11- Microscopia eletrônica de células contendo grânulos de poli(3-hidroxiobutirato) [60]. 19	19
Figura 12- 1) Estrutura química do PHA 2) PHBV 3) PHBH adaptado [65]...... 20	20
Figura 13- Biocircularidade do polihidroxicanoato adaptado [67]...... 21	21
Figura 14- Critérios de seleção da matéria-prima..... 22	22
Figura 15- Aspeto visual dos materiais utilizados: GPPS+HIPS; PHBV; PHBH_1; PHBH_2. 24	24
Figura 16- Representação da marcação dos pontos para medição da espessura..... 32	32
Figura 17- Coordenadas do sistema CIELab [79]..... 33	33
Figura 18- a) Máquina utilizada para ensaio de tração, INSTRON 5969 b) cortantes em forma de provete com dimensões standardizadas c) provete com marcações para medição de espessura..... 34	34
Figura 19- Máquina de termoformação Formech 450DT e câmara termográfica FLIR, respetivamente. 36	36
Figura 20- Molde de alumínio utilizado e respetivas dimensões de cada cavidade. 36	36
Figura 21- Desenho 3D dos copos obtidos na ferramenta AutoCad LT 2023. 38	38
Figura 22- Desenho técnico dos dois copos com diferentes dimensões. 38	38
Figura 23- Símbolo desenvolvido para o In-Mold Embossing. 39	39
Figura 24- Gravação na base do copo: símbolos de identificação. 40	40
Figura 25- Dimensão dos punções para as diferentes cavidades..... 40	40

Figura 26- Representação de uma das cavidades com destaque para os furos presentes no In-mold embossing.....	41
Figura 27- Segundo varrimento para a amostra PS.....	43
Figura 28- Arrefecimento e 2º aquecimento para a amostra PHBV.	43
Figura 29- Arrefecimento e 2º aquecimento da amostra PHBH_1.....	44
Figura 30- Arrefecimento e 2º aquecimento da amostra PHBH_2.....	46
Figura 31- Resultados obtidos no ensaio de MFI.....	47
Figura 32- Espectro de FTIR no modo transmitância do PHBV.....	49
Figura 33- Espectro de FTIR no modo transmitância do PHBH_1.....	50
Figura 34- Espectro de FTIR no modo transmitância do PHBH_2.....	51
Figura 35- Percurso do material extrudido na calandra da linha experimental.	52
Figura 36- Amostras das diferentes bobines produzidas.	52
Figura 37- Medição da distribuição de espessuras ao longo de 5 pontos nas folhas extrudidas.....	53
Figura 38- Rugosidade apresentada na folha extrudida do material PHBV.....	54
Figura 39- Aparência da cor das folhas extrudidas.....	55
Figura 40- Coordenadas obtidas no sistema CIELAB dos materiais estudados.	56
Figura 41- Resultados obtidos no ensaio de DMA para a matéria-prima PHBV.	57
Figura 42 – Resultados obtidos no ensaio de temperatura de amolecimento Vicat para as 4 amostras.	58
Figura 43- Tensão à rotura dos materiais estudados no sentido longitudinal e transversal.	59
Figura 44- Módulo de elasticidade dos materiais estudados no sentido longitudinal e transversal.	60
Figura 45- Deformação dos materiais estudados no sentido longitudinal e transversal	61
Figura 46- Inspeção visual dos cantos e contornos da peça termoformada.	63
Figura 47- Inspeção visual dos cantos e contornos das peças com o material PHBV com irregularidades e PHBV com 1050 µm de espessura.	66
Figura 48- Formação de balão e dobras durante a termoformação do PHBH_2.....	69
Figura 49- Avaliação da termoformabilidade em função da temperatura da folha	70
Figura 50- Produto final obtido: Protótipo 1 com uma altura de 46 mm; Protótipo 2 com uma altura de 61,5 mm.....	71
Figura 51- Gravação do fundo do copo e do In-Mold Embossing bem-sucedidos através do processo de termoformação.....	71
Figura 52- Máquina laboratorial constituída por 3 extrusoras.	90

Figura 53- Desenho técnico utilizando a ferramenta Solidworks.	91
Figura 54- Exemplos de dois provetes do material PS e PHBV durante o ensaio de tração.....	92

Índice de Tabelas

Tabela 1- Principais logotipos utilizados para identificação da biodegradação em diferentes ambientes	9
Tabela 2- Exemplos de biopolímeros biodegradáveis de origem natural adaptado de [47]	15
Tabela 3 - Estudo do mercado de fornecedores de matérias-primas de origem natural.....	16
Tabela 4- Estudo do mercado de embalagens produzidas através de biopolímeros.....	17
Tabela 5- Propriedades mecânicas: resistência à tração e alongamento na rotura de bandejas de amido e EPS, adaptado de [58].....	18
Tabela 6 - Propriedades da mistura 50/50 de GPPS e HIPS.....	23
Tabela 7- Condições utilizadas na realização dos ensaios de DSC.....	26
Tabela 8- Tempo e temperaturas de secagem aplicadas aos diferentes materiais	29
Tabela 9- Condições de processamento de extrusão de folha de PS (GPPS + HIPS)	29
Tabela 10- Condições de processamento de extrusão de folha PHBV.....	30
Tabela 11- Condições de processamento de extrusão de folha PHBH_1	30
Tabela 12- Condições de processamento de extrusão de folha PHBH_2	30
Tabela 13- Condições de termoformação: Temperatura das resistências	41
Tabela 14- Massa volúmicas dos materiais estudados	42
Tabela 15- Resultados obtidos no ensaio de DSC para as amostras de matéria-prima.....	46
Tabela 16- Resultados obtidos no ensaio de MFI para a amostra PHBH_2	48
Tabela 17- Valores das coordenadas LAB para as 3 amostras utilizando o PS como amostra padrão .	55
Tabela 18- Capacidade de absorção de água para os materiais estudados	61
Tabela 19- Efeito da temperatura no processo de termoformação do PS.....	62
Tabela 20- Efeito da temperatura no processo de termoformação do PHBV	64
Tabela 21- Efeito da temperatura no processo de termoformação do PHBV 1050 µm.....	65
Tabela 22- Efeito da temperatura no processo de termoformação do PHBH_1	67
Tabela 23- Efeito da temperatura no processo de termoformação do PHBH_2	68
Tabela 24- Cálculo da razão de enformação para ambos os protótipos	72
Tabela 25- Cálculo da razão de estiramento para ambos os protótipos	73
Tabela 26- Variação de espessura nos dois copos protótipos analisados por iluminação	74

Tabela 27 - Exemplos de organizações de certificação de compostabilidade [88]	87
Tabela 28- Exemplos de biopolímeros de origem natural biodegradáveis e não biodegradáveis e de origem fóssil biodegradáveis adaptado de [47]	88
Tabela 29- Propriedades retiradas da ficha técnica do PHBV	89
Tabela 30- Propriedades retiradas da ficha técnica do PHBH_1	89
Tabela 31- Propriedades retiradas da ficha técnica do PHBH_2	89

Lista de Abreviaturas, Siglas e Acrónimos

APCER - Associação Portuguesa de Certificação

BCR - Consórcio Britânico de Varejo (*British Retail Consortium*)

CA - Acetato de Celulose

CAP - Propionato de Acetato de Celulose

DMA - Análise Mecânica Dinâmica

DSC - Calorimetria Diferencial de Varrimento (*Differential scanning calorimetry*)

E' - Módulo de armazenamento

E'' - Módulo de perda

EPS - Poliestireno expandido

FTIR - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (*Fourier-Transformed Infrared Spectroscopy*)

GPPS - Poliestireno cristal (*General purpose polystyrene*)

HB - Hidroxibutirato

HDT - Temperatura de deflexão térmica (*Heat Deflection Temperature*)

HIPS - Polistireno de alto impacto (*High Impact Polystyrene*)

Mcl - Comprimento da cadeia media (*Medium chain length*)

MFI - Índice de fluidez (*Melt Flow Index*)

ONU - Organização das Nações Unidas

PCR - Reciclado pós-consumo (*Post-Consumer Recycled*)

PET - Politereftalato de etileno (*Polyethylene Terephthalate*)

PHA - Polihidroxialcanoatos

PHBH - Poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxihexanoato)

PHBH_1- Poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxihexanoato) fornecido pelo Fornecedor 1

PHBH_2- Poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxihexanoato) fornecido pelo Fornecedor 2

PHBV - Poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato)

PLA - Poliláctico ou ácido poliláctico

PP - Polipropileno (*Polypropylene*)

PS - Poliestireno (*Polystyrene*)

Scl - Comprimento da cadeia curta (*short chain length*)

tan δ - Fator de perda

TDS - Ficha técnica (*Technical Data Sheet*)

Tf – Temperatura de fusão

Tg - Transição vítrea

TPS - Amido termoplástico (*Thermoplastic Starch*)

V - Valetaro

3HB - (R)-3-hidroxi butirato

3HHx - (R)-3-hidroxi hexanoato

ΔH_f – Entalpia de fusão

ΔH_f^0 – Entalpia de fusão da amostra padrão

χ_c – Grau de cristalização

Capítulo I – Introdução

1.1 Apresentação da Empresa

A Intraplás foi fundada a 17 de outubro de 1968 e dedica-se ao setor industrial de fabricação de artigos termoplásticos. A sua principal missão é desenvolver soluções de embalagem sustentáveis e inovadoras com foco no bem-estar das pessoas [1]. O início da atividade teve origem em Roriz, onde eram utilizadas máquinas de moldação por vácuo e folha termoplástica importada. Em 1974, a empresa mudou-se para a sede atual localizada em Rebordões, Santo Tirso e, nesse ano, foi adquirida a primeira linha de extrusão para a produção de termoplásticos, com o objetivo de venda e consumo interno. A gama de produtos baseia-se, essencialmente, em bobines de folha extrudida e/ou coextrudida para posterior termoformação, e embalagens com ou sem impressão para todos os tipos de produtos da indústria alimentar. Desta forma, a empresa encontra-se presente no mercado da indústria de produtos alimentares, armazenistas, *vending*, mercados de embalagens ou folhas termoplásticas. As principais matérias-primas utilizadas são o poliestireno (PS), o polipropileno (PP) e o politereftalato de etileno (PET). Em 2014, a Intraplás adquiriu uma nova unidade em Lordelo, direcionada para termoformação e impressão. Assim, os processos produtivos existentes na empresa são: extrusão, termoformação e impressão offset a seco. Em todas as áreas de atividade, a Intraplás apresenta sucesso a nível do mercado nacional e internacional, representando cerca de 80% das vendas. Atualmente, a empresa está presente em mais de 30 países distribuídos pelos diferentes continentes. Para responder a toda a procura, a empresa produz em média cerca de 5 mil toneladas de folha por mês, perfazendo 60 mil toneladas ao final de um ano. A Intraplás cresce com a missão de se manter uma empresa líder no mercado da extrusão de folha e embalagens para a indústria alimentar, produzindo produtos inovadores, seguros e com qualidade [1][2]. Em 2017, a Intraplás investiu num novo Centro de Inovação e Desenvolvimento. Este espaço, com cerca de 300 metros quadrados, é onde se trabalha continuamente para melhorar e desenvolver novos produtos e tecnologias inovadoras, com a finalidade de obterem as melhores soluções de embalagem, focando-se no *eco-design* através da incorporação de materiais reciclados e no estudo de novos formatos que se adaptam melhor à constante mudança de hábitos dos consumidores. De modo a manter a sua posição no mercado, a Intraplás é membro da *Circular Plastics Alliance*, Pacto Português para os plásticos, *Styrenics Circular Solutions*, *Smart Waste Portugal*, Sociedade Ponto Verde, *Nextloop* e *Sedex*. A empresa, que conta com já mais de 300 funcionários, insere-se na lista de fornecedores na área da folha para produtos lácteos, obtendo a certificação BRC

(*British Retail Consortium*) e *Global Standard for Packaging & Packaging Materials* pela ISACERT/APCER [3].

1.2 Enquadramento e Motivações

A indústria alimentar é um dos principais setores que utiliza termoplásticos, essencialmente para a produção de embalagens. De acordo com a *Conversio Market & Strategy Gmb*, em 2021, o setor de embalagens foi o maior transformador de termoplásticos, correspondendo a 40% do mercado total [4]. A crescente comercialização destes produtos aliado com o aumento da produção e a incapacidade da natureza para absorver e transformar os resíduos gerados pela atividade humana, estão na origem de determinados problemas ambientais, como a acumulação de resíduos. As embalagens termoplásticas de uso único são responsáveis por quase metade de todos os resíduos termoplásticos do mundo, e cerca de 30% dos resíduos sólidos urbanos são gerados pela indústria de embalagens [5]. Como consequência, de modo a reduzir e preferencialmente eliminar o uso de termoplásticos, surge diretivas europeias e internacionais, nomeadamente, a Diretiva da União Europeia 2019/904, denominada por Diretiva SUP (*Single Use Plastics*), relativa à redução dos produtos termoplásticos de uso único [6]. Desta forma, existe a necessidade da indústria de embalagens se reinventar para desenvolver tecnologias que permitam, com eficiência, que as embalagens cumpram a sua função e, ao mesmo tempo, não constituem fontes de poluição ou contaminação para o ecossistema. Com base nas medidas previstas a entrar em vigor na Europa relativamente à diminuição de produtos termoplásticos de uso único, é fundamental a produção de embalagens mais “sustentáveis”, nomeadamente a redução de materiais no produto, o uso de materiais reciclados ou a utilização de materiais potencialmente menos agressivos para o meio ambiente quando descartados. A reciclagem de termoplásticos nem sempre é viável e pode ter um balanço ecológico negativo devido à energia despendida para recolhê-los, separá-los e processá-los. Na maioria dos casos, os termoplásticos precisam de ser lavados e triturados para uma posterior transformação [7]. Estes processos, além de demorados, consomem muita energia inclusive água, matéria-prima económica com valor financeiro substancial e também recurso natural [8]. A reciclagem primária permite-nos recuperar termoplásticos mecanicamente através de resíduos plásticos, que foram pré-selecionados para obter polímeros com a estrutura química original e para aplicações de reincorporação de reciclado [9]. No entanto, este procedimento quando destinado a produtos para o contacto alimentar, atualmente, só se aplica ao PET (garrafas), existindo assim uma necessidade de procurar outras soluções.

A utilização de materiais de origem natural reduz o consumo de recursos fósseis e emissões de dióxido de carbono. Ademais, os materiais compostáveis garantem um fim de vida potencialmente menos nocivo ao meio ambiente. A substituição de materiais de origem não renovável por alternativas renováveis

ajuda a contribuir para alcançar os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da ONU, o Acordo de Paris e as estratégias nacionais de energia e carbono. A utilização de biomateriais, como bioplásticos e biocombustíveis, é considerada uma das medidas mitigadoras em relação ao aquecimento global [10].

Os polihidroxicanoatos (PHA) são biopolímeros sintetizados por diferentes microrganismos e considerados potenciais substitutos para os termoplásticos derivados do petróleo, devido a possuírem propriedades mecânicas semelhantes aos polímeros sintéticos [11]. Além disso, estes materiais são conhecidos por sofrerem biodegradação em condições de compostagem num curto espaço de tempo, sendo esta uma das principais vantagens para aplicações com um ciclo de vida curto, como as embalagens [10][12].

No sentido de encontrar soluções, a Intraplás propôs o desenvolvimento de uma embalagem de origem natural de forma a substituir os termoplásticos de fontes não renováveis, nomeadamente o poliestireno, permitindo ao consumidor fazer uma escolha mais sustentável. Durante a produção e uso de embalagens de poliestireno, pode ocorrer a libertação de substâncias químicas, como o estireno, que é considerado um potencial agente tóxico. A dissolução do estireno aumenta com a temperatura e/ou com certos alimentos, nomeadamente álcoois ou óleos podendo migrar para o produto. Um dos problemas mais significativos deste material é a sua incapacidade de biodegradar, este apenas fragmenta-se em segmentos cada vez mais reduzidos denominados por “microplásticos” [13][14]. Além disso, o poliestireno ainda não apresenta circularidade devido à falta de tecnologias e métodos de reciclagem para este material. Desta forma, o poliestireno reciclado não pode ser usado novamente em contacto direto com alimentos [15].

Durante a realização deste estudo, foram conduzidos vários ensaios para comparar as propriedades do poliestireno com os três materiais selecionados: PHBV, PHBH_1 e PHBH_2. Os resultados obtidos forneceram informações valiosas sobre as vantagens e desvantagens de cada material, contribuindo para uma compreensão mais aprofundada das potenciais aplicações na indústria alimentar.

1.3 Organização da Dissertação

A organização da dissertação foi subdividida em seis capítulos principais.

O Capítulo I apresenta o enquadramento do trabalho desenvolvido e a pertinência da exploração do tema na atualidade. É também descrita a organização da dissertação e apresenta a empresa onde se realizou a execução do presente projeto.

No Capítulo II são apresentados os conceitos teóricos, tendo como principais temáticas materiais biopoliméricos, a sua biodegradabilidade e compostabilidade. Além disso, é realizada uma revisão sobre

as embalagens alimentares, abordando as suas características, propriedades e regulamentos aplicados às mesmas. Também são explorados os processos de extrusão e termoformação, incluindo as especificações do design de um copo termoformado. Posteriormente, foi realizado um estudo detalhado do mercado de biopolímeros e de embalagens de origem natural, analisando a sua procura, tendências, aplicações e perspectivas futuras. Por fim, o capítulo concentra-se especificamente nos polihidroxicanoatos, uma vez que se trata do biopolímero de interesse, explorando as suas propriedades, aplicações, desafios e perspectivas.

O Capítulo III abrange diversas etapas relacionadas à matéria-prima utilizada no estudo. Inicialmente, é realizada uma descrição detalhada das matérias-primas, acompanhada do processo de seleção adotado com base em critérios específicos. Em seguida, são apresentadas as técnicas utilizadas para a caracterização da matéria-prima, englobando as propriedades avaliadas e os equipamentos ou métodos empregados para obter os dados necessários. Além disso, é feita uma explanação sobre a preparação das amostras para os ensaios de caracterização, descrevendo os procedimentos adotados para garantir a consistência dos resultados obtidos. Adicionalmente, é detalhado o procedimento experimental adotado para os processos de extrusão e termoformação do material, abordando os parâmetros de processo, os equipamentos utilizados e as etapas envolvidas. Estas informações visam obter dados relevantes para a produção das peças desejadas. Posteriormente, no mesmo capítulo, é apresentado o desenho técnico do produto final, fornecendo informações sobre as dimensões, geometria e características relevantes. Este desenho tem a finalidade de servir como referência durante a produção das peças e possibilitar uma visualização precisa do produto resultante dos processos de extrusão e termoformação.

No Capítulo IV são apresentados e discutidos os resultados provenientes do processamento das peças e da caracterização das matérias-primas selecionadas e produtos produzidos.

No Capítulo V, são resumidas as conclusões obtidas ao longo do trabalho desenvolvido, destacando os principais resultados e perspectivas alcançadas.

Por fim, no Capítulo VI, são fornecidas recomendações para trabalhos de investigação futuros, com o objetivo de validar e complementar os aspetos abordados no presente estudo. Estas recomendações visam contribuir para o avanço do conhecimento na área e sugerem direções para pesquisas posteriores.

Capítulo II – Estado da Arte

2.1 Biopolímeros

A necessidade de alternativas ao uso de materiais de origem petrolífera tem impulsionado a procura de termoplásticos de origem natural e/ou biodegradáveis alternativos. De acordo com a *European Bioplastics*, o mercado global dos biopolímeros está em crescimento, prevendo-se um aumento de cerca de 2,23 milhões de toneladas em 2022 para aproximadamente 6,3 milhões de toneladas em 2027. A indústria de embalagens é uma das principais responsáveis por esta evolução, uma vez que cerca de 48% (1,1 milhões de toneladas) da totalidade deste mercado referem-se a embalagens produzidas através de bioplásticos [16]. Isto deve-se ao facto de já existirem materiais provenientes de fontes renováveis que possuem propriedades semelhantes aos materiais de origem petrolífera [17]. Na Figura 1 encontra-se representada a classificação dos diferentes materiais, incluindo biopolímeros de fontes renováveis, que podem ou não ser biodegradáveis e os biopolímeros sintéticos de origem não renovável. As fontes renováveis são conhecidas por possuírem um ciclo de vida mais curto comparado com fontes fósseis, como o petróleo, o qual leva milhares de anos para se formar [18].

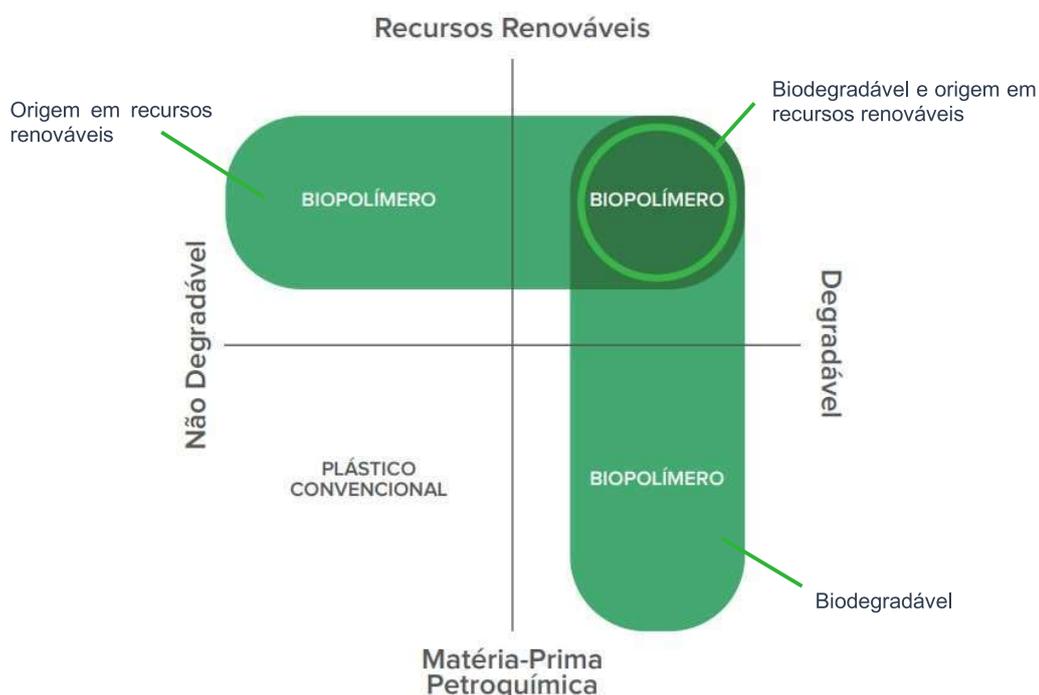


Figura 1- Classificação de polímeros de acordo com a sua origem e degradabilidade, adaptado de [19].

Segundo Hans-Josef Endres^[19], a definição geral para o conceito de biopolímeros refere-se a um material polimérico que cumpre pelo menos uma das seguintes propriedades, nomeadamente, ser constituído (parcialmente) por matérias-primas de fonte renovável e/ou ser biodegradável [19]. Desta

forma, os biopolímeros podem ser distribuídos em três diferentes grupos: biopolímeros de origem fóssil degradáveis; biopolímeros de origem natural (parcialmente) degradáveis e biopolímeros de origem natural não degradáveis. Assim, nem todos os biopolímeros têm origem em recursos renováveis. Os polímeros de origem petrolífera que são degradáveis são considerados biopolímeros, assim como materiais de origem natural não degradáveis [20][21].

2.2 Polímeros Biodegradáveis e Compostáveis

Um material é biodegradável quando se degrada, naturalmente, por ação de microrganismos nomeadamente bactérias, fungos ou enzimas [17]. A degradabilidade em materiais biopoliméricos é influenciada apenas pela microestrutura química e física do polímero, e não pela origem das matérias-primas utilizadas, nem pelo processo aplicado para a sua produção. O processo de biodegradação ocorre sob condições particulares, como temperatura, humidade, pH e a presença ou ausência de oxigénio, que afetam diretamente a atividade microbiana. A área superficial, massa molar e cristalinidade do polímero são fatores que também interferem na degradação do material [21][23]. Desta forma, a biodegradação pode ser dividida em três etapas, inicia-se quando o composto altera várias propriedades, como características mecânicas, aparência ótica (estrutura da superfície, cor, entre outras), aparecimento de odores ou aumento da permeabilidade. A segunda etapa inclui a quebra de polímeros em oligómeros e monómeros [24]. Por fim, na última etapa, os materiais transformam-se em moléculas de menor dimensão (água, dióxido de carbono e biomassa) por ação de organismos aeróbicos ou anaeróbicos como é esquematizado na Figura 2 [21][22].

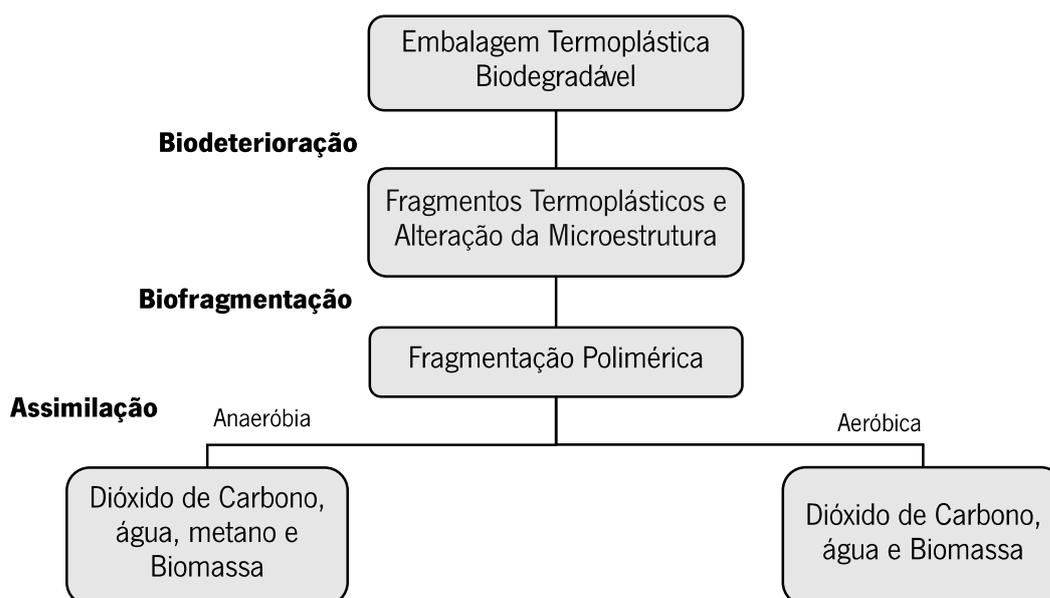


Figura 2- Esquema representativo das fases principais da biodegradação adaptado de [21].

A compostagem é um exemplo de um processo de biodegradação, em que, o que resulta da decomposição biológica de polímeros biodegradáveis, para além do dióxido de carbono, água, biomassa e compostos minerais, é uma substância semelhante ao húmus, denominada de composto [18]. O composto é matéria orgânica atóxica que poderá ser utilizada como adubo, podendo substituir os fertilizantes convencionais. Este processo também é referido como biodegradação aeróbica. Desta forma, para que um bioplástico seja compostável, a matéria orgânica gerada no processo de compostagem deve ser inofensiva para o ecossistema [21][25].

2.3 Regulamentos e Diretrizes Aplicados às Embalagens Alimentares

As embalagens de alimentos desempenham um papel fundamental na preservação dos produtos. Estas atendem à necessidade de preservação da qualidade, ajudam a expandir a vida útil dos alimentos e protegem contra quaisquer danos químicos, biológicos, ambientais ou físicos durante o transporte e armazenamento [25][26]. Uma vez que os alimentos se encontram em contacto direto com a embalagem, esta deve cumprir determinados requisitos como propriedades barreira para evitar a migração de substâncias para o seu conteúdo ou para o exterior da embalagem, resistência ao impacto, resistência a diferentes intervalos de temperatura (dependendo da sua aplicação final), resistência a químicos e impermeabilidade a gases, nomeadamente, oxigénio, vapor de água e odores, de modo que a segurança e as propriedades do alimento não fiquem comprometidas [27].

Por conseguinte, os materiais utilizados para a produção de embalagens devem atender a diversas regras e diretrizes de modo a prevenir danos à saúde e contaminações por resíduos. A Diretiva do Parlamento Europeu e do Conselho sobre Embalagens e Resíduos de Embalagens e o Regulamento Europeu EC 1935/2004 impõem regras rigorosas para os termoplásticos que entram em contacto com alimentos [28][29]. As substâncias que são adicionados aos termoplásticos, como os aditivos, podem migrar do material de embalagem e transferirem-se para os alimentos. Isso pode causar danos à saúde ou alterar a composição, cheiro e/ou sabor dos alimentos. Na prática, o Regulamento Europeu EC 1935/2004 e o Regulamento 10/2011 e as subsequentes alterações exigem que o fornecedor demonstre que nenhuma substância perigosa possa migrar da embalagem para o alimento [29]. As substâncias auxiliares e aditivos devem ser completamente inertes ou compostáveis, sendo este um material livre de metais pesados tóxicos e substâncias nocivas residuais após a compostagem. Além disso, a migração de substâncias não perigosas não pode exceder um certo limite, imposta no regulamento [30]. Os produtos que entram em contacto com os alimentos devem ser identificados com o símbolo internacional, presente na Figura 3.



Figura 3- Símbolo internacional para identificação de materiais "seguros para o contacto alimentar" [29].

Os materiais que compõem as embalagens compostáveis têm de cumprir a norma EN13432. De acordo com esta norma, as embalagens termoplásticas só podem ser consideradas compostáveis se for demonstrado que todos os seus constituintes são naturalmente biodegradáveis. Também, a sua desintegração tem de ocorrer num processo de compostagem para resíduos orgânicos e os materiais que constituem o produto final não podem ter efeito negativo neste procedimento. Um destes requisitos é não poder incluir metais pesados. Por último, o material da embalagem não pode prejudicar a qualidade da compostagem. Em suma, para o cumprimento da EN13432 deve-se comprovar que pelo menos 90% do material orgânico é convertido em dióxido de carbono em 6 meses e após 3 meses de compostagem e subsequente peneiração em peneira de 2 mm, não pode restar mais de 10% de resíduo em relação à massa inicial [31]. Uma vez que os bioplásticos são indistinguíveis dos plásticos convencionais é necessário que estes contenham uma rotulagem de forma a possibilitar a sua distinção e o conhecimento da possibilidade de compostagem. Os sistemas de padronização e certificação atribuem regras que um produto deve cumprir antes de obter um determinado rótulo. Na Figura 4 estão presentes duas organizações europeias que certificam se o material utilizado é de origem natural. Existem várias organizações de certificação que empregam os seus próprios procedimentos e símbolos como se pode verificar no Anexo I.



Figura 4- Logotipos para produtos que contêm materiais de origem natural [21].

Na Europa, as certificações de biodegradabilidade são emitidas pela DIN CERCO e TÜV Austria (anteriormente Vinçotte). No entanto, não existe nenhum procedimento universal para avaliar a biodegradabilidade para cada tipo de bioplástico em relação a todos os ambientes existentes [25]. Os padrões de biodegradação estabelecidos para ambientes de descarte incluem ambiente industrial, ambiente marinho, aterros sanitários e ambiente doméstico. Na Tabela 1 estão presentes os principais logotipos que mostram que a matéria-prima ou as embalagens plásticas são compostáveis de acordo

Capítulo II – Estado da Arte

com os diferentes ambientes [23]. Esta rotulagem também auxilia o consumidor a identificar a compostabilidade do material, ajudando na decisão de compra e descarte de um produto.

Tabela 1- Principais logotipos utilizados para identificação da biodegradação em diferentes ambientes

Ambiente	Norma de certificação	Organização de certificação	Logotipos
Industrial	EN 13432	TÜV AUSTRIA DIN CERTCO	
Doméstico	EN13432 AS5180	TÜV AUSTRIA DIN CERTCO	
Solo	EN17033	TÜV AUSTRIA DIN CERTCO	
Marinho	ASTM D7081	TÜV AUSTRIA	
Água Doce	EN13432, EN14995, EN14987	TÜV AUSTRIA	

2.4 Produção de Embalagens Termoplásticas

2.4.1 Extrusão de Folha

Dois dos processos utilizados para a produção das embalagens alimentares termoplásticas são a extrusão de folha e termoformação. A extrusão de termoplásticos é um processo contínuo de produção linear para a conceção de produtos de secção transversal constante [32]. As funções principais de uma extrusora são transportar, fundir, misturar e homogeneizar para que o polímero seja bombeado através da fiera a uma taxa constante. Esta técnica inicia-se com a alimentação em grânulo ou pó através da tremonha, que, durante o processo, é sujeito a altas temperaturas, pressões e fricção do próprio material com as paredes do cilindro [7][8]. Após o material ser expelido da fiera, onde obterá a forma pretendida, é calibrado, arrefecido e encaminhado para o processo de calandragem. A calandra controla a espessura da folha, o acabamento superficial e a taxa de arrefecimento, sendo que este arrefecimento ocorre devido à transferência de calor por condução entre os cilindros da calandra e a folha. Por fim, a folha extrudida é conduzida até o bobinador [33]. Na Figura 5 estão representados os principais componentes de uma linha de extrusão para folha plana.

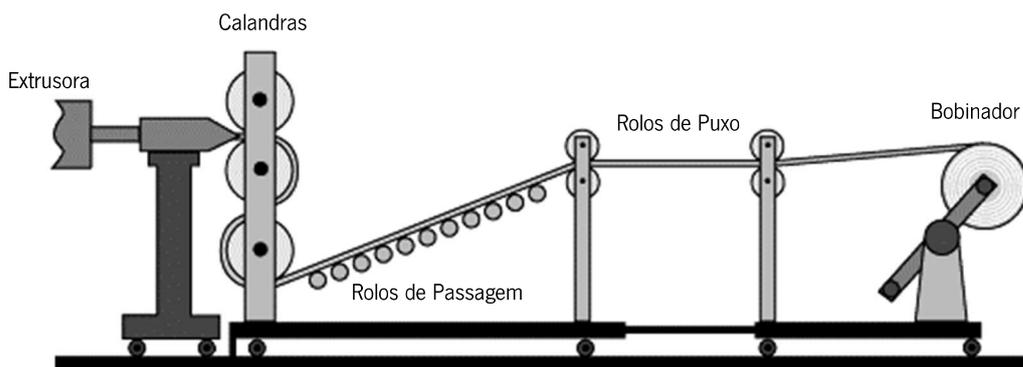


Figura 5- Representação de uma linha de extrusão para folha plana, adaptada de [34].

Num processo de extrusão corretamente afinado, a calandra opera sempre com linha de compensação. Esta consiste numa quantidade de material acumulada à entrada do primeiro rolo da calandra e tem o intuito de uniformizar o escoamento do fundido ao longo dos rolos, compensando as variações de fluxo a que é sujeito devido à ação da gravidade e temperatura [35]. Esta, quando exagerada, promove sobre espessura, fazendo com que a “alimentação” aos restantes rolos não seja uniforme, pelo que a máquina deve operar com a linha tão menor quanto possível [32][36]. A representação do conceito de linha de compensação encontra-se na Figura 6.

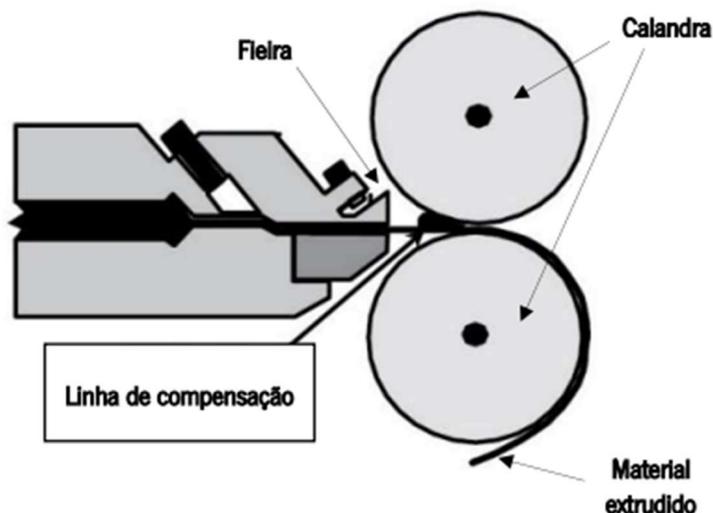


Figura 6- Linha de compensação [35].

2.4.2 Termoformação

A termoformação é um processo de transformação de termoplásticos frequentemente utilizada após a extrusão de folha. Esta técnica sequencial consiste no aquecimento da folha, etapa mais longa na termoformação, que, após atingir a temperatura de enformação, é forçada contra os contornos de um molde [37]. Esta operação ocorre com o auxílio de um diferencial de pressão e/ou assistida por um

componente mecânico designado por punção, reproduzindo assim os contornos do molde. Os diferentes métodos estão presentes na Figura 7 [38]. A utilização do punção auxilia a distribuição de espessuras do produto final ser o mais uniforme possível. Em contacto com o molde arrefecido pela circulação de um fluido (geralmente água), o material arrefece ficando com a configuração pretendida. Por fim, quando garantida a estabilidade da peça, ocorrem as operações de corte dentro do molde e a extração da mesma. Este processo é muito solicitado pela indústria alimentar para embalagens de uso único devido à cadência de produção ser muito elevada e os preços serem competitivos [38][40].

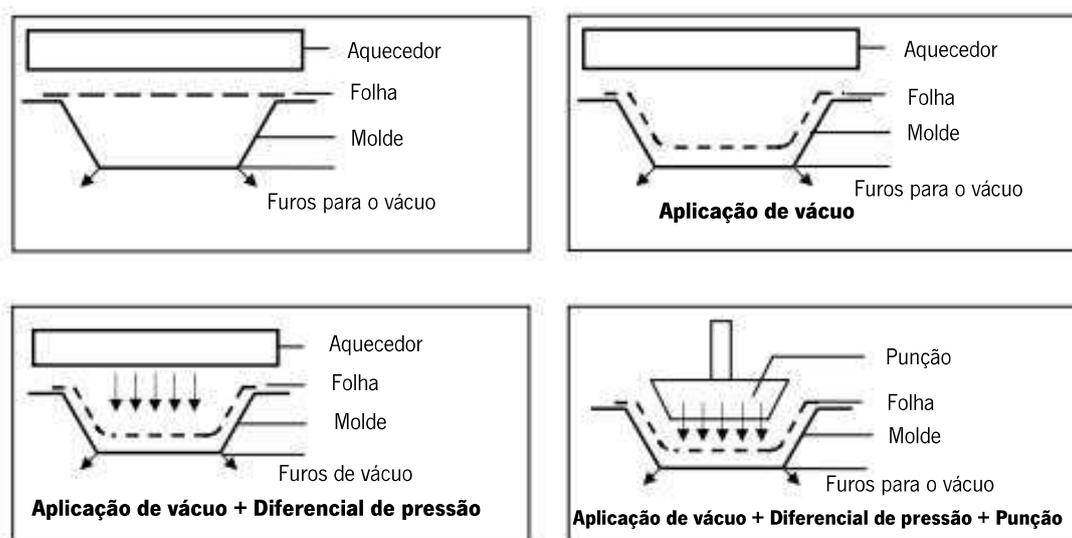


Figura 7- Diferentes tecnologias de termoformação utilizando um molde fêmea adaptado de [41].

González-Ausejo et al.^[42] estudaram termoformabilidade e janela de termoformação do PHBV (3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato). Devido à inexistência de um método padronizado para avaliar a termoformação, os autores utilizaram três parâmetros. O primeiro parâmetro diz respeito à inspeção da extremidade, analisando a linearidade na secção de junta entre a superfície plana da chapa e o início da deformação. O segundo parâmetro refere-se à inspeção dos cantos da peça fornecendo informações sobre a reprodutibilidade do molde nos cantos. Por último, foi realizada uma inspeção à distribuição de espessuras. Para a realização desta análise recorreram à impressão de uma grade na folha extrudida, que após termoformada apresenta deformações [42]. A forma dos elementos da grade está relacionada com a taxa de estiramento local e a distribuição de espessuras, como se pode observar na Figura 8.

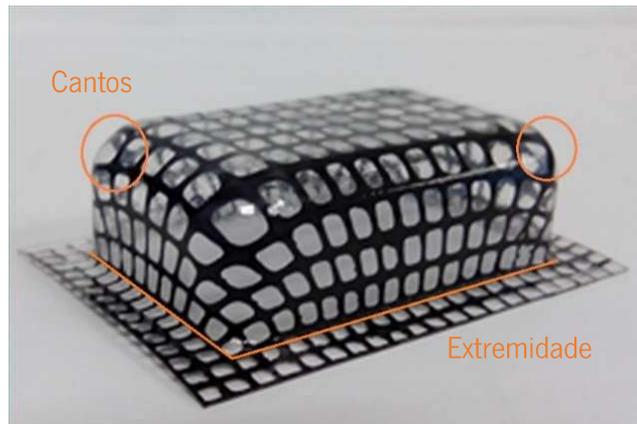


Figura 8- Parâmetros definidos para o estudo da termofomeabilidade adaptado de [42].

Especificações do Design da Peça

Ao projetar uma peça destinada ao processo de termofomeação é essencial ter em consideração a taxa de estiramento do material, a espessura da folha, ângulos de saída e detalhes do produto final. O molde utilizado deve garantir com precisão que a peça atenda a todas as especificações exigidas pelo cliente e para o seu propósito [43]. Na generalidade, a produção de copos é realizada num molde fêmea com auxílio de um punção, proporcionando, desta forma, uma distribuição de espessuras mais uniforme entre a base e as paredes do copo. No que se refere aos ângulos de saída típicos do molde fêmea, estes são usualmente de dois a cinco graus, permitindo a remoção da peça termofomeada do molde. Os ângulos para polímeros semicristalinos são menores devido à maior contração existente quando arrefecidos comparativamente aos polímeros amorfos. Para evitar a concentração de tensões nos cantos da peça e permitir uma termofomeação adequada, é comum existir um pequeno ângulo de reforço aos cantos internos do molde. Esse ângulo geralmente varia de 0,5 a 1 grau. Os cantos afiados podem tornar as peças quebradiças, levando à falha do produto quando empilhado [44].

Na Figura 9 está representada a altura de empilhamento utilizada para controlar o espaçamento existente entre as paredes laterais dos copos quando empilhados e evitar que estes fiquem presos. Esta altura também é utilizada para descrever a folga entre os produtos empilhados [44][45]. Quanto menor a altura de empilhamento, mais próximas duas peças podem ser empilhadas reduzindo desta forma o custo de transporte associado.

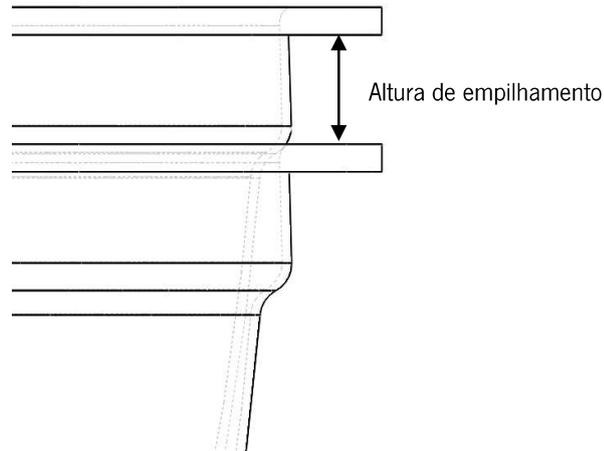


Figura 9- Altura de empilhamento para um produto termoformado.

Relativamente à forma do punção, esta assemelha-se à forma do produto termoformado, por exemplo, para produtos em forma de copo, o diâmetro do punção e o comprimento são cerca de 80% da cavidade do copo. Como ponto de partida, o punção deve ter uma distância de 2,3 a 3 mm da parede lateral da cavidade e 3 a 4,8 mm do fundo da cavidade como representado na Figura 10 [45].

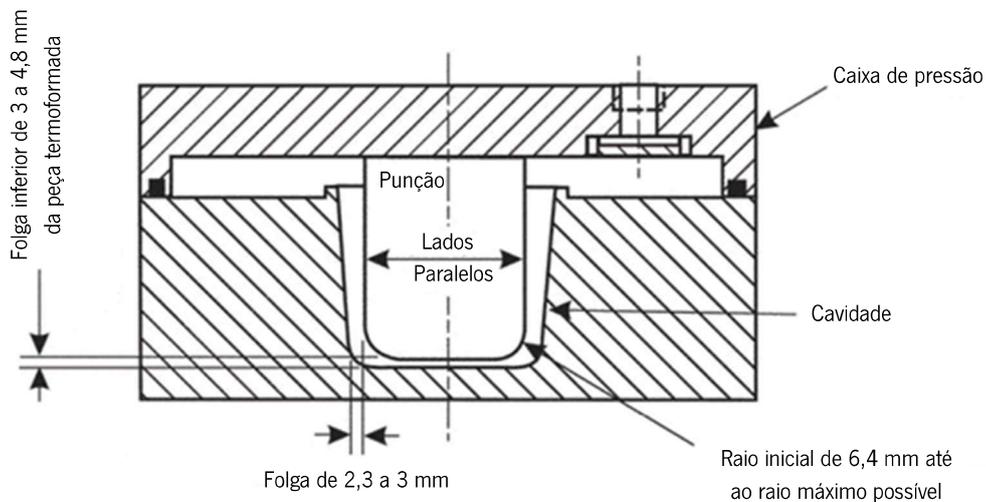


Figura 10- Corte transversal de uma cavidade do molde com as distâncias recomendadas adaptado de [45].

Para além disso, todos os moldes precisam de ventilação adequada para remover rapidamente o ar da cavidade preso entre a superfície do molde e a folha extrudada quente. O diâmetro de qualquer orifício de vácuo não deve exceder a espessura da folha para que esta não seja termoformada nele. O menor orifício de vácuo frequentemente perfurado tem um diâmetro de 0,4 mm [43]. Uma vez que o

termoplástico é alongado por último nos cantos tridimensionais e bidimensionais horizontais de um molde são necessários furos de vácuo nessas áreas.

De forma a evitar falhas como a formação de pontos de tensão na peça final, que podem causar fissuras ou quebras, é recomendado evitar ângulos de 90 graus na termoformação. Em vez disso, é preferível utilizar ângulos arredondados ou chanfros suaves, permitindo um preenchimento mais uniforme do material termoplástico e reduzindo a concentração de tensões na peça termoformada. Além disso, os ângulos agudos também podem interferir no processo de desmoldagem da peça, gerando tensão mecânica na região do ângulo e causando deformações ou defeitos na peça. Por isso, é importante adotar técnicas de design que evitem a presença de ângulos de 90 graus sempre que possível, além de que a uniformidade da parede aumenta com a inclinação mais acentuada.

A cavidade também pode ser gravada utilizando uma técnica conhecida como *In-Mold Embossing*. Este método permite gravar em relevo sendo um dos métodos mais sustentáveis devido a não necessitar de tintas ou incorporação de outros materiais, reduzindo o desperdício de recursos e contribuindo assim para a diminuição da pegada ambiental do processo de produção. A gravação tem de ser efetuada com uma imagem negativa para que possa ser perceptível no produto final. Também, durante a termoformação, é importante considerar a profundidade e a complexidade do *In-Mold Embossing*, pois isso pode influenciar significativamente na qualidade e consistência da peça final. Ilustrações com maiores níveis de profundidade ou complexidade podem exigir um controlo mais preciso do processo de termoformação, a fim de garantir que o material seja estirado uniformemente e não rasgue ou sofra distorções [46].

2.5 Estudo do Mercado

2.5.1 Estudo do Mercado de Biopolímeros

Os biopolímeros de recursos renováveis têm atraído um crescente interesse das indústrias como solução para os problemas ambientais e recursos limitados dos polímeros derivados do petróleo. Alguns biopolímeros atualmente produzidos e aplicados com base em recursos renováveis incluem o ácido polilático (PLA), celulose e amido que são materiais obtidos diretamente de produtos agrícolas. Na Tabela 2 estão presentes vários polímeros biodegradáveis de origem natural, derivado de plantas, animais e microrganismos. Os restantes materiais de origem natural não biodegradáveis e de origem petrolífera biodegradáveis encontram-se no Anexo II.

Capítulo II – Estado da Arte

Tabela 2- Exemplos de biopolímeros biodegradáveis de origem natural adaptado de [47]

Origem Natural		
Plantas	Animais	Microorganismos
Celulose e derivados (polissacarídeos)	PHF	PHA
Lignina	PFF (proteína)	Quitina (polissacarídeo)
Amido e derivados (monossacarídeos)	Celulose bacterial	Quitosana (polissacarídeo)
Alginato (polissacarídeo)	Hialuronano (polissacarídeo)	Hialuronano (polissacarídeo)
Lipídios (triglicerídeos)	Xantana (polissacarídeo)	Caseína (proteína)
Trigo, milho, ervilha, batata, soja (proteína)	Curdlana (polissacarídeo)	Soro de leite (proteína)
PLA (de amido ou cana-de-açúcar)	Pullulan (polissacarídeo)	Colágeno (proteína)
	Seda (proteína)	Albumina (proteína)
	Gelano	Queratina
		Couro (proteína)

Na Tabela 3 estão presentes vários fornecedores de matéria-prima atualmente no mercado. Ademais, foi feita uma análise da base polimérica empregada, a sua procedência, a capacidade de extrusão e termoformação do material, o uso deste para contato com alimentos e as opções de fim de vida do mesmo. Por uma questão de sigilo empresarial, optou-se por não usar o nome dos fornecedores, utilizando-se a nomenclatura “Fornecedor” e numerados de 1 a 21, para fins de distinção.

Capítulo II- Estado da arte

Tabela 3 - Estudo do mercado de fornecedores de matérias-primas de origem natural

Fornecedor	Base Polimérica	Origem Natural	Termoformação	Extrusão	Contacto alimentar	Biodegradabilidade e/ou compostabilidade
1	PHBH	✓	ND	✓	✓	   
2	PHBH	✓	✓	✓	✓	    
3	PHB	✓	✓	✓	ND	ND
4	PHBV	✓	✓	✓	✓	  
5	PHA	✓	✓	✓	✓	✓
6	PHA	✓	✓	✓	✓	
7	PEF	✓	✓	✓	✓	✗
8	TPS	✓	ND	✓	ND	✓
9	TPS	✓	✓	✓	✓	  
10	TPS	✓	✓	✓	ND	ND
11	TPS	✓	✓	✓	✓	✓
12	TPS	✓	✓	✓	✓	
13	TPS	✓	ND	ND	ND	✓
14	TPS	✓	✓	✓	✓	✓
15	TPS	✓	✓	✓	✓	
16	TPS	✓	✓	✓	✓	✓
17	CA	✓	ND	ND	ND	ND
18	CAP	✓	ND	ND	✓	ND
19	PBS	✓	✓	ND	ND	✓
20	PBS	✓	✓	✓	✓	
21	Alginato	✓	✓	✓	ND	

Legenda:



Certificado pela TÜV Compostagem Industrial



Certificado pela TÜV Compostabilidade no solo



Certificado pela TÜV Compostagem doméstica



Certificado pela TÜV Compostagem em água fresca



Certificado pela TÜV Compostagem em ambiente marinho ND- Não definido



Cumprir o requisito



Não cumprir o requisito

2.5.2 Estudo do Mercado de Embalagens Biopoliméricas

As preocupações ambientais, sociais e económicas resultam numa procura crescente de produtos e processos industriais mais sustentáveis. A indústria procura adotar alternativas às embalagens produzidas através de matéria-prima de origem não renovável, devido às regulamentações governamentais e às exigências dos clientes [23]. Na Tabela 4 estão presentes alguns exemplos de embalagens produzidas através de bioplásticos no mercado atual.

Tabela 4- Estudo do mercado de embalagens produzidas através de biopolímeros

Produtos	Fornecedor	Origem
Embalagens rígidas de alimentos para viagem	BGF Packaging	Fibra de madeira e fibra de cana-de-açúcar [48]
Embalagens rígidas de alimentos para viagem	Bio-Lutions	Fibras de resíduos naturais [49]
Tampa para copo	Zume	Fibras vegetais [50]
Embalagem rígida para chocolates	Plantic Technologies	Amido de milho solúvel em água [51]
Embalagens rígidas de alimentos para viagem	Mirel	PHA produzido através da fermentação microbiana de açúcar de origem vegetal [52]
Copos	Havi	50% de reciclado pós-consumo (PCR) e 50% de bioplásticos [53]
Bandeja para alimentos	YPACK	PHBV produzido através de subprodutos da indústria de soro de queijo e microcelulose de casca de amêndoa [54]
Copo	BetterForAll	PHBH produzido através da atividade microbiana [55]
Copos e embalagens rígidas para viagens	Huhtamaki	PLA compostável [56]

Uma das soluções encontradas por muitas empresas foi a substituição do plástico convencional pela utilização de fibras vegetais. A “BFG Packaging”, “Bio-Lutions” e “Zume” são exemplo de várias entidades que substituíram o processo de termoformação pela técnica de fibra moldada.

Na literatura encontram-se cada vez mais estudos envolvendo o desenvolvimento de embalagens de origem natural compostáveis. Como exemplo, Firoozi Nejad et al.^[57] avaliaram o impacto da pegada de carbono e energia na produção de bandejas de alimentos e as películas de

cobertura. As quatro embalagens comparadas foram transformadas através de rPET/PET, rPET/PE, PP e PLA. A análise revelou uma redução significativa, 49%, na pegada de carbono dos materiais de origem natural em comparação com os materiais de embalagem convencionais [57]. A redução de quase 50% na pegada de carbono indica um potencial significativo para mitigar as mudanças climáticas e promover uma indústria de embalagens mais sustentável.

Cruz-Tirado et al.^[58] estudou a viabilidade da utilização de diferentes amidos para a produção de bandejas termoprensadas. Os materiais de origem andina, amidos de mandioca (*Arracacia xanthorrhiza*), oca (*Oxalis tuberosa*) e batata-doce (*Ipomoea batatas*) têm a finalidade de substituir bandejas de poliestireno expandido (EPS). Ao longo deste estudo foram realizadas várias caracterizações às bandejas, nomeadamente, caracterização química, térmica, física e mecânica [58]. As novas bandejas de espuma apresentaram uma boa aparência, expansão adequada e baixa massa volúmica, no entanto, revelaram uma capacidade de absorção de água superior a 50%, constatando-se que está relacionado com a sua porosidade. Além disso, as bandejas de amido de batata-doce e de oca apresentaram boa resistência à tração (0,67 e 0,65 MPa, respetivamente) em comparação com as de amido de mandioca (0,52 MPa), como se pode verificar na Tabela 5.

Tabela 5- Propriedades mecânicas: resistência à tração e alongamento na rotura de bandejas de amido e EPS, adaptado de [58]

Bandeja	Massa volúmica (g/cm ³)	Resistência à tração (MPa)	Alongamento na Rotura (%)
EPS	0,04	1,32	2,74
Amido de Mandioca	0,14	0,52	1,13
Amido de Oca	0,17	0,65	1,10
Amido de batata-doce	0,18	0,67	1,03

Desta forma, as bandejas produzidas poderão ser um substituto das embalagens de EPS para alimentos secos apesar da necessidade de mais estudos para a melhoria das propriedades estruturais e mecânicas.

2.6 Os Polihidroxicanoatos

Os polihidroxicanoatos (PHA) são compostos de armazenamento microbiano presentes em muitas espécies procarióticas. Nas células vivas, os polihidroxicanoatos atuam como materiais de reserva intracelular, como observado na Figura 11, auxiliando-as a suportar períodos de fome

e contribuindo para as proteger contra vários fatores de stress, nomeadamente o calor, congelamento, desequilíbrio osmótico, radiação ultravioleta ou oxidação. Os PHA são geralmente produzidos quando as bactérias sofrem fermentação com concentrações limitantes de nutrientes como, nitrogénio, fósforo, enxofre ou oxigénio e excesso de fontes de carbono [11][59]. A obtenção da matéria-prima é feita através da filtração ou centrifugação das culturas, sendo necessário um pré-tratamento destinado a facilitar o processo de extração que ocorre por meios químicos, mecânicos, físicos ou biológicos [60].

O maior obstáculo na produção comercial de polihidroxicanoatos é o alto custo dos processos de fermentação bacteriana e os sistemas de recuperação de polímeros, que tornam o bioplástico bacteriano mais caro do que os polímeros de origem fóssil [61]. Atualmente, o custo de produção de PHA é entre 2 a 5 vezes superior ao custo de produção de termoplásticos convencionais [62].

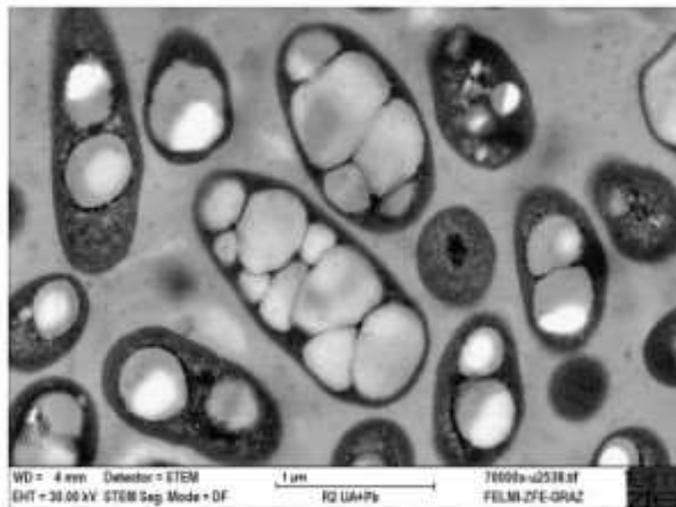


Figura 11- Microscopia eletrónica de células contendo grânulos de poli(3-hidroxibutirato) [60].

Os polihidroxicanoatos são um dos biopolímeros mais promissores devido às suas vantagens biológicas, nomeadamente, a origem natural, a biodegradabilidade e a biocompatibilidade [63]. Este grupo de poliésteres naturais são constituídos principalmente por átomos de carbono, hidrogénio e oxigénio. Os PHA são classificados como poliésteres de cadeia linear compreendendo monómeros de hidroxácidos (HA) ligados por uma ligação éster. Esta ligação é estabelecida quando o grupo carboxilo de um monómero é ligado ao grupo hidroxilo de um monómero vizinho [62]. Dependendo da via de síntese, condição de processamento, substrato e cultura bacteriana, existem mais de 150 tipos de PHA podendo ser classificados como PHA de cadeia curta (SCL PHA) e PHA de cadeia média (MCL PHA) consoante o número de átomos de carbono presentes no monómero [11]. O poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) (PHBV) e

poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi hexanoato) (PHBH) estão entre as opções mais promissoras devido ao bom desempenho mecânico, semelhante ao polipropileno, e possuir propriedades barreira semelhantes ao polietileno tereftalato (PET) [62][65]. Na Figura 12 está presente a estrutura química simplificada do polihidroxi alcanoato e dos seus dois copolímeros PHBV e PHBH.

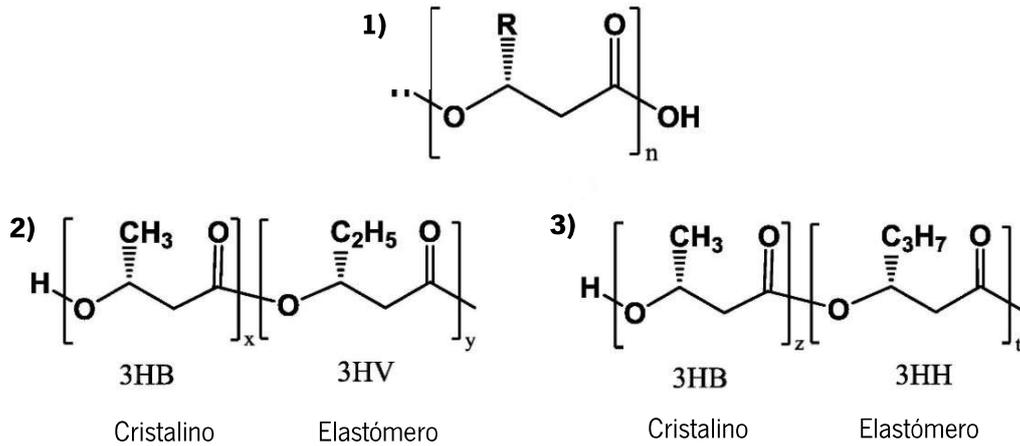


Figura 12- 1) Estrutura química do PHA 2) PHBV 3) PHBH adaptado [65].

A utilização de materiais biodegradáveis oferece opções para o fim de vida através da compostagem ou digestão anaeróbica. Na sua decomposição, o PHA reentrega ao solo alguns dos nutrientes necessários para o cultivo e produção de novas matérias-primas, reduzindo a quantidade de combustíveis fósseis usados, diminuindo, desta forma, a quantidade de termoplásticos de recursos não renováveis em aterros, permitindo uma economia circular como se pode verificar na Figura 13 [60][66].



Figura 13- Biocircularidade do polihidroxicanoato adaptado [67].

Desta forma, os polihidroxicanoatos ajudam a combater a economia linear dos termoplásticos de origem fóssil caracterizada por “produzir, usar e descartar” em benefício de um modelo bio-circular [66]. Os biopolímeros de origem natural são uma ilustração ideal da circularidade, na medida em que regeneram o CO₂ e usam matérias-primas renováveis para fazer produtos do cotidiano mais sustentáveis.

Capítulo III – Procedimento Experimental

3.1 Matéria-prima

Os materiais estudados na presente dissertação são o PHBV, PHBH_1 e o PHBH_2.

A comparação das propriedades do material será realizada com o poliestireno, uma vez que este é o material mais transformado na Intraplás. Como resultado, comparar as propriedades do poliestireno com as dos copolímeros PHBV e PHBH é essencial ao considerar a substituição de um material pelo outro. Esta comparação permitirá avaliar se ambos os materiais atendem aos requisitos e especificações necessários para a aplicação desejada, levando em consideração os resultados obtidos no estudo das matérias-primas.

3.1.1 Seleção da Matéria-prima

Com a finalidade de selecionar a matéria-prima recorreu-se a *softwares* de base de dados poliméricos nomeadamente o *Omnexus* e *Matweb*, que pesquisa matérias-primas dentro de milhares de *datasheets*, tendo em conta as diferentes especificações inseridas pelo utilizador. Também, foi necessário um contacto direto com os fornecedores de modo a compreender as tendências da matéria-prima, uma vez que são materiais ainda em desenvolvimento não apresentando uma ficha técnica definitiva.

Os requisitos apresentados aos fornecedores estão ilustrados na Figura 14. Os critérios selecionados são: a origem da matéria-prima ser natural, a possibilidade de esta ser extrudida e termoformada, cumprir a legislação aplicada a materiais que entram em contacto com alimentos e ser biodegradável e/ou compostável. Desta forma, foram selecionadas várias matérias-primas que correspondiam a pelo menos um destes critérios sendo apresentadas na Tabela 3.



Figura 14-Critérios de seleção da matéria-prima.

Capítulo III- Componente Experimental

Uma das adversidades encontradas foi a carência de matérias-primas 100% de origem natural. Algumas desvantagens encontradas nos biopolímeros, como a alta permeabilidade ao vapor de água e oxigênio, a baixa resistência térmica, baixas propriedades mecânicas e a limitação de processabilidade faz com que seja necessário fazer uma composição com polímeros de origem fóssil [10]. Uma das soluções apresentadas no mercado são os polihidroxialcanoatos que podem ser processados sem a adição de materiais de origem não renovável. Desta forma, três fornecedores foram selecionados por atenderem a todos os critérios requeridos.

Para a realização da componente experimental foi utilizada uma mistura de poliestireno de uso geral (GPPS) e poliestireno de alto impacto (HIPS). O GPPS é um polímero sintético amorfo, claro (naturalmente transparente), duro e bastante frágil feito de monômero de estireno. Por outro lado, o HIPS tem resistência ao impacto superior, resistência aprimorada a rachaduras por tensão e fissuras causadas por líquidos orgânicos, óleos e gorduras. As proporções de mistura entre o GPPS e o HIPS irão depender das necessidades funcionais específicas da aplicação final do produto. As propriedades relevantes disponibilizadas pela ficha técnica do GPPS e do HIPS foram obtidas mediante cálculo médio, considerando a mistura composta por 50% de cada material, e estão apresentadas na Tabela 6. Desta forma foram selecionados os Fornecedor 1, 2 e 4 presentes na Tabela 3. Devido a existirem duas matérias-primas com a mesma base polimérica foram dados diferentes nomes, PHBH_1 e o PHBH_2, correspondendo ao fornecedor 1 e 2 respectivamente. As fichas técnicas destas três matérias-primas foram disponibilizadas pelos fornecedores e algumas das suas propriedades encontram-se no Anexo III, IV e V, respectivamente.

Tabela 6 - Propriedades da mistura 50/50 de GPPS e HIPS

	Método	Unidade	50/50 GPPS e HIPS
MFI	ISO 1133	g/10min	8,25 (200°C-5kg)
Massa Volúmica	ISO 1183	g/cm ³	1,05
Modulo de Tensão	ISO 527-2	MPa	2525
Modulo de Flexão	ISO 178	MPa	2375
Alongamento na Rutura	ISO 527-2	%	31
HDT	ISO 75-2A	°C	82
Temperatura de Vicat	ISO 306	°C	87

A Figura 15 apresenta os materiais estudados na forma de grânulos.



Figura 15- Aspeto visual dos materiais utilizados: GPPS+HIPS; PHBV; PHBH_1; PHBH_2.

3.2 Técnicas de Caracterização da Matéria-prima

A caracterização da matéria-prima é crucial para prever o desempenho do material em diferentes aplicações. O comportamento reológico constitui-se como ferramenta valiosa na correlação entre as propriedades dos materiais e o seu comportamento aquando da sua produção e processamento [68]. Foi realizado um teste de DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura) para a identificação da entalpia de fusão, a temperatura de transição vítrea e grau de cristalização do material. Este ensaio é uma ferramenta valiosa para estudar termicamente os materiais e auxiliar na determinação da temperatura a ser utilizada no ensaio de MFI (índice de fluidez). É importante ressaltar que, devido à falta de informações sobre o índice de fluidez nas fichas técnicas, o teste de MFI precisa de ser realizado para caracterizar o material em questão. Além disso, a identificação dos grupos funcionais e da presença de outros materiais foi realizada por meio do ensaio de FTIR (Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier), contribuindo para a caracterização química do material.

3.2.1 Caracterização Física

Massa Volúmica

A realização de um ensaio para determinar a massa volúmica da matéria-prima é um processo fundamental para a caracterização. A massa volúmica é uma propriedade física que tem influência direta sobre as propriedades do produto final, tais como resistência, durabilidade e fluabilidade[63].

A medição da massa volúmica foi realizada seguindo o princípio de Arquimedes utilizando a balança digital *Keren Abt220-4M* e um recipiente com etanol com uma massa volúmica aproximada de 0,790 g/cm³. Foram realizados 5 ensaios a cada matéria-prima, na forma de grânulo.

3.2.2 Caracterização Térmica

Calorimetria Diferencial de Varrimento

O método DSC permite quantificar a diferença de energia absorvida ou libertada sob a forma de calor entre uma amostra de material e uma amostra padrão, em função do aquecimento ou arrefecimento, sob uma atmosfera controlada. Esta técnica mede as temperaturas e o fluxo de calor associado às transições dos materiais em função da temperatura e do tempo. Desta forma, são fornecidas informações qualitativas e quantitativas sobre mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos (absorção de calor), exotérmicos (libertação de calor) ou mudanças de capacidade calorífica [69].

O ensaio foi realizado segundo a norma ISO 11357-1:2016 utilizando o equipamento da marca Netzsch, modelo DSC 200 F3 Maia, numa atmosfera inerte.

Numa primeira etapa, os materiais PS e PHBV foram sujeitos a um primeiro aquecimento entre 0°C e 200°C sendo, posteriormente, expostos a um arrefecimento a 10°C por minuto desde a temperatura máxima, 200°C, até à temperatura mínima, 0°C. Em seguida, procedeu-se novamente ao aquecimento das amostras, no mesmo intervalo de temperaturas. Relativamente às amostras PHBH_1 e PHBH_2, foram realizados dois ciclos de aquecimento e um arrefecimento, com um intervalo de temperaturas entre -40°C e 200°C, utilizando uma velocidade de varrimento de 10°C por minuto. Para apagar qualquer possível interferência do histórico térmico anterior, o primeiro varrimento de aquecimento foi desconsiderado e as análises foram focadas nos dados obtidos durante os varrimentos de arrefecimento e segundo aquecimento.

As condições utilizadas no ensaio de DSC estão resumidas na Tabela 7.

Tabela 7- Condições utilizadas na realização dos ensaios de DSC

Amostra	Massa (mg)	Velocidade de varrimento (°C /min)	Intervalo de temperaturas do ensaio (°C)
PS	11,982	10	0 - 200
PHBV	11,826	10	0 - 200
PHBH_1	11,368	10	-40 - 200
PHBH_2	11,383	10	-40 - 200

Através deste ensaio é possível obter a temperatura de fusão com base no pico endotérmico e, a entalpia de fusão (ΔH_f) pode ser calculada com base na área do pico. Estes valores foram obtidos recorrendo ao *software Proteus* da Netzsch. Através da curva de DSC é possível calcular o grau de cristalinidade (X_c) através equação 1:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{100}^0} \times 100 \quad (1)$$

Onde,

X_c é o grau de cristalinidade da amostra, em percentagem (%);

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

ΔH_{100}^0 é entalpia de fusão do PHBV e PHBH 100% cristalino, valor tabelado 146 J/g e 115 J/g, respetivamente [70][71][72].

3.2.3 Caracterização Reológica

Índice de Fluidez

Devido à falta de conhecimento sobre o MFI dos materiais, foi necessário recorrer às temperaturas de fusão obtidas no ensaio de DSC para auxiliar na seleção da temperatura apropriada a ser utilizada.

De modo a caracterizar o comportamento reológico do PHBV, PHBH_1 e PHBH_2 foram realizadas medições de MFI, em condições padrão, sendo expresso em g/10 min.

O ensaio de MFI foi realizado duas vezes para cada amostra e todos baseados na norma DIN EN ISO 1133-1, usando o MFI *Daventest* a uma temperatura de 200°C e com uma carga de 2,16 kg, de forma a ser comparado com o índice de fluidez do poliestireno. A recolha das amostras foi

feita em intervalos de 60 segundos para o GPPS e HIPS e prosseguiu-se com a pesagem das amostras retiradas na balança *Crystal Therm, Gibertini*. No caso do material PHBV, PHBH_1 e PHBH_2 a recolha das amostras foram realizadas em intervalos de 10 segundos devido à fluidez do material ser maior.

Através das amostras recolhidas, foi calculada a média das massas. Desta forma, de modo a determinar a facilidade com que o material tem em fluir, foi calculado o valor de MFI para o poliestireno, o PHBV, o PHBH_1 e o PHBH_2 através da Equação 2.

$$MFI = \frac{t_{ref} \times m}{t} \quad [73] \quad (2)$$

Onde,

t_{ref} é o tempo de referência, 10 minutos (600 segundos);

m é a massa média, em gramas, dos cortes;

t é o intervalo de tempo de corte, em segundos.

Após o ensaio de MFI do PHBH_2, devido ao elevado valor obtido, foi necessário a realização de novos ensaios utilizando a mesma carga de 2,16 Kg a uma temperatura de 150°C e 160°C.

3.2.4 Caracterização Química

Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

A Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) permite identificar e verificar os materiais presentes na amostra, monitorizar a pureza dos componentes isolados, sendo, por isso, muito utilizada para caracterizar materiais poliméricos. Esta técnica informa quais são os diferentes grupos funcionais e ligações químicas que estão presentes no material com base nas suas frequências de vibração específicas, que por sua vez estão relacionadas com os níveis de energia dos materiais [74]. A espetroscopia de infravermelho utiliza uma fonte externa para incidir um feixe de radiação numa amostra de material. Após atingir a amostra, uma fração da radiação incidida é absorvida, resultando num espectro de absorção para uma determinada gama de comprimento de onda, que corresponde à frequência de vibração de uma dada ligação química na amostra.

O equipamento utilizado foi o *FT/IR-4100*, da marca *JASCO*, para a realização da análise. Foram realizadas duas réplicas de cada amostra no modo transmitância, em uma faixa de

comprimento de onda de 4000 cm^{-1} a 600 cm^{-1} . O branco das amostras foi obtido por meio da leitura do espectro de transmitância do ar. Com o objetivo de validar a presença de polihidroxicanoatos foram realizadas pesquisas literárias tal como o estudo empreendido por Abbasi et al. 2022^[75] relativamente às propriedades térmicas, mecânicas e reológicas de biopolímeros de poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi valerato). Algumas das bandas mais importantes incluem a banda de alongamento C=O em torno de 1740 cm^{-1} , a banda de estiramento C-H em torno de 2900 cm^{-1} e as bandas de deformação CH_2 em torno de 1450 e 1375 cm^{-1} [75].

3.3 Processo de Extrusão

Para a extrusão das diferentes folhas foi utilizada a linha de laboratório de co-extrusão da empresa, com três extrusoras monofuso acopladas a uma cabeça de extrusão como se verifica no Anexo VI. A feira tem uma abertura dos lábios de até 2 mm, de forma a produzir folha com as especificações pretendidas. Com o objetivo de assegurar que o produto final apresente resistência adequada para suportar o manuseio, a pressão e o peso do líquido ou alimento contidos no copo, foi selecionada uma espessura de $1250\text{ }\mu\text{m}$. As folhas com maior espessura tendem a oferecer maior resistência mecânica e apresentam uma maior capacidade de suportar maior estiramento durante o processo de termoformação [32]. Esta dimensão foi aplicada aos demais materiais utilizados, PS, PHBV, PHBH_1 e PHBH_2. Ao estabelecer uma espessura padronizada, $1250\text{ }\mu\text{m}$, é possível realizar análises e avaliações mais precisas das características dos materiais, bem como comparar o seu desempenho em termos de resistência, durabilidade e outras propriedades relevantes.

3.3.1 Secagem do Material

Os materiais PHBV e PHBH contêm grupos hidroxilo na estrutura molecular que podem interagir com as moléculas de água presentes no ar, resultando assim na sua absorção. Isto confere-lhes características higroscópicas, pois a estrutura ordenada permite que as moléculas de água se insiram nos espaços entre as cadeias poliméricas [63][65]. A humidade absorvida pode afetar as propriedades físicas e mecânicas dos materiais, bem como comprometer o processo de extrusão. Efetivamente, em algumas estruturas poliméricas, a humidade provoca uma reação de hidrólise na extrusora, que resulta numa redução do peso molecular do polímero e, naturalmente, um menor desempenho das propriedades [65].

Capítulo III- Componente Experimental

A secagem do material foi efetuada de acordo com as recomendações fornecidas pelos diferentes fornecedores. Na Tabela 8 estão presentes as horas e a temperatura utilizada para a secagem dos diferentes materiais antes do processo de extrusão.

Tabela 8- Tempo e temperaturas de secagem aplicadas aos diferentes materiais

	Horas de Secagem	Temperatura (°C)
PHBV	3	80
PHBH_1	3	80
PHBH_2	2	70

Este processo foi realizado utilizando um desumidificador presente na empresa composto por duas fases distintas, sendo a primeira o aquecimento dos grânulos, que resulta na migração das moléculas de água para a superfície dos mesmos, seguida da extração da humidade através da circulação de ar.

3.3.2 Extrusão

Na Tabela 9 são apresentadas as condições de processamento para o poliestireno (50% de GPPS e 50% de HIPS).

Tabela 9- Condições de processamento de extrusão de folha de PS (GPPS + HIPS)

Condições de processamento da extrusão – GPPS/HIPS	
Temperatura da extrusora 1	205°C/225°C/230°C/230°C/230°C/230°C
Velocidade do parafuso da extrusora 1	185 rpm
Temperatura dos blocos	215°C
Temperatura da feira	215°C
Temperatura dos rolos de arrefecimento	50°C/62°C /60°C
Velocidade dos rolos de arrefecimento	2,08 m/min
Velocidade do rolo de puxo	2,28 m/min
Tensão de bobinagem	40 %

Capítulo III- Componente Experimental

A Tabela 10 mostra as condições de processamento para o material PHBV.

Tabela 10- Condições de processamento de extrusão de folha PHBV

Condições de processamento da extrusão - PHBV	
Temperatura da extrusora 1	158°C/170°C/177°C/184°C/178°C/180°C
Velocidade do parafuso da extrusora 1	145 rpm
Temperatura dos blocos	180°C
Temperatura da feira	180°C
Temperatura dos rolos de arrefecimento	20°C /22°C /19°C
Velocidade dos rolos de arrefecimento	0,65 m/min
Velocidade do rolo de puxo	1,22 m/min
Tensão de bobinagem	45%

Na Tabela 11 estão presentes as condições de processamento para a matéria-prima PHBH_1.

Tabela 11- Condições de processamento de extrusão de folha PHBH_1

Condições de processamento da extrusão PHBH_1	
Temperatura da extrusora 1	145°C/147°C/148°C/146°C/155°C/165°C
Velocidade do parafuso da extrusora 1	85 rpm
Temperatura dos blocos	170°C
Temperatura da feira	165°C
Temperatura dos rolos de arrefecimento	20°C /18°C /19°C
Velocidade dos rolos de arrefecimento	0,33 m/min
Velocidade do rolo de puxo	1,43 m/min
Tensão de bobinagem	45%

Na Tabela 12 estão presentes as condições de processamento para a matéria-prima PHBH_2.

Tabela 12- Condições de processamento de extrusão de folha PHBH_2

Condições de processamento da extrusão PHBH_2	
Temperatura da extrusora 1	140°C/147°C/140°C/140°C/150°C/155°C
Velocidade do parafuso da extrusora 1	125 rpm
Temperatura dos blocos	160°C
Temperatura da feira	160°C
Temperatura dos rolos de arrefecimento	20°C /18°C /17°C
Velocidade dos rolos de arrefecimento	0,86 m/min
Velocidade do rolo de puxo	1,10 m/min
Tensão de bobinagem	30%

3.4 Caracterização da Folha Extrudida

3.4.1 Caracterização Térmica

Análise Mecânica Dinâmica

A análise mecânica dinâmica (DMA) é uma técnica que permite determinar de forma rápida e eficiente as propriedades termomecânicas dos materiais. Estas propriedades incluem o módulo elástico e o módulo viscoso, sendo medidas em relação à temperatura, frequência ou tempo [70]. O DMA também permite determinar a transição vítrea medindo as mudanças nas propriedades mecânicas do material, como o módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e fator de perda ($\tan \delta$) à medida que a temperatura é aumentada. Durante o ensaio, a T_g é identificada como uma transição abrupta nas curvas de módulo ou fator de perda em relação à temperatura [76][77].

De modo a determinar a transição vítrea que não foi identificada no ensaio de DSC para a matéria-prima PHBV, foram realizados ensaios de DMA, com recurso ao equipamento *Triton Technology*, equipado com o modo tração. A temperatura de transição vítrea do PHBV foi estimada no pico da curva $\tan \delta$, que corresponde ao ponto na região de transição onde o material tem a resposta mais viscosa à deformação [77]. As amostras foram cortadas com uma largura de 3 mm e um comprimento de 20 mm, aproximadamente. A espessura foi determinada através da média de três pontos diferentes para cada amostra, utilizando um micrómetro da MITUTOYO Absolute, com precisão de 0,01mm. Depois de cortados, as amostras foram fixas no aparelho com uma distância entre amarras de 10 mm. Foi utilizada uma frequência constante de 1 Hz variando a temperatura de -60°C a 100°C .

Temperatura de Amolecimento Vicat

O ensaio de temperatura de Vicat é um teste utilizado para determinar a resistência térmica e a temperatura de amolecimento de materiais. Este ensaio foi efetuado de acordo com a norma ISO 306, com base no método B50, usando o equipamento *Ray-Ran HDT-VICAT Softening Point Apparatus*. Este equipamento é constituído por duas estações, incorporadas com duas agulhas, que penetram o material a uma profundidade de 1,5 mm sob a ação de uma carga, que no caso foi 5 kg. As agulhas são posteriormente mergulhadas num banho de óleo de silicone a uma temperatura inicial de 23°C , aumentando $50^{\circ}\text{C}/\text{h}$. Foram realizados 3 ensaios para cada material de modo a permitir avaliar a reprodutibilidade dos resultados.

3.4.2 Caracterização Dimensional

Para a caracterização dimensional foi avaliada a variação da espessura ao longo de 2 metros de folha extrudada. Foram marcados 5 pontos, igualmente espaçados, ao longo da largura da folha, como constatado na Figura 16. A análise destes pontos permitiu identificar possíveis variações ou irregularidades na espessura, fornecendo uma visão detalhada da qualidade do processo de extrusão utilizado.

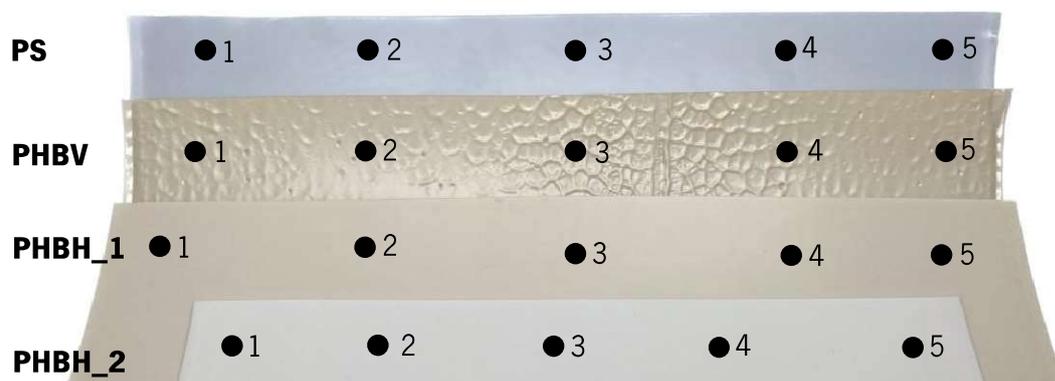


Figura 16- Representação da marcação dos pontos para medição da espessura.

3.4.3 Caracterização Ótica

Avaliação da Cor e Opacidade

As três folhas extrudadas foram avaliadas quanto às suas características estéticas de modo a identificar defeitos e a perceber a cor e transparência das mesmas.

Com o intuito de avaliar tanto a cor quanto a opacidade das folhas extrudadas foi utilizado o espectrofotômetro *X-rite color i5*, disponível na empresa Intraplás. Um espectrofotômetro é um instrumento que mede a quantidade de luz refletida por uma superfície podendo ser usado para a medição de cor, opacidade e outras características como o brilho. É um sistema de três coordenadas, em que L^* caracteriza a luminosidade numa escala de 0 para o preto a 100 para o branco. A coordenada a^* corresponde à proporção vermelho/verde que toma valores positivos para as cores vermelhas e negativos para as verdes. A coordenada b^* representa a proporção amarelo/azul com valores positivos para os amarelos e negativos para os azuis (Figura 17) [78][79].

A variação de cor é calculada segundo a Equação 3 onde ΔL , Δa e Δb correspondem, respetivamente, à variação das coordenadas L^* , a^* e b^* relativamente à amostra de referência, que foi considerado o poliestireno [79][80]:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \quad (3)$$

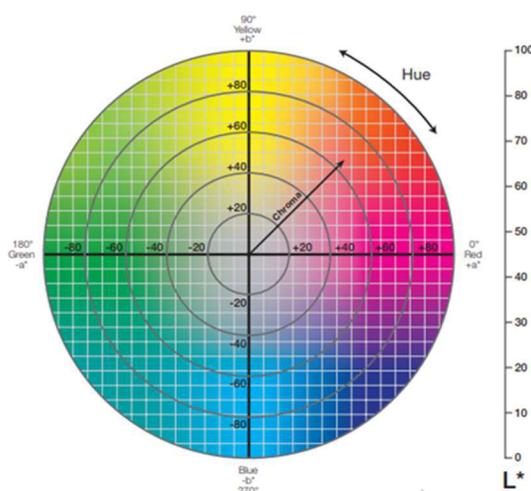


Figura 17- Coordenadas do sistema CIE Lab [79].

O método utilizado para medir a opacidade foi o método do fundo. Este procedimento consiste em comparar a quantidade de luz transmitida pela amostra quando ela está diante de um fundo branco (luz incidente) e um fundo preto (ausência de luz incidente). Esta comparação permite avaliar a capacidade do material em bloquear a passagem da luz e determinar a opacidade [81].

Durante a medição com fundo branco, a luz incidente atravessa a amostra e uma parte é transmitida. A quantidade de luz transmitida é registada pelo instrumento de medição. Em seguida, durante a medição com fundo preto, a luz incidente é bloqueada pela amostra, resultando na ausência de luz transmitida. Novamente, essa ausência de luz transmitida é medida e registada. Ao comparar as duas leituras, é possível determinar a opacidade da amostra [81]. Para cada material foram realizadas 3 medições. Numa segunda fase foram obtidas as coordenadas do sistema CIE Lab, na gama do visível, entre 360 e 750 nm e foi utilizado um feixe de luz de 10 nm de largura.

3.4.4 Caracterização Mecânica

Ensaio de Tração

O ensaio de tração desempenha um papel crucial na avaliação da resistência do material, assegurando a adequada capacidade da folha extrudida resistir às tensões e às cargas que são impostas durante o manuseio, transporte e uso da embalagem. Neste ensaio será avaliada a tensão à rotura, o módulo de elasticidade e a deformação dos diferentes materiais. Através da tensão à rotura consegue-se avaliar o desempenho do material da embalagem. O módulo de

elasticidade permite que o material mantenha a forma e estrutura durante o uso, garantindo a estabilidade e a resistência necessárias para proteger o conteúdo embalado.

O ensaio foi realizado segundo a norma ISO 527-2, utilizando provetes padronizados, cortados no sentido longitudinal e transversal em relação à direção de extrusão do material [82]. Para isso, foram cortados 10 provetes, com uma largura de 25 mm e um comprimento de 120 mm. Depois de cortados, mediram-se as espessuras de cada provete nos três pontos assinalados na Figura 18, com um micrómetro da *MITUTOYO Absolute*, com precisão de 0,01 mm, de modo a calcular a média para assim inserir no sistema. Os ensaios foram realizados na máquina de ensaios de tração universal, *INSTRON 5969*, considerando uma distância entre amarras de 75 mm e uma velocidade de 50 mm/min.

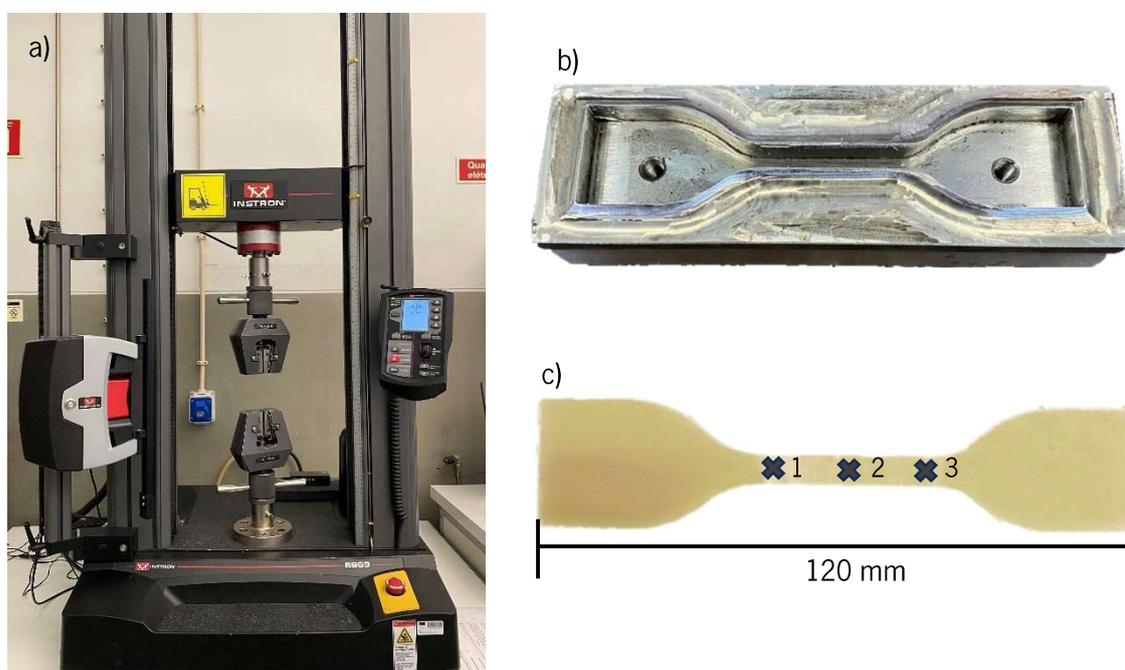


Figura 18- a) Máquina utilizada para ensaio de tração, *INSTRON 5969* b) cortantes em forma de provete com dimensões padronizadas c) provete com marcações para medição de espessura.

3.4.5 Caracterização Física

Capacidade de Absorção de Água

A absorção de água pode ter impactos significativos nas propriedades dos materiais durante os processos, afetando a integridade e o desempenho da embalagem final, além de influenciar a durabilidade e estabilidade dimensional ao longo do tempo. Materiais que absorvem água podem sofrer expansão, deformação ou perda de propriedades mecânicas quando expostos à humidade. Portanto, a avaliação da absorção de água permite prever o comportamento do material e garantir

que a embalagem mantém a integridade e funcionalidade [83]. Porém, valores de absorção de água acima de 2% podem ser considerados inaceitáveis para embalagens de contato alimentar, pois comprometem a segurança e a qualidade dos alimentos embalados [27]. O estudo realizado por Cruz-Tirado et al., [58] referido na secção 2.6.2, identificou a absorção de água como uma das principais dificuldades das bandejas, limitando a funcionalidade para uso exclusivo para alimentos secos. O ensaio da capacidade de absorção de água é realizado segundo a norma ASTM D570. Para esta finalidade, foram preparadas 10 amostras em forma de disco, cada uma com um diâmetro de 50 mm. As amostras foram submetidas a um processo de secagem numa estufa, durante 24 horas, a uma temperatura de 50°C e posteriormente foram imersas em água destilada durante 2 horas. Através da balança *Sartorius BP221S* as amostras foram pesadas imediatamente antes e após a imersão. A capacidade de absorção de água foi determinada através da aplicação da seguinte equação [83]:

$$\text{Capacidade absorção de água (\%)} = \frac{w_f - w_i}{w_i} \times 100 \quad (4)$$

Onde,

w_f - peso imediatamente após a imersão em água destilada

w_i - peso antes da imersão

3.5 Termoformação

Um estudo preliminar de termoformação dos materiais foi realizado utilizando a máquina de termoformar *Formech 450DT*, ilustrada na Figura 19, em conjunto com a câmara termográfica FLIR. O processo de termoformação utilizado consistiu na utilização de vácuo, conforme ilustrado na Figura 7, na secção 2.5. A presença da câmara termográfica, também representada na Figura 19, permitiu a medição da temperatura da folha após o tempo de aquecimento e antes da subida do molde. Desta forma, foi possível determinar o intervalo de temperatura adequada para o processamento de cada material. Além disso, foram obtidos dados precisos sobre o comportamento térmico de cada matéria-prima durante o processo de termoformação, o que contribuiu para a compreensão da termoformabilidade.

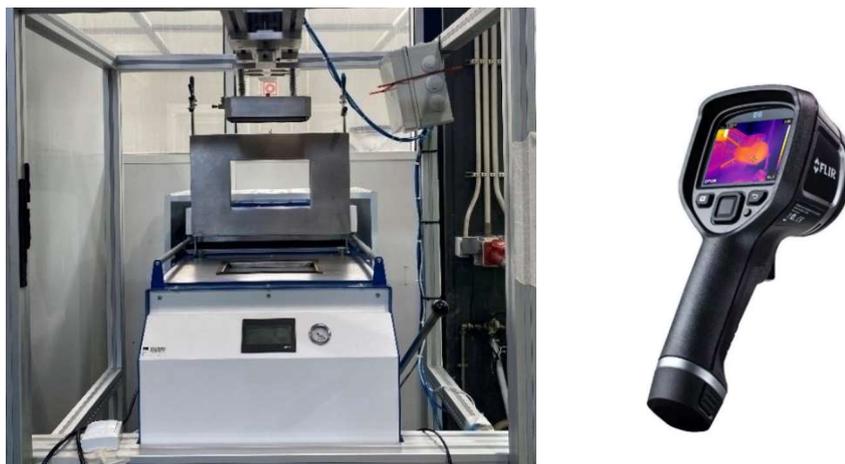


Figura 19- Máquina de termoformação Formech 450DT e câmara termográfica FLIR, respetivamente.

O processo de termoformação tem início com a colocação e fixação manual das folhas, pré-cortadas, na máquina de termoformar. O aquecimento ocorre de maneira unifacial, sendo iniciado e finalizado através do avanço e recuo manual do sistema de aquecimento localizado na parte superior da folha. Este sistema de aquecimento é composto por quatro resistências de quartzo, garantindo uma temperatura uniforme ao longo da superfície da folha. Após o tempo de aquecimento, o motor de vácuo é acionado, enquanto o sistema de aquecimento recua para a posição inicial e o molde é elevado em direção à folha previamente aquecida. Após a moldação e arrefecimento da folha (aproximadamente 10 segundos), o vácuo é desativado. Por fim, o molde é manualmente deslocado até à sua posição inicial e a folha termoformada é retirada. O processo de termoformação foi realizado com um molde protótipo fêmea com três cavidades com a mesma dimensão. O desenho técnico do molde utilizado está presente no Anexo VIII. A inserção possui um comprimento de 60 mm, uma largura de 40 mm e uma profundidade de 30 mm, como pode ser observado na Figura 20.

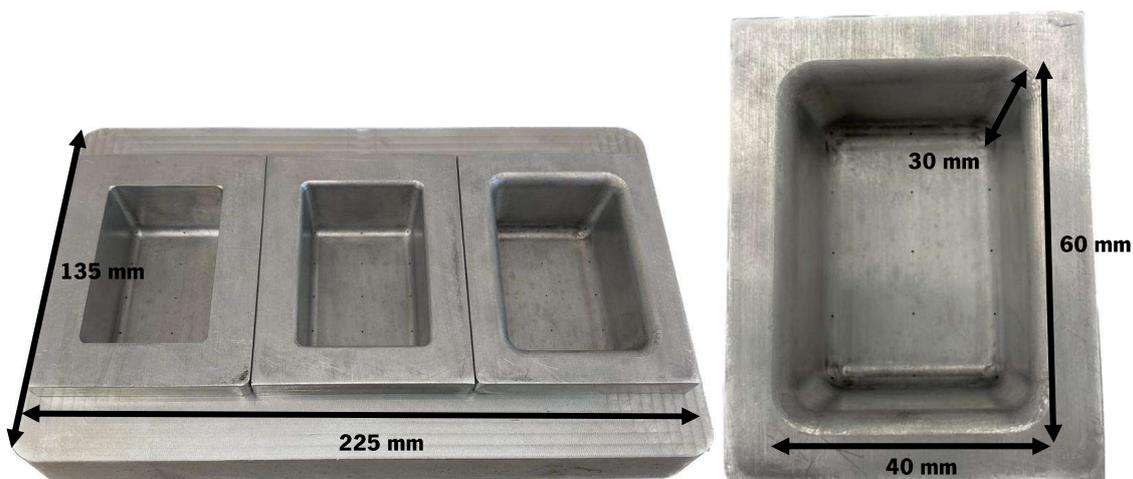


Figura 20- Molde de alumínio utilizado e respetivas dimensões de cada cavidade.

Apesar de a deformação não ser linear no processo de termoformação é possível realizar uma aproximação à razão de enformação e à razão de estiramento pressupondo-se que o material enforme adequadamente ao formato do molde presente na Figura 20. A razão de enformação é calculada através da divisão da área final da peça após o processo de termoformação pela área inicial (Equação 5). Com base nas dimensões das inserções, a área inicial é de 2400 mm² e a área final é 7200 mm². Conclui-se que o material tem uma razão de enformação de aproximadamente 3, desde que o processo de termoformação seja concluído com sucesso. No caso da razão de estiramento, presente na Equação 6, o comprimento da peça moldada é de 100 mm (soma do comprimento, largura e altura da inserção) e o comprimento inicial da folha é de 60 mm. Desta forma, a razão de estiramento é aproximadamente 1,67.

$$\text{Razão de enformação} = \frac{\text{Área da peça final}}{\text{Área da folha}} \quad (5)$$

$$\text{Razão de estiramento} = \frac{\text{Comprimento da peça moldada}}{\text{Comprimento inicial da folha}} \quad (6)$$

3.6 Produto Final

De modo a validar de forma completa o conceito de utilização de materiais biodegradáveis optou-se por desenvolver um copo de iogurte como produto final, levando em consideração o foco na indústria láctea.

A sustentabilidade é um aspeto fundamental na criação dos produtos, sendo importante que a produção de resíduos seja minimizada em todas as etapas do seu ciclo de vida, desde a conceção até ao descarte do produto. Além disso, para garantir o sucesso do produto, é necessário que o seu *design* seja atraente e capaz de chamar a atenção do consumidor final, influenciando diretamente a decisão de compra. A geometria do copo deve também cumprir com vários requisitos de forma a garantir o máximo de uniformidade de espessura, resistência dos cantos, capacidade de empilhamento e rigidez estrutural.

Para o *design* dos copos foi utilizada a ferramenta *AutoCad LT 2023* onde se obtiveram os modelos 3D (Figura 21) e os desenhos técnicos (Figura 22).



Figura 21- Desenho 3D dos copos obtidos na ferramenta AutoCad LT 2023.

Devido à falta de conhecimento das propriedades de termoformação do material em questão, foi decidido desenvolver as duas geometrias de copo com alturas diferentes, ilustradas na Figura 22. Esta abordagem permitiu um estudo mais aprofundado do comportamento do material durante o processo de termoformação e posteriormente determinar a razão de estiramento e enformação para as duas geometrias.

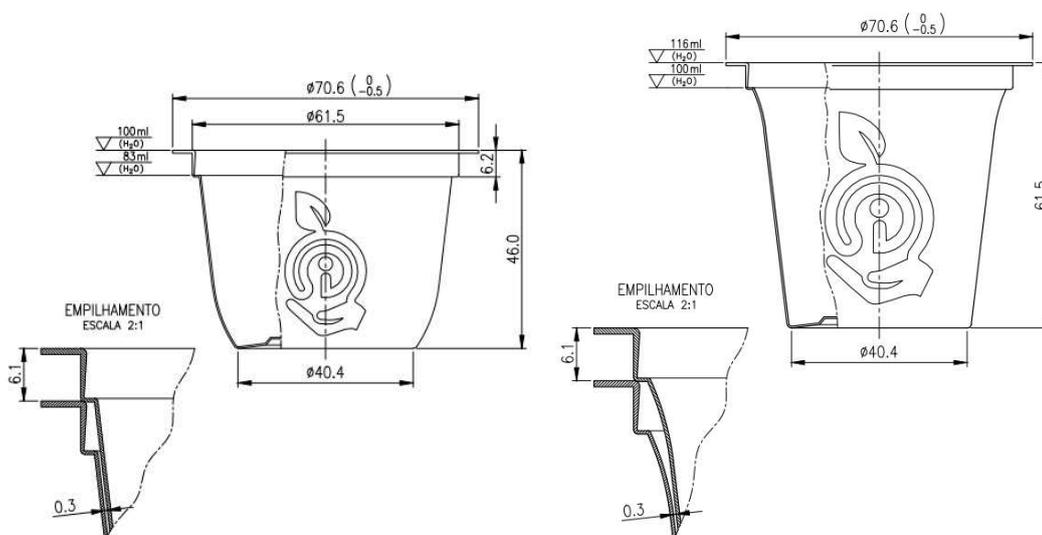


Figura 22- Desenho técnico dos dois copos com diferentes dimensões.

Os copos apresentam um diâmetro de 70,6 mm, uma vez que o molde foi criado com base num molde preexistente. A fim de otimizar os recursos e reduzir os custos, optou-se por utilizar as dimensões dos cortantes do molde obsoleto, responsável por cortar a peça moldada na forma desejada.

A altura de empilhamento utilizada é de 6,1mm, de modo que o espaçamento existente entre as paredes laterais dos copos fosse o mínimo possível, no caso 0,3 mm quando empilhados. O

protótipo 1, copo com altura de 46 mm contém formas mais arredondadas conferindo uma aparência suave e orgânica. Esta geometria facilita a remoção do iogurte por parte do consumidor, uma vez que o alimento não fica retido nos cantos. Por outro lado, o protótipo 2, copo com a altura de 61,5 mm, tem uma aparência mais uniforme. Esta altura faz com que o copo tenha maior quantidade de iogurte e espaço para o *In-Mold Embossing*.

O *In-Mold Embossing* foi concebido com foco na sustentabilidade do produto, procurando também atrair a atenção do consumidor. Desta forma, foi desenvolvida uma imagem simples (Figura 23), com a finalidade de evitar distorções durante o processo de termoformação e, simultaneamente, transmitir a mensagem de compostabilidade e identidade da empresa. Esta sinergia entre o símbolo de compostabilidade e a marca da empresa estabelece uma conexão clara entre a Intraplás e os seus valores ambientais.



Figura 23- Símbolo desenvolvido para o *In-Mold Embossing*.

A gravação no fundo do copo, representada na Figura 24, possui um papel fundamental ao fornecer informações valiosas aos consumidores. Em primeiro lugar, possibilita a identificação precisa do material utilizado na fabricação do copo, que no caso é PHA, correspondente ao símbolo 7, conhecido como "outros". Além disso, o símbolo internacional para identificação de materiais "seguros para o contato alimentar" garante que o copo é adequado para uso de bebidas ou alimentos, sem apresentar riscos à saúde. A presença do símbolo de biocompostabilidade certifica que o copo é feito de materiais biodegradáveis, indicando que este se pode decompor naturalmente após o descarte, reduzindo o impacto negativo no meio ambiente. Outra informação relevante fornecida pela gravação é o nome da empresa responsável pela produção do copo. Este detalhe é significativo, pois permite que os consumidores identifiquem a origem do produto e estabeleçam uma relação de confiança com a marca.

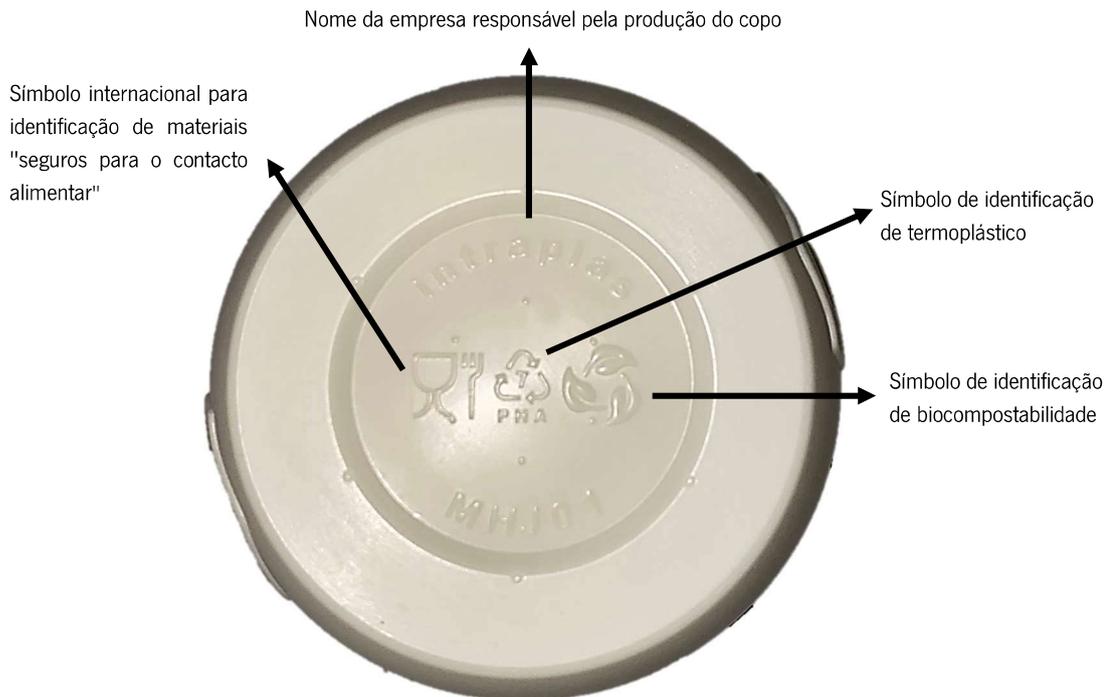


Figura 24- Gravação na base do copo: símbolos de identificação.

3.7 Termoformação do Produto Final

As ferramentas produtivas foram produzidas pela empresa, através do desenho técnico dos copos. Uma vez que as cavidades do molde têm *designs* diferentes foram necessários punções com diferentes dimensões, como representado na Figura 25.



Figura 25- Dimensão dos punções para as diferentes cavidades.

Os furos no *In-Mold Embossing* desempenham um papel fundamental ao assegurar a uniformidade do material durante a conformação ao redor do símbolo desenvolvido. A presença de furos estrategicamente localizados, representados na Figura 26, têm o propósito de distribuir o material termoplástico de maneira mais uniforme, evitando rompimentos devido à retenção de ar.



Figura 26- Representação de uma das cavidades com destaque para os furos presentes no *In-mold embossing*.

A termoformação foi realizada através de uma termoformadora protótipo, cujo aquecimento da folha é feito por resistências cerâmicas, tendo sido utilizado o molde desenvolvido para este projeto.

Uma vez que somente o material PHBH_1 evidenciou resultados promissores no decorrer do procedimento de termoformação conduzido na secção 3.5, apenas este material e o poliestireno foram testados na máquina industrial. A Tabela 13 contém as temperaturas utilizadas durante o processo de termoformação para o poliestireno e o PHBH_1, respectivamente.

Tabela 13- Condições de termoformação: Temperatura das resistências

Material	Temperatura das resistências (°C)
Poliestireno	240°C
PHBH_1	270°C

Capítulo IV – Apresentação e discussão de resultados

4.1 Estudo das Propriedades Físicas e Térmicas da Matéria-prima

Na Tabela 14 apresenta-se a massa volúmica dos três materiais estudados juntamente com o PS. Verifica-se que os valores apresentados são semelhantes às descritas na literatura [63][64]. Nanni et al. 2020^[64] constatou que a massa volúmica do PHBV é de 1,23 g/cm³, já Feijoo et al. 2022^[63] apresentou uma massa volúmica de 1,389 g/cm³ para o polímero PHBH.

Tabela 14- Massa volúmicas dos materiais estudados

Material	PS	PHBV	PHBH_1	PHBH_2
Massa volúmica (g/cm³)	1,040 ± 0,001	1,253 ± 0,005	1,378 ± 0,006	1,394 ± 0,001

Com o objetivo de adquirir uma informação acerca das propriedades térmicas relacionadas à extrusão e termoformação do material, nomeadamente no que respeita à temperatura de transição vítrea e temperatura de fusão, realizou-se ensaio de DSC. Os resultados encontram-se nas figuras 28, 29, 30 e 31.

O PS, polímero amorfo, apresenta uma transição vítrea bem definida, a 96,4°C, como se pode observar na Figura 27.

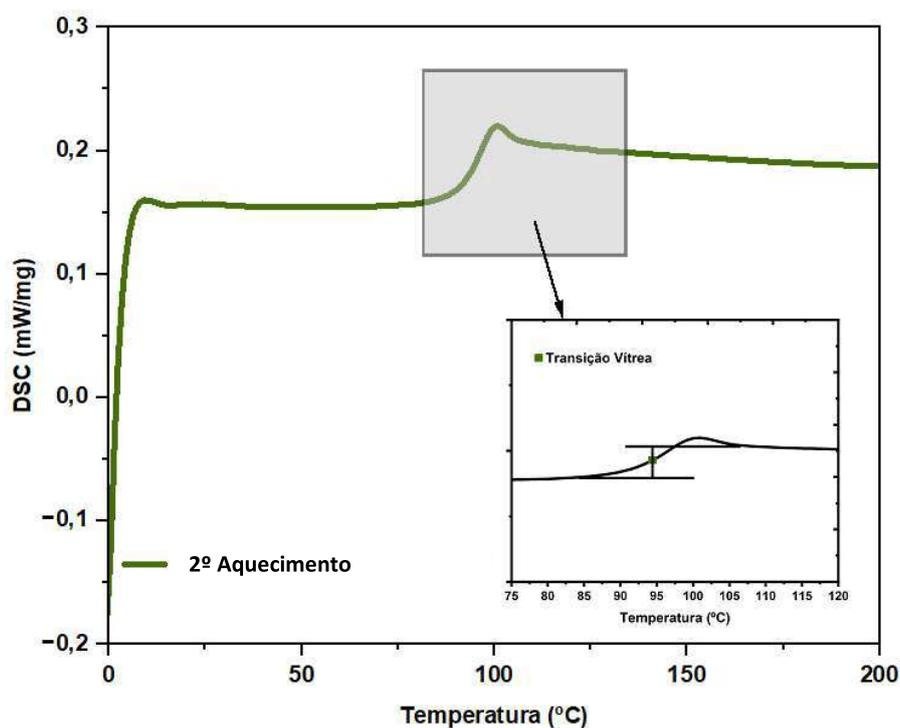


Figura 27- Segundo varrimento para a amostra PS.

Ao contrário do PS, o PHBV não apresenta uma transição vítrea bem definida, tal como constado por Phua et al. [70].

Na Figura 28, são apresentados os perfis de arrefecimento e segundo aquecimento da amostra PHBV, que se trata de um material semicristalino. Mesmo após realizar vários varrimentos num intervalo de temperaturas -40°C a 200°C , a diferentes velocidades de arrefecimento, não foi observada nenhuma mudança de estado no PHBV.

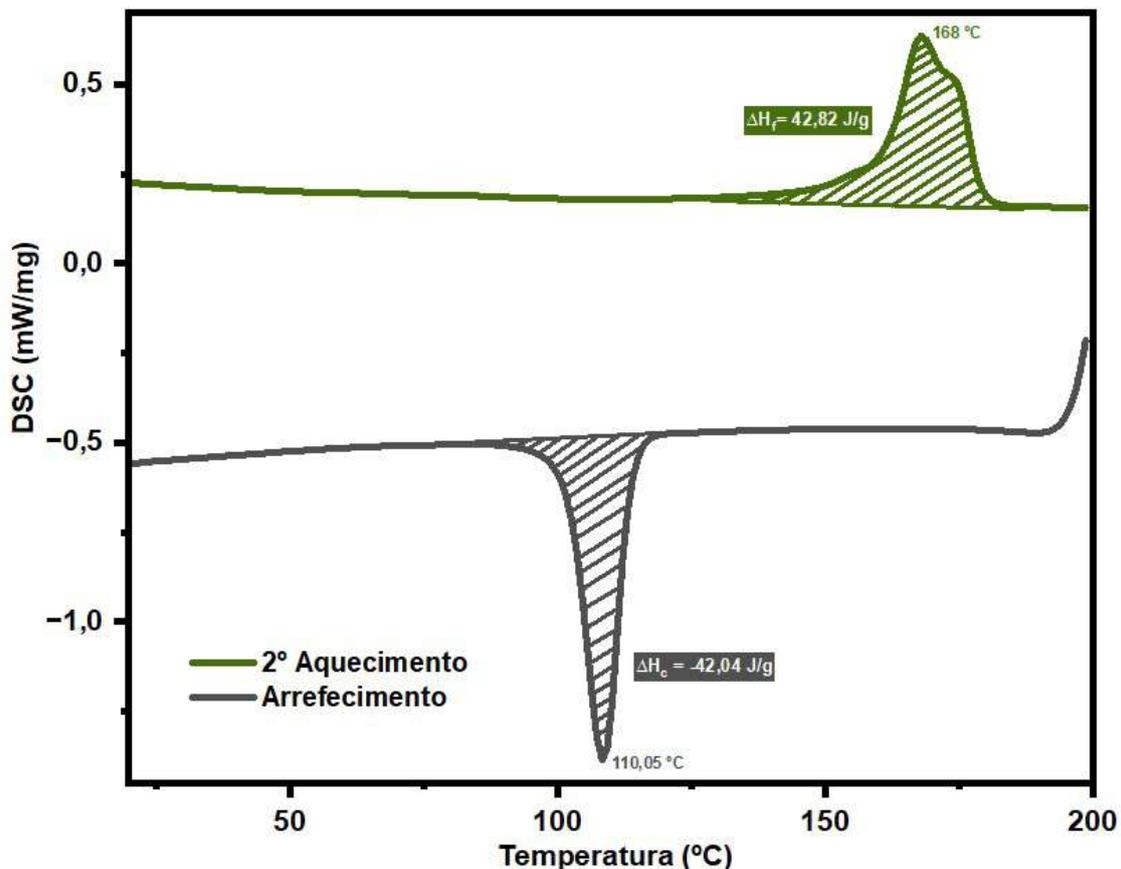


Figura 28- Arrefecimento e 2º aquecimento para a amostra PHBV.

Através da análise do pico de fusão a 168°C , é possível observar que o PHBV possui uma estrutura não regular devido à sua natureza como um copolímero. Esta característica indica que a proporção de unidades de hidroxibutirato (HB) e valerato (V) pode variar. As diferentes composições moleculares do copolímero resultam em diferentes transições térmicas, o que pode ser observado pela presença de um "shoulder" no pico de fusão [84]. De acordo com Slongo et al. 2018^[85], o PHBV pode apresentar diferentes graus de cristalinidade e morfologias, dependendo das condições de síntese e processamento. As variações na estrutura podem contribuir para a formação do "shoulder" no pico de fusão, uma vez que regiões amorfas, desordenadas ou

diferentes fases cristalinas podem estar presentes. Estas diferentes regiões podem ter temperaturas de fusão ligeiramente distintas, resultando em um perfil de fusão mais amplo e com o designado “*shoulder*”. A entalpia de fusão no segundo aquecimento é idêntica à entalpia de cristalização no arrefecimento, 42,82 J/g e 42,04 J/g, respectivamente. Isto significa que a quantidade de energia libertada durante a cristalização é idêntica durante a fusão subsequente. Desta forma, a amostra manteve a sua estrutura cristalina durante o arrefecimento e não ocorreram mudanças significativas na sua organização molecular antes da fusão no segundo aquecimento.

Os perfis de arrefecimento e segundo aquecimento da amostra PHBH_1 estão presentes na Figura 29. O copolímero PHBH é composto por (R)-3-hidroxi butirato (3HB) e (R)-3-hidroxi hexanoato (3HHx). A presença dos três picos de fusão, constatada também por Vanheusden et al. 2021 [71], pode ser atribuída à existência de regiões com diferentes proporções de 3HB e 3HHx, bem como à presença de sequências e arranjos distintos dos monómeros ao longo da cadeia polimérica.

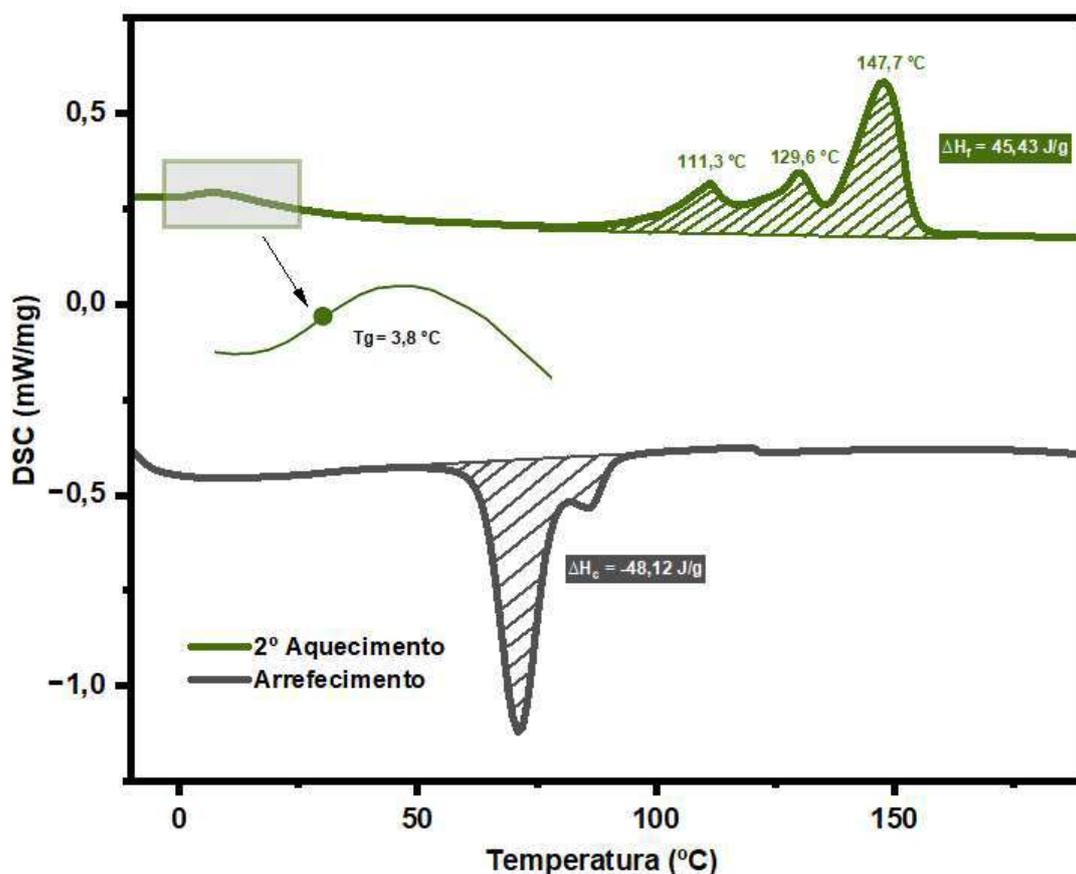


Figura 29- Arrefecimento e 2^o aquecimento da amostra PHBH_1.

As variações na composição e estrutura do copolímero podem resultar em transições de fusão com temperaturas distintas, proporcionando informações sobre a heterogeneidade da estrutura

polimérica. Além das frações de 3HB e 3HHx, é possível que haja a presença de outros materiais, o que pode contribuir para a observação de múltiplos picos de fusão no ensaio de DSC.

Neste caso, apesar de pouco perceptível, a transição vítrea ocorre aos 3,8°C revelando que o material possui regiões amorfas e uma estrutura molecular com maior mobilidade das cadeias poliméricas a temperaturas mais baixas. No caso específico do PHBH, a presença de grupos hidroxilo ao longo das cadeias poliméricas podem contribuir para uma maior flexibilidade e, conseqüentemente, para uma Tg mais baixa. A Tg baixa pode comprometer a estabilidade dimensional e a resistência térmica do material. Desta forma, é necessário realizar ensaios para compreender como a baixa temperatura pode afetar mecanicamente o produto final.

Ao comparar as entalpias de cristalização e de fusão do material, verifica-se que a entalpia de cristalização é numericamente maior (em valor absoluto) do que a entalpia de fusão. Este resultado sugere que durante o processo de cristalização, ocorre uma maior liberação de energia em comparação com a quantidade de energia absorvida durante o processo de fusão. Esta diferença de entalpias indica uma tendência do material em cristalizar e formar uma estrutura ordenada quando submetido a condições adequadas de arrefecimento [69].

Os resultados obtidos durante o processo de arrefecimento e no segundo aquecimento da amostra PHBH_2 são apresentados na Figura 30. Durante o arrefecimento, não foi observado nenhum processo de cristalização no material. No entanto, durante o segundo aquecimento, foi verificada a ocorrência de cristalização, o que sugere que o PHBH_2 requer um aquecimento prévio para induzir esse processo. Esta observação está em concordância com o resultado publicado por Xu et al. (2020)^[66], que estudaram o “comportamento de cristalização e as propriedades térmicas” de um poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxihexanoato) que, também, identificou a presença de um pico de cristalização durante o segundo aquecimento. A temperatura de transição vítrea de -3°C indica que o PHBH_2 exibe uma transição vítrea abaixo de 0°C, evidenciando a presença de propriedades amorfas a temperaturas mais baixas, nas quais as moléculas estão desordenadas e têm mobilidade limitada. Por outro lado, o pico de fusão a 146,7°C sugere a reversão da estrutura cristalina do polímero, retornando-o ao estado amorfo.

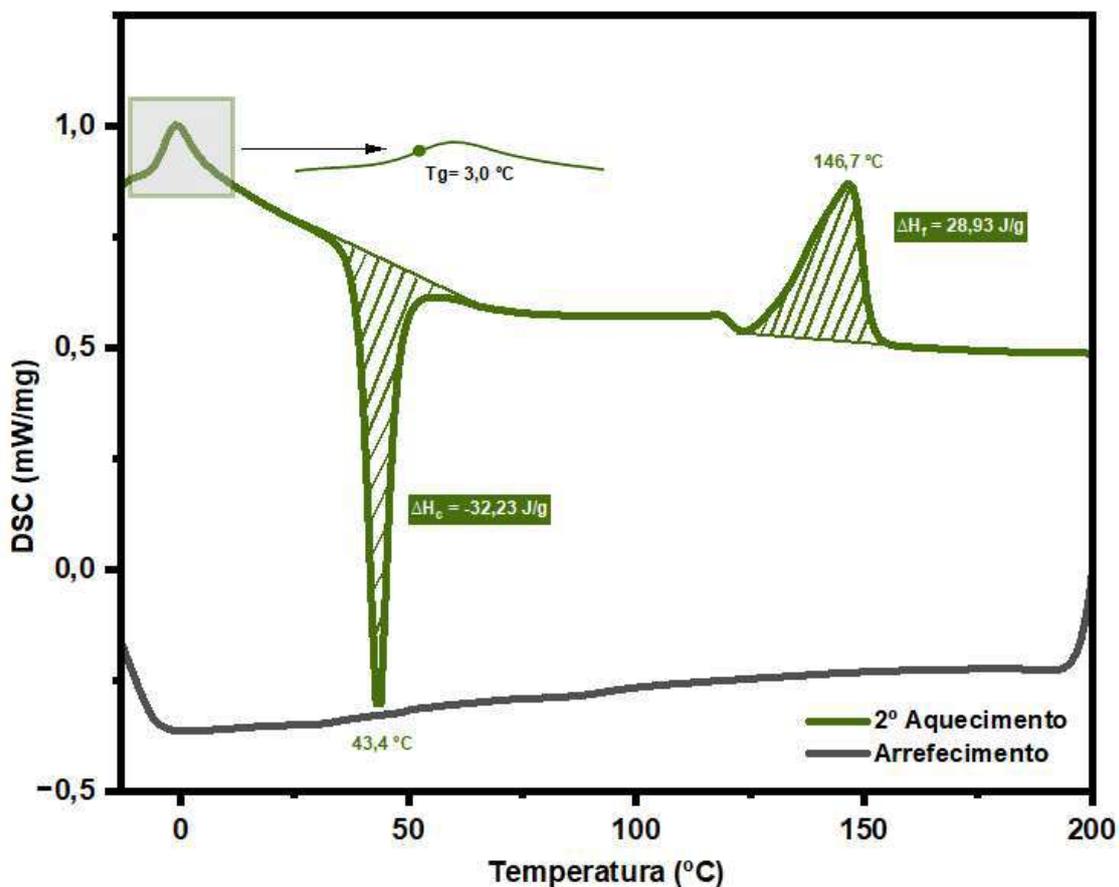


Figura 30- Arrefecimento e 2º aquecimento da amostra PHBH_2.

Para evitar a cristalização durante a termoformação deste material, é necessário um arrefecimento rápido, de modo a impedir que as moléculas tenham tempo suficiente para se organizarem numa estrutura cristalina [69].

Materiais com maior grau de cristalinidade tendem a ser mais rígidos, afetando as propriedades finais da embalagem. Com base no cálculo efetuado através da Equação 2 podemos concluir que o PHBH_1 possui uma maior tendência para a formação de estruturas cristalinas em comparação ao PHBV e ao PHBH_2.

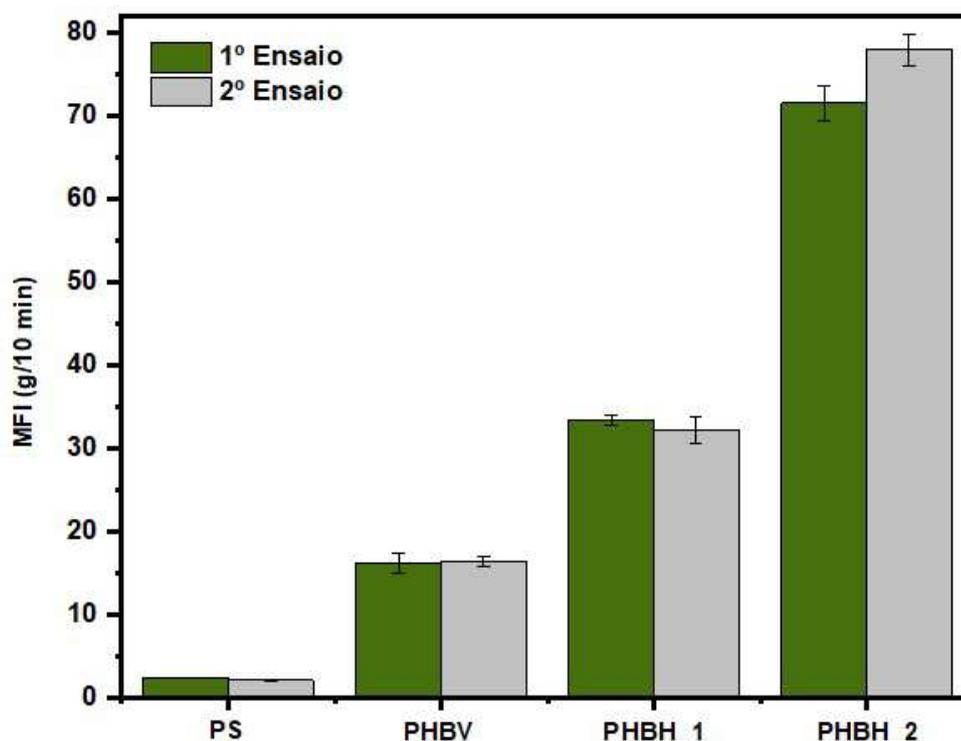
Tabela 15- Resultados obtidos no ensaio de DSC para as amostras de matéria-prima

Amostras	Tg (°C)	Tf (°C)	ΔH_f (J/g)	ΔH_c (J/g)	X_c (%)
PS	96,4	—	—	—	—
PHBV	—	168	42,8	-42,0	29,3
PHBH_1	3,8	147,7	45,4	-48,1	39,5
PHBH_2	-3,0	146,7	28,9	-32,2	25,2

Através destes resultados, também é possível antecipar a que temperatura o material irá passar por uma transição de estado possibilitando a previsão da temperatura de fusão durante o processo de extrusão para os materiais de origem natural tal como a temperatura utilizada na termoformação.

4.2 Propriedades Reológicas dos Materiais

Os resultados do índice de fluidez para as quatro matérias-primas estão apresentados na Figura 31.



Material	PS	PHBV	PHBH_1	PHBH_2	
1º Ensaio	MFI (g/10 min)	2,3 ± 0,1	16,2 ± 1,1	33,4 ± 0,6	71,5 ± 2,1
2º Ensaio	MFI (g/10 min)	2,1 ± 0,1	16,4 ± 0,7	32,2 ± 1,6	78,0 ± 1,9

Figura 31- Resultados obtidos no ensaio de MFI.

Com base nos resultados obtidos no ensaio de MFI, é possível afirmar que à temperatura de 200°C todas as matérias-primas de origem natural apresentam uma fluidez superior comparativamente ao poliestireno, resultando em maiores desafios no controlo do processo de extrusão. De modo a obter uma extrusão mais eficiente, estes materiais requerem temperaturas e pressões mais baixas em comparação com o PS. Relativamente ao processo de termoformação, será necessário utilizar temperaturas de aquecimento mais baixas ou reduzir o tempo de aquecimento para moldar o material adequadamente.

Ao analisar o gráfico da Figura 31, podemos constatar que existe uma relação direta entre o índice de fluidez e o desvio padrão. Quanto maior o índice de fluidez, maior é a probabilidade de ocorrerem variações, o que confirma a dificuldade em controlar um material com uma fluidez elevada [73].

Devido à diferença de viscosidade, os materiais com MFI elevado tendem a fluir com mais facilidade durante o processo de termoformação. Isto pode resultar numa melhor conformação do material à forma do molde, permitindo uma distribuição mais uniforme da espessura e detalhes mais precisos [45]. Por outro lado, materiais com baixo MFI geralmente possuem uma maior resistência e rigidez durante o processo de termoformação. Isto ocorre porque a menor fluidez e a maior viscosidade do material resultam numa estrutura molecular mais compacta e uma maior interconexão entre as cadeias poliméricas, o que pode não se verificar nos materiais de origem natural [32].

Com base na Figura 31 é evidente que o MFI do PHBH_2 é significativamente superior em comparação aos restantes materiais. Com a finalidade de antecipar o comportamento do PHBH_2 no processo de extrusão, e uma vez que a temperatura de fusão do PHBH_2 obtido no ensaio de DSC foi de 147°C foram realizados diversos ensaios de MFI a temperaturas inferiores a 200°C. Os resultados com os valores mais próximos do pretendido para um processo de extrusão estão apresentados na Tabela 16. Ao reduzir a temperatura de 200°C para 160°C e 150°C, observou-se uma diminuição significativa no valor do MFI. Portanto, é possível inferir que a temperatura de 200°C poderá ser muito alta para a extrusão eficiente do PHBH_2, resultando numa fluidez excessiva e possíveis problemas de controlo do processo.

Tabela 16- Resultados obtidos no ensaio de MFI para a amostra PHBH_2

Temperatura	1º Ensaio	2º Ensaio
	MFI (g/10 min)	MFI (g/10 min)
200°C (2,16kg)	71,5 ± 2,1	78,0 ± 1,9
160°C (2,16kg)	13,82 ± 0,13	14,47 ± 0,12
150°C (2,16kg)	8,82 ± 0,11	8,13 ± 0,03

4.3 Caracterização Química

O espectro de FTIR do PHBV, apresentado na Figura 32, permite observar as bandas características associadas ao material, conforme descrito por Abbasi et al. 2022^[75].

Especificamente, destacam-se as bandas a 1720 cm^{-1} e 1176 cm^{-1} , que correspondem à vibração de estiramento da ligação C=O e à vibração da ligação C–O–C, respetivamente, dos grupos éster presentes no PHBV. Adicionalmente, as bandas encontradas a 1276 cm^{-1} e 1043 cm^{-1} indicam o estiramento da ligação C–O–C. As bandas a 2975 cm^{-1} e 2933 cm^{-1} são atribuídas à vibração da ligação C–H, correspondendo ao grupo metilo e metileno, respetivamente [72]. As vibrações de deformação C–H podem ser observadas nas bandas localizadas a 1454 cm^{-1} e 1378 cm^{-1} [75].

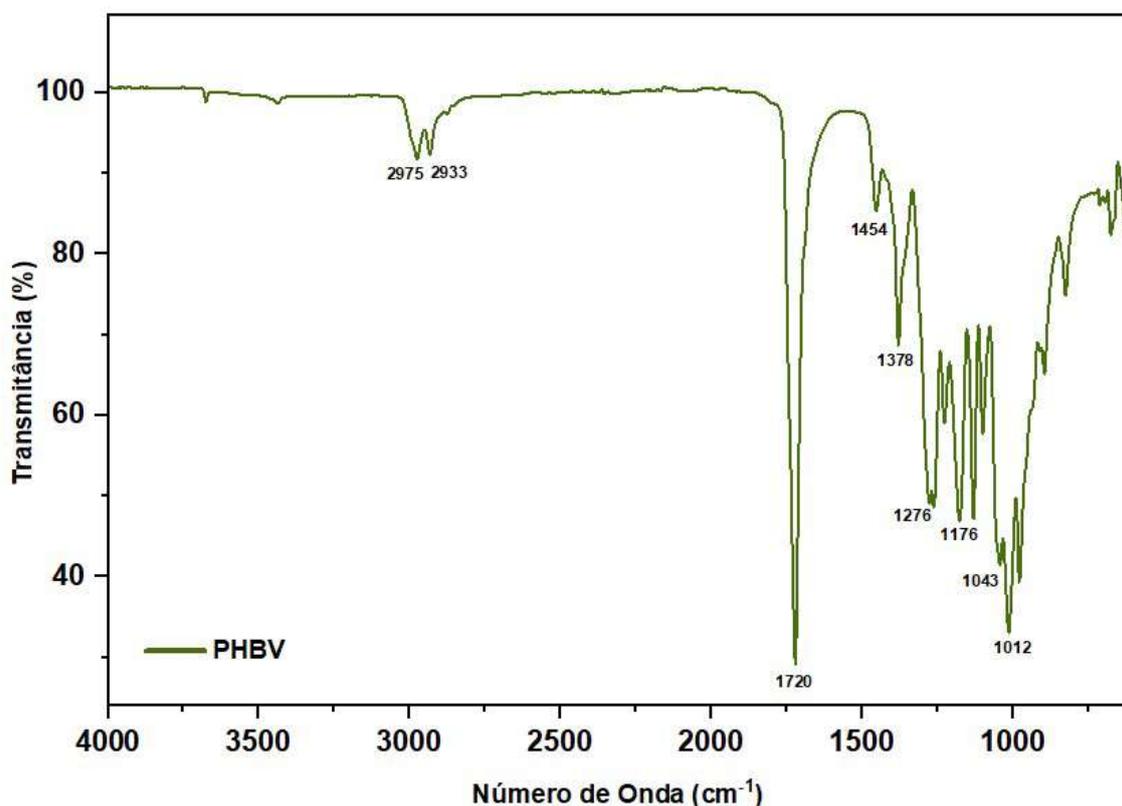


Figura 32- Espectro de FTIR no modo transmitância do PHBV.

Na Figura 33 encontra-se representado o espectro de FTIR associado ao PHBH, onde se destacam: uma banda a 1720 cm^{-1} que corresponde ao estiramento da ligação do grupo carbonilo (C=O); duas bandas a 1272 cm^{-1} e 1045 cm^{-1} que correspondem ao estiramento assimétrico e simétrico do grupo (C–O–C); uma banda a 1378 cm^{-1} relacionada à vibração de deformação dos grupos metilo (CH_3); e uma banda a 977 cm^{-1} que representa a vibração da carbonila do grupo éster (C–C) [87]. Adicionalmente, a banda a 2917 cm^{-1} é vulgarmente atribuída ao estiramento assimétrico do grupo metilo (CH_3), enquanto a banda a 2848 cm^{-1} está associada ao estiramento simétrico do grupo metileno (CH_2).

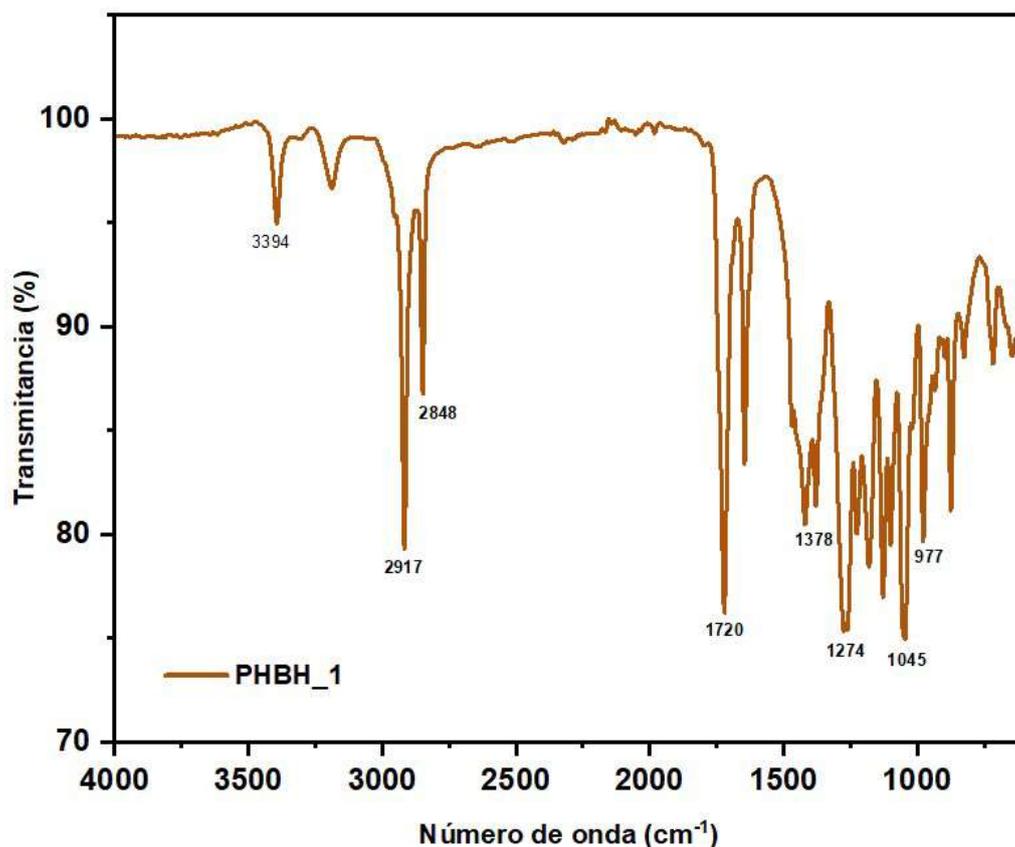


Figura 33- Espectro de FTIR no modo transmitância do PHBH_1.

O espectro de FTIR do PHBH_2, presente na Figura 34, exibe várias semelhanças com o espectro do PHBV, ilustrado na Figura 32. Ambas as matérias-primas são copolímeros que possuem grupos hidroxilo e ésteres na sua estrutura molecular. Assim, algumas bandas características, como as bandas de estiramento do grupo carbonilo (C=O) e do grupo éster (C–O) a 1720 cm^{-1} e 1272 cm^{-1} , respectivamente, estão presentes em ambos os espectros.

Além disso, é possível observar a presença da banda a 2975 cm^{-1} , que corresponde à vibração assimétrica de C–H em grupos metilo, e a banda a 2931 cm^{-1} , que corresponde à vibração simétrica de C–H em grupos metileno. A banda a 1378 cm^{-1} está associada à vibração de deformação simétrica de grupos metilo (CH_3), confirmando a presença destes grupos no PHBH. Já a banda a 1178 cm^{-1} está relacionada ao estiramento assimétrico do grupo C–O–C, indicando a presença do mesmo na cadeia do PHBH. Além disso, a banda a 1051 cm^{-1} está relacionada ao estiramento O–C–C, evidenciando a presença destas ligações no PHBH. Por fim, a banda a 977 cm^{-1} está associada à vibração de estiramento do grupo éster (C–C). Estas bandas são características do PHBH e estão em concordância com a estrutura do polímero.

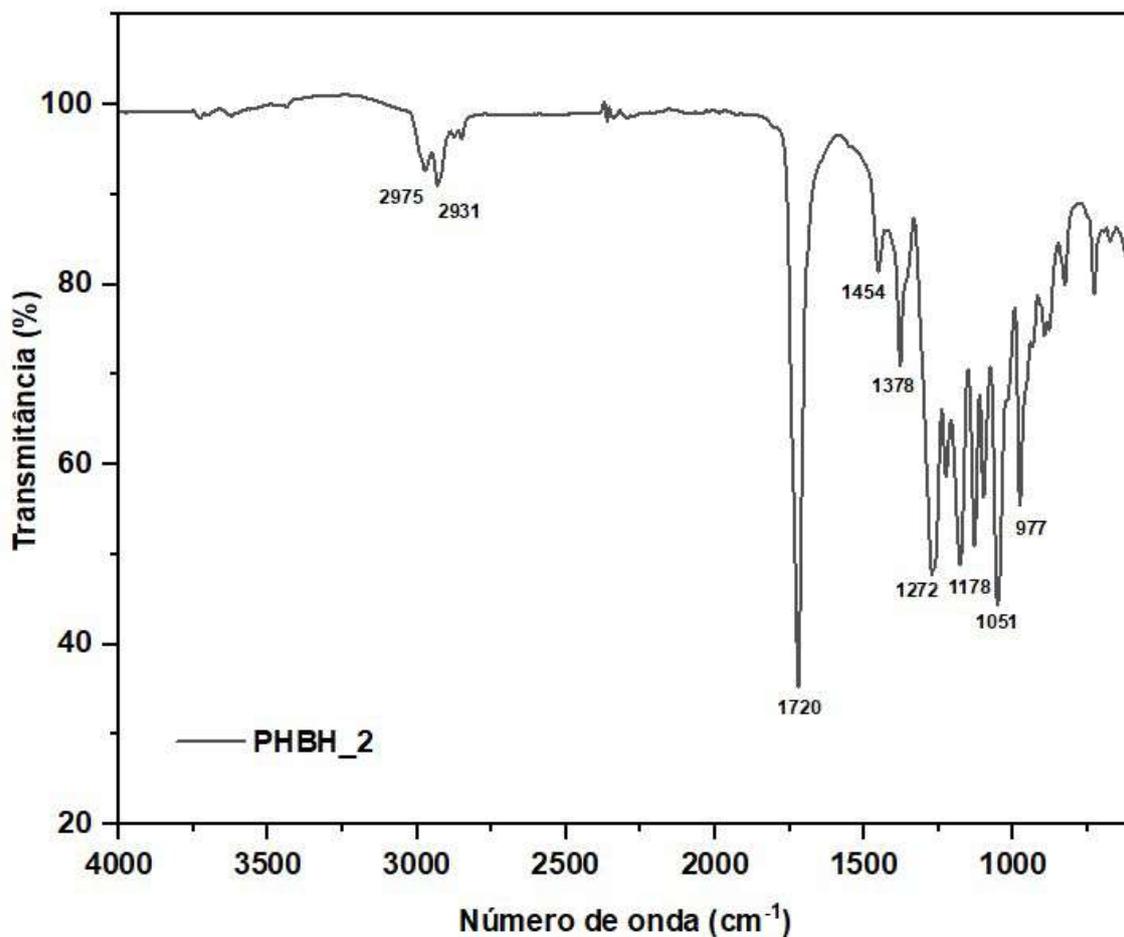


Figura 34- Espectro de FTIR no modo transmitância do PHBH_2.

4.4 Análise da Processabilidade das Matérias-primas

A extrusão dos três materiais, PS, PHBV e PHBH_1, foi conduzida com a terceira calandra posicionada a uma distância aproximada de 3 cm da segunda calandra, com o propósito de regular o fluxo do material extrudido e ajustar a pressão exercida sobre o mesmo. Esta prática tem como objetivo assegurar uma extrusão mais homogênea e prevenir problemas como obstrução ou bloqueio do equipamento. Além disso, o afastamento da calandra possibilita um arrefecimento mais eficiente do produto final.

Durante o processo de extrusão do PHBH_2, foi observado que, mesmo seguindo as temperaturas recomendadas na ficha técnica do material, a sua baixa fluidez resultou num escoamento e aderência nas superfícies das calandras. Para controlar essa situação, diminuiu-se a temperatura das calandras (Tabela 12) mas não foi suficiente para controlar o processo. A aderência do material nos rolos apresentou-se como um desafio significativo, resultando na

impossibilidade de realizar o processo de calandragem com sucesso, ou seja, foi necessário afastar a calandra 1 da 2 como representado na Figura 35.

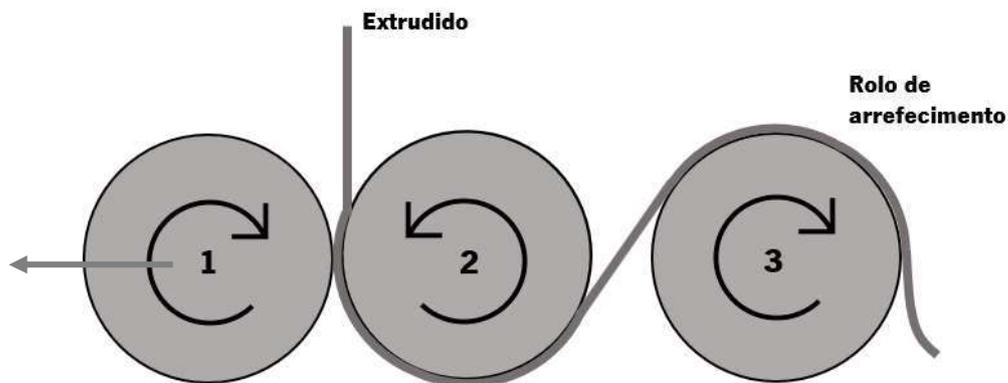


Figura 35- Percurso do material extrudido na calandra da linha experimental.

Devido à dificuldade apresentada na extrusão dos três materiais, PHBV, PHBH_1 e PHBH_2, pode-se aferir que estes apresentam baixa resistência do fundido quando comparado ao poliestireno. Esta característica provoca variações no fluxo de material ao longo do processo de extrusão, havendo, desta forma, instabilidade no processamento. Qualquer variação nos parâmetros podia ocasionar a defeitos significativos no produto extrudido, tornando a operação de extrusão destes materiais mais sensível e exigente em comparação com o poliestireno. Por outro lado, as três matérias-primas, demonstraram capacidade de serem enrolados em forma de bobine de maneira satisfatória, evidenciando a flexibilidade para essa aplicação sem apresentar problemas significativos, como presente na Figura 36.

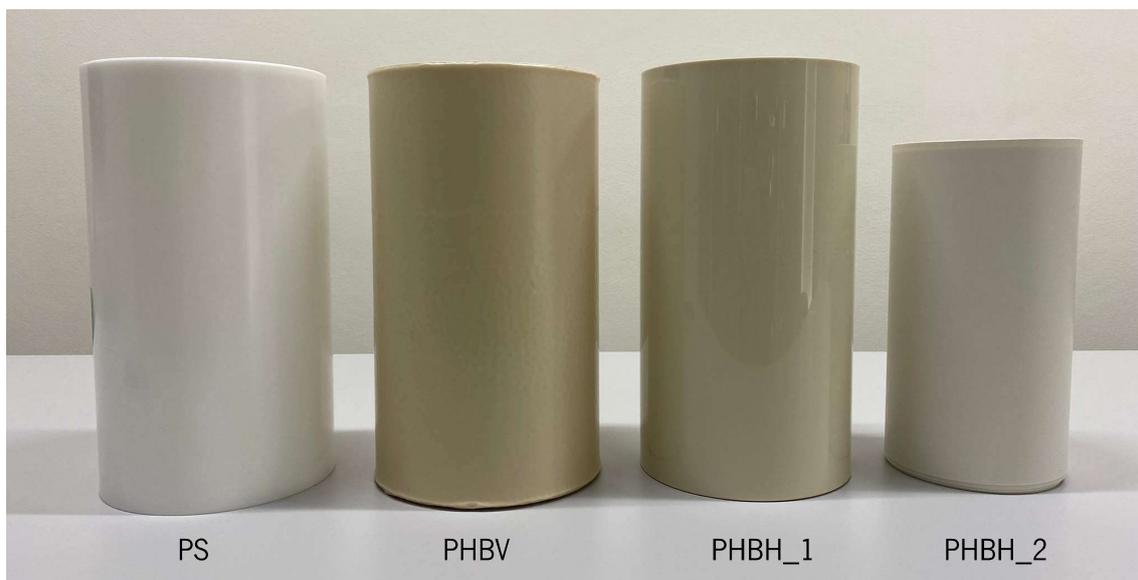


Figura 36- Amostras das diferentes bobines produzidas.

A elasticidade destes materiais permite que sejam esticados durante o processo de bobinagem, provocado pela tensão exercida pelos rolos de puxo, e, posteriormente, retornem à sua forma original sem deformações permanentes. Além disso, os materiais PHBV e PHBH_1 demonstraram ter uma resistência à tração adequada, o que lhes permite suportar a tensão gerada durante o processo de bobinagem, evitando assim possíveis ruturas ou rasgos. Por outro lado, o material PHBH_2 não apresentou essa mesma resistência. É importante ressaltar que os materiais PHBH_1 e PHBH_2 também apresentam baixa propensão à formação de vincos, marcas ou rugosidades, o que contribuiu para uma superfície lisa e uniforme ao longo da bobine. No entanto, esta característica não foi observada no caso do PHBV.

4.5 Análise das Propriedades da Folha Extrudida

Os valores de espessura em cinco pontos igualmente espaçados ao longo de cada folha foram registados. Os resultados estão apresentados na Figura 37.

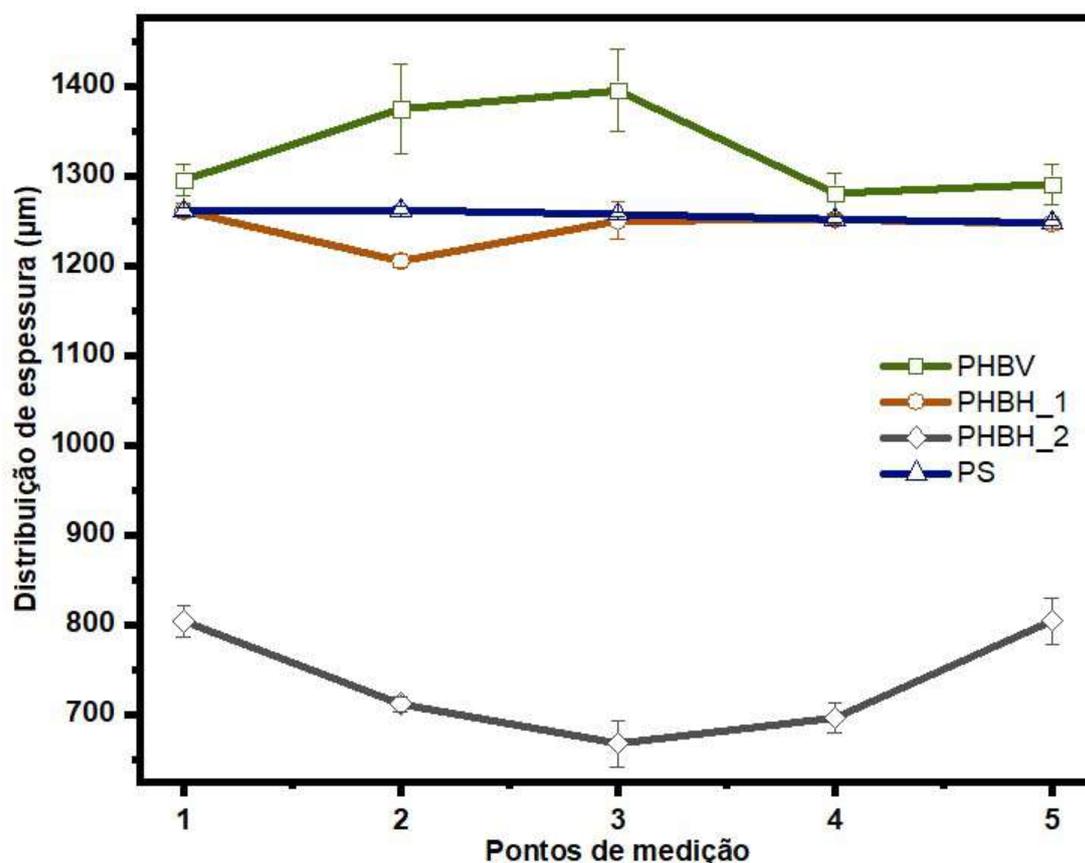


Figura 37- Medição da distribuição de espessuras ao longo de 5 pontos nas folhas extrudidas.

O PHBV apresenta uma espessura média de aproximadamente 1326,9 µm, o que está acima do valor desejado de 1250 µm. Esta discrepância é atribuída às dificuldades enfrentadas na calandragem e no controlo da linha de compensação, onde se observou uma falta de material nos

pontos 2 e 3. Durante a calandragem, a escassez de material nas áreas afetadas da linha de compensação (pontos 2 e 3) resultou numa pressão insuficiente das calandras sobre a folha, impedindo que esta fosse comprimida uniformemente, provocando texturas irregulares. A Figura 38 corrobora com o gráfico apresentado, revelando uma correlação entre os pontos com maior desvio padrão (ponto 2 e ponto 3) e uma maior rugosidade na espessura da folha. Isto indica que áreas com maior irregularidade tendem a ter uma distribuição de espessura mais ampla, resultando em um desvio padrão maior.



Figura 38- Rugosidade apresentada na folha extrudada do material PHBV.

No caso do PHBH_1, observa-se uma espessura mais uniforme ao longo da folha e próxima do valor esperado. Entre os pontos de medição, o ponto 2, destaca-se por desviar-se mais da média de espessura. Esta discrepância pode ser atribuída à falta de material na linha de compensação como aconteceu no caso anterior.

A folha extrudada com o material PHBH_2 não foi calandrada, como analisado na secção 4.4. De facto, a ausência deste processo impossibilitou a obtenção de 1250 μm de espessura.

Por fim, o poliestireno devido às suas propriedades reológicas não apresenta dificuldades na extrusão nem na garantia da uniformidade de espessura ao longo da largura da folha. A espessura de 1250 μm foi assegurada, não apresentando um desvio padrão superior a 4,3 μm .

Na Figura 39 são apresentadas diferentes cores encontradas nas folhas extrudadas. Utilizando o poliestireno como padrão de referência, foi realizada uma avaliação da cor das amostras, presente na Tabela 17, revelando que o material PHBV exibe a maior discrepância de cor, enquanto o material PHBH_2 apresenta maior semelhança em relação ao padrão.

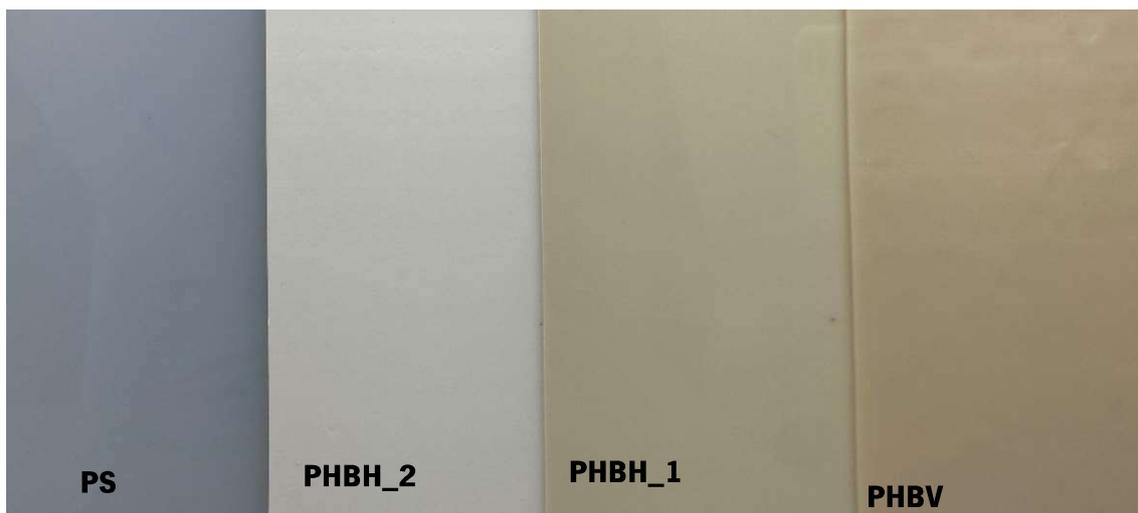


Figura 39- Aparência da cor das folhas extrudidas.

Os resultados obtidos para o valor de ΔE indicam uma diferença significativa de cor, com valores superiores a 1,5. Estes resultados indicam uma variação perceptível aos olhos humanos entre as cores das amostras e o padrão de referência estabelecido. No contexto de um controle de qualidade realizado pela empresa, estes resultados não atendem aos critérios estabelecidos, sugerindo uma discrepância inaceitável na reprodução das cores.

Tabela 17- Valores das coordenadas LAB para as 3 amostras utilizando o PS como amostra padrão

Material	ΔE	ΔL	Δa	Δb	Opacidade
PHBV	25,83	15,28	2,25	19,87	92,83
PHBH_1	25,05	17,42	1,91	19,05	96,17
PHBH_2	18,16	22,31	1,00	13,08	97,14

Sendo o poliestireno translucido, é esperado que a amostra com maior ΔL em relação a este apresente maior opacidade. O ΔL mede a diferença de luminosidade entre duas amostras, e uma maior diferença indica uma maior discrepância na luminosidade. O PHBH_2 com um maior valor absoluto de ΔL em relação ao poliestireno indica que a amostra é mais escura ou menos luminosa do que o padrão, sugerindo que o material tem maior opacidade, já que reflete ou transmite menos luz em relação ao padrão. O contrário acontece com a amostra PHBV, sendo que esta apresenta menor diferença de luminosidade comparativamente ao padrão e menor opacidade. Com base nas cores apresentadas nas folhas extrudidas, observa-se que elas possuem uma tonalidade mais avermelhada e amarelada em comparação com a amostra padrão. A Figura 40 ilustra essa

diferença, onde o PHBV afasta-se mais da amostra padrão, enquanto o PHBH_2 é o mais semelhante a esta.

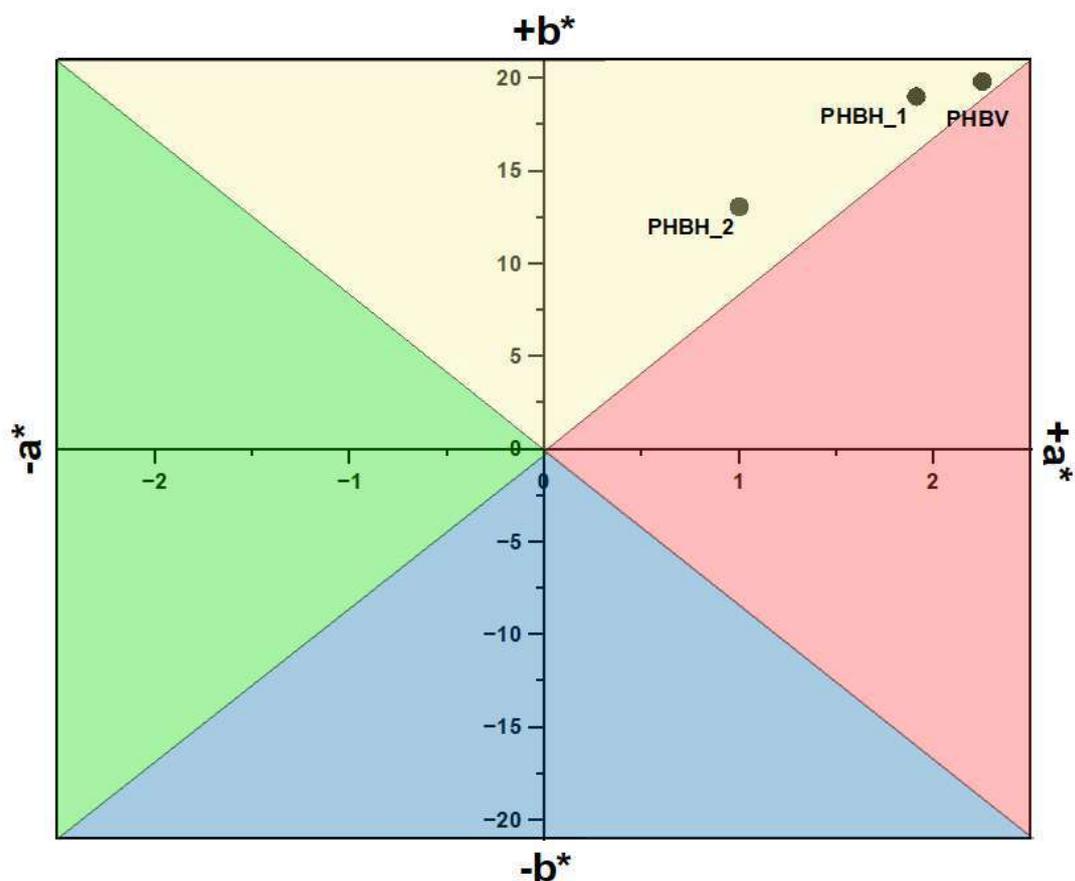


Figura 40- Coordenadas obtidas no sistema CIELAB dos materiais estudados.

Desta forma, é possível concluir que existe uma notável diferença de cor, luminosidade e opacidade entre o poliestireno e as três amostras. Esta diferença é decorrente da composição química dos materiais, resultando em propriedades óticas distintas.

4.5 Propriedades Térmicas da Folha Extrudida

Na Figura 41 estão presentes as curvas do módulo de armazenamento, o módulo de perda e o fator de perda para o material PHBV. A transição vítrea foi estimada em 11°C, sendo nesse ponto onde ocorre a maior dissipação de energia, indicando a transição do material de um estado rígido para um estado viscoso.

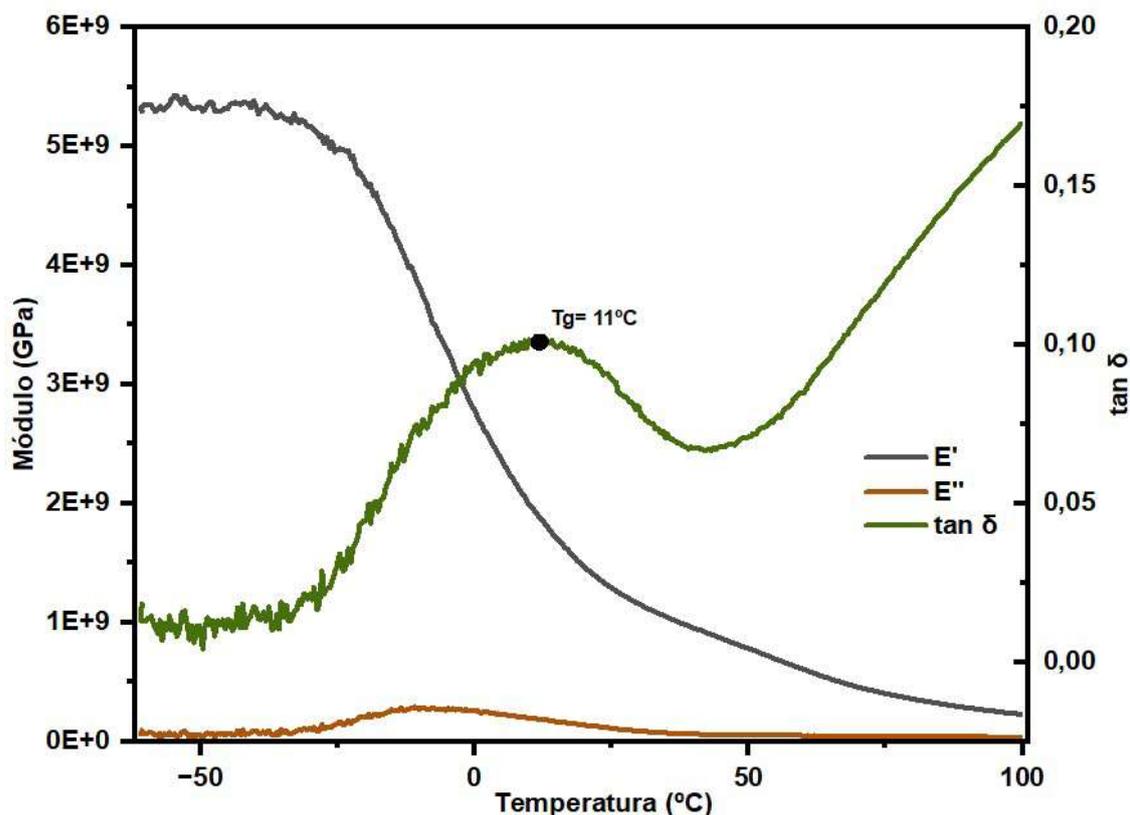


Figura 41- Resultados obtidos no ensaio de DMA para a matéria-prima PHBV.

Ao realizar o ensaio da temperatura de Vicat na folha extrudada, é possível selecionar o material mais adequado para a produção de embalagens de iogurte, garantindo a resistência térmica necessária para enfrentar as condições de armazenamento e transporte, e assegurando a qualidade do produto final. As embalagens podem apresentar diferentes requisitos dependendo da sua finalidade e definição imposta pelo cliente. Na Figura 42 está presente uma média de valores de temperatura obtidos do ensaio de Vicat. O material que mais se aproxima do poliestireno é o PHBH_1 com uma temperatura de Vicat de 73,4°C. Isto indica que este material tem resistência térmica suficiente para enchimento a quente até à temperatura de 73°C. Por outro lado, os materiais PHBV e PHBH_2 não têm capacidade de suportar essas temperaturas apresentando uma temperatura de Vicat de 34,1°C e 38,3°C, respetivamente. Estes dois materiais podem ser mais adequados para aplicações em que as temperaturas do modo de utilização sejam inferiores às obtidas.

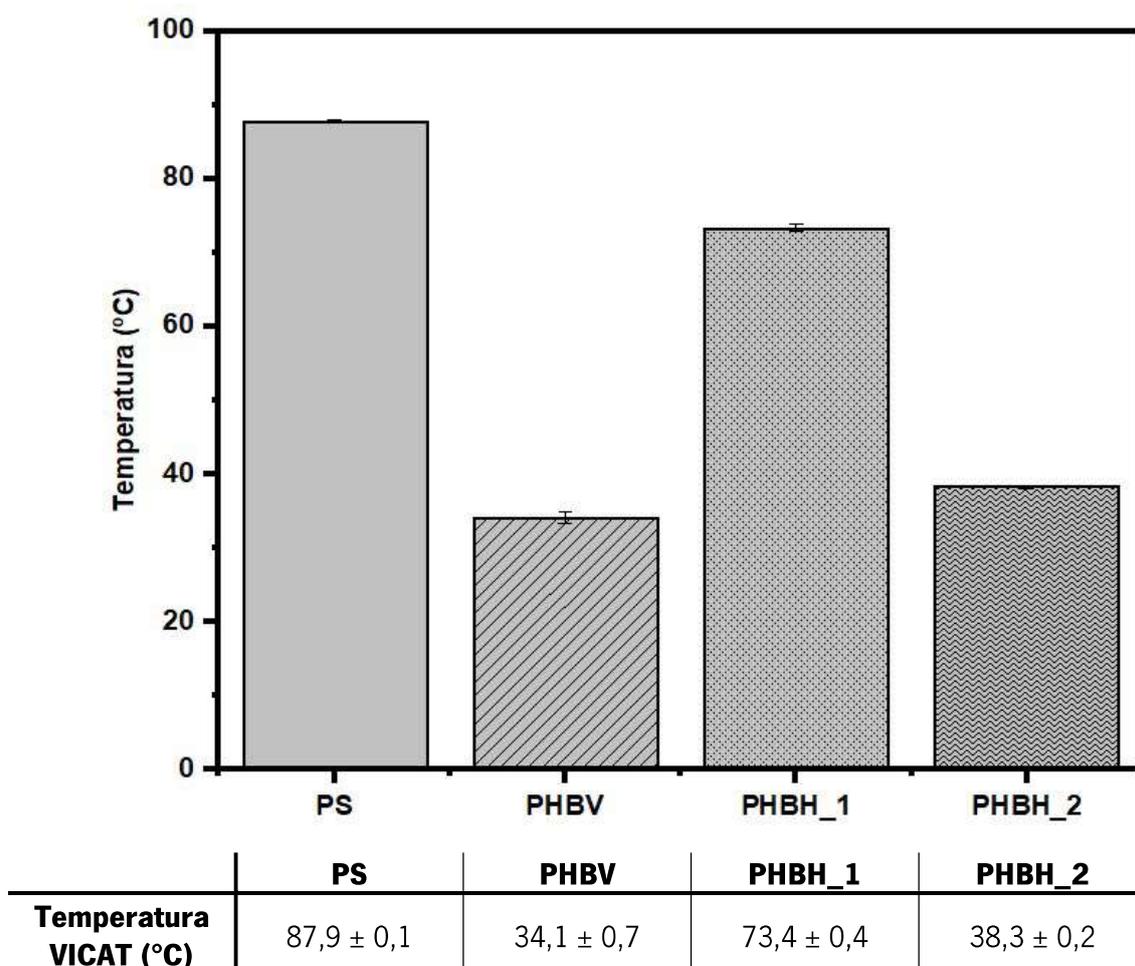
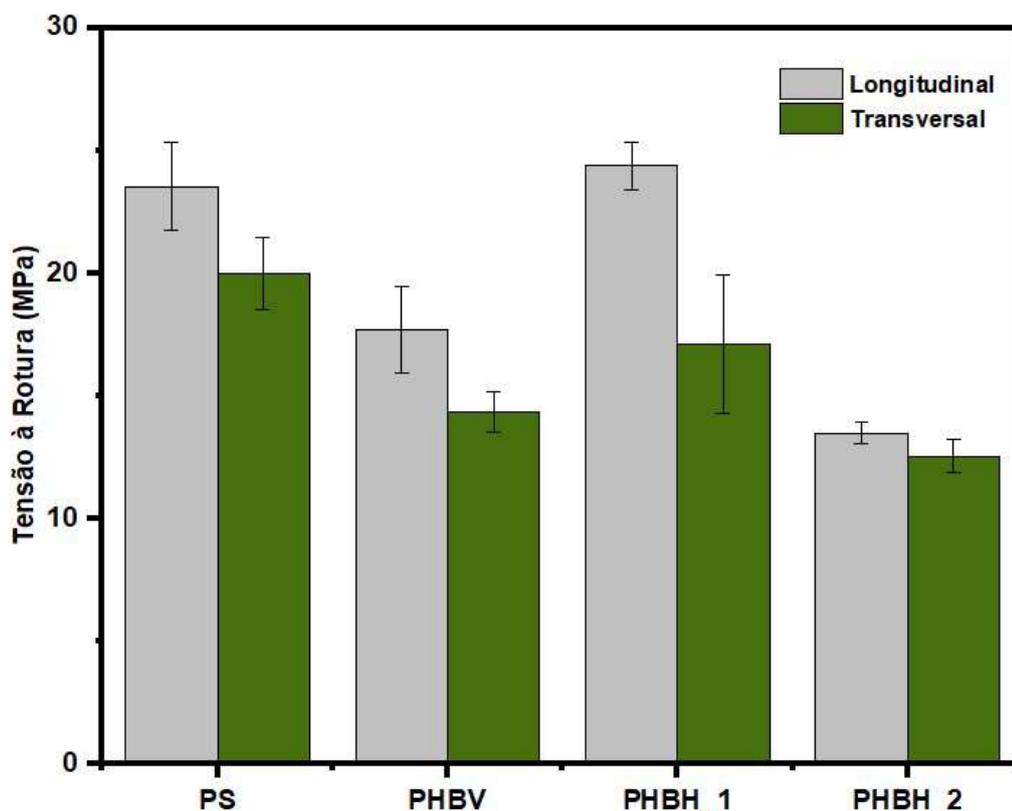


Figura 42 – Resultados obtidos no ensaio de temperatura de amolecimento Vicat para as 4 amostras.

4.6 Caracterização Mecânica da Folha Extrudida

Na Figura 43 está presente a tensão de rotura dos diferentes materiais estudados no sentido longitudinal, representado a cinzento, e no sentido transversal, representado a verde. Observa-se que a tensão de rotura no sentido longitudinal é superior ao sentido transversal, como seria esperado. Esta diferença está relacionada ao processo de extrusão, no qual o material é obrigado a passar pela fieira, tendo como resultado uma orientação das moléculas no sentido do fluxo, formando uma estrutura anisotrópica. No sentido longitudinal a estrutura apresenta maior coesão molecular, conferindo maior resistência à tração ao longo desse eixo. As moléculas estão mais organizadas e interconectadas, permitindo que a força aplicada seja transmitida de maneira mais eficiente, resultando numa tensão de rotura superior. Por outro lado, no sentido transversal, as moléculas do material estão dispostas perpendicularmente à direção de extrusão. Neste sentido,

a estrutura molecular é menos compacta e as ligações moleculares são mais fracas, resultando numa menor resistência à tração [32].



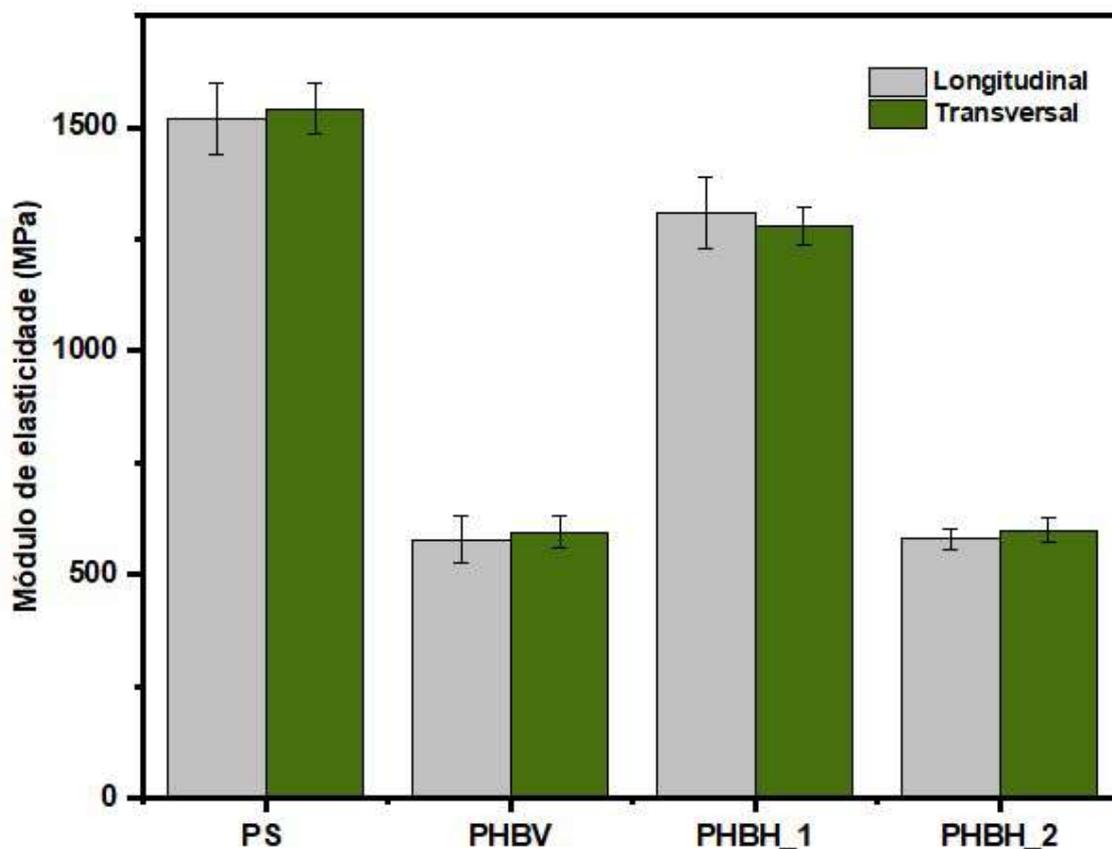
	GPPS/HIPS	PHBV	PHBH_1	PHBH_2
Longitudinal (MPa)	23,53 ± 1,78	17,70 ± 1,78	24,37 ± 0,95	13,48 ± 0,43
Transversal (MPa)	19,99 ± 1,47	14,34 ± 0,80	17,10 ± 2,81	12,54 ± 0,67

Figura 43- Tensão à rotura dos materiais estudados no sentido longitudinal e transversal.

O PHBH_1 é o material que apresenta uma resistência mecânica superior, no sentido longitudinal, com um valor de 24,4 MPa quando submetido ao ensaio de tração. Com base na maior tensão de rotura do PHBH_1, pode-se inferir que este material apresenta uma maior capacidade de suportar as tensões durante o manuseio da embalagem final, em comparação com os outros materiais, inclusive o poliestireno. Por outro lado, no sentido transversal, o PS apresenta maior resistência mecânica, com um valor de 20 MPa. Em relação ao PHBV e PHBH_2, estes têm uma tensão de rotura aproximadamente 27% e 40% inferior, respetivamente, em comparação com o poliestireno, o que pode indicar possíveis dificuldades no desempenho da embalagem.

As Figura 44 e 45 apresentam os resultados obtidos nos ensaios de tração em relação ao módulo de elasticidade e à deformação dos materiais estudados. Ao analisar os dados, pode-se constatar que o PHBH_1 e o PS demonstram módulos de elasticidade mais elevados tanto no

sentido longitudinal quanto na transversal. Isto indica que estes materiais possuem maior rigidez e são menos deformáveis elasticamente em comparação com o PHBV e o PHBH_2.



	GPPS/HIPS	PHBV	PHBH_1	PHBH_2
Longitudinal (MPa)	1519,62 ± 80,43	578,53 ± 53,40	1309,45 ± 78,97	580,71 ± 22,88
Transversal (MPa)	1541,97 ± 57,73	596,02 ± 34,71	1280,91 ± 41,65	598,84 ± 26,69

Figura 44- Módulo de elasticidade dos materiais estudados no sentido longitudinal e transversal.

Por outro lado, analisando os valores de deformação obtidos, podemos observar que o PHBV apresenta maior deformação, com uma percentagem de 64,97%, quando comparados ao PS e ao PHBH_1 com apenas 24,89% e 23,27%, respetivamente, no sentido longitudinal. Isto indica que o PHBV possui maior capacidade de alongamento antes de atingir a rotura. Um exemplo da capacidade de alongamento deste material pode ser observado no Anexo IX.

Estas conclusões são relevantes no contexto da aplicação dos materiais em termoformação uma vez que a rigidez é um fator importante na determinação da capacidade do material em manter a forma durante a utilização da embalagem. Materiais com módulos de elasticidade mais elevados, como o PHBH_1 e o PS, são mais adequados quando a rigidez e estabilidade dimensional são requisitos essenciais. Relativamente à capacidade de deformação, materiais com maior percentagem de deformação, como o PHBV, podem ser mais adequados para aplicações

que exigem maior distorção do produto final, de maneira controlada, de forma a absorver os impactos causados pelo transporte e uso da embalagem.

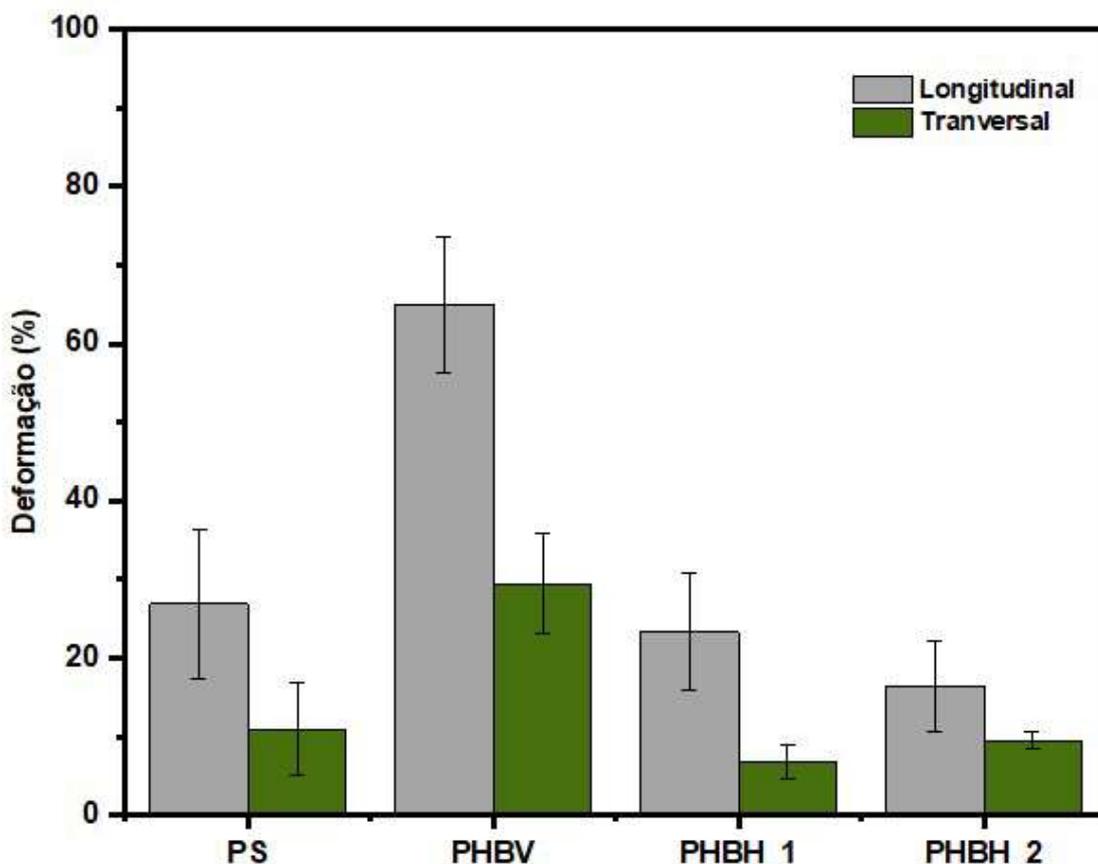


Figura 45- Deformação dos materiais estudados no sentido longitudinal e transversal

4.7 Avaliação da capacidade de Absorção de Água

A Tabela 18 apresenta a capacidade de absorção de água dos materiais analisados. Uma vez que todos os resultados obtidos são inferiores a 2%, a absorção de água não compromete a embalagem quanto à sua aplicação [27]. O PHBH_2 é o material que apresenta maior absorção de água e o poliestireno, como expectável, é o que apresenta menor.

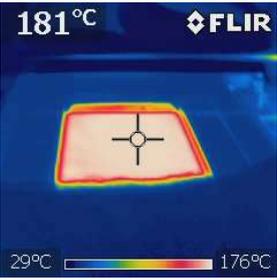
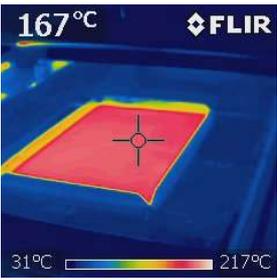
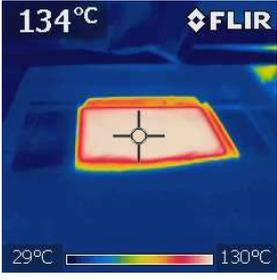
Tabela 18- Capacidade de absorção de água para os materiais estudados

	GPPS/HIPS	PHBV	PHBH_1	PHBH_2
Absorção de água (%)	0,06	0,21	0,14	0,32

4.8 Avaliação da Capacidade de Termoformação

Durante o processo de termoformação, foi observado que o PS apresenta um amplo intervalo de temperaturas operacional, aproximadamente 50°C. Alguns dos resultados obtidos em diferentes temperaturas e a razão de enformação e estiramento foram registados na Tabela 19.

Tabela 19- Efeito da temperatura no processo de termoformação do PS

T (°C)	Imagens termográficas	Resultados obtidos após termoformar	Razão	
181°C			Estiramento	1,67
			Enformação	3
167°C			Estiramento	1,67
			Enformação	3
134°C			Estiramento	1,67
			Enformação	3

A uma temperatura de 181°C, o poliestireno demonstrou ser facilmente moldável, embora alguns defeitos tenham sido observados devido à elevada temperatura utilizada e à deformação por peso próprio que a folha sofreu antes da enformação. A esta temperatura o acabamento superficial sofreu algumas irregularidades devido à diminuição de viscosidade provocada pelo aumento da temperatura, nomeadamente a formação de saliências. A Figura 46 mostra dois exemplos de peças termoformadas a diferentes temperaturas, nas quais foi realizada uma

inspeção dos cantos e contornos da peça, com base no estudo feito por González-Ausejo et al.^[42] relativamente à termoformabilidade e janela de termoformação do PHBV. Esta análise foi conduzida em todas as peças termoformadas com o objetivo de compreender a janela de processamento do PS. A 134 °C, o material ainda é termoformável, porém não conseguiu reproduzir adequadamente os detalhes do molde, devido à mobilidade do poliestireno ainda não ser elevada a esta temperatura e condição de vácuo imposta, comprometendo a precisão da peça termoformada. Após a análise dos resultados, foi determinado que o intervalo ideal de temperatura operacional do poliestireno é aproximadamente 47 °C. No entanto, os melhores resultados foram obtidos a uma temperatura de 167 °C. A esta temperatura, a folha do poliestireno adaptou-se aos contornos do molde, sem apresentar irregularidades na superfície da peça.

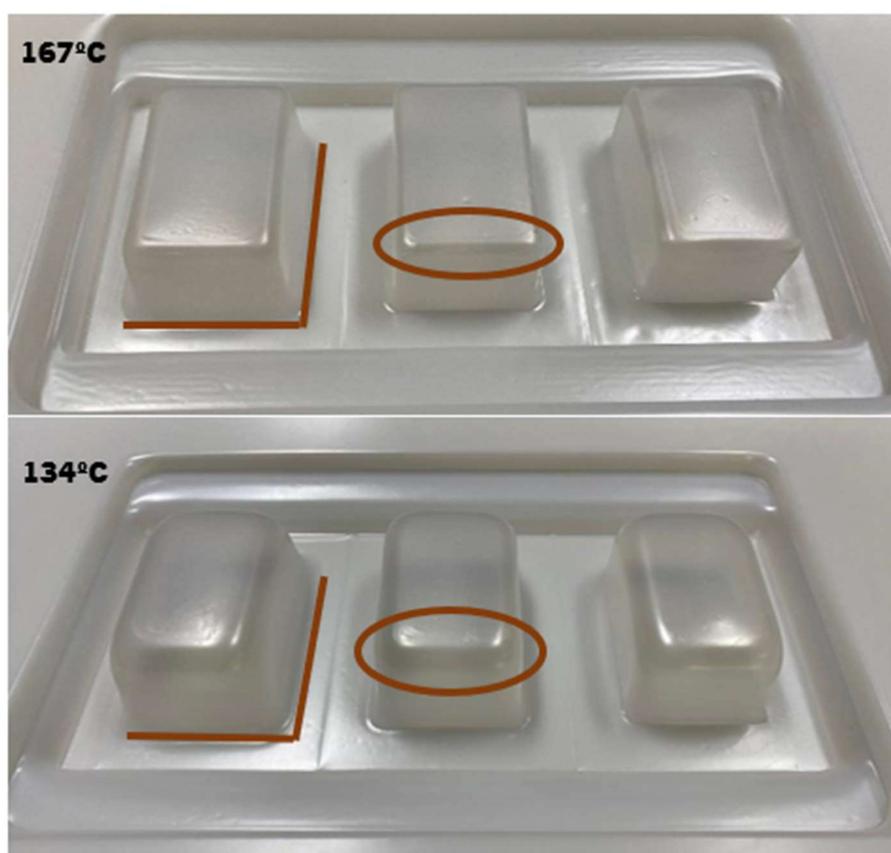


Figura 46- Inspeção visual dos cantos e contornos da peça termoformada.

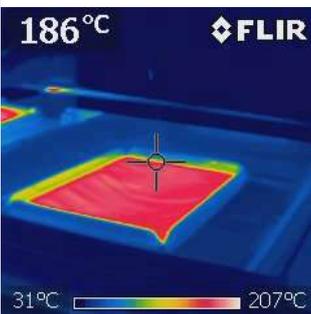
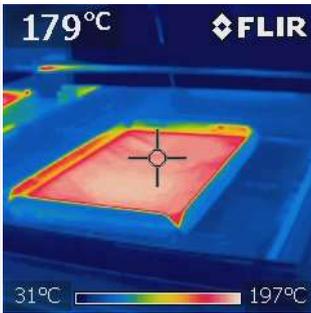
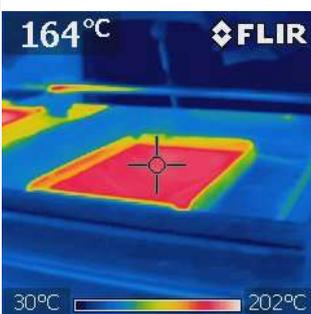
Conforme evidenciado na Tabela 19, o poliestireno demonstrou uma razão de estiramento de 1,67 e uma razão de enformação de 3 a todas as temperaturas avaliadas.

O processo de termoformação do PHBV enfrentou uma série de desafios devido às irregularidades da folha utilizada. Estas irregularidades comprometeram o aquecimento uniforme da folha, originando vários defeitos na peça final. Na Tabela 20 está presente alguns exemplos de

Capítulo IV – Apresentação e discussão de resultados

temperaturas testadas e os resultados obtidos após termoformar. A razão de estiramento e de enformação não foi determinada devido à inadequada qualidade das peças produzidas. À temperatura de 186°C, ocorreu uma deformação excessiva provocada pelo peso próprio do material, resultando no rompimento das regiões onde a folha estava mais fria, no caso, onde esta encontra-se fixa. A temperatura de 164 °C não foi suficientemente elevada para tornar toda a superfície da folha maleável e preencher o molde quando termoformada.

Tabela 20- Efeito da temperatura no processo de termoformação do PHBV

T (°C)	Imagens termográficas	Resultados obtidos após termoformar	Razão	
			Estiramento	Enformação
186°C			Estiramento	-
			Enformação	-
179°C			Estiramento	-
			Enformação	-
164°C			Estiramento	-
			Enformação	-

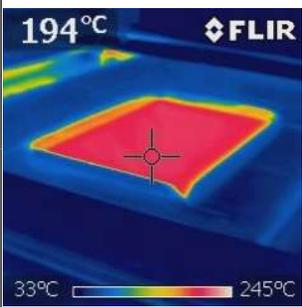
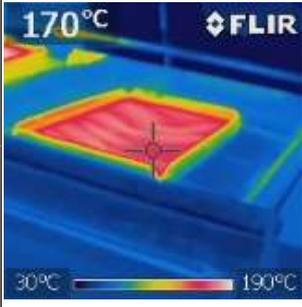
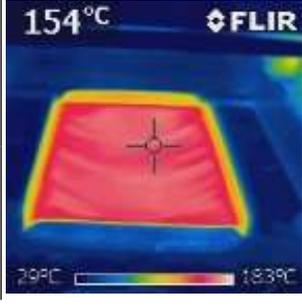
Além das dificuldades mencionadas, o PHBV Não apresentou uma janela operatória em que fosse possível obter peças sem apresentar defeitos. Além disso, a irregularidade na espessura da folha

Capítulo IV – Apresentação e discussão de resultados

adicionou uma certa complexidade ao processo de termoformação, dificultando ainda mais a obtenção de peças termoformadas de qualidade.

Com uma espessura menor, 1050 μm , o PHBV demonstrou melhorias significativas no processo de termoformação. O aquecimento da folha tornou-se mais uniforme, obtendo resultados mais próximos do pretendido, apresentados na Tabela 21. Desta forma, foi possível determinar a razão de estiramento e de enformação para o PHBV.

Tabela 21- Efeito da temperatura no processo de termoformação do PHBV 1050 μm

T (°C)	Imagens termográficas	Resultados obtidos após termoformar	Razão	
			Estiramento	Enformação
194°C			Estiramento	1,67
			Enformação	3
170°C			Estiramento	1,67
			Enformação	3
154°C			Estiramento	-
			Enformação	-

A uma temperatura de 194°C, apesar de ocorrer a formação de um balão devido à deformação por peso próprio da folha, os contornos do molde foram bem reproduzidos. A 154 °C, foi possível termoformar o PHBV, no entanto, esta temperatura está no limite inferior da janela operacional, existindo uma cavidade que não foi capaz de apresentar os contornos do molde. É importante destacar que temperaturas muito baixas podem comprometer a capacidade de deformar do material, dificultando a conformação precisa e resultando em possíveis falhas de preenchimento

do molde. No entanto, a temperatura de 170°C foi identificada como a temperatura adequada para o processo de termoformação do PHBV. A esta temperatura, não foram observados problemas significativos durante o processo, apresentando boa conformação aos contornos do molde, preenchimento adequado e ausência de defeitos visíveis na peça termoformada. Os melhores resultados foram observados na Figura 47 para o material PHBV com irregularidades, a uma temperatura de 179°C, e para a peça PHBV com espessura de 1050 μm , a uma temperatura de 170°C.

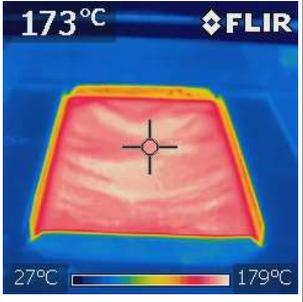
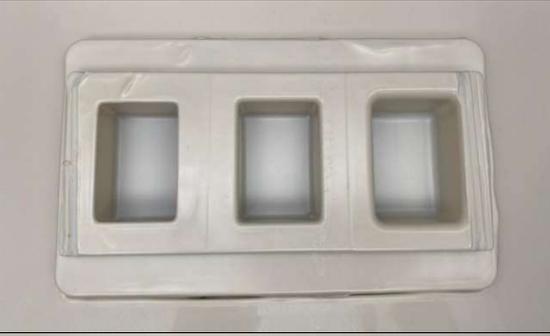
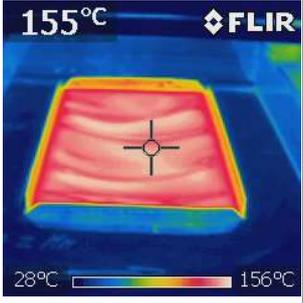
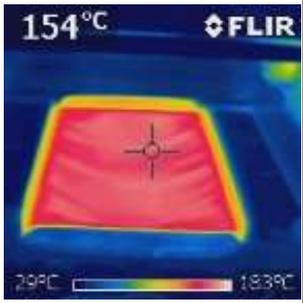


Figura 47- Inspeção visual dos cantos e contornos das peças com o material PHBV com irregularidades e PHBV com 1050 μm de espessura.

O PHBH_1 demonstrou ser o material mais promissor para o processo de termoformação, exibindo resultados superiores em relação aos demais materiais estudados. A Tabela 22 mostra alguns dos testes realizados a diferentes temperaturas para avaliar o desempenho do PHBH_1 e a razão de estiramento e enformação obtidos.

Capítulo IV – Apresentação e discussão de resultados

Tabela 22- Efeito da temperatura no processo de termoformação do PHBH_1

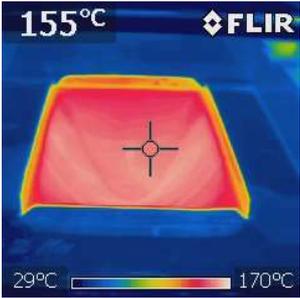
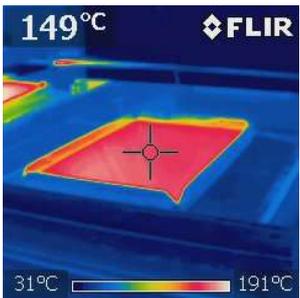
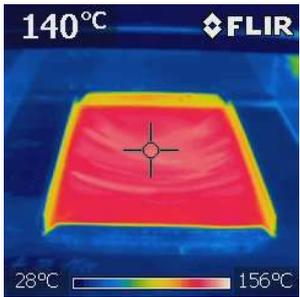
T (°C)	Imagens termográficas	Resultados obtidos após termoformar	Razão	
173°C			Estiramento	1,67
			Enformação	3
155°C			Estiramento	1,67
			Enformação	3
148°C			Estiramento	-
			Enformação	-

Os resultados revelam que o intervalo de temperaturas mais adequado para o processo de termoformação é entre 148°C e 173°C. Neste intervalo, o material apresenta uma capacidade de deformação adequada, permitindo obter peças termoformadas com boa qualidade dimensional e acabamento superficial. No entanto, a 173°C, a deformação causada pelo peso próprio começou a tornar-se um desafio no controlo do processo. A temperaturas superiores a 173°C, a fluidez do PHBH_1 resulta em dificuldades para manter a estabilidade dimensional da peça durante a termoformação. Por outro lado, a 148°C, observou-se que a folha não moldou de maneira adequada aos contornos do molde, resultando em áreas com preenchimento insuficiente e deformações dimensionais na peça final.

Capítulo IV – Apresentação e discussão de resultados

Com base na análise da Tabela 23, referente ao material PHBH_2, na qual estão presentes os resultados obtidos durante o processo de termoformação e as respectivas temperaturas da folha, é evidente que há uma faixa estreita de temperaturas em que a termoformação de peças é obtida, embora nenhuma delas tenha alcançado uma termoformação sem a ocorrência de defeitos.

Tabela 23- Efeito da temperatura no processo de termoformação do PHBH_2

T (°C)	Imagens termográficas	Resultados obtidos após termoformar	Razão	
			Estiramento	Enformação
155°C			Estiramento	-
			Enformação	-
149°C			Estiramento	1,67
			Enformação	3
140°C			Estiramento	-
			Enformação	-

A 155 °C, a temperatura foi muito elevada, resultando na formação de um balão excessivamente extenso como se pode verificar na Figura 48 e na imagem termográfica presente na Tabela 23. Embora o material inicialmente tenha adquirido os contornos do molde de forma satisfatória, este não apresentou resistência suficiente para manter a forma desejada posteriormente, resultando

no colapso do material, ou seja, na perda da sua integridade estrutural. Após diminuir a 6°C à temperatura, verificou-se a existência de ondulações. A esta temperatura, 149°C, a folha mostrou-se mais maleável e suscetível a deformações levando ao enrugamento no material termoformado. Nesta condição, foi possível a determinação da razão de estiramento e de enformação. A 140°C, verifica-se que a condição térmica da folha de PHBH_2 é insuficiente para o processo de termoformação. A esta temperatura, o material não consegue adquirir contornos bem definidos do molde. Além disso, há uma incapacidade da folha em alcançar o fundo do molde de forma adequada. O material PHBH_2, apresentou dificuldades significativas durante o processo de termoformação, devido às suas características, nomeadamente, a semelhança a um material borrachoso e baixa viscosidade extensional. A baixa resistência do fundido, constatada no processo de extrusão, indica que o material é propenso a deformar-se, alongar e a romper facilmente, o que resulta em uma maior tendência à formação de balão durante a termoformação. O balão formado durante a termoformação do PHBH_2, à temperatura de 155°C, é excessivamente extenso, o que dificulta o controlo do processo. Esta expansão pode dever-se à menor espessura no centro da folha, como constatado na Figura 37, facilitando o alongamento do balão. Além disso, a ausência de calandragem do material, conforme mencionado na seção 4.4, contribui para um aquecimento não uniforme da folha durante o processo, dificultando a determinação da temperatura ideal para o processamento.

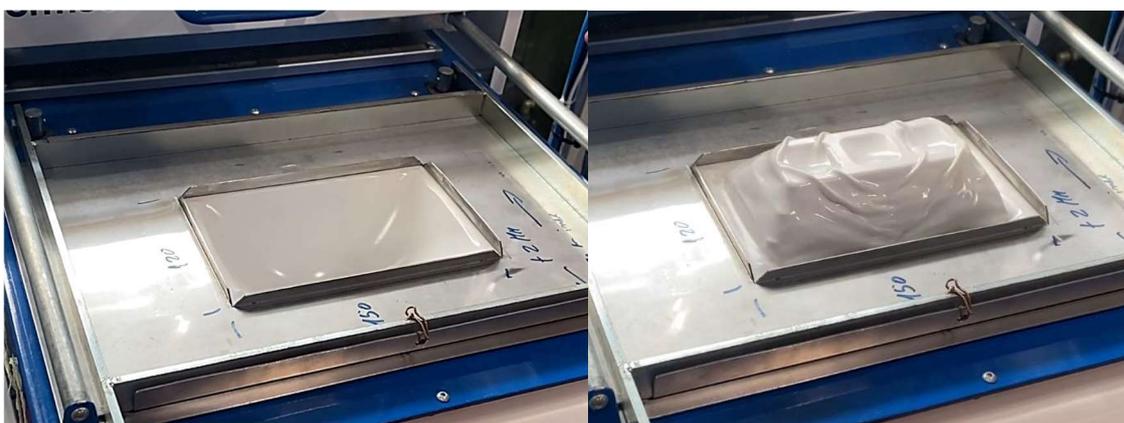


Figura 48- Formação de balão e dobras durante a termoformação do PHBH_2

Na Figura 49 é avaliada a processabilidade dos materiais na termoformação em função da temperatura da folha, revelando desta forma o intervalo de temperaturas em que os materiais podem ser moldados. A baixa resistência do fundido dos três materiais estudados em comparação com o poliestireno, resulta numa janela de processamento significativamente mais reduzida. Esta

limitação deve-se à dificuldade de controlar o alongamento do material causado pelo peso próprio, resultando numa menor resistência à deformação e dificuldade em manter a integridade estrutural durante o processo.

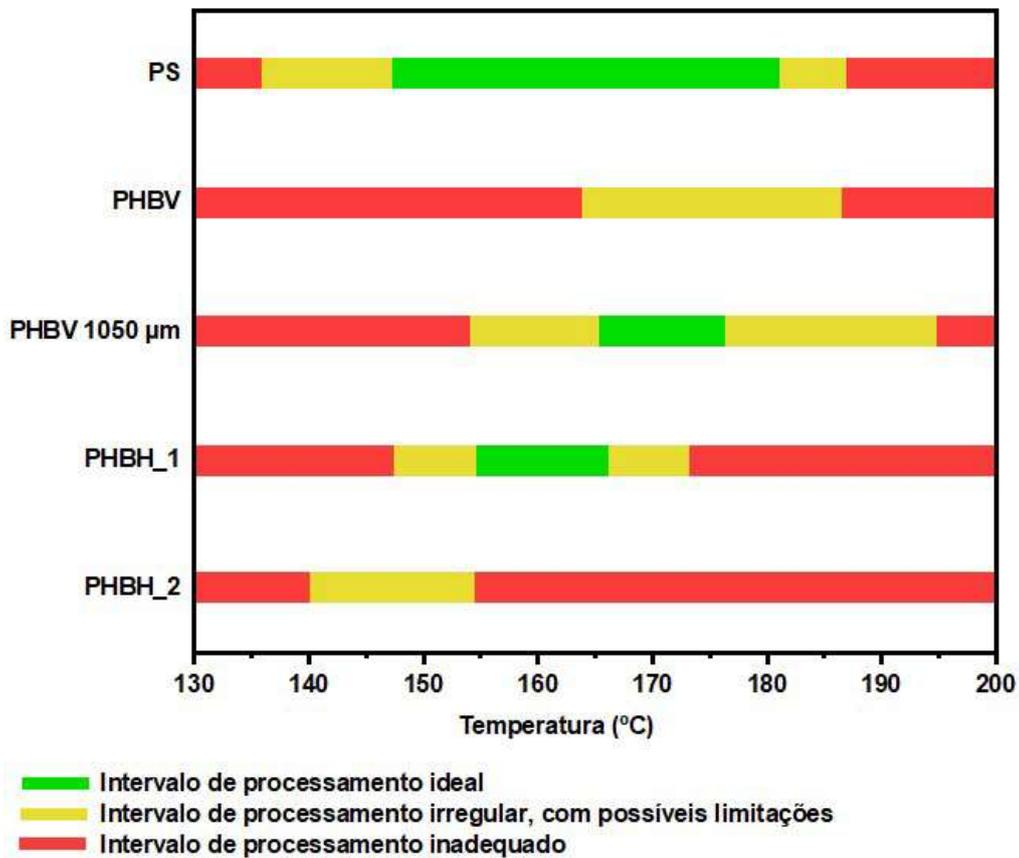


Figura 49- Avaliação da termoformabilidade em função da temperatura da folha

O PS apresenta uma maior versatilidade e capacidade de adaptação às condições de processamento, apresentando um intervalo de temperaturas operatórias de 50 °C. Por outro lado, os restantes materiais apresentam uma menor tolerância à variação de temperatura. O PHBH_1 e o PHBV com espessura de 1050 µm, apresentam uma janela de processamento semelhante, porém mais restrita comparativamente ao poliestireno. A janela operatória destes dois materiais é de aproximadamente 10°C. O PHBV e o PHBH_2 não apresentam um intervalo de temperaturas na qual seja possível obter peças sem defeitos. Por conseguinte, durante os ensaios, constatou-se que os materiais de origem natural exibem uma resposta térmica rápida, ou seja, a variação apenas de 2 a 3 graus na temperatura da superfície da folha faz com que haja uma resposta muito rápida do material. No entanto, esta característica dificulta o controlo do processo, uma vez que um acréscimo mínimo temperatura compromete a integridade estrutural durante o processo de termoformação.

4.9 Resultados do Produto Final

O projeto alcançou o objetivo de desenvolver uma embalagem de origem natural para o contacto alimentar pelo processo de termoformação, tal como se verifica na Figura 50. Utilizando a máquina industrial e o molde protótipo, o processo de termoformação do PHBH_1 requer uma atenção particular às variáveis do processo, incluindo a temperatura das resistências e o tempo de aquecimento e de arrefecimento após moldado. Estas variáveis são muito mais críticas em comparação com o poliestireno, devido à natureza específica do PHBH_1.



Figura 50- Produto final obtido: Protótipo 1 com uma altura de 46 mm; Protótipo 2 com uma altura de 61,5 mm.

O PHBH_1 não apresentou qualquer dificuldade em moldar as gravações presentes tanto na parede lateral como no fundo do copo (Figura 51).



Figura 51- Gravação do fundo do copo e do In-Mold Embossing bem-sucedidos através do processo de termoformação.

Capítulo IV – Apresentação e discussão de resultados

Também foi estudada a razão de enformação para os dois copos obtidos através da Equação 5. Na Tabela 24 estão presentes os resultados dos cálculos para a obtenção da razão de enformação. Para o cálculo da área inicial da folha foi considerado o diâmetro interno superior do copo, que em ambos os protótipos, é de 61,5 mm. A área resultante da peça final foi estimada através da soma da área da base com a área lateral. Para ambos os casos, verificou-se que a razão de enformação é inferior há previamente constatada na secção 3.5 que era de 3. Assim, é possível obter uma área final até 3 vezes superior à área inicial

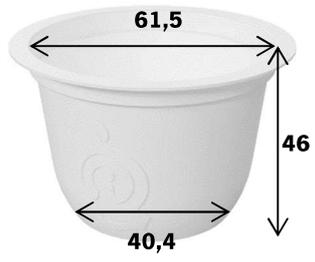
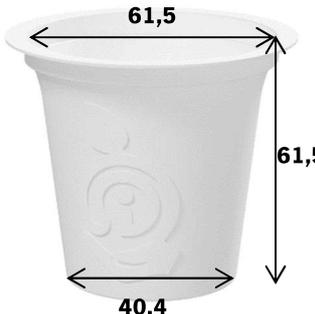
Tabela 24- Cálculo da razão de enformação para ambos os protótipos

	Equação	Protótipo 1	Protótipo 2
Área da folha	$\pi \times r^2$	2970,6 mm ²	2970,6 mm ²
Área da peça final	$2\pi \times r \times h + \pi \times r^2$	5838,3 mm ²	7805,6 mm ²
Razão de enformação		1,96	2,63

Da mesma forma, foi realizado um estudo da razão de estiramento utilizando a Equação 6. As dimensões essenciais para o cálculo da razão de estiramento estão apresentadas na Tabela 25. O comprimento inicial corresponde ao diâmetro interno superior do copo, enquanto o comprimento final é aproximadamente a soma do diâmetro interno superior, a altura do copo e o diâmetro da base. Neste contexto, é observado que a razão de estiramento é maior do que aquela identificada na secção 3.5, de apenas 1,7. Conclui-se que é possível obter deformações até 2,7 vezes superiores ao comprimento inicial.

Capítulo IV – Apresentação e discussão de resultados

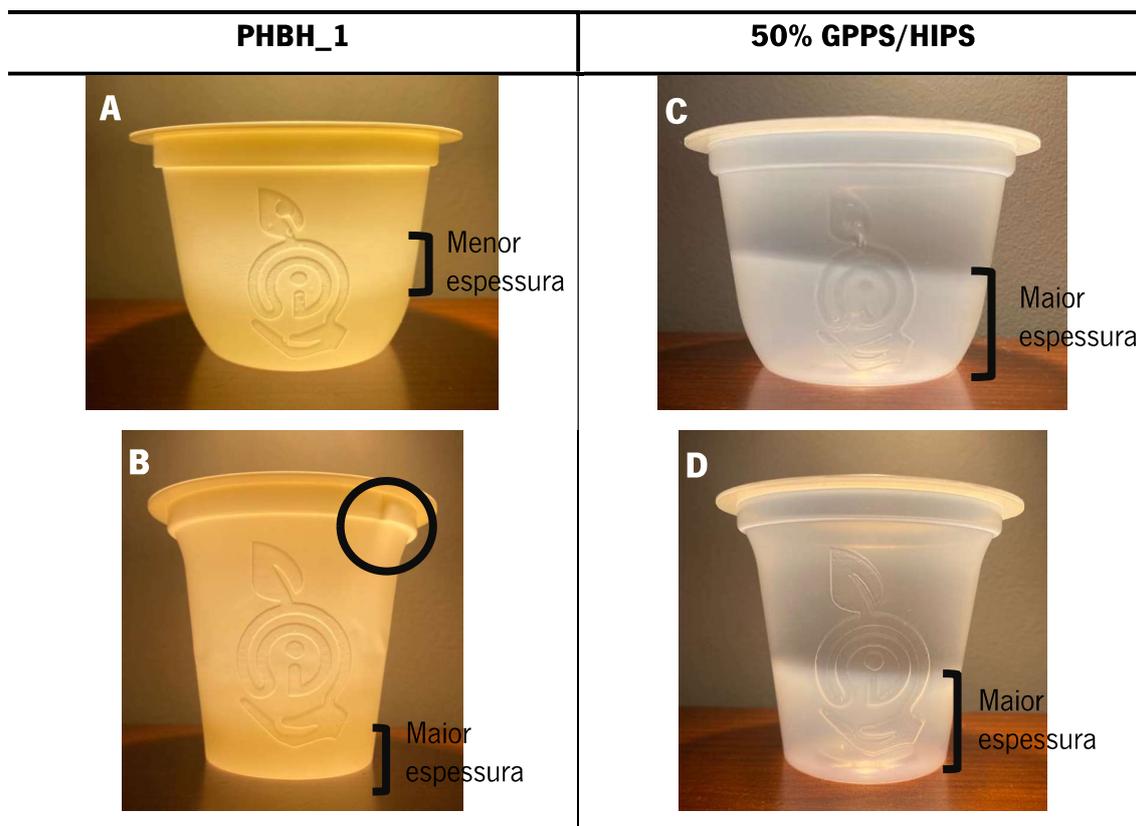
Tabela 25- Cálculo da razão de estiramento para ambos os protótipos

		Comprimento inicial	Comprimento final	Razão de estiramento
Protótipo 1		61,5 mm	132,4 mm	2,15
Protótipo 2		61,5 mm	163,4 mm	2,66

Devido à limitada quantidade de protótipos obtidos recorreu-se a uma fonte de luz para compreender a variação de espessura ao longo dos copos (Tabela 26), em substituição da medição de espessuras através de um paquímetro. Com base nas variações de luz observadas, formularam-se suposições acerca das áreas com maior ou menor espessura nos copos. As zonas onde a luz passa de forma mais intensa, tratam-se de regiões com menor espessura, por outro lado, nas áreas onde a passagem de luz é mais escassa, o material é mais espesso. Contudo, esta abordagem possui limitações, sendo que apenas fornece informações qualitativas e aproximadas sobre as discrepâncias de espessura.

Tabela 26- Variação de espessura nos dois copos protótipos analisados por iluminação

Distribuição de Espessuras



Em todos os copos observa-se que a base e a área lateral adjacente à mesma exibem maior espessura. Isto deve-se ao facto de esta ser a área onde o punção entra em contato durante o processo de termoformação, influenciando, por conseguinte, um estiramento mais acentuado no centro do copo como se constata na imagem A da tabela anterior. Adicionalmente, na ilustração B verifica-se uma diminuição de espessura perto da aba do copo. Esta poderá dever-se à falta de material já constatada na folha extrudida.

Capítulo V- Conclusões

O trabalho descrito nesta dissertação incidiu na caracterização e estudos de aparência de materiais de origem natural na produção de uma embalagem pelo processo de extrusão e posteriormente termoformação para o desenvolvimento de produtos sustentáveis, funcionais e com um fim de vida não prejudicial ao meio ambiente. Para isso, foram investigados diferentes materiais e condições de processamento, bem como a sua termoformabilidade.

O método DSC possibilitou uma compreensão mais profunda das matérias-primas selecionadas, abrangendo a temperatura de fusão, importante para o processamento dos materiais, assim como o grau de cristalinidade. Através dos resultados obtidos no DSC também foi possível selecionar as temperaturas a serem usadas no ensaio de MFI. Nesta análise constatou-se que todas as matérias-primas de origem natural apresentam uma fluidez superior comparativamente ao poliestireno, resultando em maiores desafios no controle do processo de extrusão.

Os resultados verificados com o ensaio de FTIR permitiram observar as bandas características associadas aos polihidroxicanoatos. Os três materiais apresentaram bandas a 1720 cm^{-1} , 1378 cm^{-1} e aproximadamente 1450 cm^{-1} e 1274 cm^{-1} , confirmando a presença deste material.

A extrusão do PHBH_2 foi a que apresentou maiores dificuldades devido à elevada fluidez resultando num escoamento excessivo tal como constatado no ensaio de índice de fluidez. O facto de o material também ter um comportamento idêntico a uma borracha fez com que este aderisse à superfície da calandra ocasionando bloqueio da máquina. Estas duas características inviabilizaram o processo de calandragem resultando numa menor espessura. Relativamente ao processo de termoformação, o PHBH_2 não apresenta um intervalo de temperaturas em que seja possível obter peças sem a ocorrência de defeitos. A baixa resistência do fundido promoveu a formação de um balão excessivamente extenso, dificultando o controle do processo. Também o baixo módulo de elasticidade constatado no ensaio de tração corrobora com a perda da sua integridade estrutural após o processo de termoformação.

Relativamente ao PHBV, também foram identificadas dificuldades no controle do processo de extrusão, resultando numa falta de material ao longo da linha de compensação. Este déficit de material causou rugosidade na superfície da folha, ocasionando uma espessura não uniforme ao longo da largura da mesma. O processo de termoformação foi influenciado por essa rugosidade uma vez que o aquecimento não foi uniforme, não sendo possível a obtenção de peças sem defeito.

Por outro lado, com uma espessura inferior, 1050 μm , a distribuição de espessuras foi mais uniforme viabilizando uma janela operatória de 10 $^{\circ}\text{C}$ para o processo de termoformação. O PHBV também apresentou maior capacidade de deformação no sentido longitudinal à extrusão, no ensaio de tração, mostrando que neste sentido, este será mais adequado para aplicações que exigem maior flexibilidade e adaptabilidade às formas moldadas.

Por fim, constatou-se que o PHBH_1 foi o polihidroxialcanoato com maior facilidade de processamento. Ao contrário dos outros materiais, durante o processo de extrusão, o PHBH_1 não apresentou defeitos significativos, o que auxiliou a que o processo de termoformação fosse bem-sucedido. Este material apresentou uma janela operatória de aproximadamente 10 $^{\circ}\text{C}$, sem a ocorrência de defeitos na peça termoformada. Também o PHBH_1 apresentou uma tensão à rotura elevada, superior ao poliestireno no sentido longitudinal, garantindo suporte estrutural e estabilidade durante o armazenamento e manuseio.

Além disso, foi observado que apenas o PHBH_1 apresenta uma temperatura de amolecimento VICAT superior a 70 $^{\circ}\text{C}$, tornando-o o único material natural estudado viável para aplicações em que seja necessário resistir a temperaturas mais elevadas.

Devido a todas as características estudadas do PHBH_1, este foi o material selecionado para ser testado no molde protótipo, obtendo deformações até 2,7 vezes superiores ao comprimento inicial.

Em suma, foi demonstrado com sucesso a possibilidade de uma matéria-prima de origem natural ser uma opção ao uso do poliestireno.

Capítulo VI- Propostas de Trabalhos Futuros

De modo a validar e complementar o trabalho desenvolvido são sugeridas algumas recomendações para trabalhos de investigação futuros.

Uma das dificuldades inerentes aos materiais estudados consiste na baixa resistência do fundido, o que resulta em dificuldade de controlar o alongamento do material causado pelo peso próprio, implicando numa menor resistência à deformação e dificuldade em manter a integridade estrutural durante o processo. Para combater este problema, sugere-se a utilização de plastificantes de origem natural e compostáveis de modo a não comprometer o objetivo da embalagem, ou seja, ser de origem natural e compostável. Alternativamente, a composição com outras matérias-primas pode fornecer suporte estrutural ou aumentar a viscosidade extensional da mistura. Esta abordagem permite alcançar uma sinergia entre os diferentes materiais, resultando em propriedades reológicas mais adequadas ao processo desejado, aprimorando assim a resistência à deformação e a integridade estrutural do material.

Além disso, sugere-se a realização de ensaios de DMA e determinação da viscosidade extensional. A análise do DMA avaliará a variação tanto do módulo elástico quanto do módulo viscoso do material em função da temperatura. Este ensaio proporcionará uma compreensão de como a deformação da folha extrudada, influenciada pelo peso próprio, se comportará durante o aquecimento da folha realizado no processo de termoformação. Também a determinação da viscosidade extensional permitirá avaliar a capacidade de deformação do material durante o processo de enformação. Esta determinação fornecerá informações sobre como o material responde a forças de tração e como a sua viscosidade altera quando submetido a uma força.

Com o objetivo de avaliar se as componentes do material migram para o alimento ou bebida deve ser realizado um ensaio de migração de modo a garantir a segurança e a qualidade dos alimentos, ao avaliar se os materiais da embalagem são adequados e seguros para entrar em contato com os produtos alimentares, minimizando o risco de contaminação e interferências indesejáveis.

Ademais, a realização de ensaios de biodegradabilidade é de elevada importância para garantir o cumprimento das regulamentações em vigor, demonstrar responsabilidade ambiental e destacar o produto no mercado, por meio do fornecimento de informações confiáveis e cientificamente fundamentadas acerca da capacidade do produto decompor-se de forma adequada no ambiente.

Relativamente ao copo protótipo desenvolvido, é crucial que a simbologia incorporada no fundo do copo esteja em perfeita conformidade com evidências comprovadas por meio de identidades certificadoras. O desenho técnico, que atualmente representa apenas um protótipo, incluiu símbolos com base nos certificados providos pelo fornecedor da matéria-prima, PHBH_1. Portanto, a certificação do produto final é uma etapa necessária para garantir a validade e a confiabilidade do copo em termos de segurança e conformidade com os padrões da indústria.

Por fim, é necessária uma análise económica para avaliar a viabilidade financeira da mudança. Esta deve considerar custos da matéria-prima, produção, transporte e logística, além das regulamentações aplicáveis à mesma.

Capítulo VII – Bibliografia e Webgrafia

- [1] “Intraplás, S.A. - We Pack your ideas.” Accessed: Dec. 22, 2022. [Online]. Available: <https://www.intrapas-packaging.com/pt-pt/>
- [2] Intraplás S.A., “Política da Qualidade,” 2019.
- [3] Intraplás S.A., “Manual da Qualidade,” 2019.
- [4] Plastics Europe, “Plastics-the Facts 2022 OCTOBER 2022,” 2022.
- [5] United Nations Environment Programme, *Single-use plastics, a roadmap for sustainability*.
- [6] A. TAJANI and G. CIAMBA, “Diretiva (UE) 2019/904 do parlamento Europeu e do Conselho,” *Jornal Oficial da União Europeia*, 2019, Accessed: Jan. 23, 2023. [Online]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/HTML/?uri=CELEX:32019L0904&from=PT>
- [7] M. Lackner, “Bioplastics,” in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2015, pp. 1–41. doi: 10.1002/0471238961.koe00006.
- [8] A. Marcinkowski and A. M. Kowalski, “The problem of preparation the food packaging waste for recycling in Poland,” *Resour Conserv Recycl*, vol. 69, pp. 10–16, Dec. 2012, doi: 10.1016/J.RESCONREC.2012.09.004.
- [9] S. M. Al-Salem, P. Lettieri, and J. Baeyens, “Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review,” *Waste Management*, vol. 29, no. 10. pp. 2625–2643, Oct. 2009. doi: 10.1016/j.wasman.2009.06.004.
- [10] M. M. Abe *et al.*, “Advantages and Disadvantages of Bioplastics Production from Starch and Lignocellulosic Components,” *Polymers 2021, Vol. 13, Page 2484*, vol. 13, no. 15, p. 2484, Jul. 2021, doi: 10.3390/POLYM13152484.
- [11] S. S. Costa, A. L. Miranda, M. G. de Moraes, J. A. V. Costa, and J. I. Druzian, “Microalgae as source of polyhydroxyalkanoates (PHAs) – A review,” *Int J Biol Macromol*, vol. 131, pp. 536–547, Jun. 2019, doi: 10.1016/J.IJBIOMAC.2019.03.099.
- [12] B. Ghanbarzadeh, H. Almasi, B. Ghanbarzadeh, and H. Almasi, “Biodegradable Polymers,” *Biodegradation - Life of Science*, Jun. 2013, doi: 10.5772/56230.
- [13] B. T. Ho, T. K. Roberts, and S. Lucas, “An overview on biodegradation of polystyrene and modified polystyrene: the microbial approach,” <https://doi.org/10.1080/07388551.2017.1355293>, vol. 38, no. 2, pp. 308–320, Feb. 2017, doi: 10.1080/07388551.2017.1355293.

- [14] “The Effect of High Temperature on Styrene Monomer Migration from Polystyrene Cnp”.
- [15] “Food Contact Materials and the Use of Recycled Plastics in a Circular Economy | SGS.” Accessed: Nov. 17, 2022. [Online]. Available: <https://www.sgs.com/en/news/2022/01/food-contact-materials-and-the-use-of-recycled-plastics-in-a-circular-economy>
- [16] “Bioplastics market data-European Bioplastics.” Accessed: Jan. 10, 2023. [Online]. Available: <https://www.european-bioplastics.org/market/>
- [17] A. Folino, A. Karageorgiou, P. S. Calabrò, and D. Komilis, “Biodegradation of wasted bioplastics in natural and industrial environments,” Aug. 2020. doi: 10.3390/su12156030.
- [18] G. F. Brito, P. Agrawal, E. M. Araújo, and T. J. A. Mélo, “Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes,” no. 2, pp. 127–139, 2011, [Online]. Available: www.braskem.com.br
- [19] A. S.-R. Hans-Josef Endres, “What are Biopolymers?,” in *Engineering Biopolymers*, 2011, pp. 4–17.
- [20] A. Rajeswari, E. Jackcina Stobel Christy, and Anitha Pius, “Biopolymer blends and composites: processing technologies and their properties for industrial applications,” in *Biopolymers and Their Industrial Applications*, no. April, Elsevier Inc., 2021, pp. 105–149.
- [21] G. Bhagwat *et al.*, “Benchmarking Bioplastics: A Natural Step Towards a Sustainable Future,” *J Polym Environ*, vol. 28, no. 12, pp. 3055–3075, Dec. 2020, doi: 10.1007/S10924-020-01830-8.
- [22] V. Bátor, D. Åkesson, A. Zamani, M. J. Taherzadeh, and I. Sárvári Horváth, “Anaerobic degradation of bioplastics: A review,” *Waste Management*, vol. 80, pp. 406–413, Oct. 2018, doi: 10.1016/J.WASMAN.2018.09.040.
- [23] L. Filiciotto and G. Rothenberg, “Biodegradable Plastics: Standards, Policies, and Impacts,” *ChemSusChem*, vol. 14, no. 1, pp. 56–72, Jan. 2021, doi: 10.1002/CSSC.202002044.
- [24] S. M. Emadian, T. T. Onay, and B. Demirel, “Biodegradation of bioplastics in natural environments,” *Waste Management*, vol. 59, pp. 526–536, Jan. 2017, doi: 10.1016/J.WASMAN.2016.10.006.
- [25] J. H. Song, R. J. Murphy, R. Narayan, and G. B. H. Davies, “Biodegradable and compostable alternatives to conventional plastics,” *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, vol. 364, no. 1526, pp. 2127–2139, Jul. 2009, doi: 10.1098/rstb.2008.0289.

- [26] J. Wyrwa and A. Barska, “Innovations in the food packaging market: active packaging,” *European Food Research and Technology*, vol. 243, no. 10, pp. 1681–1692, Oct. 2017, doi: 10.1007/S00217-017-2878-2/TABLES/2.
- [27] Charis Michel Galanakis, “Bioplastic for Sustainable Food Packaging,” in *Sustainable Food Processing and Engineering Challenges*, pp. 203–277.
- [28] “Diretiva (UE) 2018/ do Parlamento Europeu e do Conselho, de 30 de maio de 2018, que altera a Diretiva 94/62/CE relativa a embalagens e resíduos de embalagens.”
- [29] “Regulamento (CE) N. o 1935/2004 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 27 de Outubro de 2004, relativo aos materiais e objectos destinados a entrar em contacto com os alimentos e que revoga as Directivas 80/590/CEE e 89/109/CEE.” Accessed: Nov. 07, 2022. [Online]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/HTML/?uri=CELEX:32004R1935&from=EN>
- [30] B. Dittmann, P. Schmid, and D. Kemmer, “Role of food contact materials in the safety assessment of potentially hazardous substances and in the dietary exposure of infants,” *Global Pediatrics*, vol. 2, p. 100013, Dec. 2022, doi: 10.1016/J.GPEDS.2022.100013.
- [31] European Bioplastics e.V., “Accountability is key: Environmental Communication Guide for Bioplastics,” 10117 Berlin, 2022.
- [32] Dominick V.RosatoDonald V.RosatoMatthew V.Rosato, “Extrusion,” in *Plastic Product Material and Process Selection Handbook*, pp. 227–281. doi: 10.1016/B978-185617431-2/50008-6.
- [33] Arabinda Ghosh, “Manufacturing of Polymer Packaging,” in *Technology of Polymer Packaging*, 2015, pp. 19–81. doi: 10.3139/9781569905777.
- [34] by F. Harold Giles, J. R. John Wagner, and E. M. Mount, “Single Screw Extruder: Equipment,” in *Extrusion*, 2005, pp. 13–34. Accessed: Jan. 12, 2023. [Online]. Available: www.williamandrew.com
- [35] Ruben Pereira, “Desenvolvimento e Controlo do Processo de Produção de Discos em PET e PP para Termoformação,” Universidade Minho, Guimarães, 2020.
- [36] C. Rauwendaal, “Complete Extrusion Lines,” in *Understanding Extrusion*, München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2018, pp. 53–61. doi: 10.3139/9781569906996.
- [37] A. Peter Schwarzmann, “Basic principles and terminology in thermoforming,” in *Understanding Thermoforming*, vol. Second Edition, 2008, pp. 5–34. doi: 10.3139/9781569907092.002.

- [38] James L. Throne, "General Forming Concepts," in *Understanding Thermoforming*, Second Edition., 2008, pp. 9–27.
- [39] J. Throne, "Thermoforming," in *Applied Plastics Engineering Handbook: Processing and Materials*, Elsevier, 2011, pp. 333–358. doi: 10.1016/B978-1-4377-3514-7.10019-4.
- [40] O. Eksi and S. Karabeyoğlu, "The effect of process parameters on thickness distribution in thermoforming," *Advances in Science and Technology Research Journal*, vol. 11, no. 2, pp. 198–204, Jun. 2017, doi: 10.12913/22998624/71147.
- [41] Arabinda Ghosh, "Manufacturing of Polymer Packaging," in *Technology of Polymer Packaging*, 2015, pp. 19–81.
- [42] J. González-Ausejo, E. Sanchez-Safont, J. M. Lagaron, R. T. Olsson, J. Gamez-Perez, and L. Cabedo, "Assessing the thermoformability of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/poly(lactic acid) blends compatibilized with diisocyanates," *Polym Test*, vol. 62, pp. 235–245, Sep. 2017, doi: 10.1016/J.POLYMERTESTING.2017.06.026.
- [43] James L. Throne, "Molds and Mold Design," in *Understanding Thermoforming*, Second Edition., 2008, pp. 85–100.
- [44] Stanley R. Rosen, "Design of Thermoformed Products," in *Thermoforming: Improving Process Performance*, 2002, pp. 51–67.
- [45] Taneli Penttilä, "Thermoforming: The effects of machine parameters to the process," Faculty of Engineering Sciences, 2020.
- [46] P.-H. H. W.-C. C. and H.-Y. L. Chun-Wei Liu, "Study on the embossing and stretch properties of polystyrene thermoforming sheets," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 134, no. 1, Jan. 2017.
- [47] S. Ebnesajjad, "1. Overview of Plant Polymers: Resources, Demands, and Sustainability," in *HANDBOOK OF BIOPOLYMERS AND BIODEGRADABLE PLASTICS PROPERTIES, PROCESSING, AND APPLICATIONS*, 2013, pp. 1–71.
- [48] "BFG Packaging ECO." Accessed: Jan. 03, 2023. [Online]. Available: <https://eco.bfgpackaging.com/>
- [49] "BIO-LUTIONS - Soluções - Embalagens biodegradáveis e descartáveis." Accessed: Jan. 13, 2023. [Online]. Available: <https://www.bio-lutions.com/solutions/>
- [50] "Zume | Coffee Cup Lids." Accessed: Jan. 25, 2023. [Online]. Available: <https://www.coffeecuplids.com/>

- [51] “AUSTRALIA: Cadbury to use biodegradable packaging for Milk Tray - Just Food.” Accessed: Jan. 25, 2023. [Online]. Available: <https://www.just-food.com/news/australia-cadbury-to-use-biodegradable-packaging-for-milk-tray/>
- [52] “Yesterday’s promising ‘green’ materials: Where are they now? | packagingdigest.com.” Accessed: Jan. 03, 2023. [Online]. Available: <https://www.packagingdigest.com/sustainability/yesterdays-promising-green-materials-where-are-they-now>
- [53] “Início | HAVI.” Accessed: Jan. 03, 2023. [Online]. Available: <https://www.havi.com/>
- [54] “YPACK desenvolve embalagens de alimentos biodegradáveis inovadoras que prolongam a vida útil dos alimentos - YPACK.” Accessed: Jan. 10, 2023. [Online]. Available: <https://www.ypack.eu/2020/06/24/eu-project-ypack-develops-innovative-biodegradable-food-packaging-extending-food-shelf-life/>
- [55] “Better for All | A Fully Compostable, Plant-Based Celebration Cup.” Accessed: Jan. 20, 2023. [Online]. Available: <https://betterforall.co/>
- [56] “Plastic cold drinks cups and lids.” Accessed: Jan. 30, 2023. [Online]. Available: <https://www.huhtamaki.com/en/foodservice/products/plastic-cold-drinks-cups-and-lids/>
- [57] B. Firoozi Nejad, B. Smyth, I. Bolaji, N. Mehta, M. Billham, and E. Cunningham, “Carbon and energy footprints of high-value food trays and lidding films made of common bio-based and conventional packaging materials,” *Cleaner Environmental Systems*, vol. 3, p. 100058, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.CESYS.2021.100058.
- [58] J. P. Cruz-Tirado, R. Vejarano, D. R. Tapia-Blácido, G. Barraza-Jáuregui, and R. Siche, “Biodegradable foam tray based on starches isolated from different Peruvian species,” *Int J Biol Macromol*, vol. 125, pp. 800–807, Mar. 2019, doi: 10.1016/J.IJBIOMAC.2018.12.111.
- [59] A. Surendran, M. Lakshmanan, J. Y. Chee, A. M. Sulaiman, D. Van Thuoc, and K. Sudesh, “Can Polyhydroxyalkanoates Be Produced Efficiently From Waste Plant and Animal Oils?,” *Front Bioeng Biotechnol*, vol. 8, p. 169, Mar. 2020, doi: 10.3389/FBIOE.2020.00169.
- [60] M. Koller, I. Gasser, F. Schmid, and G. Berg, “Linking ecology with economy: Insights into polyhydroxyalkanoate-producing microorganisms,” *Engineering in Life Sciences*, vol. 11, no. 3, pp. 222–237, Jun. 2011. doi: 10.1002/elsc.201000190.

- [61] J. B. Mensah and P. C. A. Bruijninx, "Polyhydroxyalkanoate valorization beyond bioplastics: Opportunities as a circular carbon feedstock," *Curr Opin Green Sustain Chem*, vol. 37, p. 100656, Oct. 2022, doi: 10.1016/J.COGSC.2022.100656.
- [62] D. Vicente, D. N. Proença, and P. V. Morais, "The Role of Bacterial Polyhydroalkanoate (PHA) in a Sustainable Future: A Review on the Biological Diversity," *International Journal of Environmental Research and Public Health* 2023, Vol. 20, Page 2959, vol. 20, no. 4, p. 2959, Feb. 2023, doi: 10.3390/IJERPH20042959.
- [63] P. Feijoo *et al.*, "Development and Characterization of Fully Renewable and Biodegradable Polyhydroxyalkanoate Blends with Improved Thermoformability," *Polymers* 2022, Vol. 14, Page 2527, vol. 14, no. 13, p. 2527, Jun. 2022, doi: 10.3390/POLYM14132527.
- [64] A. Nanni and M. Messori, "Effect of the wine lees wastes as cost-advantage and natural fillers on the thermal and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyhexanoate) (PHBH) and poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) (PHBV)," *J Appl Polym Sci*, vol. 137, no. 28, p. 48869, Jul. 2020, doi: 10.1002/APP.48869.
- [65] K. Eraslan *et al.*, "Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) (PHBH): Synthesis, properties, and applications - A review," *Eur Polym J*, vol. 167, p. 111044, Mar. 2022, doi: 10.1016/J.EURPOLYMJ.2022.111044.
- [66] European Bioplastics, "Bioplastics and the circular economy," *Position of European Bioplastics concerning*.
- [67] "Bluepha™ PHA Biopolymer | Bluepha." Accessed: Apr. 27, 2023. [Online]. Available: <https://www.bluepha.bio/>
- [68] "Desenvolvimento de compósitos poliméricos: estudo da sua reologia e extrusão." Accessed: Feb. 14, 2023. [Online]. Available: <https://1library.org/document/yr2e2x8z-desenvolvimento-de-compositos-polimericos-estudo-sua-reologia-extrusao.html>
- [69] HUMBOLDT UNIVERSITÄT ZU BERLIN, "Investigation of Polymers with Differential Scanning Calorimetry."
- [70] Y. J. Phua, A. Pegoretti, T. Medeiros Araujo, and Z. A. M. Ishak, "Mechanical and thermal properties of poly(butylene succinate)/poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) biodegradable blends," *Applied Polymer Science*, 2015, doi: 10.1002/app.42815.
- [71] C. Vanheusden *et al.*, "Extrusion and Injection Molding of Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyhexanoate) (PHBHHx): Influence of Processing Conditions on Mechanical

- Properties and Microstructure,” *Polymers 2021, Vol. 13, Page 4012*, vol. 13, no. 22, p. 4012, Nov. 2021, doi: 10.3390/POLYM13224012.
- [72] G. P. S. Aguiar, C. D. Magro, J. V. Oliveira, and M. Lanza, “POLY(HYDROXYBUTYRATE-CO-HYDROXYVALERATE) MICRONIZATION BY SOLUTION ENHANCED DISPERSION BY SUPERCRITICAL FLUIDS TECHNIQUE,” *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 35, no. 4, pp. 1275–1282, Dec. 2018, doi: 10.1590/0104-6632.20180354S20170501.
- [73] “DIN EN ISO 1133,” 2022.
- [74] Vladimir A. Escobar Barrios, José R. Rangel Méndez, Nancy V. Pérez Aguilar, Guillermo Andrade Espinosa, and José L. Dávila Rodríguez, “Infrared Spectroscopy: Materials Science, Engineering and Technology,” in *Infrared Spectroscopy: Materials Science, Engineering and Technology*, 2012, pp. 195–213. doi: 10.5772/2055.
- [75] M. Abbasi, D. Pokhrel, E. R. Coats, N. M. Guho, and A. G. McDonald, “Effect of 3-Hydroxyvalerate Content on Thermal, Mechanical, and Rheological Properties of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) Biopolymers Produced from Fermented Dairy Manure,” *Polymers (Basel)*, vol. 14, no. 19, p. 4140, Oct. 2022, doi: 10.3390/POLYM14194140/S1.
- [76] N. Pagnoncelli Lorandi, M. Odila Hilário Cioffi, and H. Ornaghi Jr., “Análise Dinâmico-Mecânica de Materiais Compósitos Poliméricos,” *Scientia cum Industria*, vol. 4, no. 1, p. 48, Apr. 2016, doi: 10.18226/23185279.V4ISS1P48.
- [77] TA Instruments, “Measurement of Glass Transition Temperatures by Dynamic Mechanical Analysis and Rheology.”
- [78] Maria Jovita Oliveira, *Propriedades óticas de Polímeros*. Guimarães, 2004.
- [79] “LAB Espaço de cores e valores | Blog das Cores X-Rite.” Accessed: Apr. 21, 2023. [Online]. Available: <https://www.xrite.com/pt-pt/blog/lab-color-space>
- [80] D. Carla and I. Martins, “Propriedades Óticas de Polímeros.” [Online]. Available: <http://www.darvill.clara.net/emag/emagorder.htm>
- [81] S. A. Intraplás - Indústria Transformadora de Plásticos, “Procedimento Experimental: Avaliação da Cor e Opacidade,” 2017.
- [82] “ISO 527-2:2012(en), Plastics — Determination of tensile properties — Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics.” Accessed: Jul. 07, 2023. [Online]. Available: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:527:-2:ed-2:v1:en>

- [83] A. International and files indexed by mero, "Standard Test Method for Water Absorption of Plastics 1".
- [84] L. Li, W. Huang, B. Wang, W. Wei, Q. Gu, and P. Chen, "Properties and structure of polylactide/poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PLA/PHBV) blend fibers," *Polymer (Guildf)*, vol. 68, pp. 183–194, Jun. 2015, doi: 10.1016/J.POLYMER.2015.05.024.
- [85] M. D. Slongo *et al.*, "Comparison of the Effect of Plasticizers on PHBV—and Organoclay—Based Biodegradable Polymer Nanocomposites," *J Polym Environ*, vol. 26, no. 6, pp. 2290–2299, Jun. 2018, doi: 10.1007/S10924-017-1128-9/METRICS.
- [86] X. Xu, Y. Li, X. Ma, and J. Li, "Synergistic reinforcing effect of nano-montmorillonite and cellulose nanocrystals on poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate)," *Cellulose*, vol. 27, no. 11, pp. 6249–6261, Jul. 2020, doi: 10.1007/S10570-020-03252-0.
- [87] P. L. Lima and R. Salvador, "Efeito da glicerina residual do biodiesel e de estirpes microbianas (*Cupriavidus necator* ipt 027 e *Burkholderia cepacia* ipt 438) na produção, propriedades e composição de copolímeros de polihidroxialcanoatos," 2014.
- [88] Hans-Josef Endres and Andrea Siebert-Raths, "The Regulatory Framework for Biopolymer," in *Engineering Biopolymers Markets, Manufacturing, Properties and Applications*, 2011, pp. 45–65.

Anexos

Anexo I - Tabela com as organizações de certificação, normas aplicadas e símbolos utilizados

Tabela 27 - Exemplos de organizações de certificação de compostabilidade [88]

Certification organization	Reference standard	Logo
Biodegradable Products Institute (BPI), USA	ASTM D6400	
Jätelaitosyhdistys, Finland	DIN EN 13432	
AIB Vincotte, Belgium	DIN EN 13432	
Japan BioPlastics Association (JBPA), Japan	Green Pla identification system	
Association for Organics Recycling (AVOR), UK	DIN EN 13432	
Keurmerkinstituut, Netherlands	DIN EN 13432	
Polish Packaging Research and Development Centre (Centralny Ośrodek Badawczo – Rozwojowy Opakowań (COBRO)), Poland	DIN EN 13432	
Australian Bioplastics Association (ABA), Australia	DIN EN 13432	
Avfall Norge, Norway	DIN EN 13432	
Bureau de normalization du Québec (BNQ), Canada	BNQ-9011-911	
Compostable Italian Association (Compostatori Italiano Consorzio (CIC)), Italy	DIN EN 13432	

Anexo II- Tabela com os diferentes biopolímeros existentes

Tabela 28- Exemplos de biopolímeros de origem natural biodegradáveis e não biodegradáveis e de origem fóssil biodegradáveis adaptado de [47]

Biopolímeros	Origem Natural		
	Plantas	Animais	Microrganismos
Biodegradável		PFF (proteína)	
	Celulose e derivados (polissacarídeos)	PHF	PHA
	Lignina	Celulose bacterial	Quitina (polissacarídeo)
	Amido e derivados (monossacarídeos)	Hialuronano (polissacarídeo)	Quitosana (polissacarídeo)
	Alginato (polissacarídeo)	Xantana (polissacarídeo)	Hialuronano (polissacarídeo)
	Lipídios (triglicerídeos)	Curdlan (polissacarídeo)	Caseína (proteína)
	Trigo, milho, ervilha, batata, soja (proteína)	Pullulan (polissacarídeo)	Soro de leite (proteína)
	PLA (de amido ou cana-de-açúcar)	Seda (proteína)	Colágeno (proteína)
		Gelano	Albumina (proteína)
			Queratina
		Couro (proteína)	
Origem Natural			
Não-biodegradável	PE (LDPE, HDPE), PP, PVC, PET, PPT, PU, PC		
	Poliéter, poliéster		
	Poliamidas (PA 11, PA 410, PA 610, PA 1010, PA 1012)		
	Amidas de poliéster		
	Poliésteres insaturados		
	Resinas epóxi fenólicas		
Origem Fóssil			
Biodegradável	Poli(dicarboxilato de alquilenos) (PBA, PBS, PBSA, PBSE, PEA, PES, PESE, PESA, PPF, PPS, PTA, PTMS, PTSE, PTT)		
	PGA PCL		
	PVOH		
	POE		
	Polyanhydrides		
	PPHOS		

Anexo III – Propriedades físicas e mecânicas do PHBV

Tabela 29- Propriedades retiradas da ficha técnica do PHBV

Propriedades Material	Método	Unidade	Valor
Modulo de Tensão	ISO 527	MPa	1165
Resistência à Tração	ISO 527	MPa	16
Modulo de Flexão	ISO 178	MPa	1000
Resistência à Flexão	ISO 178	MPa	24
Alongamento na Rutura	ISO 527	%	40,6
HDT	ISO 75	°C	96
Resistência ao impacto Charpy	ISO 179-1/1	kJ/m ²	43,4

Anexo IV – Propriedades físicas e mecânicas do PHBH_1

Tabela 30- Propriedades retiradas da ficha técnica do PHBH_1

Propriedades Material	Método	Unidade	Valor
Resistência à tração	ASTM D-638	MPa	13,8
Modulo de Tensão	ASTM D-638	MPa	855
Modulo de Flexão	ASTM D-790	MPa	520
Alongamento na Rutura	ASTM D-638	%	6
HDT	ISO 75	°C	92

Anexo V – Propriedades físicas e mecânicas do PHBH_2

Tabela 31- Propriedades retiradas da ficha técnica do PHBH_2

Propriedades Material	Método	Unidade	Valor
Massa volúmica	ISO 1183	g/cm ³	1,19
Modulo de Flexão	ISO 178	MPa	980
Alongamento na Rutura	ISO 527	%	250
HDT	ISO 75	°C	88
Resistência ao impacto Charpy	ISO 179-1/1	kJ/m ²	3

Anexo VI – Linha laboratorial de co-extrusão



Figura 52- Máquina laboratorial constituída por 3 extrusoras.

Anexo VIII – Deformação observada durante o ensaio de tração

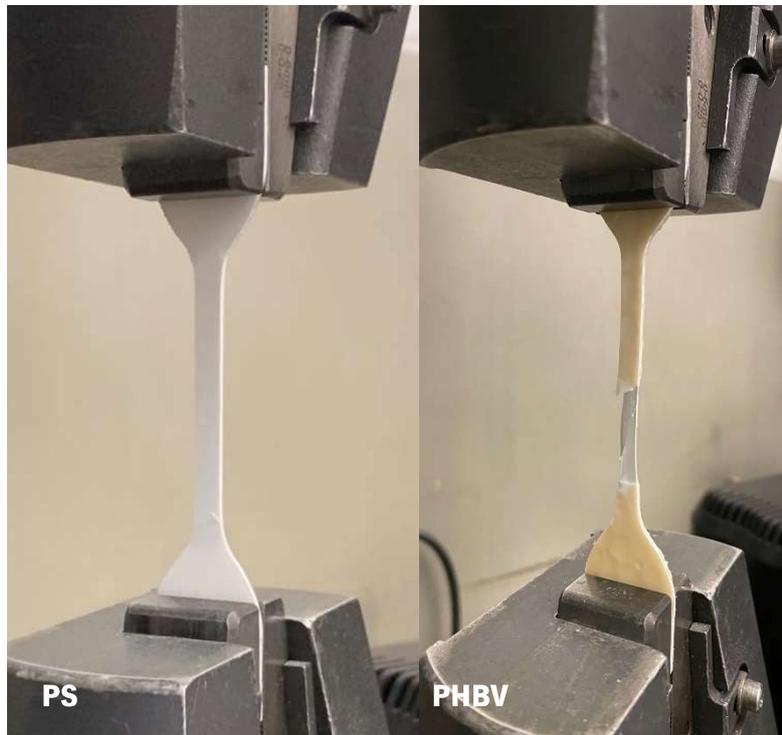


Figura 54- Exemplos de dois provetes do material PS e PHBV durante o ensaio de tração.